



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metanollü ortamda beo.
pero. bşlt. stir. poli. kine.

Yüksek Lisans Tezi

Nihal Özçayan

Ref
KM
19
198

1000072

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

16

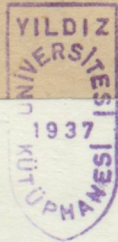
METANOLLÜ ORTAMDA
BENZOİL PEROKSİT BAŞLATICISIYLA
STİRENİN POLİMERİZASYON KİNETİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM. MÜH. NİHAL ÖZÇAYAN

İSTANBUL 1984

YILDIZ UNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

Kot : R 361 (317) ✓
Alındığı Yer : Fen Bil. Enst.
Tarih : 7/9/1937
Fatura : -
Fiatı : 1000Tl.
Ayniyat No : 1/6
Kayıt No : 44880
UDC : 54 378.242
Ek :



YILDIZ UNIVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTITUSU

Comp.

1983-1984 Eğitim Yılı "Metanollü
ortamda Benzoil METANOLLÜ ORTAMDA
merizasyon ki BENZOİL PEROKSİT BAŞLATICISIYLA
na çalınan STİRENİN POLİMERİZASYON KİNETİĞİ Dr. Selahattin Özçayan
Hocam Sayın Dr. Selahattin Özçayan'a arz ederim. Bu maddeleri
rini ve Dr. Selahattin Özçayan'ın tavsiyeleri üzerine Dr. Selahattin Özçayan'ın
yin ve Dr. Selahattin Özçayan'ın tavsiyeleri üzerine Dr. Selahattin Özçayan'ın

17

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. NİHAL ÖZÇAYAN

İSTANBUL 1984

1983-1984 öğretim yılında almış olduğum " Metanollü ortamda Benzoil Peroksit başlatıcısıyla Stirenin polimerizasyon kinetiği " isimli Yüksek Lisans Tezimde bana çalışma olanağını sağlayan Hocam Sayın Doç. Dr. Selahattin Gökmen'e, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Ali Gürkaynak'a, hammadde-
rimi temin eden Petkim Kompleks Teknik Başkan Muavini Sayın Metin Gürkan'a teşekkür ederim.

Nihal Özçayan.

İ Ç İ N D E K İ L E R

BÖLÜM 1.	GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	MATERYAL VE YÖNTEM	
2.1.	Polimerleşme Türleri	3
2.2.	Katılma (Radikal Zincir) Polimerizasyonu	4
2.3.	Katılma Polimerizasyonunun Kinetik Prosesi	4
2.3.1.	Vinil Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması	4
2.3.2.	Polimerizasyon Hızı	8
2.3.3.	Bir Polimerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Dağılımı	11
2.3.4.	Polimerleşme Derecesi	
2.3.5.	Molekül Ağırlığı Kontrolü, Ortalama Kinetik Zincir Uzunluğu ($\bar{V}$)	14
2.3.6.	Polimerizasyon Reaksiyon Hız Sabitlerinin Bulunması	16
2.3.7.	Polimer Zincirlerinin Başlama Hızlarının Hesaplanması	18
2.3.8.	Zincir Transferi Sabitlerinin Hesaplanması	19
2.4.	Polimerizasyon Sistemleri	21
2.4.1.	Çökelti Polimerizasyonu	21
BÖLÜM 3.	DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	
3.1.	Kullanılan Cihazlar	23
3.2.	Deneylerin Tanımı	25
3.3.	Deneylerden Çıkarılan Bulgular	28
BÖLÜM 4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	38

Ö Z E T

Bu çalışmada Stirenin Metanol içerisinde Benzoil Peroksit ile 60°C 'daki Polimerizasyon Kinetiği incelenmiştir..

Reaksiyon hızının monomere göre mertebesinin artan başlatıcı konsantrasyonu ile 1,5 'den 2,2 'ye kadar arttığı ve ayrıca hızın başlatıcı konsantrasyonuna göre mertebesinin de 0,8 - 1 arası olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada, bunlarla birlikte bu polimerizasyon reaksiyonuna ait kinetik parametreler (tablo 2,3,4) ve ürünlerin viskozite-ortalama molekül ağırlıkları tayin edildi. (tablo 7'de) Sonuçlar ilgili tablolarda verildi.

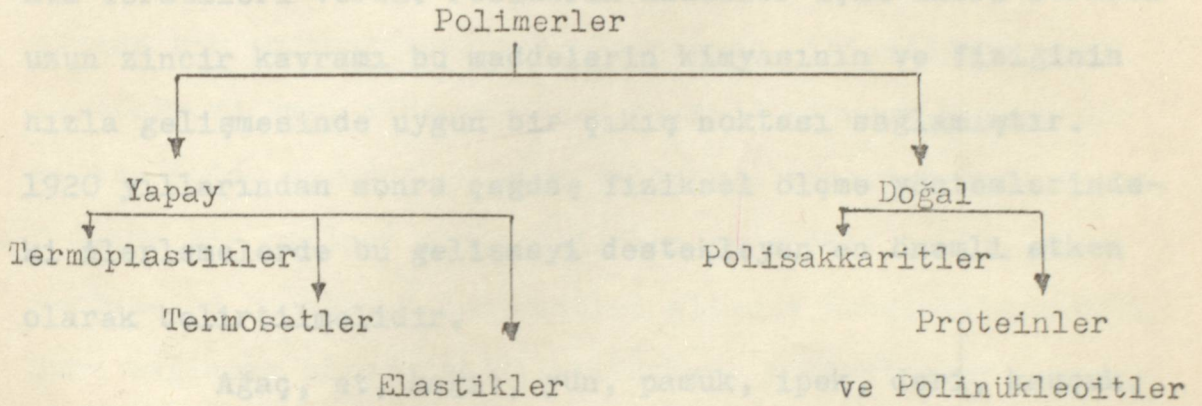
In this study, the kinetic of polymerization of Styren in methanol by benzoyl peroxide at 60°C was investigated.

It is found out that the order of dependence of reaction rate on monomer concentration increased from 1,5 to 2,2 as the initiator concentration increased and the order of dependence of reaction rate on initiator concentration was 0,8 - 1.

Besides that, some kinetic parameters of this polymerization reaction were estimated and given in table 2,3,4 and the viscosity-average molecular weights of polymer synthesized were determined by Ubbelohde viscometer in toluen at 25°C and given in table 7.

I . GİRİŞ :

Bir organik maddenin moleküllerinin, uzun zincirli ve molekül ağırlıkları çok büyük maddeler vermek üzere birleşmesine " Polimerizasyon Reaksiyonu " ve ürüne de " Polimer " adı verilir.



Şekil 1. Polimerler.

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir.

Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Ebonit 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve patenti alındı.

1910 yılında Belçikalı Baekeland, Bakalit diye bilinen bileşiği keşfetti ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. Örneğin : Doğal kauçuğun, iki izopren molekülünden oluşan bir halka yapısında olduğuna inanılıyordu. Sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabildi. 1920 yılında Alman Kimyacı H.Staudinger " Makromoleküle " hi-

potezini ortaya attı, ve deneysel olarak ispatladı.⁽²⁾

Bu hipotez " Yüksek polimerler kovalent bir yapı gösterirler. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu" varsayımına dayanır.⁽⁴⁾ Staudinger, polistiren ve polioksi- metilen (Paraformaldehit) için ilk kez uzun zincirli mole- kül formülleri verdi. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. 1920 yıllarından sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerinde- ki ölçmelerde bu gelişmeyi destekleyen en önemli etken olarak belirtilmelidir.

Ağaç, et, kağıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk, gibi günlük yaşantıda kullanılan bu maddelerin temeli olan doğal organik polimerler, sellüloz, lignin, reçine, nişasta vb. bileşikler canlı evrenin ürünleri olup yapıları son de- rece değişik ve üstün özellikler göstermelerine yol açar.

Doğal organik polimerlerin yapıları da son elli yıl içinde kimyasal ve fiziksel analiz yöntemlerinin geliş- mesi ile aydınlatılmış ve bu moleküllerin özelliklerini dü- zenleyen ilkeler bulunmuştur.⁽²⁾

Polimerizasyon kinetiği bakımından incelenmesi gerekli en önemli iki unsur ; Polimerizasyon hızı (R_p) ile polimerizasyon derecesinin sayı ortalamasıdır ($\bar{P}_n$). Polimer örneklerinden toluen, benzen gibi uygun bir çözücüde çözü- lerek yapılmış polimer çözeltilerine uygulanan osmotik ba- sınç ölçmeleri polimerizasyon derecesinin sayı-ortalamasını verir; ışık saçılması ölçmeleri ise polimerizasyon derecesi- nin ağırlık-ortalamasını verir. Bu çalışmada en kullanışlı yöntem olan Viskozite yönteminden yararlanarak molekül ağır- lığına geçiş yapılmıştır.

2.1. POLİMERLEŞME TURLERİ.

Bir polimerizasyon reaksiyonunda istenilen özelliklerde bir polimer elde edebilmek için reaksiyona o derece hâkim olunmalıdır ki, oluşan polimerin yapısı istenilen yönde geliştirilebilsin. Stirenin güneş ışığı veya ultraviyole ışığı karşısında polimerleşmesi gibi kendiliğinden oluşan bir polimerizasyon reaksiyonunu, istenilen zincir uzunluğu ve yapı elde edildiği zaman durdurmak mümkün olmadığı için, meydana gelecek polimerin ticari değeri olmaz. O halde bir polimer elde edilirken en önemli nokta, polimerizasyon reaksiyonunun kontrol altında tutulabilmesidir. Bunu sağlayan olanaklar Katalizörler, inhibitörler, yavaşlatıcılar, yan zincir oluşumunu önleyici maddeler vb. larıdır. Polimerizasyon reaksiyonu çeşitli proseslere göre ve çeşitli ortamlarda yürütülebilir.⁽¹⁾

Sentetik polimerik maddelerin polimerizasyonu ilk önce Carothers ⁽⁶⁾ 'in yaptığı ve sınıflamaya göre " Kondensasyon polimerizasyonu " ve " katılma polimerizasyonu " denilen iki kısma ayrılır. Çalışma konusu katılma polimerizasyonu olmakla birlikte kısa bir şekilde Kondensasyon Polimerizasyonu'na değinmek istenilirse;

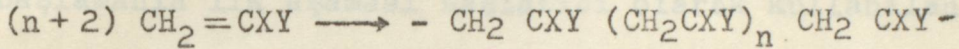
Kondensasyon Polimerizasyonu ve Kondensasyon Polimerleri

Diğer ismi basamaklı polimerizasyon olan Kondensasyon polimerizasyonu reaksiyonlarında, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Ancak bu sırada başka bazı küçük moleküllerde oluşur. Su, Amonyak, Karbon dioksit, Sodyum, Bromür, klorlu

hidrojen, azot, metanol vb.

2.2. KATILMA (Radikal Zincir) POLİMERİZASYONU.

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluşturlar. Bu büyük molekülde monomer birimleri tek bağlarla bağlanırlar.



Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler başlıca vinil ve dien monomerleri olup, etilen ve bütadienin türevleri olarak incelenebilirler.

Katılma polimerizasyonu şu mekanizmalarla yürür:

- Serbest radikal polimerizasyonu.
- Anyonik Polimerizasyon.
- Kasyonik Polimerizasyon.
- Koordinasyon Polimerizasyon.

2.3. KATILMA POLİMERİZASYONUNUN KİNETİK PROSESİ

2.3.1. Vinil Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması

Peroksitler gibi, pek küçük miktarlardaki yabancı maddelerin çok belirli bir katalitik etki yapmaları, vinil polimerizasyonunun kinetik bakımdan bir zincir reaksiyonu olduğunu gösterir.⁽²⁾

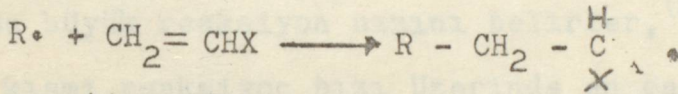
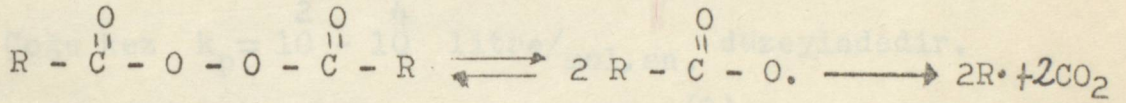
Bu zincir reaksiyonu her zaman başlama, çoğalma (büyüme) ve sonlanma basamakları üzerinden ilerler.

