



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AŞILANMIŞ POLİOLEFİNLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mümimne MUTLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Yard. Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Temmuz, 2005

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AŞILANMIŞ POLİOLEFİNLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mümimne MUTLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Yard. Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Temmuz, 2005

İSTANBUL

Bu çalışma 09 / 09 / 2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Yard. Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA
(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince bilgi ve yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen başta danışman hocam Sn. Yard. Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA ve Sn. Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU olmak üzere Araş. Gör. Dr. Işıl ACAR, Araş. Gör. Serkan EMİK ve diğer tüm Kimyasal Teknolojiler Programı öğretim üyeleri ile araştırma görevlilerine destek ve yardımları için en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca, maddi ve manevi desteklerini benden hiç bir zaman esirgemeyen her zaman arkamda olup beni destekleyen aileme sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca iyi ve kötü günümde yanımda olup, her zaman beni anlayan ve destekleyen çok değerli arkadaşım Şenol ÇETİNKAYA'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Temmuz, 2005

Müminne MUTLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. Polietilen (PE)	3
2.1.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)	4
2.1.1.1. HDPE Üretimi	4
2.1.2. Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	7
2.1.2.1. LDPE Üretimi	7
2.1.3. Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (HMW-HDPE)	12
2.1.4. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMW-HDPE)	12
2.1.5. Etilen – Vinil Asetat Kopolimeri (EVA)	12
2.1.6. Etilen – Akriolik Asit Kopolimeri (EAA)	13
2.1.7. Etilen – Metakrilik Asit Kopolimeri (EMA).....	13
2.1.8. Etilen – Propilen Kopolimeri (EPM)	13
2.1.9. Polietilenin Kullanım Alanları	13
2.2. Polimerizasyon	14
2.3. Polimerizasyon Reaksiyonları	14
2.3.1. Zincir Polimerizasyonu	14
2.3.1.1. Radikal Zincir Polimerizasyonu	15
2.3.1.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu	20

2.3.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu	23
2.4. Polimerizasyon Yöntemleri	25
2.5. Kopolimerizasyon	26
2.5.1. Graft Kopolimerlerin Sentezi	27
2.5.2. Polietilenin Maleik Anhidrit İle Graft Reaksiyonları	30
3. MALZEME VE YÖNTEM	35
3.1. Malzeme ve Kimyasal Maddeler	35
3.2. Cihazlar	35
3.2.1. FT-IR	35
3.2.2. DSC	35
3.2.3. Vakum Etüvü	35
3.2.4. Gaz Kromatografisi	35
3.3. Deneysel Yöntemler	36
3.3.1. Polietilenin Maleik Anhidrit İle Graft Kopolimerizasyonu	36
3.3.2. Graft Ürünlerindeki Maleik Anhidrit Miktarı (% MA) Tayini	36
4. BULGULAR	37
4.1. Monomer Başlangıç Konsantrasyonunun % MA Değeri Üzerine Etkisinin İncelenmesi	37
4.2. Başlatıcı Miktarının % MA Değeri Üzerine Etkisinin İncelenmesi	39
4.3. Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması	42
4.3.1. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	43
4.4. Graft Ürünlerinin DSC Analizi	46
4.5. Graft Ürünlerinin FT-IR Analizi	47
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	52
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle HDPE Üretimi	5
Şekil 2.2	: Çözelti Polimerizasyonu Yöntemiyle HDPE Üretimi.....	6
Şekil 2.3	: Gaz Fazı Polimerizasyonu yöntemiyle HDPE Üretimi.....	7
Şekil 2.4	: Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle LDPE Üretimi.....	10
Şekil 2.5	: Çözelti Polimerizasyonu Yöntemiyle LDPE Üretimi	11
Şekil 2.6	: Gaz Fazı Polimerizasyonu Yöntemiyle LDPE Üretimi	12
Şekil 4.1	: % MA Değerinin Monomer Başlangıç Konsantrasyonu İle Değişimi.	38
Şekil 4.2	: % MA Değerinin Farklı Başlatıcı Miktarları ile Değişimi.....	41
Şekil 4.3	: 110 °C, 120 °C ve 130 °C’de Yapılan Reaksiyonlarda Elde Edilen Graft Ürünlerdeki % MA Değerinin Zamanla Değişimi.....	43
Şekil 4.4	: Graft Reaksiyonu Başlangıç Hızları İçin $\ln [MA]_0/[MA] - \text{Zaman}$ Eğrileri.....	44
Şekil 4.5	: Graft Reaksiyonu Başlangıç Hızları İçin Arrhenius Eğrisi.....	45
Şekil 4.6	: PE ve 130°C’te Farklı Sürelerde Elde Edilen Graft Ürünlerin DSC Eğrileri	49
Şekil 4.7	: Maleik Anhidrite Ait FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil 4.8	: PE ve Graft Ürünlere Ait FT-IR Spektrumları	50
Şekil 4.9	: Karakteristik FT-IR Bant Alanları Oranının ($A_{1610-1863}/A_{715-720}$) % MA İle Değişimi	51

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1	: Farklı Monomer Konsantrasyonları İle Gerçekleştirilen Reaksiyonlarla Edilen Graft Ürünlerdeki Aİ ve % MA Değerleri.....	38
Tablo 4.2	: Farklı Başlatıcı Miktarları İle Gerçekleştirilen Reaksiyonlarla Elde Edilen Graft Ürünlerdeki AN ve % MA Değerleri.....	40
Tablo 4.3	: 110 °C, 120 °C ve 130 °C’de Yapılan Reaksiyonlarda Elde Edilen Graft Ürünlerdeki % MA Değerinin Zamanla Değişimi	42
Tablo 4.4	: Farklı Sıcaklıklardaki Graft Reaksiyonuna Ait Kinetik Sabitleri.....	45
Tablo 4.5	: 130°C’de Elde Edilen Graft Ürünlerine Ait DSC Tepe Sıcaklıkları ve Erime Entalpisi (ΔH) Değerleri	47

SEMBOL LİSTESİ

A	: Arrhenius Sabiti
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
k	: Hız Sabiti
R	: Gaz Sabiti
T	: Mutlak Sıcaklık
ΔH	: Erime Entalpisi

ÖZET

AŞILANMIŞ POLİOLEFİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Polietilen (PE), üstün fiziksel ve mekaniksel özellikleri nedeniyle çok yaygın kullanım alanına sahip polimerlerin başında gelir. PE'nin vinil monomerleri ile aşlamak suretiyle modifikasyonu, PE'e istenilen özelliklerin kazandırılması için en etkili yöntemlerden biridir.

PE, özellikle ambalaj sektöründe ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Ancak düşük yapışma özelliği nedeniyle özellikle düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) tek başına kullanılamamaktadır. Bu nedenle PE graft ürünlerinin hazırlanarak kullanılması yaygınlaşmıştır.

Bu çalışmada, PE'in maleik anhidritle (MA) graft kopolimerizasyonu benzoil peroksit (BPO) başlatıcılığında azot atmosferi altında gerçekleştirilmiş ve PE-graft-maleik anhidrit (PE-g-MA) kopolimerlerinin graft miktarları (% MA) tayin edilmiştir. MA konsantrasyonu ve BPO konsantrasyonunun % MA üzerine etkisi incelenerek, PE'nin maleik anhidrit ile graft reaksiyonlarında benzoil peroksit ve maleik anhidrit konsantrasyonunun artmasıyla % MA miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Ayrıca üç farklı sabit sıcaklıkta (110°C, 120°C, 130°C) farklı sürelerle reaksiyonlar gerçekleştirilerek graft reaksiyonunun kinetiği incelenmiş ve aktivasyon enerjisi (E_a) 48,1 kJ/mol ve Arrhenius sabiti (A) $2,3 \times 10^6$ olarak bulunmuştur.

Elde edilen graft kopolimerlerin yapısı Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi, fiziksel özellikleri ise Differential Scanning Calorimetry (DSC) ile tanımlanmıştır.

SUMMARY

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF GRAFTED POLYOLEFINS

Polyethylene (PE), one of the widely used commercial polymers because of its excellent physical and mechanical properties. Chemical modification of polyethylene via grafting of vinyl monomers is one of the most effective methods to provide desirable properties.

PE is particularly used in packing industry. However, due to low adhesive properties particularly low density polyethylene (LDPE) can not be used alone. For this reason the grafted products of PE is widely used.

In this study, graft copolymerization of maleic anhydride (MA) on polyethylene was carried out with benzoyl peroxide (BPO) as initiator under nitrogen atmosphere and the grafting percentage (% MA) of polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MA) copolymers were determined. The effects of concentration of MA and BPO on the grafting percentage (% MA) were investigated and it is observed that grafting percentage increases as initial MA and BPO concentrations increases in grafting reactions of maleic anhydride on PE.

In addition, the grafting kinetics has been investigated for various temperatures (110°C, 120°C, 130°C) and time, the activation energy (E_a) and the Arrhenius constant (A) are found to be 48,1 kJ/mol and $2,3 \times 10^6$ respectively.

The structure and physical properties of the prepared graft copolymers were identified by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

1.GİRİŞ

Polietilen, günümüzde her alanda karşımıza çıkan ve en çok kullanılan polimerlerden biridir. Özellikle ambalaj sektöründe tartışmasız lider olan polietilen, plastik boru, kalıplama, film, oyuncak vb. sektörlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polietilen, düşük maliyeti, neme karşı yüksek bariyer özelliği ve kolay işlenebilmesi gibi avantajlarından dolayı bu denli geniş kullanım alanına sahiptir. Ancak düşük yağ ve gaz direnci, diğer substratlara karşı düşük yapışma özelliği (LDPE) gibi dezavantajları da vardır. Polietilenin bu tür dezavantajları vinil monomerleri ile gerçekleştirilen graft reaksiyonları ile giderilebilmektedir. Sıklıkla kullanılan monomer ise düşük maliyeti ve anhidrit grubunun yüksek aktivitesi nedeni ile maleik anhidrittir.

Polietilenin maleik anhidrit ile graft reaksiyonları sonucu elde edilen Polietilen-Maleik Anhidrit graft kopolimerlerinin (PE-g-MA) en önemli avantajı yapışma ve hidrofilik özelliğinin yüksek olmasıdır. Elde edilen graft ürünler metal boru ve tanklarda korozyonu önleyici, cam elyafı ile güçlendirilmiş poliolefinlerde, kimyasal ve gıda ambalajlarında, polar polimerlerle uyumundan dolayı da poliamid ve poliesterle polimer harmanı olarak kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında, polietilenin maleik anhidritle (MA) graft kopolimerleri sentezlenmiş, elde edilen kopolimerlerdeki % MA miktarları tayin edilerek yapısal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Tezin Genel Kısımlar Bölümünde, tez konusu ile ilgili olarak polietilen, polimerizasyon reaksiyonları ve graft reaksiyonları hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca konu ile bağlantılı olarak bu güne kadar yapılmış çalışmalar özetlenmiştir. Malzeme ve Yöntem Bölümünde, PE-g-MA kopolimerlerinin hazırlanma yöntemleri ve analizlerde kullanılan yöntem ve cihazlar hakkında bilgi verilmiştir. Bulgular Bölümünde, tez kapsamında gerçekleştirilen denemeler ayrı ayrı sunulmuş ve elde edilen sonuçlar

tablolar halinde verilmiştir. Tartışma ve Sonuç Bölümünde ise çalışmada elde edilen bulgular değerlendirilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

Bu tezle sunulan çalışmada, polietilenin maleik anhidritle graft kopolimerizasyonu başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak, azot akımı altında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon şartları belirlenmiştir. Elde edilen PE-g-MA kopolimerlerindeki maleik anhidrit miktarları (% MA) tayin edilmiştir. Çalışmamızın amacı farklı başlatıcı ve monomer konsantrasyonları kullanarak, farklı sıcaklık ve sürelerde graft reaksiyonları gerçekleştirerek elde edilen graft ürünlerdeki maleik anhidrit miktarının şartlara bağlı olarak nasıl değiştiğinin incelenmesi ve maleik anhidrit %'sinin değişiminin PE-g-MA kopolimerlerinin özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Sonuç olarak monomer miktarının belirli bir değere kadar armasıyla, başlatıcı miktarının artmasıyla % MA değerinin de arttığı gözlenmiştir. Ayrıca reaksiyon süresi arttırıldıkça belirli bir süre içerisinde % MA değerinin hızla arttığı ondan sonra artışın daha yavaş olduğu da tespit edilmiştir. Sıcaklık artışının da % MA değerini arttırdığı gözlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİETİLEN (PE)

Polietilen kimyasal olarak kararlı, kaynak yapılması nispeten kolay, gerilmeye karşı mukavemetli ve dayanıklı olup, düşük sıcaklıklara hassas değildir. Geniş bir sıcaklık aralığında kullanılmasının yanı sıra su buharına karşı mükemmel bir bariyerdir. Buna karşın gaz ve yağ geçirgenliği zayıftır. Yoğunluğunun artması ile kristallenme derecesi, dayanıklılık, sertlik ve erime sıcaklığı artar. Buna karşın, yoğunluğunun artması darbe dayanımı, ışık geçirgenliği, düşük sıcaklıklara olan hassasiyeti ve çarpma dayanımı özelliklerini olumsuz yönde etkiler [1].

Polietilen poliolefin plastikleri arasında ilk ve hala en fazla üretime sahip olan bir polimerdir. Polietilenin üretimi ilk olarak 1933 yılında Imperial Chemical Industry (ICI) laboratuvarlarında tamamen tesadüfi olarak gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte etilen, bir otoklavda yüksek basınçta (500 - 3000 atm.) benzaldehit ile reaksiyona sokularak, beyaz bal mumu görünümünde düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) elde edilmiştir [2].

Endüstriyel polietilen üretimi 1943 yılında Amerika'da başlamıştır. Bu ilk proseslerde yüksek basınç polimerizasyonu ile LDPE üretilmiştir. 1950'lerin ilk yıllarında Amerika'da Phillips Petrol Şirketi ve Avrupa'da Ziegler adlı araştırmacı tarafından düşük basınçlı prosesle yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) üretimi gerçekleştirilmiştir. 1977 yılında da lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) için bir proses geliştirilmiştir.

Polietilen, yoğunlukları, kristaliniteleri ve zincirsel yapılarıdaki farklılıklar bakımından HDPE, LDPE ve LLDPE olarak sınıflandırılmaktadır. Endüstriyel olarak farklı yapıda, farklı mekanik özelliklere sahip bu polietilen türleri için farklı uygulama alanları mevcuttur.

Etilen polar komonomerler ile kopolimerize edilebilir. Bu kopolimerler, başlıca etilen vinil asetat (EVA), etilen akrilik asit (EAA), etil metakrilik asit (EMA) ve etilen-propilen kopolimeridir.

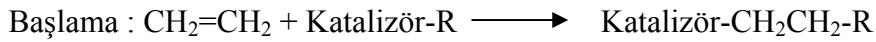
2.1.1 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

HDPE oldukça düzenli bir lineer yapıya sahiptir. Bu yapısı nedeniyle yüksek oranda (% 60 - 90) kristal yapılı olan HDPE, LDPE'e göre daha sert, daha opak, gerilme dayanımı, ısı ve kimyasal direnci daha yüksektir. Buna karşın HDPE'nin yüksek kristalinitesi, çarpma dayanımı ve çevresel şartlarla oluşan gerilme - çarpma direncini düşürür. HDPE'nin yoğunluğu genellikle 0,940 - 0,970 g/cm³ ve molekül ağırlığı ise 30.000 - 50.000 arasındadır.

HDPE'nin iki özel türü molekül ağırlığı 300.000 - 500.000 arasında olan yüksek molekül ağırlıklı polietilen (HMW-HDPE) ve molekül ağırlığı 3×10^6 - 6×10^6 arasında olan ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMW-HDPE)'dir. Bu polimerlerin de kimyasal ve fiziksel özellikleri HDPE'ninki ile benzerdir.

2.1.1.1. HDPE Üretimi

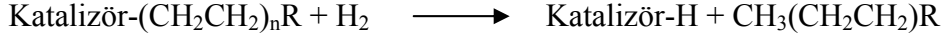
HDPE plastik endüstrisinde en geniş kullanım alanına sahiptir. HDPE yarıdan fazlası Phillips kütle polimerizasyonu ile, üçte biri Ziegler tipi katalizörler kullanılarak çözültü polimerizasyonu, diğer kısmı ise gaz fazı polimerizasyonu yöntemi ile üretilmektedir. HDPE, koordinasyon polimerizasyonu ile etilenden elde edilmektedir. Başlama adımında, etilen katalizör ile reaksiyona girer. Benzer şekilde monomer katılması ile reaksiyon ilerler. Polimerizasyon monomer transferi veya hidrojenasyon ile sona erer.



