İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ H FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STİREN – METİL METAKRİLAT SERBEST RADİKAL KOPOLİMERİZASYONUNDA MONOMER REAKTİFLİK ORANLARININ UV İZLEME YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ahmet PARIL

Anabilim Dalı : KİMYA
Programı : KİMYAGERLİK

MAYIS 2002

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ H FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STİREN – METİL METAKRİLAT SERBEST RADİKAL KOPOLİMERİZASYONUNDA MONOMER REAKTİFLİK ORANLARININ UV İZLEME YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Ahmet PARIL
(509991069)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2002

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Huceste GİZ
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Yusuf YAĞCI (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM (Y.T.Ü.)

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Bu çalışmada stiren ve metil metakrilat monomerleri serbest radikal kopolimerizasyonu ile kopolimerleştirilmiş ve monomer reaktiflik oranları KT (Kelen-Tüdös) ve EKT (Extented Kelen-Tüdös) metotlarıyla hesaplanmıştır.

Çalışmalarım boyunca, her konuda desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Huceste Giz'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca yardımlarından dolayı Prof. Dr. Ahmet Giz'e de teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca olduğu gibi, bu araştırmam sırasında da maddi ve manevi olarak beni destekleyen annem Semahat Parıl'a ve kardeşim Neslihan Parıl'a da burada teşekkür etmekten gurur duyarım.

Mayıs 2002 Ahmet PARIL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
İÇİNDEKİLER iii
KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
SEMBOL LİSTESİ ix
ÖZET x
SUMMARY xi

1. GİRİŞ 1

2. TEORİK KISIM 4
2.1. Radikal Zincir Polimerizasyonu 4
2.1.1. Vinil Polimerizasyonunun Karakteristik Özelliği 5
2.1.2. Vinil Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması 5
2.1.2.1. Başlama 5
2.1.2.2. Çoğalma 7
2.1.2.3. Sonlanma 7
2.1.3. Polimerizasyon Hızı 9
2.2. Kopolimerizasyon 12
2.2.1. İstatistiksel Kopolimerler 13
2.2.2. Blok ve Graft Kopolimerler 13
2.2.3. Kopolimerizasyon Denklemi 14
2.2.3.1. Terminal (Uç) Model 15
2.2.3.2. Penultimate Model 19
2.2.4. Monomer Reaktiflik Oranları ve Kopolimerizasyon Çeşitleri 21
2.2.5. Monomer Reaktiflik Oranlarının Bulunması 24
2.2.5.1. Kelen- Tüdös (KT) Metodu 25
2.2.5.2. Extented Kelen- Tüdös (EKT) Metodu 28

3. DENEYSEL KISIM 31
3.1. Kullanılan Maddeler 31
3.1.1. 2,2'-Azobisizobutironitril (AIBN) 31
3.1.2. Metilmetakrilat (MMA) ve Stiren (S) 31
3.1.3. Metanol, Aseton 31
3.1.4. n-Butil Asetat 32
3.2. Kullanılan Cihazlar 32
3.2.1. Ultraviyole Spektrofotometresi 32

3.2.2 Termostat 32
3.2.3 Vakumlu Kurutma Etüvü 32
3.3. Homopolimerizasyon ve UV çalışmaları 32
3.3.1. Homopolimer Eldesi 32
3.3.2. UV Absorbans Çalışmaları 33
3.3.2.1. Lambert- Beer Yasası 33
3.3.2.2. dUV/dc Değerlerinin Deneysel Olarak Elde Edilmesi 34
3.4. Kopolimerizasyon 36
3.4.1. Absorbans Ölçümleri 38
3.4.2. % Dönüşüm Hesabı 39
3.4.3. Çözelti Bileşiminin Bulunması 41
3.4.4. Reaktiflik oranlarının Bulunması 42
3.4.4.1. Kelen-Tüdös Metodu ile Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi 42
3.4.4.2. EKT Metodu ile Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi 43
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 45
KAYNAKLAR 47
EKLER 50
ÖZGEÇMİŞ 69

KISALTMALAR

ML : Mayo-Lewis
FR : Fineman- Ross
KT : Kelen-Tüdös
EKT : Extented Kelen-Tüdös
AIBN : 2.2'-Azobisizobutironitril
MMA : Metil metakrilat
S : Stiren
PMMA : Polimetil metakrilat
PS : Polistiren
UV : Ultraviyole

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Stiren, MMA, PS, PMMA ve AIBN için λ_{maks} 34
Tablo 3.2. S, MMA, PS, PMMA'nın absorbans –konsantrasyon grafiklerinden Elde edilen dUV/dc değerleri.....36
Tablo 3.3. Kopolimerizasyon deneylerinde kullanılan deney parametreleri.....37
Tablo 3.4. Farklı MMA ve S mol yüzdelerine sahip kopolimerizasyon sistemleri için reaksiyon başlamadan (0. dakika) reaksiyon kabından alınan 1 ml'likçözeltinin başlangıç konsantrasyonları, seyreltme oranları ve bu seyreltme sonuncu elde edilen konsantrasyonlar.....38
Tablo 3.5. Metilmetakrilat- stiren kopolimerizasyonunda KT metodu ile hesaplanan reaktiflik oranları.....43
Tablo 3.6. Metilmetakrilat –stiren kopolimerizasyonunda EKT metodu ile hesaplanan raktiflik oranları.....44
Tablo 4.1. Belirli dönüşümlere kadar alınan noktalardan KT ve EKT yöntemi ile hesaplanan reaktiflik oranları.....45
Tablo 4.2. Stiren/Metilmetakrilat kopolimerizasyon sistemi için literatürde bulunan reaktiflik oranları.....46

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Benzoil peroksit ve 2.2'-Azobisizobutironitril'in ısı ve ışık etkisi ile parçalanması.....6
Şekil 2.2 : Birleşme ile sonlanma.....7
Şekil 2.3 : Orantısız sonlanma.....8
Şekil 2.4 : Blok (a) ve Graft (b) kopolimerleri.....14
Şekil 2.5 : Stiren-metil metakrilat kopolimerizasyon çoğalma reaksiyonları.....16
Şekil 2.6 : Kopolimer bileşiminin başlangıç komonomer bileşimi ile değişimi....21
Şekil 3.1 : 2,2'-Azobisizobutironitril (AIBN).....31
Şekil 3.2 : Stiren ve metil metakrilat monomerleri.....31
Şekil 3.3 : n-Butil asetat.....32
Şekil 3.4 : n-Butil asetatın UV spektrumu.....50
Şekil 3.5 : AIBN'nin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi.....50
Şekil 3.6 : Stiren monomerinin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi.....51
Şekil 3.7 : MMA monomerinin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi.....51
Şekil 3.8 : Polistirenin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi.....52
Şekil 3.9 : Polimetilmetakrilatın UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi....52
Şekil 3.10: S, MMA, PS, PMMA için abs/c- dalga boyu (nm) grafiği.....53
Şekil 3.11: Stirenin dUV/dc grafiği.....53
Şekil 3.12: Metil metakrilatın dUV/dc grafiği.....54
Şekil 3.13: Polistirenin dUV/dc grafiği.....54
Şekil 3.14: Polmetilmetakrilatın dUV/dc grafiği.....54
Şekil 3.15: %81 MMA- % 19 S sistemi-1. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma.....55
Şekil 3.16: %81 MMA- % 19 S sistemi-2. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma.....55
Şekil 3.17: %21 MMA- % 79 S sistemi-1. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma.....56
Şekil 3.18: %21 MMA- % 79 S sistemi-2. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma.....56
Şekil 3.19: %52 MMA- % 48 S sistemi-1. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma.....57
Şekil 3.20: %52 MMA- % 48 S sistemi-2. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma.....57
Şekil 3.21: %52 MMA- % 48 S sistemi-3. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma.....58
Şekil 3.22: %81 MMA- %19 S sistemi-1. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.....58
Şekil 3.23: %81 MMA- %19 S sistemi-2. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.....59
Şekil 3.24: %21 MMA- %79 S sistemi-1. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.....59

Sayfa No

Şekil 3.25: %21 MMA- %79 S sistemi-2. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.....60
Şekil 3.26: %52 MMA- %48 S sistemi-1. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.....60
Şekil 3.27: %52 MMA- %48 S sistemi-2. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.....61
Şekil 3.28: %52 MMA- %48 S sistemi-3. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.....61
Şekil 3.29: %81 MMA- %19 S sistemi-1. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zamanla değişimi..... 62
Şekil 3.30: %81 MMA- %19 S sistemi-2. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....62
Şekil 3.31: %21 MMA- %79 S sistemi-1. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....63
Şekil 3.32: %21 MMA- %79 S sistemi-2. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....63
Şekil 3.33: %52 MMA- %48 S sistemi-1. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....64
Şekil 3.34: %52 MMA- %48 S sistemi-2. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....64
Şekil 3.35: %52 MMA- %48 S sistemi-3. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....65
Şekil 3.36: Stiren-metilmetkarilat kopolimerizasyonunda kopolimer bileşiminin başlangıçta alınan metilmetakrilat ile değişimi.....65
Şekil 3.37: Metilmetakrilat –stiren kopolimerizasyon sistemi için %20 dönüşüm oranına kadar çizilen KT grafiği 66
Şekil 3.38: Metilmetakrilat –stiren kopolimerizasyon sistemi için %15-30 dönüşüm aralığındaki verilerden çizilen KT grafiği 66
Şekil 3.39: Metilmetakrilat –stiren kopolimerizasyon sistemi için %20 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT grafiği 67
Şekil 3.40: Metilmetakrilat –stiren kopolimerizasyon sistemi için %40-50 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT grafiği.....67
Şekil 3.41: Metilmetakrilat –stiren kopolimerizasyon sistemi için %30-60 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT grafiği.....68
Şekil 3.42: Metilmetakrilat –stiren kopolimerizasyon sistemi için maksimum %60 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT grafiği.....68

SEMBOL LİSTESİ

k_d : Başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabiti
k_i : Başlama basamağının hız sabiti
k_p : Çoğalma reaksiyonu hız sabiti
k_{tc} : Birleşme ile sonlanma reaksiyonu hız sabiti
k_{td} : Orantısız sonlanma reaksiyonu hız sabiti
k_t : Sonlanma basamağı hız sabiti
R_i : Büyümekte olan polimer radikallerinin üreme hızı
f : Başlatıcının etkinlik faktörü
$R_{i,th}$: Termal başlamanın hızı
$[C^*]$: Her çeşit serbest radikalin hızı
K : Deneysel hız sabiti
$M_1.$: Son birimi M_1 olan zincir radikali
$M_2.$: Son birimi M_2 olan zincir radikali
R_p : Polimerizasyon hızı
k_{11} : Son grubu M_1 olan zincir radikalinin M_1 ile reaksiyon verme hız sabiti
k_{12} : Son grubu M_1 olan zincir radikalinin M_2 ile reaksiyon verme hız sabiti
k_{21} : Son grubu M_2 olan zincir radikalinin M_1 ile reaksiyon verme hız sabiti
k_{22} : Son grubu M_2 olan zincir radikalinin M_2 ile reaksiyon verme hız sabiti
r_1 : 1 nolu monomerin reaktiflik oranı
r_2 : 2 nolu monomerin reaktiflik oranı
$(f_1)_k$: Kritik azeotropik bileşim
f_1 : M_1 monomerinin sıvı fazdaki mol kesri
f_2 : M_2 monomerinin sıvı fazdaki mol kesri
F_1 : M_1 monomerinin kopolimerdeki mol kesri
F_2 : M_2 monomerinin kopolimerdeki mol kesri
G –F : Fineman-Ross parametreleri
α : En yüksek F ile en düşük F değerinin geometrik ortalaması
ξ ve η : Kelen-Tüdös parametreleri
ζ : Kısmi molar monomer dönüşümü
M_1^0 : M_1 monomerinin başlangıçtaki miktarı
M_2^0 : M_2 monomerinin başlangıçtaki miktarı
y : Kopolimerdeki monomerlerin moloranı
x : Başlangıç çözeltisindeki monomerlerin mol oranı
ω : Kopolimerizasyon ağırlık dönüşümü
μ : 1 ve 2 nolu monomerlerinin molekül ağırlıklarının oranı
A : Absorbans
dUV/dc : Molar soğuruculuk
c : Konsantrasyon
l : UV hücresinin kalınlığı
T : Geçirgenlik
r_{MMA} : Metil metakrilat monomerinin reaktiflik oranı
r_S : Stiren monomerinin reaktiflik oranı

STİREN - METİL METAKRİLATIN SERBEST RADİKAL KOPOLİMERİZASYONUNDA MONOMER REAKTİFLİK ORANLARININ UV İZLEME YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

ÖZET

Polimer kimyasında amaç istenilen özelliklere sahip malzeme üretimidir. İki farklı monomerin beraberce uzun zincirler vermek üzere polimerleşmesi reaksiyonuna kopolimerizasyon ve oluşan ürüne de kopolimer adı verilir. Kopolimerleşme reaksiyonlarında elde edilecek ürünün bileşimi, özellikleri ve monomerlerin tepkimeye ne hızla girecekleri, kopolimerde yeralan monomerlerin reaktiflik oranlarına bağlıdır. Reaksiyona giren monomerler zincirde reaksiyon hız sabitlerinin oranı olan reaktiflik oranları uyarınca dağılırlar. Oluşan kopolimerin fiziksel özellikleri yapısında bulunan monomerlerin özelliklerini reaktiflik oranları uyarınca paylaşır. Bu nedenle kopolimer üretiminde monomer reaktiflik oranları en önemli parametrelerdir. Bu reaktiflik oranları geleneksel olarak herbirinden tek bir nokta elde edilen farklı bileşimlerde bir çok polimerizasyon reaksiyonları yapılarak belirlenir. Her deney, sonuç ürünün incelenmesi için ayrıca bir de analiz çalışması gerektirir. Bu da oldukça yoğun emek isteyen bir işlemdir.

Serbest radikal polimerleşmesi esnasında monomerde bulunan vinil bağı açılarak monomerler polimere katılır. Polimerleşme süresince ortamdaki monomer azalmasına bağlı olarak buna karşı gelen vinil bandı absorbansı da azalır. Önerdiğimiz çalışmada reaksiyon süresince çeşitli zamanlarda reaksiyon karışımından nümune alınarak, önceden belirlenen dalga boylarında UV absorbans azalması incelenir ve böylece monomer ve polimere giren miktar belirlenir. Reaksiyon süresince aynı zamanlarda yapılan gravimetrik örnekleme ise toplam dönüşümün sürekli izlenmesini sağlar. Böylece yöntemin geçerliliği için iki bağımsız ölçüm sağlanmış olur. Bu verilerin kopolimer denkleminin

$$d[M_1] / d[M_2] = ([M_1] / [M_2]). ((r_1 [M_1] + [M_2]) / ([M_1] + r_2 [M_2]))$$

çözümlerinde değerlendirilmesi ile reaktiflik oranları bulunur.

Bu çalışmada üç farklı konsantrasyonda metil metakrilat ve stiren monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile kopolimerizasyon reaksiyonları yapıldı. Reaksiyon süresince ortamın UV absorbsiyonunun izlenmesi ve gravimetrik örnekleme ile monomer ve polimer bileşimi tayin edilerek reaktiflik oranları KT ve EKT metotları ile hesaplandı. KT metodu ile %20 dönüşüm oranına kadar alınan noktaların değerlendirilmesi sonucu $r_S = 0.269 \pm 0.09$ ve $r_{MMA} = 0.634 \pm 0.09$ değerleri elde edildi. EKT metodu ile de %60 dönüşüm oranına kadar ele geçirilen veriler hesaba katıldı ve $r_S = 0.268 \pm 0.03$ ve $r_{MMA} = 0.614 \pm 0.03$ değerleri bulundu. Sonuçlar literatür değerleri ile karşılaştırıldı.

DETERMINATION OF REACTIVITY RATIOS OF MONOMERS IN FREE RADICAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE and METHYLMETHACRYLATE BY UV MONITORING

SUMMARY

In polymer chemistry, the aim is to produce materials which has specific properties. The reactions that two different monomers undergo polymerization to give long chains are called copolymerization and the product formed is called copolymer. The composition and properties of the resulting copolymer and copolymerization rate depend on the reactivity ratios of constituent monomers. The monomers take part in the polymer chain according to their reactivity ratios. Therefore, monomer reactivity ratios are very important in the copolymer production. Traditionally, reactivity ratios are determined by performing many reactions with different compositions. Only one point is obtained from one reaction. Every experiment needs an analysis to determine the copolymer composition . This procedure requires a lot of work.

During free radical polymerization, the vinyl bond disappears. So that throughout the polymerization , the absorbance of the vinyl bond decreases. In this system, samples are withdrawn from the reaction mixture during the reaction and the decrease of UV absorbance is measured at the selected wavelength. Thus, minimum one monomer and the amount of monomer in the polymer can be found. At the same time , gravimetric work provides us the total amount of polymer at each point.

The reactivity ratios will then be obtained by solving the copolymer equation;

$$d[M_1] / d[M_2] =([M_1] / [M_2]). ((r_1 [M_1] + [M_2]) / ([M_1] + r_2 [M_2]))$$

In this work, in three different concentrations, methyl methacrylate and styrene was copolymerized with free radical copolymerization and the composition of polymer and monomer was determined by monitoring the UV absorbance of the system during the reaction and reactivity ratios was calculated. The points obtained up to 20% conversion were evaluated by KT method and $r_S = 0.269 \pm 0.09$, $r_{MMA}=0.634\pm0.09$ were found. Also the points obtained up to 60% conversion by EKT method were evaluated and $r_S = 0.268 \pm 0.03$, $r_{MMA}=0.614\pm0.03$ were found. Then reactivity ratios were compared to the values in the literature for the same monomer couple.

1. GİRİŞ

Polimerler küçük birimlerin tekrarı ile oluşan büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere de monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesi reaksiyonuna ise polimerizasyon denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit yada hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak, gerek laboratuvarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5 000-25 000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur.

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. Günümüzde bu tür maddeler, çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapılmaktadır. Ancak, sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında açıklık kazanmıştır.

Yüksek polimerler kovalent yapı gösterirler. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ileri sürüldü. Staudinger, polistiren ve polioksimetilen (paraformaldehit) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. 1920 yıllarından sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemeler de bu gelişmeyi destekleyen en önemli etken olarak belirtilmelidir.

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel öğesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da uygarlık düzeni içinde yararlandığı hemen bütün maddeler, doğal polimerik ürünlerden sağlanır. Ağaç, et, kağıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi günlük yaşantıda kullanılan bu maddelerin uzun bir çizelgesi yapılabilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler, selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler v.b. bileşikler canlı evrenin ürünleri olup makromoleküllerden oluşurlar. Moleküllerin büyük ve karmaşık oluşu bu maddelerin son derece değişik ve üstün özellikler göstermesine yol açar. Doğal

organik polimerlerin yapıları da son elli yıl içerisinde fiziksel ve kimyasal analiz yöntemlerinin gelişmesi ile aydınlatılmış ve bu moleküllerin özelliklerini düzenleyen ilkeler bulunmuştur.

İki yada daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içerisinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer adı verilmektedir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Ancak, kopolimerlerin, iki çeşit homopolimerin bir karışımı olamadığını ve her kopolimer molekülünde monomer birimlerinin kimyasal bağlarla bağlandıklarını belirtmek yerinde olur.

Polimer kimyasının geniş bir bilim dalı olarak kurulduğu 1950 yıllarından sonra, makromoleküller üzerindeki bilimsel ve endüstriyel ilgi giderek kopolimerizasyon reaksiyonlarına kaymıştır. Bunun çeşitli nedenleri bulunmaktadır. Özellikle kimyasal yapının reaktiflik üzerindeki etkisini anlamak için monomerlerin kopolimerizasyonlarındaki davranışlarının bilinmesi gerekir. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan da büyük önem taşır. Polimer kimyasında bu işlemden yararlanarak, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürün daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlanıp hazırlanabilir.

İlk kopolimerler, olefin ve diolefinlerden elde edilen ve kauçuksu özellik gösteren maddelerdir. Kopolimerlerin uygulama alanı genişlediği halde kopolimerizasyon kinetiği uzun zaman aydınlatılamamıştır. 1930 yıllarında, monomerlerin kopolimerlere girmekte çeşitli eğilimler gösterdikleri bulunmuştur.

Kopolimerleşme reaksiyonlarında elde edilecek ürünün bileşimi, özellikleri ve monomerlerin tepkimeye ne hızla girecekleri, kopolimerde yer alan monomerlerin reaktiflik oranlarına bağlıdır. Reaksiyona giren monomerler zincirde reaksiyon hız sabitlerinin oranı olan reaktiflik oranları uyarınca dağılırlar. Oluşan kopolimerin fiziksel özellikleri yapısında bulunan monomerlerin özelliklerini reaktiflik oranları uyarınca paylaşır. Bu nedenle kopolimer üretiminde monomer reaktiflik oranları en önemli parametrelerdir.

Bu reaktiflik oranları geleneksel olarak her birinden tek bir nokta elde edilen farklı bileşimlerde bir çok polimerizasyon reaksiyonları yapılarak belirlenir. Her deney,

sonuç ürünün incelenmesi için ayrıca bir analiz çalışması gerektirir. Bu oldukça yoğun emek isteyen bir işlemdir.

Bu çalışmada ise üç farklı oranda karıştırılan metil metakrilat ve stiren monomerleri butil asetat çözücüsünde kopolimerleştirildi. Reaksiyon süresince ortamdan alınan numunelerin UV absorbsiyonun ve oluşan polimer miktarının belirlenmesi ile monomer ve polimer bileşimi tayin edildi. KT (Kelen-Tüdös) ve EKT (extented Kelen-Tüdös) metotları kullanılarak monomer reaktiflik oranları hesaplandı.

2. TEORİK KISIM

2.1. Radikal Zincir Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekül oluştururlar. Bu büyük molekülde monomer birimleri tekli bağlarla bağlanırlar:

$$(n)\ CH_2 = CXY \longrightarrow -(CH_2-CXY)_n- \qquad (2.1)$$

Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynı moleküller olabileceği gibi, iki yada daha çok çeşitli moleküller de olabilirler. Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler başlıca vinil ve dien monomerleridir.

Doymamış monomerlerin polimerizasyonu tipik bir zincir reaksiyonudur. Zincir polimerizasyonunun karakteristik özelliği, zincir büyümesinden sorumlu olan aktif merkezin, çok sayıda monomer birimlerinin katılması sırasında, tek bir polimer molekülüne bağlı kalmasıdır. Böylece reaksiyonun daha başlangıcında polimer moleküllerinin oluştuğu ve sistemde monomerle, yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin dışında hemen hiç bir ara molekülün bulunmadığı görülür. Zincir reaksiyonunu başlatan aktif merkezlerin, serbest radikal, katyon veya anyon niteliğinde olduğu deneysel olarak saptanmıştır [1].

Vinil polimerizasyonunun bir zincir mekanizması üzerinden yürüdüğü 1920 yıllarında Staudinger tarfından ortaya atılmış olmakla beraber, bu konuda yoğun çalışmalar 1935 yıllarında yapılmıştır. Flory (1937), vinil polimerizasyonu kinetiği üzerindeki incelemeleri ile, radikal polimerizasyonunun, başlama, çoğalma ve sonlama aşamalarını gerektiren bir zincir reaksiyonu olduğunu göstermiştir [2].

2.1.1 Vinil Polimerizasyonunun Karakteristik Özelliği

Vinil monomerleri, termal yada fotokimyasal yollarla, radikal-üreten katalizörler ile polimerleştirilebilirler. Çok saf stiren veya metil metakrilat sadece ısıtılarak ya da ultraviyole ışınlandırma ile polimerleştirilebilir. Bu polimerizasyonlara termal yada fotopolimerizasyon denir. Yüksek sıcaklıklarda parçalanan ve etkin serbest radikaller veren az miktarlardaki maddeler de bu monomerlerin ve diğer vinil monomerlerinin polimerizasyonunu hızlandırır. Bunun gibi ultraviyole ışıkla , hatta görünür ışıkla etkin serbest radikaller vermek üzere parçalanan bazı maddeler de fotopolimerizasyonu büyük ölçüde hızlandırırlar [1].

