

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**EMÜLGATÖRSÜZ EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ VE
POLİMERİK ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ÇÖZGEN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nihan KANDEMİR

Balıkesir, Ağustos – 2007

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

EMÜLGATÖRSÜZ EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ VE
POLİMERİK ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ÇÖZGEN ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nihan KANDEMİR

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER

Sınav Tarihi : 0609.2007

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ALKAN (BA. Ü)

Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER (BA. Ü)

Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER (Danışman BA. Ü)

Balıkesir, Ağustos - 2007

ÖZET

EMÜLGATÖRSÜZ EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ VE POLİMERİK ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ÇÖZGEN ETKİSİ

Nihan KANDEMİR
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER)

Balıkesir, 2007

Metil metakrilat (MMA) ve bütalakrilatın (BA) emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, 75 °C de, K₂S₂O₈ başlatıcısı kullanılarak ve ortama farklı alkoller (CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir ve polimerizasyon kinetiği, polimerin ortalama molekül ağırlıkları ve boncuk boyutu üzerine etkileri araştırılmıştır. Molekül ağırlıkları, Jel geçirgenlik kromatografisi ile, boncuk boyutları ise SEM fotoğrafları çekilerek belirlenmiştir. Genellikle alkol konsantrasyonu arttıkça polimerizasyon hızı artarken molekül ağırlığı ve boncuk boyutu küçülmüştür. Bütalakrilatın çözünürlüğü, alkol konsantrasyonu arttıkça, metilmetakrilata göre daha da artmış dolayısıyla polimerizasyon hızındaki artış metilmetakrilata göre daha fazla olmuştur. Bunun yanı sıra [S]/[M] ye karşı 1/ DP_n grafikleri çizilmiş; eğimlerden, çözücüye zincir transfer sabitleri değerleri ile orantılı değerler bulunmuş ve metanolden propanole artış gösterdiği görülmüştür. Zincir transfer sabitlerindeki artmayla birlikte reaksiyon hızında azalma gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : metilmetakrilat / bütalakrilat / emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu / solvent etkisi / zincir transfer sabiti

ABSTRACT

THE SOLVENT EFFECT ON THE KINETIC OF EMULSIFIER-FREE POLYMERIZATION AND ON THE FEATURES OF POLYMERIC PRODUCT

Nihan KANDEMİR

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Master Thesis/Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER)

Balıkesir, Turkey, 2007

The emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) was carried out with $K_2S_2O_8$ as initiator in the presence of alcohols (CH_3OH , C_2H_5OH , C_3H_7OH) at $75\text{ }^\circ\text{C}$ and investigated the effect of solvent on kinetics of polymerization, average molecular weight of polymer and bead size. Average molecular weight of polymer was determined using Gel-permation chromatography and bead size was determined using scanning electron microscopy. It was found that with increasing concentration of the alcohol, polymerization rate increase and average molecular weight of polymer and bead size decrease. As the alcohol concentration increases, solubility of butylacrylate increases more than solubility of methylmethacrylate therefore, increase in polymerization rate of butylacrylate is higher than methylmethacrylate's. Moreover, $[S]/[M]$ versus $1/DP_n$ graphics were drawn, also chain transfer constants to solvent is calculated by means of the slope of curve of these graphics. Furthermore it is observed that, chain transfer constants show a increasing trend from metanol to propanol. Finally, it is observed that, as the chain transfer constants increase, polymerization rates decrease.

Keywords : methylmethacrylate / butylacrylate / emulsifier-free emulsion polymerization / solvent effect / chain transfer constant

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET, Anahtar sözcükler	ii
ABSTRACT, Keywords	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Radikalik Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	1
1.1.1 Radikalik Polimerizasyonun Başlatılması	2
1.1.2 Zincir Tepkimeleri	2
1.1.2.1 Başlama	2
1.1.2.2 İlerleme	3
1.1.2.3 Sonlanma	3
1.1.2.4 Zincir-transferi tepkimeleri	4
1.1.3 Polimerizasyon Kinetiği	6
1.1.3.1 Başlatıcı Etkinliği	9
1.1.3.2 Kinetik Zincir Uzunluğu	10
1.1.4 Zincir Transferi	11
1.1.4.1 Zincir Transferinin Polimerizasyon Derecesi Üzerine Etkisi	12
1.1.4.1.1 Bireysel Zincir Transfer Sabitlerinin Bulunması	14
1.1.4.1.1.1 Monomere Transfer Sabiti ($C_{tr,M}$)	14
1.1.4.1.1.2 Başlatıcıya Transfer Sabiti ($C_{tr,I}$)	16
1.1.4.1.1.3 Çözücüye Transfer Sabiti ($C_{tr,S}$)	17
1.1.4.1.1.4 Polimere Transfer Sabiti ($C_{tr,P}$)	19
1.1.4.1.1.5 Zincir Transfercisine Transfer Sabiti ($C_{tr,X}$)	20
1.2 Emülsiyon Polimerizasyonu	21
1.2.1 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu	21
1.2.2 Emülsiyon Polimerizasyonunda Parçacık Oluşum Mekanizmaları	22
1.2.3 Emülsiyon Polimerizasyon Kinetiği	25
1.3 Polimerlerin Molekül Ağırlıkları	29
1.3.1 Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı (\overline{M}_n)	29
1.3.2 Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı (\overline{M}_w)	29
2. DENEYSEL KISIM	33

2.1 Kullanılan Kimyasallar Ve Aletler	33
2.1.1 Kimyasal Maddeler	33
2.1.2 Aletler	36
2.2 DeneYlerin Yapılışı Ve Elde Edilen Sonuçlar	38
2.2.1 Latekslerin Sentezi	38
2.2.2 Dönüşüm Eğrilerinin Elde Edilmeleri	42
2.2.3 Latekslerin Analiz İçin Hazırlanması	51
2.2.4 Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması	52
2.2.5 Latekslerdeki Parçacık Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi	53
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
3.1 Polimerizasyon Kinetiği	55
3.1.1 Alkol Miktarı Etkisi	55
3.1.2 Alkol Cinsi Etkisi	60
3.2 Molekül Ağırlıkları	63
3.2.1 Alkol Miktarı Etkisi	63
3.2.2 Alkol Cinsi Etkisi	68
3.3 Boncuk Boyutları	69
3.3.1 Alkol Miktarının Etkisi	72
3.3.2 Alkol Cinsi Etkisi	73
3.4 Genel Değerlendirme	73
4. KAYNAKLAR	74

SEMBOL LİSTESİ

<u>Sembol</u>	<u>Tanımı</u>
MMA	: Metil metakrilat
BA	: Butil akrilat
$[I]$: Başlatıcının molar konsantrasyonu
$R\bullet$: Serbest radikal
$M_1\bullet$: Monomerik radikal
k_d	: Bir başlatıcının ayrışma hız sabiti
k_i	: Polimerizasyonun başlama hız sabiti
k_p	: Polimerizasyonun ilerleme hız sabiti
k_{tc}	: Polimerizasyonun birleşme ile meydana gelen sonlanma hız sabiti
k_{td}	: Polimerizasyonun orantısız sonlanma ile meydana gelen sonlanma hız sabiti
R_i	: Polimerizasyonun başlama hızı
$[M\bullet]$: Zincir radikallerinin toplam konsantrasyonu
F	: Başlatıcının etkisi
R_p	: Polimerizasyonun ilerleme hızı
R_t	: Polimerizasyonun sonlanma hızı
\bar{v}	: Ortalama kinetik zincir uzunluğu
D_p	: Polimerizasyon derecesi
TZ	: Zincir transferine giren herhangi bir molekül
$[M_n\bullet]$: Aktif polimer zincir konsantrasyonu
k_{tr}	: Zincir transfer hız sabiti
C_{tr}	: Zincir transfer sabiti

$[O\bullet]$: Toplam aktif polimer zincir konsantrasyonu
$[M_{aq}]$: Monomerin sudaki çözünürlüğü
x_n	: Sayı ortalaması polimerizasyon derecesi
\bar{n}	: Her parçacıkta ortalama radikal sayısı
N	: Birim hacimdeki lateks parçacık sayısı
$R_i \bullet$: Radikal çoğalma hızı
N_A	: Avogadro sayısı
$[M]$: Parçacık içindeki monomer konsantrasyonu
μ	: Parçacık hacminin genişleme hızı
a_s	: Bir emülgatör molekülü tarafından kaplanan alan
S	: Misel içindeki toplam emülgatör miktarı
M_n	: Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı
M_w	: Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı
M_v	: Viskozite Ortalaması Molekül Ağırlığı
M_z	: Z-Ortalama Molekül Ağırlığı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.1.4.1.1 Zincir transferine yatkın ve yatkın olmayan başlatıcılarda r_p-1/D_p ilişkisi.	15
Şekil 1.2.1.1 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler	22
Şekil 1.3.1 Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimeri için molekül ağırlık dağılımları	30
Şekil 1.3.2 Jel geçirgenlik kromatografisinde, kolonu doldurmakta kullanılan küre gözeneklerinden polimer moleküllerinin geçişi	31
Şekil 2.1.1.1 Metanolün yoğunluk - % derişim grafiği	35
Şekil 2.1.1.2 Etanolün yoğunluk - % derişim grafiği	35
Şekil 2.1.1.3 Propanolün yoğunluk - % derişim grafiği	36
Şekil 2.1.2.1 Polimerizasyonda kullanılan reaktör sistemi	37
Şekil 2.1.2.2 Boncuk fotoğraflarının çekiminin yapıldığı Scanning Elektron Mikroskobu(SEM)	38
Şekil 3.1 1 Metanol miktarının artması ile MMA ın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 metanol, (\diamond) %11,97 metanol, (\circ) %21,55 metanol, (\square) %27,82 metanol	57
Şekil 3.1 2 Etanol miktarının artması ile MMA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 etanol, (\diamond) %9,86 etanol, (\circ) %17,62 etanol, (\square) %27,09 etanol	57
Şekil 3.1 3 Propanol miktarının artması ile MMA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 propanol, (\diamond) %6,55 propanol, (\circ) %11,7 propanol, (\square) %13,01 propanol	58
Şekil 3.1 4 Metanol miktarının artması ile BA'ın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 metanol, (\diamond) %12,59 metanol, (\circ) %21,42 metanol, (\square) %31,36 metanol	58

Şekil 3.1 5 Etanol miktarının artması ile BA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 etanol, (◇) %11,29 etanol, (○) %20,74 etanol, (□) %29,66 etanol	59
Şekil 3.1 6 Propanol miktarının artması ile BA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 propanol, (◇) %8,41 propanol, (○) %14,13 propanol, (□) %15,43 propanol	59
Şekil 3.1 7 MMA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %10 metanol, (◇) %10 etanol, (○) %10 propanol	60
Şekil 3.1 8 MMA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %21,55 metanol, (◇) %17,62 etanol	61
Şekil 3.1 9 MMA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %27,82 metanol, (◇) %27,09 etanol	61
Şekil 3.1 10 BA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %12,59 metanol, (◇) %11,29 etanol, (○) %14,13 propanol	62
Şekil 3.1 11 BA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %21,42 metanol, (◇) %20,74 etanol	62
Şekil 3.1 12 BA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %31,36 metanol, (◇) %29,66 etanol	63
Şekil 3.2.1.1 MMA'nın polimerizasyon derecesine metanole zincir transferinin etkisi	64
Şekil 3.2.1.2 MMA'nın polimerizasyon derecesi etanole zincir transferinin etkisi	64
Şekil 3.2.1.3 MMA'nın polimerizasyon derecesine propanole zincir transferinin etkisi	65
Şekil 3.2.1.4 BA'nın polimerizasyon derecesine metanole zincir transferinin etkisi	65
Şekil 3.2.1.5 BA'nın polimerizasyon derecesine etanole zincir transferinin etkisi	66
Şekil 3.2.1.6 BA'nın polimerizasyon derecesine propanole zincir	66

transferinin etkisi	
Şekil 3.3.1 MMA'nın (1)% 0 alkol (2)% 11,97 metanol SEM fotoğrafları	70
Şekil 3.3.2 MMA'nın (3) % 21,55 metanol (4) % 27,82 metanol SEM fotoğrafları	70
Şekil 3.3.3 MMA'nın (5) % 9,86 etanol (6) % 17,62 etanol SEM fotoğrafları	71
Şekil 3.3.4 MMA'nın (7) % 27,09 etanol (8) % 6,55 propanol SEM fotoğrafları	71
Şekil 3.3.5 MMA'nın (9) %11,7 propanol (10) %13,01 propanol SEM fotoğrafları	71
Tablo 1.1.4.1.1 Monomere zincir transfer sabitleri ($C_{tr,M}$)	16
Tablo 1.1.4.1.2. Başlatıcıya zincir transfer sabitleri ($C_{tr,I}$)	17
Tablo 1.1.4.1.3 Çözücüye zincir transfer sabitleri ($C_{tr,S}$)	18
Tablo 1.1.4.1.4 Polimere zincir transfer sabitleri ($C_{tr,P}$)	20
Tablo 1.1.4.1.5 Çözücü ($C_{tr,S}$) ve zincir transfercisine transfer ($C_{tr,X}$) sabitlerinin karşılaştırılması.(60 °C de stirenin polimerizasyonunda elde edilen sonuçlar)	20
Tablo 2.2.1.1 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler (MMA için)	40
Tablo 2.2.1.2 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler (BA için)	40
Tablo 2.2.1.3 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler	41
Tablo 2.2.1.4 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler (BA için)	42
Tablo 2.2.2.1 Çalışmalarda elde edilen zaman-dönüşüm verileri	45
Tablo 2.2.4.1 GPC ile elde edilmiş molekül ağırlıkları	52

Tablo 2.2.5.1 Sem fotoğraflarından elde edilmiş parçacık boyut dağılımları	53
Tablo 3.2 1 MMA' nın alkol miktarına bağlı olarak \bar{M}_n ve \bar{M}_w değişimi	67
Tablo 3.2 2 BA' ın alkol miktarına bağlı olarak \bar{M}_n ve \bar{M}_w değişimi	67
Tablo 3.2 3 MMA' nın farklı cins alkollerdeki \bar{M}_n ve \bar{M}_w değişimleri	68
Tablo 3.2 4 BA' ın farklı cins alkollerdeki \bar{M}_n ve \bar{M}_w değişimleri	69
Tablo 3.3 1.1 Alkol yüzdesine bağlı olarak boncuk boyutu değişimi	72
Tablo 3.3.1.2 Alkol yüzdesine bağlı olarak boncuk başına yüzey yükü	72

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin konusunun seçilmesi, planlanması, gerçekleştirilmesi ve sonuçlandırılması aşamasında bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Taner Tanrısever'e,

Araştırmanın yürütülmesinde yardımını aldığım, başım sıkıştığında çok büyük manevi destek veren Anabilim Dalımız Araştırma Görevlisi Seda Can Beyaz'a,

SEM fotoğrafları çekiminde yardım ve ilgilerini esirgemeyen Marmara Üniversitesi Prof. Dr. Gürcan Oraltay ve ekibine,

İstanbul Teknik Üniversitesinde GPC ölçümlerinin yapılmasına olanak sağlayan Prof. Dr. Gürkan Hizal ve büyük sabırla ölçümleri yapan Araş. Gör. Özcan Altıntaş'a,

Eğitimin süresince bana her konuda yardımcı ve destek olan babam, annem, kardeşim ve bugünlere gelmemi sağlayan çok sevdiğim anneanneme,

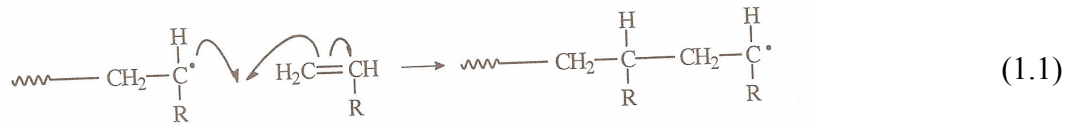
Binlerce kere teşekkür ediyorum.

1. GİRİŞ

1.1 Radikalik Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunun en önemli tiplerinden biri çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Süreç plastik endüstrisinde vinil polimerizasyonu olarak bilinir. Polistiren, polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür) gibi ticari sentetik polimerler en çok üretilen vinil polimerleridir.

Radikalik katılma polimerizasyonu ayrıntılı araştırılmış, özellikleri iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında genel gösterimi aşağıda verilmiş olan tepkimeyle aktif bir zincirin ucundaki tek elektron monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer π -elektronu zincir ucuna aktarılır[1].



Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920' lerde Staudinger tarafından verilmiş, 1937 de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediği öne sürülmüştür [2].

1.1.1 Radikalik Polimerizasyonun Başlatılması

Polimerizasyonun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Organik peroksit veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcılar, organometalik bileşikler, ısı, ışık, *UV*- ışınları, yüksek enerjili ışınlar ve elektrokimyasal yöntemler polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler olarak gösterilebilir.

Organik peroksit veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenlerle başlatılan radikalik polimerizasyonda radikal kaynağı; monomer, çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka madde olabilir. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir başka yoludur.

1.1.2 Zincir Tepkimeleri

Katılma polimerizasyonu genel zincir tepkimelerinde olduğu gibi üç genel tepkime adımını izler.

Başlama : aktif monomerik merkezlerin olduğu adım

İlerleme : monomerlerin aktif merkezlere katıldığı adım

Sonlanma : aktif merkezlerin işlevini yitirdiği (yok olduğu) adım

İlerleme ve sonlanma adımlarında aktif merkezlerin bir başka moleküle aktarıldığı zincir transferi tepkimelerine de rastlanabilir.

Bu adımları dikkate alarak polimerizasyon mekanizmasını incelersek;

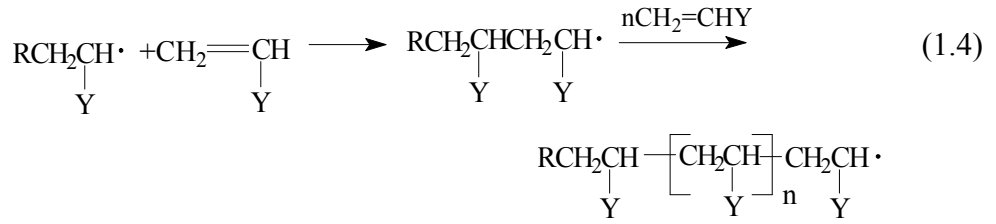
1.1.2.1 Başlama

Başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin ilk monomer molekülü ile etkileştiği adımdır.



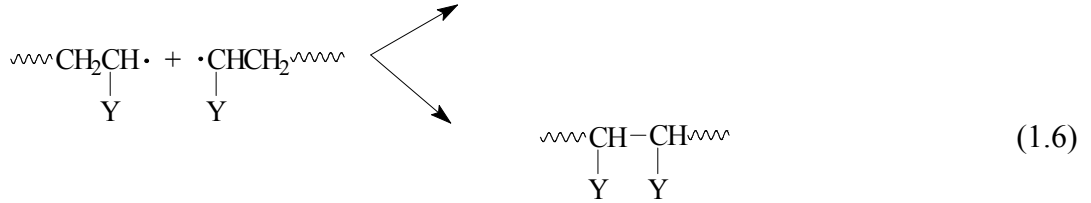
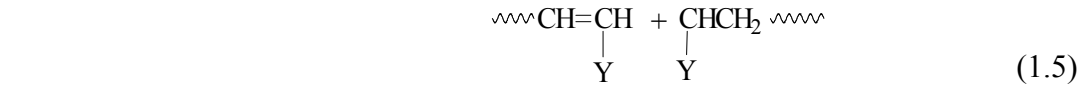
1.1.2.2 İlerleme

Aktif polimer zincirlerinin monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımdır.



1.1.2.3 Sonlanma

Sonlanma adımı aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve *ölü polimer zincirlerine* dönüşürler.



Sonlanma başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin aktif polimer zincirleriyle birleşmesi ile söz konusu olabilir. Ancak polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan başlatıcıların derişimleri monomer derişiminden çok küçüktür. Bu nedenle, aktif zincir ve başlatıcıdan oluşan serbest radikaller arasındaki sonlanmalar

önemli değildir. Ayrıca, başlatıcı derişimi düşürülerek bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı daha da azaltılabilir.

Sonlanmaya neden olan etkin tepkimeler aktif polimer zincirleri arasında gerçekleşir. Bir zincirden diğerine bir atom (genellikle β -hidrojeni) aktarılır. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar. (*orantısız sonlanma*) (1.5)

İki aktif zincir arasında ilerleyen bir diğer sonlanma tepkimesinde, aktif zincir birleşerek sonlanabilir (*birleşerek sonlanma*) (1.6) ve kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilirler.

Sonlanmanın birleşerek ya da ayrı-ayrı ilerlemesi monomer yapısına ve polimerizasyon sıcaklığına yakından bağlıdır. Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Buna karşın orantısız sonlanmada bir bağ kırıldığı için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle, birleşerek sonlanma çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda etkindir. Orantısız sonlanmanın daha etkin olduğu polimerizasyon sistemleri de bulunmaktadır. Akrilonitrilin radikalik polimerizasyonunda birleşerek sonlanmanın, vinil asetatın radikalik polimerizasyonunda orantısız sonlanmanın baskın olduğu deneysel olarak belirlenmiştir. Stirenin polimerizasyonunda orantısız sonlanma oranı %23, metil metakrilatta ise %79 dolayındadır.

Birleşerek sonlanma tepkimesi sonucu oluşan ölü polimer zincirlerinde iki tane, orantısız sonlanmada oluşan zincirlerde bir tane serbest radikalden gelen birim bulunur. Bu birimlerin analiziyle polimerizasyonda hangi sonlanma türünün etkin olduğu kestirilebilir. Böyle bir analiz için çoğu kez *radyoaktif işaretlenmiş* (örneğin ^{14}C izotopuyla) başlatıcılardan yararlanır.

1.1.2.4 Zincir transfer tepkimeleri

İdeal bir radikalik katılma polimerizasyonunun;

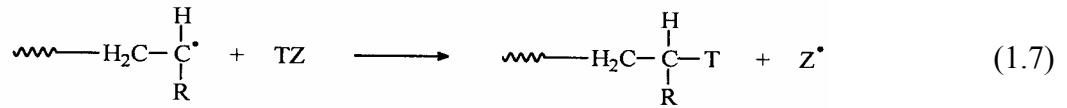
- i. Başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezleri oluşturması

- ii. Monomerik aktif merkezlerin yalnızca monomer moleküllerini katarak doğrusal bir şekilde büyümesi
- iii. Polimer zincirlerinin sonlanması

adımlarını izlemesi beklenir. Ancak, polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri büyüme ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelere de karışırlar.