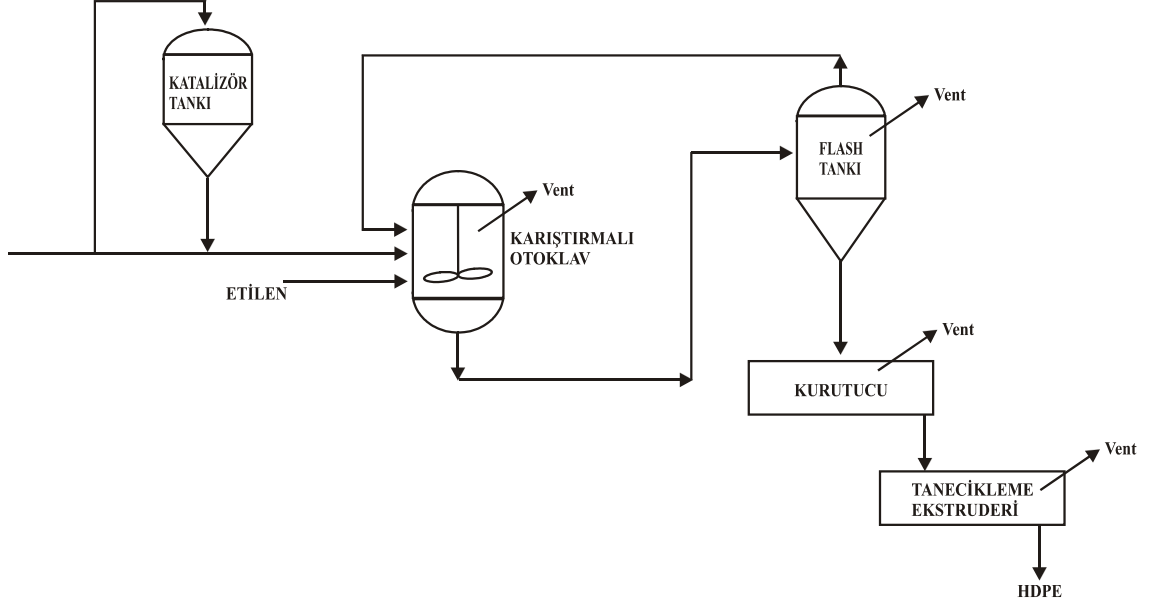
Monomer transferi ile sonlanma:



Hidrojenasyon ile sonlanma:



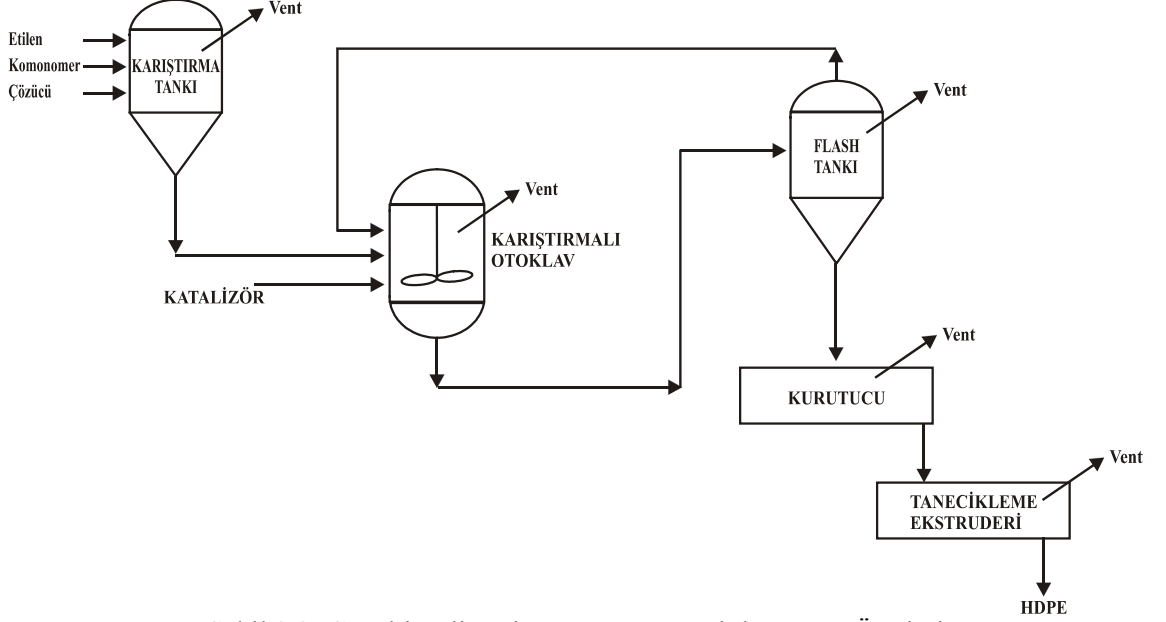
HDPE'nin Phillips kütle polimerizasyonu yöntemiyle üretimine ait proses akış şeması Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Bu proses, polimerizasyon, polimer ayırma ve ürüne tanecikli şekil verme olmak üzere başlıca üç kademededen oluşmaktadır. Silika jel üzerine asılı krom oksit katalizörü reaktöre beslemek için, çözücü olarak heksan kullanılmaktadır. Daha sonra yüksek saflıktaki etilen monomeri sürekli olarak otoklav reaktöre beslenmektedir. Karıştırma, ısıyı uzaklaştırmak, polimer moleküllerinin aglomerasyonunu önlemek ve reaktör içinde çözücü sirkülasyonunu sağlamak içindir. Reaktördeki monomer-polimer kütlesi daha sonra ani buharlaştırma (flash) tankına boşaltılmaktadır. Burada reaksiyona girmemiş monomer ile çözücü geri kazanılarak reaktöre geri beslenmektedir. Ürün polimer kurutulurken ekstruderde tanecikli hale getirilmektedir [3].



Şekil 2.1: Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle HDPE Üretimi

Çözelti polimerizasyonu yöntemiyle HDPE üretimi Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Etilen monomeri bir çözücüde çözüldükten sonra polimerizasyon reaktörüne beslenmektedir. Yüksek etkinlikteki katalizör, reaktöre ayrı olarak beslenmektedir. Polimerizasyon reaksiyonu bir kaç dakika içinde tamamlanmaktadır. Maksimum polimer dönüşümü

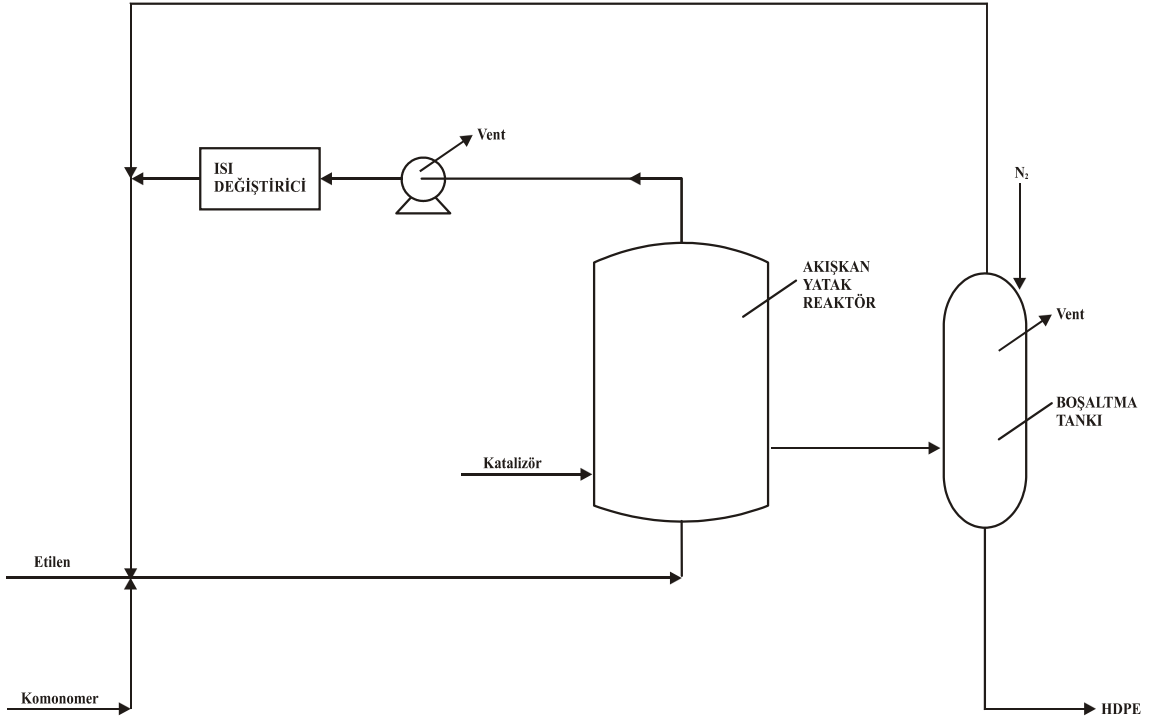
% 35 - 40'tır. Reaksiyona girmemiş etilen ve çözücü ani buharlaştırma tankında geri kazanılarak reaktöre gönderilmektedir. Ürün polietilen kurutularak ekstruderde tanecikli hale getirilmektedir.



Şekil 2.2: Çözelti Polimerizasyonu Yöntemiyle HDPE Üretimi

Çözelti polimerizasyonu yöntemiyle, kısmen daha düşük molekül ağırlıklı ürün elde edilmektedir. Bu yöntemle üretilen homojen HDPE hammadde, enjeksiyonla kalıplama ve film ekstrüzyonunda kullanılmaktadır. Bu tür HDPE hidrokarbonlarda daha kolay çözünmektedir [3].

Gaz fazı polimerizasyonu yöntemiyle HDPE üretimine ait proses akış şeması Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Son derece saf etilen monomeri ve katalizör akışkan yataklı bir reaktöre beslenmektedir. Reaksiyona girmeyen gazlar tek kademeli bir santrifüj bir kompresör kullanılarak geri kazanılmakta ve reaktöre geri beslenmeden önce bir ısı değiştiricide soğutulmaktadır. Üründen hidrokarbon atıklarını uzaklaştırmak için azot gazı kullanılmaktadır.



Şekil 2.3: Gaz Fazı Polimerizasyonu yöntemiyle HDPE Üretimi

Gaz fazı polimerizasyonu yöntemiyle, yoğunluğu $0,915 - 0,970 \text{ g/cm}^3$ aralığında değişen farklı tip polietilenler elde dilmektedir. Bu yöntemde herhangi bir çözücü uzaklaştırma ve ürüne tanecikli şekil verme kademesi olmadığından ve reaktörden çıkan toz polimer doğrudan kullanıldığından diğer üretim yöntemlerine oranla daha düşük üretim maliyetine sahiptir [3].

2.1.2. Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

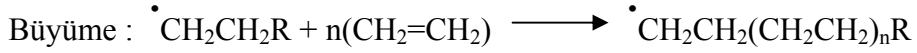
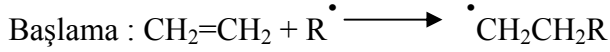
Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) dallanmış bir zincir yapısına sahiptir. LDPE'nin kristalinitesi düşüktür (% 20 - 60). Yoğunluğu $0,9 - 0,94 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Molekül ağırlığı 50.000 - 100.000 arasında değişir.

Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) daha az dallanmış yapıya sahiptir ve daha düşük sıcaklıkta daha iyi mekanik özellikler göstermektedir.

2.1.2.1 LDPE Üretimi

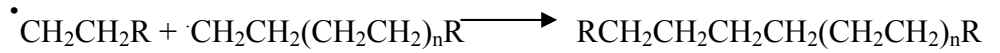
LDPE yüksek basınç kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu ve düşük basınç gaz fazı polimerizasyonu yöntemlerinden herhangi biriyle üretilmektedir. LDPE'nin çoğunun üretimi genellikle yüksek basınç yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasıyla etilen monomerinin polimerizasyonu sağlanmaktadır. Ortamda bulunan başlatıcı kendiliğinden veya dış etkilerle bozularak bir çift radikal meydana getirir. Başlatıcıdan oluşan radikal ile monomer reaksiyona girer ve radikal taşıyan bir grup meydana gelir. Başlama basamağında meydana gelen bu zincir radikali monomer moleküllerinin katılmasıyla büyür.

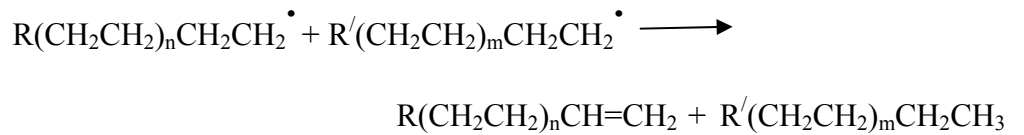


Sonlanma adımında, büyümekte olan zincir radikalinin aktifliği, sistemde bulunan bir başka moleküle aktarılmaktadır. İki radikal grubun birbirleriyle reaksiyonu ya da aktif radikali taşıyan zincir ucunun hidrojen gibi ortamdaki molekül ağırlığı düzenleyicileriyle reaksiyonu ile zincir transferi sağlanmaktadır.

Radikal birleşmesiyle sonlanma:

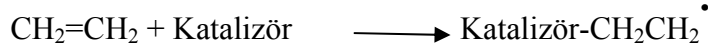


Orantısız sonlanma (Disproportion):

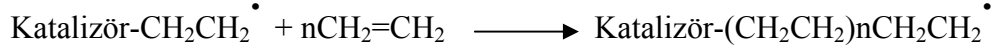


LDPE üretim prosesi, Ziegler tipi bir katalizör kullanarak da başlatılabilmektedir. Bu durumda, etilen, radikal bir grup oluşturmak üzere, katalizör aktif merkezi ile reaksiyona girer. Diğer etilen moleküllerinin etilen-katalizör radikaline katılmasıyla reaksiyon ilerler. Polimerizasyon, zincirdeki karbon-katalizör bağlarının karbon-karbon bağlarına göre daha zayıf hale gelmesi (eliminasyon) veya hidrojen gibi molekül ağırlığı düzenleyicileriyle polimer zincirinin reaksiyonu (hidrojenasyon) ile sonlandırılmaktadır.

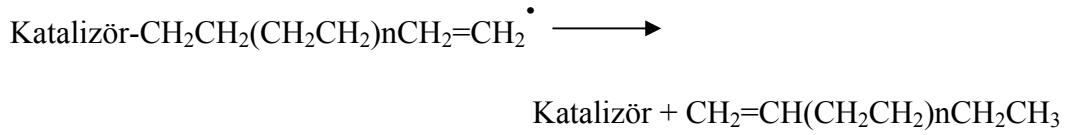
Başlama :



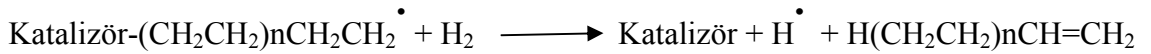
İlerleme :



Eliminasyon ile sonlanma :

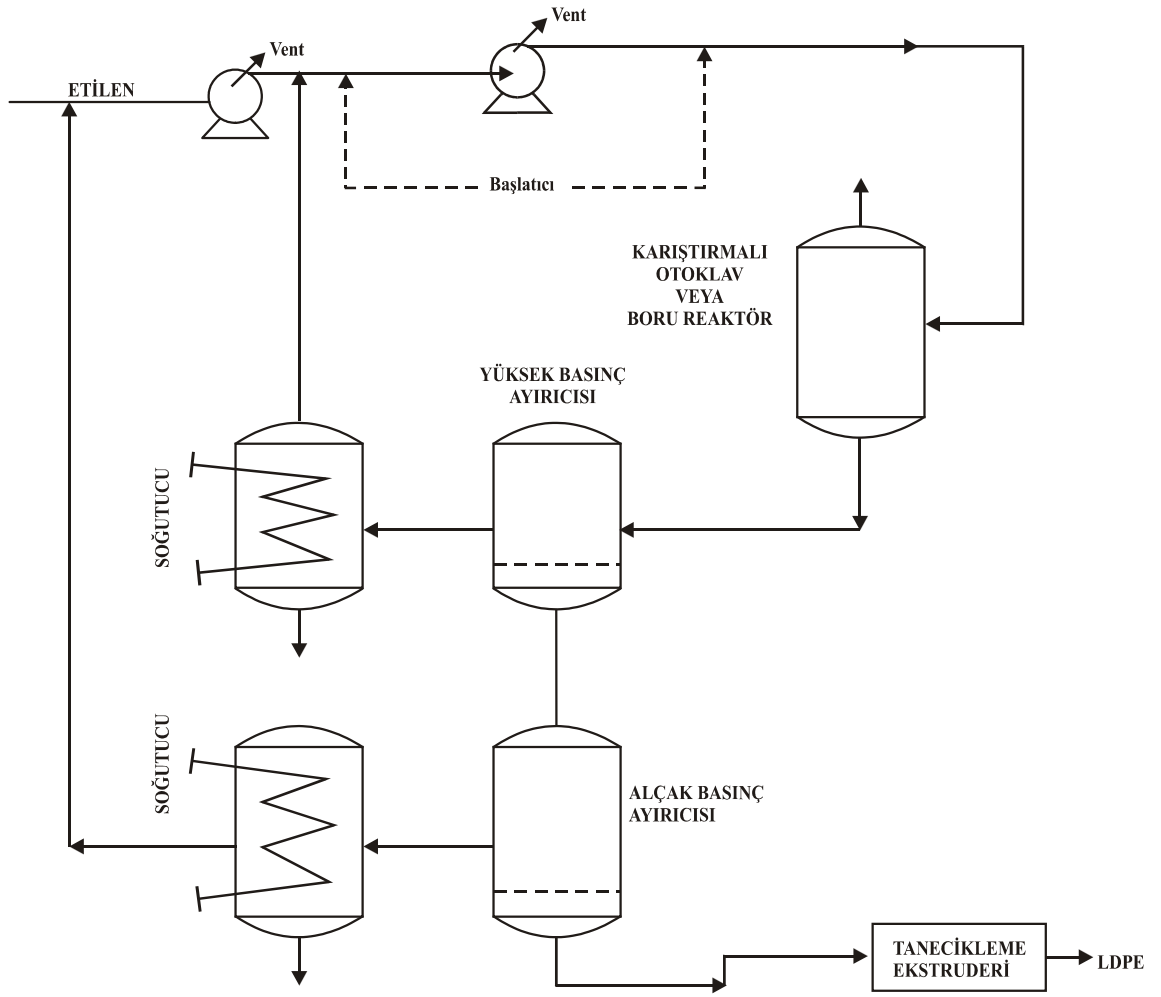


Hidrojenasyon ile sonlanma :



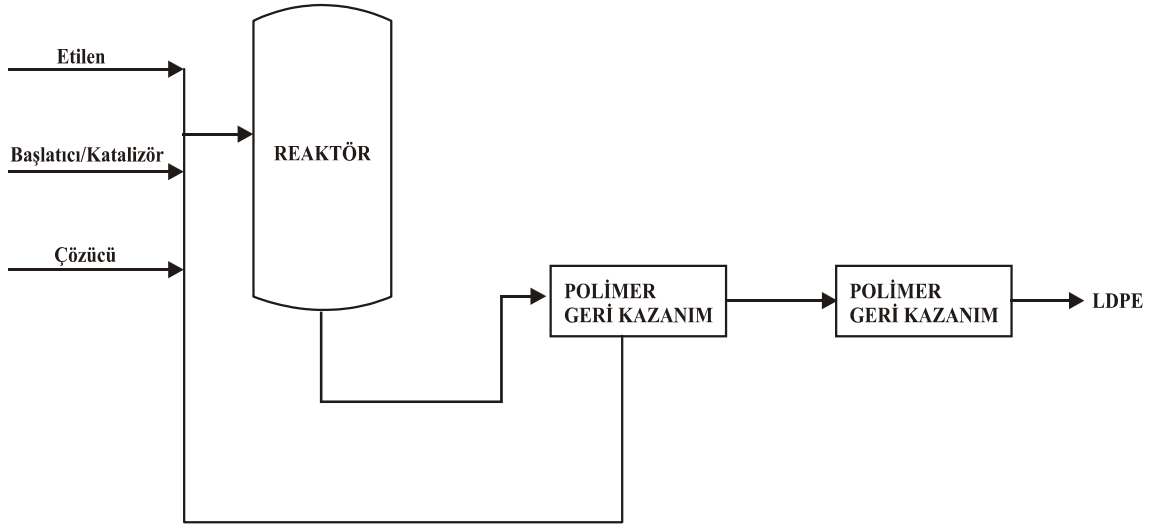
Yüksek basınç kütle polimerizasyonu yöntemiyle LDPE üretimine ait proses akış şeması Şekil 2.4'te verilmiştir. Bu yöntem, LDPE üretimi için 1933 yılından beri kullanılmaktadır. Etilen monomeri önce düşük basınç ayırıcısından gelen etilen ile karşılaşmakta, kademeli bir kompresörde sıkıştırılmakta ve orta basınçta geri kazanılmış gaz ile karıştırılmaktadır. Etilen karışımı daha sonra, istenilen basıncı elde etmek için ikinci bir kompresörde tekrar sıkıştırılmaktadır. Etilen besleme karışımı bu adımdan önce veya sonra radikal başlatıcı ile karıştırılarak polimerizasyon reaktörüne beslenmektedir.