Bütün bu polimerizasyon reaksiyonları serbest radikal mekanizması ile ilerler. Yapılan incelemelerde stiren ve metil metakrilatın eşmolar, bir karışımı, yukarıda sözü edilen yöntemlerden herhangi biri ile polimerleştirilirse yüzde ellibir stiren içeren bir kopolimer elde edilir. Oysa, böyle bir karışım, $AlCl_3$ gibi katyonik katalizörlerle polimerleştiğinde, elde edilen kopolimerin yüzde 99'dan fazlası stirendir; aynı karışım metal alkilleri gibi anyonik katalizörlerle polimerleştirilirlerse yüzde 99'dan fazla metil metakrilat içeren bir kopolimer elde edilir.

Vinil monomerlerinin polimerizasyonunu bir radikal mekanizması ile katalizleyen en tanınmış maddeler peroksitlerdir. Bunlardan başka azo bileşikleri, persulfatlarda kullanılır. Makromoleküllerde son grup analizleri, çok kez, kullanılan başlatıcı molekül parçalarının polimer zincirlerinin uçlarında bulunduğunu göstermiştir [3].

2.1.2. Vinil Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması [2]

Monomerlerin birbirine katılması ile gerçekleşen zincir reaksiyonu başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden yürür.

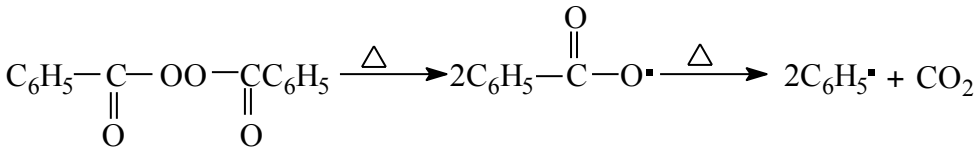
2.1.2.1. Başlama

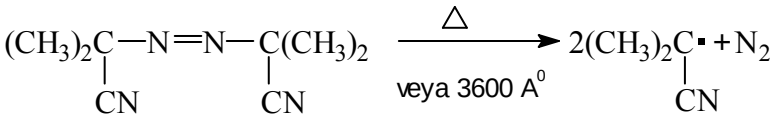
Başlatıcının parçalanması ile elde edilen radikaller monomer ile tepkimeye girerek aktif merkezleri oluşturular. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden meydana gelen radikal R . ile gösterilirse,

$$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot \qquad (2.2)$$

reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalin meydana geldiğini belirtir. Burada k_d başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabitidir.

Benzoil peroksit gibi organik peroksitler, 2,2'-azobisizobutironitril gibi azo bileşikleri, ışınlandırma veya ısı etkisi altında, zayıf bağlarının ayrışması sonucunda serbest radikaller verirler.



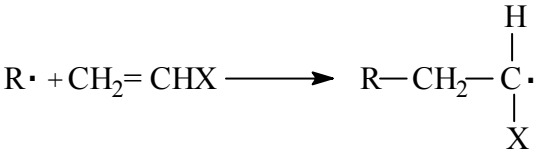


Şekil 2.1: Benzoil peroksit ve 2,2'-azobisizobutironitrilin ısı ve ışık etkisiyle parçalanması.

Başlama reaksiyonu, R radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile,

$$R\cdot + M \xrightarrow{k_i} M_1\cdot \qquad (2.3)$$

zincir başlatıcı $M_1\cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar. Burada M bir monomer molekülünü k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir. Bir vinil monomerinin polimerizasyonunda (2.3) denklemi aşağıdaki biçimde yazılabilir.



(2.4)

2.1.2.2. Çoğalma

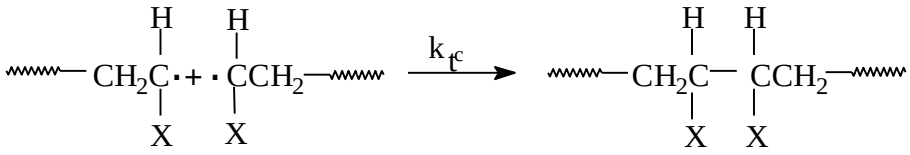
Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi, aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir.

$$
\begin{aligned}
M_1\cdot + M &\xrightarrow{k_p} M_2\cdot \\
M_2\cdot + M &\xrightarrow{k_p} M_3\cdot \\
M_3\cdot + M &\xrightarrow{k_p} M_4\cdot \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
M_n\cdot + M &\xrightarrow{k_p} M_{n+1}\cdot
\end{aligned}
\qquad (2.5)
$$

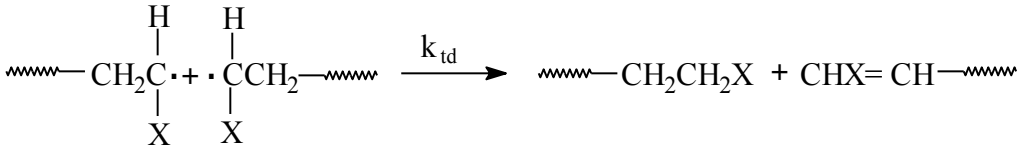
Burada k_p çoğalma reaksiyonun hız sabitidir. Zincir büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Bir çok monomerlerde k_p'nin değeri 10^2 –10^4 litre/mol-san. düzeyinde bulunur. Bu değerler, kimyasal reaksiyonlarda rastlananlara kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir.

2.1.2.3. Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü uzayan radikal giderek daha zor hareket eder artak ortam viskozitesi de uzun radikallerin hareketini zorlaştırır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin bir birini yok etmesidir. Sonlanma basamağı iki türlü olabilir. Birleşme ile sonlanma iki radikalin birbirine katılmasıdır.



Şekil 2.2 : Birleşme ile sonlanma



Şekil 2.3 : Orantısız sonlanma

Orantısız sonlanmada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Görüldüğü gibi bu moleküllerden birinde doymuş ötekinde ise doymamış son gruplar bulunmaktadır. Sonlanma reaksiyonları genel olarak,

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m} \qquad (2.6)$$

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m \qquad (2.7)$$

reaksiyon denklemleri ile gösterilir. Burada k_{tc} ve k_{td} karşılıklı olarak, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının hız sabitlerini gösterir.

Sonlanma basamağı,

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \xrightarrow{k_t} \text{ölü polimer} \qquad (2.8)$$

reaksiyonu ile sonlanmayı topluca göstererek de yazılabilir. Bu halde

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \qquad (2.9)$$

k_t toplam sonlanma hız sabitidir.

Ölü polimer, terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Sonlanma hız sabitlerinin değerleri 10^6 –10^8 litre/mol-san. aşamasında olup çoğalma reaksiyonlarından çok daha büyüktür. k_t değerleri k_p'lere kıyasla çok büyük olmakla beraber polimer zincirin büyümesi önlenemez. Çünkü sistemde bulunan radikal türlerinin konsantrasyonu çok düşüktür, ayrıca polimerizasyon hızı k_t' nin kare kökü ile orantılıdır.

Bevington [4] tarafından 1954 yılında yapılan incelemeler, stiren polimerizasyonunda sonlanma basamağının başlıca birleşme ile sonlanma olduğunu, oysa metil metakrilat'ın 60 ^{0}C'nin üstündeki poimerizasyonunda tamamen orantısız

sonlanmaya uğradığını, daha düşük sıcaklıklarda ise bu polimer için her iki sonlanma mekanizmasının etkin olduğunu göstermiştir.

2.1.3. Polimerizasyon Hızı

Vinil polimerizasyonlarında zincir reaksiyonu mekanizmasının ilkeleri 1940'larda Schulz tarafından aydınlatılmıştır. Schulz'un bulguları aşağıda özetlenmiştir:

1. Polimerizasyon sırasında meydana gelen polimerin ortalama molekül ağırlığı sabit kalır (reaksiyon süresinin önemli bir kısmı için).
2. Monomerin polimere dönüşme hızı, başlatıcı (katalizör) konsantrasyonunun kare kökü ile orantılıdır.
3. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı, başlatıcı konsantrasyonunun kare kökü ile ters orantılıdır.

Polimerizasyon kinetiği ve reaksiyon mekanizması, yukarıdaki deneysel sonuçlarla tutarlı olmalıdır.

Polimerizasyon kinetiğinin izlenebilmesi için periyodik yada sürekli olarak deneyden veri alınmalıdır. Bu konudaki ilk çalışmalar glikol/dibazik asit poliesterleşme reaksiyonunu inceleyen Flory'ye kadar uzanır. Flory reaksiyon esnasında on dakikada bir numune almış ve KOH titrasyonu ile molekül ağırlığı ve hız sabitlerini hesaplamıştır.

Ballard ve Van Lien [5] ise polimer ve monomer yoğunluklarını kullanarak vinil monomerlerinde dilatometrik yöntemle ilk polimerizasyon hızını hesapladılar. Polimerizasyon gerçek zamanda izlenmesi daha yenidir. Infrared spektroskopisi [6], ultraviyole spektroskopisi [7] monomer dönüşme oranını belirlemede kullanılmıştır.
Bir polimerizasyon sisteminde deney koşulları (sıcaklık, monomer ve başlatıcı konsantrasyonları gibi) saptanmış ise, büyümekte olan polimer radikallerinin üreme hızı belirlidir. Bu hız R_i ile gösterilir (mol/litre x saniye olarak polimer zincirlerinin başlama hızı). Polimerizasyonda bir başaltıcı madde kullanılıyorsa, R_i aşağıdaki formül ile verilebilir.

$$R_i = 2\, f\, k_d\, [\, I\,] + R_{i,\,th} \qquad (2.10)$$

Bu denklemde k_d başlatıcı olarak kullanılan maddenin kendiliğinden birinci mertebe homolitik parçalanmasının hız sabitidir. Her bir homolitik parçalanma için iki primer

radikal meydana geldiği için (örneğin benzoil peroksit gibi basit bir başlatıcı için bu durum kolayca görülebilir) 2 faktörü denkleme girmiştir. *f* faktörü ise başlatıcının etkinlik faktörü olup, polimerizasyon zincirlerinin oluşmasında etkin olan primer radikallerin kesrini (yüzdesini) gösterir. Denklemin sağ tarafındaki ikinci terim termal başlamanın hızını göstermektedir.

Reaksiyon başladığında, polimerizasyon sisteminde, başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest radikallerin konsantrasyonları yükselir. Her çeşit serbest radikalin konsantrasyonu,

$$[c^*] = \Sigma\, [\, RM_n \,.\,] \qquad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir. (2.6) ve (2.7) denklemlerinden sonlanma basamağında radikallerin yok olma hızının radikallerin konsantrasyonunun karesi ile orantılı olduğu görülmektedir. Reaksiyonun başlamasından kısa bir süre sonra, radikallerin yok olma hızı, radikallerin oluşma hızına eşit olur. Bu noktada, radikallerin kararlı hal konsantrasyonuna erişilmiş olur. Polimerizasyon reaksiyonunda kararlı hal koşulunun belirttiği gerçek şudur: büyümekte olan polimer radikallerinin başlama hızı, bu radikallerin ortadan kaybolma hızına eşit olacaktır. Her sonlanma reaksiyonu iki polimerin radikalinin kaybolmasına yol açtığı için,

$$R_i = (\, 2k_{tc} + 2k_{td}\,)\,[C^*]^2 \qquad (2.12)$$

yazılabilir. R_p polimerizasyon hızı ise,

$$-d[M]/dt = R_p = k_p\,[C^*]\,[M] \qquad (2.13)$$

denklemi ile verilir. Yukarıdaki (2.12) ve (2.13) denklemlerinden

$$R^2_p = (\,[M]^2 / 2B\,)\,R_i \qquad (2.14)$$

elde edilir. Burada $B = (\, k_{tc} + k_{td}\,) / k^2_p$ olarak ifade edilir.

(2.10) denkleminde tanımlanan R_i'yi (2.14) denkleminde yerine koyulursa,

$$R_p = \frac{R_{i,\,th}}{2B}\,[M]^2\,\frac{f\,k_d}{B}\,[\,I\,][M]^2 \qquad (2.15)$$

bağıntısı elde edililir. Termal polimerizasyon hızı küçükse, sonlanma reaksiyonunun hız sabitini topluca k_t ile göstererek, R_p polimerizasyon hızı için,

$$R_p = k_p[M]\left(\frac{f\, k_d[\,I\,]}{k_t}\right)^{1/2} \tag{2.16}$$

bağıntısı elde edilir.

Katalizörlerle başlatılan polimerizasyonlarda, R_p reaksiyon hızı için, ampirik yöntemlerle,

$$R^2_p = R^2_{p,\,th} + K^2\,[\,I\,]\,[\,M\,]^2 \tag{2.17}$$

bağıntısı bulunmuştur. başlatıcı olarak kullanılan maddenin konsantrasyonu pek düşük değilse ve ayrıca bu madde etkin bir polimerizasyon başlatıcısı ise, termal polimerizasyonun katkısı ihmal edilebilir. Bu durumda (2.17) denklemi,

$$R_p = -\,d\,[M]/\,dt \cong K[\,I\,]^{1/2}\,[\,M\,] \tag{2.18}$$

olur. (2.18) denklemi, polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna göre birinci mertebeden olduğunu gösterir. Dönüşme yüzdesinin düşük olduğu polimerizasyonlarda, yaklaşık olarak,

$$-d[M]/dt \cong -\,\Delta\,[M]/\,\Delta\,t \tag{2.19}$$

yazılabilir. Ayrıca, [M] ve [I] değerleri de, $[M]_0$ ve $[\,I\,]_0$ başlangıç konsantrasyonlarına eşit kabul edilerek, deneysel hız sabiti K için,

$$K = -\,\frac{\Delta\,M/\,\Delta\,t}{[\,I\,]_0^{1/2}\,[M]_0} \tag{2.20}$$

bulunur [8]. Polimerizasyon deneyleri, başlangıçta saptanana herhangi bir katalizör (başlatıcı) konsantrasyonu ile yapılır, fakat daha yüksek dönüşme yüzdelerine kadar ilerletilirse, (2.18) denkleminde reaksiyon hızının monomer konsantrasyonuna birinci mertebeden bağlı oluşundan yararlanmak gerekir. Başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonuna kıyasla, pek az değişikliğe uğrayacağı için, (2.18) denklemi integre edilerek

$$\log ([M]_0 / [M]) = K [I]_0^{1/2} t / 2.303 \qquad (2.21)$$

elde edilir. Bu durumda, dönüşme-zaman verileri log [M] – zaman olarak çizilmelidir. Bulunacak doğrunun kesme noktası $\log [M]_0$, eğimi ise $-K[I]_0^{1/2}/2.303$ olacaktır.

2.2. Kopolimerizasyon

İki yada daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içerisinde bağlanması olayına kopolimerizasyon , böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Ancak, kopolimerlerin, iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmadığını ve her kopolimer molekülünde farklı monomer birimlerinin kimyasal bağlarla bağlandıklarını belirtmek yerinde olur [9].

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilen polimerlerin çoğunda, örneğin polihekzametil adipat ya da polietilen tereflat sentezlerinde, iki farklı monomer kullanılır. Kondensasyon ile elde edilen polimer zincir boyunca iki farklı yapı gösterecektir. Zincir reaksiyonları ile ilerleyen polimerizasyonlarda ise sadece bir monomerin reaksiyona girmesi ile polimer elde edilmektedir. Zincir polimerizasyonları iki monomerin karışımı ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

Polimer kimyasının geniş bir bilim dalı olarak kurulduğu 1950 yıllarından sonra, makromoleküller üzerindeki bilimsel ve endüstriyel ilgi giderek kopolimerizasyon reaksiyonlarına kaymıştır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Bu işlemden yararlanılarak, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürün daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlanıp hazırlanabilir. Çünkü, kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerin yapılabilmesini sağlar. Kopolimerizasyon işleminin uygulamada getirdiği çeşitlemeleri görmek için polistiren'in incelenmesi klasik bir örnek olarak bilinmektedir. Polistiren kolay kırılan , darbe direnci düşük , çözücülere dayanıksız bir plastik olup oldukça sınırlı yerlerde kullanılabilir. Stiren kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerik ürünler ise polistirenin kullanım

alanlarını genişletmekte ve bu polimerin bildiğimiz en faydalı maddelerden biri olmasını sağlamaktadır. Yıllık üretiminin beş milyon ton dolaylarında oluşu bu görüşü açıkça kanıtlar. Stirenin kopolimerleri (ve terpolimerleri) sadece plastik olarak değil aynı zamanda elastomer olarak da kullanılır. Stirenin akrilonitril ile kopolimerizasyonu ile darbe direnci yüksek , çözücülere dayanıklı polimerler elde edilir. butadien ile verdiği kopolimerler ise elastomerik özelliklere yol açar. Stirenin akrilonitril ve butadien ile verdiği terpolimerde ise her üç özellik aynı zamanda geliştirilebilir. Etilen-propilen kopolimerlerinde, ikinci bileşenin miktarını değiştirmekle plastik özelliklerden elastomerik özelliklere geçiş sağlanır. Kopolimerizasyon türlerini istatistiksek kopolimer, blokve graft kopolimer olmak üzere iki farklı grupta inceleyebiliriz.

2.2.1. İstatistiksel Kopolimer

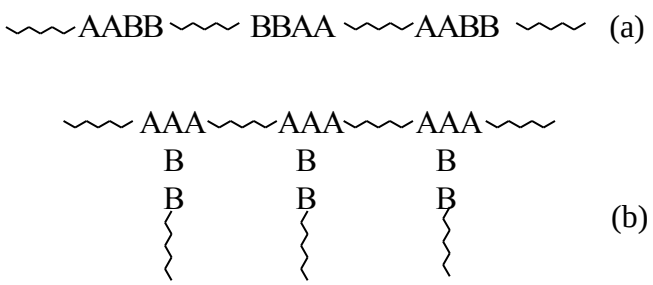
Evvelce rastgele kopolimer terimi kullanılmasına karşın bu gün her bir monomerin reaktiflik oranı gereğince zincirde yer aldığı kopolimer türünü istatistiksel kopolimer diye adlandırıyoruz. M_1 (r_1=0.53) ve M_2 (r_2=0.56) monomerlerinin kopolimerizasyonu düşünüldüğünde M_2 monomerinin reaktiflik oranı biraz daha büyük olduğundan, bu monomerlerden elde edilen kopolimer M_2 baskımından biraz daha zengindir. Polimere dönüşen maddenin miktarı arttıkça, monomer karışımındaki M_1 yüzdesi büyür. Bu ise, dönüşme ile kopolimerdeki M_2 miktarının çoğalmasına yol açar.

Endüstride uygulamaya yönelmiş kopolimerizasyonlarda genellikle, olanak içindeki en dar bileşim dağılımını gösteren kopolimerlerin hazırlanması istenir. Bu amaçla ik pratik yöntem kullanılır. Birinci yol, %100 dönüşmeye erişmeden kopolimerizasyonu durdurmaktır. İkinci yol ise, daha reaktif monomeri sürekli olarak polimerizasyona katarak başlangıçtaki monomer bileşimini sabit tutmaya dayanır.

2.2.2. Blok ve Graft Kopolimerler [10]

Kopolimer bileşimi üzerinde yapılan incelemede rastgele bir kopolimer içerisinde aynı bir monomerin uzun bir zincir parçasının bulunma olasılığının çok küçük olduğu görülmüştür. Bunu belirtirken monomerlerden birinin ötekine göre çok büyük miktarlarda alındığı özel durum kuşkusuz bir yana bırakılmaktadır. Kopolimer

moleküllerinde her iki monomerin uzun zincir parçalarını içeren polimerler, blok kopolimerler ya da graft kopolimerler düzeninde sıralanırlar.



Şekil 2.4: Blok (a) ve graft (b) kopolimer

Blok ve graft kopolimerlerin teknolojik bakımından özellikler, her iki homopolimerin veya rastgele kopolimerlerin özelliklerinden bir hayli farklı olabileceği için bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir. Bu amaçla yapılan kopolimerlerde homopolimer ya da başka maddelerin bulunmaması istenir.

2.2.3. Kopolimerizasyon Denklemi

Kopolimerizasyon reaksiyonun mekanizması üzerindeki ilk çalışmalar kuramsal nitelikte olup 1936 yılında Dostal tarafından yapıldı. Bir kopolimerin bileşimi, monomerlerin homopolimerizasyon hızlarından hesaplanamaz. Kopolimerizasyon reaksiyonlarının kinetiği 1944 yılında Alfrey, Mayo, Simha ve Wall tarafından bulunmuştur [10].

Serbest radikal kopolimerizasyonu homopolimerizasyon gibi başlama, ilerleme ve sonlanma olmak üzere üç temel adım ile gerçekleşir. Aynı zamanda zincir transfer ve geciktirme gibi bazı olasılıklarda mevcuttur. Bu adımların hepsi moleküler ağırlığın belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Fakat, eğer zincirler uzun ise ilerleme basamağı zincir bileşiminin belirlenmesinde en genel reaksiyondur. Bu durum başlatıcı ve başlatıcı konsantrasyonlarını değiştirerek, geciktirici yada transfer ajanları katarak, çeşitli kopolimerizasyon sistemleri için deneysel olarak incelenebilir. Serbest radikal kopolimerizasyonunda bileşimin nasıl belirleneceğine anlamak için ilk olarak ilerleme kinetiğini ve ilerleme reaksiyonu için önerilen farklı modelleri [11] anlamak gerekir. İlk olarak kopolimerizasyonun, radikalin kimliğinden bağımsız oluğuna işaret edilmişken, verilerdeki sapmalar yüzünden büyümekte olan kopolimer zincirinin ucundaki monomer birimini dikkate alan

terminal model, sondaki monomer biriminden bir öncekini dikkate alan penultimate model ve son birimden önceki iki monomer birimini de dikkate alan antepenultimate modelleri önerilmiştir. En sondaki model N^4 tane ilerleme reaksiyonu ve buna uygun sayıda hız sabitine sahiptir. Fakat, bunun gibi yüksek dereceli modeller arasında ayırım yapmak, elde edilen verilerin kesinliği ve çeşidinden dolayı oldukça zordur.

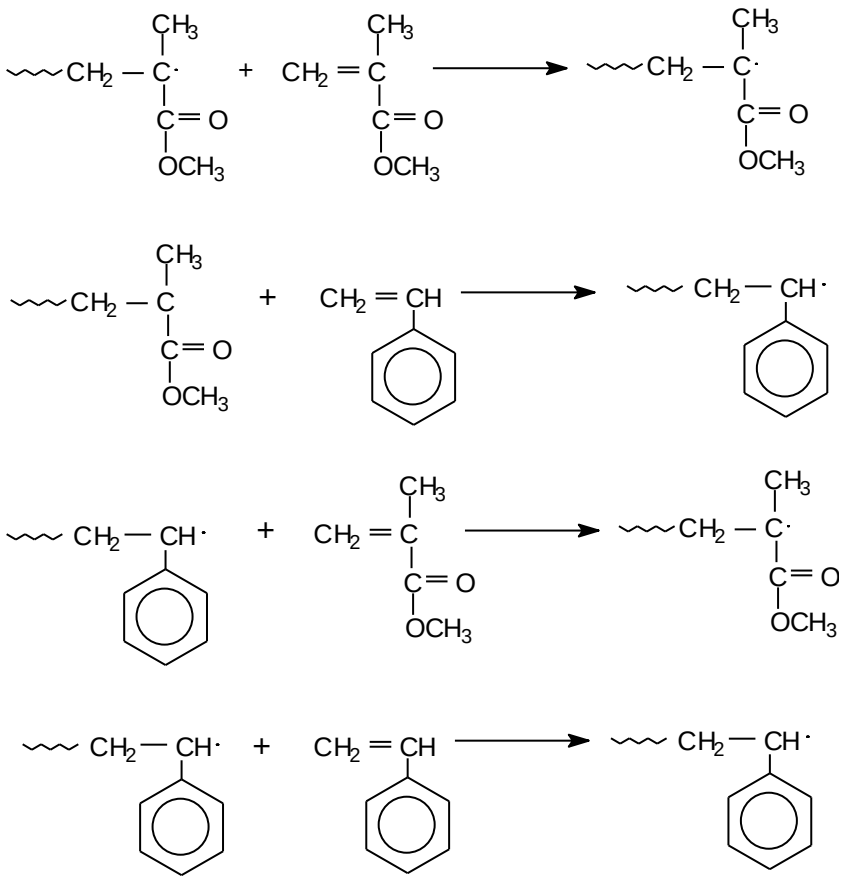
2.2.3.1. Terminal (Uç) Model

Terminal model en çok kullanılan kopolimerizasyon modelidir. Monomerler farklı hızlarda tüketilirler. Kullanılan model bunu ortaya koyabilmelidir. Reaksiyon hızının katılan monomere bağlı olması yeterli gözükebilir, fakat bazı durumlarda reaksiyon hızının radikallerin davranışlarına da bağlı olduğu bulunmuştur. Reaksiyon hızının radikale katılan monomer tipine bağlı olduğu terminal model, geniş çapta kullanılmaktadır [9].

Büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktifliği sadece zincirin ucundaki monomer birimlerine bağlıdır. M_1 ve M_2 monomerlerinin kopolimerizasyonu ele alındığında, reaksiyon süresince büyümekte olan iki radikal bulunacaktır. Bunlardan birinin son birimi M_1 ise diğerinin ise M_2 olur. Bu zincir radikalleri $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ ile gösterilebilir. Bu radikallere yeni monomer moleküllerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğunu kabul edersek, dört türlü çoğalma reaksiyonu olabileceği görülür.

$$
\begin{aligned}
M_1\cdot + M_1 &\xrightarrow{k_{11}} M_1\cdot \\
M_1\cdot + M_2 &\xrightarrow{k_{12}} M_2\cdot \\
M_2\cdot + M_1 &\xrightarrow{k_{21}} M_1\cdot \\
M_2\cdot + M_2 &\xrightarrow{k_{22}} M_2\cdot
\end{aligned}
\qquad (2.22)
$$

Metil metakrilat ve stiren serbest radikal kopolimerizasyonunda gözlenen çoğalma reaksiyonları Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.5: Stiren-Metil metakrilat kopolimerizasyon çoğalma reaksiyonları

(2.22) denklemleri için kullanılan hız ifadeleri;

$$\begin{aligned} \text{Hız}_1 &= k_{11}\,[M_1^{\cdot}]\,[M_1] \\ \text{Hız}_2 &= k_{12}\,[M_1^{\cdot}]\,[M_2] \\ \text{Hız}_3 &= k_{21}\,[M_2^{\cdot}]\,[M_1] \\ \text{Hız}_4 &= k_{22}\,[M_2^{\cdot}]\,[M_2] \end{aligned} \qquad (2.23)$$

olarak belirlenir. Burada k_{11}, son grubu M_1 olan polimerik zincir radikalinin M_1 monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hız sabitini, k_{12} ise son grubu gene M_1 olan polimerik zincir radikalinin M_2 monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hız sabitini gösterir.

$M_1^{\cdot}$ türündeki radikaller yukarıdaki dizide üçüncü reaksiyonla (hız sabiti k_{21}) ve ayrıca başlama reaksiyonu ile oluşur. İkinci reaksiyonla (hız sabiti k_{12}) ve radikal

sonlanma reaksiyonları ile yok olur. Kararlı halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olacaktır. Zincirler uzun ise, başlama ve sonlanma olayları (2.22) denklemlerindekilere kıyasla önemini yitireceği için, kararlı hal koşulu,

$$k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] \tag{2.24}$$

bağıntısı ile verilebilir. Aynı denklem, kararlı - hal koşulunun $M_2^{\cdot}$ radikalleri için uygulanması ile de elde edilebilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \tag{2.25}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] \tag{2.26}$$

yazılabilir. (2.25) denklemi (2.26) denklemine bölündüğünde,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1]}{k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] + k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2]} \tag{2.27}$$

düşük dönüşümlerde kopolimere katılan monomer miktarı direkt olarak onun katılma hızı ile orantılı olduğundan bu hızların oranı kopolimerdeki monomerlerin oranı olacaktır. (2.24) denklemi $[M_1^{\cdot}]$ için çözüldüğünde,

$$[M_1^{\cdot}] = \frac{k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1]}{k_{12}[M_2]} \tag{2.28}$$

(2.28) denklemi (2.27) denkleminde yerine konulduğunda,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}}{k_{12}}\frac{[M_2^{\cdot}][M_1]^2}{[M_2]} + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1]}{k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] + \frac{k_{12}k_{21}}{k_{12}}\frac{[M_2^{\cdot}][M_1][M_2]}{[M_2]}} \tag{2.29}$$

(2.29) denkleminin sağ tarafındaki pay ve payda k_{21} $[M_2^{\cdot}][M_1]$ ile bölünürse radikal konsantrasyonları yok edilebilir. Böylece (2.30) denklemi elde edilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}/k_{12}\ [M_1]/[M_2] + 1}{k_{22}/k_{21}\ [M_2]/[M_1] + 1} \tag{2.30}$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad \text{ve} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \tag{2.31}$$

r_1 ve r_2 parametreleri monomer reaktiflik oranlarını gösterir. Bu parametreler (2.30) denkleminde yerlerine konursa,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]/[M_2] + 1}{r_2[M_2]/[M_1] + 1} \tag{2.32}$$

uygun ayarlamalarla bu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\ \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \tag{2.33}$$

(2.33) denklemine kopolimerizasyon denklemi yada kopolimer bileşimi denklemi denir. Bu denklemin çıkartılmasında kararlı-hal koşullarından yararlanılmış olmakla beraber, bu koşula dayanmadan istatistik yöntemlerle de aynı bağıntının elde edileceğini göstermiştir. Kopolimerizasyon denkleminin sol tarafındaki $d[M_1]/d[M_2]$ terimi, reaksiyona girmemiş bulunan monomerlerin oranı $[M_1]/[M_2]$ olduğunda, meydana gelen polimere giren iki monomerin oranını gösterir. Genel olarak bu iki oranın farklı olacağı söylenebilir. Bu nedenle polimerizasyon ilerlemesi ile reaksiyona girmeyen monomerlerin oranı değişir ve sonuç olarak da meydana gelen kopolimerin bileşimi sürekli bir değişim gösterir.

Kopolimerizasyon denklemi konsantrasyonlarla belirtilebileceği gibi mol kesirleri ile de verilebilir. f_1 ve f_2 sıvı fazdaki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirlerini, F_1 ve F_2 ise bu monomerlerin kopolimer içindeki mol kesirlerini göstermektedir. Burada,

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \tag{2.34}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \tag{2.35}$$

bağıntıları yazılabilir. Bu bağıntıları (2.33) denklemi ile birleştirerek,

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \tag{2.36}$$

denklemi elde edilir. Bu bağıntıda kopolimer bileşimi, kopolimer içindeki M_1 monomerinin mol kesri cinsinden verilmiş olup (2.33) denklemi ile verilen kopolimerizasyon denkleminden çok kez daha kullanışlıdır. Monomer bileşimi f_1 (=1- f_2) olduğundan, eğer r_1 ve r_2 monomer reaktiflik oranları bilinirse, bir an için polimere giren maddelerin bileşimi (2.36) denkleminden hesaplanabilir. Kolayca görülebildiği gibi, burada da F_1 mol kesri genellikle f_1'den farklıdır. Bu nedenle polimerizasyonun ilerlemesi ile hem f_1 ve hem de F_1 değişecektir.

2.2.3.2. Penultimate Model

Bazı durumlarda terminal model kullanışsızdır. Bunun en önemli sebebi (2.36) denkleminin bileşimsel davranışları elverişsiz bir şekilde tanımlamasıdır. Örneğin stiren ile fumaronitril arasındaki kopolimerizasyonda, eğer zincirler fumaronitril bakımından zenginse, stiren son uçlu zincirlerin fumaronitrile karşı reaktivitesi azalır. Bu durumda terminal model başarısızdır. Yüksek dereceli bir model olan penultimate model ise bu modeli açıklamada oldukça başarılıdır. Penultimate model büyümekte olan kopolimer zincirinin son iki monomer biriminin ilerleme hızını belirlediği model olarak adlandırılır. Bir kopolimerizasyonda dört tane farklı radikal vardır ve böylece sekiz ayrı reaksiyon ve sekiz ayrı hız sabiti vardır (reaksiyonların sayısı N^3 olur). Bu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$
\begin{aligned}
\sim\sim M_1M_1^{\cdot} + M_1 &\xrightarrow{k_{111}} \sim\sim M_1M_1^{\cdot} \\
\sim\sim M_1M_1^{\cdot} + M_2 &\xrightarrow{k_{112}} \sim\sim M_1M_2^{\cdot} \\
\sim\sim M_1M_2^{\cdot} + M_1 &\xrightarrow{k_{121}} \sim\sim M_2M_1^{\cdot} \\
\sim\sim M_1M_2^{\cdot} + M_2 &\xrightarrow{k_{122}} \sim\sim M_2M_2^{\cdot} \\
\sim\sim M_2M_1^{\cdot} + M_1 &\xrightarrow{k_{211}} \sim\sim M_1M_1^{\cdot} \\
\sim\sim M_2M_1^{\cdot} + M_2 &\xrightarrow{k_{212}} \sim\sim M_1M_2^{\cdot} \\
\sim\sim M_2M_2^{\cdot} + M_1 &\xrightarrow{k_{221}} \sim\sim M_2M_1^{\cdot} \\
\sim\sim M_2M_2^{\cdot} + M_2 &\xrightarrow{k_{222}} \sim\sim M_2M_2^{\cdot}
\end{aligned}
\qquad (2.37)
$$

terminal model için kullanılan prosedür uygulanarak F_1 ve f_1 arasındaki ilişki bulunabilir. Bu Mayo-Lewis denkleminin formuna oturtulabilir ve anlık kopolimer bileşimi aşağıdaki şekilde çıkarılabilir.

$$F_1 = \frac{\bar{r}_1 f_1^{\,2} + f_1 f_2}{\bar{r}_1 f_1^{\,2} + 2 f_1 f_2 + \bar{r}_2 f_2^{\,2}} \qquad (2.38)$$

(2.38) ifadesindeki $\bar{r}_1$ ve $\bar{r}_2$ değerleri f_1'in bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\bar{r}_1 = r_{21} \frac{r_{11} f_1 + f_2}{r_{21} f_1 + f_2} \qquad (2.39)$$

$$\bar{r}_2 = r_{12} \frac{f_1 + r_{22} f_2}{f_1 + r_{12} f_2} \qquad (2.40)$$

burada, r_{11}, r_{12}, r_{21}, r_{22} aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}} \quad \text{ve} \quad r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}} \qquad (2.41)$$

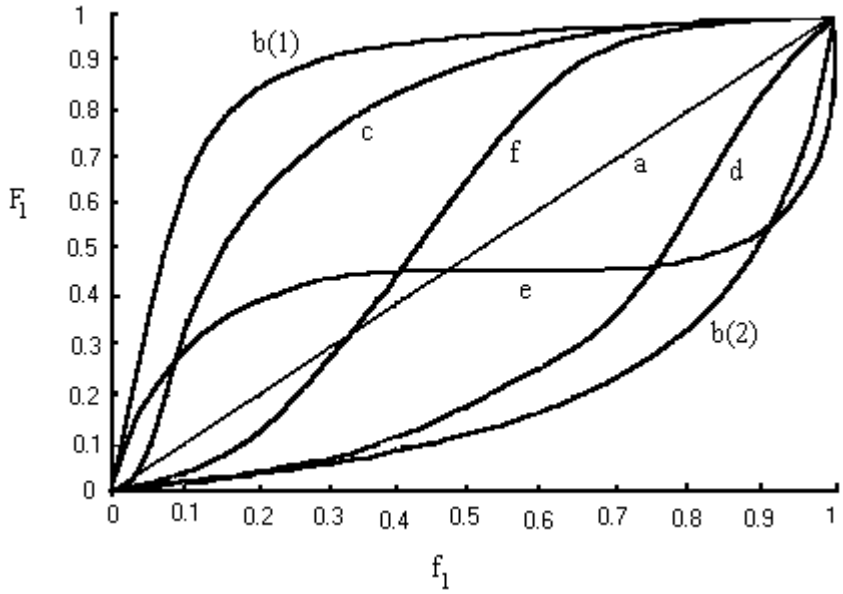
$$r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}} \quad \text{ve} \quad r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}} \qquad (2.42)$$

2.2.4. Monomer Reaktiflik Oranları ve Kopolimerizasyon Çeşitleri

Monomer reaktiflik oranları tanımlayan r_1 ve r_2 parametreleri, verilen bir radikalin kendi monomerini katma hız sabitinin öbür monomeri katma hızı sabitine oranını gösterir. Bu nedenle $r_1>1$ verilen $M_1\cdot$ radikalinin M_1 monomerini katmayı yeğlediğini $r_1<1$ ise M_2 monomerini katmak istediğini gösterir.

Yukarıda verilen (2.33) ve (2.36) kopolimerizasyon denklemlerinde başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığından, kopolimerin bileşimi toplu reaksiyon hızına ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlı kalmaz. Bir çok hallerde, reaktiflik oranlarının sistemde bulunan önleyici, zincir transfercisi gibi maddelerden ya da çözücüden etkilenmediği bulunmuştur.

Terminal model için Mayo-Lewis denklemi herhangi bir andaki kopolimer bileşimi ile monomer karışımının bileşimi arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. Bu denklem bu iki bileşimin ayrılmasına izin verirken aynı zamanda bir dizi reaktör içerisinde monomer karışımı bileşiminin zaman ile değişmesine yada başlangıç değerlerinden kaymasına izin vermektedir. Bileşimi etkileyiş tarzlarına yada ortaya koydukları eğilim çeşidine göre r_1 ve r_2 değerleri sınıflandırılabilir. Şekil 2.6'da terminal model için kopolimer bileşiminin başlangıçtaki monomer karışımının bileşimi ile değişimi görülmektedir.



Şekil 2.6 : Kopolimer bileşiminin başlangıçtaki komonomer bileşimi ile değişimi. (a) $r_1=r_2=1$; (b1) $r_1=8$, $r_2=0.125$; (b2) $r_1=0.125$, $r_2=8$; (c) $r_1=10$, $r_2=0.9$; (d) $r_1=0.9$, $r_2=10$; (e) $r_1=0.1$, $r_2=0.005$; (f) $r_1=20$, $r_2=10$ [9].

a: r_1=1, r_2 =1. Bu durumda $F_1 = f_1$ olur. Bu azeotropik çizgiyi belirtmektedir. Burada bileşim kayması (compositional drift) kesinlikle söz konusu değildir. Bu yüzden kopolimer bileşimi reaksiyon boyunca sabit kalır ve başlangıçtaki monomer karışımı bileşimine eşit olur. Bu durumda iki monomer, zincir üzerinde rastgele bir tarzda dağılım gösterirler.

b: $r_1 r_2$=1. Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan $M_1^{\cdot}$ ve $M_2^{\cdot}$ radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Kolayca görüldüğü gibi, bu durumun gerçekleşmesi için,

$$k_{11} / k_{12} = k_{21} / k_{22} \quad , \quad r_1 = 1/ r_2 \quad , \quad r_1 r_2 = 1 \tag{2.43}$$

olmalıdır. Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle , farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktifliğine bağlı olmak üzere rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyonda (2.33) ve (2.36) denklemleri,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \tag{2.44}$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \tag{2.45}$$

bağıntılarına indirgenirler. İyonik kopolimerizasyonların çoğu (anyonik ve katyonik) ideal sistemlerin davranışlarını gösterir. Eğer $r_1 \neq 1$, $F_1 \neq f_1$ ise bileşimde kayma olur. Eğer $r_1 > 1$ ise, (b1) eğrisinde gösterildiği gibi $F_1 > f_1$ olacak ve f_1 dönüşüm ile azalacaktır. Eğer (b2) eğrisinde görüldüğü gibi $r_1 < 1$ ise o zaman $F_1 < f_1$ olacak ve f_1 dönüşüm ile artacaktır. (F_1 azeotropik doğrultunun üzerinde uzanırsa, bileşim sola doğru hareket edecek yada bileşim eğrisi azalacaktır; eğer altında olursa , bileşim sağa doğru hareket edecek yada bileşim eğrisi yükselecektir). Belirli bir monomer karışımı için, $r_1 > 1$ olduğunda kopolimer M_1 bakımından daha zengin, $r_1 < 1$ olduğunda ise daha fakirdir. Bu tür kopolimerizasyonda, iki monomerin reaktiflikleri arasındaki fark büyüdükçe, her iki monomerden de önemli miktarda madde içeren

kopolimerin sentezinin güçleşeceği görülmektedir. İyonik kopolimerizasyon sistemlerinde r_1 ve r_2 değerleri genellikle birbirlerinden çok farklı olduklarından bu tür kopolimerizasyon reaksiyonları uygulamada pek önemli bir yer tutmaz.

c: $r_1>1$, $r_2\leq 1$. $r_1>1$ ile bir ideal kopolimerizasyon olduğundan, F_1-f_1 eğrisi tamamıyla azeotropik eğrinin üzerinde uzanır. Fakat burada monomerler artık istatistiksel bir tarz içinde dağılım göstermezler. Kayma, dönüşümün bir fonksiyonu olarak f_1'de bir azalmaya sebep olmaktadır.

d: $r_1\leq 1$, $r_2>1$. Eğri tam olarak c eğrisinin tersidir. F_1-f_1 eğrisi azeotropik çizginin altında uzanmaktadır ve bileşim kayması f_1'in dönüşüm ile artmasına sebep olur.

e: $r_1= 0$ ve $r_2=0$ olan sınır durumunda kopolimer kesinlikle seçenekli bir yapı sergiler. Bu halde büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirine girmesi, başlangıç bileşimine bağlı değildir. Kopolimer içindeki monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanır. Kopolimerizasyon denklemi,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \qquad (2.46)$$

bağıntısına indirgenir ve $F_1=0.5$ değerini alır. Bir çok radikal kopolimerizasyonlarının bu tür ürün verdiği görülmüştür.

$r_1<1$, $r_2<1$. Monomer karışımlarının çoğu ideal ile seçenekli kopolimerizasyon arasında değişen bir davranış gösterirler. Bir başka deyişle reaktiflik parametreleri arasındaki bağıntı $0 < r_1r_2 < 1$ olur. $r_1<1$, $r_2<1$ durumda, radikallerin iki türü tarafından da çapraz ilerleme (cross-propogation) benzer ilerlemeye (homopropogation) tercih edilir ($k_{12}>k_{11}$, $k_{21}>k_{22}$). Kopolimer seçenekli (alternating) yapıya sahip olma eğilimindedir. r_1r_2 çarpımı birden sıfıra doğru küçüldükçe seçenekli kopolimer eğilimi artar. Aynı zamanda F_1-f_1 eğrisi $F_1= f_1$ (a'da açıklandığı gibi) durumunu belirten azeotropik çizgiyi keser. Bu geçiş noktası azeotropik kopolimer bileşimini ifade eder. Kesim noktasında, monomer karışımının veya polimerin bileşimi değişmeksizin polimerizasyon sürüp gider. Kopolimerizasyon denklemi, $d[M_1]/d[M_2]=[M_1]/[M_2]$ bağıntısı ile birleştirmekle azeotropik kopolimerizasyon koşulu bulunur:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \tag{2.47}$$

$$(f_1)_k = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} \tag{2.48}$$

burada $(f_1)_k$ kritik azeotropik bileşimi gösterir. Kopolimer bileşimi dönüşüm ile azeotropik bileşimden kayar.

f: $r_1>1$, $r_2>1$. Bu durumu gösteren eğri e eğrisinin tersidir. Bu durum serbest radikal kopolimerizasyonlarında nadir olarak görülmektedir. Her bir büyüyen radikal benzer ilerlemeyi (homopropagation) çapraz ilerlemeye (cross-propagation) tercih eder. Sonuç olarak bir blok kopolimer oluşma eğilimi belirir. Kopolimer zincirinde herbir monomerden oluşan parçalar birbirine bağlanır. Blok kopolimer verme eğilimi sınırlı sayıdaki kopolimerizasyon sistemlerinde gözlenmiş olup koordinasyon katalizörleri ile başlatılan reaksiyonlarla elde edilmiştir. r_1 ve r_2'nin her ikisi de birden çok büyük değerler alırsa, her iki monomer, aynı zamanda, homopolimerler vererek polimerleşir. Bu aşırı durum sadece iki üç sistemde gözlenmiştir .

2.2.5. Monomer Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Günümüze kadar monomer reaktiflik oranlarının bulunmasında çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Reaktiflik oranlarının belirlenmesi için uygulanan metotların bazıları tam anlamıyla tatmin edici değildir. Kopolimerleşmenin incelenmesi çalışmaları Mayo ve Lewis'e (ML) kadar uzanır. Reaktivite oranlarının belirlenmesinde, çeşitli monomer bileşimlerinde hazırlanan bir grup monomer karışımı, düşük bir dönüşüm oranına (<%10) kadar polimerleştirilir. İlk monomer bileşimini, son polimerdeki monomer katılım oranı ve dönüşüm oranı göz önüne alınarak ML kopolimerizasyon denklemi kullanılarak reaktiflik oranları bulunur. Daha sonra ML denkleminin grafik yöntemiyle çözümü önerilmiştir. 1950 yılında Fineman ve Ross [12] tarafından önerilen lineer denklem basit bir grafik metodu ile sabitlerin belirlenmesini sağlar. Bu metot kısaca FR metodu olarak bilinir. Günümüzde Kelen-Tüdös tarafından geliştirilen KT (Kelen-Tüdös) [13] ve EKT (Extented Kelen Tüdös) [14] yöntemleri yaygın şekilde kullanılmaktadır.

2.2.5.1. Kelen-Tüdös (KT) Metodu [13]

Zincirin son teriminin etkisini göz önünde bulunduran (Terminal model) ifadeye göre, iki monomerin kopolimerizasyonunda kopolimer bileşimindeki değişim aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)}{\left(r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)} \qquad (2.33)$$

Burada M_1 ve M_2 monomerlerin konsantrasyonları, $r_1=k_{11} / k_{12}$ ve $r_2=k_{22} / k_{21}$ monomer reaktiflik oranlarını ifade eder. Düşük dönüşümlerde dM_1/ dM_2 kopolimer içeriğinin konsantrasyon oranına tekabül eder. Eğer,

$$[M_1]/ [M_2] = x \qquad \text{ve} \qquad d[M_1]/d [M_2] = y \qquad (2.49)$$

şeklinde yazılırsa, bileşim denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$y=x \frac{1+r_2x}{r_2 + x} \qquad (2.50)$$

$$\frac{x\,(y-1)}{y} = r_1 \frac{x^2}{y} - r_2 \qquad (2.51)$$

(2.50) denklemi Fineman-Ross tarafından aşağıdaki şekilde lineerize edilmiştir.

$$G=r_1F-r_2 \qquad (2.52)$$

veya

$$\frac{G}{F} = -r_2\frac{1}{F} + r_1 \qquad (2.53)$$

(2.52) ve (2.53) denklemlerindeki değişkenler:

$$G= x\,(y-1) / y \quad \text{ve} \quad F = x^2/y \qquad (2.54)$$

şeklinde ifade edilir. (2.52) denkleminin G değerlerine karşı F değerlerinin grafiği çizildiği zaman eğim r_1, kayım ise r_2 değerini verir. Aynı zamanda (2.53) denkleminin grafiği de eğim olarak r_2'yi kayım olarak da r_1' i verir.

Kelen Tüdös ise (2.33) denklemini aşağıdaki şekilde düzenler:

$$\frac{G}{\alpha+F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\frac{F}{\alpha+F} - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (2.55)$$

Burada α keyfi bir sabiti göstermektedir ($\alpha > 0$). (2.55) denklemi aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$G = r_1F - r_2 + \frac{r_2 F}{\alpha} - \frac{r_2 F}{\alpha} \qquad (2.56)$$

(2.56) denkleminin sağ ve sol tarafı $1/(\alpha+F)$ ile çarpılır ve uygun düzenlemeler yapılırsa (2.55) elde edilir.

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{ve} \quad \xi = \frac{F}{\alpha+F} \qquad (2.57)$$

ile ifade edildiğinde (2.55) denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (2.58)$$

ve/veya

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha}(1-\xi) \qquad (2.59)$$

ξ değişkeni (0,1) aralığı dışında herhangi bir pozitif değer alamaz. Deneysel verilerden hesaplanan ξ değerlerine karşı η'nin grafiği çizildiğinde düz bir çizgi elde edilir ve her ikisi de kayımdan elde edilmek üzere $\xi = 0$, $-r_2/\alpha$'yı ; $\xi = 1$ ise r_1 değerini verir.

(0,1) aralığında deneysel verilerin düzenli bir şekilde dağılımı uygun bir α değerinin seçimi ile sağlanır. Eğer reaktiflik oranları hemen hemen aynı ise ($r_1 \approx r_2$) , α değerinin 1 olarak alınması genellikle daha elverişlidir. Reaktiflik oranları belirgin

bir şekilde farklıysa yada α=1 seçilmesi (0,1) aralığı boyunca oldukça asimetrik veri dağılımına sebep oluyorsa , bu durumda α değerini polimer ve monomerler için, tüm deneysel bileşim dağılımına göre seçmek en mantıklısıdır. F_m ölçüm serisinden hesaplanan en küçük F değerini, F_M ise en büyük F değerini ifade ettiğinde α ;

$$\alpha = \sqrt{F_m F_M} \tag{2.60}$$

şeklinde yazılabilir. α'nın bu seçimi verilerin optimum dağılımını sağlar. Bu en düşük F değeri ile bağlantılı olan ξ_m ve en yüksek F değeri ile bağlantılı olan ξ_M arasında geçerli bir ilişki sunar.

$$\xi_m = 1 - \xi_M \tag{2.61}$$

Bundan dolayı , deneysel veriler (0,1) aralığı boyunca simetrik olarak yerleştirilebilirler.