Flory, 1937 de aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan bir başka moleküle aktarabileceğini (*zincir transfer tepkimesi*) öne sürmüştür. Zincir transfer tepkimelerini varlığına yönelik ilk deneysel verilerden birisi Breitenbach ve Maschin tarafından gözlenmiş ve adı geçen araştırmacılar karbondetriklorür içerisinde sentezledikleri polistiren içerisinde önemli oranda klor atomları bulunduğunu gözlemişlerdir. Polimerizasyon derecesinin polimerizasyonda kullanılan çözücü türünden etkilenmesi, zincir transfer tepkimelerinin olabileceğine yönelik bir başka deneysel destektir. Bu veriler, kullanılan çözücünün polimerizasyon tepkimelerine bir şekilde karıştığını gösterir [3].

Aktif bir polimer zinciri ve TZ ile gösterilen bir molekül arasındaki zincir transfer tepkimesi en genel haliyle aşağıdaki gibi verilir.

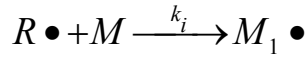
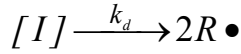


TZ molekülü polimerizasyon ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da dışarıdan sisteme katılmış herhangi bir madde olabilir.

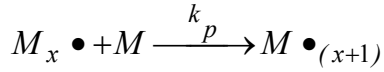
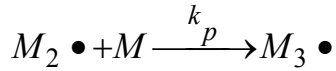
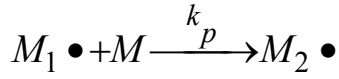
1.1.3 Polimerizasyon Kinetiği

Bir tepkimenin hız bağıntısını bulabilmek için öncelikle incelenen tepkimenin mekanizması oluşturulmalıdır. Radikalik katılma polimerizasyonunun mekanizması; başlatıcının bozunması, başlama, büyüme, ve sonlanma adımları göz önüne alınarak aşağıdaki şekilde yazılır.

Başlama

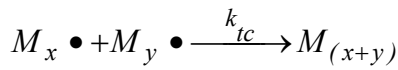


İlerleme

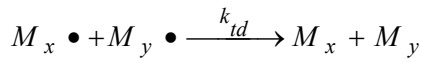


(Aktif zincirlerin tepkime verme yeteneklerinin zincir büyüklüğünden bağımsız olduğu varsayımından yola çıkılarak ilerleme tepkimelerinin hız sabitleri birbirine eşittir.)

Sonlanma



Birleşerek sonlanma



Orantısız sonlanma

Başlatıcı ayrışma hızının, başlatıcı radikallerinin monomere katılma hızına göre daha yavaş olduğu varsayılırsa (doğal olarak serbest radikalın reaktivitesi yüksektir) her ayrışma ile oluşan iki radikalın oluşma hızı hesaplanarak, başlama hızı R_i ile gösterilir.

$$R_i = -\frac{d[M\bullet]}{dt} = 2fk_d[I]$$

Burada $[M\bullet]$ zincir radikallerinin toplam konsantrasyonunu , $[I]$ başlatıcının molar konsantrasyonunu , f başlatıcının etkinliğini gösterir.

Sonlanma için hız ifadesi;

$$R_t = -\frac{d[M\bullet]}{dt} = 2k_t[M\bullet]^2$$

2 sayısı iki radikalın tükendiği bir sonlanma reaksiyonunu gösterir. k_t hız sabiti, k_{tc} veya k_{td} yerine kullanılmıştır.

Polimerizasyonun hemen başlangıcında başlama hızı en yüksek değerindedir. Toplam polimerik radikal derişimine bağı olan sonlanma hızı radikal türleri yeni yeni oluştuğu için yavaştır. Polimerizasyon ilerledikçe ortamdaki polimerik radikal derişimi artar ve sonlanma tepkimeleri hızlanır. Kısa bir süre içerisinde başlama ve sonlanma tepkimelerinin hızı eşitlenir. Ortamdaki radikal derişiminin zamanla değişmediği bu ana *kararlı-hal* denir. Kararlı hal yaklaşımına göre;

$$R_i = R_t \quad \text{veya}$$

$$2fk_d[I] = 2k_t[M\bullet]^2 \quad \text{denklem çözülürse } [M\bullet];$$

$$[M\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

İlerleme için hız ifadesi;

$$R_p = [M] (k_i [R\bullet] + \Sigma k_p [M_i\bullet])$$

Bu bağıntıdan polimerizasyon hızının bulunabilmesi, sağ taraftaki terimlerin belirlenebilir olmasına bağlıdır. Ortamdaki toplam aktif zincir derişimi ($\Sigma[M_i\bullet]$) ve

başlatıcıdan oluşan serbest radikal derişimi ($[R\bullet]$) ölçülemez veya önerilen karmaşık mekanizma kullanılarak ölçülebilir büyüklüklere bağlanamaz. Bu nedenle bazı yaklaşımlar yapılır ve radikalik katılma polimerizasyonu mekanizması basitleştirilir. Bağıntının sağ tarafında parantez içerisinde yer alan ilk terim, başlatıcıdan oluşan radikaller tarafından harcanan monomer moleküllerine karşılıktır. Mekanizmadan görülebileceği gibi monomerin yoğunluklu harcandığı asıl tepkimeler başlama tepkimesi değil ilerleme tepkimeleridir. Bu nedenle, monomerin zincir uzunluğu büyük olan aktif moleküller tarafından harcandığı varsayılarak aşağıdaki ilişki yazılır.

$$k_i [R\bullet] \ll k_p [M_i\bullet]$$

Bu varsayım ile polimerizasyon ortamında yalnız yüksek mol kütleli polimer zincirlerinin bulunduğu ve bunların aktif olanlarının monomer moleküllerini harcadığı düşünülür. Dolayısıyla, başlama adımında harcanan monomer molekül sayısı, ilerleme adımlarında harcanan yanında önemsiz kalır ve monomer harcanma hızı (polimerizasyon hızı) doğrudan ilerleme tepkimeleri hızlarının toplamına eşitlenir.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M\bullet]$$

$[M\bullet]$ için verilen ifade yerine konursa;

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}} \text{ eşitliğini elde ederiz.}$$

Sabit sıcaklık koşulunda radikalik polimerizasyon hızı monomere birinci, başlatıcıya $\frac{1}{2}$ nci dereceden bağlıdır. Bu bireysel dereceler çoğu deneysel verilerle doğrulanmıştır.

1.1.3.1 Başlatıcı Etkinliği

Isıl bozunmayla radikal üreten başlatıcıların 1 molekülü genelde 2 serbest radikal verir. Bu radikallerin tamamının monomerle etkileşerek polimerizasyonu başlattığı varsayıldığında, kuramsal olarak her bir ölü polimer zinciri birleşerek sonlanmada 2 serbest radikal birimi, orantısız sonlanmada 1 serbest radikal birimi taşınmalıdır. Başlangıçta alınan monomer derişimi de belli olduğu için doğrudan polimer zinciri başına düşecek monomer molekülü sayısı (polimerizasyon derecesi) hesaplanabilir. Polimerizasyonun başlama hızı da ayrıca bulunabilir.

Ancak, polimerizasyon derecesi ve polimerizasyon hızı üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen deneysel veriler çoğu zaman kuramsal sonuçlarla uyuşmaz. Deneyle belirlenen başlama hızları, genelde kuramsal verilerden küçüktür. Bu gözlem, başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin tamamının monomer molekülleriyle etkileşerek polimerizasyonu başlatmadığını gösterir. Başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin bir kısmı bazı yan tepkimelere girerek polimerizasyonu başlatmak yerine, başka tepkimelerde harcanır.

Başlatıcıdan oluşan serbest radikaller polimerizasyon çözeltisi içerisinde monomer ve çözücü molekülleriyle çevrilmiş halde bulunurlar (*kafes etkisi*). Başlatıcıdan oluşan bir radikal çifti, birbirlerinden difüzyonla ayrılmadan önce *kafes etkisi* nedeniyle defalarca çarpışarak yeniden birleşme şansına sahiptir. Bu sırada monomer molekülleriyle de çarpışarak polimerizasyonu başlatabilirler. Ancak, monomer-radikal birleşmesinin aktivasyon enerjisi radikal-radikal birleşmesinden büyük olduğu için radikal-radikal birleşmesi daha etkindir.

Kafes etkisinden kurtulan bir serbest radikal hemen ikinci bir kafes etkisi altında kendi ikizi dışında diğer bir serbest radikalle de birleşebilir. Serbest radikallerin katılabileceği bir başka tepkime aktif polimer zincirleriyle birleşmeleridir. Ayrıca, sonlanmış polimer zincirleriyle veya çözücü molekülleriyle de tepkimeye girebilirler. Bunun yanında serbest radikaller kafes etkisi altındaki kendi ikiziyle, bir başka başlatıcı molekülünden oluşan serbest radikalle, başlatıcı molekülüyle reaksiyona girebilir ya da ortamdaki bir molekülden radikal koparabilir.

İşte bu yan tepkimeler nedeniyle serbest radikallerin *başlatıcı etkinliği*(*f*) olarak tanımlanan bir kesri polimerizasyonun başlamasında görev yapabilir. Başlatıcı etkinliği başlatıcı türüne göre değişir ve sayısal değeri genelde 0,1-0,8 arasındadır. $f=0,2$ olması, 5 serbest radikalden 1 tanesinin aktif zincir oluşturduğu anlamına gelir.

1.1.3.2 Kinetik Zincir Uzunluğu

Kinetik zincir uzunluğu" (\bar{v}), monomer katarak aktif bir zinciri başlatan serbest radikalın ($R\bullet$) zincir sonlanan kadar kattığı monomer sayısı şeklinde tanımlanır. Başlatıcının bozunmasıyla oluşan serbest radikaller birim zamanda (örneğin 1 saniyede) başlama hızına uygun sayıda monomerle etkileşirler ve ilk monomerik aktif merkezleri oluştururlar. Monomerik aktif merkezler ise aynı süre içerisinde polimerizasyon hızının büyüklüğü kadar monomer moleküllerini katarlar. Bu sırada sonlanma hızının sayısal değerine eşit sayıda zincir aktifliğini yitirir.

Harcanan monomer molekülleri polimer zincirinde bulunacağı için her bir aktif merkez başına düşen monomer sayısı (kinetik zincir uzunluğu), polimerizasyon hızının başlama hızına oranına eşittir.

Kararlı hal şartları altında $R_i = R_t$ olduğundan;

$$\bar{v} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t}$$

R_p ve R_t nin yerine önceki eşitlikler konulursa ;

$$\bar{v} = \frac{k_p [M][M\bullet]}{2k_t [M\bullet]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\bullet]} \text{ elde edilir.}$$

$[M\bullet]$ için geçerli ifade bu eşitlikte yerine konursa;

$$\bar{v} = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}} \text{ elde edilir.}$$

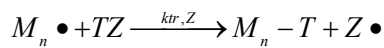
Buradan kinetik zincir uzunluğunun, başlatıcının ve başlatıcı etkinlik katsayısının (f) artmasıyla azalacağını görüyoruz. Böylece gelişen zincir sayısı arttıkça sonlanma olasılığı artar ve başlatıcı konsantrasyonu değiştirilerek molekül ağırlığı kontrol edilebilir.

Polimer molekülü başına düşen ortalama yinelenen birim sayısı anlamına gelen polimerizasyon derecesi (D_p), monomer harcanma hızının sonlanmış polimer molekülleri oluşum hızı oranına eşittir. Polimerizasyon derecesi, kinetik zincir uzunluğu ve sonlanma türüne bağlıdır. Eğer sonlanma orantsız sonlanma şeklinde meydana geliyorsa $D_p = \bar{v}$, birleşme ile sonlanma meydana geliyorsa $D_p = 2\bar{v}$ dir.

1.1.4 Zincir Transferi

Zincir transfer tepkimelerinin gözlemlendiği radikalik polimerizasyonda, polimerizasyon derecesi \bar{v} ile $2\bar{v}$ arasında değişebilir. Ancak, çoğu radikalik polimerizasyon sisteminde polimerizasyon derecesinin gözlenen sayısal değeri \bar{v} den küçüktür. Bunun nedeni, zincir transfer tepkimeleridir. Monomer katmayı sürdürebilecek aktif bir zincir transfer tepkimesiyle aktifliğini yitirerek daha küçük boyda sonlanır. Bu nedenle, zincir transfer tepkimelerinin etkin olduğu sistemlerde polimerizasyon derecesinin büyüklüğü transfer tepkimelerinin etkisi de göz önüne alınarak incelenir.

Zincir transfer tepkimeleri en genel haliyle TZ zincir transferine giren herhangi bir molekülü, $M_n \bullet$ aktif polimer zincirini göstermek üzere aşağıdaki şekilde yazılır. Zincir transferiyle büyümekte olan polimer zinciri aktifliğini yitirirken, $Z \bullet$ gibi yeni bir serbest radikal oluşur.

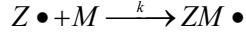


Transfer tepkimeleri sonlanmış polimer zinciri oluşum hızını artırır ve bu artış,

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{tr,z} [TZ][O\bullet]$$

bağıntısına eşittir. ($[O\bullet] = \sum [M_n\bullet]$)

$Z\bullet$ radikalının monomere karşı aktifliği $M_n\bullet$ düzeyinde ise,

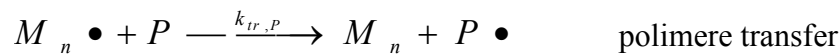
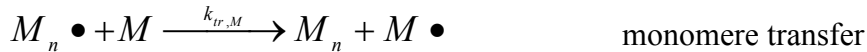


tepkimesine uygun olarak $Z\bullet$ radikali monomer katmayı sürdürür ve bu koşulda zincir transferi polimerizasyon hızını etkilemez.

$Z\bullet$ radikallerinin monomere karşı olan ilgisi $M_n\bullet$ den daha düşük olursa, $Z\bullet$ radikalleri monomer yerine sistemde bulunan polimer ve başlatıcı gibi diğer maddelerinin molekülleriyle de tepkimeye girer. Merkaptanlar gibi bazı bileşikler zincir transfer tepkimelerine oldukça yatkındır. *Zincir transfercisi*(veya *zincir kesici*) adı verilen bu tür maddeler polimerizasyon derecesini düşürmek amacıyla dışarıdan polimerizasyon ortamına ayrıca katılır.

1.1.4.1 Zincir Transferinin Polimerizasyon Derecesi Üzerine Etkisi

Zincir transfer tepkimelerine polimerizasyon ortamında bulunan monomer (M), başlatıcı (I), çözücü (S), sonlanmış polimer zincirleri (P) veya başka bir madde (X) katılabilir. Sözü edilen taneciklerin $M_n\bullet$ gibi bir aktif polimer zinciriyle verebileceği zincir transfer tepkimeleri şu genel gösterimler üzerinden ilerler.





Polimerizasyon derecesi aşağıdaki şekilde verilir.

$$\frac{1}{D_p} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})[O\bullet]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,Z}[TZ]}{k_p[M]}$$

Bu bağıntıdaki [TZ] terimi her tür zincir transferi göz önüne alınarak yazılmıştır ve açık hali,

$$k_{tr,Z}[TZ] = k_{tr,M}[M] + k_{tr,I}[I] + k_{tr,S}[S] + k_{tr,X}[X]$$

şeklinindedir. Bağıntıda polimere transfer gösterilmemiştir(Bunun nedeni ayrıca açıklanacaktır.)

Bu ilişki de dikkate alınarak polimere transfer dışında her tür zincir transferinin polimerizasyon derecesine etkisini gösteren aşağıdaki genel eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{D_p} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})[O\bullet]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,S}[S]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,X}[X]}{k_p[M]}$$

Bağıntının sağ tarafında zincir transferleriyle ilgili terimlerde zincir transfer hız sabitlerinin polimerizasyon hız sabitine oranları yer almaktadır. Bu oranlar ayrıca C ile simgelenen *zincir transfer sabiti*yle gösterilir ve monomere ($C_{tr,M}$), başlatıcıya ($C_{tr,I}$), çözücüye ($C_{tr,S}$), polimere ($C_{tr,P}$) veya ortamda bulunabilecek başka bir maddeye ($C_{tr,X}$) zincir transfer sabitleri tanımlanır.

$$C_{tr,M} = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad \text{monomere transfer sabiti}$$

$$C_{tr,I} = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad \text{başlatıcıya transfer sabiti}$$

$$C_{tr,P} = \frac{k_{tr,P}}{k_p} \quad \text{polimere transfer sabiti}$$

$$C_{tr,S} = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad \text{çözücüye transfer sabiti}$$

$$C_{tr,X} = \frac{k_{tr,X}}{k_p} \quad \text{herhangi bir maddeye transfer sabiti}$$

$[O\bullet]$ yerine değeri yazıldığında ($[O\bullet] = \frac{r_p}{k_p[M]}$), her tür zincir transferinin gözlenebileceği radikalik polimerizasyon için polimerizasyon derecesini veren bağıntı en genel haliyle;

$$\frac{1}{D_p} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})r_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{tr,M} + C_{tr,I} \frac{[I]}{[M]} + C_{tr,S} \frac{[S]}{[M]} + C_{tr,X} \frac{[X]}{[M]}$$

elde edilir.

1.1.4.1.1 Bireysel Zincir Transfer Sabitlerinin Bulunması

Bireysel zincir transfer sabitlerinin sayısal değerleri bu bağıntı ile hesaplanamaz. Bu sabitler bu bağıntıda yapılacak bazı düzenlemeler ve özel polimerizasyon koşullarında yapılan deneylerden elde edilen veriler yardımıyla belirlenir.

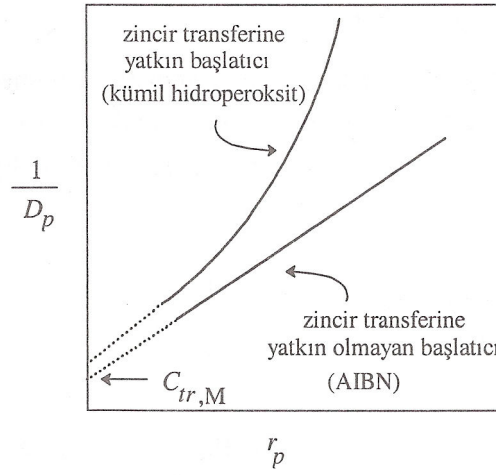
1.1.4.1.1.1 Monomere Transfer Sabiti ($C_{tr,M}$)

Radikalik katılma polimerizasyonunda genelde polimere zincir transferi önemsizdir. Dışarıdan polimerizasyon sistemine fazladan bir madde katılmamışsa ve polimerizasyon zincir transferine yatkın olmayan bir çözücü içerisinde yürütülürse, $C_{tr,P}$, $C_{tr,S}$ ve $C_{tr,X}$ terimleri sıfır olur.

$$\frac{1}{D_p} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})r_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{tr,M} + C_{tr,I} \frac{[I]}{[M]}$$

Bu bağıntı yalnızca monomere ve başlatıcıya zincir transferinin polimerizasyon derecesi üzerine etkisini gösterir.

Farklı monomer derişimlerinde yapılan deneylerle polimerizasyon hızı ve polimerizasyon derecesi belirlenerek r_p - D_p grafiği çizilebilir.



Şekil 1.1.4.1.1 Zincir transferine yatkın ve yatkın olmayan başlatıcılarda r_p - $1/D_p$ ilişkisi.

r_p - $1/D_p$ grafiğinin biçimi başlatıcının zincir transfere yatkın olup olmadığına bağlıdır (Şekil 1.1.4.1.1). Şekilden de görülebileceği gibi azobisisobütironitril (AIBN) gibi bazı başlatıcılar için her derişimde r_p - $1/D_p$ ilişkisi doğrusaldır. Bu sonuç, AIBN nin zincir transferine yatkın olmayan bir başlatıcı olduğu anlamına gelir. Azo bileşikleri, genelde zincir transferine eğilimli değillerdir. Bu tür başlatıcılar kullanıldığında başlatıcıya zincir transferi terimi kaldırılır.

$$\frac{1}{D_p} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})r_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{tr,M}$$

r_p-1/D_p grafiğinden elde edilecek doğrunun $r_p=0$ a ekstrapolasyonu (y-kayması) yapılarak $C_{tr,M}$ bulunur. Peroksi bileşikleri gibi zincir transferine yatkın başlatıcılarda r_p-1/D_p ilişkisi düşük derişimler dışında eğriseldir. Böyle bir sonuç elde edildiğinde, düşük derişimlerdeki doğrusal kısımdan $r_p=0$ a ekstrapolasyon yapılır. Tablo 1.1.4.1.1 de monomere zincir transfer sabitlerine örnekler verilmiştir.

Tablo 1.1.4.1.1 Monomere zincir transfer sabitleri ($C_{tr,M}$)

monomer	sıcaklık($^{\circ}C$)	$C_{tr,M} \times 10^4$
Akrilamit	60	0,6
Akrilonitril	60	0,26-0,3
Etilen	83	5,0-5,32
metil metakrilat	60	0,07-0,18
Stiren	60	0,6-1,1
vinil asetat	60	1,75-2,8
vinil klorür	60	10,8
1-vinil naftalen	60	310

1.1.4.1.1.2 Başlatıcıya Transfer Sabiti ($C_{tr,I}$)

Polimer, çözücü ve monomerin zincir transfer tepkimelerine katılmadığı koşullarda, yalnız başlatıcıya zincir transferin polimerizasyon derecesi üzerine etkisini gösteren ilişki,

$$\frac{1}{D_p} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})r_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{tr,I} \frac{[I]}{[M]}$$

şeklinde yazılır.

$C_{tr,I}$ 'nin bulunabilmesi için değişik $[I]/[M]$ oranında deneyler yapılmalı ve her deney için D_p hesaplanmalıdır. Bu veriler yardımıyla çizilecek $[I]/[M] - 1/D_p$

grafiğinin eğimi $C_{tr,I}$ ya karşılık gelir. Tablo 1.1.4.1.2 de başlatıcıya zincir transfer sabitlerine örnekler verilmiştir.