Ancak birçok polimerizasyon sistemlerinde, elde edilen polimer zincirlerinin uzunluklarının (Polimerin molekül ağırlığı), sonlanma reaksiyonlarının sadece birleşme ile sonlanma veya orantısız sonlanma olarak dikkate alınması

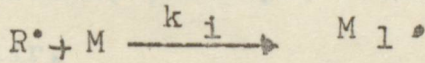
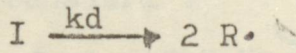
ile hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, büyümekte olan bir zincir radikalının aktifliğinin sistemde bulunan bir başka moleküle aktarılmasıdır. Zincir transferi denilen bu tip reaksiyonlar Flory⁽⁴⁾ tarafından saptanmıştır.

a) Başlama :

Başlamanın ilk aşaması başlatıcı olarak kullanılan Peroksitler ve diğer yüksek oksijenli bileşiklerin radikal vermek üzere ayrılması aşamasıdır.



şematize edersek.



$R\cdot$ = Başlatıcı radikal

k_d = Başlatıcının ayrışması hız sabiti

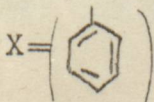
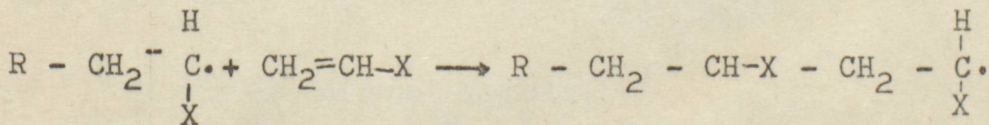
k_i = Başlama basamağının hız sabiti

M = Monomer birimi

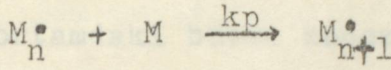
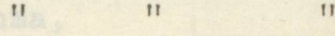
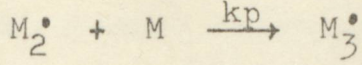
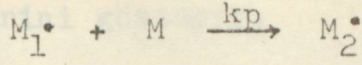
M_1 = Aktif Merkez

b) Çoğalma (Büyüme)

Yüzlerce, binlerce monomerin zincire katıldığı kısımdır.



Şematik Olarak :



k_p = Çoğalma reaksiyonunun hız sabiti.

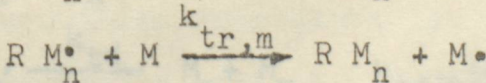
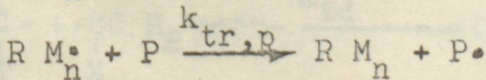
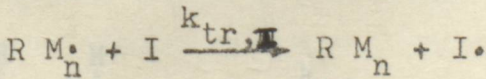
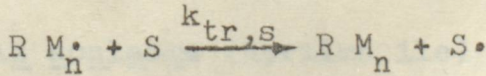
Çoğu kez $k_p = 10^2 - 10^4$ litre/mol.sn. düzeyindedir.

Bu büyük reaksiyon hızını belirler, ⁽²⁾ ve bu yüzden büyüme kısmı reaksiyon hızı üzerinde en önemli basamaktır.

c) Zincir Transferi :

Zincir transferi, çözücüye, başlatıcıya, polimere ve monomere olabilir.

Transfer tepkimesiyle bir zincirin büyümesi durur, fakat aynı zamanda yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer, bu yeni radikal yeterince aktif ise yeni bir zincir oluşumunu başlatabilir. Bu yüzden zincir transferi adını alır.



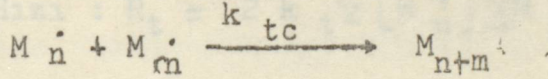
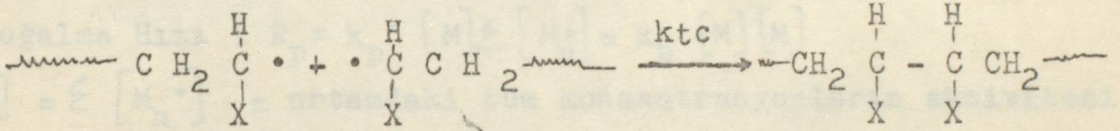
S , I , P , M Çözücü, başlatıcı, polimer ve monomer moleküllerini gösterir.

d) Sonlanma,

Çoğalma ortamdaki bütün monomer tükeninceye kadar sürmez. Radikaller arası bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirini yok etmesi şeklinde sonlanma ortaya çıkar.

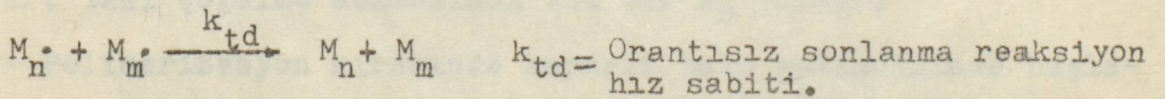
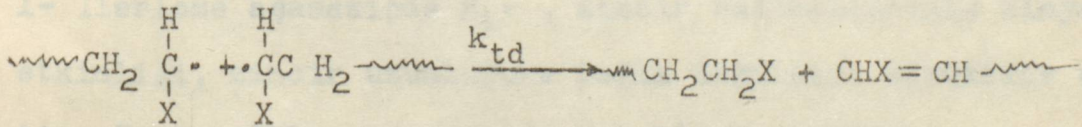
Sonlanma iki şekilde olabilir.

Birleşme ile sonlanma :



k_{tc} = Birleşme ile sonlanma reaksiyonu hız sabiti.

Orantısız sonlanma (Ayrılma ile)



$k_t = k_{tc} + k_{td}$ olarak gösterilebilir.

Sonlanma hız sabitleri $10^6 - 10^8$ lt/mol.san. arası değişir.

Bevington tarafından 1954 yılında yapılan incelemelerde stiren polimerizasyonunda sonlanma basamağının başlıca birleşme ile sonlanma olduğu bulunmuştur.

2.3.2. Polimerizasyon Hızı

Tüm polimerizasyon reaksiyonunun her aşaması için hız denklemleri şu şekilde yazılabilir.

Radikal Oluşum Hızı $R_d = 2 \xi k_d [I]$

Başlama Hızı $R_i = \xi k_i [R \cdot] \cdot [M]$

Başlatıcı radikal çok daha aktif olduğundan ilk reaksiyon önem kazanır ve başlama hızı;

$R_i = 2 \xi k_d [I]$ olarak gösterilebilir. $\xi = 0.6 - (1) \rightarrow$ ideal

Çoğalma Hızı : $R_p = k_p \cdot [M] \cdot [M_n \cdot] = k_p [M] [M]$

$[M] = [M_n \cdot] =$ ortamdaki tüm konsantrasyonların aktivitesi

Zincir Transferi hızı : $R_t = k_{tr} [TH] \cdot [M_n \cdot] = k_{tr} [TH] [M]$

Sonlanma Hızı : $R_t = 2 k_t [M_n \cdot] [M_m \cdot] = 2 k_t [M]^2$

Polimerleşmenin kinetiğini basit olarak ortaya çıkarmak için bazı varsayımların yapılması gerekir.

1- İlerleme aşamasında $M_1 \cdot$, zincir radikallerinin kimyasal etkinliği, zincir uzunluğuna bağlı değildir. Birbirine eşittir. Yani çoğalma aşamasında tek bir k_p vardır.

2- Polimerizasyon sırasında kararlı hale gelindiğinde başlatıcı radikal konsantrasyonu değişmez $\frac{d[R \cdot]}{dt} = 0$

O halde radikallerin başlama konsantrasyonu yok olma

konsantrasyonuna eşittir.

$$\frac{-d[R\cdot]}{dt} = 2\sum k_d \cdot [I] - \sum k_i \cdot [R\cdot][M] = 0$$

Buradan (1) $R_d = R_i$ sonucu çıkar.

3- Polimerizasyonda kararlı hale gelindiğinde zincir radikal sayısı değişmez. Yani oluşum ve kayboluş hızları eşittir.

$$-d[M\cdot]/dt = \sum k_i \cdot [R\cdot][M] - 2\sum k_t \cdot [M\cdot]^2 = 0$$

(2)

Buradan $R_i = R_t$ sonucu çıkar ki

(1) ve (2) den $R_d = R_t = R_i$ ve,

dolayısıyla, $2\sum k_d [I] = 2\sum k_t \cdot [M\cdot]^2$

$$[M\cdot] = \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} \text{ bulunur.}$$

Polimerleşme hızı, monomerin kayboluş hızı olup, başlama ve çoğalma aşamalarındaki monomerin kayboluş hızları toplamına eşittir. Polimerleşme Hızı =

$$R_p = -d[M]/dt = \sum k_i \cdot [R\cdot][M] + \sum k_p \cdot [M\cdot][M]$$

Başlama aşamasında kullanılan monomer, çoğalma kademesi yanında çok az olduğu için ihmal edilebilir.

$$R_p = -d[M]/dt = \sum k_p \cdot [M\cdot][M] \text{ olur.}$$

$[M\cdot]$ değeri (3) eşitliğinden çekilerek yerine konursa;

$$\sum = 1 \text{ varsayımı, } R_p = k_p \cdot (k_d/k_t)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$K_p = k_p \cdot (k_d/k_t)^{1/2}$ gibi bir kısaltma yapılırsa:

$$-d[M]/dt = R_p = K_p \cdot [I]^{1/2} [M] \quad (4)$$

Eğer başlatıcı etkinliği (f) de hesaba katılırsa,

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

Sonuç: Bu formüle göre reaksiyon hızı monomere göre 1. inci başlatıcıya göre 0.5'inci mertebededir.

Polimerizasyon deneyleri başlangıçta saptanan herhangi bir katalizör (başlatıcı) konsantrasyonu ile yapılır. Yüksek dönüşme yüzdelerine ilerletildiğinde, başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonuna kıyasla, pek az değişikliğe uğrayacağı için (4) denklemi integre edilerek;

$$\log ([M]_0 / [M]) = K_p [I]^{1/2} \cdot t / 2.303$$

Ordinatı $\log. (M)$, apsise zaman verileri konarak bir grafik çizildiğinde doğrunun ordinatı kesim noktası $\log. (M)_0$ eğimi de $K_p [I]_0^{1/2} / 2.303$ olur. Tablo 1-

Stirenin, Benzoil Peroksit Başlatıcısıyla Polimerizasyonu:

$T^\circ C$	$K_p \left[k_p \cdot (f \cdot k_d / k_t)^{1/2} \right]$	$R_p / (I)$
27	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-8}$
60	$4,18 \cdot 10^{-6}$	$4,16 \cdot 10^{-6}$
80	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$

2.3.3. BİR POLİMERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞININ DAĞILIMI .

Molekül ağırlığı bir makromolekülün zincir uzunluğunu gösterir. Termoplastik bir polimer değişik molekül ağırlığında (değişik zincir uzunluğunda) moleküllerden meydana gelir.

Herhangi basit bir organik madde ile polimer molekül-leri arasındaki önemli fark, polimerlerin farklı sayıda (n) monomerlerin birleşmesiyle oluşmasından ötürü molekül ağırlıklarınının tam bulunamayışdır.

Bu nedenle bir " ortalama molekül ağırlığı " bulunması sözkonusudur.

Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez :

Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması : $(\overline{M}_n)$

Donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir :

Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ,

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N x} = \frac{\sum N x M x}{\sum N x} \text{ bağıntısı ile verilir.}$$

W = Moleküllerin toplam ağırlığı

N_x = Ağırlığı M olan moleküllerin sayısı,

Molekül Ağırlığı Ağırlık-ortalaması ($\bar{M}_w$).

Işığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimantasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması,

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

$C_x = M_x$ ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu.

