

2084

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİL METAKRİLAT'IN POLİMERİZASYON  
KİNETİĞİ

(DOKTORA TEZİ)

KİMYA YÜK. MÜH. H. HUÇESTE ÇATALGİL

Tezin Fen Bilimleri Ens. Verildiği Tarih : 26.7.1985

Tezin Savunulduğu Tarih : 14.1.1986

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Prof.Dr.Bahattin Baysal

Jüri Üyesi : Doç.Dr.Efraim Avşar

Jüri Üyesi : Doç.Dr.Ahmet Akar

İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi

Ofset Atölyesi - 1986

Yükseköğretim Kurumu  
Beklenmeyen  
Merkezi

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİL METAKRİLAT'IN POLİMERİZASYON KİNETİĞİ ÖZET	I
POLYMERİZATION KINETICS OF ETHYL METHACRYLATE SUMMARY	IV
BÖLÜM I	
GİRİŞ	1
BÖLÜM II	
VİNİL RADİKAL POLİMERİZASYONU	5
II.1. VİNİL RADİKAL POLİMERİZASYONU MEKANİZMASI	5
II.2. VİNİL RADİKAL POLİMERİZASYONU HIZI	10
II.3. POLİMERİZASYON DERECEŚİ	12
II.4. TERMAL POLİMERİZASYON	14
II.5. HIZ SABİTLERİNİN SALT DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ	16
II.5.1. Polimerizasyon Reaksiyonlarında Hız Sabitlerinin Dönen Dilim Yöntemi ile Belirlenmesi	17
II.5.2. Polimerizasyon Reaksiyonlarında Hız Sabitlerinin "Dead-End" Yöntemi ile Belirlenmesi	18
II.6. METAKRİLATLARDA REAKSİYON AŞAMALARI ÜZERİNE ÇEŞİTLİ İNCELEMELER	24

ii.7. HIZ SABİTLERİNİN BULUNMASINDA KOLAYLIK SAĞLAYAN YAKLAŞIMLAR	29
ii.8. YÜKSEK DÖNÜŞMELERDE POLİMERİZASYON KİNETİĞİ	32

## BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
III.1.KULLANILAN MADDELER	40
III.2.KULLANILAN ALETLER	41
III.2.1.Yüksek Vakum Sistemi	41
III.2.2.Sabit Sıcaklık Banyoları	42
III.2.3.Vakum Kurutma Dolabı	42
III.2.4.Viskozimetre	43
III.3.POLİMERİZASYON DENEYLERİNİN YAPILIŞI	43
III.4.MOLEKÜL AĞIRLIĞI BELİRLENMESİ	45

## BÖLÜM IV

DENEY SONUÇLARI	47
IV.1. TERMAL POLİMERİZASYON SONUÇLARI	48
IV.2. "DEAD-END" POLİMERİZASYONU SONUÇLARI	48
IV.3. MOLEKÜL AĞIRLIĞI SONUÇLARI	52
IV.4. EMA POLİMERİZASYONUNDA HIZ SABİTLERİNİN YAKLAŞIK YÖNTEM İLE HESAPLANMASI	53
IV.5. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI	55

## BÖLÜM V

SONUÇLAR	60
TABLolar	62
ŞEKİLLER	74
KAYNAKLAR	

## ETİL METAKRİLAT'IN POLİMERİZASYON KİNETİĞİ

### ÖZET

Vinil radikal polimerizasyonunda, başlatıcı konsantrasyonu düşük ise veya başlatıcı yan reaksiyonlarla zincir başlatamayacak gruplar vererek parçalanıyorsa, tüm monomerin polimerleşmediği, reaksiyonun düşük bir dönüşme değerinde durduğu gözlenmiştir. Jel olayının görülmediği ve termal polimerizasyonun etkin olmadığı bu tür sistemlerde, kısa zamanda sınır dönüşmeye ulaşılabilir. İlk kez Tobolsky tarafından incelenen bu reaksiyonlara "dead-end" polimerizasyonu adı verilmiştir.

Bu çalışmada "dead-end" polimerizasyonu yönteminden faydalanılarak, etil metakrilat monomerinin 2,2'-azobisisobütironitril başlatıcısı ile polimerizasyon kinetiği incelendi. Etil metakrilat'ın blok polimerizasyonunda jel olayı görülür. Etil metakrilat'ın, benzendeki çözeltisinde, 60°C'nin üstündeki sıcaklıklarda, "dead-end" davranışı gösterdiği bulundu. Bu sistemin 60-110°C sıcaklık bölgesinde, limit dönüşmeye ulaşınca kadar sürdürülen