Tablo 1.1.4.1.2. Başlatıcıya zincir transfer sabitleri ($C_{tr,I}$)

Başlatıcı	polimerizasyon ortamı	sıcaklık (°C)	$C_{tr,I} \times 10^2$
azobisisobütironitril	stiren	60	0
	metil metakrilat	60	0
	akrilonitril	60	0
Benzoil peroksit	stiren	60	4,8-5,5
	metil metakrilat	60	0-2
	metil akrilat	60	2,46
	maleik anhidrit	75	263
t-bütül hidroperoksit	stiren	60	3,5
	metil metakrilat	60	1,27
	metil akrilat	60	1

1.1.4.1.1.3 Çözücüye Transfer Sabiti ($C_{tr,s}$)

Yalnız çözücüye zincir transferinin söz konusu olduğu radikalik polimerizasyonda çözücüye transfer sabiti

$$\frac{1}{D_p} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})r_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{tr,s} \frac{[S]}{[M]}$$

ilişkisinden bulunur. Değişik $[S]/[M]$ oranlarında deneyler yapılır ve elde edilen polimer örneklerinin mol kütlesi belirlenir. Çizilecek $[S]/[M] - 1/D_p$ grafiğinin eğiminden $C_{tr,s}$ hesaplanır. Bu bağıntı ayrıca *Mayo eşitliği* olarak bilinir. Tablo 1.1.4.1.3. de çözücüye zincir transfer sabitlerine örnekler verilmiştir.[24]

Tablo 1.1.4.1.3 Çözücüye zincir transfer sabitleri ($C_{tr,S}$)

Çözücü	polimerizasyon ortamı	sıcaklık($^{\circ}C$)	$C_{tr,S} \times 10^4$
Benzen	stiren	60	0,018-1,92
	metil metakrilat	60	0,040-0,83
	akrilonitril	60	2,46
	vinil asetat	60	1,07-2,96
Aseton	stiren	60	4,1
	metil metakrilat	60	0,195
	akrilonitril	60	1,13
Toluen	stiren	60	0,115-2,05
	stiren	80	0,15-0,313
	stiren	100	0,53-0,8
Hekzan	stiren	100	0,9
Metanol	metil metakrilat	60	0,2
		80	0,33
		100	0,45
	stiren	60	0,296-0,74
		80	1,10
	vinil asetat	60	2,26-4,3
		70	5,5
Etanol	metil metakrilat	60	0,4
		80	0,625
		100	0,8
	stiren	60	1,32-1,611
		80	2,6
	vinil asetat	60	25
		70	26,3
Propanol	metil metakrilat	60	0,69
		80	0,84
		100	1,25
	stiren	60	2,00
		80	3,14
		100	3,6

1.1.4.1.1.4 Polimere Transfer Sabiti ($C_{tr,P}$)

Bu ana kadar $C_{tr,M}$, $C_{tr,I}$, $C_{tr,S}$ transfer sabitlerinin bulunmasına yönelik verilen eşitliklerde polimere zincir transfer tepkimeleri göz önüne alınmamıştır. Bu transfer sabitleri polimerizasyon düşük dönüşümlerde (%5-10 gibi) yürütülerek elde edilecek deneysel veriler yardımıyla belirlenir. Bu nedenle az sayıdaki polimer zincirinin bulunduğu böyle bir ortamda, polimere zincir transferinin olmadığını varsaymakla fazla hata yapılmaz. Ayrıca, deneyler düşük dönüşümlerde yürütülerek ortam özelliklerindeki değişimin transfer sabitlerinin sayısal değeri üzerine etkisi azaltılmış olur.

Polimere zincir transferi, polimer zincirlerinde dallanmaya eden olan tepkimelerdir. Transfer tepkimesine giren moleküllerden birisi yan dallar üzerinden büyümesini sürdürürken diğer moleküller büyüklüğünü koruyarak sonlanır. Dolayısıyla, polimere transfer tepkimelerinin polimerizasyon derecesi üzerine etkisi her zaman azaltıcı yönde olmayabilir. Bu nedenle, çözücü ve başlatıcıya transferin etkilerini gösteren $C_{tr,S} [S]/[M]$ ve $C_{tr,I} [I]/[M]$ terimleri gibi bir $C_{tr,P} [P]/[M]$ terimi polimere transferin etkisini göstermek amacıyla kullanılamaz.

Polimere zincir transferinin bulunabilmesi için polimerleşen monomer miktarına bağlı olarak üretilen yan dalların sayısının belirlenmesi gereklidir. Bu tür veriler, mol kütlesi bilinen bir polimer yanında kendi monomeri (veya başka bir monomer) polimerleştirilerek elde edilebilir. Polimerizasyon sonucunda, ortamda, polimerleştirilen monomerin ve başlangıçta kullanılan polimerin homopolimerleri, ayrıca transfer sonucu oluşan dallanmış polimer (veya aşırı kopolimer) bulunacaktır. Karışım bileşenlerine ayrıldıktan sonra polimerleşen monomer miktarına bağlı olarak üretilen yan dalların sayısı bulunmalıdır. Bu işlem yorucu analizler gerektirir. Tablo 1.1.4.1.4 de polimere zincir transfer sabitlerine örnekler verilmiştir.

Tablo 1.1.4.1.4 Polimere zincir transfer sabitleri ($C_{tr,P}$)

polimer	sıcaklık ($^{\circ}C$)	$C_{tr,P} \times 10^4$
Poliakrilonitril	60	3,5
poli(1,3-bütadien)	50	11
poli(metil metakrilat)	60	0,1-360
Polistiren	60	0,8-16,6
Poli (vinil klorür)	50	5

1.1.4.1.5 Zincir Transfercisine Transfer Sabiti ($C_{tr,X}$)

Bazı uygulamalarda mol kütlesinin düşürülmesi amacıyla radikalik polimerizasyon sistemlerine dışarıdan zincir transferine yatkın kimyasallar katılır. Bu amaçla kullanılan kimyasallar arasında merkaptanların özel bir yeri vardır ve tablo 1.1.4.1.5 den görüleceği gibi zincir transfer sabitleri oldukça yüksektir.

Tablo 1.1.4.1.5 Çözücü ($C_{tr,S}$) ve zincir transfere transfer ($C_{tr,X}$) sabitlerinin karşılaştırılması. ($60^{\circ}C$ de stirenin polimerizasyonunda elde edilen sonuçlar)

Çözücü ve zincir transfere	$C_{tr,S} \times 10^4$	$C_{tr,X} \times 10^4$
Benzen	0,018-1,92	
Sikloheksan	0,024-0,063	
Toluen	0,125	
Karbontetrabromür		13000
Pentafeniletan		20000
t-bütül merkaptan		37000
n-bütül merkaptan		22000

Merkaptanlar gibi etkin bir zincir transfercisinin bulunduğu polimerizasyon sisteminde diğer zincir transfer tepkimeleri anlamını yitirir. Polimerizasyon derecesi de

$$\frac{1}{D_p} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})r_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{tr,X} \frac{[X]}{[M]}$$

şeklinde verilir.

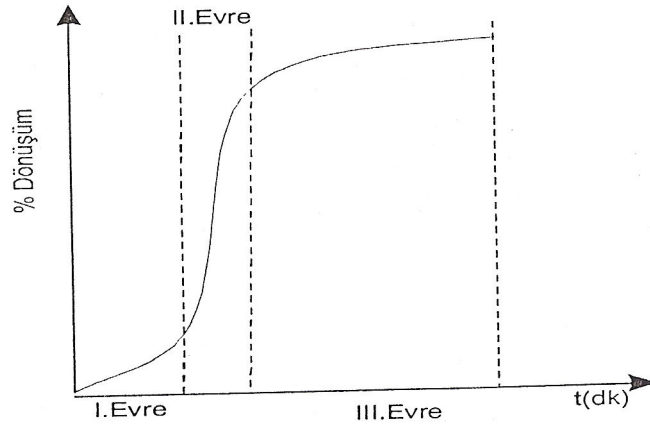
$C_{tr,X}$ in sayısal değeri, $C_{tr,S}$ için açıklanan adımlar izlenerek belirlenir. Isıl başlatılan katılma polimerizasyonlarında başlatıcı olarak herhangi bir kimyasal madde kullanılmadığı için başlatıcıya transfer söz konusu değildir. Bu nedenle, en doğru $C_{tr,S}$ ve $C_{tr,X}$ değerleri ısı başlatılan polimerizasyon deneylerinden elde edilir.

1.2 Emülsiyon Polimerizasyonu

1.2.1 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimer kolloidler bilim ve teknolojinin farklı alanlarında; örneğin elektron ve ışık mikroskoplarında kalibrasyon standardı olarak, filitrelerin ve biyolojik membranların porluk tayinlerinde, kolloitlerin adsorpsiyon, folekülasyon gibi davranışlarını açıklamada kullanılabilirler. Bununla birlikte geleneksel emülsiyon latekslerinin kullanımı bazı problemleri beraberinde getirir. İstenen boyutta parçacık üretmek için özel şartlar belirlemek gerekir, yeniden aynı ürünü almak zordur ve parçacığın saflaştırılması zor bir işlemdir. En önemlisi emülgatörün tam olarak uzaklaştırılması oldukça zordur ve tam olarak uzaklaştırılmaz[4]. Fakat bazı monomerler emülgatörsüz olarak da emülsiyon polimerizasyonuna uğrayabilirler. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kolloidler monodispers, temiz yüzeyli ve parçacık yüzeyinin kimyasal yapısı ve yükü ile kararlı haldedirler. Özellikle klasik emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün burada kullanılmaması, çevresel

anlamda bir avantaj sağlarken, endüstriyel olarak daha pratik ve ekonomik üretimleri sağlamaktadır. Bu tip polimerizasyonun yürüme mekanizması klasik emülsiyon polimerizasyonundan biraz daha farklı şekilde gerçekleşir. Emülsiyon polimerizasyonundaki I. evre, parçacık oluşumunun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle daha uzun sürer. II. evre daha kısadır ve birden yüksek dönüşümlere (%80) ulaşılır. Elde edilen grafik bir 'S' şeklindedir.



Şekil 1.2.1.1 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler.

1.2.2 Emülsiyon Polimerizasyonunda Parçacık Oluşum Mekanizmaları

J.W. Vanderhoff [5] , polimer parçacıklarının oluşması için önerilmiş pek çok mekanizmayı parçacık çekirdeğinin olduğu yere göre dört ana kategoriye ayırmıştır;(i) monomerle şişmiş misellerde; (ii) adsorbe olmuş emülgatör tabakasında; (iii) sulu fazda; (iv) monomer damlalarında.

Mohammed S.El-Aaaser ve E.David Sudol [6] ise parçacık oluşumunu monomerin sudaki çözünürlüğüne göre 3 mekanizma altında toplamıştır;

1. Miselli nükleasyon;

Sulu fazda oluşan başlatıcı radikalleri monomerle şişmiş misellere girer ve polimer parçacık oluşturmak üzere, tek bir radikal veya oligoradikal olarak ilerleme reaksiyonları verir. Miselden biri radikal kapar ve bir polimer parçacık oluşur. Başlatıcının girmediği misel, emülgatörleri ve monomer moleküllerini parçacıkları büyütme üzere bırakır. Parçacık nükleasyonu misellerin gözden kaybolması ile son bulur, bundan sonra parçacık sayısı genellikle sabit kalır. Bununla birlikte bazı durumlarda azalır, çünkü burada koloidal kararlılığı koruyacak yeterli emülgatör yoktur. Ya da parçacık sayısı hafifçe artabilir. Miselli nükleasyon suda çözünürlüğü az olan ($[M_{aq}] < 15 \text{ mmol dm}^{-3}$) monomerler için ilk nükleasyon mekanizması olarak düşünülebilir.

2. Homojen Nükleasyon;

Sulu fazda oluşan radikaller monomer birimlerine katılarak suda çözünebilir oligomerlere dönüşürler, çözünürlük sınırına ulaştıktan sonra çözelti içinde çökerler. Çöken oligomerik radikaller emülgatör moleküllerini adsorbe ederek kararlı halde ilk parçacıkları oluşturur, bunlar monomer adsorbe ederek polimerizasyonu devam ettirir ve gelişirler. Bu ilk parçacıklar kendilerini koruyabilir veya birbirleri ile koagüle olabilirler veya gelişmiş kararlı parçacıklar oluşturabilirler. Polimerizasyon boyunca parçacık boyutu (ve sayısı) gelişim süreci ve son parçacık boyutu (ve sayısı), surfaktan miktarı ve onun gelişen parçacıkları kararlı hale getirebilmesi ile belirlenir.

Genelde koagülasyonla meydana gelen parçacık oluşumu daha baskındır. Bununla birlikte bu homojen nükleasyonun bir alt kolu olarak düşünülebilir. Koagüle nükleasyonda ilk olarak homojen nükleasyonla meydana gelen küçük boyutta ilk parçacıklar agregatlaşarak kararlı hale gelirler. Bu mekanizmadaki farklı bir özellik ilk çekirdek parçacıklarının çok küçük boyutta olması ve içinde çok düşük konsantrasyonda monomere izin vermesidir, onlar hacimce ilerleme reaksiyonlarından daha hızlı bir biçimde koagülasyonla büyürler. Bu parçacıklar

uygun miktarda monomer absorblayabildiği zaman, onların olgun lateks parçacıkları olduğu düşünülebilir.

Homojen nükleasyon sudaki çözünürlüğü yüksek monomerler ($[M_{aq}] > 170 \text{ mmol dm}^{-3}$) kullanıldığında baskın hale gelir. Aynı zamanda homojen nükleasyon, emülgatör konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunun altında ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde parçacık oluşumu için birincil mekanizmadır [7, 8, 9, 10]. Daha sonra primer parçacıkların ve gelişen parçacıkların kararlılığı parçacık yüzeyi üzerindeki başlatıcıdan gelen iyonik grupların (sülfat gibi) varlığı ile sağlanır, bunlar bu parçacıklara elektrostatik kararlılık verir.

3. Damla Nükleasyonu;

Sulu fazda oluşan radikaller emülgatör adsorplamış monomer damlalarına tek bir radikal veya oligoradikal olarak girer ve parçacık oluşturmak üzere polimerizasyonu ilerletirler. Monomer damlaları yüzeyindeki emülgatör moleküllerinin adsorpsiyonu nedeniyle kolloidal kararlıdır ve polimer parçacığı büyür. Damla nükleasyon mekanizması ile parçacık oluşumu, geleneksel emülsiyon polimerizasyonu için önemsiz olarak düşünülebilir, bununla birlikte damlalar mikroaltı boyutta olduğunda, onlar parçacık oluşumu için ilk kaynak olurlar. Damla nükleasyonunda, monomerlerin sudaki çözünürlüğü hayli azdır ($< 1 \text{ mmol dm}^{-3}$).

Bu mekanizma hem mini emülsiyon polimerizasyonu hemde mikro emülsiyon polimerizasyonunda öncelikli olarak düşünülür. Burada küçük boyutta damlalar radikaller için etkili bir şekilde yarıdır. Bu sistemlerde bir "kosurfaktan" kullanmak gerekir. Mini emülsiyon sistemlerinde kosurfaktan (hekzadekan veya setil alkol) düşük molar kütleli ve sudaki çözünürlüğü az olmalıdır. Mikro emülsiyon sistemleri için kosurfaktan genellikle düşük molar kütleli alkoller, (pentanon veya hekzanon gibi) dir. Mini emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili orjinal çalışmalarda 20 mini emülsiyon damlasının bir tanesini bir parçacık oluşturmak üzere radikal yakaladığı gösterilmiştir [6]. Diğerleri parçacık büyütme için monomer besleme görevi yapar.

Bütün bunlardan daha farklı olmak üzere özellikle emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonları için Arai ve çalışma grubu [11] tarafından büyüyen radikallerin parçacık nükleasyonu izleyen terminasyon sonucu ölü türleri oluşturdukları önerilirken, Goodall ve çalışma grubu [12] belli bir boyut ve konsantrasyonuna ulaşan serbest radikallerin yüzey aktif hale geldiklerini ve miselleşmeye uğradığını kabul etmişlerdir.

Goodall ve Wilkinson, farklı sıcaklıklarda başlatıcı olarak persülfat ile stirenin sulu çözeltilerinde polimerizasyonunu gerçekleştirerek, yüzey aktif oligomerlerin miselleşmelerinin tamamen parçacık nükleasyonu ile olduğunu önermişlerdir [12]. Vanderhoff, Goodall ve Wilkinson emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonun ilk aşamalarında elektron mikroskobu ile küçük miseller gibi parçacıkların bulunduğunu gözlemlediklerini bildirmiştir. Bu ilk aşamalarda alınan örnekler üzerinde jel geçirgenlik kromatografisi grafiklerinin sonuçları yaklaşık 1000 moleküler ağırlık madde fraksiyonlarına ve 10^6 moleküler ağırlığından meydana gelmiştir. Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonun miktarı, reaksiyonun ilerlemesi ile artma göstermemiş, yalnızca reaksiyonun ilk adımı esnasında miktarda oluştuğu görülmüştür. Bu öneriye göre; oligomerik serbest radikaller arasındaki terminasyonun büyük kısmı reaksiyonun ilk aşamasında meydana gelir. Tamamen yüzey aktif oligomerlerin miselleşmeleri ile üretilen miseller, polimerizasyonun daha ileri gitmesine yardım edip, Jel Geçirgenlik kromatograflarında (GPC) gözlenen daha yüksek moleküler ağırlıkların oluşmalarına neden olur [13].

1.2.3 Emülsiyon Polimerizasyon Kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyonu olduğu için bütün kinetik olaylar başlama, ilerleme, sonlanma ve transfer reaksiyonları şeklinde özetlenebilir. Bununla birlikte polimerizasyonun heterojen yapısı, içeriklerin fazlar arasında (misel fazı, sulu faz, monomer damla fazı ve parçacık fazı) paylaşılması yüzünden bazı karışıklıklara neden olur. Bu içeriklerin paylaşılması polimerizasyonun ilk anlarında bütün fazlarda polimerizasyonu mümkün kılar, daha

sonra yani monomer damlaları gözden kaybolduktan sonra, bu fazlar parçacık fazı ve su fazı olarak ikiye iner.

Emülsiyon polimerizasyonundaki heterojenliğin en önemli sonuçlarından bir tanesi polimerizasyon sisteminde, monomerle şişmiş polimer parçacık içinde yüksek oranda radikal ayrışmasıdır. Polimerizasyon bölgelerinin, geniş bir sıcaklık aralığında ve başlatıcı konsantrasyonunda, önemli miktarda radikal üretebilmesi polimerizasyon hızı ve polimer molar kütlelerinin her ikisinin de aynı zamanda artabilmesinin nedenidir. Bu emülsiyon polimerizasyonu diğerlerinden (kütle, çözelti veya süspansiyon) ayıran önemli bir özelliktir. Daha sonraki süreçlerde genellikle hızı arttırmak için yapılan herhangi bir girişim molar kütleinin azalmasına neden olacaktır. Aşağıdaki genel eşitlikler, polimerizasyon hızı, R_p , ile sayı ortalaması polimerizasyon derecesi X_n 'ni emülsiyon polimerizasyonu ve kütle, çözelti veya süspansiyon polimerizasyonu için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu için,

$$R_p = k_p [M] \bar{n} / N_A \quad (1.8)$$

$$X_n = k_p [M] \bar{n} N / R_i \bullet \quad (1.9)$$

Burada k_p ilerleme hız sabiti, parçacık içindeki $[M]$ monomer konsantrasyonu, \bar{n} her parçacıkta ortalama radikal sayısı, N birim hacimdeki lateks parçacık sayısı, R_i radikal çoğalma hızı (veya toplam radikal absorpsiyonu) ve N_A avogadro sayısıdır. Kütle, çözelti veya süspansiyon polimerizasyonu için;

$$R_p = k_p [M] (R_i \bullet / 2k_t)^{1/2} \quad (1.10)$$

$$X_n = k_p [M] (2 / R_i \bullet k_t)^{1/2} \quad (1.11)$$

k_t : Sonlanma hız sabiti. Eşitlik (1. 8) ve (1. 9) hem polimerizasyon hızının hem de molar kütleinin, sabit başlama hızında polimer parçacık sayısı arttıkça N, aynı

zamanda artığını gösterir. Buna emülgatör konsantrasyonunun artışı da eşlik eder. Polimerizasyon hızı çözelti, kütle, veya süspansiyon polimerizasyonlarında başlama hızı arttıkça artabilir, bununla birlikte eşitlik (1. 11) te görüldüğü gibi molar kütlede bir azalma meydana gelecektir.

Emülsiyon polimerizasyonunda diğer önemli özellik eşitlik (1. 8) ve (1. 9) de bulunan her parçacık içinde ortalama radikal sayısıdır. Bu polimerizasyon olayı boyunca molar kütle ve hızın belirlenmesinde anahtar bir parametredir. Bu sayı radikalın çoğalma hızı, polimer parçacık sayısı, parçacık içine radikal giriş katsayısı, radikal çıkış (girişten sonraki desorbsiyon) ve sonlanma reaksiyonlarının bir fonksiyonudur. Her parçacık içindeki ortalama radikal sayısı polimerizasyon süresi boyunca sabit değildir ve değeri yukarıda sayılan faktörlerden özellikle monomerin sudaki çözünürlüğünden geniş bir şekilde etkilenir. Smith ve Ewart \bar{n} için 3 limit durum bildirmişlerdir. Birinci durum \bar{n} sayısının 0.5 ten küçük olması ile belirlenir, burada radikal çıkış hızı, giriş hızından yüksektir ve sudaki çözünürlüğü yüksek olan monomerler içindir. İkinci durumda $\bar{n} = 0.5$ 'tir. Burada parçacıktan radikal çıkış hızı önemsiz olduğundan sonlanma her an olabilir, böylece herhangi bir anda parçacık ya 0 ya da 1 tane ilerleyen zincire sahiptir. Böyle sistemler zero-one sistemlerdir ve genellikle stiren emülsiyon polimerizasyonu böyledir. 3. durum \bar{n} sayısının 0.5 ten çok büyük olma durumunu gösterir. Parçacık içinde sonlanma hızı giriş hızından küçük ve parçacık hacmi hayli büyüktür [25].

Parçacık Sayısı

Smith - Ewart teorisinde parçacık nükleasyonu için ana yer surfaktan miselleridir. Parçacık sayısı aşağıdaki gibi verilir.

$$N = k(\rho / \mu)^{0.4} (a_s S)^{0.6} \quad (1.12)$$

ρ ; radikal çoğalma hızı, μ ; parçacık hacminin genişleme hızı, a_s : bir emülgatör molekülü tarafından kaplanan alan, S : misel içindeki toplam emülgatör miktarı (Çözünmüş emülgatör miktarı ihmal edilir).

Namura (1979) ve Hansen ve Ugelstad (1980) birinci evre boyunca zincir transfer radikallerinin oligoradikale absorpsiyonu / desorpsiyonu / tekrar absorpsiyonun önemini farkettiler ve aşağıdaki genel eşitliği türetti[6].

$$N = k(\rho / \mu)^{1-z} (a_s S)^z \quad (1.13)$$

z sayısı zincir transfer sabitine ve monomerin sudaki çözünürlüğüne bağlıdır ve $0.6 < z < 1.0$ dir. S ile ilgili olarak bir artış ρ ile ilgili bir azalışa neden olacaktır. Bu genellikle sudaki çözünürlüğü stirenden daha büyük olan vinil asetat, metil metakrilat ve vinil klorit gibi monomerler için geçerlidir.