Polimerizasyon, karıştırmalı bir otoklav veya boru tipli bir reaktörde gerçekleştirilmektedir. Polimerizasyondan sonra etilen-polietilen karışımı iki adımda ayrılmaktadır. İlk adımda reaksiyona girmemiş gazlar ayrılmakta, soğutulmakta ve etilen besleme akımına geri beslenmektedir. İkinci adımda düşük basınç ayırıcı reaksiyona girmemiş etileni tekrar ayırıp soğutarak geri beslemektedir. Reaktördeki eriyik LDPE taneciklendirme ekstruderine gönderilmekte ve burada katkılarla karıştırılarak polimere tanecikli şekil verilmektedir [3].



Şekil 2.4: Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle LDPE Üretimi

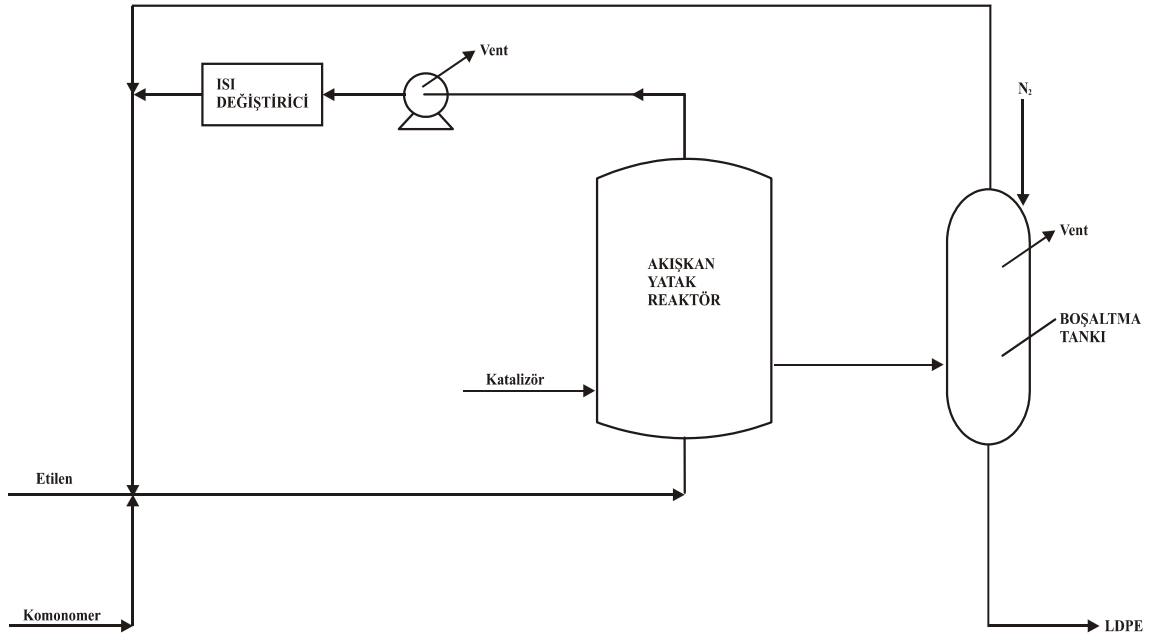
Çözelti polimerizasyonu yöntemiyle LDPE üretimine ait akış şeması Şekil 2.5'te verilmektedir. Çözelti polimerizasyonu yöntemiyle LDPE üretimi için orta basınç ve titizlikle seçilmiş katalizör veya radikal başlatıcı gerekmektedir. Bu yöntemle üretilen polietilenin yoğunluğu $0,92 - 0,96 \text{ g/cm}^3$ aralığındadır. Bu sistemde polimerizasyon reaktörüne etilen, çözücü ve başlatıcı birlikte beslenmektedir. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra istenilen dönüşüme ulaşmak için, reaksiyona girmemiş etilen ve çözücü polimerden uzaklaştırılmakta ve reaktöre geri beslenmektedir. LDPE de ekstruderde taneçikli hale getirilmektedir.



Şekil 2.5: Çözelti Polimerizasyonu Yöntemiyle LDPE Üretimi

Çözelti polimerizasyonun yüksek basınç kütle polimerizasyonuna göre başlıca üstünlüğü, ekipman maliyeti ve düşük proses basıncı nedeniyle maliyetinin düşük olmasıdır [3].

Düşük basınç gaz fazı polimerizasyonu yöntemiyle LDPE üretimine ait proses akış şeması Şekil 2.6'da verilmiştir. Bu, yöntemde etilen ve katalizör, akışkan yataklı bir reaktöre beslenmektedir. Reaksiyona girmeyen gazlar, tek kademeli bir santrifüj kompresörde sıkıştırılmakta ve ardından bir ısı değişiricide soğutulularak reaktöre geri beslenmektedir. LDPE reaktörden bir boşaltma tankına alınmaktadır. Çok düşük konsantrasyonlardaki etilen bile oldukça patlayıcı olduğundan, polimerde kalabilecek herhangi bir hidrokarbonun uzaklaştırılması için azot veya diğer inert gazlar, temizleyici olarak kullanılmaktadır [3].



Şekil 2.6: Gaz Fazı Polimerizasyonu Yöntemiyle LDPE Üretimi

2.1.3. Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (HMW-HDPE)

Molekül ağırlığı 300.000 - 500.000 arasında değişir. Ekstrüzyon ile işlenebilmektedir. Çok yüksek darbe, çekme dayanımı ve kimyasal dirence sahiptir. Boru, film ve kap üretiminde kullanılmaktadır.

2.1.4. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMW-HDPE)

Molekül ağırlığı 3×10^6 - 6×10^6 aralığında değişir. Olağanüstü mekanik ve aşınma dayanımına sahiptir. Sadece baskı ile kalıplanır. Rulman, valf, konveyör kayışı ve tekstil sanayinde kullanılır.

2.1.5. Etilen - Vinil Asetat Kopolimeri (EVA)

Vinil asetat içeriği % 10'un altında olan EVA ürünleri ambalaj malzemesi olarak kullanılır. Esnek ve oda ısısında serttir. Polietilen homopolimerine oranla daha yüksek gerilme, ışık geçirgenliği, düşük sıcaklıklara dayanım ve kaynak (daha düşük erime noktası) özellikleri göstermektedir. Yaygın olarak laminatlar, buzdolabı poşetlerinin ağız kısımları, elastomerik esnek filmler, ayakkabı tabanı, buz kalıbı, cerrahi aletler ve çuval üretiminde kullanılır.

2.1.6. Etilen - Akrilik Asit Kopolimeri (EAA)

Akrilik asit içeriği %10'a kadar olanlar EVA'ya benzer şekilde ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu kopolimerler daha geniş bir sıcaklık aralığında kaynak yapılmasına uygun olup, ek yerlerinde daha iyi dayanım, diğer malzemelere yapışma ve daha iyi gerilme altında çatlama "stress cracking" özelliği gösterirler.

2.1.7. Etilen - Metakrilik Asit Kopolimeri (EMA)

Düşük erime sıcaklığı nedeniyle kaynak ve laminatlarda yapışma özelliği gösterir. Kopma gerilme mukavemeti artırılmış ve düşük sıcaklıkta dayanıklılığı -76 °C'ye kadar dayanıklıdır.

2.1.8. Etilen - Propilen Kopolimeri (EPM)

% 60 etilen ve % 40 propilenden elde edilmektedir. -40 °C ile 150 °C sıcaklık aralığında kullanılabilir. Yoğunluğu 0,9 g/cm³'tür. Gerilim altında çatlamalara karşı etilen ve polipropilene göre daha dirençlidir. Fosfat ester akışkanlara, glikol esaslı fren yağlarına, su buharına, ozona ve hava koşullarına direnci iyidir. Yakıtlar ve petrol esaslı yağlar için uygun değildir. Kablo kaplamaları, film ve üfleme ile şekillendirilmiş şişe yapımında kullanılmaktadır.

2.1.9. Polietilenin Kullanım Alanları

Polietilen, paketlenme malzemelerinden borulara, ev araç gereçlerinden tıbbi uygulamalara kadar oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Polietilen, ambalaj sanayinde kullanılan plastiklerin yaklaşık olarak üçte ikisini oluşturmaktadır. Polietilen borular, ucuzluğu, hafifliği ve bükülebilmesi açısından, temiz su, doğal gaz ve alt yapı atık su boruları gibi oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır.

LDPE ucuz bir ürün olup genellikle film, kaplama, elektrik izolasyon maddesi ve ev eşyası yapımında kullanılmaktadır. Neme dayanıklı ürün eldesi için kaplama, ekstrüzyon ile kablo, su boruları, halat ve ağ, enjeksiyon ile kova, sepet, şişe, oyuncak ve laboratuvar eşyası yapımında kullanılır. LLDPE ise daha dayanımlı ve bunun sonucu olarak da kalınlığının azaltılabilmesinin mümkün olması, kaynaklama için daha yüksek sıcaklıklara dayanımlı olması nedeniyle LDPE yerine giderek artan oranda

kullanılmaktadır. Tipik uygulamaları arasında buzdolabı torbaları, alış veriş torbaları, çuvalların ağız kısımları, laminatlar ve esnek filmler sayılabilir [1].

HDPE, hayvansal yağ (et paketlemesi) ve aroma geçirmeme, şekil kararlılığının çok iyi olması (kutu gibi enjeksiyonla üretilmiş ürünler), ısıl dayanımının iyi olması (otoklavlarda sterilize edilen süt şişeleri) gibi özelliklerin istendiği uygulamalarda kullanılmaktadır. UHMW-HDPE ise özellikle küçük ve bükülmez poşet yapımında kullanılır [1].

2.2. POLİMERİZASYON

Polimerler çifte bağ veya fonksiyonel grup içerebilen basit moleküllerin (monomer) uygun şartlarda reaksiyona girerek birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Polimerler genel olarak doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğada bulunan nişasta, selüloz, proteinler, polisülfatlar ve diğer mineraller doğal polimer grubunda sayılabilirler. Sentetik polimerler ise ilk kez geçtiğimiz yüzyılın sonlarında keşfedilmiş ve son 60 yıl içerisinde hızlı bir şekilde türevleri artmıştır. En çok kullanılanları ise polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve polivinilklorür (PVC)'dür [4].

2.3. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

2.3.1. Zincir Polimerizasyonu

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

Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin 0,1 saniye gibi çok kısa, sürede yüksek molekül ağırlığına ($10^5 - 10^7$ gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda, çok az fakat çok

yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle polimere dönüşüm artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

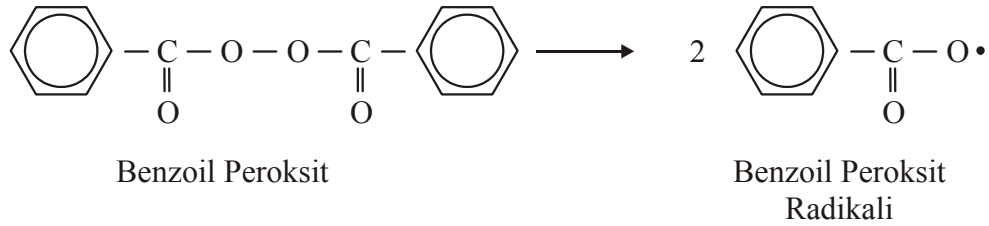
2.3.1.1. Radikal Zincir Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon başlıca üç basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar kısaca aşağıda verilmektedir.

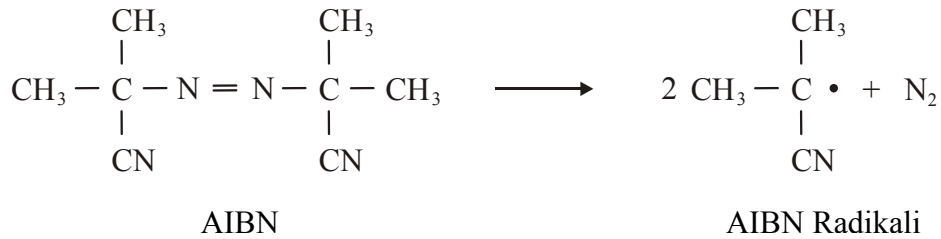
a) Başlama Basamağı:

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktive edilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonuyla (α , β , γ ışınları) sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, vb.) ve diazo bileşikler (azobisisobutironitril, trifenil azobenzen, vb.) ya da redoks başlatıcılar (alkil veya aril peroksit veya hidroperoksitler ile okside olabilen metal iyonları) kullanılır.

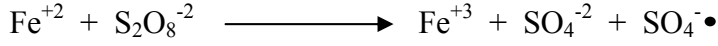
Peroksit başlatıcılara tipik bir örnek benzoil peroksittir. Bu organik peroksit, aşağıdaki reaksiyona göre kolaylıkla parçalanarak radikal oluşturur.



Alifatik azonitriller ve benzeri bileşikler ısı veya fotokimyasal yolla parçalanarak kolaylıkla radikal oluştururlar. Bu tür başlatıcılara tipik bir örnek, radikal polimerizasyonunda çok yaygın olarak kullanılan azobisisobutironitril'dir (AIBN).

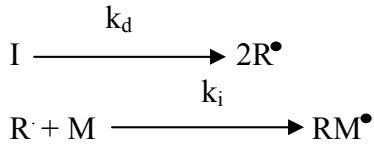


Redoks başlatıcıların en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir. Sulu ortamda polimerizasyon için kullanılan persülfat ve Fe^{+2} çifti buna tipik bir örnektir.



Kullanım sıcaklık aralığı: $40^\circ - 60^\circ\text{C}$.

Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:



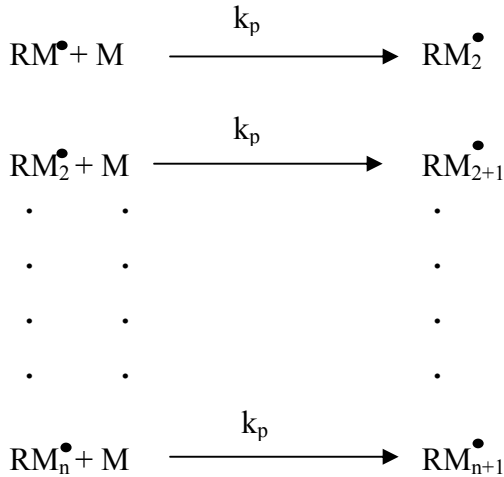
Burada, I ve R^{\bullet} : Sırasıyla başlatıcı ve radikali;

M ve RM^{\bullet} : Sırasıyla monomer ve radikali ;

k_d ve k_i : ilgili hız sabitleridir.

b) Üreme Basamağı:

Bu basamakla monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri, aşağıda genel terimlerle belirtildiği gibi, hızla büyür.

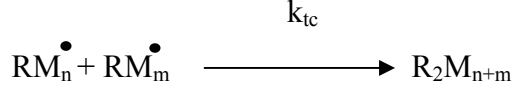


Yukarıda verilen seri reaksiyonlarda, her basamakta " k_p " eşit varsayılabilir. Birçok radikal polimerizasyonunda k_p 'nin değeri $10^2 - 10^4$ lt /mol.sn civarındadır.

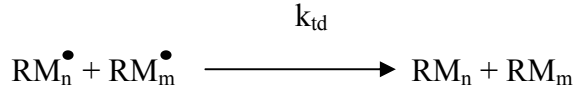
c) Sonlanma Basamağı:

Büyüyen polimer zincirinin sonlanması iki şekilde olabilir.