(2.55) ve eşdeğer denklemler (2.58) ve (2.59) vasıtasıyla, deneysel veriler hem grafik metodu hem de en küçük kareler metodu ile değerlendirilebilmektedir En küçük kareler metodunda , r_1 ve r_2, eşitliklerden çıkarılabilir,

$$r_1 = \frac{\Sigma \eta\xi\,(n - \Sigma\xi) - \Sigma\eta(\Sigma\xi - \Sigma\xi^2)}{n\Sigma\xi^2 - (\Sigma\xi)^2} \tag{2.62}$$

$$r_2 = \alpha\,\frac{\Sigma\eta\xi\,\Sigma\xi - \Sigma\eta\Sigma\xi^2}{n\Sigma\xi^2 - (\Sigma\xi)^2} \tag{2.63}$$

burada n deneysel verilerin sayısını göstermektedir. Yukarıdaki eşitliklerde toplam ifadesi tüm verileri kapsamaktadır. $\Sigma\,\xi = \sum^{n} \xi$

Bu prosedür ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri grafik metodu ile elde edilen en iyi düz çizgiye tekabül etmektedir.

2.2.5.2. Extented Kelen-Tüdös (EKT) Metodu [14]

KT klasik kopolimerizasyon denklemi (2.33)'in diferansiyel formuna dayandırıldığından, yapılan bilimsel çalışma sadece düşük dönüşümlerde elde edilen deneysel veriler ile değerlendirmelidir. Gerçekten, bir kaç istinanın dışında , bu sınırlama muhafaza edilmektedir. Kelen-Tüdös tarafından KT metodu genişletililerek yüksek dönüşümlerde de kullanımına imkan verilmiştir. Bu genişletilmiş KT metodu (Extented Kelen-Tüdös metodu) sadece orijinal lineerizasyon tekniklerinin avantajı ve basitliğini korumakla kalmaz aynı zamanda orijinal KT metodunun [13] uygulanabilirliğini ve kullanışlılığını anlamlı bir şekilde genişletmektedir.

Raktiflik oranları genellikle KT metodunda da belirtildiği gibi geleneksel kopolimerizasyon denkleminin diferansiyel formundan hesaplanmaktadır.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)}{\left(r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)} \tag{2.33}$$

Belirgin bir şekilde (2.33) denklemi sadece % 0 dönüşümde geçerli olmaktadır. Fakat pratikte bu denklem asla bu tarzda kullanılmaz (yani %0 dönüşüm değerleri asla elde edilemez).

Genişletilmiş KT metodu yüksek güvenilirlikli ve karışık bilgisayar tekniklerini kullanmaksızın hassas r değerlerinin hesaplanması için kolay bir yaklaşım sunmaktadır. Bu yaklaşımda, (2.33) denkleminin basit diferansiyel formu $dM_1/dM_2=y$ değerinin kullanımı ve M_1/M_2 ifadesinin $\bar{x}$ (ortalama değer) olarak kabul edilmesi ile korunmuştur. Walling ve Briggs tarafından yapılan öneri dikkate alındığında (2.33) denkleminden elde edilen z'nin bir sabit olduğu varsayılır.

$$\frac{1+ r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]}} = z \tag{2.64}$$

ve aşağıdaki ifadeyi elde etmek için (2.33) denklemi integre edilir.

$$z = \frac{\log(1-\zeta_1)}{\log(1-\zeta_2)} \tag{2.65}$$

Burada ζ_1 ve ζ_2 kısmi molar monomer dönüşümleridir:

$$\zeta_1 = 1 - \frac{M_1}{M_1^0} \qquad \text{ve} \qquad \zeta_2 = 1 - \frac{M_2}{M_2^0} \tag{2.66}$$

ortalama y ($d[M_1]/d[M_2]$) ve dönüşüme bağlı ortalama

$z\{([1+r_1\,[M_1]/[M_2]) / [r_2+[M_1]/M_2])\}$ değerine bölündüğü zaman ortalama $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{y}{z} \tag{2.67}$$

Daha öncede belirtildiği gibi, diferansiyel (2.33) denklemi KT denklemi ile kullanışlı bir şekilde lineerize edilebilir:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_2}{\alpha} \tag{2.58}$$

burada

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \qquad \text{ve} \qquad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \tag{2.57}$$

Bu ifadede

$$F = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{d[M_1]/d[M_2]} \qquad \text{ve} \qquad G = \frac{[M_1]/[M_2]}{d[M_1]/d[M_2]}\,(d[M_1]/d[M_2] - 1) \tag{2.68}$$

şeklinde ifade edilir. Daha önce KT metodunda , Kelen Tüdös yukarıda söz edilen ifadeleri kullanarak dönüşüm değerlerini kullanmaksızın F ve G değerlerini hesaplamaktadırlar. Yani bu araştırmacilar ortalama kopolimer bileşimi olan y ile beraber anlık (başlangıç) değer olan başlangıçtaki çözelti bileşim değeri olan x_0' ı kullanmaktadırlar. Bu yöntemde bundan farklı olarak, her ikisinin de ortalama değeri

kullanılmaktadır. Yani, hem kopolimer bileşimi y hem de çözelti bileşimi ($\bar{x}$ = y/z) için ortalamalar dikkate alınmaktadır. Böylece aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$F = \frac{y}{z^2} \qquad \text{ve} \qquad G = \frac{y-1}{z} \tag{2.69}$$

Deneysel noktaların 0,1 arasında düzenli ve simetrik bir şekilde düzenlenmesini sağlayan α parametresi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\alpha = \sqrt{F_m F_M} \tag{2.60}$$

Burada F_m ve F_M sırasıyla yukarıdaki denklemden elde edilen deneysel verilerden hesaplanan en düşük ve en yüksek F değerini göstermektedir. Tatbiki amaçlar için (2.65) denkleminden z değerini hesaplamak için ζ_1 ve ζ_2 değerlerine ihtiyaç vardır ve bunlar aşağıdaki şekilde de kolaylıkla elde edilebilirler.

$$\zeta_2 = \omega \frac{\mu + x_0}{\mu + y} \qquad \text{ve} \qquad \zeta_1 = \zeta_2 \frac{y}{x_0} \tag{2.70}$$

bu ifadelerde ω kopolimerizasyon ağırlık dönüşümünü, $\mu = \mu_2 / \mu_1$ ise monomerlerin molekül ağırlıklarının oranını göstermektedir (μ_1 ve μ_2 sırasıyla 1 ve 2 monomerlerinin molekül ağırlıklarıdır).

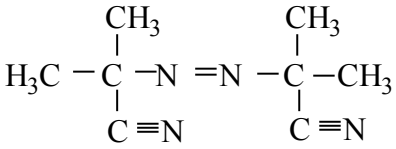
Genişletilmiş KT metodu her türlü % dönüşümde hem azeotropik ($r_2=1-x_0 + x_0 r_1$) hem de ideal ($r_2=1/r_1$) kopolimer sistemlerinde reaktiflik oranlarını doğru ve güvenilir bir şekilde vermektedir. KT metodu sadece yaklaşık %5-15'lik dönüşümlere izin verirken, EKT (Extented Kelen –Tüdös) metodu % 60 dönüşüme kadar güvenilir sonuçlar verir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Maddeler

3.1.1. 2,2'-Azobisizobutironitril (AIBN)

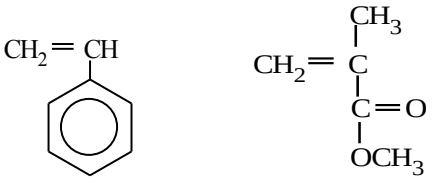
K & K laboratuvarları ürünü olan başlatıcı, iki kere metanol üzerinden kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası 101.5 ^{0}C olan başlatıcı buzdolabında tutuldu.



Şekil 3.1: 2,2'-Azobisizobutironitril

3.1.2. Metil metakrilat (MMA) ve Stiren (S)

Aldrich ürünü olan monomerler, önleyicisini uzaklaştırmak için, ayırma hunisinde önce üç kez %10'luk NaOH çözeltisi ile, daha sonra distile su ile nötral olana dek çalkalanarak yıkandı. Bir gece susuz $CaSO_4$ ile kurutulduktan sonra bir günde CaH_2'de bekletildi. Vakumda fraksiyonlu destilasyon yapılarak orta fraksiyon alındı. Buzdolabında ve azot ortamında saklandı.



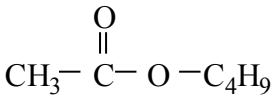
Şekil 3.2: Stiren (A) ve Metil metakrilat (B) monomerleri

3.1.3. Metanol, aseton

Teknik olan malzemeler saflaştırılmadan kullanıldı.

3.1.4. n-Butil Asetat

LACHEMA ürünü olan n-butil asetat %98 saflıkta olduğundan direkt olarak kullanıldı. MA=116.16 g/mol, d=0.88 g/ml.



Şekil 3.3: n-Butil Asetat

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Ultraviyole Spektrofotometresi

UV absorbans ölçümlerinde Shimadzu Double Beam UV-150-02 spektrofotometresi kullanıldı. UV spektrumları Kleidegraph programı ile çizildi.

3.2.2. Termostat

Sıcaklık ayarı yerli yapım Tongün kontrol cihazı ile sağlandı. Deneyler yağ banyosunda yapıldı.

3.2.3. Vakumlu Kurutma Etüvü

Çalışmalar sonunda elde edilen polimerleri kurutmak amacıyla vakumlu kurutma etüvü kullanılmıştır. Üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir monometre vardır. Kurutma etüvünde vakumu 1mm-Hg'ya kadar düşürmek amacıyla bir vakum pompası kullanılmıştır.

3.3. Homopolimerizasyon ve UV Çalışmaları

3.3.1. Homopolimer Eldesi

Çalışmamızda stiren ve metil metakrilat monomerleri homopolimerlerini elde etmek için polimerleştirildi. Polimerizasyon tüplerine 15 ml butil asetat, 15 ml monomer alınarak üzerine 0.3 g AIBN ilave edildi. Başlatıcının karışım içerisinde tam olarak çözünmesi sağlandıktan sonra karışımın havası vakum sistemine bağlanarak alındı. Bu amaçla reaksiyon karışımı sıvı azot ile dondurularak üç kez oksijenden arıtıldı. Vakum sağlandıktan sonra polimerizasyon tüpü hamlaç ile kesilerek vakum sisteminden ağzı kapatılarak ayrıldı. Havası boşaltılmış polimerizasyon tüpündeki

karışım 70 ^{0}C'ye ısıtılmış yağ banyosu içerisine yerleştirilerek 3 saat polimerleşmeye bırakıldı. Elde edilen homopolimerler asetonda çözüldü ve hacminin 10 katı metanolde çöktürüldü. Vakum altında bir gece kurutuldular.

3.3.2. UV Absorbans Çalışmaları

3.3.2.1. Lambert-Beer Yasası

Işımanın ortam tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarına iki denel bağıntı ile bağlıdır:

Beer Yasası: Gelen ışımanın, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır.

Lambert Yasası: Gelen ışımanın, homojen soğurucu tarfından soğurulan miktarı, ışımanın şiddetinden bağımsızdır.

Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda, soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağlıdır. Beer ve Lambert yasaları birleştirilerek ışımanın soğurulan miktarı, çözeltinin derişim ve çözeltide ışıma yolunun uzunluğuna

$$\log(I/I_0) = A = (dUV/dc)\, c\, l \qquad (3.1)$$

formülü ile bağlanır; I_0, gelen ışımanın şiddeti; I, çözeltiden çıkan ışımanın şiddeti; A, absorbans; c, çözeltinin molar derişimi, l, çözeltinin konduğu hücrenin kalınlığı (cm); dUV/dc, molar soğuruculuk (molar ekstinksiyon katsayısı (ε)). Molar soğuruculuk, dUV/dc, belli bir bileşik için belli bir dalga boyunda sabittir ve bir soğurma bandında soğurma en yüksek değeri, λ_{maks}'a karşılık $(dUV/dc)_{maks}$ olarak verilir. dUV/dc, birim derişimde (c=1 mol dm^{-3}) çözeltinin, birim uzunlukta (l=1cm) hücrede olduğu zamanki soğurganlığıdır ve birimi 10^3 cm^2 mol^{-1} dir, fakat dUV/dc birimi rapor edilmemektedir.

Geçirgenlik (Transmittance), T,

$$T = I / I_0 \qquad (3.2)$$

olarak tanımlanır. O halde

$$A = -\log (I / I_0) = \log 1/T = -\log T \qquad (3.3)$$

yazılabilir. A= $\infty \rightarrow 0$ arasında değişirken T = $0 \rightarrow 1$ arasında ve yüzde geçirgenlik %T = $0 \rightarrow 100$ arasında değişir. O halde

$$A = 2 - \log \% T \quad (3.4)$$

Yazılabilir. Yüzde soğurma (absorption) değeride hesaplanabilir.

$$\% \text{ Soğurma} = 100 - \%T = 100(1-T) \quad (3.5)$$

Soğurganlığın toplanbilir olma özelliği vardır ve bir çözeltide, λ dalga boyunda, molar soğuruculukları $(dUV/dc)_1$ ve $(dUV/dc)_2$ olan iki bileşik soğurma yapıyorsa A_T toplam soğurganlık,

$$A_T = [(dUV/dc)_1 c_1 + (dUV/dc)_2 c_2] l \quad (3.6)$$

formülü ile verilir.

3.3.2.2. dUV/dc Değerlerinin Deneysel Olarak Bulunması

Stiren, metil metakrilat monomerleri, polistiren, polimetilmetakrilat homopolimerleri ve başlatıcı olarak kullanılan AIBN'nin butil asetat içerisinde farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin, Schimatzu (double beam) UV spektrofotometresi ile 200nm-310nm aralığında absorbans değerleri ölçüldü ve Kleidegraph grafik programı yardımıyla her bir madde için farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları elde edildi.

Spektrumlardan da görüldüğü gibi Lamber-Beer yasası uyarınca konsantrasyon azaldıkça maddelerin UV absorbanslarıda azaldı. Stiren, metilmetakrilat, polistiren, polimetilmetakrilat ve AIBN'nin λ_{maks} değerleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1. Stiren, MMA, PS, PMMA ve AIBN için λ_{maks} değerleri

Madde	λ_{maks} (nm)
Stiren	255
PS	260
MMA	255
PMMA	254
AIBN	348

Çözücü olarak kullanılan n-Butil asetatın UV spekrumu ve butil asetat içerisinde hazırlanmış 2,2'-Azobisizobutironitril (AIBN)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin UV spektrumları ve konsantrasyonla değişimi sırasıyla Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de görülmektedir.

Butil asetat içerisinde hazırlanmış stirenin ve metil metakrilatın farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin UV spektrumları ve konsantrasyonla değişimi sırasıyla Şekil 3.6 ve Şekil 3.7' de görülmektedir.

Butil asetat içerisinde hazırlanmış polistiren ve polimetilmetakrilatın farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin UV spektrumları ve konsantrasyonla değişimi sırasıyla Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'de görülmektedir. Polimerlerin konsantrasyonlarında polimere giren monomer birimlerinin molekül ağırlıkları dikkate alınmıştır.

Aynı zamanda S, MMA, PS, PMMA için birim konsantrasyonda çizilmiş Abs/c (Absorbans/konsantrasyon)- dalga boyu (nm) grafiği Şekil 3.10'da gösterilmektedir.

Şekil 3.10'da logaritmik ölçekte çizilmiş olan ve S, MMA, PS, PMMA'nın birim konsantrasyondaki absorbanslarını içeren grafikten kopolimerizasyon deneylerinde çözelti içindeki bileşimi belirlemede yardımcı olacak bir dalga boyu seçildi. Bu dalga boyunun butil asetat absorbansı yüzünden UV cihazının kör olduğu bölgenin dışında olmasına dikkat edildi. 250'den daha düşük dalga boylarında butil asetat absorbansı yüzünden cihaz kör olmaktadır. Ölçüm yapılacak dalga boyunun, ölçülecek maddelerin maksimum soğurma yaptığı olmasına dikkat edildi. Bu çalışmada kopolimerizasyon deneylerinde 260 nm de çalışılmasına karar verildi. 260 nm'de tüm monomer ve polimerler absorpsiyon yapmaktadır. En yüksek absorpsiyonu stiren monomeri, en düşük absorpsiyonu ise polimetilmetakrilat yapmaktadır. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi 260 nm'de başlatıcı AIBN absorpsiyon yapmamaktadır. Stirenin butil asetat içerisinde farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. Bu hazırlanan çözeltilerin seçilmiş dalga boyu olan 260 nm'de absorbans değerleri ölçüldü.

Konsantrasyona karşı çizilen 260 nm'deki absorbans grafiğinin (Şekil 3.11) eğiminden stiren için $(dUV/dc)_{Sty}$ değeri bulundu. Aynı işlemler metil metakrilat (Şekil 3.12), polistiren (Şekil 3.13) ve polimetilmetakrilat (Şekil 3.14) içinde tekrarlanarak $(dUV/dc)_{MMA}$, $(dUV/dc)_{PS}$ ve $(dUV/dc)_{PMMA}$ değerleri elde edildi.

Elde edilen bu Absorbans-konsantrasyon grafiklerinin eğiminden her bir madde için dUV/dc değerleri belirlendi. Elde edilen dUV/dc değerleri Tablo 3.2'de görülmektedir.

Tablo 3.2. S, MMA, PS, PMMA'nın
absorbans – konsantrasyon grafiklerinden elde edilen dUV/dc değerleri

Madde	dUV/dc
S	6439.8
PS	409.82
MMA	53.339
PMMA	3.2019

3.4. Kopolimerizasyon

Bu çalışmada üç farklı konsantrasyonda metil metakrilat ve stiren monomerleri serbest radikal kopolimerizasyonu ile kopolimerleştirildi. Çözelti karışımındaki metil metakrilat mol yüzdesi sırasıyla %81, %21, %52 olarak seçildi. Aynı zamanda kopolimerizasyon reaksiyonları %50 monomer karışımı (MMA + S) ve % 50 çözücü (n-butil asetat) oranında yapıldı. Serbest radikal kopolimerizasyonu uygun bir polimerizasyon düzeneğinde gerçekleştirildi. Bu polimerizasyon düzeneği, kopolimerizasyon reaksiyonunu gerçekleşeceği bir cam balon, bir geri soğutucu, bir inert azot gazı girişi, belirli zaman aralıklarıyla kopolimerizasyon düzeneğinden numune almak için bir şırınga girişinden oluşmaktadır. Reaksiyonlar sabit sıcaklık ayarlı termostat sayesinde 70 ^{0}C sabit sıcaklığa ısıtılmış yağ banyosunda yapıldı. Aynı zamanda sıcaklığın sürekli kontrolü için bir termometre kullanıldı. Tablo 3.3'te farklı konsantrasyonlardaki kopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan S, MMA, AIBN, n-Butil asetat miktarları, reaksiyonların süresi ve reaksiyon karışımından numune alma aralığı verilmektedir. MMA mol yüzdesi %81 ve 21 olan kopolimerizasyon deneyleri iki kez, MMA mol yüzdesi %51 olan deney ise üç kez tekrarlandı. Her deneyde aynı prosedür uygulandı. Polimerizasyon balonuna Tablo 3.3'te verilen miktarlarda MMA ve S monomeri, çözücü olarak n-butil asetat ve başlatıcı olarak da AIBN ilave edildi.

Tablo 3.3. Kopolimerizasyon deneylerinde kullanılan deney parametreleri

%mol MMA - %mol S	MMA (mol)	S (mol)	Monomer karışımı(mL) /Butil asetat (mL)	[AIBN] (mol/L)	Reak. süre (dak.)	numune alma aralığı (dak.)
%81MMA-%19S 1. deney	0.188	0.04375	25 / 25	0.30	150	15
%81MMA-%19S 2. deney	0.188	0.04375	25 / 25	0.30	188	30
%21MMA-%79S 1. deney	0.047	0.175	25 / 25	0.30	150	15
%21MMA-%79S 2. deney	0.047	0.175	25 / 25	0.30	330	30
%52MMA-%48S 1. deney	0.141	0.13125	30 / 30	0.30	150	15
%52MMA-%48S 2. deney	0.141	0.13125	30 / 30	0.30	255	15
%52MMA-%48S 3. deney	0.141	0.13125	30 / 30	0.30	310	15

Başlatıcının karışım içinde tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra, çözelti karışımı polimerizasyon düzeneğine yerleştirildi. Düzenekteki azot gazı girişi sayesinde reaksiyon karışımı, 30 dakika azot ile degas edilerek oksijenden arındırıldı. Azot gazı ile doyurma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımından polimerleşme başlamadan önce 1 ml çözelti bir şırınga vasıtasıyla çekildi ve çekilen çözelti polimerizasyonun hemen başlayabileceği göz önünde bulundurularak buzdolabında muhafaza edildi. Daha sonra polimerizasyon düzeneği 70 ^{0}C sabit sıcaklığa ısıtılmış yağ banyosu içerisine yerleştirildi. Sıcaklık termometre vasıtasıyla sürekli olarak kontrol edildi ve sistemden reaksiyon boyunca sıcaklığı etkilemeyecek şekilde, çok düşük bir basınçta azot gazı geçirildi. Böylece reaksiyon ortamına oksijen girişi engellendi. Kopolimerizasyon reaksiyonunun başlamasından itibaren belirli zaman aralıklarıyla reaksiyon karışımından 2 ml çözelti alındı. Alınan 2 ml çözeltinin 1 ml'si o andaki çözelti bileşimini belirlemek için yapılacak absorbans ölçümünde kullanılmak üzere bir kaba, geri kalan 1ml'si ise % dönüşümü belirlemek için ayrı

bir kaba koyuldu ve reaksiyonu durdurmak için zaman geçirilmeden her iki kap sıvı azot içine daldırıldı. Numune kapları içlerindeki çözeltiler donana kadar sıvı azot içerisinde bekletildikten sonra çözelti numuneleri buzdolabına yerleştirildi.

3.4.1. Absorbans Ölçümleri

Kopolimerizasyon reaksiyonları süresince reaksiyon karışımlarından Tablo 3.3'te belirtilen aralıklarla 1 ml çözelti alındı ve alınan çözelti kapları sıvı azot içerisine daldırılarak reaksiyonun durması sağlandı. Reaksiyon süresince belli aralıklarla alınan 1 ml çözelti o andaki çözelti bileşimini belirlemede yardımcı olacak UV absorbans ölçümleri için kullanıldı. Alınan çözeltiler butil asetat ile, UV cihazının çözelti içindeki S, MMA, PS, PMMA ve butil asetatın toplam absorbanslarından dolayı kör olmadığı konsantrasyonlara kadar Tablo 3.4'te belirtilen oranlarda seyreltildi. Seyreltme işlemler 50-250 µl'lik mikropipet yardımıyla yapıldı ve numunelerin absorbansları daha önce belirlenen 260 nm'de yapıldı. Tablo 3.4'te farklı MMA ve S mol yüzdelerine sahip kopolimerizasyon sistemleri için, reaksiyon başlamadan (0. dakika) reaksiyon kabından alınan 1 ml'lik çözeltilerin başlangıç konsantrasyonları, seyreltme oranları ve bu seyreltme sonucu elde edilen konsantrasyonlar görülmektedir. Reaksiyon başlatıldıktan sonra belli zaman aralıklarıyla reaksiyon kabından alınan tüm çözeltiler, 0. dakikada alınan numuneye uygulanan oranda ve aynı şekilde seyreltildi.

Tablo 3.4. Farklı MMA ve S mol yüzdelerine sahip kopolimerizasyon sistemleri için, reaksiyon başlamadan (0. dakika) reaksiyon kabından alınan 1 ml'lik çözeltilerin başlangıç konsantrasyonları, seyreltme oranları ve bu seyreltme sonucu elde edilen konsantrasyonlar.