Emülsiyon polimerizasyonun kinetiğindeki incelemeler polimerizasyon hızının belirlenmesi ve onun monomer, emülgatör, başlatıcı konsantrasyonu, sıcaklık ve ortam özellikleri (iyonik şiddet, pH vb.) gibi polimerizasyon parametrelerine bağlılığı üzerinedir. Deneysel yaklaşımlar dönüşüm zaman eğrilerinin çeşitli parametreler üzerine belirlenmesi ile başlar, belirli zaman aralıkları üzerine zamana karşı dönüşümün birinci türevi alınarak polimerizasyon hızı hesabı ile devam eder. Hız profili genellikle zamana karşı ve dönüşüme karşı planlanır. Kinetik analizi tamamlamak için parçacık sayısını ve parçacık içindeki monomer konsantrasyonunu, dönüşümün bir fonksiyonu olarak bilmek gerekir ki her parçacık içinde ortalama radikal sayısı \bar{n} , hesaplamamıza izin versin. Parçacık sayısı genellikle % dönüşüm bilgisi ve TEM veya SEM (Transmission veya Scanning Elektron Mikroskobu) ile veya ışık tarama metodu ile ölçülen parçacık boyutu ile hesaplanır. Parçacık içindeki monomer konsantrasyonu, termodinamik analizle, reaksiyona girmemiş monomer miktarıyla ve parçacık sayısı ve parçacık boyutu bilgileri ile tahmin edilebilir. % dönüşümün belirlenmesi klasik olarak gravimetri, gaz kromatografisi veya dilometre ile takip edilebilir. Bütün deneysel yaklaşımların doğru olduğunu varsayarsak polimerizasyon hızını belirlemek için dönüşüm zaman eğrisinin türevi alınmalıdır.

1.3 Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Molekül ağırlığı bulmada kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgiliyse, molekül ağırlığı türü de o adla anılır. Bu nedenle polimerlerde,

- i. Sayıca-ortalama molekül ağırlığı (M_n)
- ii. Kütlece-ortalama molekül ağırlığı (M_w)
- iii. Viskozite-ortalama molekül ağırlığı (M_v)
- iv. Z-ortalama molekül ağırlığı (M_z)

tanımları yapılır.

1.3.1 Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı (\bar{M}_n)

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir polimer örneğindeki moleküllerin toplam ağırlıkları w kadarsa molekül başına düşen moleküler ağırlık, n_i , M_i molekül ağırlığındakilerin kesri ve X_i , M_i ağırlığındaki moleküllerin mol kesri olmak üzere eşitlik

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \quad (1.14)$$

eşitliği yazılabilir.

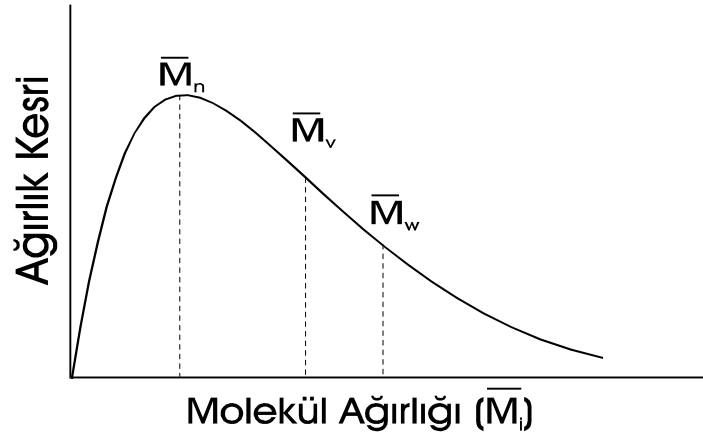
1.3.2 Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı (\bar{M}_w)

Işık saçılması ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen molekül ağırlığıdır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (1.15)$$

bağıntısı ile verilir. Burada c_i ve w_i sırası ile M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu ve ağırlık kesridir, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonudur (birim hacimde gram olarak).

Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ şeklinde bir sonuç ortaya çıkar (Şekil 1.3.1).



Şekil 1.3.1 Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimeri için molekül ağırlık dağılımları

Polimerlerin mol kütesini belirlemede kullanılan yöntemlerin bir tanesi de jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemidir.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi

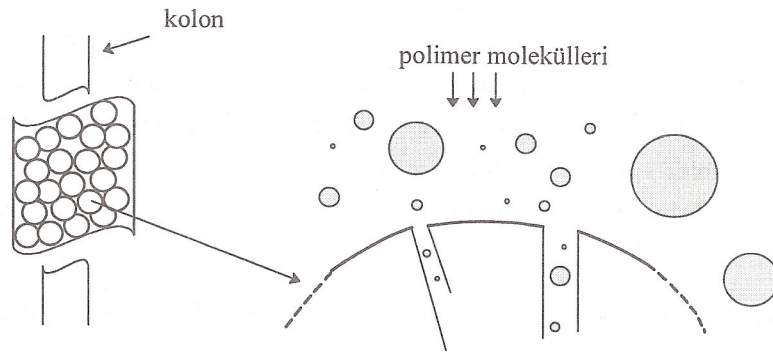
Jel geçirgenlik kromatografisi, temelde, polimeri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. İlk kez

biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makromoleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisinin sentetik polimerlere uygulanması 1970 li yıllarda başlamıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir.

Ayırma kolonu, belli bir büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip (örneğin 1000 \AA çapında gözenekli) küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri (1000 \AA dan küçük boyutlu) küre içlerindeki gözeneklerden geçer ve daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır.

Küre gözeneklerine girmeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri (1000 \AA dan büyük boyutlular) ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle, kolondan ilk önce iri polimer molekülleri ayrılır.



Şekil 1.3.2 Jel geçirgenlik kromatografisinde, kolonu doldurmakta kullanılan küre gözeneklerinden polimer moleküllerinin geçişi

Uygulamada polimer çözeltileri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş kolonlardan ardışık geçirilerek fraksiyonlama aralığı genişletilir. Geniş mol kütlesi dağılımına sahip bir polimer örneğinin tam fraksiyonu için 1×10^6 , 1×10^5 , 1×10^3 ve 500 \AA^0 gözenek çaplı taneciklerin bulunduğu dört kolon serisi yeterlidir.

Ayırma kolonları genelde 1 cm çapında, uzunluğu dolgu maddesine göre 3-30 cm arası değişen, çelikten yapılmış tüplerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 μm dolayında olan cam ya da çapraz bağlı polistiren kürelerden yararlanılır.

Ölçümler sırasında kolondan ayrılan çözelti bir dedektörle izlenir. Bu amaçla iki tür dedektörden yararlanılır. Diferansiyel refraktometre daha yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırma indisi farkını ölçer. Kırma indisi farklarının zamana karşı grafiği doğrudan polimerin mol kütlesi dağılımını verir.

Dedektör olarak bir *UV*- spektrofotometresi de kullanılabilir. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır. Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir [1].

2. DENEYSEL KISIM

2.1 Kullanılan Kimyasallar Ve Aletler

2.1.1 Kimyasal Maddeler

Metil Metakrilat (MMA): Merck marka, %99 un üzerindeki saflıktaki metil metakrilat, önce kullanılacak metil metakrilat kadar %5 NaOH çözeltisi ile üç dört defa inhibitörü uzaklaştırmak için yıkanmıştır. Monomer içerisinde çözünmüş suyu uzaklaştırmak için susuz Na_2SO_4 ile monomer kurutulmuştur. Daha sonra metil metakrilat temiz ve kuru bir balona alınarak vakum altında destillemiştir.

Bütil Akrlat (BA): Kullanılan bütil akrilat Merck marka olup, kullanılacak miktar kadarı %5 lik NaOH çözeltisi ile üç dört defa inhibitörü uzaklaştırmak için yıkanmıştır. Monomer içerisinde çözünmüş suyu uzaklaştırmak için susuz Na_2SO_4 ile monomer kurutulmuştur. Daha sonra temiz ve kuru bir balona alınarak vakum altında destillemiştir.

Potasyum Persülfat: Potasyum persülfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, başlatıcısı Merck olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın kullanılmıştır.

Azot Gazı: Azot gazı, reaksiyon ortamına gönderilmeden önce bazik piragallol çözeltisinden, derişik sülfürik asit çözeltisinden, granül sodyum hidroksit ve en son kalsiyum klorürden geçirilmiştir.

Sodyum sülfat: Monomerin saflaştırılmasında kullanılan analitik saflıktaki maddeye saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

Hidrokinon Reaksiyonların durdurulmasında kullanılan hidrokinon saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

Saf Su: Kullanılan su katyon ve anyon değiştirici reğineler içeren deiyonize saf su cihazından elde edildikten sonra ayrıca tekrar $KMnO_4$ eşliğinde destile edilmiştir ve iletkenliği 1.0-1.5 μS olarak olęlmřtr.

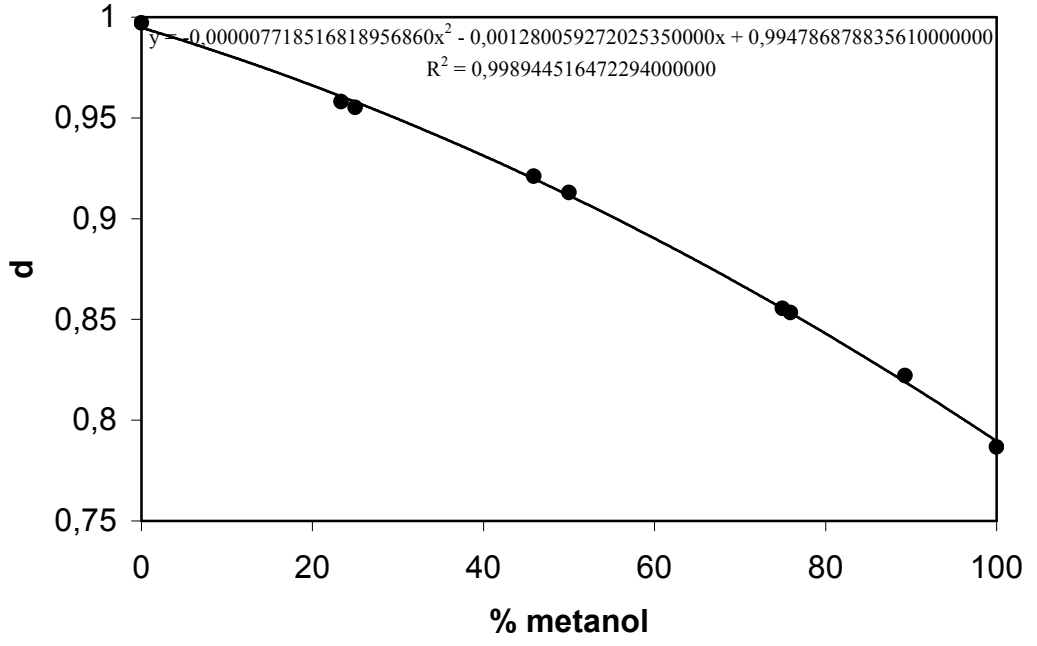
Metanol: Çözgen hazırlamada kullanılan metanol markası Riedel de Haen olup, saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

Etanol: Çözgen hazırlamada kullanılan etanol markası Merck olup, saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

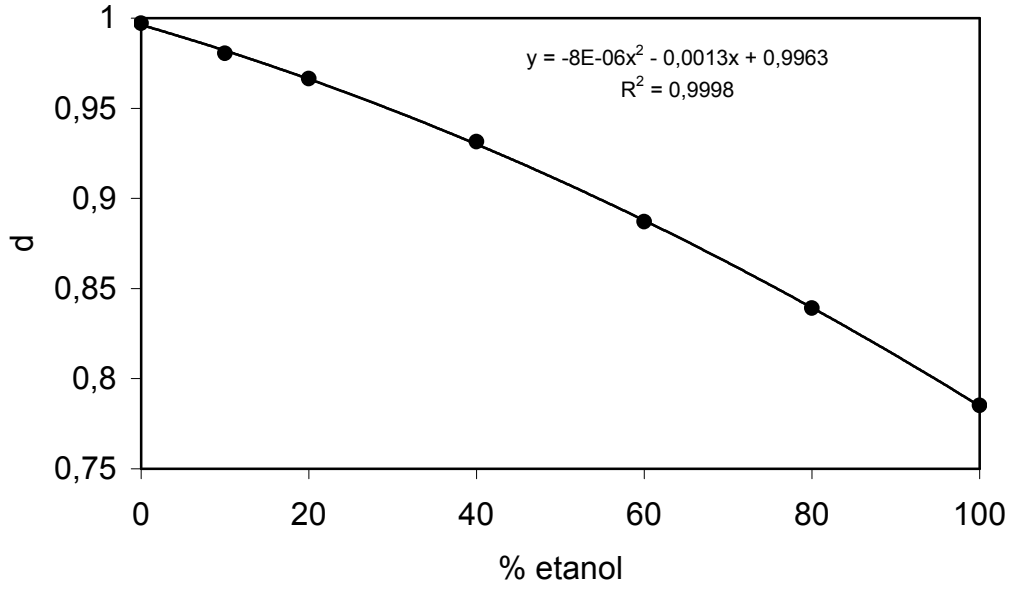
n-propanol: Çözgen hazırlamada kullanılan propanol markası Merck olup, saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

Çözücünün Hazırlanması:

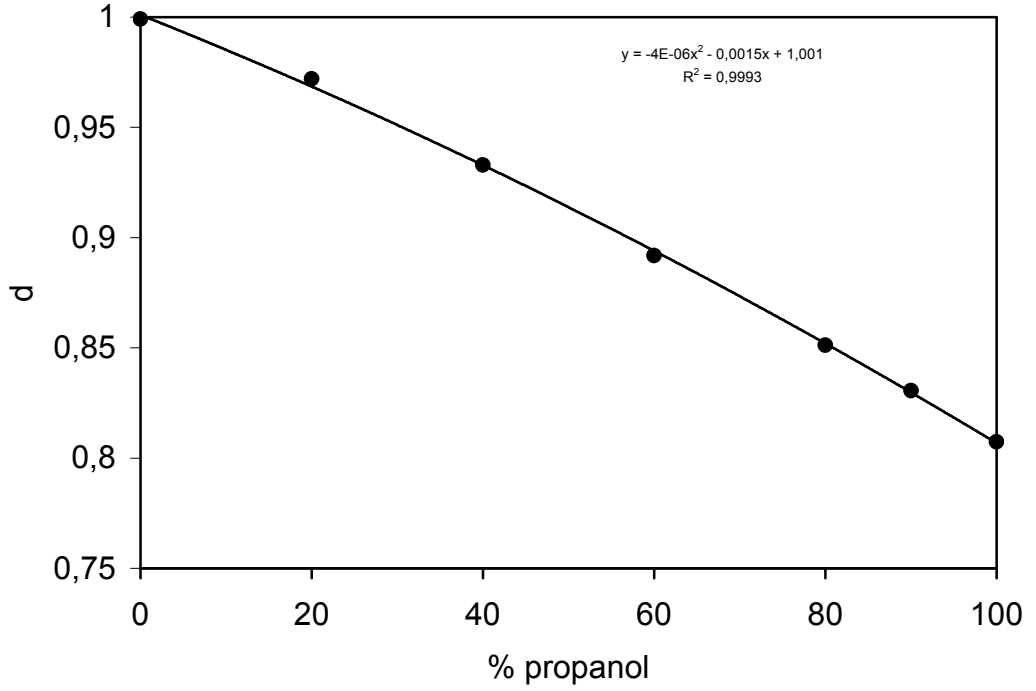
Her bir çözelti için yoğunluk - % deşişim grafikleri çizilmiştir (şekil 2.1.1.1, şekil 2.1.1.2, şekil 2.1.1.3). Çizilen grafiklerin denklemlerinde % deşişimler yerine konularak teorik yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Teorik yoğunluk değerleri yardımıyla geręek çözelti hacimleri bulunmuş ve hazırlanan çözeltinin geręek % deşişimi belirlenmiştir [27].



Şekil 2.1.1.1 Metanolün yoğunluk - % derişim grafiği



Şekil 2.1.1.2 Etanolün yoğunluk - % derişim grafiği



Şekil 2.1.1.3 Propanolün yoğunluk - % derişim grafiği

2.1.2 Aletler

Reaktör Sistemi: Reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılan 1 litrelik dört girişli silindirik reaktör kullanılmıştır. Reaktördeki girişler aşağıdaki amaçlar için kullanılmıştır.

Birinci Giriş: İnert bir atmosfer oluşturmak için bir azot girişi ve başlatıcının sisteme ilavesi için kullanılmıştır.

İkinci Giriş: Buharlaşan su ve monomerin yeniden sisteme dönmesini sağlayacak ve sisteme gönderilen fazla azot gazının dışarı atılmasında soğutucu takılarak kullanılmıştır. Soğutucunun ucuna takılan bir hortum içine bir miktar su bulunan erlene daldırılarak sisteme giren ve çıkan azot gazını izlemek için kullanılmıştır. Ayrıca girişe eklenen özel bir düzenek yardımıyla çeşitli zamanlardaki örnekler buradan alınmıştır.

Üçüncü Giriş: Reaksiyon sisteminin sıcaklığını ölçebilmek için 0.1 °C hassas termometre bağlanmıştır.

Dördüncü Giriş: Reaksiyon ortamını karıştırabilmek için yarım ay şeklinde çapa kısımlı cam karıştırıcı monte edilmiştir (Şekil 2.1.2.1).

Karıştırıcı: Reaksiyon ortamının karıştırılmasında kullanılan karıştırıcı, dijital göstergeli IKA labortechnik RW 20 DZM marka bir karıştırıcıdır.



Şekil 2.1.2.1 Polimerizasyonda kullanılan reaktör sistemi

Sirkülatörlü ısıtıcı (İmmersion circulator): Sabit sıcaklığa ayarlanabilir hava sirkülasyonlu Polyscience 70 tipi bir ısıtıcı bir başlık kullanılmıştır. Su banyosu olarak plastik kapaklı büyükçe bir kap alınarak uygun hale getirilmiştir.

Scanning Elektron Mikroskobu (SEM): Polimer boncuklarının scanning elektron mikroskobu fotoğrafları, Jeol JSM-5910 LV tip bir elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Bu ölçümler Marmara Üniversitesinde yaptırılmıştır.



Şekil 2.1.2.2 Boncuk fotoğraflarının çekiminin yapıldığı Scanning Elektron Mikroskobu(SEM)

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC): Polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarının elde edilmesinde kullanılan cihaz, refraktif indeks dedektörlü Agilent 1100 marka bir kromatografi cihazıdır. Ölçümler 30 °C de 0.3 mL/min. akış hızındaki THF ve poli(metilmetakrilat) standartlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analiz İstanbul Teknik Üniversitesinde yaptırılmıştır.

2.2 Deneylerin Yapılışı Ve Elde Edilen Sonuçlar

2.2.1 Latekslerin Sentezi

Latekslerin sentezinde, yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan kimyasallar kullanılmıştır. Monomer hazırlanan saflaştırılmış stoklardan kullanılmıştır.

1) Deneye başlamadan önce termostat sıcaklığı yaklaşık 75 °C ye ulaşınca, reaktöre sisteme ilave edilecek çözücünün 50 ml eksiği konulmuştur.

2) Sıcaklık tekrar istenilen değere ulaşınca kadar beklenmiştir. Bu işlem sırasında reaktörden azot gazı geçirilmeye başlanmıştır.

3) Sıcaklık 75 °C ye ulaşıncaya kadar gereken miktarda monomer reaktöre ilave edilmiş ve monomer ilave edildikten sonra beher tekrar tartılarak ilave edilen monomer miktarı belirlenmiştir.

4) Çözücü-monomer sisteminin dengeye gelmesi ve termal dengenin tekrar kurulması için yaklaşık olarak 20-30 dk beklenmiştir. Bu sırada da ortamdan azot gazı geçirilmesine ara verilmemiştir.

5) Daha sonra 40 mL çözücüde çözülmüş potasyum persülfat başlatıcısı reaktöre ilave edildikten sonra, kap 10 mL çözücü ile yıkanarak bu çözücü de reaktör içeriğine katılmıştır. Böylece istenilen miktarlarda çözücünün reaktöre başlatıcı ile ilave edilmesi ile birlikte reaksiyon başlatılmıştır.

6) Tüm bu işlemler sırasında reaktör içeriği yaklaşık 240 devir/dk hızla karıştırılmış ve karıştırma reaksiyon sonuna kadar sürdürülmüştür.

7) Reaksiyon ortamından çeşitli zamanlarda reaksiyon boyunca numuneler alınmıştır. Alınan numuneler içinde az miktarda hidrokinon bulunan tartımı belli beherlere konularak hemen tartılmıştır. Son numune reaksiyon tamamlandıktan sonra alınmış ve diğerlerine yapılan işlemler buna da uygulanmıştır.

Başlatıcı ilavesinden sonra reaksiyon sıcaklığı 1-2 °C kadar düşerken dönüşümün arttığı noktada reaktördeki sıcaklık reaktörün içeriğine bağlı olarak 1-3 °C kadar yükselmiştir. Reaksiyon sisteminin kurulmasında T.Tanrısever (Doktora Tezi ,1996)[14] in bildirdiği tecrübelerden yararlanılmıştır.

Latekslerin sentezinde kullanılan reaktiflerin çalışma şartları ve çalışma numaraları Tablo 2.2.1.1 ve Tablo 2.2.1.2 de gösterilmiştir.