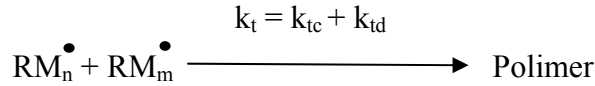
Birleşmeyle sonlanma (combination):



Orantısız sonlanma (disproportionation):



Bir radikal polimerizasyonunda, her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Örneğin polistiren hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, polimetilmetakrilat % 50 orantısız, % 42 birleşme ile sonlanır. Bu iki sonlanmanın beraberce gözleendiği örneklerde sonlanma reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir.



Sonlanma hız sabitleri k_{tc} ve k_{td} nin değerleri genellikle $10^6 - 10^8$ lt/mol.sn aralığındadır. Üreme reaksiyonlarına göre bu çok hızlı reaksiyonların, polimer zincirinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal konsantrasyonu düşük olduğundan polimer zincirinin sonlanma olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz.

Radikal polimerizasyonunda zincir reaksiyonunun temel mekanizmasının aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Çeşitli katalizörlerle başlatılan homojen polimerizasyonlarda, reaksiyon kinetiğinin ifadesi için genellikle aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$R_p = -d[M] / dt = k_p (f.k_d / k_t)^{0,5} \cdot [M] \cdot [I]^{0,5} \quad (2.1)$$

Burada, R_p Polimer oluşum hızını ; $[M]$ ve $[I]$: sırasıyla monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarını; f: başlatıcının monomer ile reaksiyona giren kesrini k_d , k_p ve k_t : sırasıyla başlama, üreme ve sonlanma hız sabitlerini; t: zamanı göstermektedir.

Denklem 2.1' deki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi. K, içinde toplanırsa ifade şu şekli alır:

Burada başlatıcı konsantrasyonunun zamanla çok fazla değişmediği varsayılırsa ([I] sabit alınıp) ifadenin integrasyonu aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln ([M]_0 / [M]) = K \cdot [I]^{0,5} \cdot t$$

Bu ifadede, $[m]_0$: Monomerin başlangıçtaki konsantrasyonudur. Dikkat edileceği gibi bu 1. dereceden bir kinetik, ifadedir. Ancak, radikal polimerizasyonunda, difüzyon etkileri ve ısı transferi gibi birçok faktörün polimerizasyon kinetiğini etkilediği ve sıfıncı dereceden ikinci dereceye kadar değişik kinetik mekanizmaların gözlenebildiği not edilmelidir.

Radikal polimerizasyonda oluşan polimerin molekül ağırlığını belirlemek için genellikle iki tanım kullanılır.

a) Kinetik zincir uzunluğu (\bar{V}_n):

Kinetik zincir uzunluğu şu şekilde tanımlanır:

$$\bar{V}_n = \frac{\text{Monomer Harcanma Hızı}}{\text{- Radikal Oluşma Hızı}}$$

Yukarıdaki kinetik ifadeler kullanılarak kinetik zincir uzunluğu şu şekilde ifade edilebilir:

$$\bar{V}_n = - (d[M] / dt) / 2k_t \cdot [I] = [k_p / 2(f \cdot k_i \cdot k_t)^{0,5}] \cdot [M] \cdot [I]^{-0,5}$$

b) Sayıca ortalama polimerizasyon derecesi (\bar{X}_n):

Sayıca ortalama polimerizasyon derecesi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Sistemde Reaksiyona Girmiş Monomerlerin Toplam Sayısı}}{\text{Sistemdeki Moleküllerin Toplam Sayısı}}$$

Eğer sonlanma orantısız sonlanma ise,

$$\bar{X}_n = \bar{V}_n$$

Birleşme şeklinde sonlanma ise,

$$\bar{X}_n = 2\bar{V}_n$$

Radikal polimerizasyonunda polimerizasyon derecesini kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamına "zincir transfer ajanı " denilen maddeler ilave edilir. Bu maddeler aktif moleküllerle aynı hızda reaksiyona girdiklerinden polimerizasyon hızını etkilemezler. Ancak, bu ajanların varlığında, en basit ifade ile bir radikale karşılık birden fazla sonlanmış polimer oluştuğu için polimerin ortalama molekül ağırlığı düşer. Başka bir ifadeyle \bar{V}_n değeri sabit kalırken, \bar{X}_n değeri azalır. Polimerizasyon sırasında aktif moleküllerin, başlatıcı, çözücü ve sonlanmış polimerle de reaksiyona girip aktifliklerini yitirebilecekleri, başka bir ifade ile bu tür zincir transfer reaksiyonlarının da gözlenebileceği unutulmamalıdır.

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir, hatta durdurulabilir. Bu maddelere "İnhibitör" denir. Özellikle monomerlerin saklanmasıda önemli olan bu maddelere iki örnek aşağıda verilmiştir.



Polimer üretimine başlanmadan önce inhibitörlerin, destilasyon, ekstraksiyon, vb. yöntemlerle ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Örneğin hidrokinon gibi inhibitörler, suda çözünmeyen monomerler için NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilebilir. Başka bir pratik yöntem de, polimerizasyonda başlatıcı konsantrasyonunu gereğinden fazla tutmaktır.

Oksijen birçok serbest radikal polimerizasyonunda radikal engelleyici (inhibitör) olarak rol alır. Bu nedenle, bu tür polimerizasyonda ortamdan O₂'nin tamamen uzaklaştırılması ya da tiyosülfat, persülfat gibi indirgeme ajanlarının kullanılması veya polimerizasyonun inert bir gaz (N₂ gibi) atmosferinde yürütülmesi gerekir.

Oksijenin radikal polimerizasyonunda etkisi ilginçtir. Çoğu kez inhibitör olarak davranan O₂ bazı polimerizasyonlarda başlatıcı olarak da kullanılmaktadır. Örneğin, kloropren gibi bazı dien monomerler oksijen ile kendi peroksitlerini oluştururlar. Bu peroksitlerin parçalanmasıyla oluşan radikallerle dien polimerizasyonu gerçekleşir.

2.3.1.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

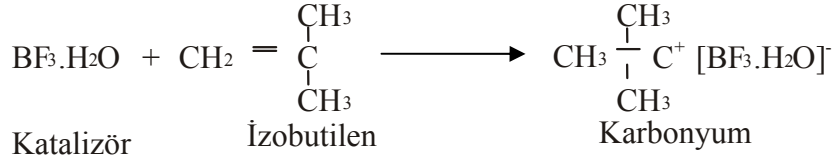
Zincir polimerizasyon serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyonlar veya katyonlar) ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği yer değiştirmiş gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinil klorür gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa (izobutilen ve türevleri, alkilvinileterler, α – metil – stiren ve türevleri gibi) yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur. Sübstitüye grup elektron çekici (vinilidin siyanür ve türevleri, nitroetilenler gibi) ise polimerizasyon anyonik mekanizma üzerinden yürür. N – vinilpirolidon ve N – vinilkarbazol, katyonik ve serbest radikal, akrilik ve metakrilik esterler akril ve nitril türevleri anyonik veya serbest radikal; etilen butadien, stiren anyonik, katyonik veya serbest radikal mekanizmaları üzerinden yürüyen yöntemlerle polimerleştirilirler.

a) İyonik Polimerizasyon:

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemler içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyona göre son derece hızlı ve spesifiktir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için -100 °C veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır.

İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Katyonik polimerizasyonda halojenli asitler (perklorik asit, vb.), Friedel-Crafts katalizörleri, (AlCl₃, BF₃, SnCl₃,

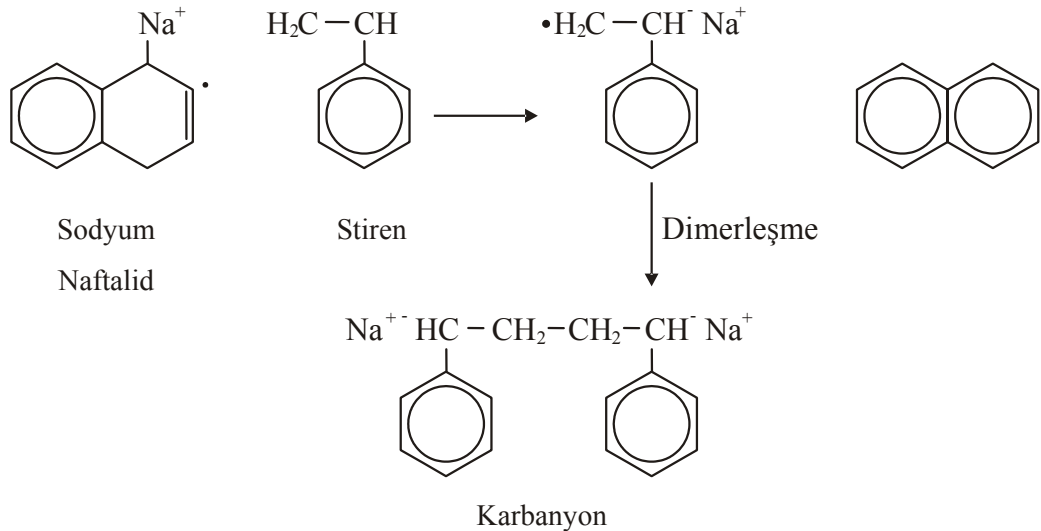
TiBr₄) ve diğer Lewis asitleri veya bunlarla birlikte alkil halojenürler kullanılır. Burada; aşağıda örneklendiği gibi, katalizör monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve bu da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar.



Anyonik polimerizasyonu başlatmak üzere bazik başlatıcılar (katalizörler) kullanılır. Bunlar genellikle metallerin alkileri (butil lityum, vb.), arilleri (sodyum naftalid, vb.), alkoksitler, hidroksilleri, siyanürleri, vb. dir. Aşağıda örneklendiği gibi, anyonik polimerizasyon da katalizörle monomerin reaksiyonu sonucu oluşan karbanyon iyonuyla başlatılır.

İyonik polimerizasyonda katalizörler polar çözücüler varlığında aktivite gösteremezler. Su, alkol, ketonlar, vb. polar çözücüler ya katalizörü bozarlar ya da kuvvetli kompleksler yaparak aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon ürünleri, sulu ortamda yürütülen süspansiyon ve emülsiyon prosesleri ile üretilemezler. Metil klorür, etilen diklorür, pentan, nitrobenzen gibi apolar çözücülerin kullanıldığı çözücü polimerizasyon prosesleri uygulanır.

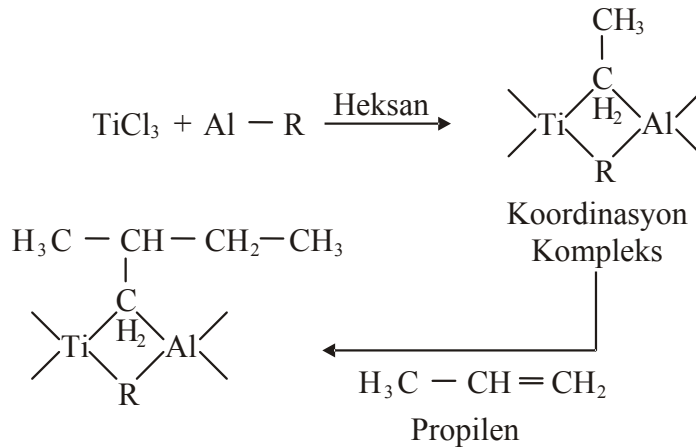
İyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyonu gibi başlama, çoğalma, sonlanma basamakları üzerinden yürür. Bazı anyonik polimerizasyonlarda sonlanma gözlenmez.



İyonik polimerizasyonun serbest polimerizasyondan farkı, yukarıda belirtildiği gibi polimerizasyon reaksiyonlarının serbest radikaller yerine karbonyum veya karbanyon iyonları üzerinden yürümesidir. Ancak, katalizörün ayrı fazda olması (heterojenite) ve çok hızlı reaksiyonlar nedeni ile, iyonik polimerizasyon mekanizmasının incelenmesi çok daha zordur ve tam olarak açıklanamamıştır.

b) Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu:

Koordinasyon kompleks polimerizasyonu Ziegler ve Natta tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu polimerizasyonlar, radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar (doğrusal zincirler, cis ve trans stereospesifik izomerler, vb.) çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir. Ziegler katalizörü kullanan propilenin polimerleştirildiği bir koordinasyon kompleks polimerizasyon prosesinin başlama basamağı aşağıda örnek olarak verilmiştir. Burada alüminyum trietil (Al-R) ve titantetra-klorür'ün etkileştirilmesi ile, heksanın varlığında koordinasyon kompleksi elde edilmektedir. Kompleks propilen monomeri hızla katılarak polimerleşme sağlanmaktadır. Ziegler ve Natta katalizörleri günümüzde izotaktik yapıların eldesinde kullanılmaktadır. Doğrusal poliolefinlerin eldesinde silika-alumina taşıyıcılarla desteklenmiş başta krom oksit olmak üzere çeşitli metal oksitler (nikel, kobalt veya vanadyum oksitler) kullanılır.



2.3.2 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki fonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. "OH", "COOH", "NH₂", vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. reaksiyonlarla, genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂, vb. gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

İki fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polikondenzasyonu ile doğrusal polimerler sentezlenir. Örneğin poliester oluşumunda bir diol olan etilenglikol yerine, gliserin gibi üç, pentaeritrol gibi dört fonksiyonel grup içeren monomerler kullanılırsa, üç boyutlu (dallanmış veya çapraz bağlı) polimerik matrisler elde edilir.

Polikondenzasyon polimerizasyonları "basamaklı polimerizasyon" olarak da anılır. Çünkü, bu tür polimerizasyonda, önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimer oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri, reaksiyon süresince aynı olasılıkla boyunu uzatarak büyür.

Polikondenzasyon reaksiyonlarının başka bir özelliği de reaksiyonların tersinir olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer yönüne kayar ve böylece ürünün molekül ağırlığı yükseltilir.

Polikondenzasyon reaksiyonları kontrollü olarak durdurulabilir. Bu amaçla soğutma yapılabilir. Ancak, tekrar ısınma durumunda reaksiyonun kaldığı yerden devam edeceği göz önünde bulundurulmalıdır. En iyi yaklaşım eşdeğerlikten sapma veya tek fonksiyonlu monomerlerin ilavesidir.

Polikondenzasyon reaksiyonlarında reaksiyonun ilerlemesi "polimerleşme oranı (P)" ile ifade edilir. Polimerleşme oranı, herhangi bir anda polimerleşmiş fonksiyonel grupların mol sayısının, ortamda bulunan fonksiyonel grupların mol sayısına oranıdır. Saf monomerde $P=0$, tüm fonksiyonel gruplar reaksiyona girmiş, polimerizasyon tamamlanmış ise $P=1$ 'dir.

Doğrusal polikondenzasyonda, sayıca ortalama polimerizasyon derecesiyle, X_n polimerleşme oranı arasında ilişki şöyledir:

$$\bar{X}_n = 1/(1 - P)$$

Doğrusal polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması şu şekilde açıklanmıştır. Örnek olarak, glikoller ile dikarboksilli asitlerin esterleşme reaksiyonu incelenebilir.

$$\begin{aligned} R_p &= -d[\text{COOH}] / dt \\ &= k \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] \end{aligned}$$

Burada, R_p : Polimerizasyon hızı; k : Hız sabitidir.

Herhangi bir anda $[\text{COOH}] = [\text{OH}]$ alınır ve bu da ile gösterilirse, yukarıdaki ifade,

$$-dc / dt = k \cdot c^3$$

şeklini alır, ki bu da üçüncü dereceden bir reaksiyonu ifade eder. Yukarıdaki polimerleşme oranı tanımından,

$$c = c_0 \cdot (1-p)$$

kullanarak bu ifade düzenlenirse,

$$[1/(1-p)^2] - 1 = 2k \cdot c_0^2 \cdot t$$

elde edilir, ki burada c_0 başlangıçtaki fonksiyonel grup sayısıdır. Eğer bu tür polikondenzasyonda katalizör kullanılırsa, reaksiyon hızı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$R_p = -dc / dt = k \cdot [A] \cdot c^2$$

Burada, [A]: Katalizör konsantrasyonudur. Dikkat edileceği gibi reaksiyon ikinci derecedendir ve reaksiyon kinetiği polimerleşme oranı tanımı kullanılarak şöyle ifade edilebilir:

$$[1/(1-p)] - 1 = k \cdot [A] \cdot c_0 \cdot t$$

2. 4. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimer reaksiyonları ısı veren (eksotermik) reaksiyonlardır. Açığa çıkan ısı, büyük ölçüde polimer üretiminde önemli sorunlara neden olur. Özellikle zincir katılma polimerizasyonunda çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıktığı için, ortam viskozitesi hızla artar. Polimerlerin de ısı iletkenlikleri düşük olduğu için, ısı transferi ve buna bağlı olarak sıcaklık kontrolü zorlaşır. Bu nedenle endüstriyel boyutta polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Her bir polimer üretimi ile ilgili reaksiyon mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı, reaksiyon hızı, viskozite artışı gibi değişkenler göz önünde bulundurulur ve uygun polimerizasyon yöntemi seçilir.

Polimerizasyon yöntemleri başlıca 4 grup altında toplanır:

1. Kütle Polimerizasyonu
2. Çözelti Polimerizasyonu
3. Süspansiyon Polimerizasyonu
4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu yönteminde, monomer ya da monomerler içerisine uygun bir katalizör veya başlatıcı ilavesi yapılarak, belirli bir sıcaklık ve basınçta polimerizasyon gerçekleşir. Ortamda herhangi bir katkı maddesi bulunmadığı için elde edilen polimer yüksek saflıktadır. Ortaya çıkan ısının ortamdan uzaklaştırılması en önemli problemdir. Bu nedenle şiddetli eksotermik reaksiyonlar olan serbest radikal katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında, bu yöntemin uygulanması esnasında çok dikkatli davranılmalıdır. Daha çok basamaklı polimerizasyon reaksiyonları ürünlerinin elde edilmesine uygun bir

yöntemdir. Bu tip polimerizasyon reaksiyonlarında polimerizasyon süresince, polimer zincir uzunluğu adım adım artar dolayısıyla ortam viskozitesi birden yükselmez, reaksiyonlarda şiddetli eksotermik olmadığına ısı transferi kolaylıkla sağlanır.