%mol MMA - %mol S	Reaksiyon karışımındaki başlangıç konsantrasyonu (mol/L)		Seyreltme	Seyreltme sonucu elde edilen konsantrayon (mol/L)	
	$[MMA]_0$	$[S]_0$		$[MMA]_0$	$[S]_0$
%81MMA-%19S 1.deney-2.deney	3.76	0.875	40306 kez sey.	$9.33\ 10^{-5}$	$2.17\ 10^{-5}$
%21MMA-%79S 1.deney-2.deney	0.94	3.5	40306 kez sey.	$2.33\ 10^{-5}$	$8.68\ 10^{-5}$
%52MMA-%48S 1.deney-2.deney 3. deney	2.35	2.1875	40107 kez sey.	$5.86\ 10^{-5}$	$5.45\ 10^{-5}$

Bu şekilde seyreltilen tüm numunelerin 260 nm'de absorbansları ölçüldü. Serbest radikal polimerleşmesi esnasında monomerdeki vinil bağı açılarak monomerler polimere katılır. Polimerleşme süresince ortamdaki monomer azalmasına bağlı olarak buna karşı gelen vinil bandı absorbansıda azalır. Bu yüzden polimerleşme süresince absorbansta bir azalma gözlendi.

% 81 mol MMA -% 19 mol S sisteminde 1. deneyde gözlenen absorbanstaki azalma Şekil 3.15'te, 2. deneyde gözlenen absorbanstaki azalma Şekil 3.16'da görülmektedir.

% 21 mol MMA - % 79 mol S sisteminde 1. deney için absorbansta gözlenen azalma Şekil 3.17'de görülmektedir. Aynı sistemin 2. deneyi için ise absorbansta gözlenen azalma Şekil 3.18'de verilmektedir.

% 52 mol MMA - % 48 mol S sisteminde de absorbanstaki azalma 1. deney için Şekil 3.19'da, 2. deney için Şekil 3.20'de ve aynı sistemin 3. deneyi için reaksiyon süresince absorbanstaki azalma Şekil 3.21'de görülmektedir.

3.4.2. % Dönüşüm Hesabı

Monomerin pollimere dönüşme oranı aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir.

$$X = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \tag{3.7}$$

Burada $[M]_0$ ve $[M]$ monomerin başlangıç ve herhangi bir andaki konsantrasyon değerleridir ve mol/L cinsinden yazılmalıdır. Pay ve paydanın boyut analizini yaparsak,

$$X = \frac{[M]_0(\text{mol/L}) - [M](\text{mol/L})}{[M](\text{mol/L})} \tag{3.8}$$

Pay ve payda değeri değişmeyeceğinden m_0 ile gösterilen monomerin molekül ağırlığı ile çarpılabilir. Buradan,

$$X = \frac{[M]_0(\text{mol}) \cdot m_0(\text{g/mol}) - [M](\text{mol}) \cdot m_0(\text{g/mol})}{[M]_0(\text{mol}) \cdot m_0(\text{g/mol})} \tag{3.9}$$

$[M]_0 . m_0$ (g) = Başlangıçtaki monomer (gram)

$[M] . m_0$ (g) = Herhangi bir andaki monomer (gram) bulunur.

Başlangıçtaki monomer miktarından herhangi bir andaki monomer miktarının çıkarılması, bize elde edilen polimeri verecektir. Böylelikle "X" dönüşme oranını elde edilen polimerin ağırlığının (g), başlangıçta reaksiyona konulan monomerin ağırlığına (g) oranı olarak belirtilebilir.

$$X = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı (g)}}{\text{Başlangıçta alınan monomer ağırlığı (g)}} \qquad (3.10)$$

Buradan % dönüşüm hesaplanabilir. Benzer işlem kopolimerler için yapılır. Kopolimerlerde % dönüşüm

$$X = \frac{\text{Elde edilen kopolimer ağırlığı (g)}}{\text{Başlangıçta alınan monomerlerin ağırlığı (g)}} \qquad (3.11)$$

Farklı konsantrasyonlarda yapılan kopolimerizasyon deneylerinde, reaksiyon başlatıldıktan sonra reaksiyon süresince Tablo 3.3'te belirtilen aralıklarla reaksiyon karışımından numune çekildi. Çekilen numunelerin 1 ml'si % dönüşümü belirlemek için ayrıldı. Ayrılan numuneler reaksiyonu durdurmak için sıvı azota daldırıldı. Elde edilen çözeltiler MMA, S, PMMA ve PS içermektedir. Eğer çözeltiler çok yoğunsa 1 ml butil asetat ilave edilerek çözüldüler ve akışkan olmaları sağlandı. Polimerler hacimlerinin 10 katı metanolde çöktürüldü. Elde edilen kopolimerler tartılarak (3.11) denklemi yardımıyla her bir numune için % dönüşüm hesaplandı. Böylece farklı konsantrasyonlarda yapılan kopolimerizasyon reaksiyonlarından reaksiyon süresince yapılan gravimetrik örnekleme ile toplam dönüşümün sürekli izlenmesi sağlandı.

% 81 mol MMA -%19 mol S sisteminde 1. deneyde reaksiyon süresince toplam dönüşümdeki artış Şekil 3.22'de, 2. deneyde reaksiyon süresince toplam dönüşümdeki artış Şekil 3.23'te görülmektedir.

% 21 mol MMA - % 79 mol S sisteminde 1. deney için toplam dönüşümdeki artış Şekil 3.24'te, aynı sistemin 2. deneyi için reaksiyon süresince toplam dönüşümdeki artış ise Şekil 3.25'de verilmektedir.

% 52 mol MMA - % 48 mol S sisteminde de reaksiyon süresince toplam dönüşümdeki artış 1. deney için Şekil 3.26'da, 2. deney için Şekil 3.27'de ve aynı sistemin 3. deneyi için ise toplam dönüşümdeki artış Şekil 3.28'de görülmektedir.

3.4.3. Çözelti Bileşiminin Belirlenmesi

Farklı konsantrasyonlarda yapılan metil metakrilat ve stiren kopolimerizasyon reaksiyonlarında, reaksiyon karışımından belli arlıklarla alınan numunelerin UV absorbans ölçümleri yapılarak monomer ve polimere giren miktar belirlendi. Aynı zamanda reaksiyon süresince yapılan gravimetrik örnekleme ile de toplam dönüşümün sürekli izlenmesi sağlandı. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki dört denklem yardımıyla değerlendirilerek reaksiyon boyunca çözelti bileşimi tayin edildi.

$$[MMA]_t + [PMMA]_t = [MMA]_0 \quad (3.12)$$

$$[S]_t + [PS]_t = [PS]_0 \quad (3.13)$$

$$(dUV/dc)_{MMA}\ [MMA]_t + (dUV/dc)_S\ [S]_t + (dUV/dc)_{PMMA}\ [PMMA]_t + (dUV/dc)_{PS}\ [PS]_t = \text{Absorbans (260nm)} \quad (3.14)$$

$$[PMMA]_t + [PS]_t = \text{Oluşan kopolimer miktarı} \quad (3.15)$$

Bu çalışmada 260 nm'de absorbans ölçümleri alındı ve 260 nm'de Şekil 3.10'da görüldüğü gibi MMA, PMMA, S ve PS absorpsiyon yapmaktadır, fakat başlatıcı olarak kullanılan AIBN ise Şekil 3.5'te görüldüğü gibi 260 nm'de absorpsiyon yapmamaktadır.. Bu durumda 260 nm'deki absorpsiyonlardan çözelti içindeki tüm monomer ve polimerler sorumludur. Reaksiyon süresince alınan numuneler çöktürülerek toplam dönüşüm sürekli izlendi. Bu dört denklemin çözümü ile sırasıyla her hangi bir t anında MMA, PMMA, S, PS mol miktarları belirlendi. Hesaplamalarda Tablo 3.4'te verilen $[MMA]_0$ ve $[S]_0$ değerleri kullanıldı.

%81 MMA- %19 S sisteminde reaksiyon süresince S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zaman ile değişimi 1. deney için Şekil 3.29'da ve aynı sistemin 2. deneyi için ise Şekil 3.30'da görülmektedir.

Aynı şekilde %21 MMA- %79 S sistemi- 1. deney için S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zaman ile değişimi Şekil 3.31'de, aynı sistemin 2. deneyi için ise konsantrasyonun reaksiyon süresince değişimi Şekil 3.32'de görülmektedir.

%52 MMA- %48 S oranındaki kopolimerizasyon sistemi için S, MMA, PS, PMMA konsantrasyonlarının zaman ile değişimi ise 1.deney için Şekil 3.33'te, 2. deney için

Şekil 3.34'te ve son olarak da aynı sistemin 3. deneyi için reaksiyon süresince konsantrasyonun değişimi Şekil 3.35'te verilmektedir.

Şekil 3.36'da ise üç farklı konsantrasyonda yapılan S-MMA kopolimerizasyonunda kopolimer bileşiminin başlangıçtaki alınan metil metakrilat ile değişimi görülmektedir.

3.4.4. Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

Üç farklı konsantrasyonda yapılan stiren ve metil metakrilatın serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler Kelen-Tüdös (KT) ve Extented Kelen Tüdös (EKT) metotları ile değerlendirilerek monomerlerin reaktiflik oranları elde edildi.

3.4.4.1. Kelen-Tüdös (KT) Metodu ile Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

Farklı konsantrasyonlarda yapılan S-MMA kopolimerizasyon reaksiyonlarında reaksiyon süresince yapılan absorbans ve gravimetrik örnekleme çalışmaları sonunda elde edilen veriler KT metodu ile değerlendirildi. Kelen –Tüdös tarafından gerçekleştirilen KT metodundan tek fark Giz ve Çatalgil-Giz'in [15] önerdiği şekilde ortalama monomer oranının kullanılmasıdır.

Bu çalışmada M_1 monomeri olarak metil metakrilat ve M_2 monomeri olarak ise stiren alındı.

$$x = \frac{([M_1]_0 / [M_2]_0) + ([M_1]_t / [M_2]_t)}{2} \qquad (3.16)$$

$$\text{ve} \qquad d[M_1]/d[M_2] = y \qquad (2.49)$$

$$G = x(y-1)/y \quad \text{ve} \quad F = x^2/y \qquad (2.54)$$

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{ve} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \qquad (2.57)$$

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha}(1 - \xi) \qquad (2.59)$$

$$\alpha = \sqrt{F_m\, F_M} \qquad (2.60)$$

Böylece ξ ve η değerleri belirlendi . Hesaplanan ξ değerlerine karşı η grafiği çizildi. Şekil 3.37'te yaklaşık % 20 dönüşüm oranına kadar çizilen Kelen-Tüdös (KT) grafiği görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 3.38'de de %15-%30 dönüşüm oranlarına göre çizilmiş KT grafiği görülmektedir.

Verilerin değerlendirilmesi sonucu elde edilen ξ-η grafiğinin, ξ = 0' daki kayım değerinden $-r_{Stiren} / \alpha$; ξ = 1'deki kayım değerinden de r_{MMA} belirlendi.

Tablo 3.5'te KT metodu ile hesaplanan r_{MMA} (metil metakrilatın reaktiflik oranı) ve r_S (stirenin reaktiflik oranı) değerleri verilmektedir.

Tablo 3.5. Metilmetakrilat – stiren kopolimerizasyonunda KT metodu ile hesaplanan reaktiflik oranları

% dönüşüm aralığı	α	r_{MMA}	r_S
% 20' ye kadar	0.93	0.634 ± 0.09	0.269 ± 0.09
% 15 - % 30	1.017	0.634 ± 0.07	0.258 ± 0.07

3.4.4.2. EKT Metodu ile Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

Farklı konsantrasyonlarda yapılan S-MMA kopolimerizasyon reaksiyonlarında reaksiyon süresince yapılan absorbans ve gravimetrik örnekleme çalışmaları sonunda elde edilen veriler aynı zamanda EKT (Extented Kelen-Tüdös) metodu ile değerlendirildi. Bu metot içinde M_1 monomeri olarak metil metakrilat ve M_2 monomeri olarak ise stiren alındı. Kopolimerizasyon deneyleri sonunda absorbans ölçümleri ve gravimetrik örnekleme ile elde edilen veriler EKT metodunda belirtilen denklemler yardımıyla değerlendirildi ve farklı % dönüşümler için η ve ξ değerleri belirlendi.

Verilerin değerlendirilmesi sonucu elde edilen ξ-η grafiğinin, ξ = 0' daki kayım değerinden $-r_{Stiren} / \alpha$; ξ = 1'deki kayım değeriden de r_{MMA} belirlendi.

% 20 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT grafiği Şekil 3.39'da, % 40-50 dönüşüm aralığına göre çizilen EKT grafiği Şekil 3.40'da, % 30-60 dönüşüm aralığında çizilen EKT garfiği Şekil 3.41'de ve son olarak maksimum % 60 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT grafiği Şekil 3.42'de gösterilmektedir.

Tablo 3.6'da EKT metodu ile hesaplanan r_{MMA} (metil metakrilatın reaktiflik oranı) ve r_S (stirenin reaktiflik oranı) değerleri verilmektedir.

Tablo 3.6. Metilmetakrilat – stiren kopolimerizasyonunda EKT metodu ile hesaplanan reaktiflik oranları.

% dönüşüm aralığı	α	r_{MMA}	r_S
% 20' ye kadar	0.90	0.623 ± 0.09	0.270 ± 0.09
% 40 - % 50	0.91	0.623 ± 0.06	0.264 ± 0.06
% 30- % 60	0.88	0.634 ± 0.05	0.264 ± 0.05
% 60'a kadar	0.67	0.614 ± 0.03	0.268 ± 0.03

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Çalışmamızda AIBN başlatıcılı Stiren/metil metakrilatın butil asetat çözeltisindeki kopolimerizasonunda Kelen-Tüdös ve Extented Kelen-Tüdös yöntemi ile reaktiflik oranları r_S (stiren) ve r_{MMA} (metil metakrilat) hesaplanmıştır. Tablo 4.1'de belirli dönüşümlere kadar alınan noktalardan hesaplanan reaktiflik oranları görülmektedir.

Tablo 4.1. Belirli dönüşümlere kadar alınan noktalardan KT ve EKT yöntemiyle hesaplanan reaktiflik oranları.

Metot	% dönüşüm aralığı	r_{MMA}	r_S
KT	% 20' ye kadar	0.634 ± 0.09	0.269 ± 0.09
	% 15 - % 30	0.634 ± 0.07	0.258 ± 0.07
EKT	% 20' ye kadar	0.623 ± 0.09	0.270 ± 0.09
	% 40 - % 50	0.623 ± 0.06	0.264 ± 0.06
	% 30- % 60	0.634 ± 0.05	0.264 ± 0.05
	% 60'a kadar	0.614 ± 0.03	0.268 ± 0.03

Stiren ile sonlanan makroradikallerin uzaması esnasında hacimli bir grup olan benzen bağlı stiren radikalinin hareket kabiliyeti sözkonusudur. Bu sekonder yapıda fakat planar yapılı benzen grubu bağlı bir radikaldir. Metilmetakrilat ile sonlanan makromolekülleri düşündüğümüzde de tersiyer yapıda olan metilmetakrilatın hareket kabiliyetini düşünmek gerekir.

Çalışmamızda her ikisinin de kendisinden ziyade diğer komonomeri katmayı yeğlediği sonucu gözlenmiştir, $r_1\, r_2<1$. Fakat ikinci monomeri katma hızı ($r_i=k_{ii}/k_{ij}$) MMA durumunda iki misli kadar fazla iken stiren durumunda üç misli kadar fazladır. Buradan da metil metakrilatın hafifçe daha aktif olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Gerçekte Tablo 4.2'de verilen literatür değerleri ile karşılaştırıldığında bu sonuçlar pek de aykırı görülmemektedir.

Tablo 4.2. Stiren/Metilmetakrilat koplimerizasyon sistemi için literatürde bulunan reaktiflik oranları.

Çözücü	r_S	r_{MMA}	Ref.
Dioksan	0.56	0.53	16
Aseton	0.49	0.49	16
DMF	0.38	0.45	16
Siklohekzan	0.35	0.56	17
Siklohekzanon	0.38	0.57	17
Toluen	0.534	0.393	18
Bulk	0.523	0.46	19
Bulk UV ışınlandırma	0.39	0.22	20
Bulk	0.472	0.454	21
Bulk	0.5	0.5	22
Bulk	0.37	0.61	23
Bulk	0.57	0.41	24
Bulk	0.275	0.314	25
Bulk	0.432	0.422	26

Tüm çalışmalar stiren metil metakrilat sisteminde reaktiflik oranlarının bir den küçük olduğu konusunda aynı fikirdedir. Literatürde çok incelenmiş olmasına rağmen butil asetatta ve bizim çalışma koşullarımızda hiçbir veri yoktur. Çalışmaların çoğu çözelti kullanmaksızın kütle polimerizasyonu koşullarında yapılmıştır. Fakat Russo ve Pirzada'nın farklı da olsa çözeltide yaptığı çalışmalarda verdikleri değerler değerlerimizle uygunluk sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Mark, Bikales, Overberger, Menges,** 1985, Radical Polymerization, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,* Second Edition, **13,** 708-720, John Wiley & Sons Publ., New York.

[2] **Billmeyer, Fred W.,** 1984, *Textbook of Polymer Science*, Third Edition, John Wiley & Sons Publ., New York.

[3] **Pearce, Eli M., Wright, Carl E., Bordoloi, Binoy K.,** 1982, Free-Radical Copolymerization, *Laboratory Experiments in Polymer Synthesis and Characterization*, pp. 27-31, Pennsylvania State University.

[4] **Bevington, J.C., Meville, H. W., Taylor, R.P.,** 1954, *Journal of Polymer Science*, **12**, 449.

[5] **Ballard, D. G. H., Van Lien Den, P. W.,** 1972, *Macromole. Chem.*, **154**, 177-190.

[6] **Storey, R. , Donnalley, A. B., Maggio, T. L.,**1998, *Macromolecules*, **31**, 5, 1523-1526.

[7] **Saltzman, R. S.,** 1994, *I & CS*, **67**, 2, 49-51.

[8] **Baysal, Bahattin,** 1994, Radikal Zincir Polimerizasyonu, *Polimer Kimyası,* pp. 81-84, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

[9] **Dotson, N. A., Galvan, R., Laurence, R. L., Tirrell, M.,** 1996, Copolymerization, *Polymerization Process Modelling*, pp. 165-168, VCH Publisher Inc.

[10] **Cowie, J. M. G.,** 1973, Copolymerization, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, pp. 97-100, International Textbook Company Limited, Aylesbury.

[11] **Odian, G.,** *Principles of Polymerization*, 1991, Third Edition, Wiley, New York.

[12] **Fineman, M., Ross, S. D.,** 1950, *Journal of Polymer Science*, **5**,299.

[13] **Kelen, T., Tüdös, F.,** 1975, Analysis of the Lineer Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Lineer Graphic Method, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, **A9**, 1, 1-27 .

[14] **Kelen, T., Tüdös, F.,** 1977, Analysis of the Lineer Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. IV. A Comprehensive and Critical Reexamination of Carbocationic Copolymerization Data, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **15**, 3047-3074.

[15] **Çatalgil-Giz, Huceste, Giz, Ahmet T.,** 1994, compansating the composition drift in reactivity ratio calculations for copolymerizations carried to high conversions, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **195**, 855-864.

[16] **Bonta, Giorgio, Gallo, Bianca M., Russo, Saverio,** 1975, Some kinetics aspects of radical copolymerization: influence of the reaction medium on the reactivity ratios, *Polymer*, **16,** 429-432 .

[17] **Talpur, M. M. A., Kaim, A., Guttman T. K., Pirzada, T.,** 1999, Solvent effect on the free-radical copolymerization of methylmethacrylate-styrene system, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, **24,** 133-140 .

[18] **Fukuda,T., Kubo, K., Ma, Y. D., Inagaki, H.,** 1987, Free-Radical Copolymerization V. Rate Constants of Propagation and Termination for a Styrene/ Methyl Methacrylate / Toluene System, *Polymer Journal*, **19,** 523-530 .

[19] **Fukuda, T., Ma, Y. D., Inagaki, H.,** 1985, Free-Radical Copolymerization. 3. Determination of rate Constants of Propagation and Termination for the Styrene / Methyl Methacrylate System. A critical Test of Terminal-Model Kinetics, *Macromolecules*, **18,** 17-26.

[20] **Ramelow, U. S., Qiu, Q. H.,** 1995, Monomer Reactivity Ratios in UV- Initiated Free- Radical Copolymerization Reactions, *Journal of Applied Polymer Science*, **57**, 911-920.

[21] **O'Driscoll, K. F., Kale, L. T., Rubio, L. H. G., Reilly, P. M.,** 1984, Applicability of the Mayo-Lewis Equation tı High Conversion Copolymerization of styrene and Methyl Methacrylate, *Journal of Polymer Science*, **22**, 2777-2788 .

[22] **Lewis, F. M., Mayo, F. R., Hulse, W. F.,** 1945, *Journal of American Chemical Society*, **67**, 1701.

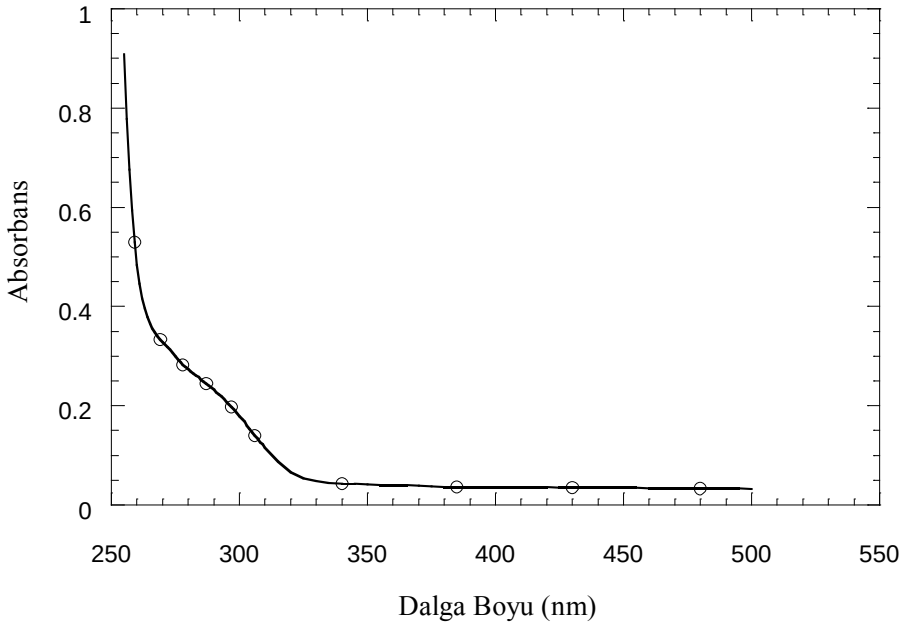
[23] **Madruga, E. R., Roman, San J., Del Puerto, M. A.,** 1979, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, **13**, 1105.

[24] **Simionescu, C., Simionescu B. C., Jiarui, S., Ozcayir, Y., Blumstein, A.,** 1985, *Polymer Bulletin (Berlin)*, **13**, 357.

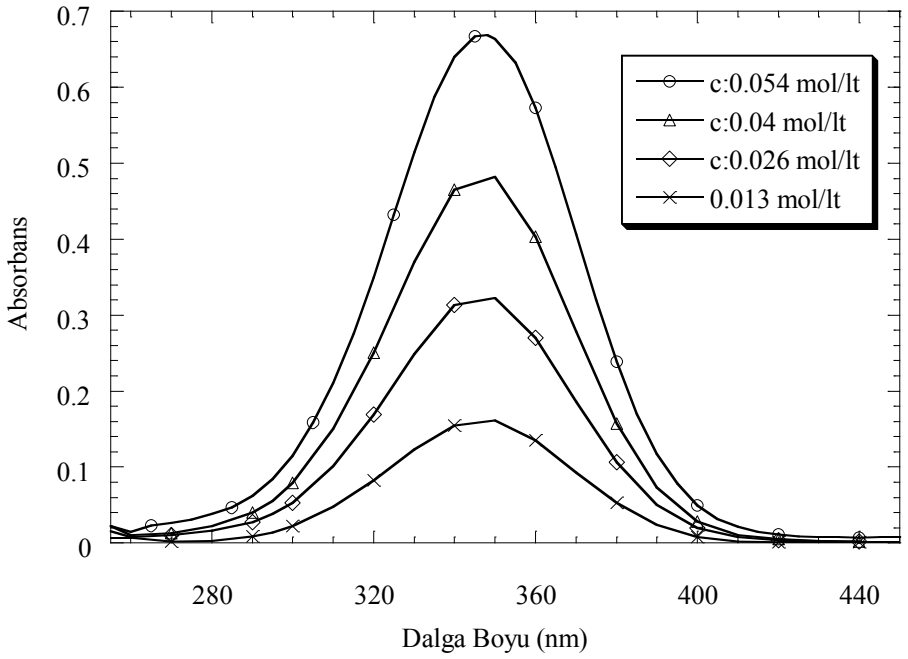
[25] **Chen, S. A., Tsai, L. C.,** 1986, *Macromole. Chem.*, **187**, 653.