Tablo 2.2.1.1 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler (MMA için)

ÇALIŞMA NO	ALKOL YÜZDESİ	ALKOL DERİŞİMİ (mol/L)	Ç. ZAMANI (dakika)	t (°C)	K. HIZI (devir/dk)	MONOMER (Gram)	K ₂ S ₂ O ₈ (Gram)	TOPLAM ÇÖZÜCÜ (ml)
1	% 0 alkol	0	120	75	240	38,4442	0,1288	950
2	% 11,97 metanol	3,6597	120	75	240	38,6270	0,1288	950
3	% 21,55 metanol	6,4894	120	75	240	38,6700	0,1288	950
4	% 27,82 metanol	8,2869	120	75	240	38,7473	0,1288	950
5	% 9,86 etanol	2,1064	120	75	240	38,7563	0,1288	950
6	% 17,62 etanol	3,7190	120	75	240	38,8040	0,1289	950
7	% 27,09 etanol	5,6253	120	75	240	38,6050	0,1289	950
8	% 6,55 propanol	1,0818	80	75	240	38,6450	0,1288	950
9	% 11,7 propanol	1,9167	80	75	240	31,0650	0,1288	950
10	% 13.01 propanol	2,1267	120	75	240	29,2820	0,1288	950

Tablo 2.2.1.2 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler (BA için)

ÇALIŞMA NO	ALKOL YÜZDESİ	ALKOL DERİŞİMİ (mol/L)	Ç. ZAMANI (dakika)	t (°C)	K. HIZI (devir/dk)	MONOMER (Gram)	K ₂ S ₂ O ₈ (Gram)	TOPLAM ÇÖZÜCÜ (ml)
11	% 0 alkol	0	120	75	240	38,6747	0,1289	950
12	%12,59 metanol	3,8457	120	75	240	38,6720	0,1288	950
13	% 21,42 metanol	6,4516	120	75	240	38,5696	0,1288	950
14	% 31,36 metanol	9,2809	120	75	240	38,5880	0,1288	950

Tablo 2.2.1.2 nin devamı

15	% 11,29 etanol	2,4067	120	75	240	38,6709	0,1289	950
16	% 20,74 etanol	4,3545	120	75	240	38,7890	0,1289	950
17	% 29,66 etanol	6,1299	120	75	240	38,8114	0,1288	950
18	% 8,41 propanol	1,3850	120	75	240	38,7169	0,1288	950
19	% 14,13 propanol	2,3055	120	75	240	38,7401	0,1288	950
20	% 15,43 propanol	2,5123	120	75	240	38,7312	0,1288	950

Tablo 2.2.1.3 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler (MMA için)

ÇALIŞMA NO	ALKOL YÜZDESİ	ALKOL DERİŞİMİ (mol/L)	Ç. ZAMANI (dakika)	t (°C)	K. HIZI (devir/dk)	MONOMER (Mol / L çözücü)	K ₂ S ₂ O ₈ (Mol / L Su)	TOPLAM ÇÖZÜCÜ (ml)
1	% 0 alkol	0	120	75	240	0,4041	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
2	% 11,97 metanol	3,6597	120	75	240	0,4061	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
3	% 21,55 metanol	6,4894	120	75	240	0,4219	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
4	% 27,82 metanol	8,2869	120	75	240	0,4273	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
5	% 9,86 etanol	2,1064	120	75	240	0,4146	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
6	% 17,62 etanol	3,7190	120	75	240	0,4202	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
7	% 27,09 etanol	5,6253	120	75	240	0,4249	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
8	% 6,55 propanol	1,0818	80	75	240	0,4099	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
9	% 11,7 propanol	1,9167	80	75	240	0,3322	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
10	% 13.01 propanol	2,1267	120	75	240	0,3138	5,00x10 ⁻⁰⁴	950

Tablo 2.2.1.4 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler (BA için)

ÇALIŞMA NO	ALKOL YÜZDESİ	ALKOL DERİŞİMİ (mol/L)	Ç. ZAMANI (dakika)	t (°C)	K. HIZI (devir/dk)	MONOMER (Mol / L çözücü)	K ₂ S ₂ O ₈ (Mol / L Su)	TOPLAM ÇÖZÜCÜ (ml)
11	% 0 alkol	0	120	75	240	0,3167	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
12	%12,59 metanol	3,8457	120	75	240	0,3249	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
13	% 21,42 metanol	6,4516	120	75	240	0,3286	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
14	% 31,36 metanol	9,2809	120	75	240	0,3346	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
15	% 11,29 etanol	2,4067	120	75	240	0,3238	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
16	% 20,74 etanol	4,3545	120	75	240	0,3298	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
17	% 29,66 etanol	6,1299	120	75	240	0,3352	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
18	% 8,41 propanol	1,3850	120	75	240	0,3218	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
19	% 14,13 propanol	2,3055	120	75	240	0,3256	5,00x10 ⁻⁰⁴	950
20	% 15,43 propanol	2,5123	120	75	240	0,3256	5,00x10 ⁻⁰⁴	950

2.2.2 Dönüşüm Eğrilerinin Elde Edilmeleri

Daha önce anlatıldığı şekilde hidrokinon içeren beherlere alınan numunelerin içindeki sıvı kısım, 60-70 °C deki etüvde buharlaştırılmıştır. Beherler uygun bir ortamda soğutulduktan sonra tekrar tartılarak kalıntı belirlenmiş ve zamana karşı elde edilen dönüşüm miktarları elde edilmiştir. Dönüşüm miktarları belirlenirken ortamda yer alan türlerin miktarları da hesaplamalarda dikkate alınmıştır. Dönüşüm eğrileri elde edilirken kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Rektörden alınan numune miktarı;

$$m_N = m_{N,B} - m_{B,B}$$

olup burada m_N , alınan numune miktarı ; $m_{B,B}$, boş beherin kütlesi; $m_{N,B}$, boş beher ve reaktörden alınan numunenin toplam kütlesidir.

Burada boş beher ve numuneli beher olarak anılan beherin içindeki hidrokinon tartımı etkilemeyeceğinden, hidrokinondan indis olarak bahsedilmemiştir ve bundan sonraki ifadelerde de yer almayacaktır.

Monomer-Başlatıcı-Çözgen Sistemi İçin:

Oluşan polimer miktarı;

$$m_P = m_{B,B+P} - m_{B,B}$$

olup buradaki P indisi polimeri gösterir.

Alınan numune içinde oluşabilecek polimer miktarı ancak, monomerin kütlesi ve yaklaşık olarak katılan başlatıcı (potasyum persülfat) kütlesinin toplamı kadardır. Bu nedenle beher içinde bulunabilecek maksimum polimer miktarı için;

$$m_{MaxP} = \left(\frac{M_M + M_B}{M_M + M_{\text{çözgen}} + M_B} \right) x m_N$$

yazılabilir. Buradaki M harfi ile gösterilen büyüklükler reaktöre konulan maddelerin toplam kütlesini gösterir. Örneğin; M_B , reaktöre konulan toplam başlatıcı kütlesini; $M_{\text{çözgen}}$ reaktöre konulan toplam çözgen kütlesini göstermektedir.

Bu nedenle yüzde dönüşüm için;

$$\%Dönüşüm = \left(\frac{m_P}{m_{MaxP}} \right) x 100$$

yazılabilir. Dönüşüm eğrilerinin elde edilmesinde bu eşitlikler kullanılmıştır. Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilen zaman-dönüşüm verileri Tablo 2.2.2.1 de verilmiştir[21].

Tablo 2.2.2.1 Çalışmalarda elde edilen zaman-dönüşüm verileri**Çalışma No:1**

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	37,3942	48,8413	11,4471	37,4137	0,0195	0,4455	4,38
10	32,0223	46,2973	14,2750	32,0713	0,0490	0,5556	8,82
15	33,0692	40,5753	7,5061	33,0938	0,0246	0,2921	8,42
20	27,4905	39,3459	11,8554	27,5647	0,0742	0,4614	16,08
25	29,4170	41,5035	12,0865	29,5636	0,1466	0,4704	31,16
30	32,1008	43,7856	11,6848	32,4669	0,3661	0,4548	80,50
40	46,0254	56,5313	10,5059	46,3968	0,3714	0,4089	90,83
120	46,7959	55,3107	8,5148	47,1087	0,3128	0,3314	94,39

Çalışma No:2

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	44,8005	53,5490	8,7485	44,8074	0,0069	0,3420	2,02
10	37,5123	48,0925	10,5802	37,5281	0,0158	0,4137	3,82
15	36,3586	43,0959	6,7373	36,3750	0,0164	0,2634	6,23
20	33,2383	40,4076	7,1693	33,2655	0,0272	0,2803	9,70
25	46,0458	55,3894	9,3436	46,1141	0,0683	0,3653	18,70
30	45,0064	51,7744	6,7680	45,1860	0,1796	0,2646	67,87
40	48,6024	56,5449	7,9425	48,8768	0,2744	0,3105	88,36
120	51,6207	56,8763	5,2556	51,8152	0,1945	0,2055	94,66

Çalışma No:3

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	37,5138	40,1739	2,6601	37,5148	0,0010	0,1041	0,96
10	26,8283	30,5224	3,6941	26,8427	0,0144	0,1446	9,96
15	36,8629	37,9663	1,1034	36,8839	0,0210	0,0432	48,63
20	27,9680	29,2556	1,2876	28,0027	0,0347	0,0504	68,85
25	28,6039	30,8362	2,2323	28,6698	0,0659	0,0874	75,43
30	32,1712	33,8020	1,6308	32,2215	0,0503	0,0638	78,80
40	34,8520	35,8625	1,0105	34,8841	0,0321	0,0396	81,16
120	33,5746	35,3632	1,7886	33,6489	0,0743	0,0700	106,14

Çalışma No:4

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B+P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	32,0166	34,0576	2,0410	32,0173	0,0007	0,0800	0,87
10	36,1395	37,8864	1,7469	36,1444	0,0049	0,0685	7,15
15	32,0934	33,6487	1,5553	32,1085	0,0151	0,0610	24,76
20	27,4862	30,8096	3,3234	27,5497	0,0635	0,1303	48,72
25	33,0684	35,1972	2,1288	33,1216	0,0532	0,0835	63,73
30	36,3581	39,1906	2,8325	36,4413	0,0832	0,1111	74,90
40	37,3917	39,9060	2,5143	37,4767	0,0850	0,0986	86,21
120	33,5753	36,5565	2,9812	33,6830	0,1077	0,1169	92,13

Çalışma No:5

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B+P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	33,2358	36,3778	3,1420	33,2372	0,0014	0,1232	1,14
10	26,8274	30,1180	3,2906	26,8333	0,0059	0,1291	4,57
15	44,7965	47,2347	2,4382	44,8022	0,0057	0,0956	5,96
20	34,8483	38,3092	3,4609	34,8578	0,0095	0,1357	7,00
25	27,9687	31,1195	3,1508	27,9800	0,0113	0,1236	9,14
30	32,1687	35,0685	2,8998	32,1906	0,0219	0,1137	19,25
40	36,8598	42,4895	5,6297	36,9521	0,0923	0,2208	41,80
120	29,4135	34,6372	5,2237	29,6064	0,1929	0,2049	94,15

Çalışma No:6

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B+P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	33,0675	35,3817	2,3142	33,0688	0,0013	0,0909	1,43
10	36,3571	38,3292	1,9721	36,3619	0,0048	0,0774	6,20
15	32,0949	36,4495	4,3546	32,1420	0,0471	0,1710	27,54
20	27,4872	30,2862	2,7990	27,5648	0,0776	0,1099	70,60
25	37,3948	40,7635	3,3687	37,5147	0,1199	0,1323	90,64
30	32,0187	34,7288	2,7101	32,1206	0,1019	0,1064	95,75
40	33,5742	35,6288	2,0546	33,6541	0,0799	0,0807	99,03
120	36,1398	40,6945	4,5547	36,3181	0,1783	0,1789	99,69

Çalışma No:7

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	27,9682	33,2430	5,2748	27,9698	0,0016	0,2061	0,78
10	44,7967	47,7045	2,9078	44,8023	0,0056	0,1136	4,93
15	26,8263	27,6798	0,8535	26,8302	0,0039	0,0334	11,69
20	33,2359	35,9638	2,7279	33,2676	0,0317	0,1066	29,74
25	34,8638	37,9522	3,0884	34,9125	0,0487	0,1207	40,35
30	46,0199	48,6795	2,6596	46,0770	0,0571	0,1039	54,94
40	48,5950	52,6872	4,0922	48,7076	0,1126	0,1599	70,42
120	45,8783	49,4760	3,5977	46,0072	0,1289	0,1406	91,69

Çalışma No:8

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	32,0195	35,4923	3,4728	32,0212	0,0017	0,1358	1,25
10	32,1688	37,8051	5,6363	32,1765	0,0077	0,2205	3,49
15	33,5724	38,0069	4,4345	33,5833	0,0109	0,1735	6,28
20	27,4886	32,6671	5,1785	27,5065	0,0179	0,2026	8,84
25	36,1398	39,9234	3,7836	36,1569	0,0171	0,1480	11,55
30	32,0936	35,3729	3,2793	32,1191	0,0255	0,1283	19,88
40	33,0665	36,5383	3,4718	33,1395	0,0730	0,1358	53,76
80	36,8642	41,4918	4,6276	37,0027	0,1385	0,1810	76,52

Çalışma No:9

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	29,4153	32,1919	2,7766	29,4164	0,0011	0,0880	1,25
10	36,3571	40,0904	3,7333	36,3606	0,0035	0,1184	2,96
15	45,0025	49,4884	4,4859	45,0090	0,0065	0,1423	4,57
20	26,8288	28,8291	2,0003	26,8329	0,0041	0,0634	6,46
25	33,2420	35,8499	2,6079	33,2493	0,0073	0,0827	8,83
30	44,7970	46,8863	2,0893	44,8069	0,0099	0,0663	14,94
40	28,0057	31,6416	3,6359	28,0598	0,0541	0,1153	46,92
80	37,3913	40,7678	3,3765	37,4729	0,0816	0,1071	76,21

Çalışma No:10

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	46,0203	49,0828	3,0625	46,0247	0,0044	0,0917	4,80
10	48,5938	51,2742	2,6804	48,5977	0,0039	0,0803	4,86
15	45,8754	47,8713	1,9959	45,8794	0,0040	0,0598	6,69
20	36,8583	39,6286	2,7703	36,8641	0,0058	0,0830	6,99
25	33,0668	35,8715	2,8047	33,0739	0,0071	0,0840	8,45
30	27,4952	30,5345	3,0393	27,5145	0,0193	0,0910	21,20
40	36,1375	39,2046	3,0671	36,1755	0,0380	0,0919	41,36
120	32,0157	34,7255	2,7098	32,0788	0,0631	0,0812	77,74

Çalışma No:11

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	32,0189	35,0228	3,0039	32,0200	0,0011	0,1176	0,94
10	44,7988	45,4999	0,7011	44,8022	0,0034	0,0274	12,39
15	37,3919	38,6986	1,3067	37,4078	0,0159	0,0511	31,09
20	32,0952	36,2835	4,1883	32,1737	0,0785	0,1639	47,88
25	27,4896	28,1239	0,6343	27,5026	0,0130	0,0248	52,36
30	29,4183	32,6185	3,2002	29,4914	0,0731	0,1253	58,35
40	36,3593	41,0334	4,6741	36,4864	0,1271	0,1830	69,47
120	33,2391	36,8540	3,6149	33,3694	0,1303	0,1415	92,08

Çalışma No:12

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	45,0055	47,0845	2,0790	45,0061	0,0006	0,0814	0,74
10	48,5966	51,0245	2,4279	48,6041	0,0075	0,0950	7,89
15	51,6210	54,8402	3,2192	51,6547	0,0337	0,1260	26,74
20	45,8790	52,3568	6,4778	45,9792	0,1002	0,2536	39,52
25	46,7956	50,6290	3,8334	46,8667	0,0711	0,1501	47,38
30	36,1397	38,6173	2,4776	36,1996	0,0599	0,0970	61,76
40	33,0692	36,7879	3,7187	33,1953	0,1261	0,1456	86,63
120	46,0418	49,7836	3,7418	46,1801	0,1383	0,1465	94,42

Çalışma No:13

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	28,6016	33,9549	5,3533	28,6034	0,0018	0,2095	0,86
10	33,5742	34,4237	0,8495	33,5752	0,0010	0,0333	3,01
15	32,1713	35,4354	3,2641	32,1889	0,0176	0,1278	13,77
20	27,9666	31,5724	3,6058	28,0039	0,0373	0,1411	26,43
25	26,8285	29,7851	2,9566	26,8727	0,0442	0,1157	38,19
30	34,8499	44,1115	9,2616	35,0398	0,1899	0,3625	52,38
40	37,5125	42,1608	4,6483	37,6185	0,1060	0,1820	58,26
120	36,8601	44,0970	7,2369	37,0321	0,1720	0,2833	60,72

Çalışma No:14

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	33,0702	35,0018	1,9316	33,0785	0,0083	0,0756	10,98
10	32,0204	36,2186	4,1982	32,0612	0,0408	0,1643	24,83
15	37,3943	39,7675	2,3732	37,4252	0,0309	0,0929	33,26
20	29,4170	33,6852	4,2682	29,4858	0,0688	0,1671	41,18
25	32,0972	38,7856	6,6884	32,2251	0,1279	0,2618	48,85
30	36,3611	40,4476	4,0865	36,4442	0,0831	0,1600	51,95
40	27,4905	36,2460	8,7555	27,6976	0,2071	0,3427	60,43
120	44,8011	48,1384	3,3373	44,8816	0,0805	0,1306	61,62

Çalışma No:15

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	36,8623	39,5162	2,6539	36,8703	0,0080	0,1039	7,70
10	28,6047	30,9174	2,3127	28,6242	0,0195	0,0905	21,54
15	37,5192	39,9597	2,4405	37,5639	0,0447	0,0955	46,79
20	26,8309	29,1322	2,3013	26,8806	0,0497	0,0901	55,17
25	33,5734	36,0850	2,5116	33,6259	0,0525	0,0983	53,40
30	36,1414	38,6763	2,5349	36,1961	0,0547	0,0992	55,13
40	34,8526	38,8867	4,0341	34,9411	0,0885	0,1579	56,04
120	27,9675	29,6444	1,6769	28,0069	0,0394	0,0656	60,02

Çalışma No:16

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	36,3605	39,0213	2,6608	36,3687	0,0082	0,1042	7,87
10	37,3926	39,5716	2,1790	37,4211	0,0285	0,0853	33,41
15	29,4160	30,7350	1,3190	29,4360	0,0200	0,0516	38,74
20	32,0187	34,1614	2,1427	32,0552	0,0365	0,0839	43,52
25	33,2380	34,6970	1,4590	33,2655	0,0275	0,0571	48,15
30	32,0935	34,5926	2,4991	32,1471	0,0536	0,0978	54,79
40	44,7983	46,2942	1,4959	44,8368	0,0385	0,0586	65,75
120	27,4865	29,8502	2,3637	27,5479	0,0614	0,0925	66,36

Çalışma No:17

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	46,0223	48,5956	2,5733	46,0273	0,0050	0,1007	4,96
10	46,0409	50,6949	4,6540	46,0853	0,0444	0,1822	24,37
15	51,6188	53,4895	1,8707	51,6394	0,0206	0,0732	28,13
20	46,7940	48,7529	1,9589	46,8188	0,0248	0,0767	32,34
25	45,8779	49,0859	3,2080	45,9292	0,0513	0,1256	40,85
30	45,0049	47,7418	2,7369	45,0529	0,0480	0,1071	44,80
40	33,0666	35,9237	2,8571	33,1194	0,0528	0,1118	47,21
120	32,1703	34,4865	2,3162	32,2144	0,0441	0,0907	48,64

Çalışma No:18

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B + P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	36,3617	37,6670	1,3053	36,3632	0,0015	0,0511	2,94
10	27,4922	30,5669	3,0747	27,5033	0,0111	0,1204	9,22
15	29,4186	30,2722	0,8536	29,4275	0,0089	0,0334	26,64
20	32,0979	36,3116	4,2137	32,1800	0,0821	0,1649	49,78
25	33,2412	36,6798	3,4386	33,3227	0,0815	0,1346	60,55
30	32,0220	34,8566	2,8346	32,0900	0,0680	0,1110	61,28
40	44,8033	50,0387	5,2354	44,9352	0,1319	0,2049	64,36
120	37,3946	41,1432	3,7486	37,4908	0,0962	0,1467	65,56

Çalışma No:19

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B+P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	34,8498	37,3362	2,4864	34,8510	0,0012	0,0973	1,23
10	27,9685	32,5697	4,6012	27,9755	0,0070	0,1801	3,89
15	33,5747	36,4953	2,9206	33,5912	0,0165	0,1143	14,43
20	36,1409	39,0419	2,9010	36,1957	0,0548	0,1136	48,26
25	26,8272	31,4586	4,6314	26,9294	0,1022	0,1813	56,37
30	36,8607	42,3884	5,5277	36,9988	0,1381	0,2164	63,82
40	28,6024	34,4875	5,8851	28,7596	0,1572	0,2304	68,24
120	37,5114	44,0245	6,5131	37,6911	0,1797	0,2549	70,48

Çalışma No:20

t/dk	m_{B.B.}	m_{N.B.}	m_{B.B+P}	m_N	m_P	m_{MaxP}	%Dönüşüm
5	46,0434	49,3645	3,3211	46,0560	0,0126	0,1300	9,69
10	51,6231	55,4909	3,8678	51,6812	0,0581	0,1514	38,37
15	46,7996	52,0086	5,2090	46,9141	0,1145	0,2039	56,15
20	45,8835	50,3556	4,4721	46,0025	0,1190	0,1751	67,98
25	48,5986	51,5285	2,9299	48,6752	0,0766	0,1147	66,79
30	45,0088	49,5637	4,5549	45,1306	0,1218	0,1783	68,31
40	32,1729	35,4146	3,2417	32,2608	0,0879	0,1269	69,27
120	33,0715	36,7845	3,7130	33,1753	0,1038	0,1453	71,42

2.2.3 Latekslerin Analiz İçin Hazırlanması

Elde edilen latekslerden yaklaşık 20-30 mL alınmış ve -17 °C de dondurulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığında erimeleri sağlanmış ve üst kısımdaki sıvı dekantasyonla uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan kısımdaki sıvı ise etüvde 60-70 °C de 1 gün bekletilerek buharlaştırılmış ve katı polimer elde edilmiştir.

2.2.4. Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması

Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı (\bar{M}_n) ve Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı (\bar{M}_w) nın Belirlenmesi

Latekslerdeki molekül ağırlık dağılımları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar toplu olarak Tablo 2.2.4.1 de verilmiştir.

Tablo 2.2.4.1 GPC ile elde edilmiş molekül ağırlıkları

Çalışma No	Monomer	Alkol	Alkol Yüzdesi	Alkol Derişimi (mol/L)	\bar{M}_w (gmol ⁻¹)	\bar{M}_n (gmol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	MMA	---	0,00	0,00	1716044	528394	3,25
2	MMA	Metanol	11,97	3,6597	1136659	237069	4,79
3	MMA	Metanol	21,55	6,4894	913910	227590	4,02
4	MMA	Metanol	27,82	8,2869	491410	160835	3,06
5	MMA	Etanol	9,86	2,1064	989054	400827	2,47
6	MMA	Etanol	17,62	3,7190	773573	271814	2,85
7	MMA	Etanol	27,09	5,6253	393605	161861	2,43
8	MMA	Propanol	6,55	1,0818	1028295	346611	2,97
9	MMA	Propanol	11,7	1,9167	658663	229123	2,87
10	MMA	Propanol	13,01	2,1267	555507	222749	2,49
11	BA	---	0,00	0,00	1516293	331547	4,57
12	BA	Metanol	12,59	3,8457	2244765	81133	27,67
13	BA	Metanol	21,42	6,4516	2960605	95624	30,96
14	BA	Metanol	31,36	9,2809	4036888	197094	20,48
15	BA	Etanol	11,29	2,4067	1579693	174892	9,03
16	BA	Etanol	20,74	4,3545	276442	43183	6,40
17	BA	Etanol	29,66	6,1299	243589	51445	4,73
18	BA	Propanol	8,41	1,3850	1194182	173272	6,89
19	BA	Propanol	14,13	2,3055	307194	87969	3,49
20	BA	Propanol	15,43	2,5123	215381	57526	3,75

2.2.5 Latekslerdeki Parçacık Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi

SEM Fotoğrafları

Numuneler fotoğrafları alınmadan önce yaklaşık olarak kırk kat saf suyla seyreltilerek metal stap üzerine bir iki damla kadar damlatılmış ve vakum altında kurutulmuştur. Daha sonra numuneler altınla kaplanmıştır. 25000-50000 kat büyütmelede fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraflardaki boyut dağılımları Corel Photo Paint adlı bilgisayar programı ile ölçülmüştür.