$W_x = M_x$ ağırlıklı moleküllerin ağırlık kesri.

C = Bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonu

(gr/ birim hacim)

3. Molekül Ağırlığı Viskozite-Ortalaması ($\bar{M}_v$)

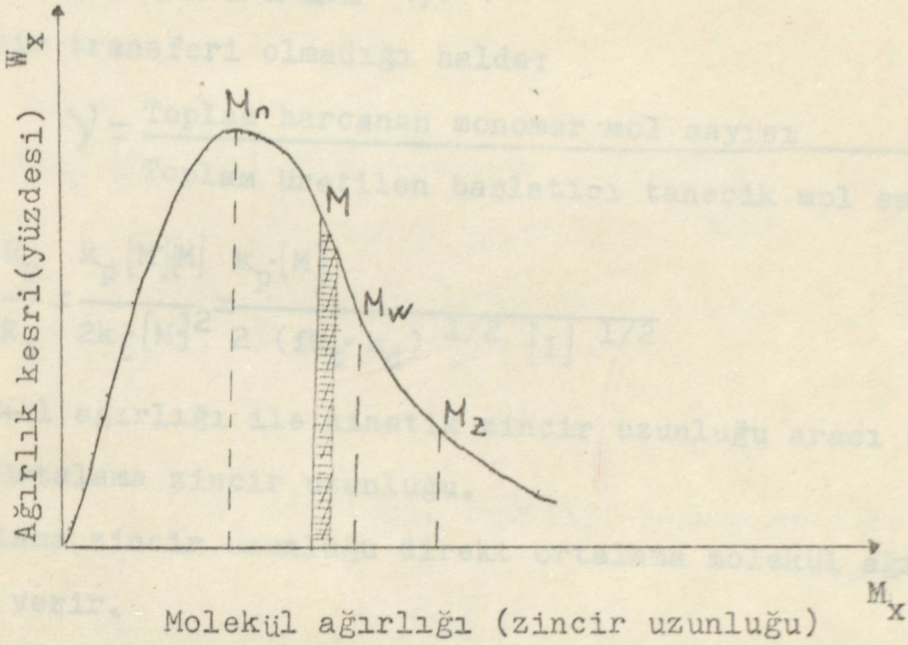
Viskozite ölçmelerinden elde edilir. Şu bağıntı ile gösterilir.

$$\bar{M}_v = \left[W_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

a : Genellikle 0.5-0.9 arasında değer alan bir sabit.

Bu halde $\bar{M}_v < \bar{M}$ olur.

Polimer zincirinin uzunluklarının rastgele olması daima bir zincir uzunluğu dağılımı olduğunu gösterir. (2)



Şekil 2. Sentetik bir polimerin molekül ağırlığı dağılımı.

2.3.4. POLİMERLEŞME DERECEŚİ ($\bar{P}_n$).

Sayılca ortalama polimerleşme derecesi :

$$\bar{P}_n = \frac{M_n}{M}$$

1 monomer içeren zincir sayısı = n_1

2 " " " " = n_2

• " " " •

• " " " •

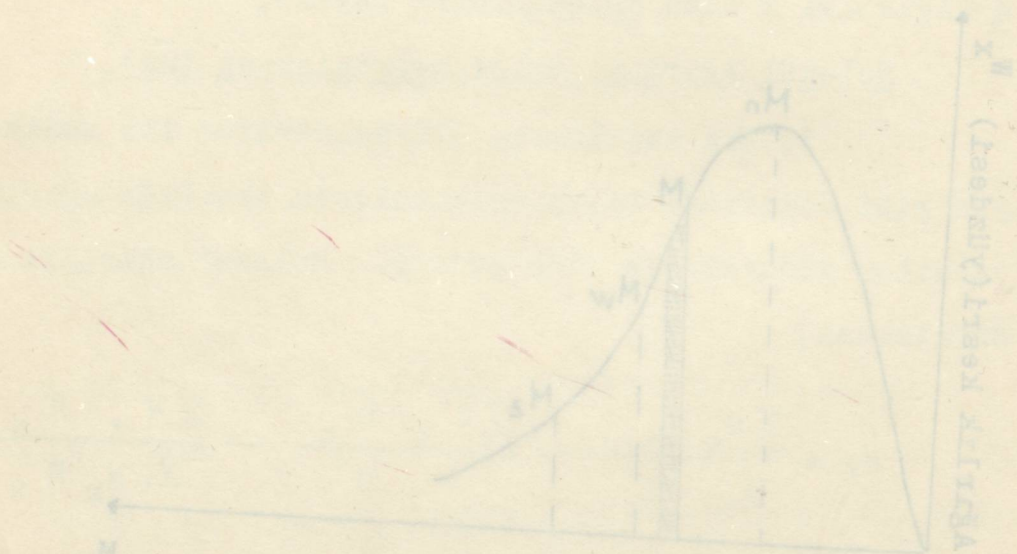
1 " " " = n_i olduğunda,

Tüm monomer sayısı = $\sum i \cdot n_i$

Tüm polimer zincir sayısı = $\sum n_i$ olur,

ve $\bar{P}_n = \frac{\sum i \cdot n_i}{\sum n_i}$ şeklini alır.

1.3
 1.4. POLIMERLEŞME DEREJESİ ($\bar{P}_n$)
 1.5. POLIMERLEŞME DEREJESİ ($\bar{P}_w$)



1.6. POLIMERLEŞME DEREJESİ ($\bar{P}_w$)
 1.7. POLIMERLEŞME DEREJESİ ($\bar{P}_z$)
 1.8. POLIMERLEŞME DEREJESİ ($\bar{P}_n$)

$$\bar{P}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

1	monomer ağırlığı	n_1
2	"	n_2
3	"	n_3
4	"	n_4
5	"	n_5
6	"	n_6
7	"	n_7
8	"	n_8
9	"	n_9
10	"	n_{10}

1.9. POLIMERLEŞME DEREJESİ ($\bar{P}_w$)

$$\bar{P}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

2.3.5. Molekül Ağırlığı Kontrolü, Ortalama Kinetik Zincir Uzunluğu ($\bar{y}$) :

Zincir transferi olmadığı halde:

$$\bar{y} = \frac{\text{Toplam harcanan monomer mol sayısı}}{\text{Toplam üretilen başlatıcı tanecik mol sayısı}}$$

$$\frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M] [M]}{2 k_t [M]^2} = \frac{k_p [M]}{2 (f k_t \cdot k_d)^{1/2} [I]^{1/2}}$$

Molekül ağırlığı ile kinetik zincir uzunluğu arası bağıntı:

$\bar{P}_n$ = Ortalama zincir uzunluğu.

Ortalama zincir uzunluğu direkt ortalama molekül ağırlığını verir.

$$\bar{M}_n = \bar{P}_n \cdot M_0$$

Birleşme ile sonlanma olduğunda:

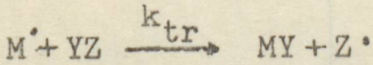
$$\bar{P}_n = 2\bar{y}$$

Orantısız (ayrılma ile) sonlanma olduğunda:

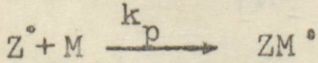
$$\bar{P}_n = \bar{y}$$

Zincir transfer olduğunda:

(YZ = Zincir transfer bileşiği.)



$$R_{tr} = k_{tr} [M^\bullet] [YZ]$$



Zincir transfer bileşiğinin polimerleşme hızına etkisi

çok azdır. Yani $k_p' \ll k_p$ dir.

$$P_n = \frac{\text{Polimerizasyon hızı}}{\text{Zincir sonu oluşturma hızı}}$$

$$= \frac{k_p [M] [M]}{k_t [M]^2 + k_{tr} [M^\bullet] [YZ]}$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_t [M\cdot]}{k_p [M]} + \frac{k_{tr} [Y Z]}{k_p [M]}$$

$$R_p = k_p [M] [M\cdot] \text{ idi} \longrightarrow [M\cdot] = \frac{R_p}{k_p [M]} \quad (2)$$

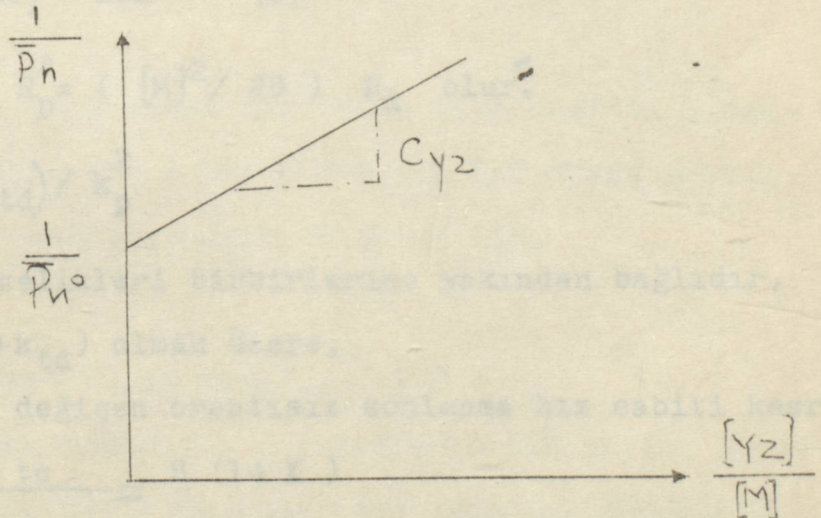
$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{yz} \frac{[Y Z]}{[M]}$$

$$C_{yz} = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

P_n^0 = Transfer bileşigi yokken polimerleşme derecesi

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_n^0} + C_{yz} + \frac{[YZ]}{[M]}$$

Monomer konsantrasyonu sabit kalmak koşuluyla, ordinatı $\frac{1}{P_n}$,
apsise $\frac{[Y Z]}{[M]}$ koyarak bir grafik çizebiliriz:



Şekil 3-

Doğrunun ordinatı kestiği nokta $\frac{1}{P_n^0}$, eğimi C_{yz} olur. (9)

2.3.6. Polimerizasyon reaksiyon hız sabitlerinin bulunması:

Reaksiyon hız sabitlerinin bulunabilmesi için polimerizasyon deneylerinde, $[M]$ monomer konsantrasyonunun sabit kaldığı kabul edilir. Bu amaçla yapılan deneylerde monomerin polimere dönüşmesi % 10 'un altında tutulmaktadır.(2)

Polimerizasyon sisteminde çözücü yoksa (blok polimerizasyonu) polimerizasyon derecesi ile ilgili şu bağıntı yazılabilir.

$$\frac{1}{P_n} = C_{tr,m} + \frac{A R_p}{[M]^2} + \frac{C_{tr,I} R_p^2}{K^2 [M]^3}$$

$C_{tr,m}$ =Monomere zincir transfer sabiti

$C_{tr,I}$ =Başlatıcıya zincir transfer sabiti

Her iki sonlanma şeklinin olduğunu varsaydığımızda:

$$A = (2k_{td} + k_{tc}) / k_p^2 \text{ olur.}$$

$$R_1 = (2k_{tc} + 2k_{td}) [M]^2 \text{ ve (C)}$$

$$R_p = k_p [M\cdot] [M] \text{ idi (D)}$$

$$(C) \text{ ve } (D) \text{ den } R_p^2 = ([M]^2 / 2B) R_1 \text{ olur.}$$

$$B = (k_{tc} + k_{td}) / k_p^2$$

Bu A ve B nicelikleri birbirlerine yakından bağlıdır.

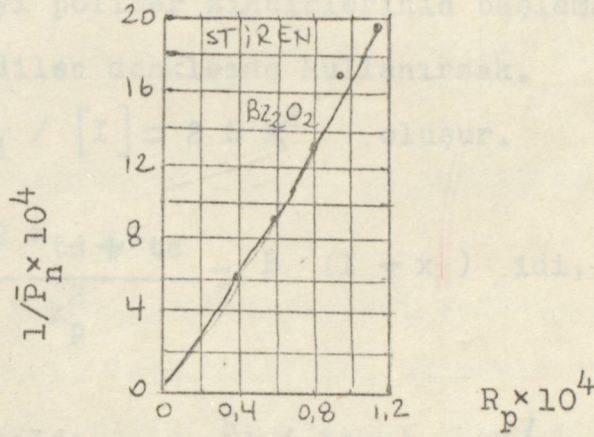
$$X = k_{td} / (k_{tc} + k_{td}) \text{ olmak üzere,}$$

(X=0-1 arası değişen orantısız sonlanma hız sabiti kesri)

$$A = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_p^2} = B (1 + X)$$

Birçok başlatıcılar için $1/\bar{P}_n - R_p$ çizimi bir doğru çizgi vermez.