polimerizasyon reaksiyonlarında, çeşitli zaman aralıklarında, % dönüşme değerleri gravimetrik yöntemle belirlendi. Etil metakrilat monomeri için termal polimerizasyon verilerine kaynaklarda rastlanmadığından 60-110°C sıcaklık bölgesinde bir seri termal polimerizasyon deneyi yürütülerek, termal dönüşme değerleri belirlendi. Etil metakrilat için termal aktivasyon enerjisi 23.1 Kcal olarak hesaplandı. Başlatıcılı ve termal veriler beraberce değerlendirilerek, "dead-end" hesaplarının uygulanması ile başlatıcı bozunma hız sabiti için,

$$k_d = 1.157 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-30.5 \text{ Kcal}}{RT}\right) \text{ (sn}^{-1}\text{)}$$

ve etil metakrilat'ın polimerizasyon hız sabitleri için,

$$k_p f^{1/2} / k_t^{1/2} = 40.97 \exp\left(\frac{-4094 \text{ cal}}{RT}\right) \left(\frac{\text{lt}}{\text{mol.sn}}\right)^{1/2}$$

$$k_t / f k_p^2 = 5.73 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{8217 \text{ cal}}{RT}\right) \left(\frac{\text{mol.sn}}{\text{lt}}\right)$$

bağıntıları elde edildi. 90°C'de elde edilen polimer örneklerinin molekül ağırlığı sayı ortalamaları viskozimetre yöntemi ile belirlendi. Bu değerlerin

etkinlik katsayısının fonksiyonu olan kuramsal değerler ile karşılaştırılmasından 90°C'de etkinlik katsayısı,  $f = 0.412 \approx 0.4$  olarak hesaplandı. Bu değer ortalama bir değer kabul edilerek hız sabitleri için,

$$\frac{k_t}{k_p^2} = 2.215 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{8240 \text{ cal}}{RT}\right) \left(\frac{\text{mol.sn}}{\text{lt}}\right)$$

bağıntısı bulundu.

"Dead-end" kuramından sonra ileri sürülen bazı yaklaşık hesap yöntemlerinin deneylerimize uygulanabilirliği tartışılarak "dead-end" yöntemi ile karşılaştırıldı. Jel olayını da içeren polimerizasyon reaksiyonları için önerilen hesap yöntemleri tartışıldı. Jel olayının görülebileceği blok polimerizasyonu reaksiyonlarında izlenmesi gereken yöntemler gösterildi.

## POLYMERIZATION KINETICS OF ETHYL METHACRYLATE

### SUMMARY

In the absence of the retardation of termination reaction, the radical initiated polymerization of vinyl monomers ceases a short of complete conversion. That phenomenon is termed as dead-end polymerization and appears either in a very low initiator concentration or the catalyst decomposes by side reactions which do not start polymer chains. In order to apply the dead-end theory to a given monomer initiator system, the thermal conversion values must also be negligible compared with the initiated values.

A complete theoretical treatment of the theory was first developed by Tobolsky for the case of styrene polymerization initiated with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). Following the proposed procedure in short, the rate of radical initiated vinyl polymerization, assuming a steady-state radical concentration is,

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

In this equation  $[M]$  and  $[I]$  represents the concentrations of the unreacted monomer and catalyst,  $f$  the catalyst efficiency, that is the fraction of radicals produced by the primary cleavage of catalyst that actually start polymer chains. The quantity  $k_d$  is the specific rate constant for the first order primary cleavage of catalyst,  $k_p$  is the specific rate of propagation,  $k_t = k_{tc} + k_{td}$  is the sum of specific rate constants of combination and disproportionation respectively.

In case of the azo catalyst the concentration varies with time according to the equation

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (2)$$

As the polymerization proceeds the monomer converts to a polymer of lesser specific volume. This results in an increase of the initial catalyst and monomer concentrations. At a fractional conversion  $x$ ,

$$x = ([M]_0 - [M]) / [M]_0 \quad (3)$$

the effective unreacted catalyst and monomer concentrations are,

$$[I] = \frac{[I]_0}{(1 - \alpha x)} e^{-k_d t} \quad (4)$$

$$[M] = \frac{[M]_0}{(1 - \alpha x)} \quad (1 - x) \quad (5)$$

where  $[M]_0$  and  $[I]_0$  are the initial monomer and catalyst concentrations and  $\alpha$  is the total volume shrinkage for the complete conversion of monomer to polymer. Substituting eq. (4) and (5) into eq. (1) and integrating in terms of the fractional conversion  $x$ , one obtains successively,

$$\ln \frac{y+a}{y-a} = \ln \frac{1+a}{1-a} + \frac{K}{a} (1 - e^{-k_d t/2}) \quad (6)$$

where

$$y = (1 - \alpha x)^{1/2} \quad K = \frac{2k_f [I]_0^{1/2}}{k_t^{1/2} k_d^{1/2}}$$

$$a = (1 - \alpha)^{1/2}$$

At  $t \rightarrow \infty$  the conversion reaches a limiting value  $x_\infty$

so that;

$$\ln \frac{y_\infty + a}{y_\infty - a} = \ln \frac{1+a}{1-a} + \frac{K}{a} \quad (7)$$