Elektron mikroskobu çalışmaları ile elde edilen fotoğraflardan elde edilen tanecik boyut dağılımları Tablo 2.2.5.1 de verilmiştir.

Tablo 2.2.5.1 SEM fotoğraflarından elde edilmiş parçacık boyut dağılımları

Çalışma No	Monomer	Alkol	Alkol Yüzdesi	Alkol Derişimi (mol/L)	R/(nm)
1	MMA	---	0,00	0,00	260±5
2	MMA	Metanol	11,97	3,6597	283±7
3	MMA	Metanol	21,55	6,4894	251±6
4	MMA	Metanol	27,82	8,2869	216±6
5	MMA	Etanol	9,86	2,1064	332±5
6	MMA	Etanol	17,62	3,7190	290±8
7	MMA	Etanol	27,09	5,6253	399±9
8	MMA	Propanol	6,55	1,0818	288±9
9	MMA	Propanol	11,7	1,9167	274±24
10	MMA	Propanol	13,01	2,1267	257±17

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Metil metakrilat ve bütül akrilatın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon kinetiği, farklı konsantrasyonlardaki alkol ile ortam özellikleri değiştirilerek incelenmiş, zaman-dönüşüm eğrilerinin yanı sıra, ürünün mol tartısı ve lateks içindeki boncukların boyut dağılımlarının değişimi ortam özelliklerine bağlı olarak incelenmiştir.

Polimerizasyon kinetiği 120 dakika boyunca izlenmiş reaksiyonun başlarında polimerizasyon hızı düşüken, ortama bağlı olarak 10-30 dakika arasında birinci bölgenin sonuna ulaşılmıştır.

MMA ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda; metanol çözeltilerde dönüşüm % 90 ların üzerindeyken, etanol çözeltilerinde yine dönüşüm yüzdesi 90 ların üzerinde, prapanol çözeltilerinde ise % 75 lerce dönüşümlere ulaşılmıştır.

BA ile yapılan reaksiyonlarda ise; metanol çözeltilerinde dönüşüm % 90 larda, etanol çözeltilerinde % 60 civarlarında, propanollü çözeltilerde ise % 65-70 lerce dönüşüm gerçekleşmiştir.

Bazı çalışmalarda dönüşüm yüzdesi düşüktür. Oluşmuş polimer herhangi bir nedenle reaksiyon ortamından uzaklaşmayacağı veya başka ürünlere dönüşmeyeceğinden, bu davranış, oluşan polimerin sistemde köpüklenmeler nedeniyle sistem hetorejen olması ve çözgen fazından alınan örnekler içindeki polimer içeriği düşmesi ya da buharlaşma sebebi ile sistemde bir miktar monomer kaybı gerçekleşmiş olmasına bağlanabilir.

Elde edilen polimerlerin Mn değerleri; MMA için 160-530, BA için 40-330, Mw değerleri; MMA için 400-1700, BA için 250-4000 Kg mol⁻¹ olarak ölçülmüştür.

Bununla beraber bazı çalışmalardaki Mn ve Mw değerleri karşılaştırıldığında beklenenden farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Elde edilmiş lateks içindeki boncukların boyutları 220-400 nm arasında değişmiştir. Boncukların yapışması sonucu BA polimerinin SEM fotoğrafları elde edilememiştir.

3.1 Polimerizasyon Kinetiği

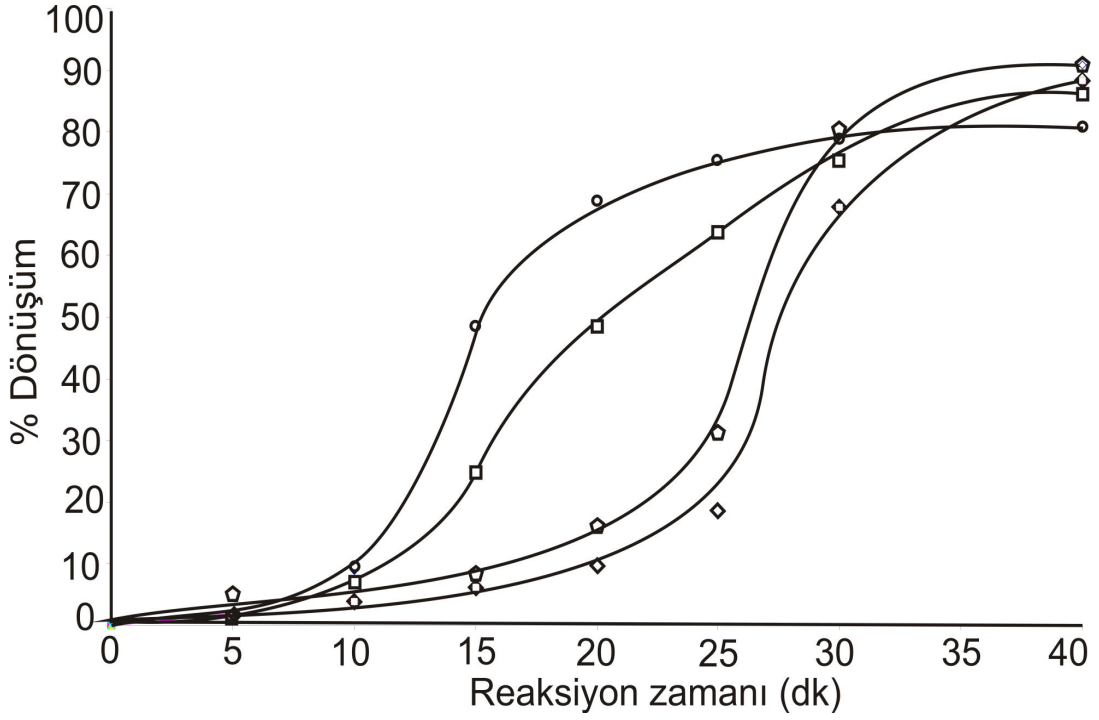
Polimerizasyon mekanizması ve polimerizasyon hızı; monomer, sıcaklık, başlatıcı tipi ve konsantrasyonu gibi parametrelere bağlıdır [12,15, 16, 17, 18, 19, 20] . Sıcaklığın artması aktivasyon enerjisine bağlı olarak polimerizasyon hızını değiştirmesine karşın, sıcaklığın diğer bir etkisi de monomer ve oligomer çözünürlüğünü değiştirmesidir [16]. Yine başlatıcı tipi ortamdaki radikal konsantrasyonunu ve monomer ile reaksiyon verme hızını belirlese de ortam özelliğini bir elektrolit gibi etkilediği de gözden kaçırılmaması gereken bir noktadır [19] . Ortamda çözülmüş monomer ve oluşan oligomerlerin konsantrasyonlarını değiştirmenin bir yolu ortama polar bir solvent eklemektir. Aşağıda ortama eklenen alkolün cinsi ve miktarının polimerizasyon kinetiğine etkileri incelenmiştir.

3.1.1 Alkol Miktarı Etkisi

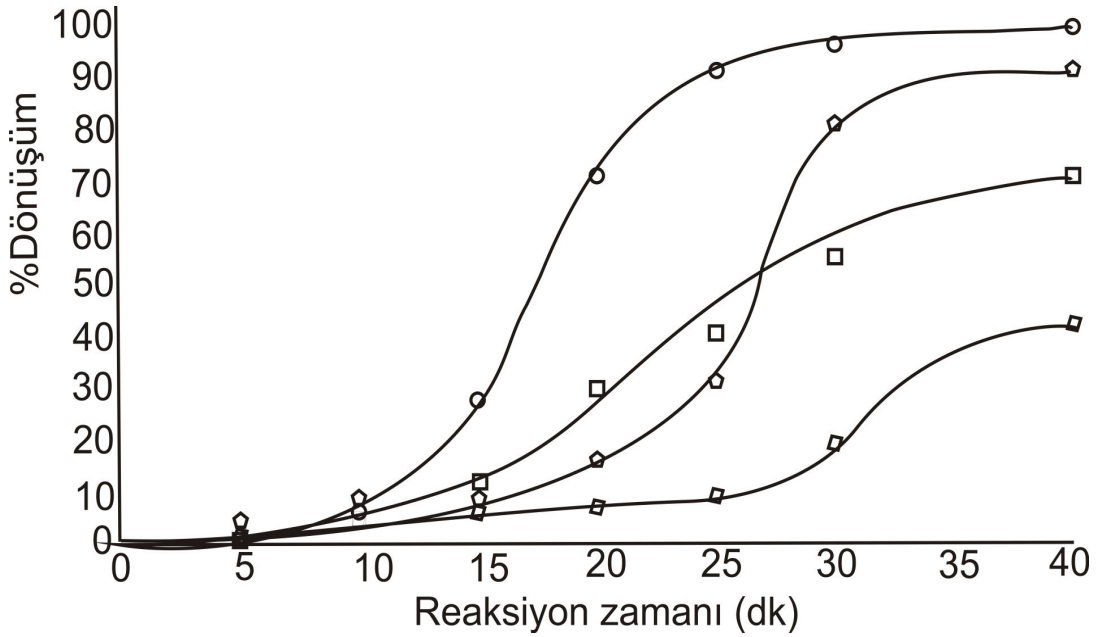
MMA'nın polimerizasyonunda (Şekil 3.1.1 ve Şekil 3.1.2) düşük alkol konsantrasyonlarında reaksiyon hızının azaldığı, yüksek alkol konsantrasyonlarında ise reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi yüksek alkol konsantrasyonlarında metil metakrilatın çözünürlüğünün artmasıdır. Şekil 3.1.3 de ise propanol konsantrasyonundaki artışın reaksiyon hızına fazlaca etki etmediği görülmektedir. Yine alkol miktarındaki artış ile birlikte monomer çözünürlüğünün artması reaksiyonun ilk evresinin kısılmasına sebep olmuştur. (Şekil 3.1.1, Şekil 3.1.2, Şekil 3.1.3, Şekil 3.1.4, Şekil 3.1 5, Şekil 3.1 6).

Çözücü fazındaki alkol konsantrasyonunun artması monomerin sulu fazdaki çözünürlüğünü artırır[24]. Bu sulu fazdaki reaksiyon hızının artmasına neden olacaktır. Fakat sulu fazdaki alkol konsantrasyonunun artması dielektrik sabitini düşüreceğinden ortamdaki pek çok hız sabiti değerinin düşmesine yol açarak reaksiyon hızının azalmasına neden olacaktır[28]. Alkol zincir transferci bir madde olarak düşünülürse alkol konsantrasyonunun artması reaksiyon hızının azalmasına neden olacaktır[25]. Görüldüğü gibi sulu fazda alkol konsantrasyonunun artması reaksiyon hızının artmasına veya azalmasına neden olabilir. Benzer yaklaşımlar miseller veya boncuklar içindeki kinetik ilerleme için de öne sürülebilir. Dönüşüm grafiklerinin, reaksiyon hızının alkol konsantrasyonu artışı bazen artıp bazen azalması bu etkilere bağlanabilir.

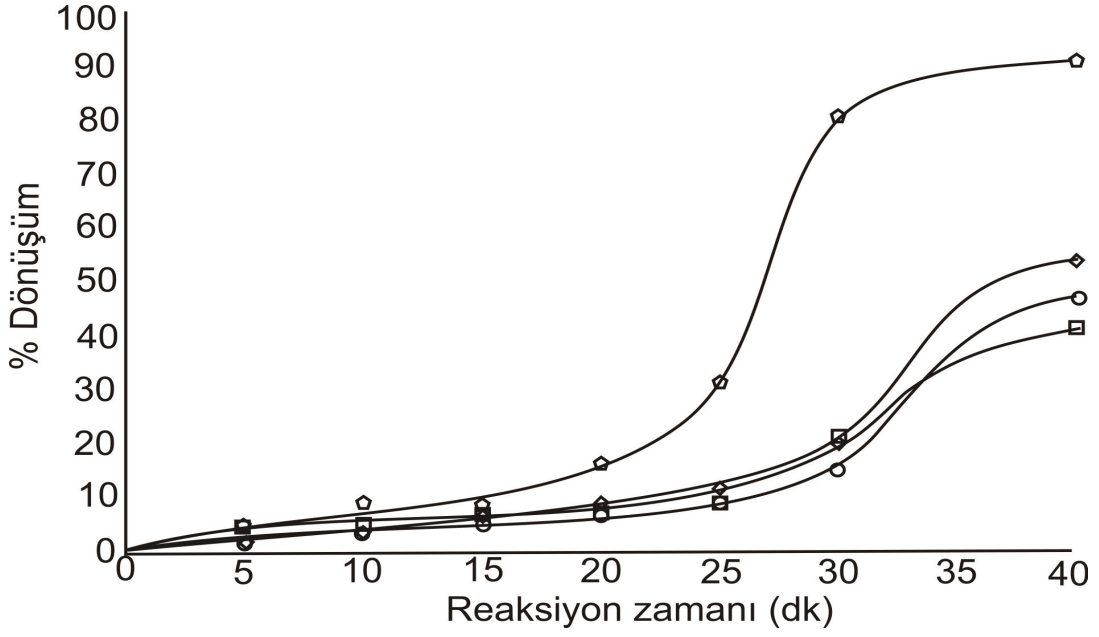
BA'ın polimerizasyon kinetiği grafikleri incelendiğinde ise MMA' ya göre reaksiyon hızının daha fazla olduğu görülmüştür. BA' ın alkoldeki çözünürlüğünün MMA' nın alkoldeki çözünürlüğünden daha fazla olması sebebiyle böyle bir sonuçla karşılaşmıştır. Bu sebepten ötürü BA'a ait şekiller incelendiğinde 2 bölgenin ortadan kalktığı gözlenmiştir(Şekil 3.1.4, Şekil 3.1.5, Şekil 3.1.6).



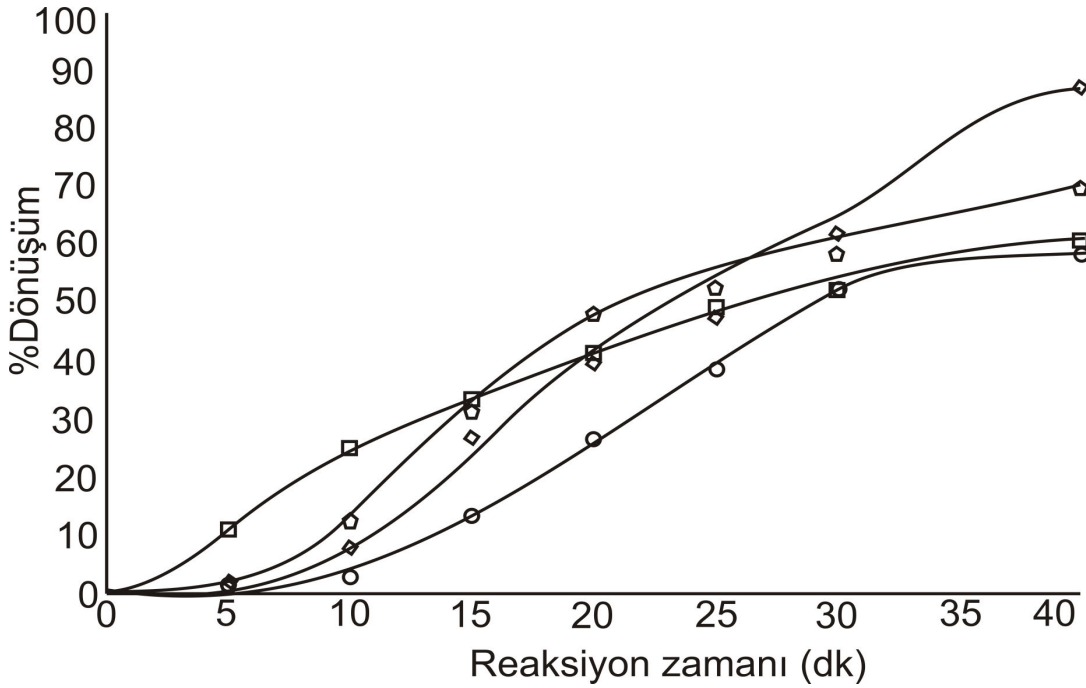
Şekil 3.1 1 Metanol miktarının artması ile MMA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 metanol, (◇) %11,97 metanol, (○) %21,55 metanol, (□) %27,82 metanol



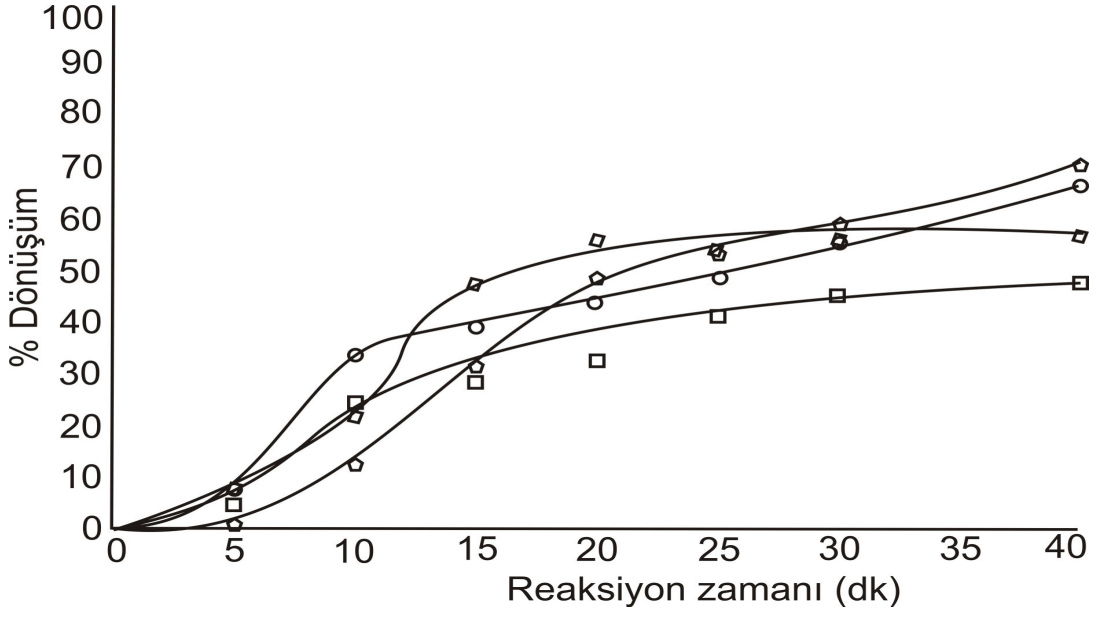
Şekil 3.1 2 Etanol miktarının artması ile MMA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 etanol, (◇) %9,86 etanol, (○) %17,62 etanol, (□) %27,09 etanol



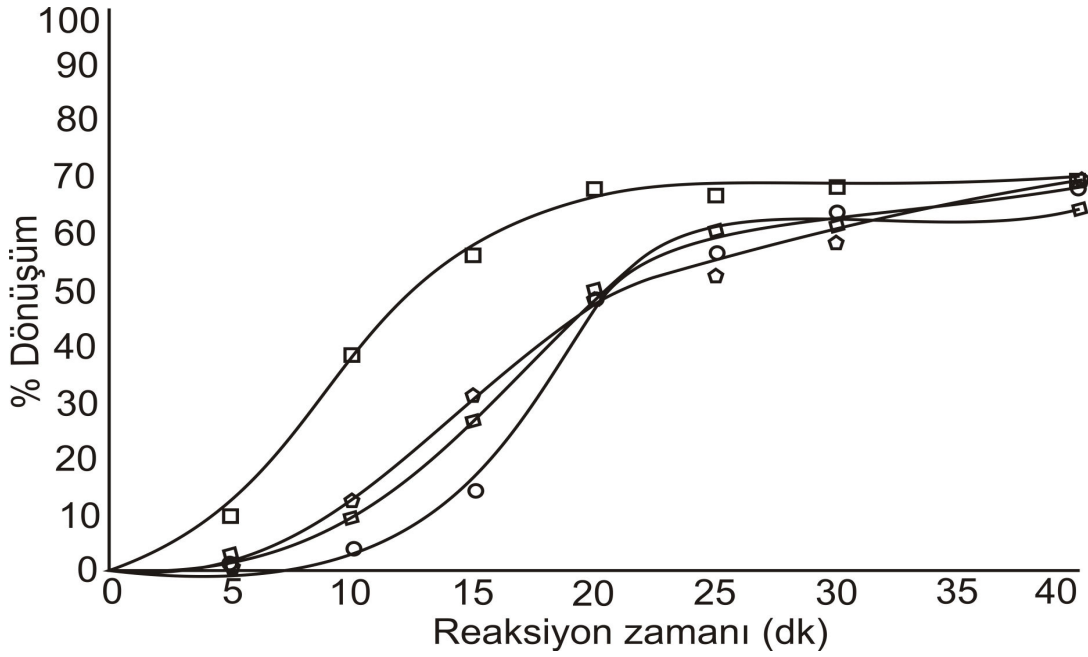
Şekil 3.1 3 Propanol miktarının artması ile MMA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 propanol, (◇) %6,55 propanol, (○) %11,7 propanol, (□) %13,01 propanol



Şekil 3.1 4 Metanol miktarının artması ile BA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 metanol, (◇) %12,59 metanol, (○) %21,42 metanol, (□) %31,36 metanol