Çözelti polimerizasyonu yöntemi, kütle polimerizasyonu yönteminde karşılaşılan karıştırma ve ısı kontrolü sorununu ortadan kaldırmaktadır. Bu yöntemde monomer, reaksiyon sıcaklığını kontrol eden inert bir çözücü tarafından seyreltilmektedir. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşmekte, karıştırma kolaylaşmakta ve etkin bir ısı transferi sağlanmaktadır. Ortama katılan çözücü, zincir transfer vasıtası olarak etki yaparak polimerin molekül ağırlığını düşürebilir. Bu etki, polimerin molekül ağırlığını kontrol etmek amacıyla olumlu yönde kullanılabilir. Ancak, yüksek molekül ağırlıklı polimerin eldesinde problem teşkil eder. Bu durumda çözücü olarak zincir transfer sabiti küçük olan maddeler kullanılmalıdır.

Süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemleri de diğer iki yöntemde karşılaşılan zorlukları ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir. Süspansiyon polimerizasyonunda, monomer, uygun bir ortamda genellikle de su içerisinde süspansiyon hale getirilir. Başlatıcı monomer damlacıkları içerisinde çözülmüştür. Aslında uygun ortamda yürütülen kütle polimerizasyonu da denebilir. Bu yöntemde, karıştırma ve ısı kontrolü daha kolay sağlanmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda ise taşıyıcı olarak yine su rol oynamaktadır. Ortama ilave edilen emülgatörün oluşturduğu misel olarak adlandırılan küçük kolloidal tanecikler içerisinde polimerizasyon yürümektedir. Reaksiyon ısısının uzaklaştırılması ve üründe atık çözücü kalması gibi sorunlar bu yöntemde söz konusu değildir[5].

2.5. KOPOLİMERİZASYON

İki veya daha fazla sayıda monomerin reaksiyona girmesiyle oluşan polimerlere “Kopolimer” denir. Bu tür reaksiyonlara da “Kopolimerizasyon” adı verilir. İki monomer cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok sayıda değişik

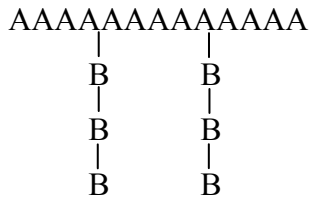
özellikte kopolimerler hazırlanabilir. Kopolimerler monomer birimlerini zincir üzerinde sıralanış özelliklerine göre; ardarda, rastgele, blok ve graft kopolimerler olarak adlandırılırlar.

-ABABABABA-	Ardarda kopolimer
-AABABBAAABBBA-	Rastgele kopolimer
-AABB-BBAA-AABB-	Blok kopolimer
-AAA-AAA-AAA-	Graft kopolimer
$\begin{array}{ccc} & & \\ B & B & B \\ & & \\ B & B & B \end{array}$	

Blok ve graft kopolimerlerin teknolojik özellikleri, her iki homopolimerin veya rastgele kopolimerin özelliklerinde oldukça farklı olabileceği için bu tür kopolimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir. Bu amaçla yapılan kopolimerlerde homopolimer veya başka maddelerin bulunması istenir [6].

2.5.1. Graft Kopolimerlerin Sentezi

Graft kopolimerler, bir polimer ana zincirinin belirli yerlerinde aktif merkezlere monomerlerin katılarak yeni zincirler meydana getirilmesi ile elde edilirler. Basit gösterilişi aşağıdaki gibidir. Graft polimerlerin hazırlanmasından yararlanılarak tabii veya yapay polimerlerin yapısı istenilen özelliklere göre değiştirilebilir.



A ve B farklı iki monomerden oluşmuş polimerlerdir.

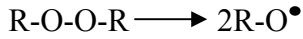
Graft kopolimerlerin eldesinde kullanılan yöntemleri 3 ana grup altında toplayabiliriz. İlk yöntemde, bir polimer zinciri üzerinde oluşturulan aktif merkez üzerine, monomerin katılması şeklinde polimerizasyon ilerler [7].

İskelette oluşturulan merkezler, serbest radikal, anyonik, katyonik ya da Ziegler Natta tiplerinden biri olabilir. Ancak en yaygın olarak kullanılan serbest radikaller üzerinden yürüyen proseslerdir.

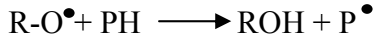
Graft kopolimerizasyonunun serbest radikaller üzerinden yürüyen reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.

a) Başlama adımı;

Serbest radikal katılma graft kopolimerizasyonu reaksiyonları peroksit tipli başlatıcının parçalanmasıyla meydana gelen radikallerle başlar.

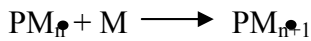
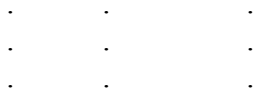
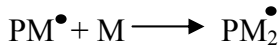
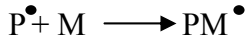


Oluşan radikal ortamda bulunan polimerin C-H bağından hidrojeni kopartarak polimer üzerinde aktif merkez meydana getirir.



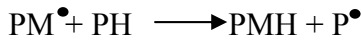
b) Büyüme Adımı;

Oluşan P^{\bullet} radikalinin bulunduğu ortama monomerin ilave edilmesiyle yan zincirler oluşmaya başlar.

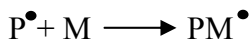


c) Zincir Transfer Adımı;

PM^{\bullet} radikali polimer molekülüyle reaksiyona girerek tek monomer ünitesi içeren graft ürünü oluşmaktadır.

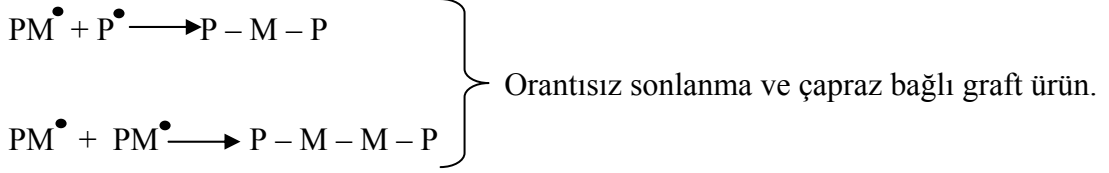


Oluşan yeni P^{\bullet} radikali tekrar monomerle reaksiyona girer.



d) Sonlanma Adımı;

$P^\bullet + P^\bullet \longrightarrow P - P$ Orantısız (disproportionation) sonlanma ve çapraz bağlı polimer.



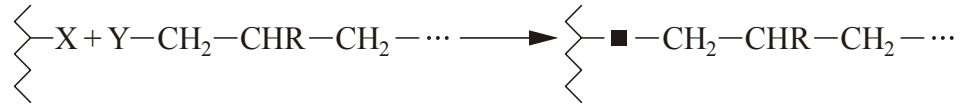
60 yıldan daha fazla süredir serbest radikal graft kopolimerizasyonu üzerinde yürütülen çalışmalarda çok fazla sayıda monomerin aşılanaabileceği görülmüştür. Ancak son yıllarda vinil monomerlerinin özellikle maleik anhidrit, vinil silanlar, metakrilatlar ve akrilatların poliolefinlerle graft kopolimerleri büyük ilgi uyandırmış ve bunların üzerindeki çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

Bu monomerlerin poliolefinlerle graft kopolimerleri çözelti veya eriyik halde çoğunlukla peroksit tipli başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Aşılama reaksiyonlarında kullanılan başlatıcılar arasında benzoil peroksit, tersiyer peroksitler (di-terciyer butil peroksit), di-künil peroksit ve AIBN en çok kullanılanlar arasındadır. Ancak benzoil peroksit en çok tercih edilenidir. Düşük sıcaklıklarda dahi rahatlıkla parçalanarak radikaller oluşturur ve düşük sıcaklıklarda reaksiyon imkanı sağlar.

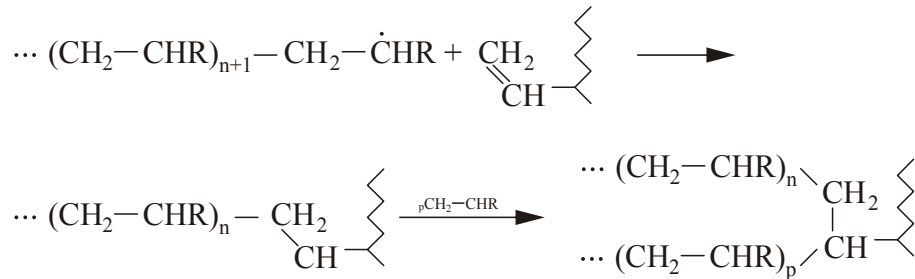
Terisyer peroksit tipli başlatıcılar daha yüksek sıcaklıklarda parçalanarak radikal oluşturmalarına rağmen polimer zincirinden hidrojen koparma etkinlikleri daha fazladır. AIBN graft reaksiyonları için çok kullanılan bir başlatıcı tipi değildir. AIBN'nin parçalanmasıyla oluşan siyano alkil radikalinin polimer zincirinden hidrojen koparma etkinliği çok düşüktür ve bu nedenle AIBN kullanıldığında monomerin homopolimerizasyonu graft reaksiyonundan daha baskındır [8].

İkinci yöntemde, aşağıdaki şekilde X ile gösterilen reaktif gruplar, bir polimer zinciri üzerinde rastgele dağılmıştır ve bu gruplar, başka bir molekülün zincir sonunda içerdiği Y reaktif grupları ile reaksiyona girer.



Zincir sonunda bir reaktif merkez taşıyan bir polimer molekülü ile zincirinde rasgele dağılmış fonksiyonel gruplar bulunduran bir başka polimerin reaksiyonu ile graft reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu tip reaksiyonların, reaksiyon ortamının homojenliğinin sağlanması amacıyla, her iki başlangıç maddesi için ortak olan bir çözücü içerisinde gerçekleştirilmesi daha uygundur. İskelet zincir ve aşılınmış zincirler ayrı ayrı oluşturulup, ayrı ayrı karakterize edilebildiğinden, bu metodun avantajı oluşan graft kopolimerlerin yapısal karakterlerinin belirlenebilmesidir. Her ikisinin molekül ağırlığını ve graft kopolimerin genel kompozisyonunu bildiğimiz taktirde bir zincir üzerindeki graftların sayısını ve zincir üzerindeki ardışık iki graft molekülü arasındaki mesafeyi değerlendirebiliriz [7].

Üçüncü ve son yöntemde ise, büyümekte olan bir polimer zinciri doymamış bir grup içeren diğer bir polimer zinciri veya makromer ile birleşir.



Bu yöntemde, bir monomerin polimerizasyonu doymamış yan gruplar taşıyan bir polimerin varlığında gerçekleştiğinden, büyüyen zincir iki veya daha fazla sayıda iskelete ait doymamış grupta birleşebilir ve çapraz bağlı bir ürün oluşabilir [7].

2.5.2. Polietilenin Maleik Anhidrit İle Graft Reaksiyonları

Polietilen, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle günümüzde pek çok alanda kullanılan bir poliolefindir [9].

Polietilen, düşük maliyeti, neme karşı yüksek bariyer özellikleri, iyi optik özellikleri ve kolay işlenebilmesi nedeniyle çok yaygın bir kullanıma sahiptir. Ancak sahip olduğu bu

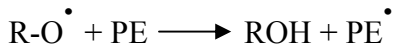
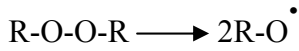
avantajlarının yanında yüksek oksijen geçirme oranı, düşük yağ direnci ve diğer malzemelere düşük yapışma özellikleri gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajları nedeniyle özellikle LLDPE ve LDPE tek başlarına kullanılamamaktadır. Bunun için polietilenden graft kopolimerler hazırlanarak bu dezavantajları giderilebilmektedir [10].

Polietilen üzerinde polar grup içermediğinden dolayı zor reaksiyona girmektedir ve asıl önemli olan polietilen ana zincirinin üzerine polar grupların yerleştirilmesidir. Bu da aşılama reaksiyonları ile sağlanabilmektedir [9].

Maleik anhidrit düşük maliyeti ve anhidrit grubunun yüksek aktivitesinden dolayı en sık kullanılan monomerdur [11].

Polietilenin maleik anhidritle graft reaksiyonları serbest radikaller üzerinden yürür ve çözültide, eriyik halde ve asılı film olmak üzere üç şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir [12].

a) Başlama Adımı;



b) Büyüme Adımı;

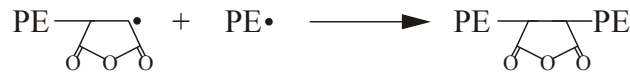
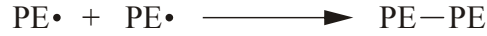


c) Zincir Transfer Adımı;



d) Sonlanma Adımı;

Sonlanma, serbest radikallerle birkaç şekilde olabilir.



Polietilenin maleik anhidrit ile graft reaksiyonları üzerine çalışmalara Gabara ve Porejko tarafından 1967 yılında başlanmıştır. Bu araştırmacılar film olarak hazırladıkları polietileni, asetik anhidrit içerisinde çözülmüş maleik anhidrit ve başlatıcı içeren çözeltiliye daldırmışlar ve reaksiyon süresince sıcaklığı sabit tutarak reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlar sonunda ise graft ürünlerdeki maleik anhidrit miktarını filmin ağırlığındaki değişiminden hesaplamışlar ve graft ürünlerdeki ağırlık değişiminin % 130'a kadar çıkabileceğini gözlemlemişlerdir [13].

Gabara ve diğerlerinin başka çalışmasında, film formundaki polietilen başlatıcı varlığında maleik anhidrit çözeltisine daldırılarak oksijen ve azot atmosferinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonunda film ağırlıklarındaki değişimden graft miktarları hesaplanmış ve fazla bir fark olmamasına rağmen oksijen ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarda daha yüksek graft miktarları bulunmuştur [14].

Aynı araştırmacılar başka bir araştırmalarında ise üstte sözü edilen aynı reaksiyon şartlarında ancak farklı iki başlatıcı kullanarak reaksiyonlar gerçekleştirmişler ve graft miktarlarını karşılaştırmışlardır. Başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanıldığında, AIBN kullanılan reaksiyonlara oranla daha yüksek graft miktarları bulunmuştur. Her iki başlatıcı tipi ile aynı graft miktarlarını elde etmek için AIBN'nin benzoil peroksit göre daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılması gerektiğini tespit etmişlerdir [15].

Bu çalışmaların ardından Gabara ve arkadaşları film formu yerine çözelti polimerizasyonu yöntemi ile polietilenin maleik anhidrit ile graft ürünü üzerine çalışmışlar ve başlatıcı ile polietilen miktarının reaksiyonlara etkisi incelemişlerdir. Reaksiyonlar sonunda yüksek polietilen ve başlatıcı konsantrasyonları kullanılması durumunda viskozite artışı meydana geldiği ve jelleşme olduğu görülmüştür. Ayrıca başlatıcı ve polietilen miktarının arttırılmasıyla daha yüksek dönüşümler elde edildiğini tespit etmişlerdir [16].

Bu ilk çalışmaların ardından, polietilenin maleik anhidrit ile graft reaksiyonları üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Sipos, McCarty ve Russell yaptıkları bir çalışma ile graft reaksiyonun kinetiği üzerine eğilmişlerdir. Bu çalışmalarında Sipos ve diğerleri farklı hidrokarbon bileşikleri kullanarak reaksiyonlar gerçekleştirmişler ve graft reaksiyonlarının kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmalarında hidrokarbon olarak eicosane, squalane ve polietilen kullanan araştırmacılar squalane ile gerçekleştirilen reaksiyonlar neticesinde yapılan hesaplamalar ile graft reaksiyonu için aktivasyon enerjisini 112 kJ/mol olarak bulmuşlardır [17].

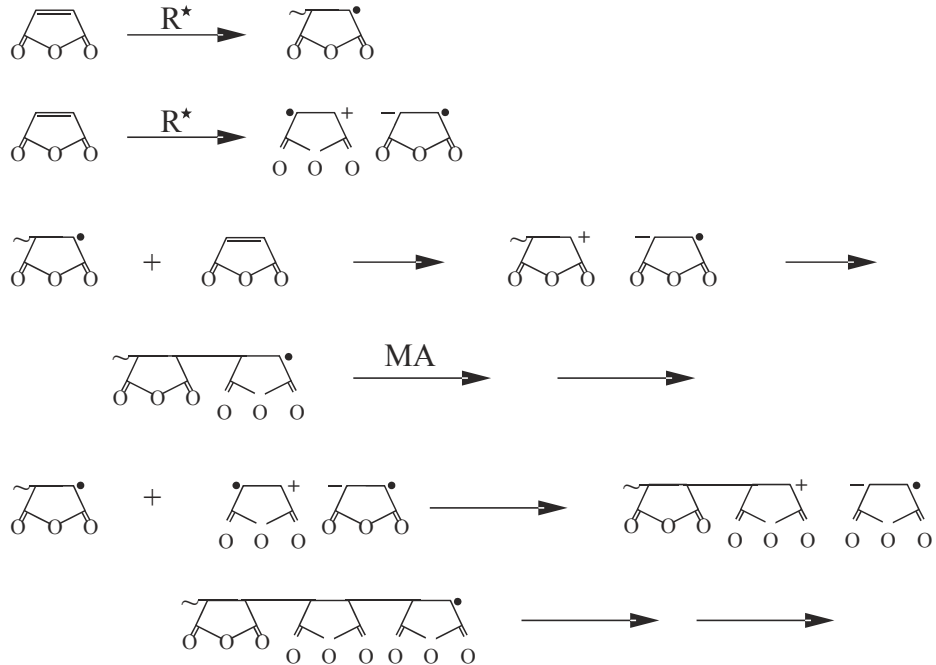
Farklı bir çalışmada Lu ve Chung tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar polietilen ve maleik anhidrit ile benzende 75 °C'de 3 saat süreyle polimer/çözücü oranını 1/10 olarak sabit tutarak farklı başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında reaksiyonlar gerçekleştirmişler ve graft ürünlerin molekül ağırlıklarının nasıl değiştiği ile çapraz bağlanma olup olmadığını incelemişlerdir. LDPE ile reaksiyonlarda 0,2 (% w) benzoil peroksit ve 0,4 (% w) MA kullanıldığında molekül ağırlığında artış gözlenmiştir. Ancak 0,5 (% w) benzoil peroksit ve 1,1 (%w) MA kullanıldığında ise çapraz bağlanma olduğu görülmüştür. Aynı araştırmacıların LLDPE ile yaptıkları reaksiyonlarda 0,2 (% w) benzoil peroksit ve 0,3 (% w) MA kullanıldığında molekül ağırlığında artış gözlenmiştir. Ancak 0,5 (% w) benzoil peroksit ve 0,8 (% w) MA kullanıldığında ise çapraz bağlanma olduğu görülmüştür [11].