Stirenin benzoil peroksit başlatıcısıyla verdiği polimerizasyonu örnek olarak verirsek:



Şekil 1p- Stirenin 60°C 'deki polimerizasyonunda polimerizasyon derecesinin hızı ile değişmesi.

Ancak yinede stiren veya başka bir maddenin polimerizasyonunda A değerleri $1/\bar{P}_n - R_p$ çizimlerinde eğriliğin bulunmadığı ya da küçük olduğu hallerde, eğimlerden hesaplanır.

Yine stiren veya başka bir madde için çeşitli sıcaklıklarda hesaplanan $\log A$ değerleri ile $1/T$ arası grafikler çizildiğinde doğru çizgiler elde edilir.

Stiren için :

$$A = 5.68 \times 10^{-6} \exp \left\{ 12.46 \text{ kcal}/RT \right\} \quad (E)$$

Bu eşitlikten çıkarılan A değerleri, mutlak hız sabitlerinden çıkarılan değerlerle tam bir uygunluk içindedir.

2.3.7. Polimer Zincirlerinin Başlama Hızlarının Hesaplanması

Polimerizasyonun çoğalma hızı $R_p = k [I]^{\frac{1}{2}} [M]$ diye yazılabilir.

Bu bağıntıyı polimer zincirlerinin başlama hızı R_i için elde edilen denklemde kullanırsak,

$$R_i / [I] = 2 B K^2 \text{ oluşur.}$$

$$A = \frac{2 k_{td} + k_{tc}}{k_p^2} = B (1 + x) \text{ idi,}$$

$$\text{o halde } \frac{R_i (1+x)}{I} = \frac{R_i'}{[I]} = 2 A K^2 \text{ yazılabilir.}$$

Burada, $R_i' = R_i (1+x)$ eşitliği verilmiş olur.

A değerini (E) bağıntısından, K değerini de çizelgelerden bulabileceğimiz için R_i'/I niceliğini hesaplayabiliriz.

R_i' değeri R_i 'ye çok yakın olduğu için başlama hızını R_i' göstermek büyük bir hata olmaz.

$R_i'/[I]$ değerleri ile $1/T$ arasında bir grafik çizilirse her monomer ve başlatıcı sistemi için bir doğru elde edilir.

Stiren içinde benzoil peroksit için,

$$R_i'/[I] = 1.00 \times 10^{14} \exp \left\{ -29.4 \text{ kcal}/RT \right\}$$

Başlama hızlarının hesaplanmasında kullanılan üç yöntem şöyledir:

1) Önleyici kullanma yöntemi ilk önce Melville tarafından geliştirilmiştir.

Bu yöntemle göre " İndüksiyon periyodu süresince bir önleyicinin tükenme hızının, önleyici bulunmadığı sırada zincir başlaması hızına eşit olduğu kabul edilir. "

Ancak stirenin termal polimerizasyonunda bu önleyicilerin tükenme hızının, önleyici yok iken zincirlerin başlama hızından çok daha hızlı olduğu deneysel olarak gösterilmiştir. (10)

2) 2.Azobisisobutironitril'in başlatıcı olarak kullanıldığı yöntemle göre:

Katalizörün kenoiliğinden birinci merteye parçalanma hızı polimerizasyonun başlama hızını ölçmekte kullanılmıştır.

3) En kesin yöntem ; sonlanma, orantısız sonlanma şeklinde oluyorsa, zincir transferide olmuyorsa başlama hızı, polimerizasyon hızının polimerizasyon derecesi sayı-ortalamasına bölümüne eşit olur.

2.3.8. Zincir Transferi Sabitlerinin hesaplanması :

Ortamda bir çözücünün bulunmadığı blok polimerizasyonu için :

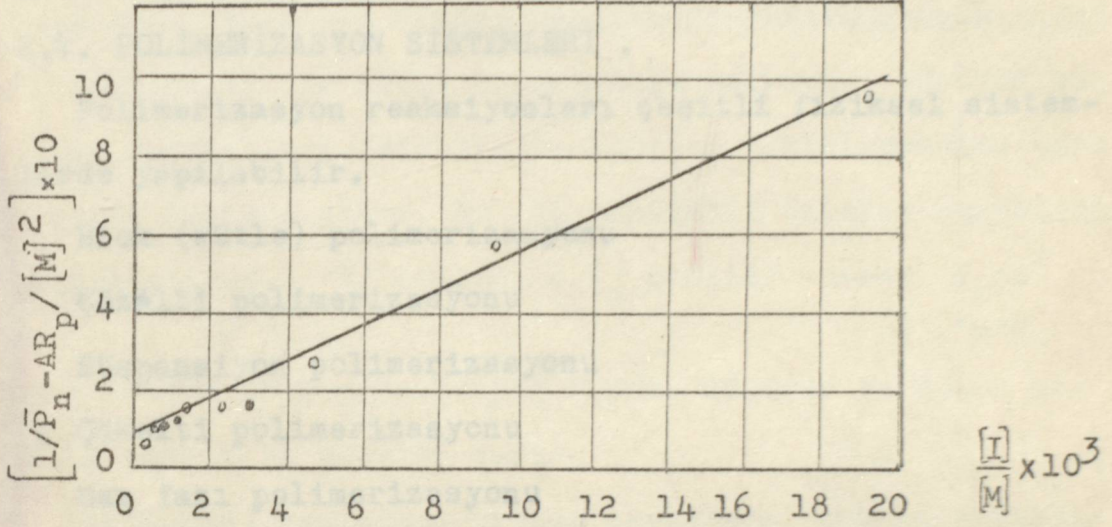
$$\frac{1}{P_n} - \frac{A R_p}{M^2} = C_{tr,m} + C_{tk,I} \frac{[I]}{[M]}$$

denklemin sol tarafındaki değerler hesaplanarak,

$[I]/M$ 'e karşı çizilir. Doğrunun kesim noktasından ve eğiminden monomere ve başlatıcıya zincir transfer sabitlerinin $C_{tr,m}$ ve $C_{tr,I}$ değerleri bulunur. (2)

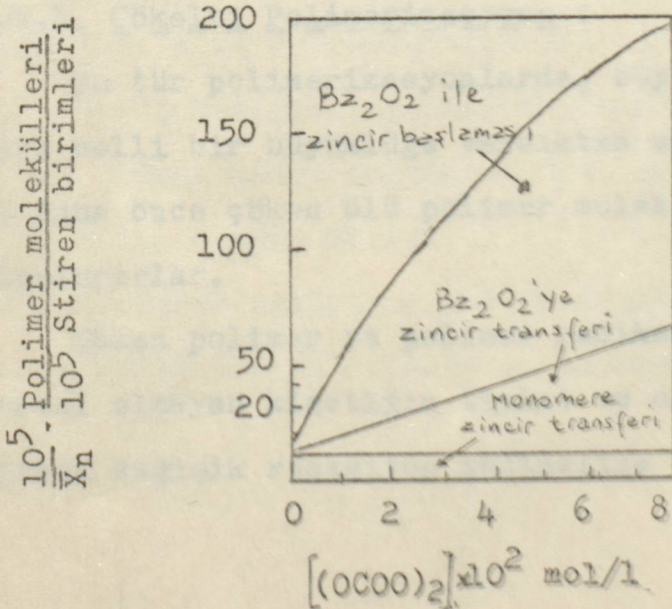
Bu yöntemle stirenin 60°C'de blok polimerizasyonda $C_{tr,m}$ ve $C_{tr,I}$ değerleri karşılıklı olarak 0,00006 ve 0.055 bulunmuştur.

Buna göre monomere zincir transferinin ihmal edilebilecek kadar küçük, başlatıcıya (Benzoil peroksit) zincir transfer sabitinin önemli olduğu ve bu önemin başlatıcı konsantrasyonunun büyümesiyle arttığı görülür.



Şekil 5. Stirenin 60 C'deki blok polimerizasyonunda benzoil peroksit zincir transferi sabitinin belirlenmesi.

Stirenin 60°C 'da benzoil peroksit ile polimerizasyonunda, zincirlerin sonlanmasına yol açan çeşitli kaynakların katkısı şu şekilde gösterilebilir.



Şekil 6. Stirenin 60 C'deki benzoil peroksitle polimerizasyonunda çeşitli kaynakların zincir transferine kat-

Üstteki eğri, 10^5 stiren monomeri birimi için polistiren moleküllerinin sayısını verir. Eğriler arasındaki fark : Birleşme ile sonlanma, benzoil peroksit transfer, stiren transfer yolları ile oluşan polistiren moleküllerinin sayılarını gösterir.

2.4. POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ .

Polimerizasyon reaksiyonları çeşitli fiziksel sistemlerde yapılabilir.

Blok (kütle) polimerizasyonu

Çözültü polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu

* Çökelti polimerizasyonu

Gaz fazı polimerizasyonu

Katı-hal polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu

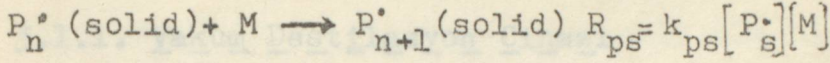
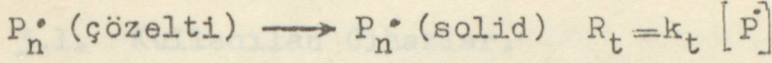
* Bu çalışma içinde meydana gelen fiziksel sistem çökelti polimerizasyonu olduğundan sadece çökelti polimerizasyonundan bahsetmek istersek:

2.4.1. Çökelti Polimerizasyonu :

Bu tür polimerizasyonlarda, büyüyen polimer radikalleri belli bir büyüklüğe vardıktan sonra çökerek ayrılırlar ve daha önce çöken ölü polimer molekülleri ile ikinci fazı oluştururlar.

Çöken polimer ve polimer radikallerinin fiziki yapısı normal olmayan kinetiğin tipini ve derecesini tayin eder. Birçok değişik reaksiyon ihtimaline karşılık aşağıdaki iki

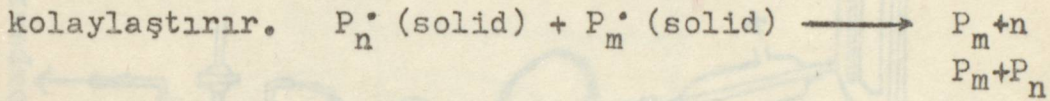
reaksiyon tipidir.



R_{ps} = Solid fazdaki radikalın büyüme reaksiyon hızı

k_{ps} = Bu büyüme reaksiyonun hız sabiti

Polimerin reaksiyon ortamı tarafından yüksek oranda şişirildiği, sıvı sir kütle oluşturduğu hallerde, büyüyen polimer radikalleri, birbiriyle kolayca kütleleşebilen ufak taneler halinde çöker, Bu iki moleküllü bitirme reaksiyonu



Bu 2 artlar toplam reaksiyon hızını düşürür ve düşük molekül ağırlıklı ürünler verir.

Polimerin, reaksiyon ortamı tarafından çok az etkilendiği başka bir sınır halinde ise, polimer radikalleri birbirleriyle kütleleşmeden ince bir toz halinde çökerler. Bu gibi hallerde bitirme basamağı çok yavaş hale gelebilir ve reaksiyonun, başlatıcı konsantrasyonuna göre derecesi genellikle 0,5 'den büyüktür.

Genel olarak bu davranışların iki kaynağı vardır:

1) Kendi kendine hızlanmanın (auto acceleration) gerçek sebebi olduğu kabul edilen büyüyen polimer radikallerinin sayısındaki düzgün artış.