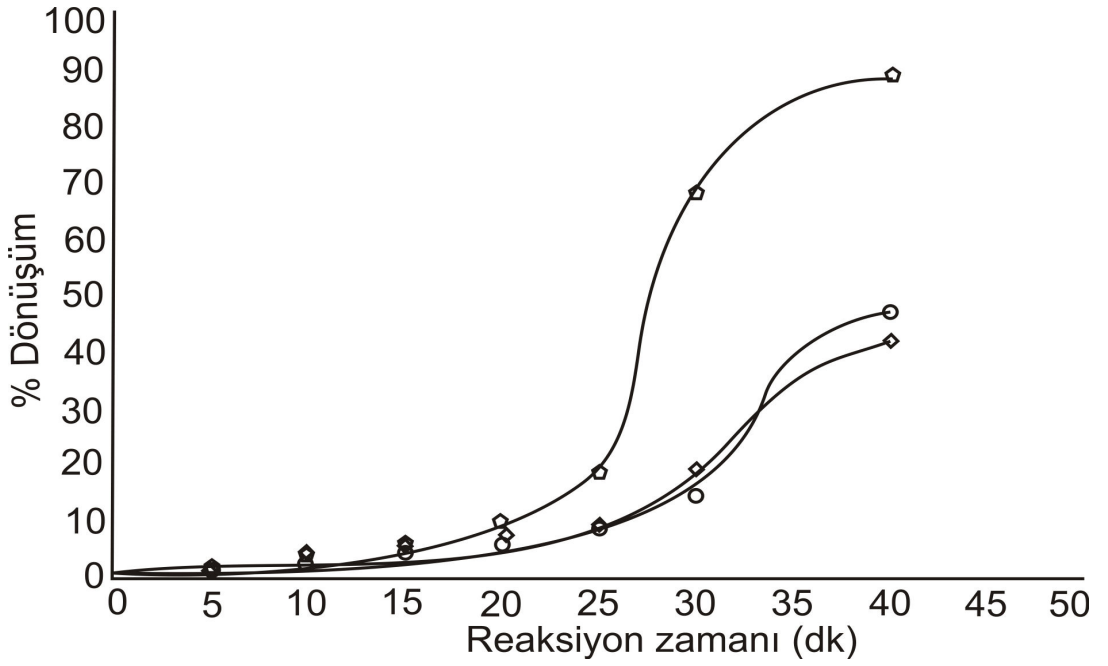
Şekil 3.1 5 Etanol miktarının artması ile BA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 etanol, (◇) %11,29 etanol, (○) %20,74 etanol, (□) %29,66 etanol



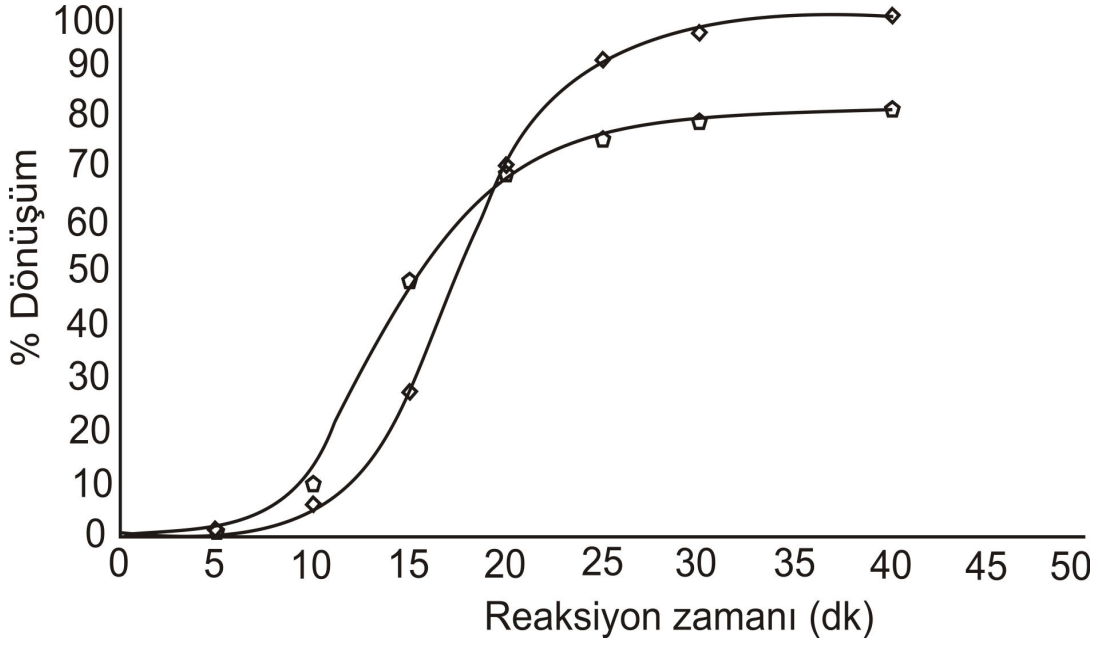
Şekil 3.1 6 Propanol miktarının artması ile BA'nın polimerizasyon kinetiğinin değişimi; (Δ) %0 propanol, (◇) %8,41 propanol, (○) %14,13 propanol, (□) %15,43 propanol

3.1.2 Alkol Cinsi Etkisi

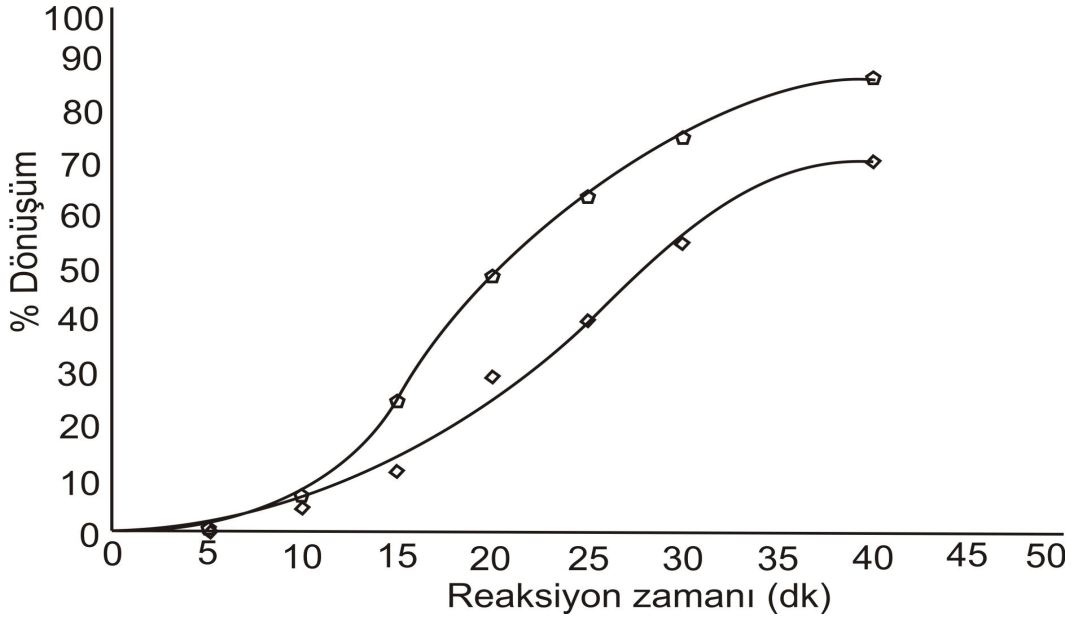
Farklı cins alkollere ait polimerizasyon kinetiği grafikleri incelendiğinde hızın metanol>etanol>propanol sırası ile değiştiği gözlenmiştir. Bunun sebebi, metanolden propanole doğru zincir transfer sabitlerindeki artış sebebiyle sonlanma tepkimelerinin artmasıdır.



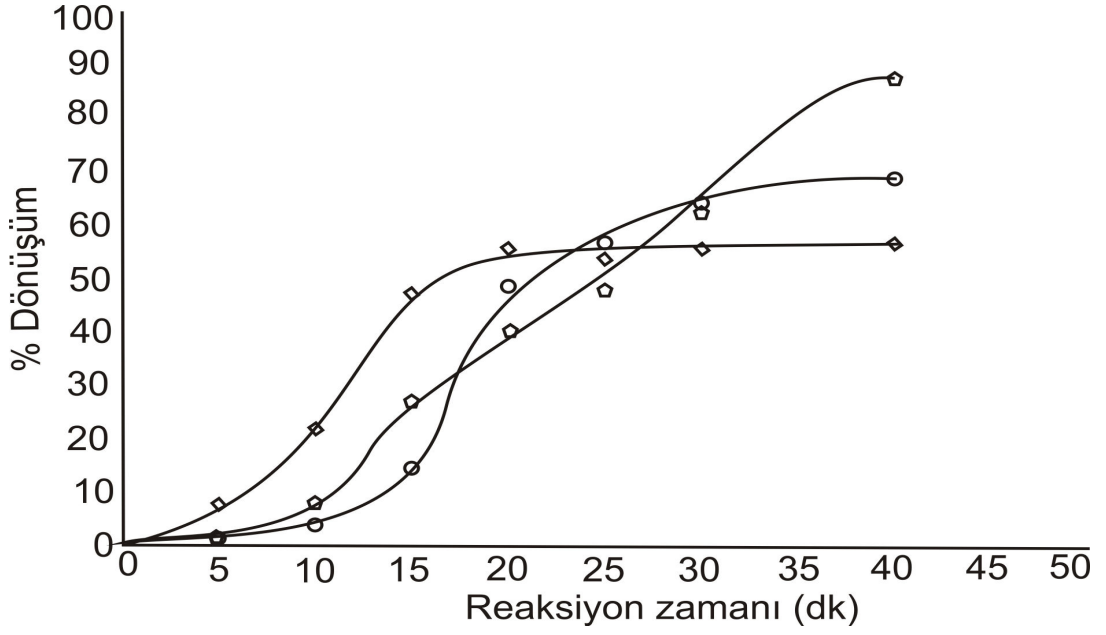
Şekil 3.1 7 MMA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %11,97 metanol, (\diamond) %9,86 etanol, (\circ) %11,7 propanol



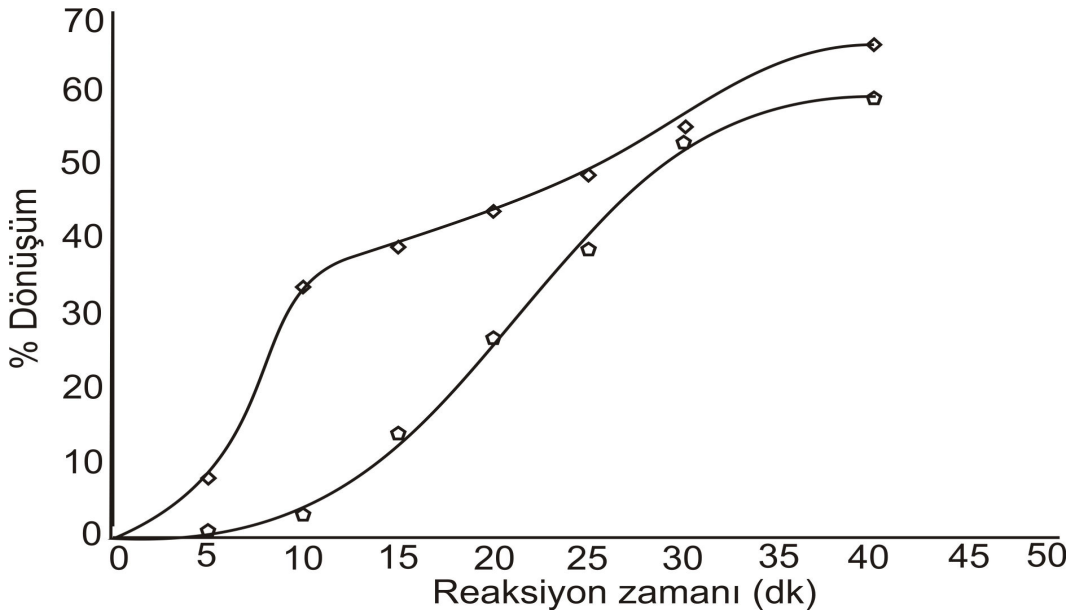
Şekil 3.1 8 MMA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %21,55 metanol, (◊) %17,62 etanol



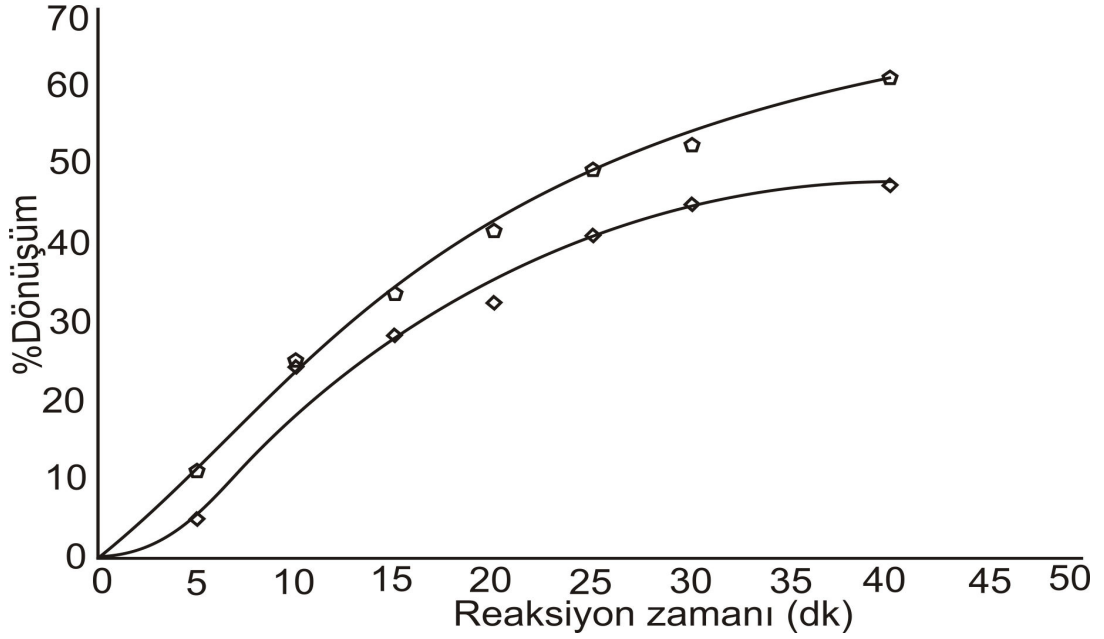
Şekil 3.1 9 MMA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %27,82 metanol, (◊) %27,09 etanol



Şekil 3.1 10 BA'ın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %12,59 metanol, (◇) %11,29 etanol, (○) %14,13 propanol



Şekil 3.1 11 BA'ın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (Δ) %21,42 metanol, (◇) %20,74 etanol



Şekil 3.1 12 BA'nın farklı cins alkollerdeki polimerizasyon kinetiği değişimi (\triangle) %31,36 metanol, (\diamond) %29,66 etanol

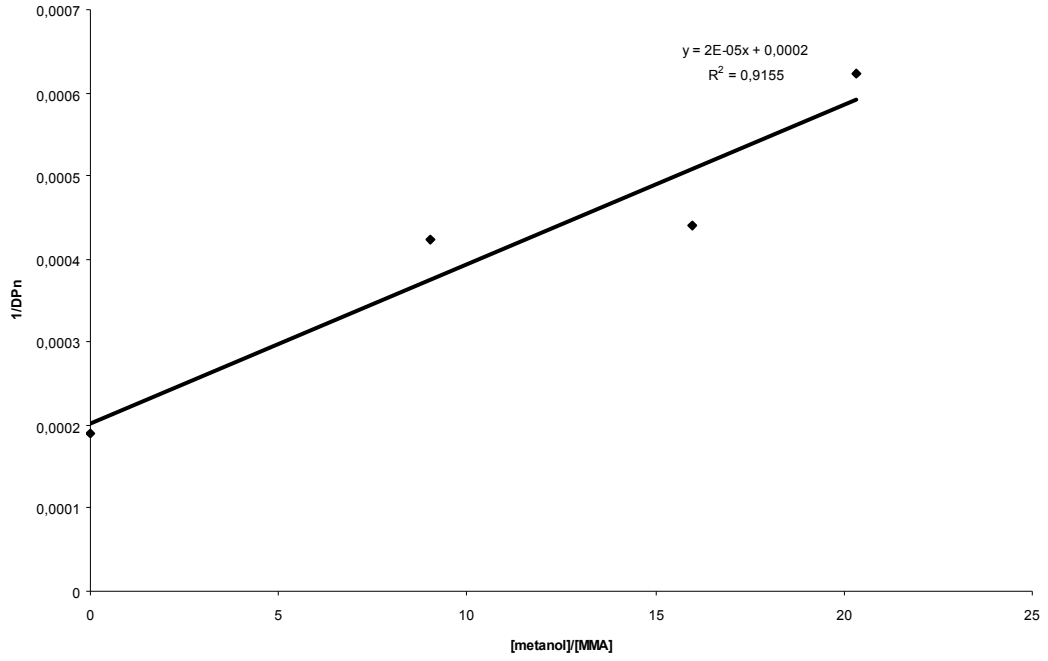
3.2 Molekül Ağırlıkları

3.2.1 Alkol Miktarı Etkisi

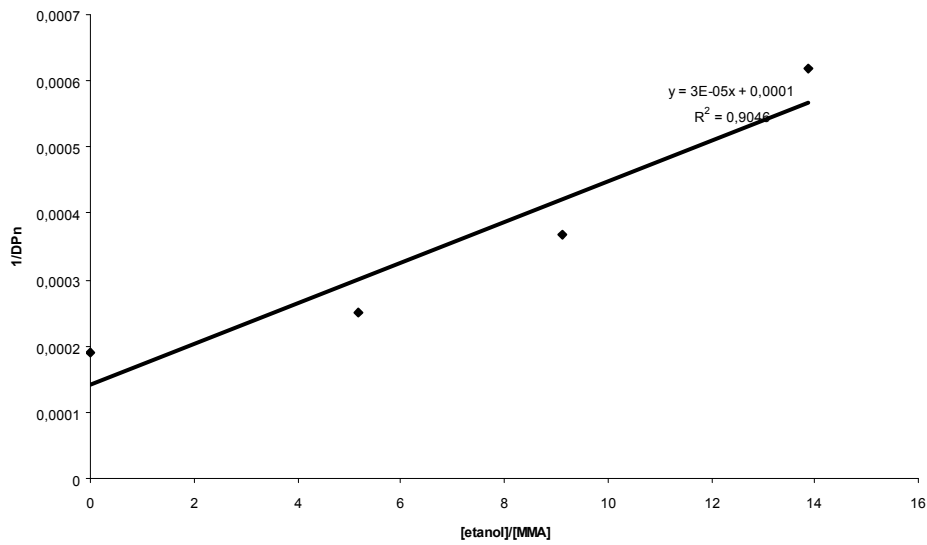
Alkol miktarındaki artış M_n ve M_w değerlerini düşürmüştür (Tablo3.2.1). Zincir transfer tepkimeleri ile sonlanma tepkimelerinin gerçekleşeceği göz önüne alınırsa, mol kütlelerinin artan alkol konsantrasyonu ile azalması sonucuna ulaşılabilir[25].

$[\text{Alkol}]/[\text{Monomer}]$ konsantrasyonuna karşı $1/DP_n$ değişimleri incelendiğinde doğrusal grafikler elde edildiği görülmüştür. Doğruların eğimlerinden MMA için Tablo 1.1.4.1.3 deki zincir transfer sabiti değerleri ile karşılaştırıldığında değerler bir miktar daha düşük olarak görülmüştür. Bunun nedeni tablodaki değerlerin kütle polimerizasyonu verilerine göre verilmesinden kaynaklanmış olmalıdır. Çünkü bu çalışmadaki $[\text{Alkol}]/[\text{Monomer}]$ oranı su fazı için verilmiştir. Oysa boncuklar içindeki $[\text{Alkol}]/[\text{Monomer}]$ oranı sulu fazdaki alkol

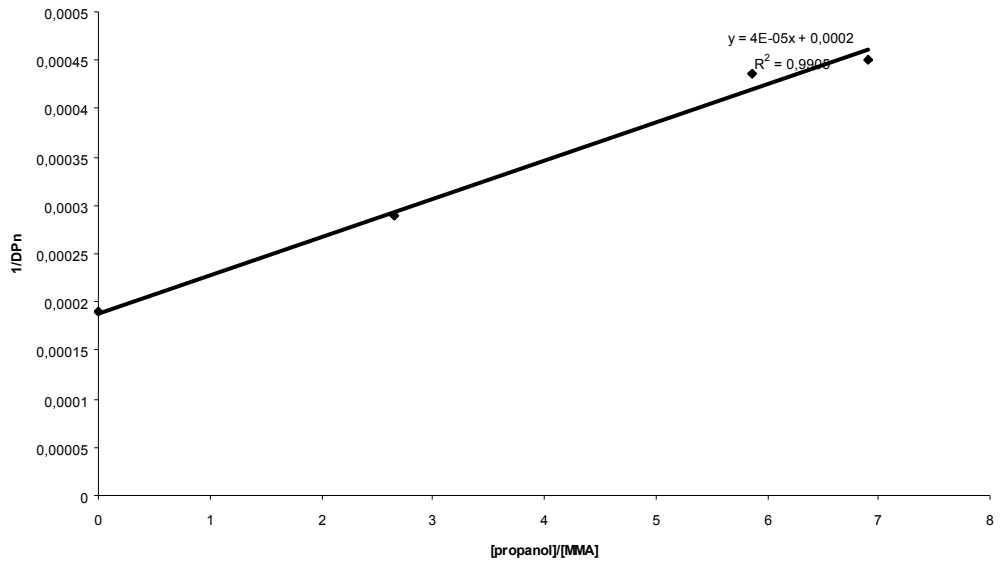
konsantrasyonu ile ilişkili olacaktır. Bu nedenle tablo değerlerinden sapmalar görülmesine karşın elde edilen sonuçlar beklentilere uygundur.