Wang ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada ise polietilenin maleik anhidritle graft reaksiyonları mikrodalga fırında IR ışınına maruz tutularak gerçekleştirilmiştir. LDPE/ksilen=1/10 olarak sabit tutularak farklı benzoil peroksit ve maleik anhidrit konsantrasyonlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve reaksiyon şartları belirlenmiştir.

Ksilen/LDPE/MA/BPO= 10/1/1/0.07 olarak belirlenmiştir. Ayrıca graft ürünleri DSC eğrileri çekilerek erime noktalarına bakılmış ve graft ürünlerin erime noktalarının polietilenden daha düşük olduğu görülmüştür [9].

Russell farklı bir çalışmada ise benzoil peroksit başlatıcılığında polietilen ve maleik anhidrit graft reaksiyonları gerçekleştirmiş ve maleik anhidrit konsantrasyonunun artması ile graft ürünlerdeki dönüşüm oranlarının nasıl değiştiğini incelemiştir. Çalışmaları sonucunda artan maleik anhidrit konsantrasyonu ile graft ürünlerdeki dönüşüm oranının belirli bir değere kadar arttığı sonrasında ise azalmaya başladığı görülmüştür. Russell 0,5 M maleik anhidrit konsantrasyonu için maksimum dönüşüm olduğunu ve maleik anhidrit konsantrasyonu 1 M'a yaklaştıkça maleik anhidritin homopolimerizasyon eğiliminin arttığını ve poli(maleik anhidrit) zincirlerinin oluştuğunu tespit etmiştir [18].

Maleik anhidritin homopolimerizasyon reaksiyonu aşağıdaki mekanizma üzerinden yürüdüğü öngörülmektedir [19].



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME VE KİMYASAL MADDELER

Bu tez çalışmasında PE olarak SABIC ürünü lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ($d = 0,918 \text{ g/cm}^3$, Melt Index = 1,0 g/dk.) kullanılmıştır. Çözücü olarak Ksilen (Merck ürünü, Analiz için, Kaynama Nok.= 138 °C), monomer olarak Maleik Anhidrit (MA) (B.D.H ürünü, Sentez için, Erime Nok.=60 °C, Kaynama Nok.=197 °C), başlatıcı olarak Benzoil Peroksit (BPO) (Merck ürünü, Analiz için) ve graft ürünü çöktürmek için de teknik aseton kullanılmıştır.

Analiz çözeltilerinin hazırlanmasında HCl (Merck ürünü, %36'lık), KOH (Carlo Erba ürünü, Analiz için) ve teknik etanol ile teknik izopropil alkol kullanılmıştır. İndikatör olarak fonolftalein (Merck ürünü, Analiz için) kullanılmıştır. Çözünürlük testi için de Dekalin (Merck ürünü) kullanılmıştır.

3.2. CİHAZLAR

3.2.1. FTIR

Graft ürünlerin FTIR analizi için Digilab FTS 3000 MX marka cihaz kullanılmıştır.

3.2.2. DSC

Graft ürünlerin ısıl analizleri için SETARAM DSC 131 marka cihaz kullanılmıştır.

3.2.3. Vakum Etüvü

Graft ürünlerin kurutulması için W-C. Heraeus GMBH HANAV marka vakum etüvü kullanılmıştır.

3.2.4. Gaz Kromatografisi

Maleik anhidritin saflığına HP-6890 model gaz kromatografisi cihazında bakılmıştır.

3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.3.1. Polietilenin Maleik Anhidritle Graft Kopolimerizasyonu

Polietilenin maleik anhidritle graft kopolimerizasyon reaksiyonları, 5 boyunlu, 1 L'lik cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün boyunlarından birine geri soğutucu, birine gaz girişi, bir diğerine ise mekanik karıştırıcı bağlanmıştır. Boyunlardan birinden de hammadde ilavesi yapılmıştır. Isıtma ise kontak termometre yardımıyla sıcaklığı ayarlanabilen gliserin banyosu ile sağlanmıştır. Reaksiyon süresince sisteme saf azot gazı gönderilerek inert atmosfer temin edilmiştir.

Bu reaksiyonlarda önce ksilen reaktöre yüklenerek ısıtılmış ardından üzerine polietilen ilave edilerek, polietilenin çözünmesi sağlanmıştır. Polietilen tamamen çözünüp homojen bir ortam elde edildikten sonra sisteme önce monomer olarak maleik anhidrit ardından da başlatıcı olarak benzoil peroksit ilave edilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda elde edilen graft ürünü aseton ile çöktürülüp süzülerek ayrılmıştır. Ayrılan ürünler birkaç kez aseton ile yıkanarak homopolimer uzaklaştırılması sağlanmış ve takiben 50°C'de vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur.

3.3.2. Graft Üründeki Maleik Anhidrit Yüzdesi (% MA) Tayini

Reaksiyonlar sonucunda elde edilen graft ürünlerdeki % MA miktarının tayini için 0,5 g örnek 50 ml ksilen içerisinde 1 saat ısıtılarak graft ürününün çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra sıcak çözelti fenolftalein indikatörlüğünde renk pembeye dönüncüye dek 0,05 N KOH-etanol çözeltisi ile titre edilmiştir. Renk dönümünden sonra çözeltinin bir miktar fazlası ilave edilerek 0,05 N HCl-izopropil alkol çözeltisiyle geri titrasyon yapılarak sarfiyatlar okunmuştur [20].

Ürünlerdeki % MA miktarı aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [21-22].

$$\text{Asit İndisi (mg KOH/g)} = \frac{\text{ml KOH} \times \text{N KOH} \times 56,11}{\text{gPolimer}} \quad (3.1)$$

$$\text{MA (\%)} = \frac{\text{Asit İndisi} \times 98}{2 \times 561} \quad (3.2)$$

4. BULGULAR

4.1. MONOMER BAŞLANGIÇ KONSANTRASYONUNUN % MA DEĞERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Monomer miktarının graft üründeki % MA miktarı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, sırasıyla 0,02 M, 0,1 M, 0,4 M ve 1 M monomer konsantrasyonları kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Deneme 1 : Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE'nin içerisine 0,02M (0,392 g) maleik anhidrit ve da 0,5 g (0,25 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek 120 °C'de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 2: Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE'nin içerisine 0,1M (1,96 g) maleik anhidrit ve 0,5 g (0,25 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek 120 °C'de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 3: Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE'nin içerisine 0,4 M (8 g) maleik anhidrit ve 0,5 g (0,25 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek 120 °C'de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 4: Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE'nin içerisine 1 M (19,6 g) maleik anhidrit ve 0,5 g (0,25 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek 120 °C'de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

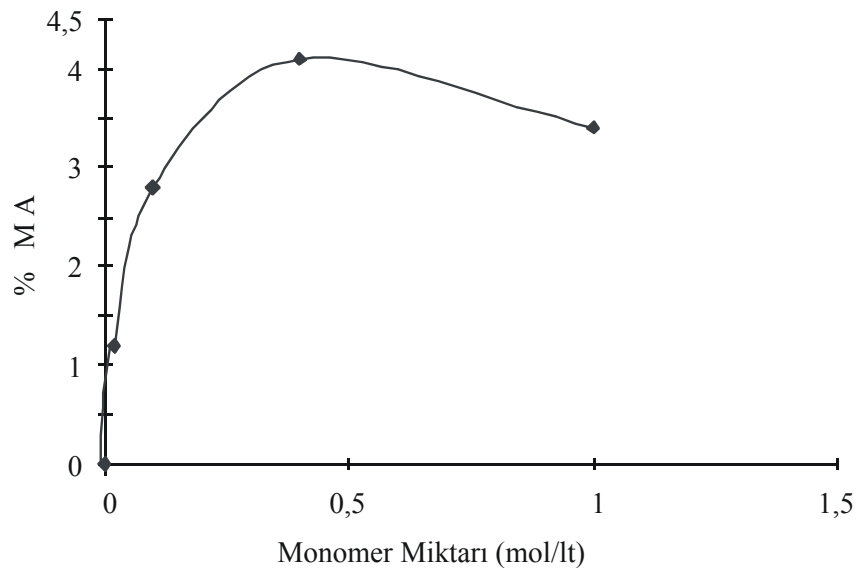
Deneme 1-4'teki reaksiyonlar sonucu elde edilen sıcak reaksiyon karışımları 800 ml aseton içerisinde alınarak graft ürünler çöktürülmüştür. Süzülerek ayrılan ürünler bir kaç kez asetonla yıkanmış ve kuruması için 50 °C'de 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutulmuştur.

Tablo 4.1'de farklı monomer konsantrasyonları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen ürünlerin Aİ ve % MA değerleri verilmiştir.

Tablo 4.1 : Farklı Monomer Konsantrasyonları İle Gerçekleştirilen Reaksiyonlarla Elde Edilen Graft Ürünlerdeki Aİ ve % MA Değerleri

Deneme No	Ksilen (ml)	Polietilen (g)	Benzoil Peroksit (g)	Maleik Anhidrit (M)	Aİ (mgKOH/g)	% MA (w %)
1	200	20	0,5	0,02	14,02	1,2
2	200	20	0,5	0,1	32,54	2,8
3	200	20	0,5	0,4	47,11	4,1
4	200	20	0,5	1,0	38,93	3,4

Sekil 4.1'de farklı monomer konsantrasyonları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen graft ürünlerdeki % MA değerindeki değişim gösterilmektedir.



Şekil 4.1: % MA Değerinin Monomer Başlangıç Konsantrasyonu İle Değişimi

Şekil 4.1’de görüleceği üzere maleik anhidrit başlangıç konsantrasyonunun artışı ile ürün polimerde % bağlı maleik anhidrit oranının arttığı görülmektedir. Bu artış, Deneme 1-4 şartlarında 120°C ve sabit başlatıcı konsantrasyonunda yaklaşık olarak 0,5 mol/lit maleik anhidrit konsantrasyonuna kadar artmakta daha yüksek konsantrasyonlarda hafif bir azalma olduğu görülmektedir.

4.2 BAŞLATICI MİKTARININ % MA DEĞERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Başlatıcı miktarının graft üründeki % MA değeri üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla Deneme 5-10’da başlatıcı miktarları 0; 0,25; 0,5; 1,5; 2 ve 2,5 g / 100 g çözelti olacak şekilde kullanılarak bir seri reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 5 : Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE’nin içerisinde önce 0,4 M (8 g) maleik anhidrit ilave edilerek başlatıcısız (0 g / 100 g çözelti) , 120 °C’de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 6 : Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE’nin içerisinde önce 0,4 M (8 g) maleik anhidrit ve ardından 0,5 g (0,25 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek 120 °C’de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 7 : Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE’nin içerisinde önce 0,4 M (8 g) maleik anhidrit ve 1 g (0,5 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek 120°C’de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 8 : Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE’nin içerisinde önce 0,4 M (8 g) maleik anhidrit ve 3 g (1,5 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek 120 °C’de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 9 : Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE'nin içerisinde önce 0,4 M (8 g) maleik anhidrit ve hemen ardından da 4 g (2 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon başladıktan 10 dakika sonra reaksiyon karışımı karıştırıcının üzerinde toplanmış ve 60 ml ksilen daha ilave edilerek çözünmesi sağlanmıştır. Bu reaksiyon toplam 260 ml ksilen ile 120 °C'de 2 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneme 10: Bu denemede 20 g PE, ısıtılmış 200 ml ksilen içerisinde alınarak çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünüp homojen hale gelen PE'nin içerisinde önce 0,4 M (8 g) maleik anhidrit ve hemen ardından 5 g (2,5 g / 100 g çözelti) benzoil peroksit ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon başladıktan 10 dakika sonra reaksiyon karışımı karıştırıcının üzerinde toplanmış ve reaksiyon sonlandırılmıştır. 120 °C'de 10 dakika süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

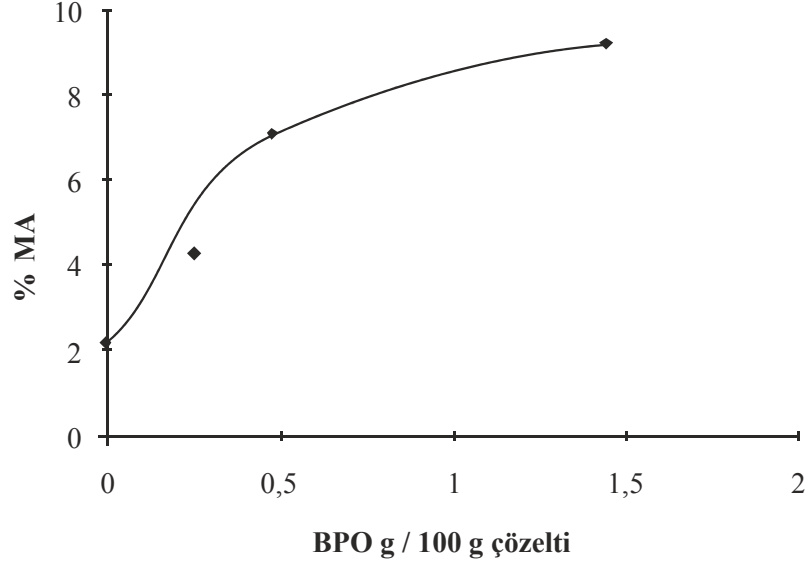
Deneme 5-10'da elde edilen sıcak reaksiyon karışımları 800 ml aseton içerisinde alınarak graft ürünler çöktürülmüştür. Süzülerek ayrılan ürünler bir kaç kez asetonla yıkanmış ve kuruması için 50°C'de 24 saat süreyle vakum etüvünde bekletilmiştir.

Tablo 4.2'de farklı başlatıcı miktarları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen graft ürünlerdeki Aİ ve % MA değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2 : Farklı Başlatıcı Miktarları İle Gerçekleştirilen Reaksiyonlarla Elde Edilen Graft Ürünlerdeki Aİ ve % MA Değerleri

Deneme No	Ksilen (ml)	Polietilen (g)	Maleik Anhidrit (M)	Benzoil Peroksit (g/100 g çözelti)	Aİ (mgKOH/g)	% MA (% w)
5	200	20	0,4	0,00	25,25	2,2
6	200	20	0,4	0,25	47,11	4,1
7	200	20	0,4	0,50	81,92	7,2
8	200	20	0,4	1,50	104,36	9,1
9	260	20	0,4	2,00	146,45	12,8
10	200	20	0,4	2,50	128,00	11,2

Şekil 4.2’de farklı başlatıcı miktarları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen graft ürünlerdeki % MA değerinin değişimi verilmiştir.



Şekil 4.2 : % MA Değerinin Farklı Başlatıcı Miktarları ile Değişimi

Deneme 5-10’da farklı başlatıcı miktarları ile çalışılarak, başlatıcı konsantrasyonunun ürünlerdeki graft % üzerine etkisi incelenmiştir.

Deneme 5’te hiç başlatıcı kullanılmadan reaksiyonun ne kadar ilerleyeceği gözlemlenmiştir. Başlatıcı kullanılmamasına rağmen 120 °C’de 2 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonda % 2,2 MA graft yüzdesine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Deneme 6, 7 ve 8’de artan oranlarda başlatıcı kullanılarak yapılan reaksiyonlarda, başlatıcı miktarının artmasıyla % bağlı maleik anhidrit oranının 1,5 g / 100 g çözelti başlatıcı oranı için % 9,1’e kadar arttığı gözlemlenmiştir.

Deneme 9 ve 10’da başlatıcı konsantrasyonu daha da arttırıldığında reaksiyonun ilk 10 dakikası içerisinde ortam viskozitesinin hızla yükselmiş, homojen bir karıştırma ve reaksiyon ortamı sağlanamamıştır.

Bu şartlarda homojen çözelti polimerizasyonu kullanılabilecek maksimum başlatıcı miktarı 1,5 benzoil peroksit g / 100 g çözelti olarak tespit edilmiştir.