[26] **O'Driscoll, K. F., Kale, L. T., Rubio, L. H., Reilly, P. M.,** 1984, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2777.

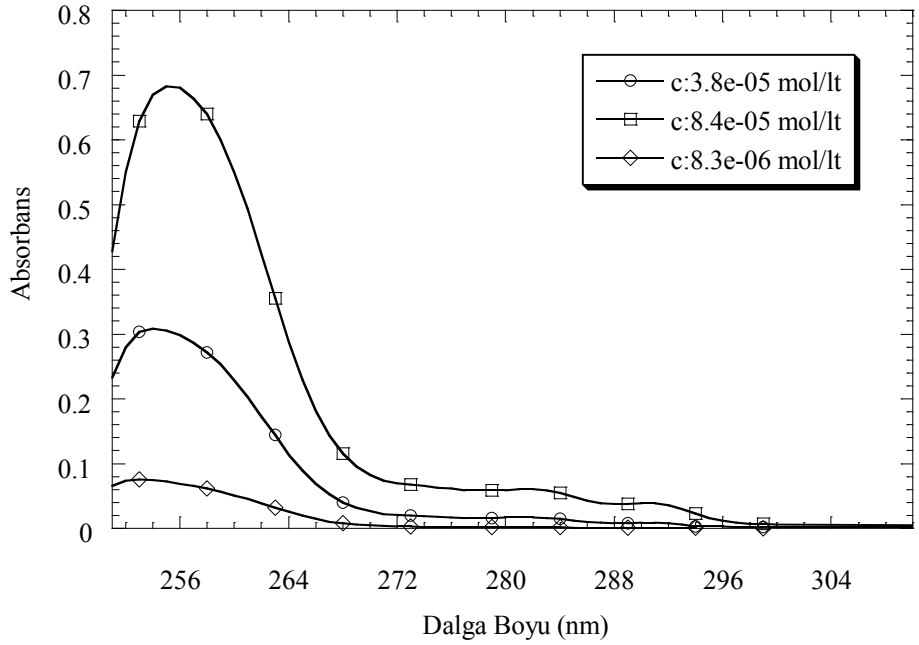
EKLER



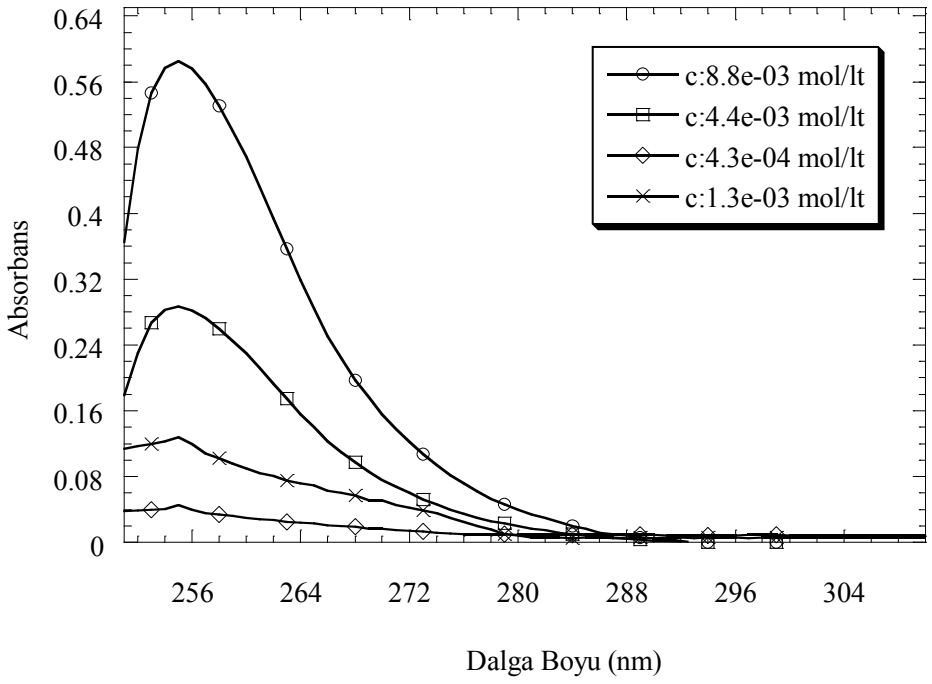
Şekil 3.4: n-Butil asetatın UV spektrumu



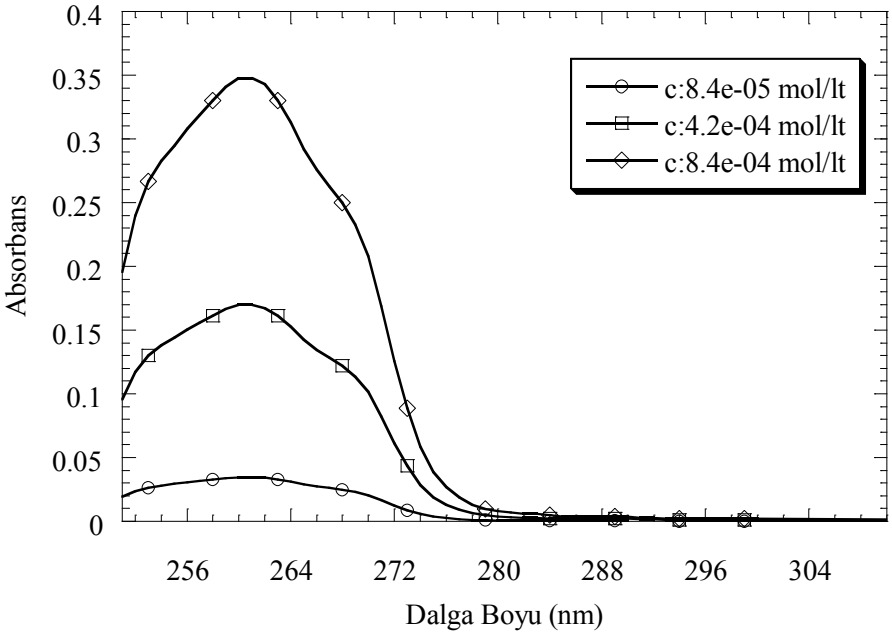
Şekil 3.5: AIBN'nin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi



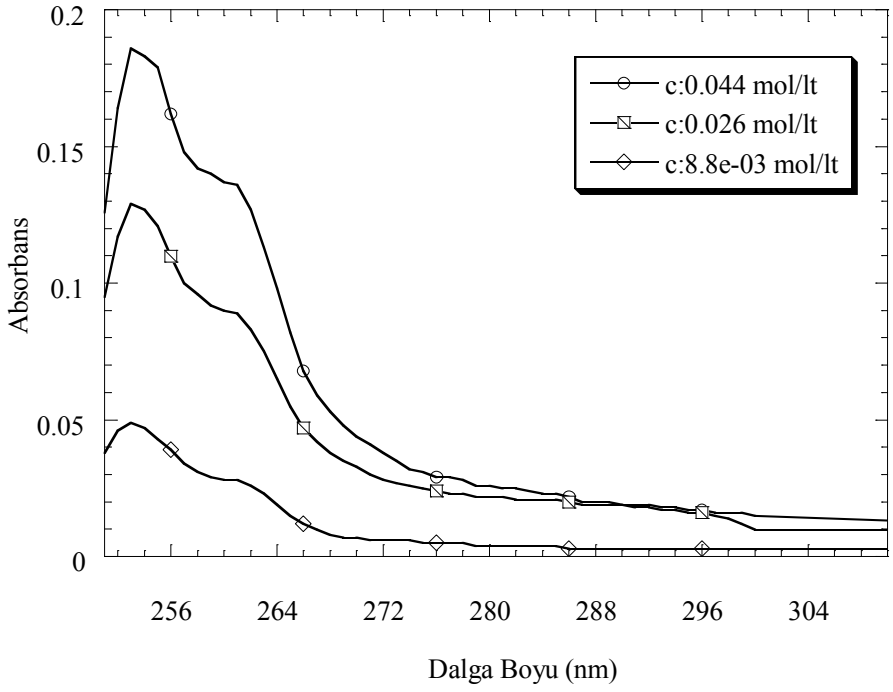
Şekil 3.6: Stiren monomerinin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi



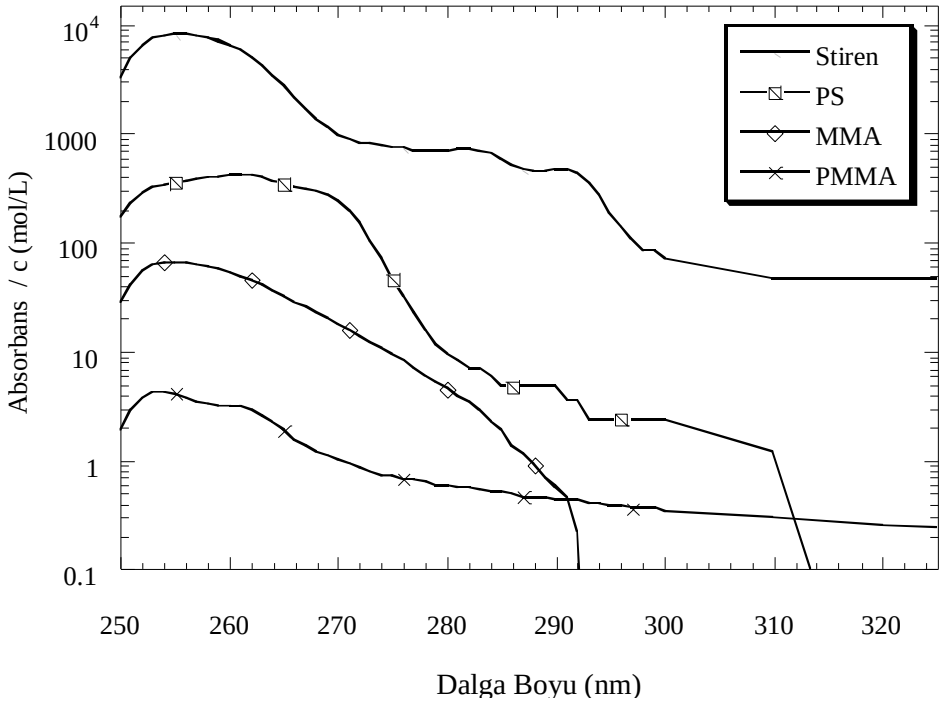
Şekil 3.7: Metilmetakrilat monomerinin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi



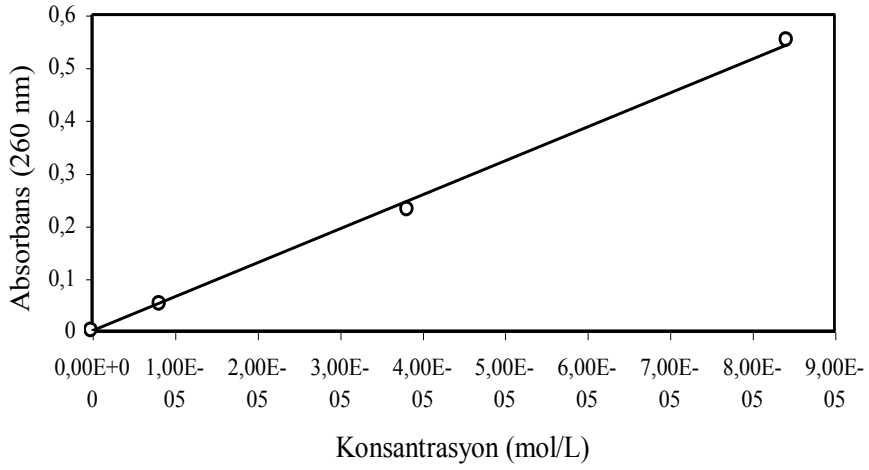
Şekil 3.8: Polistirenin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi



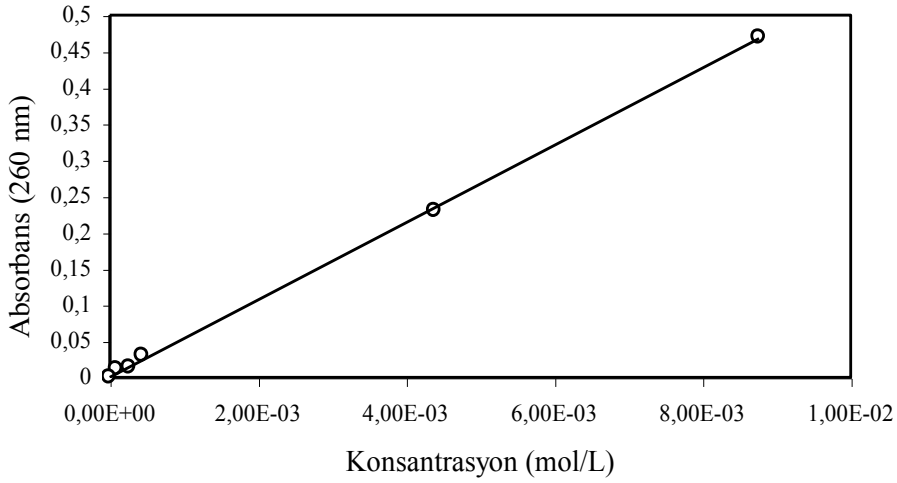
Şekil 3.9: Polimetilmetakrilat UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi



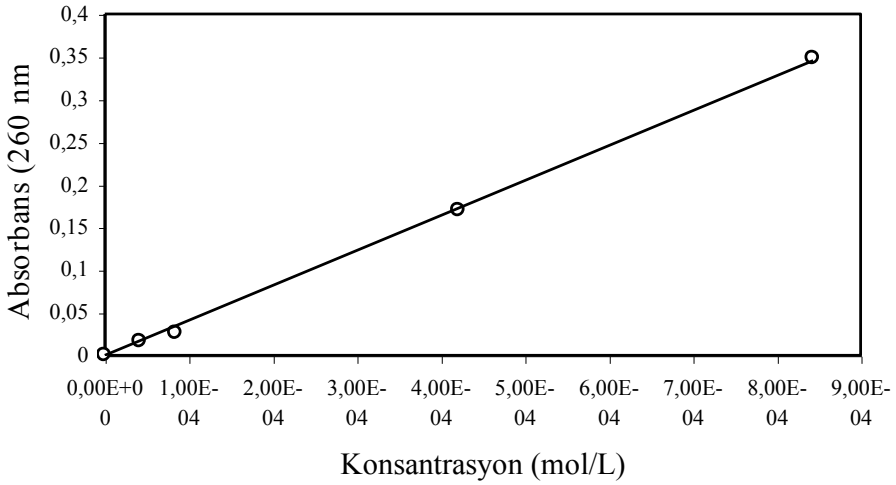
Şekil 3.10: S, MMA, PS, PMMA için abs/c – dalga boyu (nm) grafiği



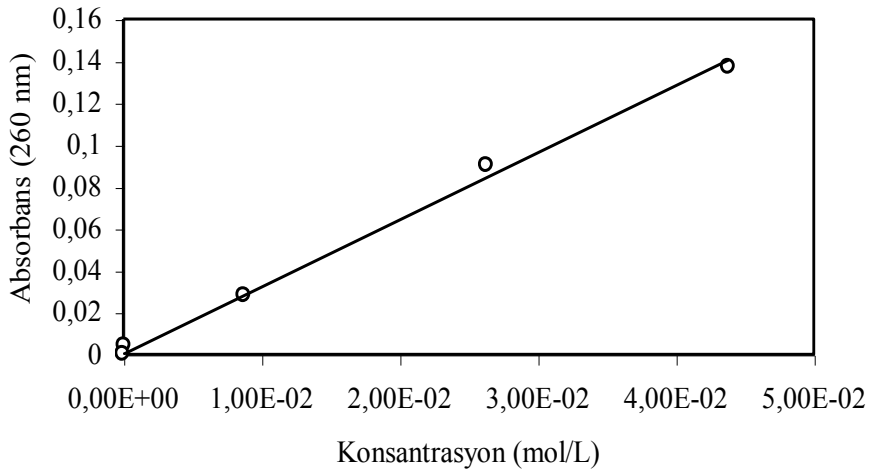
Şekil 3.11: Stirenin dUV/dc grafiği



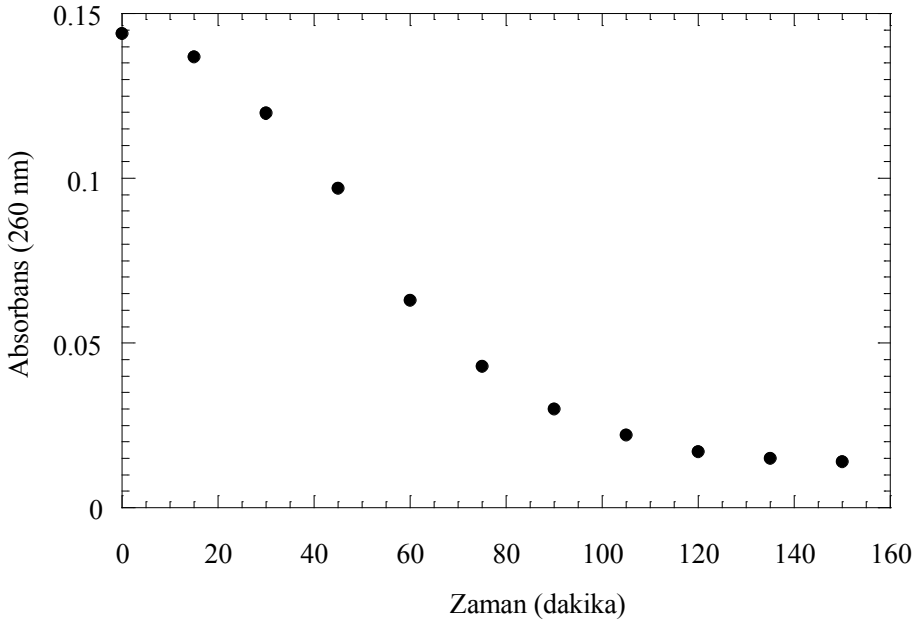
Şekil 3.12: MMA'nın dUV/dc grafiği



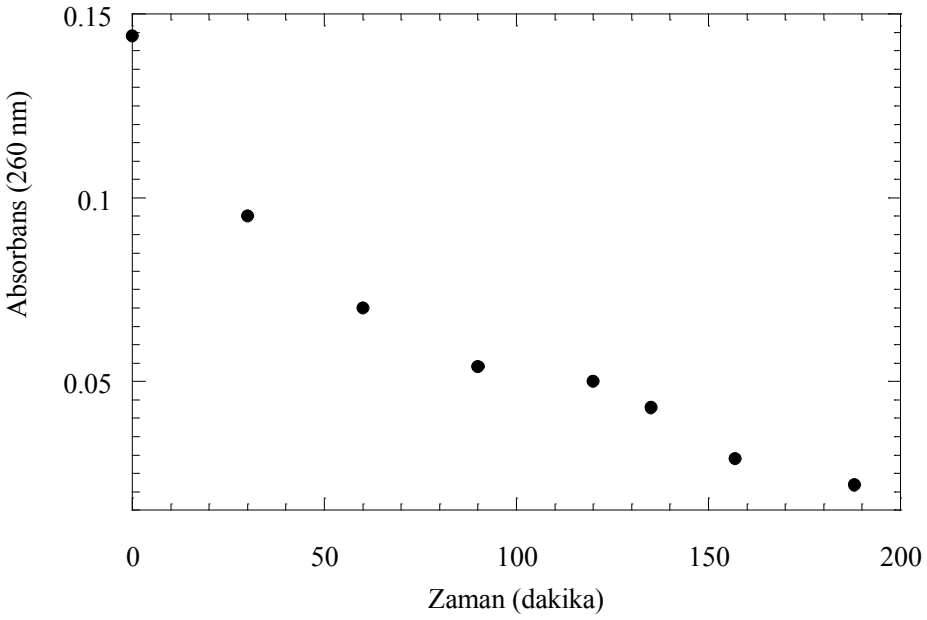
Şekil 3.13: Polistirenin dUV/dc grafiği



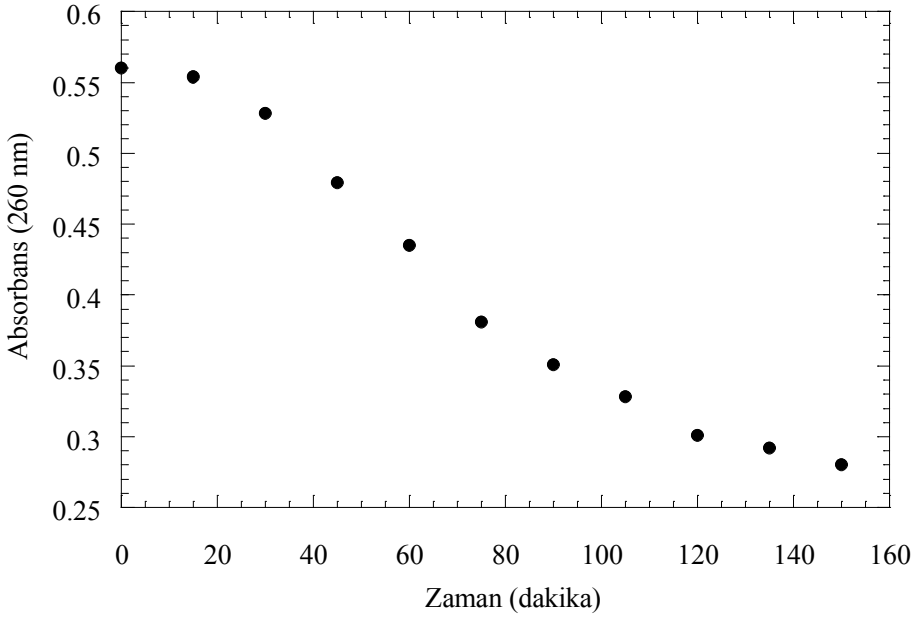
Şekil 3.14: Polimetilmetakrilatın dUV/dc grafiği



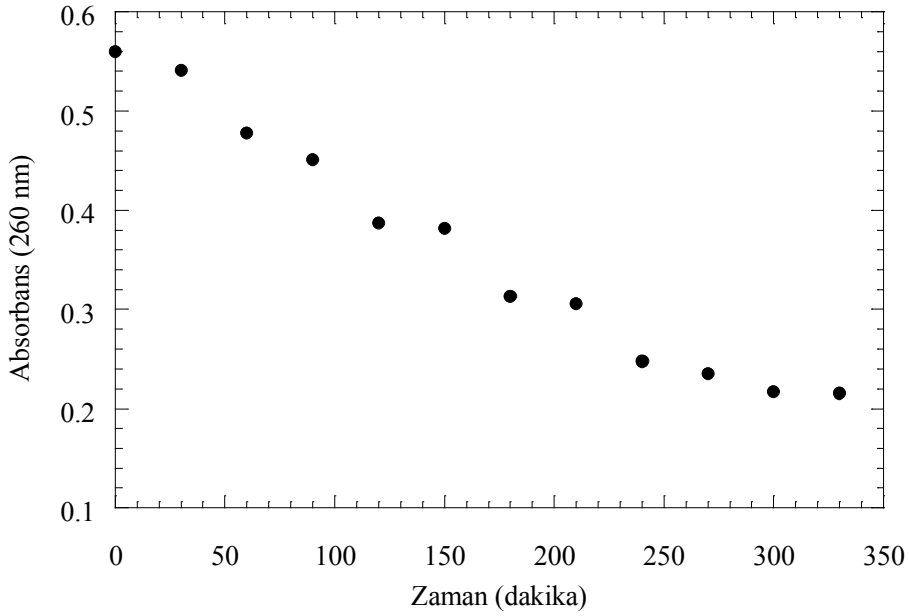
Şekil 3.15: %81 MMA- %19 S sistemi - 1. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma ($[MMA]_0$= 9.33 10^{-5} mol/L, $[S]_0$ = 2.17 10^{-5} mol/L).