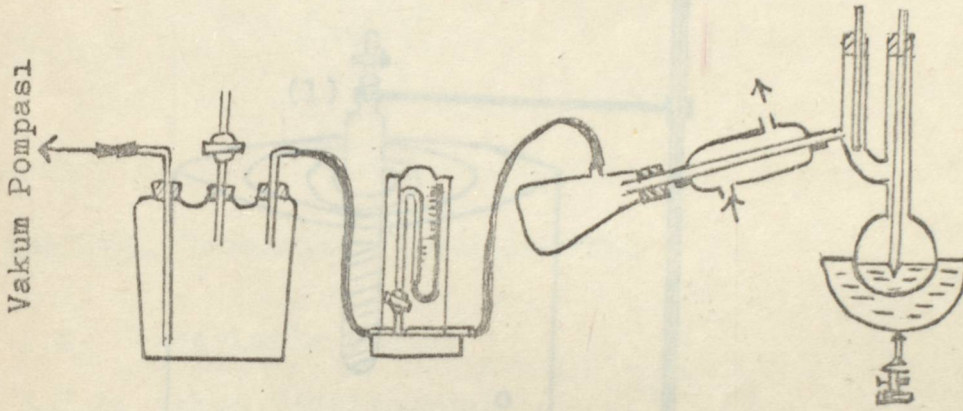
2) Sistemde reaksiyon durdurulduktan sonra bile uzun hayat süreli radikallerin miktarının artmasıdır.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

3.1. Kullanılan Cihazlar.

3.1.1. Vakum Destilasyon Cihazı

Petkim' den alınan stiren, taşıma sırasında kendi kendine polimerizasyonunu engelleyen inhibitörlerinden (önleyici) arıtmak için vakum destilasyonu işlemine tabi tutulur.



Şekil.7.

Vakum destilasyonu cihazının kapsamı :

1- Claisen balonu

2- Soğutucu

3- Toplama kabı

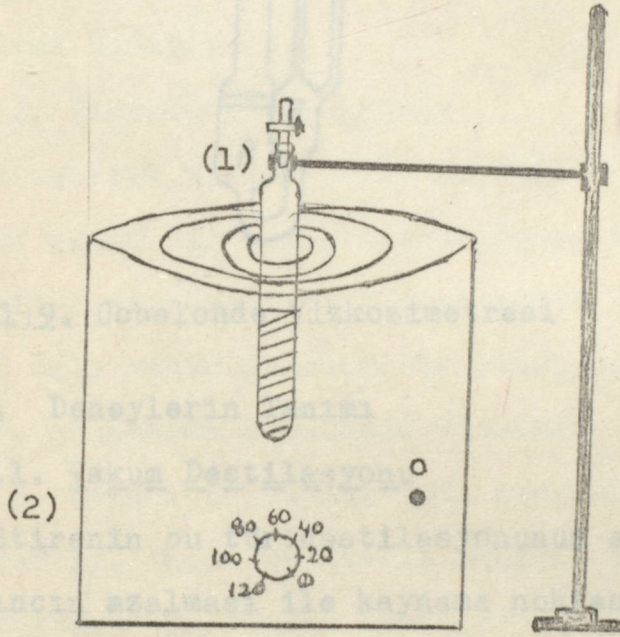
4- Manometre

5- 3 Ağızlı önleyici

6- Vakum pompası

3.1.2. Isıtıcı Manto (Polimerizasyonun olduğu)

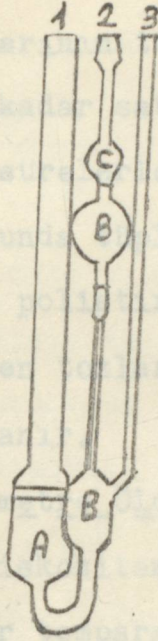
Destile edilmiş olan stiren; başlatıcı (benzoil peroksit) ve çöktürme vasıtası (metanol) ile birlikte yaklaşık (1) 20 cm. boyunda dar, şilifli ve musluklu bir tüp içerisinde, sıcaklığı hassas olarak sabit (60°C) tutabilecek bir ısıtıcı (2) mantoda polimerize edilir.



Şekil 8. Polimerizasyon ortamı

3.1.3. Ubbelohde Viskozimetresi :

Meydana gelen kuru polimer, toluende çözülerek bir su banyosunda sıcaklığı sabit tutulmak suretiyle, çabuk sonuç veren viskozite yöntemine göre, Ubbelohde viskozimetresinde akış süresi ölçülür.



Şekil 19. Ubbelohde Vizkozimetresi

3.2. Deneylerin Tanımı

3.2.1. Vakum Destilasyonu

Stirenin bu tür destilasyonunun seçilmesinde ki amaç basıncın azalması ile kaynama noktasının düşmesi suretiyle saflaştırma işleminin kolaylaştırılmasıdır.

Claisen balonunun içinde bulunduğu banyo ancak vakum başladıktan sonra ısıtılmaya başlanır ve istenilen şekilde vakum manometre yardımıyla sağlanır. (8)

3.2.2. Polimerizasyon işlemi :

Saf Metanol içerisinde belirli miktarlarda benzoil peroksit çözülür. Bu çözeltilerden belirli miktarlarda alınarak şilifli musluk içeren tüplerde istenen hacme kadar saflaştırılmış stiren ile muamele edilir. Musluğu kapatılan tüplerin (oksijenin polimerizasyon üzerine olumsuz etkisini

önlemek amacıyla) vakum pompası yardımıyla havası alınır. Hava kabarcıklarının tükendiği sezildiği anda sıcaklığı mümkün olduğu kadar sabit tutan bir ısıtıcı manto içerisinde belirli sürelerle polimerizasyona tabi tutulur. Bu süreler sonunda tüpler soğutularak açılır ve yine metanol ilavesiyle polistirenin toz halinde çökmesi sağlanır. Çöken polistiren tozları kurutularak tartılır ve dönüşüm yüzdesi hesaplanır.

3.2.3. Viskozimetre Ölçümü:

Kinematik viskozitenin tayininde prensip, kısaca numunenin sabit bir temperatürde düşey bir boru içerisinde akıtılarak boru üzerinde işaretlenmiş belirli bir mesafeyi geçmesi için geçen zamanın ölçülmesinden ibarettir.

Bu çalışmada Ubbelohde Viskozimetresi kullanılmıştır. Sabit temperatür temini için herhangi bir termostat kullanılabilir. Ancak termostat kabının tamamen şeffaf olması, viskozimetreyi alacak derinlikte olması ve istenen temperatürü oldukça hassas ayarlaması gerekir.

Temizleme asidi ile temizlenip, hava akımında kurutulmuş olan viskozimetre (C) küresi banyo likidine batacak şekilde çekülle kontrol edilmiş olan tam bir diklikle tutturulur. Banyo temperatürü, tayinin yapılacağı sıcaklığa ayarlanır. (3) borusu parmakla kapatılıp (2) borusundan emilerek polimer gözeltisi (C) küresinin yarısına kadar doldurulur. (2) ve (3) açılarak, sıvı (B) küresinin üstündeki işareti geçerken kronometre çalıştırılır ve alt işareti geçerken de durdurularak iki işaret arasındaki akış süresi tesbit edilir. (9) Saf çözücünün (Toluen) viskozitesi de

bulunarak, her ikisinden spesifik viskoziteye geçilir:

Bir maddenin spesifik viskozitesi :

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

η = Çözeltinin viskozitesi

t = Çözeltinin akış süresi

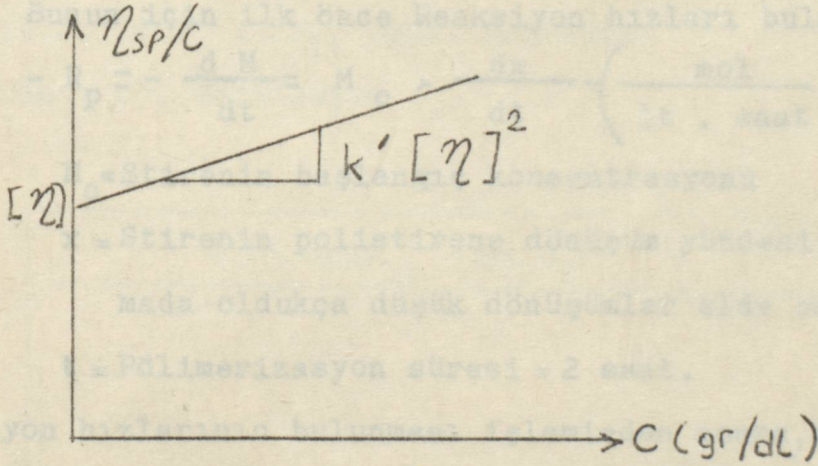
η_0 = Saf çözücünün viskozitesi

t_0 = Saf çözücünün akış süresi

$$\eta_{sp} = [\eta]c_2 + k'[\eta]^2 c_2^2 + \dots \text{ ve, indirgenmiş}$$

$$\text{viskozite } \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c_2 + \dots \text{ (Huggins eşitliği)}$$

eşitliğinden faydalanarak η_{sp}/c v.s c arasında bir grafik çizilirse, ordinattan $[\eta]$ İntrinsik viskozite değeri, doğru eğiminden de k' Huggins sabiti değeri hesaplanır.



Şekil 10.

Bulunan İntrinsik viskozite değerlerinden Mark-Hovwkin bağıntısı yardımıyla molekül tartısına geçilebilir.

$$[\eta] = k' M^a \quad \text{Mark-Hovwkin Bağıntısı.}$$

$[\eta]$ = İntrinsik viskozite,

k' ve a = Sıcaklığa bağlı sabitler

$$25^{\circ}\text{C} \text{ 'da} \longrightarrow \sim \frac{k'}{3,7 \times 10^{-4}} \quad \frac{a}{0,62}$$

M = Polimer maddenin molekül tartısı

Çalışmadan bu bağıntılarla ilgili bulunan değerler Bulgular kısmında verilecektir.

3.3. DENEYLERDEN ÇIKARILAN BULGULAR :

Farklı konsantrasyonlarda stirenin, farklı konsantrasyonlardaki Benzoil peroksit başlatıcısı ile 60°C ' de düşük dönüşümlere kadar polimerizasyonuna ve bu polimerizasyonlardan oluşan polistiren'e ait deneylerden elde edilen veriler aşağıda tablo ve grafiklerle gösterilmiştir:

3.3.1. Monomer Konsantrasyonuna ve Başlatıcı konsantrasyonuna göre reaksiyon mertebesi ve hız sabitlerinin Hesaplanması :

Bunun için ilk önce Reaksiyon hızları bulunur :

$$-R_p = -\frac{dM}{dt} = M_0 \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{lt} \cdot \text{saat}} \right)$$

M_0 = Stirenin başlangıç konsantrasyonu

x = Stirenin polistirene dönüşüm yüzdesi (Bu çalışmada oldukça düşük dönüşümler elde edilmiştir.)

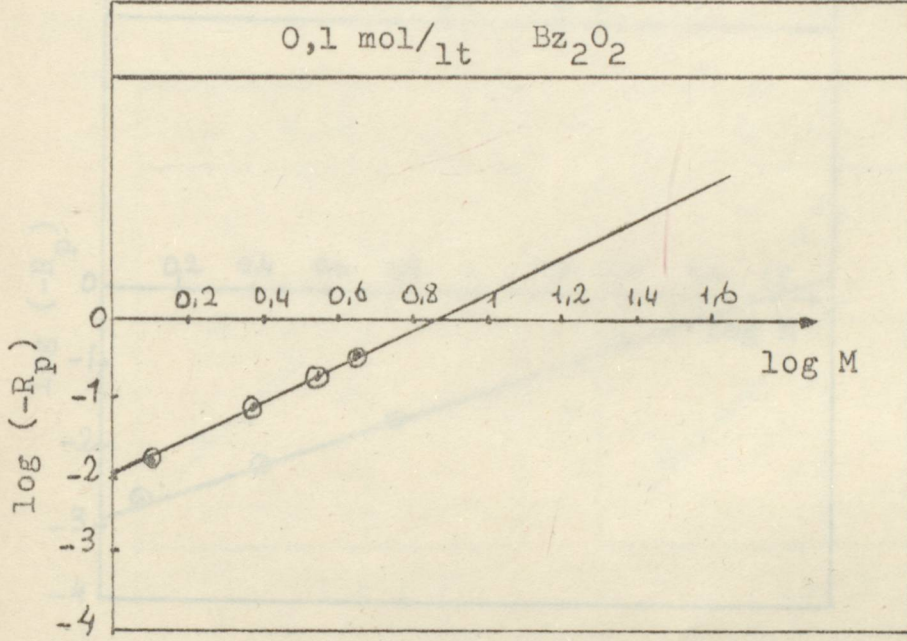
t = Polimerizasyon süresi = 2 saat.