4.3 REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ VE KİNETİK SABİTLERİN BULUNMASI

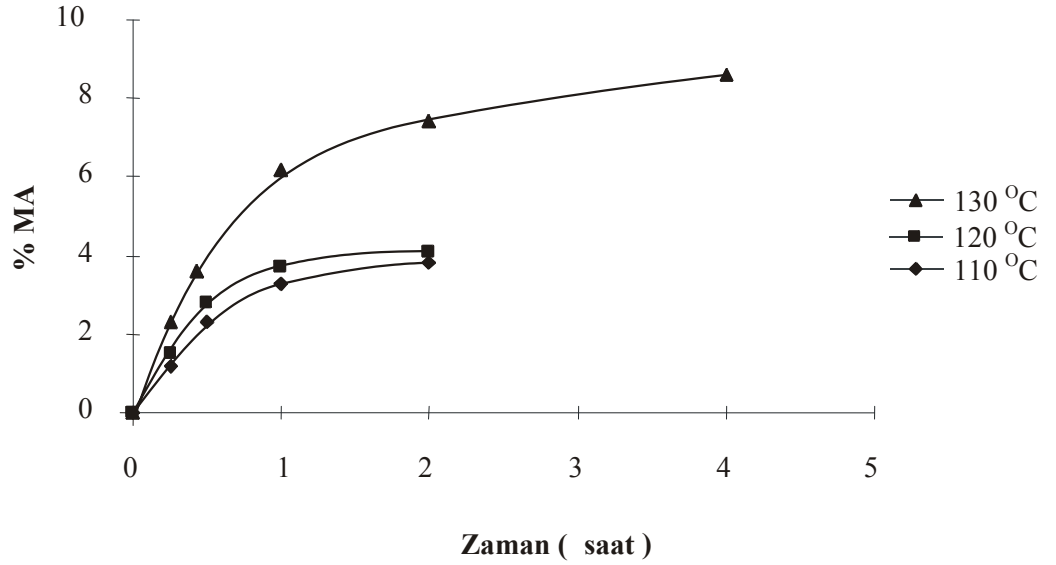
Lineer alçak yoğunluklu polietilenin maleik anhidrit ile graft reaksiyonu kinetiğinin incelenmesi ve kinetik sabitlerinin bulunması amacıyla çözücü, polimer, monomer ve başlatıcı miktarları sabit tutularak farklı sıcaklık ve sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Graft reaksiyonu kinetiğini incelemek için 200 ml ksilen, 20 g polietilen, 0,4 M maleik anhidrit konsantrasyonu ve 0,25 g / 100 g çözelti başlatıcı miktarları sabit tutularak sırasıyla 110 °C, 120 °C ve 130 °C’de, 15 dk., 30 dk., 1 saat, 2 saat ve 130 °C için 4 saat süreli toplam 13 reaksiyon yapılmıştır (Deneme 11-23).

110 °C, 120 °C ve 130 °C’de belirli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen graft ürünler için % MA değerinin zamanla değişimi Tablo 4.3’te ve Şekil 4.3’te verilmiştir.

Tablo 4.3: 110 °C, 120 °C ve 130 °C’de yapılan Reaksiyonlarda Elde Edilen Graft Ürünlerdeki % MA Değerinin Zamanla Değişimi

t (saat)	% MA (% w)		
	110°C	120°C	130°C
0,25	1,2	1,5	2,3
0,50	2,3	2,8	3,6
1,00	3,3	3,7	6,2
2,00	3,8	4,1	7,4
4,00	-	-	8,6



Şekil 4.3: 110 °C, 120°C ve 130°C'de Yapılan Reaksiyonlarda Elde Edilen Graft Ürünlerdeki % MA Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.3'te görüleceği üzere reaksiyon sıcaklığı arttıkça aşılama reaksiyonu hızı artmaktadır. 110 °C ve 120 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlar birbirine yakın dönüşümlerle paralel olarak ilerlerken 130 °C'de reaksiyon hızında bariz bir artış gözlemlenmektedir.

Söz konusu reaksiyonlar için başlangıçta değişim lineer olarak gerçekleşmekte, belirli bir süre sonra % MA artış hızı azalmaktadır.

4.3.1. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Serbest radikal katılma mekanizması üzerinden yürüyen polietilenin maleik anhidritle graft kopolimerizasyon reaksiyonu için reaksiyon hız bağıntısı aşağıdaki eşitlikle verilmiştir [14].

$$-d[MA]/dt = k \cdot [BPO]^{1/2} \cdot [MA]$$

Burada,

$-d[MA]/dt$: Reaksiyon hızı

k : Hız sabiti

$[BPO]$: Başlatıcı konsantrasyonu

$[MA]$: Maleik Anhidrit konsantrasyonu

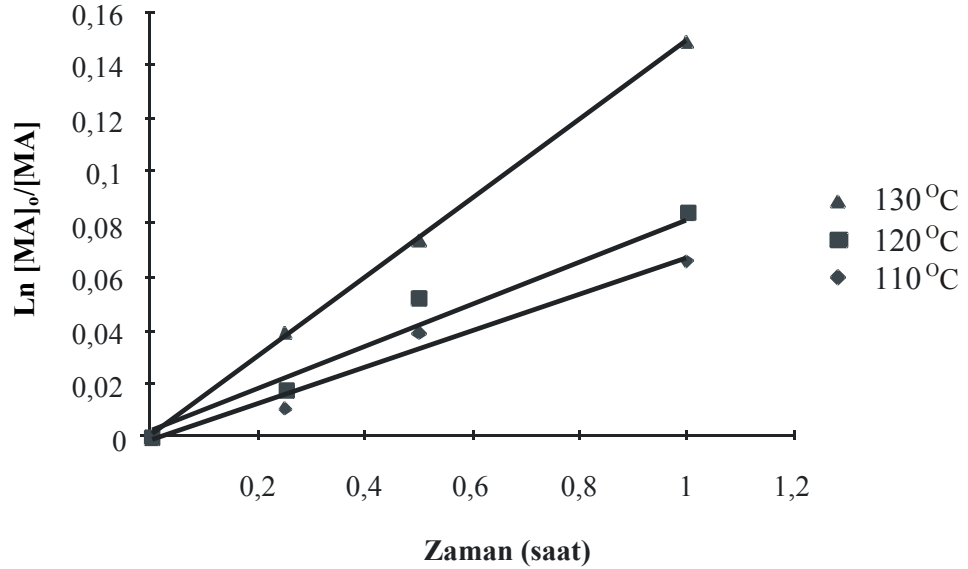
Burada başlatıcı konsantrasyonunun zamanla fazla değişmediği varsayılarak ([BPO] sabit alınarak) denklemin integrasyonu ile aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

$$\ln [MA]_0/[MA] = k \cdot [BPO]^{1/2} \cdot t$$

$[MA]_0$: Maleik anhidritin başlangıç konsantrasyonu

Şekil 4.3’de verilen % MA değerinin zamanla değişimini gösteren eğrilerin ilk kısımları graft reaksiyonunun başlangıç hızlarını vermektedir.

Buna göre eğrilerin lineer artan ilk kısımlarındaki değerler kullanılarak Şekil 4.4’te verilen $\ln [MA]_0/[MA]$ ile t arasında çizilen grafikteki eğrilerin eğimlerinden her bir sıcaklık için k hız sabiti değerleri bulunmuştur.



Şekil 4.4: Graft Reaksiyonu Başlangıç Hızları İçin $\ln [MA]_0/[MA]$ -Zaman Eğrileri

Tablo 4.4: Farklı Sıcaklıklardaki Graft Reaksiyonuna Ait Kinetik Sabitler

T (°C)	k	Ln k	1/Tx1000 (K)	Ln k
110	0,687	-0,3754209	2,61	-0,375421
120	0,789	-0,2369889	2,54	-0,236989
130	1,479	0,3913662	2,48	0,391366

Arrhenius bağıntısına göre ;

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

k : Hız Sabiti

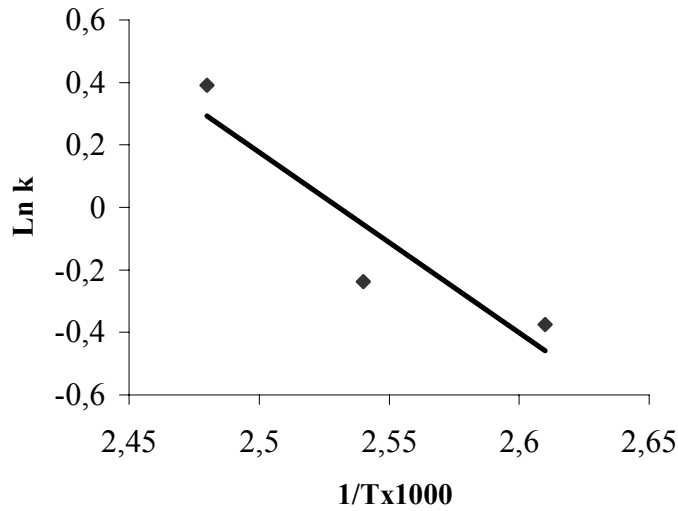
A : Arrhenius Sabiti

E_a : Aktivasyon Enerjisi

R : Gaz Sabiti, 8,314 J/mol.K

T : Mutlak Sıcaklık

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$



Şekil 4.5: Graft Reaksiyonu Başlangıç Hızları İçin Arrhenius Eğrisi

$\ln k$ ile $1/T$ arasında çizilen doğrunun eğiminden (Şekil 4.5) graft reaksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Buna göre graft reaksiyonu için $E_a = 48,1$ kJ/mol ve $A = 2,3 \times 10^6$ olarak bulunmuştur.

4.4. GRAFT ÜRÜNLERİN DSC ANALİZİ

Graft ürünlerin DSC analizi SETARAM DSC131 marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. 130 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen graft ürünlerden 20 mg’lık örnekler tartılarak alüminyum krozelere yerleştirilmiş ve 10 °C/dk. ısıtma hızında azot atmosferinde DSC analizleri yapılarak ürünlerin erime noktaları tespit edilmiştir. Ayrıca her bir ürün için tepe başlama (onset), tepe ve tepe sonlanma (offset) noktaları ile erime entalpisi (ΔH) değerleri tespit edilmiştir.

Yapılan DSC analizi neticesinde graft ürünlerin erime noktalarının polietileninkinden daha düşük olduğu ve % MA değeri arttıkça erime tepe noktası sıcaklık değerlerin de bir miktar azalma olduğu gözlenmiştir. Graft ürünlerin erime entalpilerinin PE’ninkinden daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca reaksiyon süresiyle birlikte artan % MA değerleri için ΔH değerlerinde bir dağılım olmakla birlikte azalma tespit edilmiştir.

Tablo 4.5’te 130 °C’de farklı sürelerde elde edilen graft ürünlerin erime eğrilerine ait tepe başlama, tepe ve sonlanma noktaları ile erime entalpileri (ΔH) verilmektedir.

Tablo 4.5:130 °C’de Elde Edilen Graft Ürünlerine Ait DSC Tepe Sıcaklıkları ve Erime Entalpisi Değerleri

Ürün	% MA	Tepe Başlama Noktası (°C)	Tepe Noktası (°C)	Tepe Sonlanma Noktası (°C)	ΔH (J/g)
PE	-	117,3	127,4	129,6	6,4
15 dak.	2,3	115,7	127,2	130,2	16,4
30 dak.	3,6	114,9	123,5	128,6	7,5
1 saat	6,2	114,4	124,2	130,2	10,7
2 saat	7,4	116,1	113,9	129,1	8,2
4 saat	8,6	115,4	119,9	129,5	8,4

Şekil 4.6’da 130°C’de farklı sürelerde elde edilen graft ürünlerin DSC eğrileri verilmektedir.

4.5. GRAFT ÜRÜNLERİN FT-IR ANALİZİ

Graft ürünlerin yapısal analizi Digilab FTS 3000 MX marka FT-IR cihazında gerçekleştirilmiştir. Graft ürünler doğrudan hidrolik örnek hazırlama presinde tabletler halinde basılarak cihaza yerleştirilmiş ve ürünler için karakteristik olan bantlar elde edilmiştir.

Şekil 4.7’de maleik anhidrite ve Şekil 4.8’de polietilen ve Deneme 1-2 de elde edilen graft örneklere ait FT-IR spektrumları verilmektedir. 719 cm⁻¹ ve 1465 cm⁻¹ bant polietilen için karakteristik olan piklerdir [23,24]. Ancak aşılınmış örneklerde bunlardan farklı olarak görülen 1784 cm⁻¹’deki sert ve 1863 cm⁻¹’deki zayıf bant maleik anhidrit halkası için karakteristik olan piklerdir. Bunlara ek olarak graft örneğin spektrumunda görülen 1710 cm⁻¹ dalga boyundaki bant ise maleik anhidritin hidrolizinden dolayı meydana gelen –COOH grubundaki C=O bağına tekabül etmektedir [12,13,24].

Maleik anhidrit kolaylıkla hidrolizlenebilen bir madde olduğu ve anhidrit ve asit grupları arasında tersinir bir denge olduğu bilinmektedir. Ayrıca anhidrit ve karboksil

gruplarının oranı değişken olduğu ve bu grupların oranı ile malzeme özellikleri üzerindeki etkileri arasında normal şartlarda farklanma olmadığı ileri sürülmüştür [24].

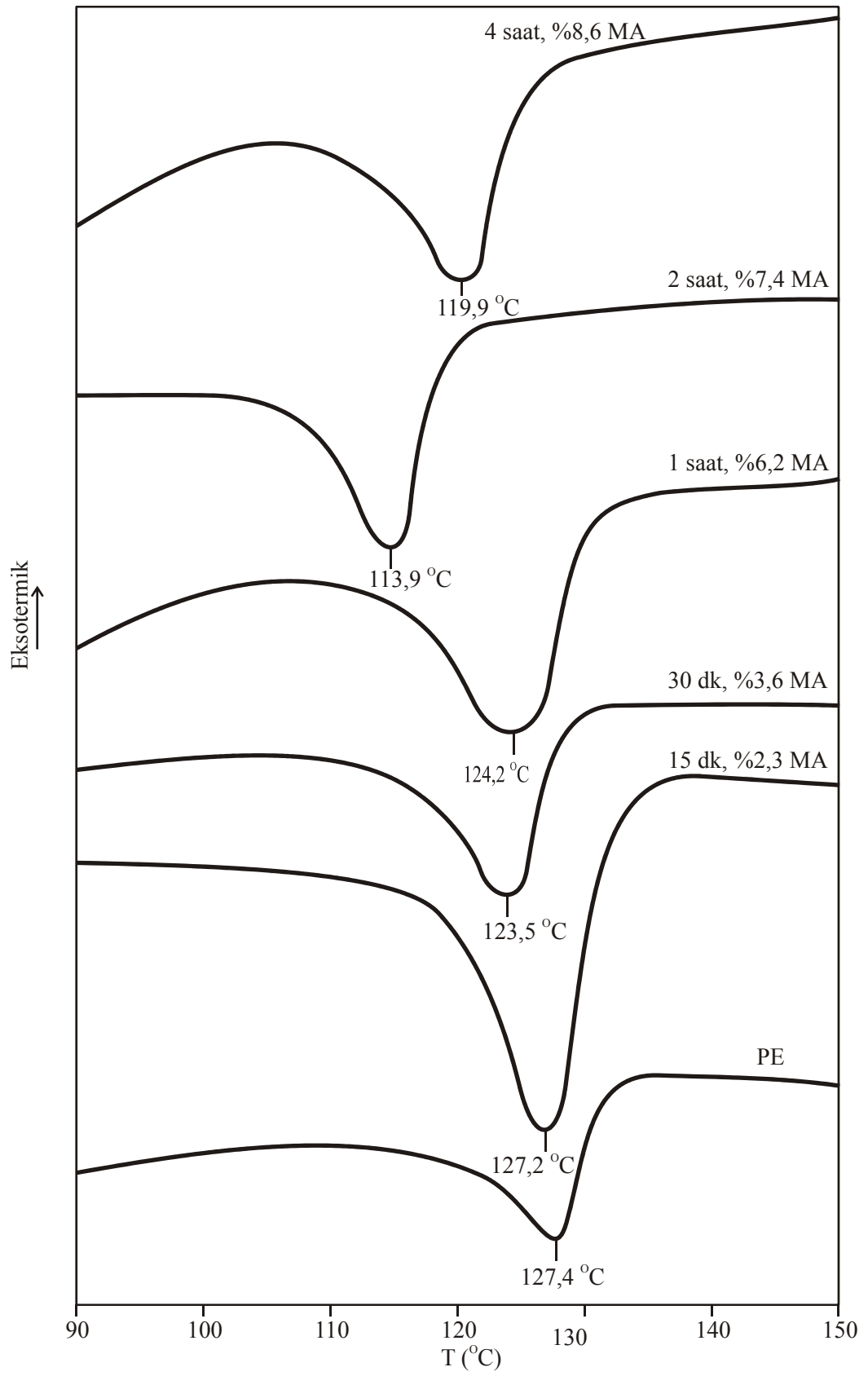
Graft reaksiyonlarında kullanılan maleik anhidritin saflığını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen gaz kromatografisi incelenmesi sonucu reaksiyonlarda kullanılan maleik anhidritin bir miktar hidroliz olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan LLDPE-maleik anhidrit graft ürünlerinde tespit edilen 1784 cm^{-1} ve 1863 cm^{-1} bantları maleik anhidrit için graft reaksiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. 1710 cm^{-1} 'deki bandın mevcudiyeti de ürün polimerik yapı üzerinde maleik anhidrit gruplarının yanı sıra, hidroliz ürünü maleik asit $-\text{COOH}$ gruplarının da yer aldığını göstermektedir.