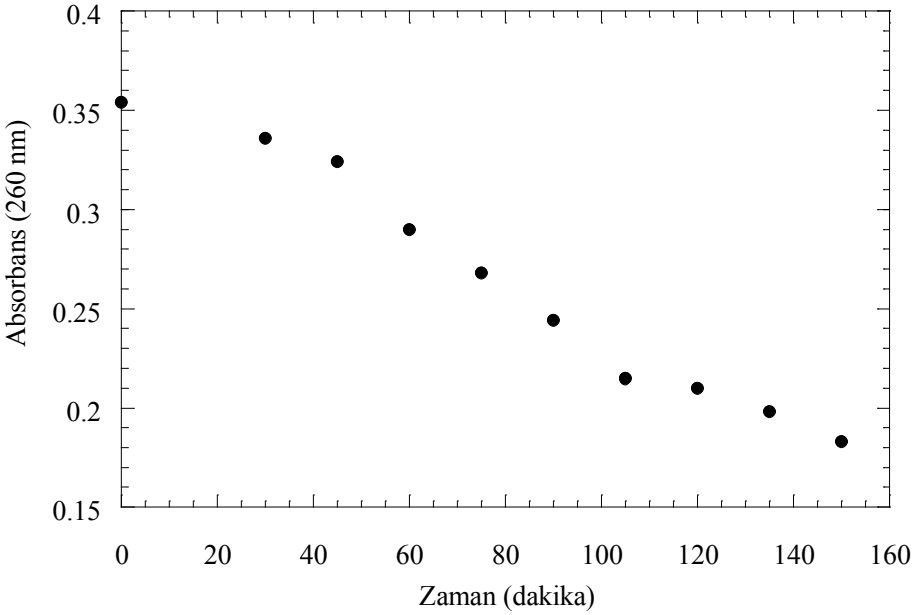
Şekil 3.16: %81 MMA- %19 S sistemi - 2. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma ($[MMA]_0$= 9.33 10^{-5} mol/L, $[S]_0$ = 2.17 10^{-5} mol/L).



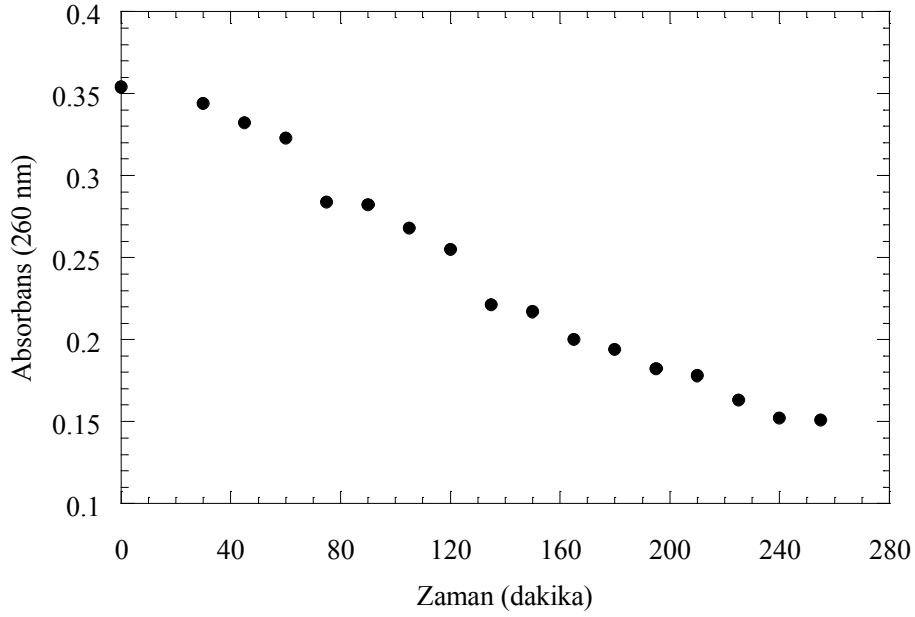
Şekil 3.17: %21 MMA- %79 S sistemi - 1. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma ($[MMA]_0$= 2.33 10^{-5} mol/L, $[S]_0$ = 8.68 10^{-5} mol/L).



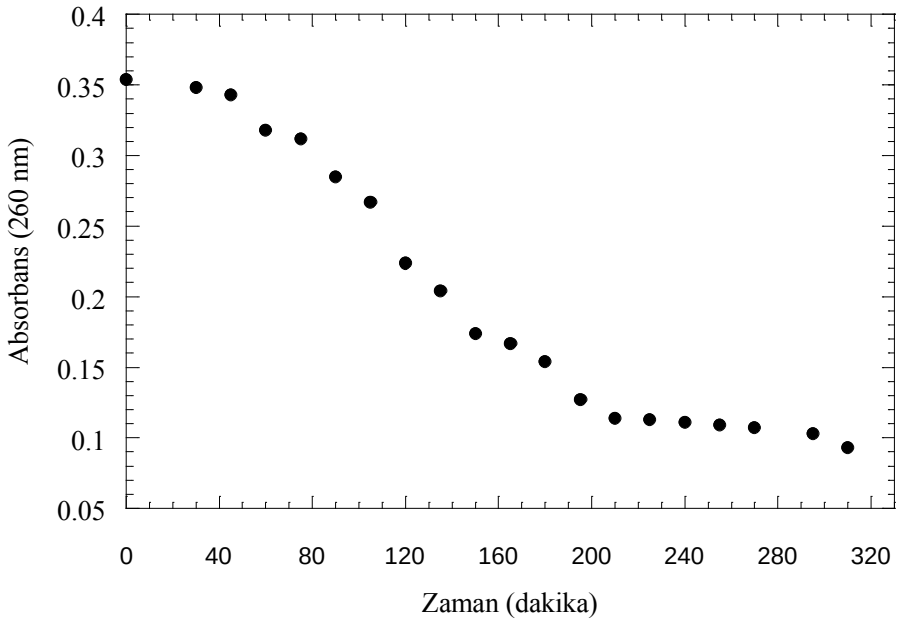
Şekil 3.18: %21 MMA- %79 S sistemi - 2. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma ($[MMA]_0$= 2.33 10^{-5} mol/L, $[S]_0$ = 8.68 10^{-5} mol/L).



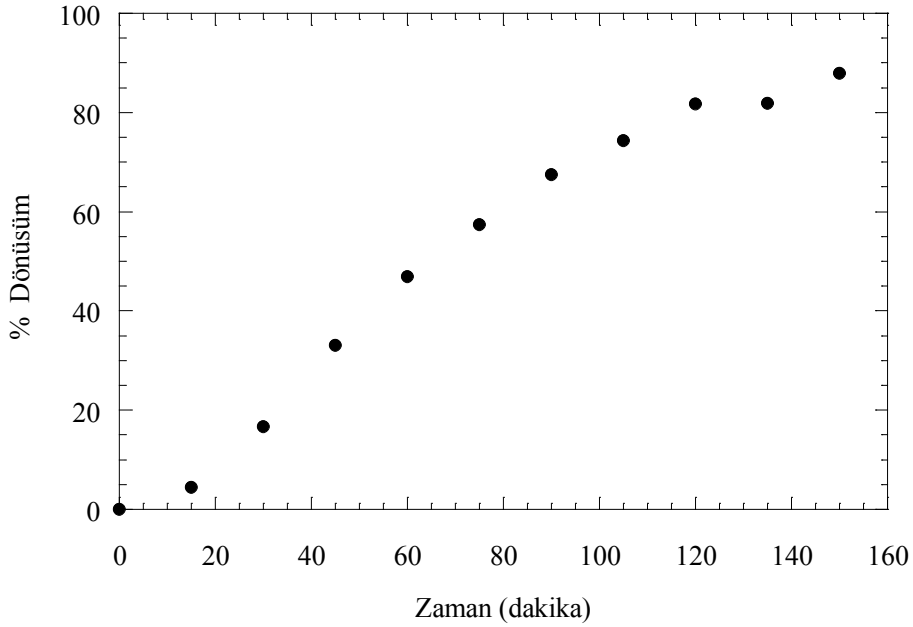
Şekil 3.19: %52 MMA- %48 S sistemi - 1. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma ($[MMA]_0$= 5.86 10^{-5} mol/L, $[S]_0$ = 5.45 10^{-5} mol/L).



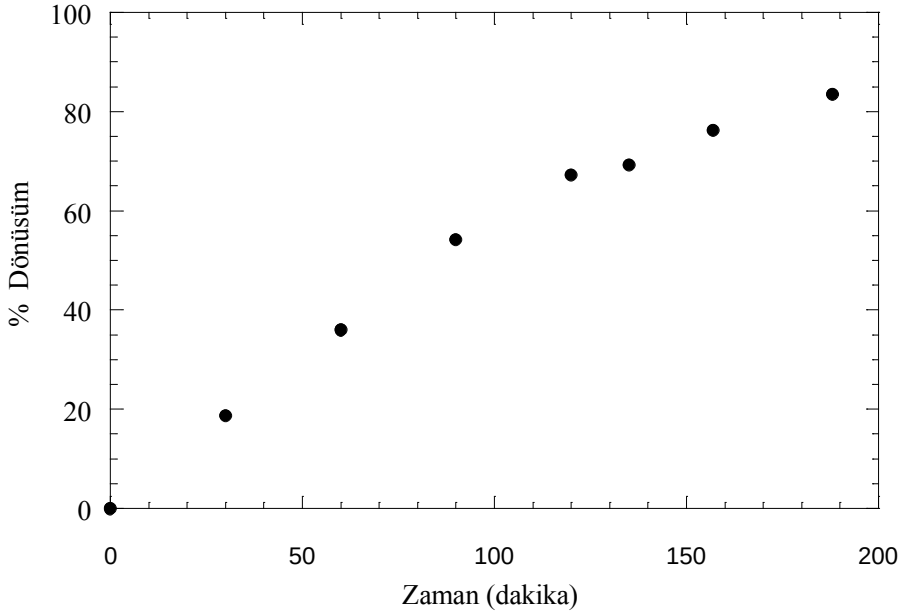
Şekil 3.20: %52 MMA- %48 S sistemi – 2. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma ($[MMA]_0$= 5.86 10^{-5} mol/L, $[S]_0$ =5.45 10^{-5} mol/L).



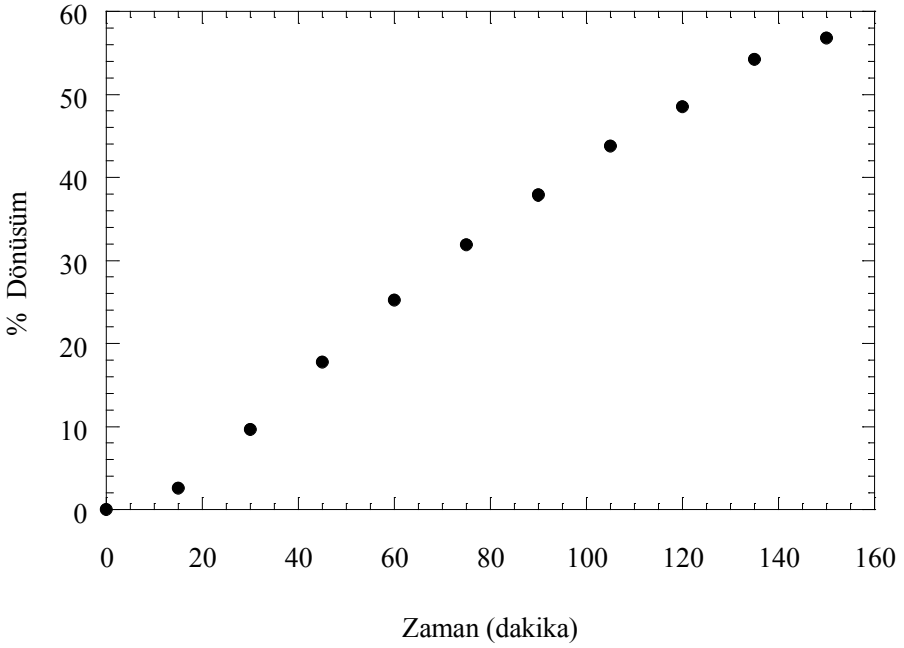
Şekil 3.21: %52 MMA- %48 S sistemi – 3. deneyde reaksiyon süresince absorbansta gözlenen azalma ($[MMA]_0$= 5.86 10^{-5} mol/L, $[S]_0$ = 5.45 10^{-5} mol/L).



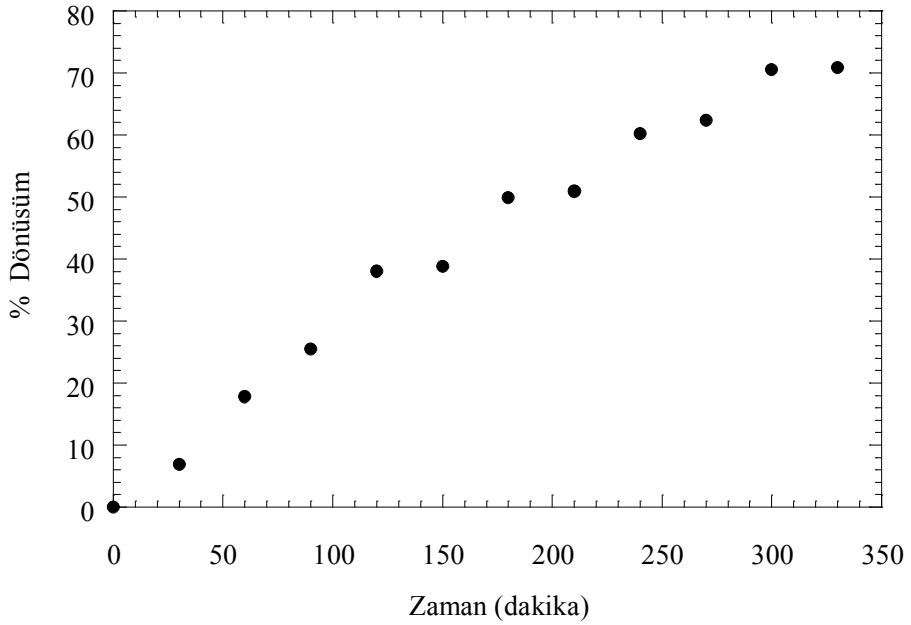
Şekil 3.22: %81 MMA- %19 S sistemi - 1. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.



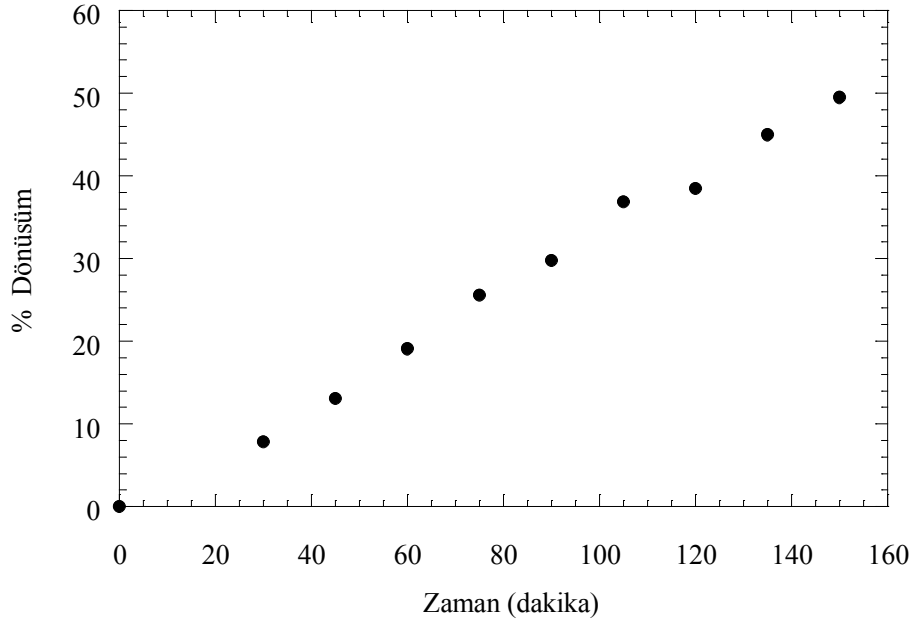
Şekil 3.23: %81 MMA- %19 S sistemi - 2. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.



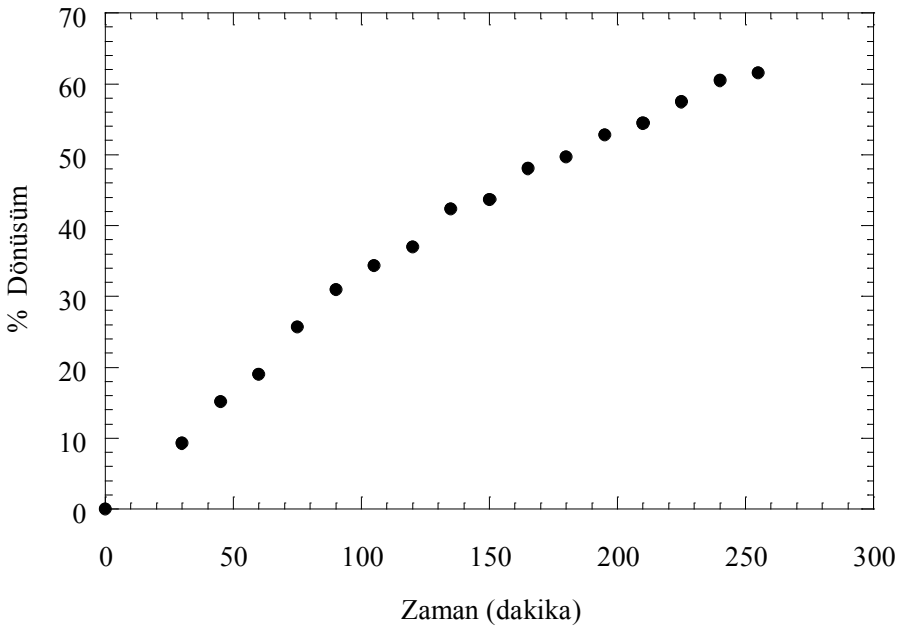
Şekil 3.24: % 21 MMA- % 79 S sistemi - 1. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.



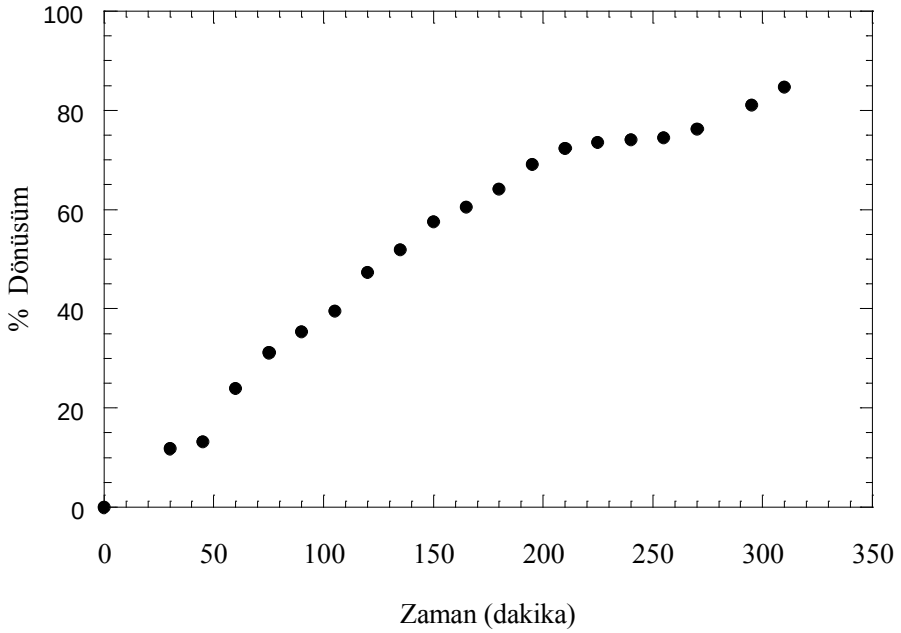
Şekil 3.25: % 21 MMA- % 79 S sistemi - 2. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.



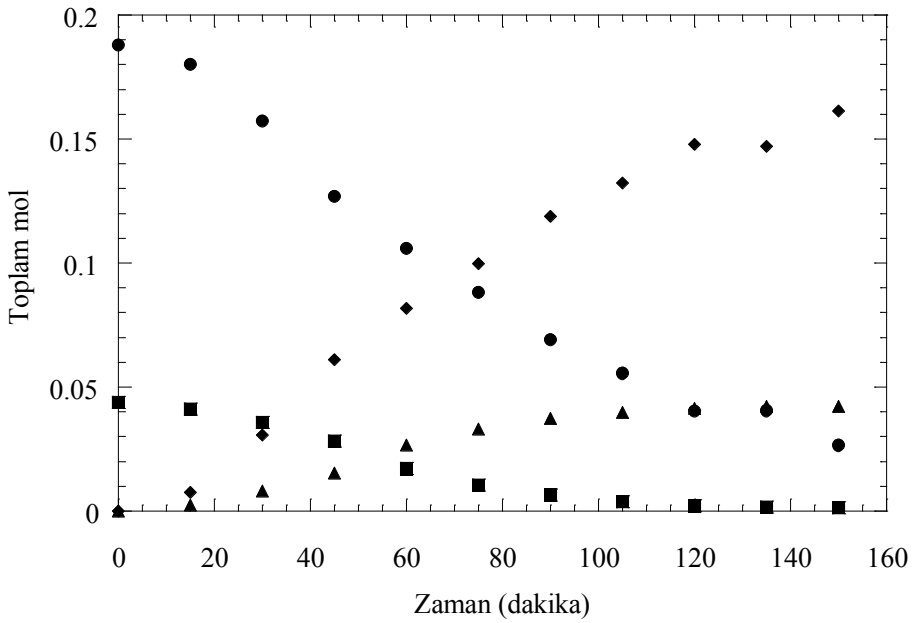
Şekil 3.26: % 52 MMA- % 48 S sistemi - 1. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.



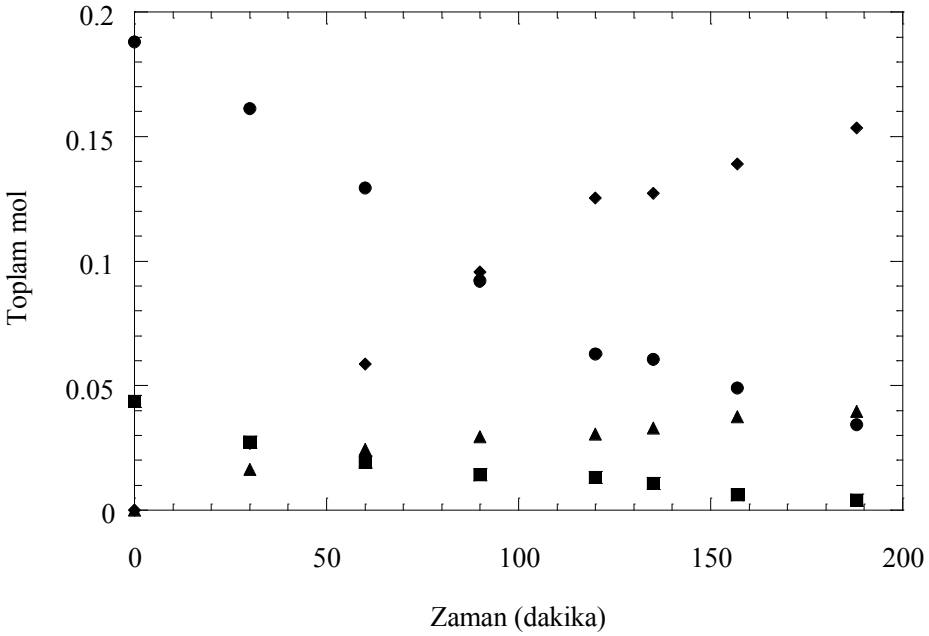
Şekil 3.27: % 52 MMA- % 48 S sistemi - 2. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.