Reaksiyon hızlarının bulunması işleminden sonra, önce sabit başlatıcı konsantrasyonunda $-R_p = k [M]^n$ ($k = K [I]$)

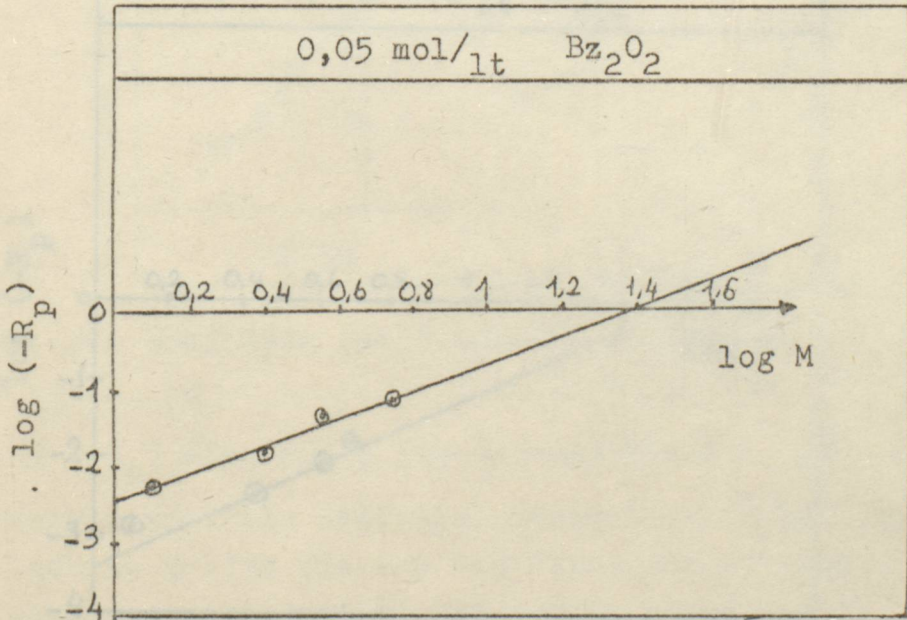
$\log (-R_p) = \log k + n \log [M]$ bağıntısına bağlı olarak

Reaksiyon hızı ile monomer konsantrasyonunun logaritması arasında grafik çizerek monomer konsantrasyonuna reaksiyon mertebesi ve hız sabiti bulunmuştur.

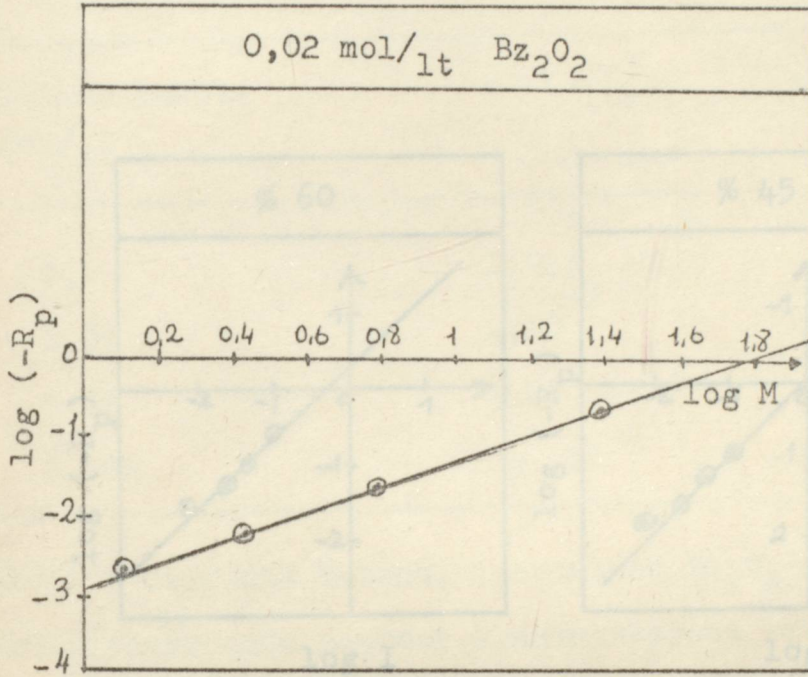
Şekil 11.1. Stirenin metanol içerisinde dört farklı konsantrasyondaki başlatıcı ile (60°C) polimerizasyonunda reaksiyon hızının monomer konsantrasyonuna göre değişimi :



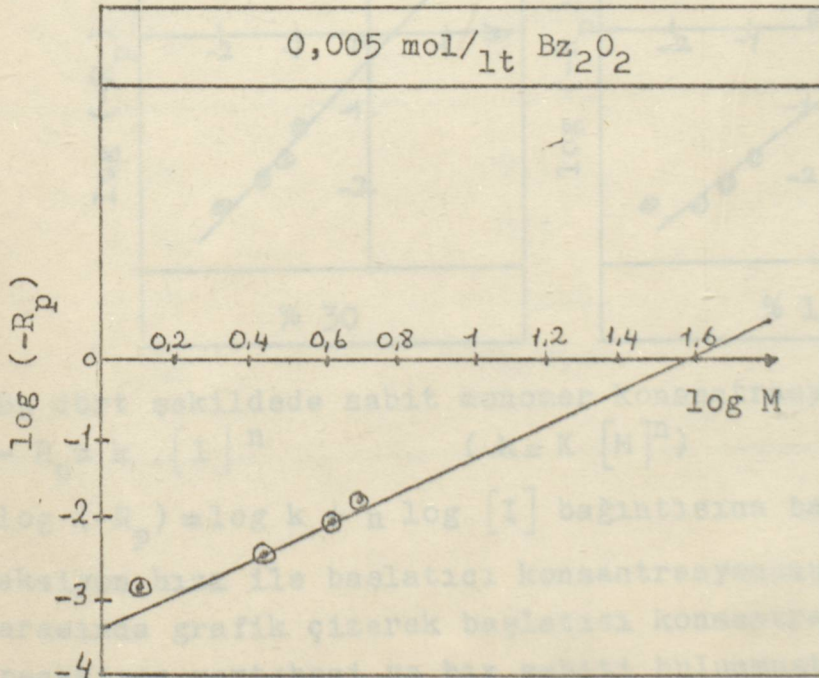
Şekil 11.2. 0,05 mol/l Sabit başlatıcı beraberinde polimerizasyon :



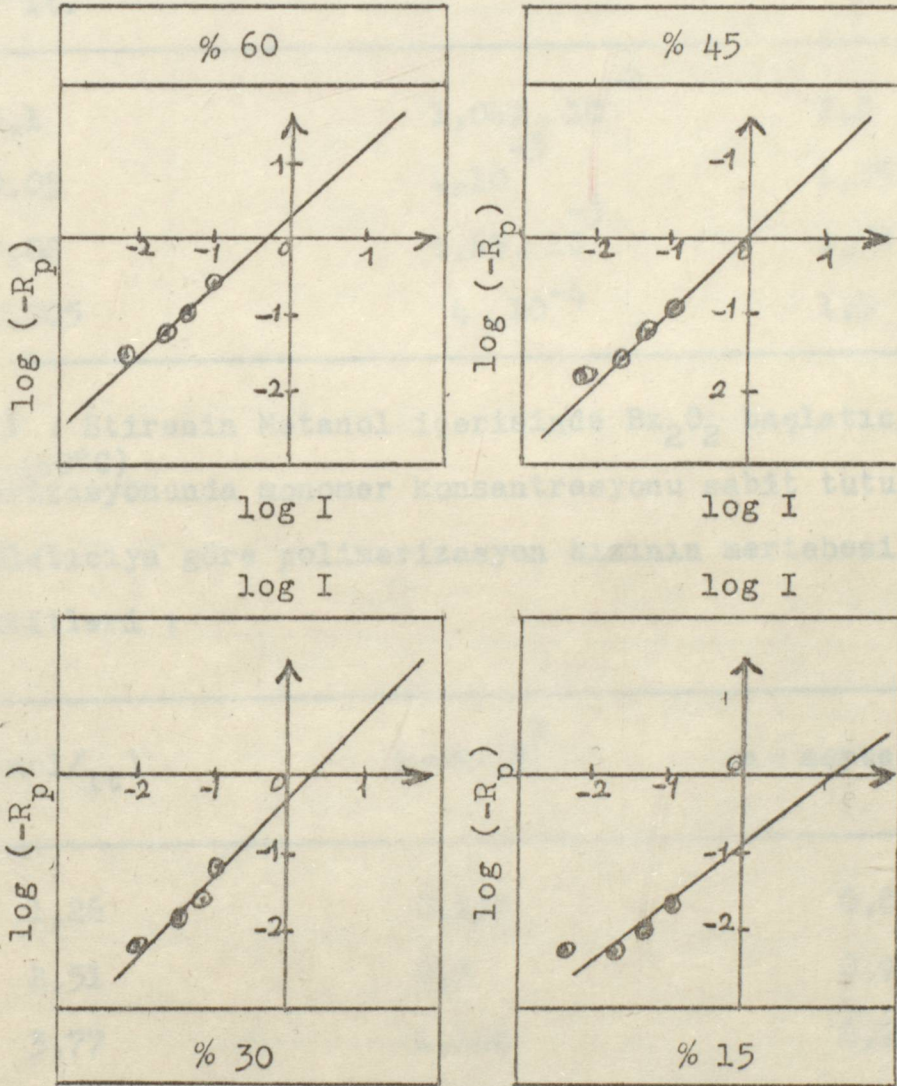
Şekil 11.3. 0,02 mol/l_t sabit başlatıcı beraberinde
polimerizasyon :



Şekil 11.4. 0,005 mol/l_t sabit başlatıcı beraberinde
polimerizasyon :



Şekil 12., Farklı konsantrasyonlardaki stirenin metanol (60°C) içerisinde başlatıcı beraberindeki polimerizasyonunda reaksiyon hızının başlatıcı konsantrasyonuna göre değişimi :



Bu dört şekilde sabit monomer konsantrasyonunda :

$$-R_p = k [I]^n \quad (k = K [M]^n)$$

$\log(-R_p) = \log k + n \log [I]$ bağıntısına bağlı olarak Reaksiyon hızı ile başlatıcı konsantrasyonunun logaritması arasında grafik çizerek başlatıcı konsantrasyonuna göre reaksiyon mertebesi ve hız sabiti bulunmuştur.

Tablo 2 : Stirenin Metanol içerisinde Bz_2O_2 başlatıcısıyla (60°C) polimerizasyonunda başlatıcı sabit tutulduğunda Monomere göre polimerizasyon hızının mertebesi ve hız sabitleri :

Başlatıcı konst. mol/lt.	$k = K \cdot [I]$	n = mertebe
0,1	$1,047 \times 10^{-2}$	2,2
0,05	4×10^{-3}	1,79
0,02	$1,65 \times 10^{-3}$	1,78
0,005	4×10^{-4}	1,5

Tablo 3 : Stirenin Metanol içerisinde Bz_2O_2 başlatıcısıyla (60°C) Polimerizasyonunda monomer konsantrasyonu sabit tutulduğunda başlatıcıya göre polimerizasyon hızının mertebesi ve hız sabitleri :

$M_O (\text{mol/lt})$	$k = K \cdot [M]^2$	n = mertebe
1,26	0,135	0,8
2,51	0,5	0,958
3,77	1,148	0,97
5,02	1,995	1

Tablo 4 . Monomer konsantrasyonlarına göre dört ayrı genel hız denklemi çıkarmak istersek.