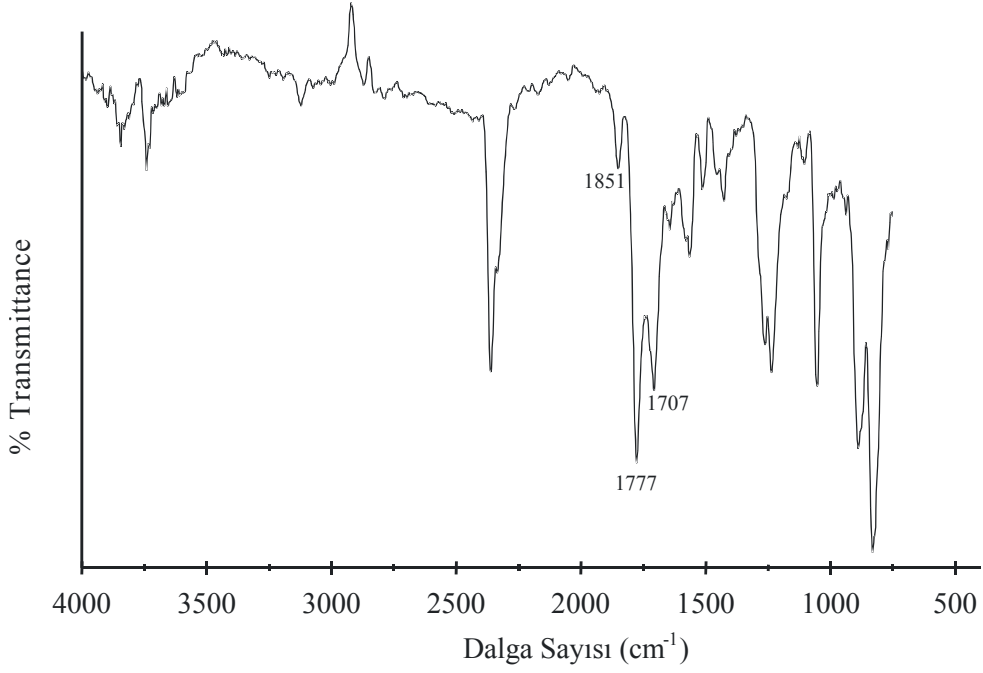
FT-IR analizi ile graft ürünlerdeki % MA değerinin hesaplanması amaçlanmış ve graft ürünlere ait FT-IR spektrumları incelenerek, polietilenden gelen 719 cm^{-1} bandı standart kabul edilmiştir.

Deneme 1,2,3,5,6,19,20 ve 21'de elde edilen graft ürünlerin FT-IR spektrumlarından $1610\text{--}1863\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan anhidrit ve karboksil gruplarına ait karakteristik bantların alanlarının, $715\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki PE bandının alanına oranlanmasıyla elde edilen değer ($A_{1610-1863}/A_{715-720}$), ürünlerin %MA değerleri ile ilişkilendirilmiştir.

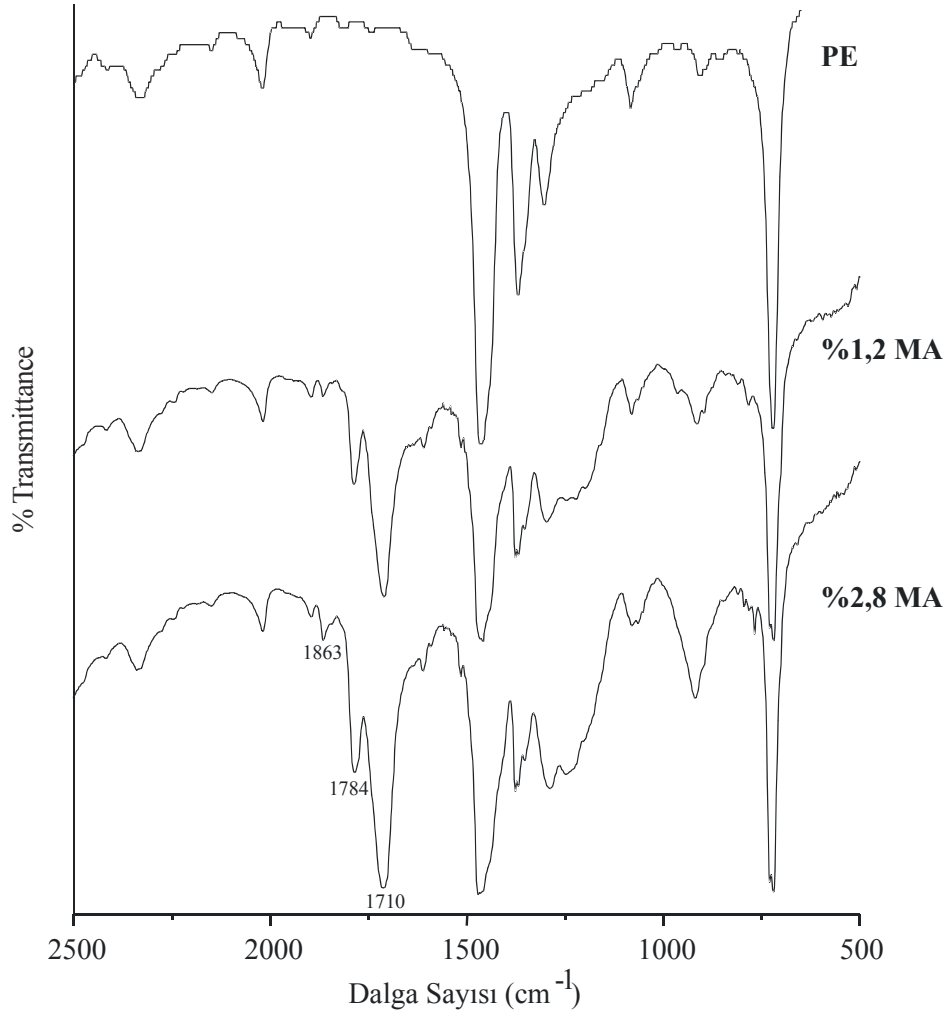
Şekil 4.9'da örneklerin titrasyonu ile elde edilen %MA değerlerine karşılık bir kalibrasyon eğrisi verilmektedir. Böylece graft ürünlerin %MA değerlerini FT-IR ile analizi mümkün olmaktadır.



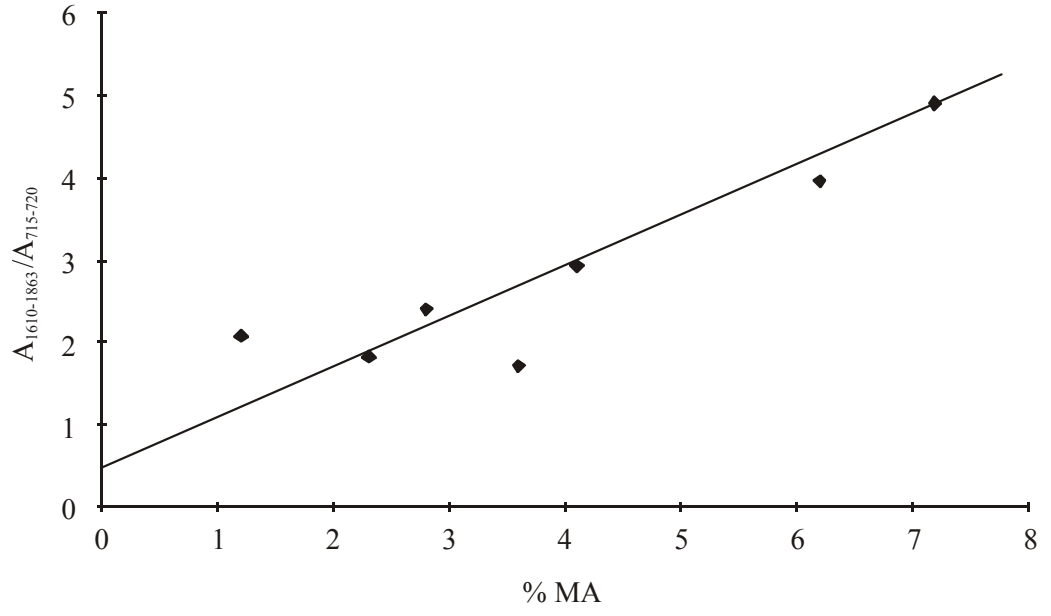
Şekil:4.6: PE ve 130°C'te Farklı Sürelerde Elde Edilen Graft Ürünlerin DSC Eğrileri



Şekil 4.7: Maleik Anhidrite Ait FT-IR Spektrumu



Şekil 4.8: PE ve Graft Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları



Şekil 4.9: Karakteristik FT-IR Bant Alanlarının Oranının ($A_{1610-1863}/A_{715-720}$) % MA ile Değişimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezle sunulan çalışmada, PE'nin maleik anhidrit ile graft kopolimerleri farklı reaksiyon şartlarında sentezlenerek, reaksiyon şartlarının graft ürünü üzerine etkisi ve elde edilen graft ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

Öncelikle başlatıcı miktarı sabit tutularak farklı monomer miktarları kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiş (Deneme 1–4) ve artan monomer konsantrasyonu ile elde edilen graft ürünlerdeki % MA değerinin nasıl değiştiği gözlemlenmiştir.

Şekil 4,1'de görüldüğü gibi, artan maleik anhidrit konsantrasyonu ile graft ürünlerdeki % MA değeri 0,4 M maleik anhidrit konsantrasyonu için % 4,1 değerine kadar artış göstermiştir. Artan maleik anhidrit konsantrasyonları için % MA değerinde bir azalma olduğu ve 1 M maleik anhidrit konsantrasyonu için % 3,4'e düştüğü tespit edilmiştir. 0,4 M maleik anhidrit konsantrasyonundan sonra % MA değerinde meydana gelen bu azalma, reaksiyon ortamında maleik anhidrit konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak graft ürünlerin yanı sıra poli (maleik anhidrit) zincirlerinin oluşmasından kaynaklanmıştır. Maleik anhidrit konsantrasyonu 0,5 M'in üzerine çıktıkça maleik anhidritin homopolimerizasyonunun ağır bastığı belirlenmiştir. Bu tespit kaynaklardaki bulgularla uyumludur.

Russell hidrokarbonlar ve maleik anhidrit ile yaptığı bir çalışmada 0,5 M maleik anhidrit konsantrasyonu için maksimum dönüşüm olduğu ve artan maleik anhidrit konsantrasyonu ile poli (maleik anhidrit) zincirlerinin oluştuğunu tespit etmiştir [18].

Başlatıcı miktarının graft reaksiyonları üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, monomer konsantrasyonu sabit tutularak farklı başlatıcı konsantrasyonları kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiş (Deneme 5-10) ve artan başlatıcı konsantrasyonu ile % MA değerinin nasıl değiştiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, başlatıcı miktarının artmasıyla % MA değerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

İlk olarak Deneme 5’te başlatıcı kullanılmadan reaksiyon yapılmış ve graft üründe % bağlı maleik anhidrit miktarı % 2,2 olarak hesaplanmıştır. Artan başlatıcı konsantrasyonu ile aynı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda maksimum dönüşüm için başlatıcı konsantrasyonu 1,5 g BPO / 100 g çözelti olarak tespit edilmiştir. Deneme 9 ve 10’da başlatıcı miktarı daha da arttırıldığında ortam viskozitesinin hızla arttığı görülmüş, homojen bir karıştırma ve reaksiyon ortamı sağlanamadığı için reaksiyonlar belirli sürelerde gerçekleştirilememiştir.

Graft reaksiyonlarında yüksek başlatıcı / monomer konsantrasyonları ile reaksiyonlar gerçekleştirileceği durumlarda viskoziteyi düşürmek amacıyla kullanılan çözücü miktarı arttırılarak graft reaksiyonları başarı ile tamamlanabilmektedir.

Monomer ve başlatıcı miktarlarının % MA değeri üzerine etkisinin incelenmesinden sonra farklı sıcaklık ve sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilerek graft reaksiyonu kinetiği incelenmiş ve graft reaksiyonuna ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Şekil 4.3’ten de görüldüğü gibi 110 °C ve 120 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen graft ürünlerin % MA değerleri birbirine yakın olup zamanla ve sıcaklık artışı ile artmıştır. 130 °C’de elde edilen graft ürünlerdeki % MA değerleri ise daha yüksek olup 4 saat sonunda % 8,6’ya kadar ulaşmış ve reaksiyon hızının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan kinetik inceleme sonucunda graft reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi $E_a = 48,1 \text{ kJ/mol}$ ve A sabiti $A = 2,3 \times 10^6$ olarak hesaplanmıştır.

Daha önce Sipos ve diğerlerinin farklı hidrokarbonlar kullanılarak gerçekleştirdikleri reaksiyonlarda, squalane (dallanmış hidrokarbon) ile maleik anhidritin graft reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi $E_a = 112 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur [17].

Bu tez çalışmasında polietilen ile maleik anhidrit graft reaksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjisinin literatürdeki değerle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmüştür.

Yapılan DSC analizinde 130 °C’de farklı sürelerde elde edilen graft ürünlerin erime noktaları tespit edilmiştir. Şekil 4.6’dan da görüldüğü gibi graft ürünlerin erime noktaları polietilenden daha düşüktür ve %MA değerinin artmasıyla erime noktasının azaldığı görülmektedir. Ayrıca graft ürünlerinin erime entalpileri polietilenin erime entalpisinden yüksektir. Bununla birlikte artan % MA ile erime entalpelerinde bir azalma gözlenmektedir.

Reaksiyon ürünlerinin kimyasal yapısının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen FT-IR analizlerinde 1784 ve 1863 cm^{-1} bantlarının tespit edilmesi maleik anhidrit graft reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 1710 cm^{-1} bandının mevcudiyeti, ürün polimer yapısında maleik anhidritin hidrolizinden dolayı oluşan –COOH gruplarının da bulunduğunu göstermektedir.

Ayrıca karakteristik bant alanlarının, standart PE bant alanına (internal standart) oranı ile elde edilen değerlerle ($A_{1610-1863}/A_{715-720}$), % MA değerleri arasında bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Böylece FT-IR analizi ile graft ürünlerin %MA değerlerinin hesaplanabileceği deneysel bir FT-IR yöntemi gerçekleştirilerek uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

1. SAVAŞÇI, Ö.T., UYANIK, N., AKOVALI, G., 1998, *Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, İstanbul.
2. SHRENE, R.N., A.BRING J., JR, *Chemical Process Industries*, Fourth Edition.
3. RADION CORPORATION, 1986, *Polimer Manufacturing Technoloji And Health Effects*, Melean, Virginia.
4. KELEŞ, S., 2004, *Nişasta Graft Kopolimerlerinin Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
5. PİŞKİN, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitabevi, İstanbul, 87-34-Y-0051-0041.
6. ÇATALTAŞ, İ., 1980, *Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler 2*, İnkilap ve Aka Kitabevi, İstanbul.
7. ALLEN, G., BEVINGTON, J., 1989, *Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions Application of Polymers*, Pergamon Press, Oxford, 0-08-0336310-9.
8. RUSSELL, K.E., 2002, Free Radical Graft Polymerization and Copolymerization at Higher Temperatures, *Progress in Polymer Science*, 27, 1007-10038.
9. WANG, Y., ZHENG, X., CHEN, Z., ZHENG, C., 2003, Microwave Assisted Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene in Solution, *Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry*, A40 (7), 739-745.
10. VIJAYALAKSHMI, N.S., MURTH, R.A.N., 1992, Modification of Polyethylene by Unsaturated Compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 1377-1382.
11. LU, B., CHUNG, T.C., 2000, Maleic Anhydride Grafted Polyethylene and Polypropylene with Controlled Molecular Structures, *Journal of Polymer Science, PartA:Polymer Chemistry*, 38, 1337-1343.
12. LIU, N.C., BAKER, W. E., RUSSELL, K.E., 1990, Functionalization of Polyethylenes and Their Use in Reactive Blending, *J. App. Polym. Sci.*, 41, 2285-2300.

13. GABARA, W., POREJKO, S., 1967, Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene. I. Mechanism of Grafting in a Heterogeneous Medium in The Presence of Radical Initiators, *Journal of Polymer Science*, Part A-1, 5, 1547-1562.
14. POREJKO, S., GABARA, W., KULESZA, J., 1967, Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene. II. Mechanism of Grafting in a Homogeneous Medium in the Presence of Radical Initiators, *Journal of Polymer Science*, Part A-1, 5, 1563-1571.
15. POREJKO, S., GABARA, W., 1967, Grafting in Reaction of Polyethylene and Poly(maleic anhydride), *Journal of Polymer Science*, Part A-1, 5, 1539-1545.
16. POREJKO, S., GABARA, W., BLAZEJEWICZ, T., LECKA, M., 1969, Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene. III. Influence of Polyethylene Concentration on the Course of the Reaction in a Homogeneous Medium, *Journal of Polymer Science*, Part A-1, 7, 1647-1656.
17. SIPOS, A., McCARTHY, J., RUSSELL, K.E., 1989, Kinetic Studies of Grafting of Maleic Anhydride to Hydrocarbon Substrates, *Journal of Polymer Science*, Part A: Polymer Chemistry, 27, 3353-3362.
18. RUSSELL, K.E., 1995, Grafting of Maleic Anhydride to Hydrocarbons Below the Ceiling Temperature, *Journal of Polymer Science*, Part A: Polymer Chemistry, 33, 555-561.
19. GAYLORD, N.G., MEHTA, M., 1982, Role of Homopolimerization in the Peroxide-Catalyzed Reaction of Maleic Anhydride and Polyethylene in the Absence of Solvent, *Journal of Polymer Science*, 20, 481-486.
20. LI, C., ZHANG, Y., ZHANG, Y., 2003, Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Low-Density Polyethylene/Polypropylene Blends, *Polymer Testing*, 22, 191-195.
21. KIM, B.K., PARK, S.Y., PARK, S.J., 1991, Morphological, Thermal And Rheological Properties of Blends: Polyethylene/Nylon-6, Polyethylene/Nylon-6 (Maleic Anhydride-g-Polyethylene) And (Maleic Anhydride-g-Polyethylene) / Nylon-6, *Eur. Polym. J.*, 27 (4/5), 349-354.
22. LUCCHESI, C.A., SECRETS, P.J., HIRN, C.F., 1975, *Standart Method of Chemical Analysis*, Krieger Publishing Company Inc., New York, 37.
23. HUMMEL, D.O., SCHOLL, K.F., 1968, *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives on Atlas*, Carl Hanser Verlag, Munchen.
24. WANG, Y., JI, D., YANG, C., ZHANG, H., QIN, C., HUANG, B., 1994, Structure and Properties of Maleated High-Density Polyethylene, *J. App. Polym. Sci.*, 52, 1411-1417.

ÖZGEÇMİŞ

Mümimne MUTLU, 1978 yılında Bulgaristan'da doğdu. İlkokulu Bulgaristan'da okuduktan sonra orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1996 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2000 yılında lisans eğitimini tamamlayarak 2001 yılında İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında yüksek lisans eğitimine başladı.