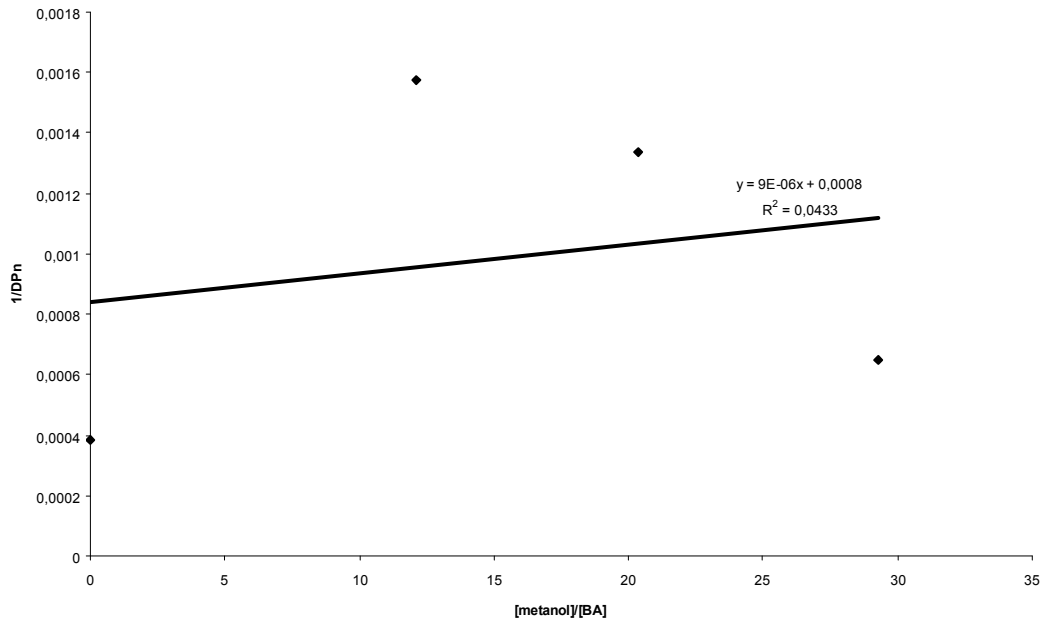
Şekil 3.2.1.1 MMA'nın polimerizasyon derecesine metanole zincir transferinin etkisi



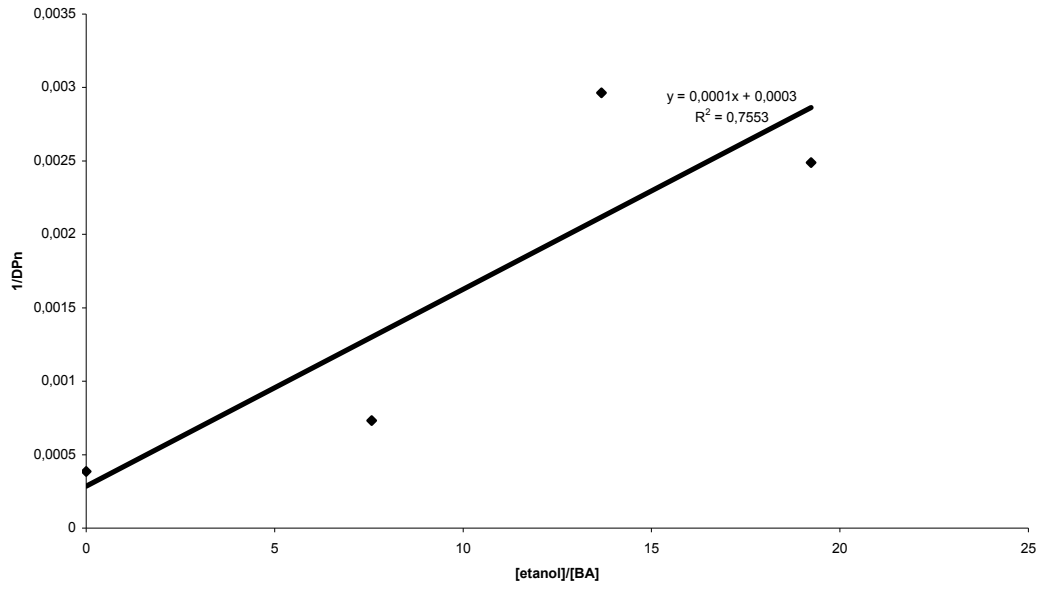
Şekil 3.2.1.2 MMA'nın polimerizasyon derecesi etanole zincir transferinin etkisi



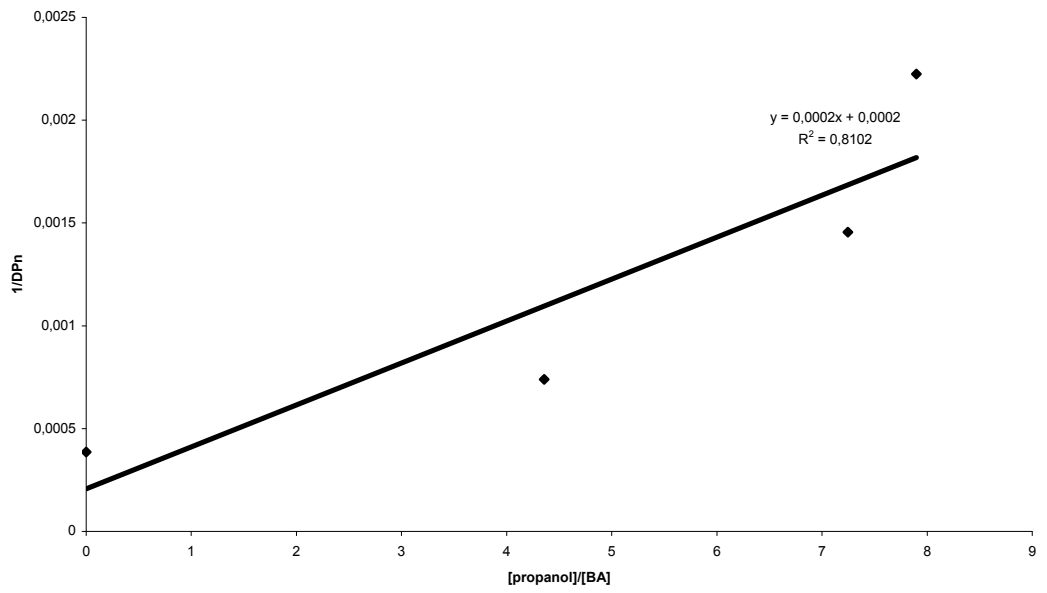
Şekil 3.2.1.3 MMA'nın polimerizasyon derecesine propanole zincir transferinin etkisi



Şekil 3.2.1.4 BA'nın polimerizasyon derecesine metanole zincir transferinin etkisi



Şekil 3.2.1.5 BA'nın polimerizasyon derecesine etanole zincir transferinin etkisi



Şekil 3.2.1.6 BA'nın polimerizasyon derecesine propanole zincir transferinin etkisi

Tablo 3.2 1 MMA' nın alkol miktarına bağı olarak \bar{M}_n ve \bar{M}_w değişimi

Alkol Yüzdesi	\bar{M}_n (g mol⁻¹)	\bar{M}_w (g mol⁻¹)
-	528.394	1.716.044
% 11,97 metanol	237.069	1.136.659
% 21,55 metanol	227.590	913.910
% 27,82 metanol	160.835	491.410

Alkol Yüzdesi	\bar{M}_n (g mol⁻¹)	\bar{M}_w (g mol⁻¹)
% 9,86 etanol	400.827	989.054
% 17,62 etanol	271.814	773.573
% 27,09 etanol	161.861	393.605

Alkol Yüzdesi	\bar{M}_n (g mol⁻¹)	\bar{M}_w (g mol⁻¹)
% 6,55 propanol	346.611	1.028.295
% 11,7 propanol	229.123	658.663
% 13,01 propanol	222.749	555.507

Tablo 3.2 2 BA' ın alkol miktarına bağı olarak \bar{M}_n ve \bar{M}_w değişimi

Alkol Yüzdesi	\bar{M}_n (g mol⁻¹)	\bar{M}_w (g mol⁻¹)
-	331.547	1.516.293
% 12,59 metanol	081.133	2.244.765
% 21,42 metanol	095.624	2.960.605
% 31,36 metanol	197.094	4.036.888

Alkol Yüzdesi	\bar{M}_n (g mol⁻¹)	\bar{M}_w (g mol⁻¹)
% 11,29 etanol	174.892	1.579.693
% 20,74 etanol	043.183	276.442
% 29,66 etanol	051.445	243.589

Tablo 3.3.2.'nin devamı

Alkol Yüzdesi	\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	\bar{M}_w (g mol ⁻¹)
% 8,41 propanol	173.272	1.194.182
% 14,13 propanol	087.969	307.194
% 15,43 propanol	057.526	215.381

3.2.2 Alkol Cinsi Etkisi

MMA'nın polimerizasyonu incelendiğinde, düşük alkol konsantrasyonlarında metanolden etanole mol kütlesinde artış, etanolden propanole ise mol kütlesinde azalma meydana gelmiştir. Alkol konsantrasyonu arttıkça metanolden etanole mol kütlesinde artma meydana gelmiştir.

BA'nın polimerizasyonu incelendiğinde, düşük alkol konsantrasyonlarında metanolden etanole mol kütlesinde artış, etanolden propanole mol kütlesinde azalma meydana gelmiştir. Alkol konsantrasyonu arttıkça metanolden etanole mol kütlesinde azalma meydana gelmiştir.

Tablo 3.2 3 MMA' nın farklı cins alkollerdeki \bar{M}_n ve \bar{M}_w değişimleri

	%11,97 metanol	% 9.86 etanol	%11,7 propanol
\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	237.069	400.827	229.123
\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	1.136.659	989.054	658.663

	% 22,55 metanol	% 17,62 etanol
\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	227.590	271.814
\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	913.910	773.573

	% 27,82 metanol	% 27,09 etanol
\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	160.835	161.861
\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	491.410	393.605

Tablo 3.2 4 BA' in farklı cins alkollerdeki \bar{M}_n ve \bar{M}_w değişimleri

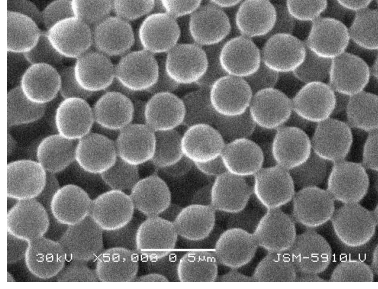
	%12,59 metanol	% 11,29 etanol	%14,13 propanol
\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	81.133	174.892	87.969
\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	2.244.765	1.579.693	307.194

	% 21,41 metanol	% 20,74 etanol
\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	95.624	43.183
\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	2.960.605	276.442

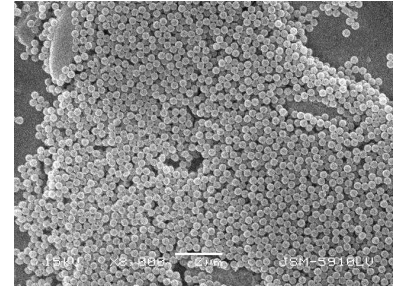
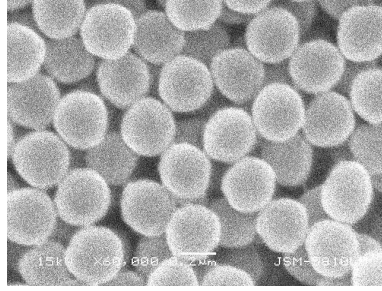
	% 31,36 metanol	% 29,66 etanol
\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	197.094	51.445
\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	4.036.888	243.589

3.3 Boncuk Boyutları

Oligomerik zincir radikallerinin çözünürlüğü ilk parçacık sayısını belirler. İlk parçacık sayısını ve polimerizasyon hızını ise, reaktöre konan monomer miktarı değil suda çözülmüş monomer miktarı belirler. D. Zou ve arkadaşlarının yaptıkları denemelerde monomerin sudaki çözünürlüğü azaldıkça, son parçacık boyutunun arttığı görülmüştür [16]. Alkol bu etkiyi tam ters yönde sağlayan bir tür olarak düşünülebilir. Elde edilen sonuçlar da bu beklentiyi doğrulamıştır.

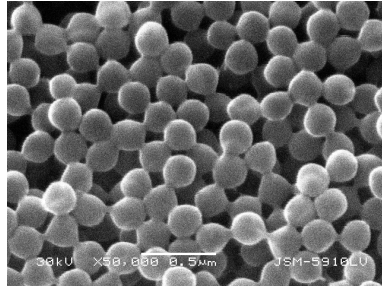


(1)

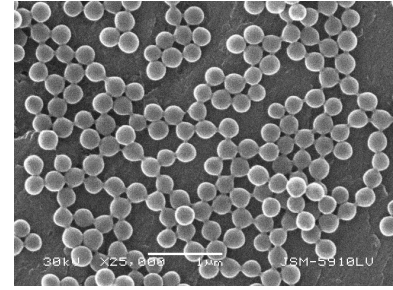


(2)

Şekil 3.3.1 MMA'nın (1) % 0 alkol (2) % 11,97 metanol SEM fotoğrafları

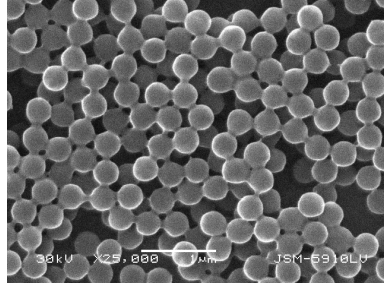


(3)

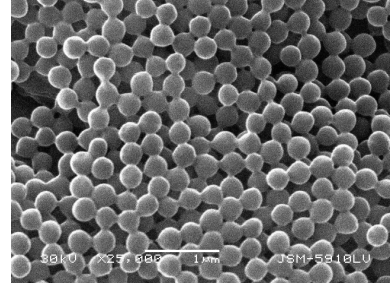


(4)

Şekil 3.3.2 MMA'nın (3) % 21,55 metanol (4) % 27,82 metanol SEM fotoğrafları

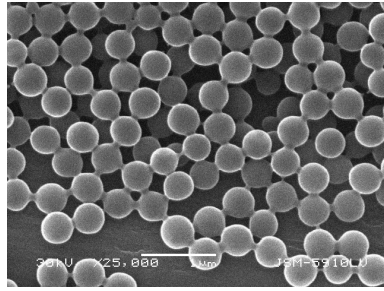


(5)

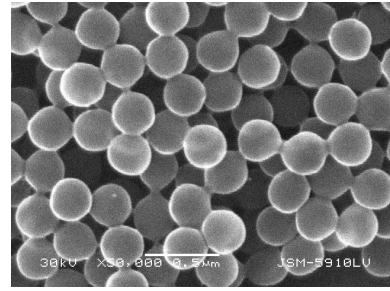


(6)

Şekil 3.3.3 MMA'nın (5) % 9,86 etanol (6) % 17,62 etanol SEM fotoğrafları

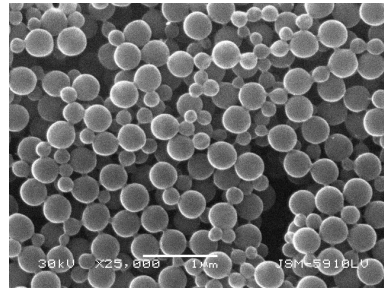


(7)

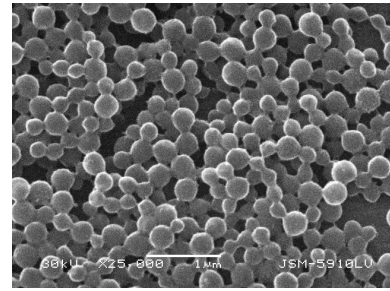


(8)

Şekil 3.3.4 MMA'nın (7) % 27,09 etanol (8) % 6,55 propanol SEM fotoğrafları



(9)



(10)

Şekil 3.3 5 MMA'nın (9) %11,7 propanol (10) %13,01 propanol SEM fotoğrafları

3.3.1 Alkol Miktarının Etkisi

Alkol yüzdesi arttıkça tanecik boyutunda azalma gözlenmiştir(Tablo 3.3 1.1). Çözeltinin polaritesi arttıkça monomerin sudaki çözünürlüğü artar. Bu sonuç deneysel verilerle uyumludur [23].

Tablo 3.3 1.1 Alkol yüzdesine bağlı olarak boncuk boyutu değişimi

Alkol Yüzdesi	R (nm)	Alkol Yüzdesi	R (nm)	Alkol Yüzdesi	R (nm)
-	260±5	-	260±5	-	260±5
% 11,97 metanol	283±7	% 9,86 etanol	332±5	% 6,55 propanol	288±9
% 21,55 metanol	251±6	% 17,62 etanol	290±8	% 11,7 propanol	274±24
% 27,82 metanol	216±6	% 27,09 etanol	399±9	% 13,01 propanol	257±17

Tablo 3.3.1.2 Alkol yüzdesine bağlı olarak boncuk başına yüzey yükü

Alkol Yüzdesi	Polimer başına yüzey yükü($\mu\text{c}/\text{cm}^2$)	Alkol Yüzdesi	Polimer başına yüzey yükü($\mu\text{c}/\text{cm}^2$)	Alkol Yüzdesi	Polimer başına yüzey yükü($\mu\text{c}/\text{cm}^2$)
-	1,74 ± 0,10	-	1,74 ± 0,10	-	1,74 ± 0,10
% 11,97 metanol	4,22 ± 0,31	% 9,86 etanol	2,93 ± 0,13	% 6,55 propanol	2,94 ± 0,28
% 21,55 metanol	5,51 ± 0,40	% 17,62 etanol	3,77 ± 0,31	% 11,7 propanol	4,22 ± 1,11
% 27,82 metanol	3,35 ± 0,28	% 27,09 etanol	0,87 ± 0,06	% 13,01 propanol	4,08 ± 0,81

3.3.2 Alkol Cinsi Etkisi

Tablo 3.3 11.1 de görüldüğü üzere metanol < etanol < n-propanol sırası ile boncuk boyutunda artma gözlenmiştir. Bu sonuç deneysel verilerle uyumludur[26].

3.4 Genel Değerlendirme

Polimerizasyon ortamına alkol ilavesi ile ortamın özellikleri değiştirilmiş ve bu olayın polimerizasyon kinetiği, elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve boncuk boyutları üzerine etkileri incelenmiştir.

Bu çalışma, metilmetakrilat ve bütülaakrilatın polimerizasyonunda, alkol konsantrasyonu ve türünü değiştirerek istenilen özelliklere sahip polimer elde edilebileceğini göstermiştir

Bütülaakrilatın polimerizasyonu çalışmalarında, polimerin yapışması nedeniyle SEM fotoğrafları çekilememiş ancak polimerizasyon kinetiği ve molekül ağırlığı gözlemlenmiştir.

Ortama alkol eklenmesiyle monomerin çözünürlüğü artmış bunun için reaksiyon hızında artma, boncuk boyutunda ve molekül ağırlığında azalma gözlenmiştir. Bütülaakrilatın çözünürlüğü , metilmetakrilata göre daha fazla arttığından bütülaakrilatın polimerizasyonunda bu değişimlerin daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Alkol konsantrasyonu istenilen özelliklerdeki polimerik ürünün eldesi için kontrol edilebilir bir parametredir. Bu çalışma istenilen özelliklere sahip ürün elde edebilmek için polar solventlerin kullanılabilceğini göstermiştir.

4. KAYNAKLAR

- [1] Saçak M., Polimer Kimyası , Gazi Kitabevi, (2002)
- [2] Tsuruta T.,Editör Mustafaev M. Polimer Kimyası, 24.Baskı, Seç Yayın Dağıtım, 8-9,(2001)
- [3] Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Pres, Ithaca, New York, (1953)
- [4] Van Den Hul H.J., Vanderhoff J.W., “*J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem*”., 37, 161-182, (1971).
- [5] Vanderhoff J.W., “*Mechanism of Emulsion Polymerization*”, J. Polym. Sci. Polym. Symp. ,72, 161, (1985)
- [6] Lovel P.A.,El-Asser M.S.,Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, 4th, John Willey & Sons Press,(1997).
- [7] Fitch R.M., “*The Homogeneous Nucleation of Polymer Colloids*” Br.Polym.J.,5,467-483,(1973).
- [8] Song Z., Poehlein G. W., “*Particle Nucleation in Emulsifier-Free Aqueous-Phase Polymerization:Stage 1*”, J. Colloid and Interface Sci., V128(2), 486-500,1989
- [9] Song Z., Poehlein G. W., “*Particle Formation in Emulsifier-Free Aqueous-Phase Polymerization of Styrene*”, J. Colloid and Interface Sci., V128(2), 501-510,(1989)
- [10] Song Z.,Poehlein G. W. “*Kinetics of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Styrene*” J. Polym. Sci.: Part A f Polymer Chem., V 28, 2359-2392, (1990).
- [11] Arai M., Arai K., ve Saito S., “*Polymer Particle Formation in Soapless Emulsion Polymerization*” J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 3655,(1979)
- [12] Goodall A.R., Wilkinson M.C., ve Hearn J., “*Mechanism of Emulsion Polimerization of Styrene in Soap-Free Systems*” J. Polym. Sci., Polym.Chem. Ed., 15, 2193-2218, (1977)
- [13] Hearn J., Wilkinson., Goodall A.R., Chainey M., “*Kinetics of the Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene: The Post Nucleation Stage*” J.of

- Polym. Sci. Polym. Chem. Edition, 23, 1869-1883, (1995)
- [14] Tanrıseven T., “Metil Metakrilatin Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Ü., Fen Bilimleri Ens., İstanbul, (1996)
- [15] Bataille P., Almassı M., Inoue M., “*Emulsifier-Free Emulsion Polymerization N-Butyl Methacrylate*” J. of Appl. Polym. Sci., Vol.67, 1711-1729, (1998).
- [16] Zou D., Aklonis J. J., Salovey R. “*Model Filled Polymers XI. synthesis of Monodisperse Crosslinked Polymetacrylonitrile Beads*”, J. of Poly. Sci: Part A: Polymer Chemistry, Vol:30, 2443-2449, (1992)
- [17] Zou. D., Derlich V., Gandhi K., Park M., Sun L., Kriz D., Lee Y.D., Kim G., Aklonis J. J., Salovey R., “*Model Filled Polymers I. Synthesis of Crosslinked Monodisperse Polystyrene Beads*” J. of Poly. Scie: Part A: Polymer Chemistry, V:28, 1909-1921, (1990)
- [18] Zou. D., MA S., Guan R., Park M., Sun L., Aklonis J. J., Salovey R., “*Model Filled Polymers V. Synthesis of Crosslinked Monodisperse Poymethacrylate Beads*” J. of Poly. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, V:30, 137-144, (1992)
- [19] Homola A.M., Inoue M., Robertson A.A., “*Experiments with Soap-Free Polymerization of Styrene in the Presence Alcohols*”, J. of Appl. Poly. Sci., 19, 3077-3086, (1975).
- [20] Tanrıseven T., Okay O., Sönmezöglü İ., “*Kinetics of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Metyhl Methacrylate*” J. of Applied Poly. Sci., 61, 485-493, (1996).
- [21] Can S., “Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu ve Polimerik Ürünün Özellikleri Üzerine Tuz Etkisi”, Balıkesir Ü., Fen Bilimleri Ens., Balıkesir, (2003)
- [22] Zhang J., Chen Z., Wang Z., Zhang W., Ming N., “*Preparation of Monodisperse Polystyrene Spheres in Aqueous Alcohol System*” Article in Pres, V:57, 2606-2611, (2003)
- [23] Homola A.M., Inoue M., Robertson A.A., “*Experiments with Soap-Free Polymerization of Styrene in the Presence of Alcohols*” J. Of Applied Poly. Sci., V:19, 3077-3086, (1975)
- [24] Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., Polymer Handbook, 4. Edition, John Wiley&Sons Inc., Canada, (1999).
- [25] Odion G., Principles of Polymerization, 4. Edition, John Wiley&Sons Inc.,

New York, (2004)

- [26] Ou J.L., Yang J.K., Chen H., “*Styrene/potassium/persulfate/water systems: effects of hidrophilic comonomers and solvent additives on the nucleation mechanism and the particle size*”, *Europeon Poly J .*, 37, 789-799, (2001)
- [27] Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K., *Organic Solvent: Physical Properties and Methots of Purification*, 4th Edition, Wiley&Sons Inc.,New York, (1986)
- [28] Amis E.S., *Solvent Effect on Reaction Rates and Mechanisms*, Academic Pres Inc., New York, (1966)