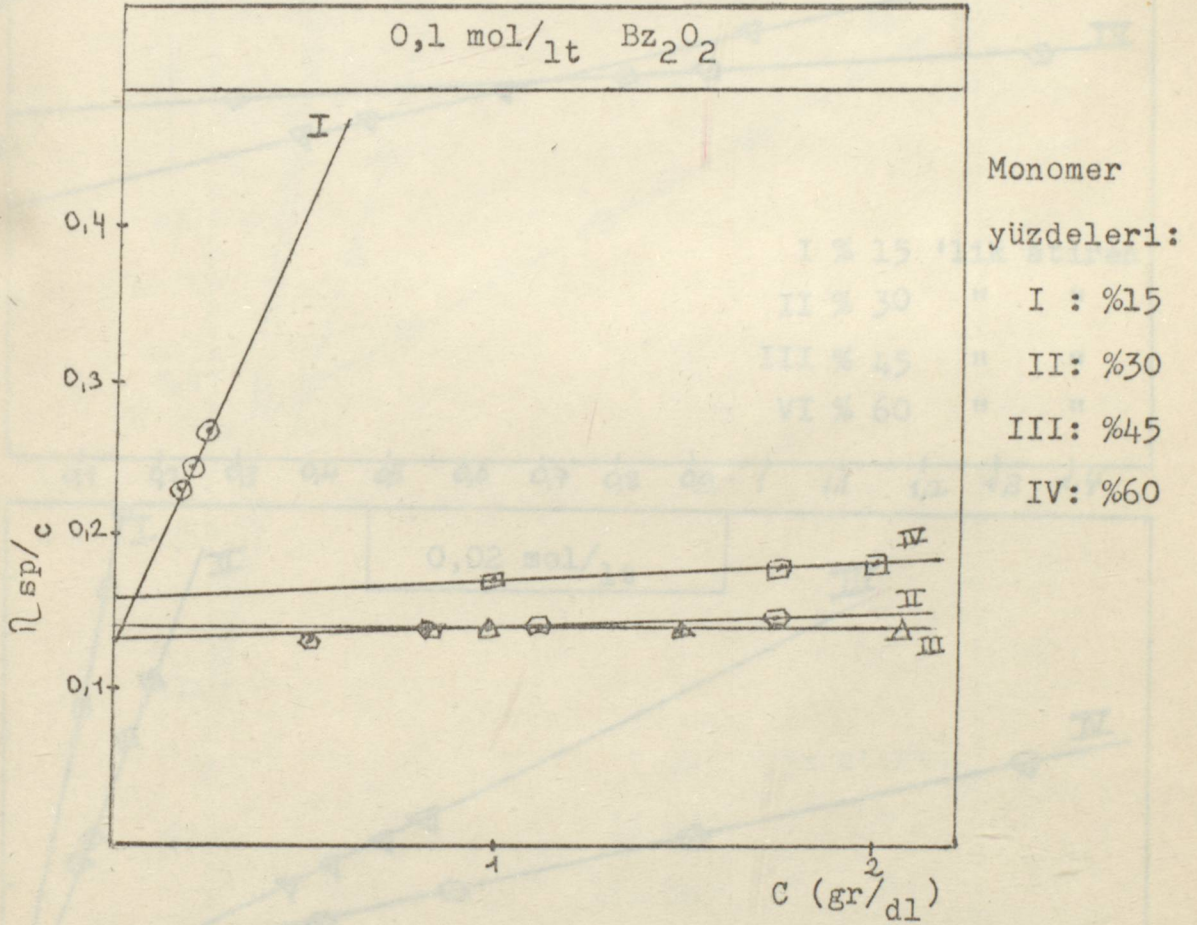
Monomer Yüzdesi	K _i	$R_p = K [I] [M]^2$
% 15	0,084	$R_p = 0,084 I M^2$
% 30	0,081	$R_p = 0,081 I M^2$
% 45	0,076	$R_p = 0,076 I M^2$
% 60	0,08	$R_p = 0,08 I M^2$

3.3.2 Polistirenin Toluen içindeki Çözeltisinin Viskozitesinin ölçümü :

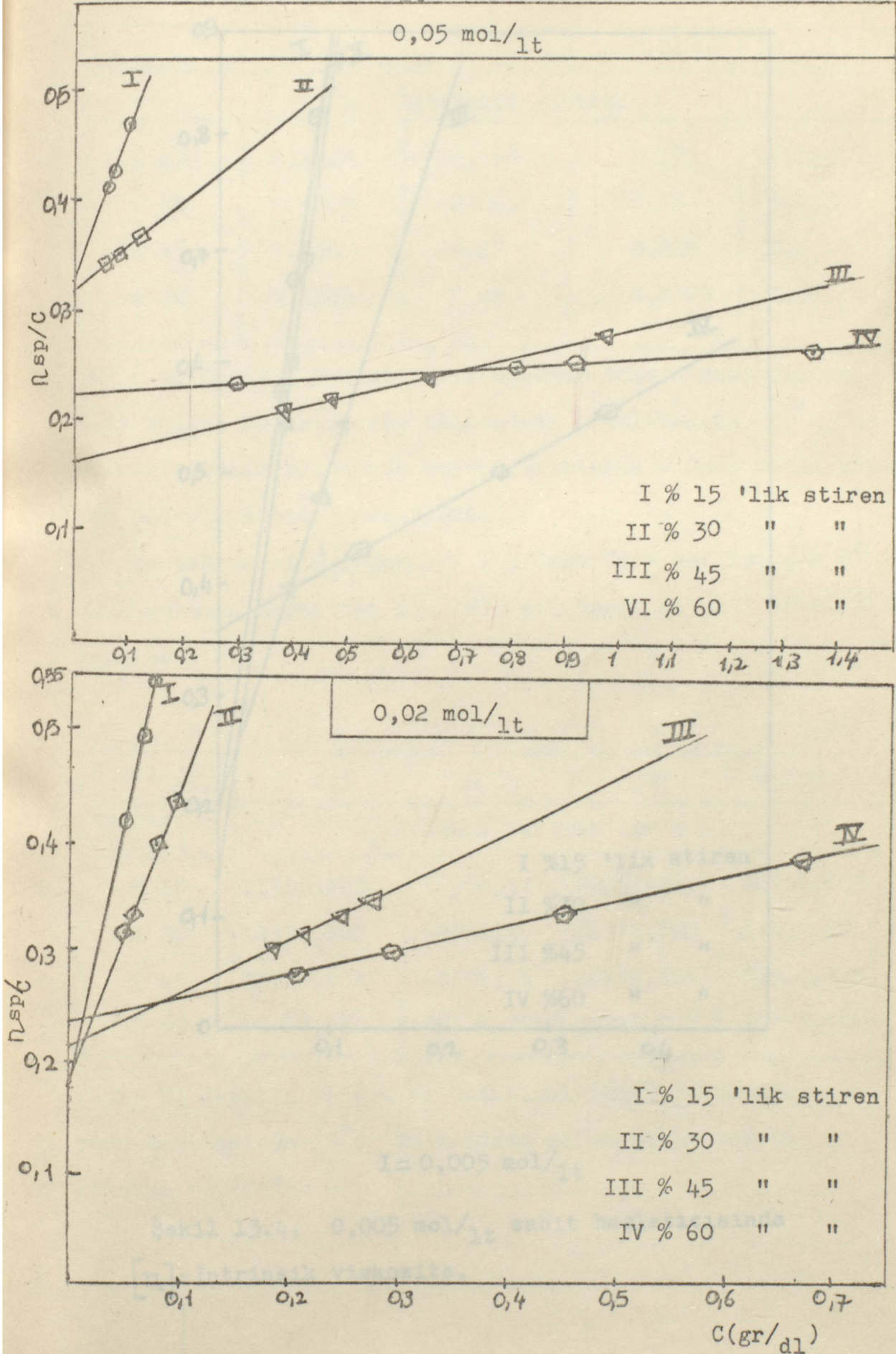
I mol/l	0,1		0,05		0,02		0,005	
Monomer Yüzdesi	POLIMER KONST. gr/dL.	η_{sp}/c	POLIMER KONST. gr/dL.	η_{sp}/c	POLIMER KONST. gr/dL.	η_{sp}/c	POLIMER KONST. gr/dL.	η_{sp}/c
%15	0,2355	0,2713	0,0895	0,4649	0,061	0,5359	0,089	0,818
%30	1,161	0,14078	0,161	0,3784	0,098	0,4397	0,075	0,6934
%45	2,0995	0,1451	0,968	0,2748	0,267	0,3562	0,112	0,544
%60	5,105	0,247	1,3615	0,2695	0,667	0,383	0,352	0,4938

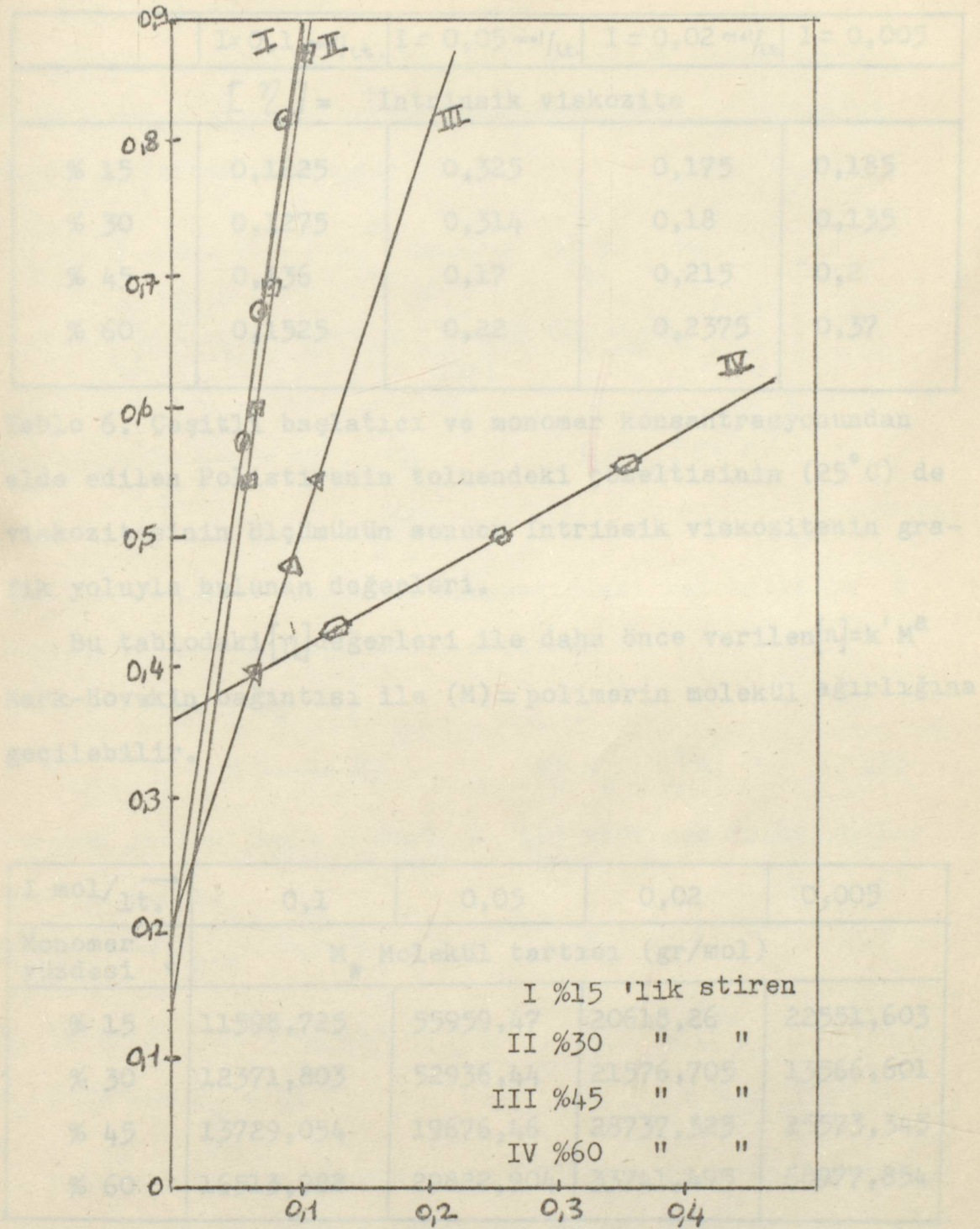
Tablo 5. Farklı konsantrasyonlarda polistirenin toliendeki çözeltisinin (25°C) viskozitesinin ölçümünün sonucu bu konsantrasyonlara karşılık gelen indirgenmiş viskozite değerleri.