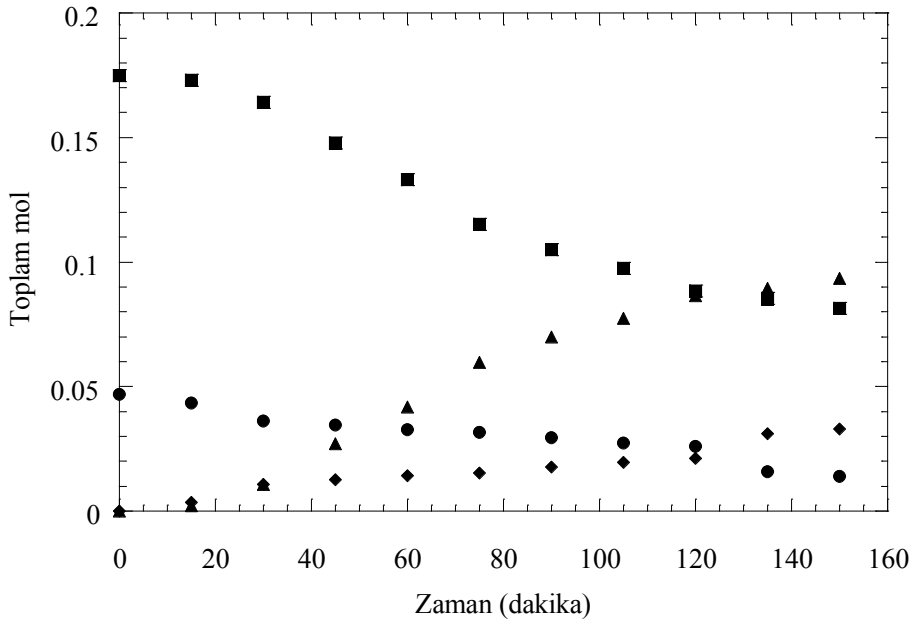
Şekil 3.28: % 52 MMA- % 48 S sistemi - 3. deney için reaksiyon süresince % dönüşümdeki artış.



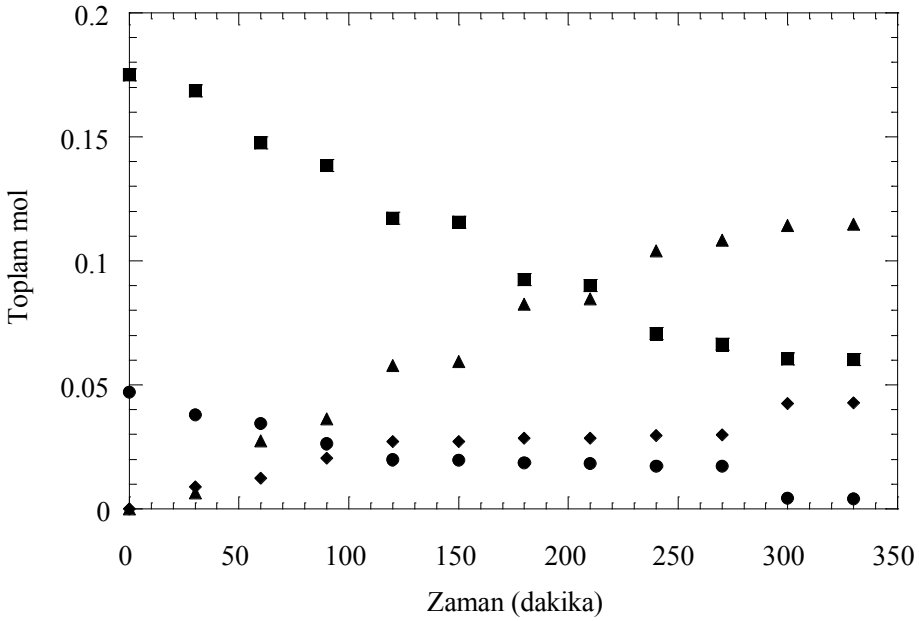
Şekil 3.29: %81 MMA- %19 S –1. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PMMA, PS konsantrasyonlarının zaman ile değişimi (MMA(●), S (■) PMMA (◆) ve PS(▲)).



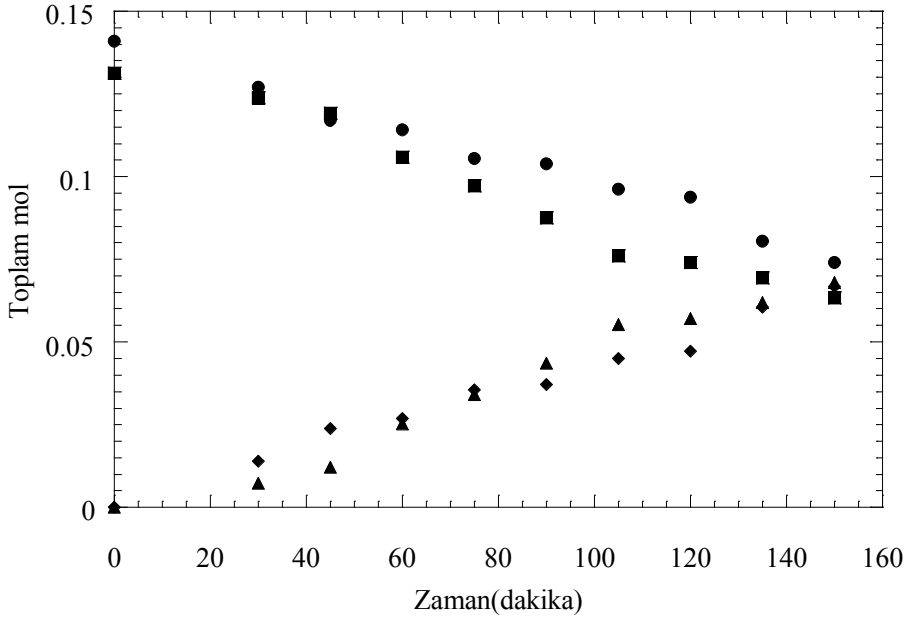
Şekil 3.30: %81 MMA- %19 S –2. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PMMA, PS konsantrasyonlarının zaman ile değişimi (MMA(●), S (■) PMMA (◆) ve PS (▲)).



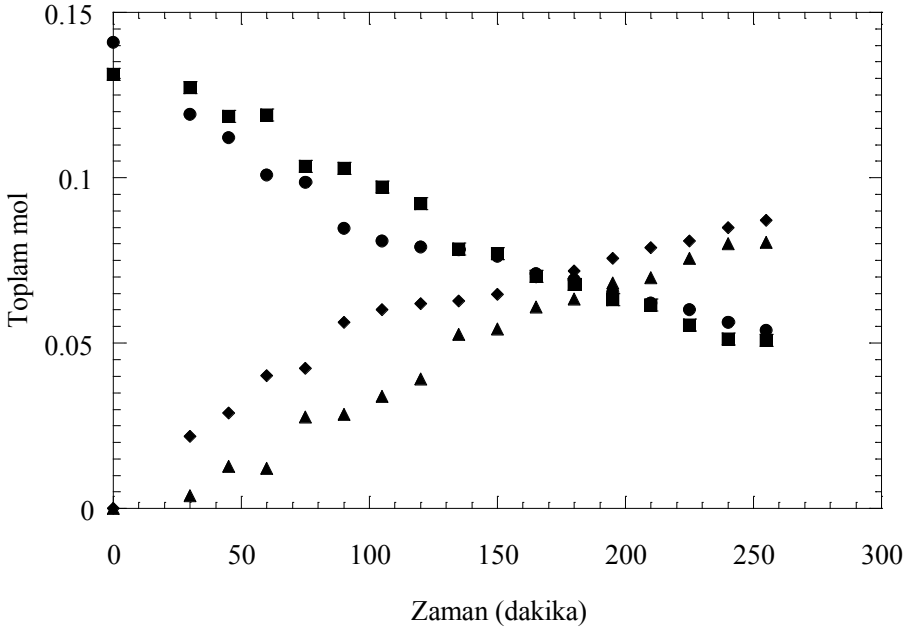
Şekil 3.31: %21 MMA- %79 S –1. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PMMA, PS konsantrasyonlarının zaman ile değişimi (MMA(●), S (■) PMMA (◆) ve PS (▲)).



Şekil 3.32: %21 MMA- %79 S –2 .deney için reaksiyon süresince S, MMA, PMMA, PS konsantrasyonlarının zaman ile değişimi (MMA(●), S (■) PMMA (◆) ve PS (▲)).

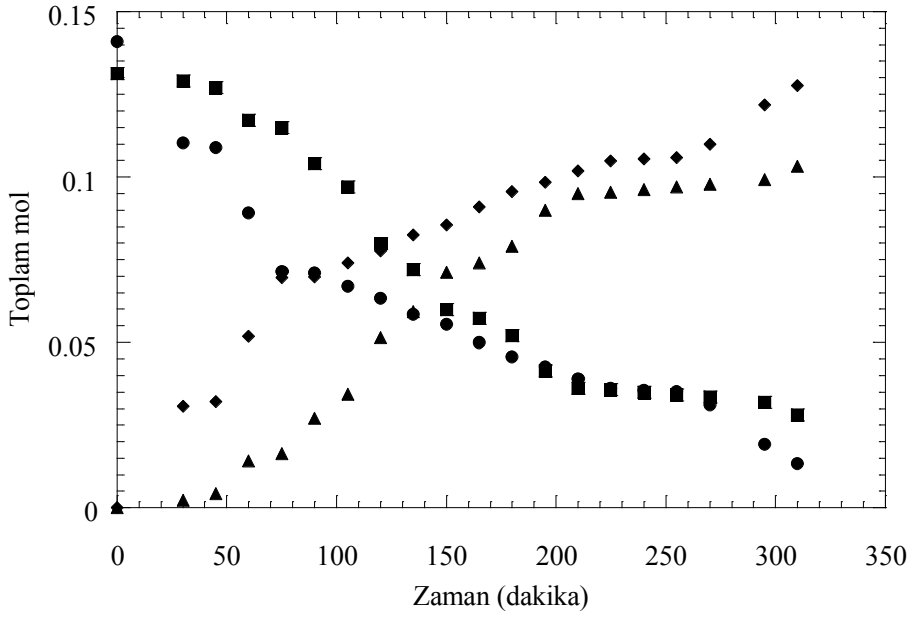


Şekil 3.33: %52 MMA- %48 S –1. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PMMA, PS konsantrasyonlarının zaman ile değişimi (MMA(●), S (■) PMMA (◆) ve PS (▲)).

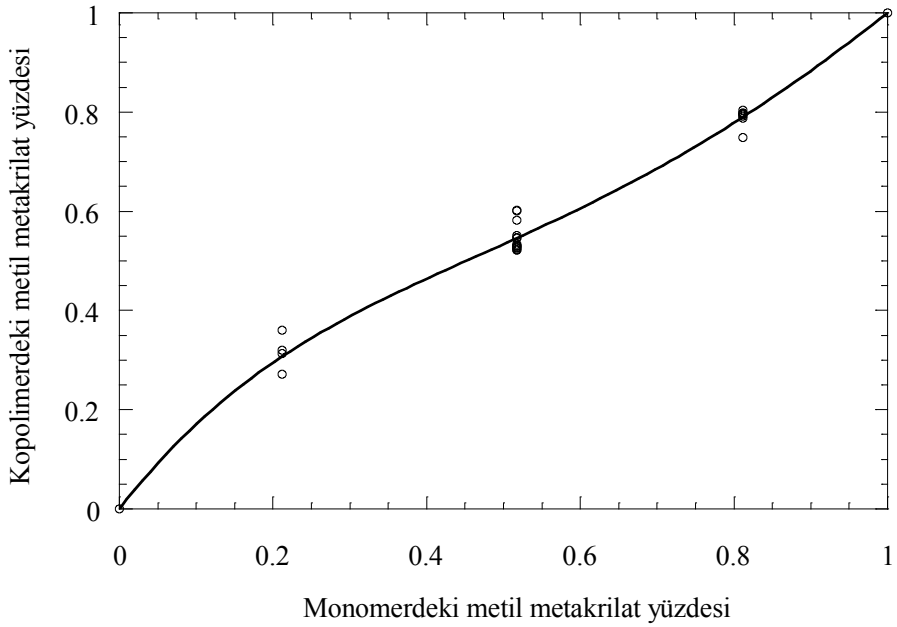


Şekil 3.34: %52 MMA- %48 S –2 deney için reaksiyon süresince S, MMA, PMMA, PS konsantrasyonlarının zaman ile değişimi (MMA(●), S (■) PMMA (◆) ve PS(▲)).

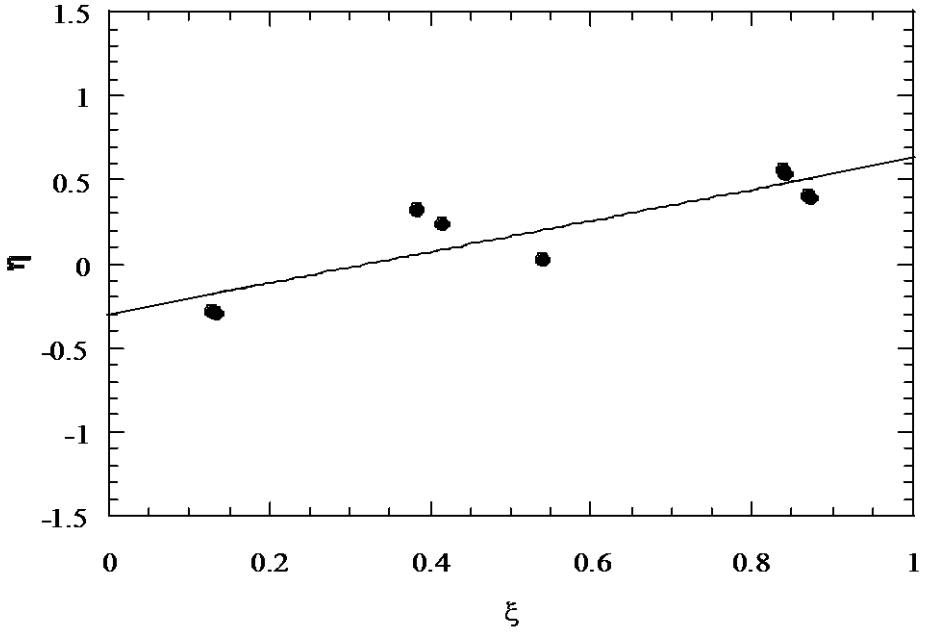
.



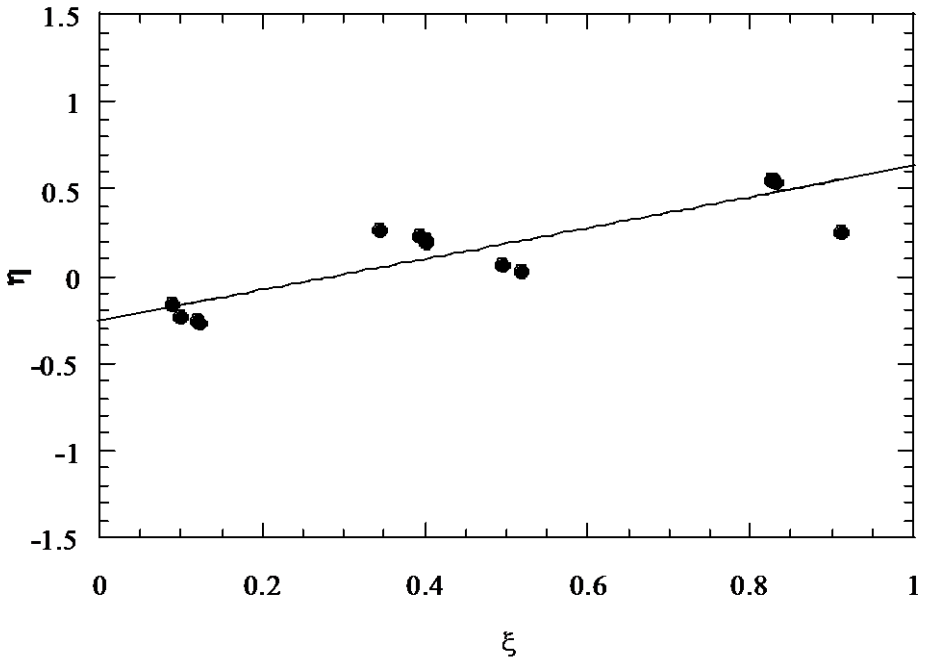
Şekil 3.35: %52 MMA- %48 S –3. deney için reaksiyon süresince S, MMA, PMMA, PS konsantrasyonlarının zaman ile değişimi (MMA(●), S (■) PMMA (◆) ve PS (▲)).



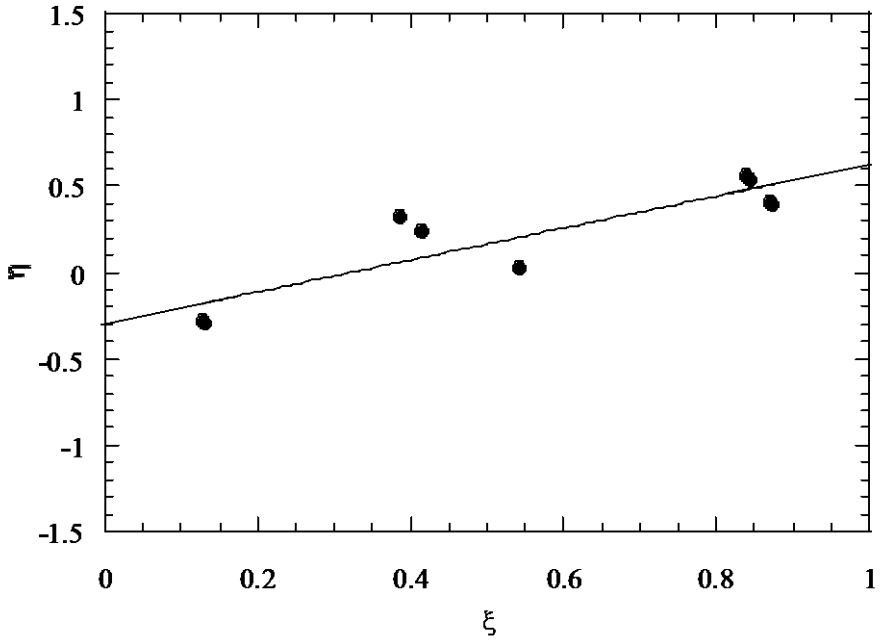
Şekil 3.36: Stiren–metilmetakrilat kopolimerizasyonunda kopolimer bileşiminin başlangıçta alınan metil metakrilatla değişimi.



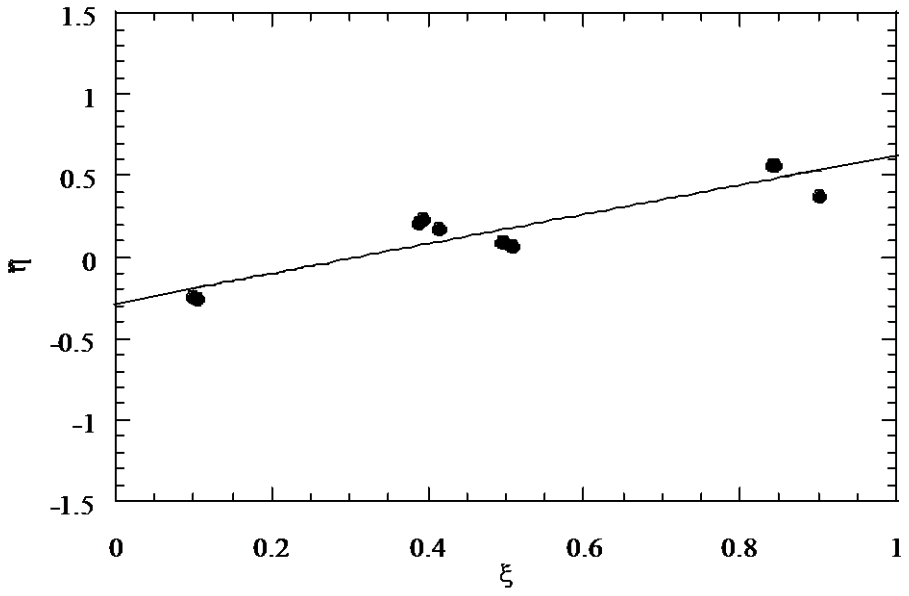
Şekil 3.37: Metil metakrilat – stiren kopolimerizasyon sistemi için % 20 oranına kadar çizilen KT grafiği (α =0.93).



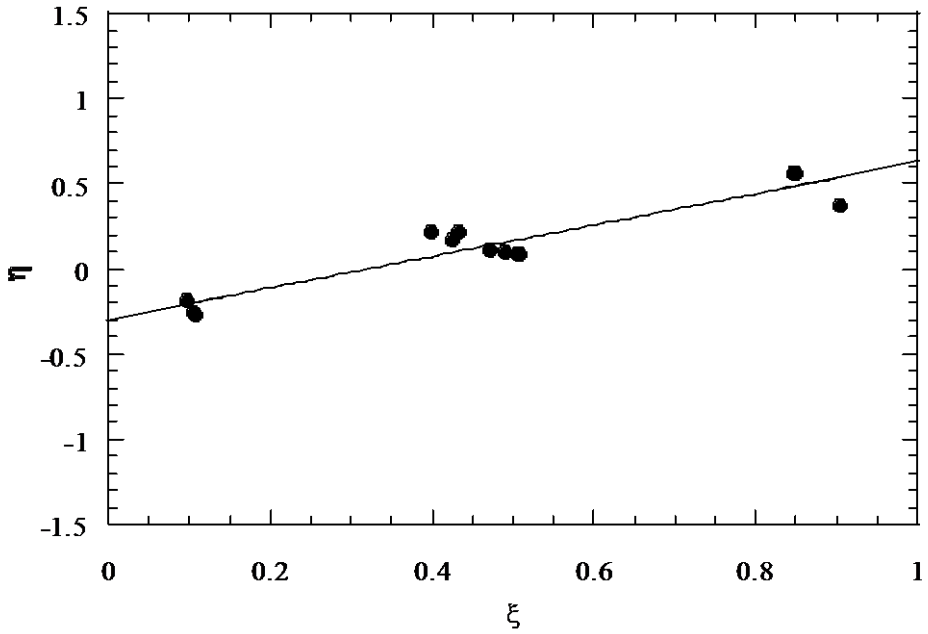
Şekil 3.38: Metil metakrilat – stiren kopolimerizasyon sistemi için % 15-30 dönüşüm aralığındaki verilerden çizilen KT grafiği (α=1.017).



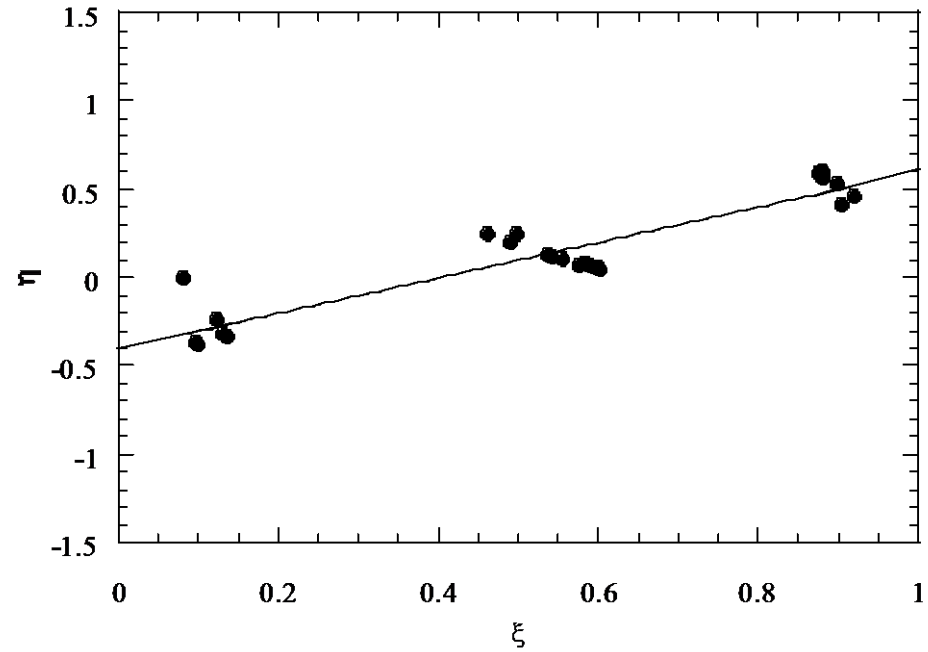
Şekil 3.39: Metilmetakrilat – stiren kopolimerizasyon sistemi % 20 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT grafiği (α=0.90)



Şekil 3.40: Metilmetakrilat–stiren kopolimerizasyonu için % 40-50 dönüşüm aralığına göre çizilen EKT grafiği (α = 0.91)



Şekil 3.41: Metilmetakrilat–stiren kopolimerizasyonu için % 30-60 dönüşüm aralığına göre çizilen EKT grafiği (α=0.88)



Şekil 3.42: Metilmetakrilat- stiren kopolimerizasyon sistemi için maksimum % 60 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT (α =0.67).

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul'da doğdu. 1995 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1997-1998 öğretim yılında İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. 1999 yılında mezun oldu. 2000 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında yüksek lisans öğrenimine başladı.