Tablo 5' deki η_{sp}/c değerlerinin, polistirenin toluendeki konsantrasyonuna karşı çizilen grafikten daha önce verdiğimiz Huggins eşitliğine göre $[\eta]$ = İntrensik viskozite değerini bulabiliriz.



Şekil 13.1. Polistirenin, toluen de farklı konsantrasyon-
daki çözeltisinin 25 C°'da viskozite ölçümü sonucu bu-
lunan indirgenmiş viskozite değerlerinin polistiren
çözeltisi konsantrasyonuna göre değişimi :

Şekil 13-2.3.0,05 mol/l sabit başlatıcısında $[\eta]$ -intrinsik vis.



Şekil 13.4. 0,005 mol/l_t sabit başlatıcısında
[η]=İntrinsik viskozite.

	$I = 0,1 \text{ mol/lt.}$	$I = 0,05 \text{ mol/lt.}$	$I = 0,02 \text{ mol/lt.}$	$I = 0,005$
$[\eta] =$ İntrensik viskozite				
% 15	0,1225	0,325	0,175	0,185
% 30	0,1275	0,314	0,18	0,135
% 45	0,136	0,17	0,215	0,2
% 60	0,1525	0,22	0,2375	0,37

Tablo 6. Çeşitli başlatıcı ve monomer konsantrasyonundan elde edilen Polistirenin toluendeki çözeltisinin (25°C) de viskozitesinin ölçümünün sonucu İntrensik viskozitenin grafik yoluyla bulunan değerleri.

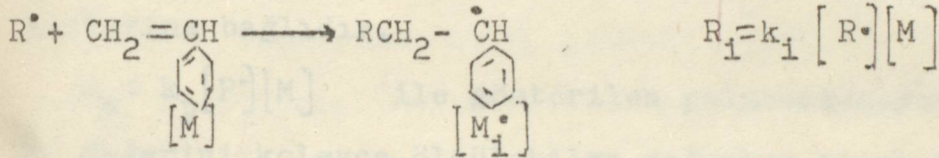
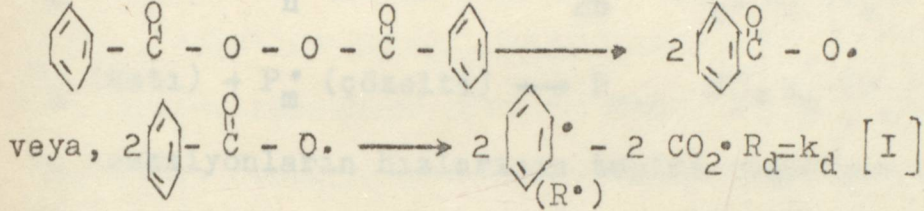
Bu tablodaki $[\eta]$ değerleri ile daha önce verilen $[\eta] = k' M^a$ Mark-Hovwkin bağıntısı ile $(M) =$ polimerin molekül ağırlığına geçilebilir.

$I \text{ mol/lt.} \rightarrow$	0,1	0,05	0,02	0,005
Monomer yüzdesi $\downarrow$	M_w Molekül tartısı (gr/mol)			
% 15	11598,725	55959,47	20618,26	22551,603
% 30	12371,803	52936,44	21576,705	13566,601
% 45	13729,054	19676,46	28737,325	25573,345
% 60	16513,982	29822,904	33741,495	68977,854

Tablo 7. Çeşitli stiren ve başlatıcı (Bz_2O_2) konsantrasyonu şartlarında 60°C 'da meydana gelen Polistirenin Molekül ağırlığı:

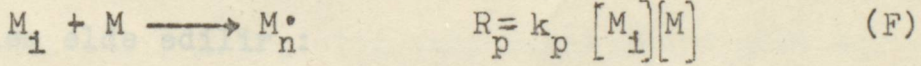
4. TARTIŞMA VE SONUÇ :

Vinil radikal polimerizasyon kinetiği reaksiyonları bu çalışmaya uygulandığında tekabül eden hız denklemini şöyle göstermek mümkündür ;

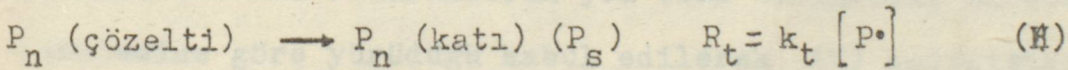
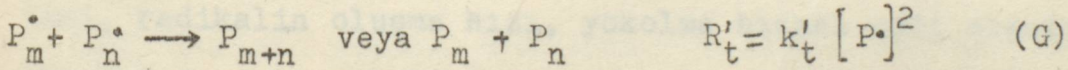


Çok hızlı olan bu başlatma basamağındaki radikallerin f fonksiyonuyla oluştuğu kabul edilirse :

$$R_1 = 2 \cdot f \cdot k_d [I]$$

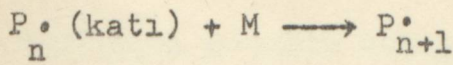


Büyüyen radikallerin tümünü P ile verirsek reaksiyonlar söz konusudur.

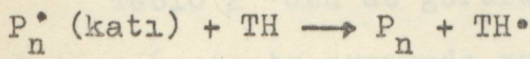


Bu reaksiyonlardan görülüyor ki bitirme ve transfer reaksiyonları oluşan katı polimer faz ve hem nötr polimer moleküllerini hem de, polimer radikallerini ihtiva edebilir.

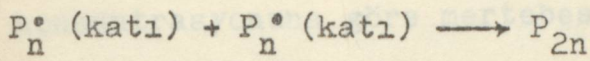
Katı fazdaki polimer radikalleri aşağıdaki reaksiyonlara girebilir.



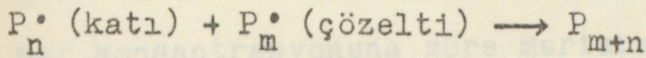
$$R_{ps} = k_{ps} [P_s^\bullet][M]$$



$$R'_{tr,y} = k'_{tr,y} [P_s^\bullet][TH]$$



$$R''_t = k''_t [P_s^\bullet]^2$$



$$R'''_t = k'''_t [P_s^\bullet][P^\bullet]$$

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

$R_p = k_p [P^\bullet][M]$ ile gösterilen polimerizasyon hızındaki $[P^\bullet]$ değerini kolayca ölçülebilen değerler cinsinden ifade etmek için kararlı hal ("steady-state") koşulu yapmak gerekir. Bu koşulu özellikle çözeltideki radikal konsantrasyonları için yaparsak, (G) ve (H) eşitliklerini kullanarak şu denklem elde edilir :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2 f k_d [I] - k_t [P^\bullet] - 2 k'_t [P_s^\bullet] = 0 \quad (K)$$

Yani, radikalın oluşma hızı, yokolma hızına eşit olmalıdır. Çözelti fazdaki radikallerin yok olma hızlarının sadece (H) denklemine göre yürüdüğü kabul edilerek (K) eşitliğinden şu bağıntı bulunabilir :

$$k_t [P^\bullet] = 2 f k_d [I] = R_1$$

$$[P^\bullet] = \frac{R_1}{k_t}$$

Bu değer (F) eşitliğinde yerine konularak :

$$R_p = k_p \frac{R_1}{k_t} [M] = k_{ov} [M] \quad \text{elde edilir.}$$

Bu denklem Reaksiyon hızının benzoil peroksit ve monomer konsantrasyonuna bağlı olduğunu gösterir.

Tablo 2 'den de görüleceği gibi dört ayrı sabit başlatıcı konsantrasyonunda polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna göre mertebesi yaklaşık iki olmasına karşılık başlatıcı konsantrasyonunun düşmesiyle beraber monomer konsantrasyonuna göre mertebede de bir düşme söz konusu olmuştur. Bunun nedeni muhtemelen monomer konsantrasyonunun artması ile başlatıcı etkinlik faktörünün artmasıdır. (5)

Aynı düşme, başlatıcı konsantrasyonunun düşmesiyle birlikte $k = [(\text{genel hız sabiti}) \times \text{başlatıcı konsantrasyonu}]$ sabitinde de olmuştur.

Tablo 3 'den de görüleceği gibi reaksiyon hızı dört sabit monomer konsantrasyonunda da başlatıcıya göre birinci mertebe civarındadır. Ancak monomer konsantrasyonu arttıkça ufak da olsa bir artış olmuştur. Başlatıcıya göre mertebe daha öncede ifade edildiği gibi normal kinetikte 0,5 'dir. Burada bu değerin 1 olması bitirme reaksiyonunun polimer radikallerinin çökmesi şeklinde olduğunu göstermektedir.

Aynı artış monomer konsantrasyonu arttıkça k ($k = K.M^2$) sabiti üzerinde de olmuştur. Tüm bu düşüş ve artışlara rağmen genel hız denklemlerine bakılacak olursa (Tablo 4) polimerizasyon hızı genel sabiti K 'nın 60°C 'da yapılan tüm polimerizasyonlarda yaklaşık olarak aynı kaldığı görülmüyor.

Intrinsik viskozite değerleride Tablo 6 'da da görül-

düğü gibi genelde sabit başlatıcı konsantrasyonlarında monomer konsantrasyonu arttıkça bir artış göstermiştir. Bu değerlerden hesaplanan ve Tablo 7 'de verilen polistirenin molekül ağırlıklarında monomer konsantrasyonu arttıkça sabit başlatıcı konsantrasyonlarında artış göstermektedir. Bu artış verilen çökelme polimerizasyonu reaksiyonu kinetik modeline göre beklenen sonuçtur.

Bu polimerizasyon reaksiyonuna ait elde edilen kinetik parametreler ilgili tablolarda verilmiştir.

K A Y N A K L A R

1. M. İçel Polimer Kimyası İstanbul 1981
2. B. Baysal Polimer Kimyası Cilt 1. Polimer Reaksiyonları 1981 O.D.T.U. Ankara.
3. A. Chapiro, " Radiation-Induced Reactions " 1961.
4. W. M. Smith, Manufacture of Plastics, Vol. 1. Reinhold Book Corp. New York, 1964
5. J . C. Bevington, Trans. Faraday Soc, 51, 1392 (1955)
6. D. J. Williams, E.G. Bobalek, J. Polymer Science and Engineering 3065 (1966)
7. Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol. 19 Interscience New York, 1966
8. C. Dikmen-L. Ergener Organik Kimya Lab. İstanbul 1974
9. S.R. Alpar-İ. Hakdiyen Sınai Kimya Analiz Metodları
10. N.C. Bilingham and A.D. Jenkins In Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 14 A.
11. M. Ali G ürkaynak Akrilik Asidin Toluen İçerisinde Benzoil Peroksit ile Polimerizasyonu ve Butil Merkaptan ve Polietilen Oksidin bu Reaksiyon üzerindeki etkilerin İncelenmesi Doçentlik Tezi İ.U. Kimya Fakültesi İstanbul, 1982

ÖZGEÇMİŞ

1961 İstanbul doğumluyum. İlk, Orta ve Lise öğrenimimi Üsküdar' da tamamladım.

1978-1979 Öğretim Döneminde İ.D.M.M.A. Galatasaray Mühendislik Yüksek Okulunun Kimya Bölümüne kaydoldum.

Kimya Mühendisliği öğrenimimi 1982 Yılında tamamlayarak aynı yıl Kimya Mühendisliği Lisansüstü öğrenimine başladım.

1983 Nisan ayından itibaren Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümü Preses ve Reaktör Tasarımı Ana Bilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

Evliyim ve İngilizce bilmekteyim.

Nihal Özçayan