Equations (6) and (7) may be combined to give;

$$-\ln \left[ \ln \left( \frac{y+a}{y_\infty - a} \right) - \ln \left( \frac{y+a}{y-a} \right) \right] = -\ln \frac{K}{a} + \frac{k_d}{2} t \quad (8)$$

This equation may be used with experimentally determined conversion time data simultaneously to calculate the specific rate of initiator decomposition  $k_d$

and the kinetic constant  $f^{1/2} k_p / k_t^{1/2}$ . If the quantity  $k_p / k_t^{1/2}$  is known for the monomer, the initiator efficiency may be found. If  $k_d$  and  $f^{1/2} k_p / k_t^{1/2}$  for the system are known the course of conversion with time may be accurately predicted.

In this thesis the polymerization kinetics of the 2,2'-azobisisobutyronitrile-ethyl methacrylate system was investigated by means of the dead-end theory in order to find the kinetic parameters of the system. When compared with other methacrylates EMA was not so highly investigated monomer. First of all the determination of the reaction conditions which would not meet the gel effect was necessary. To satisfy this restriction experiments were held in benzene solution and at temperatures higher than 60°C. On the other hand the effect of thermal polymerization had to be determined so that thermal polymerization reactions were performed concurrent with the initiated polymerization reactions. All of the observed time-conversion data were corrected for the thermal results and the absolute conversion values of the initiated polymerization were obtained.

The whole time-conversion profile of thermal and initiated polymerizations at 60-110°C were obtained. Using the thermal data, the thermal activation energy of EMA was found as 23.1 Kcal. The initiated conversion-time data and limiting conversion values were used to determine the  $k_d$  and  $k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$  values at 60-110°C as outlined before. The Arrhenius equations which gives the temperature dependence of  $k_d$  and  $k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$  over a 60-110°C range were calculated as follows

$$k_d = 1.157 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-30.5 \text{ Kcal}}{RT}\right) \quad (\text{sn}^{-1})$$

$$k_p f^{1/2}/k_t^{1/2} = 40.97 \exp\left(\frac{-4094 \text{ cal}}{RT}\right) \quad \left(\frac{\text{lt}}{\text{mol}\cdot\text{sn}}\right)^{1/2}$$

$$k_t/fk_p^2 = 5.73 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{8217 \text{ cal}}{RT}\right) \quad \left(\frac{\text{mol}\cdot\text{sn}}{\text{lt}}\right)$$

In 90°C the molecular weight of the polymer samples were determined by viscometry. The theoretical molecular weight values were also calculated as a function of  $f$ . Comparing the theoretical and experimental values  $f = 0.412$  was found as a mean efficiency factor for 90°C.

In order to apply the dead-end theory to a chosen monomer-initiator system it is necessary to find the limiting conversion values in addition to the time-conversion data. In recent research conducted by Hill & O'Donnell, Ng & Chee and Stickler on polymerization kinetics new methods are proposed to find the  $k_d$  and  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  values without recourse to the measurement of the conversion at infinite time.

In this work these theories were discussed in short and the time-conversion data in hand applied to the Stickler's method where applicable. A comparison of dead-end and that newly proposed simplifying techniques were included.

Up to now, the vinly polymerization kinetics and controlling mechanisms on each step have been extensively studied. They may be put together in two main headings first, trying to find the controlling mechanisms of the reaction steps and second trying to derive empirical equations for the rate constants. On these subjects researches of North & Reed, Otsu & Ito & Imoto and Mahabadi & O'Driscoll were briefly summarized.

The most recent approach is to find a general mathematical concept capable of describing the observed rate phenomena. This concept must be independent of the type of monomer, solvent and initiator. O'Driscoll, Soh & Sundberg and Stickler et.al. developed different mathematical models for certain systems which were capable to fit the experimental data by means of some parameters. Having those models and the special parameters of a system in hand, one can predict the course of conversion and molecular weight of the same system in different conditions. A brief discussion of those mathematical models and their basis were included in order to encourage the foregoing work.

A great deal of research was examined on vinyl polymerization kinetics. Compared to the most recent investigations the dead-end theory was found to be capable of describing the rate and molecular weight data where applicable. In the investigation of new monomer-initiator systems dead-end polymerization method was a valuable tool to determine the decomposition rate constant of initiator and the rate

constants of monomer. The method was especially helpful for investigations of very fast initiators where it was not possible to obtain data easily from the initial rates of polymerizations.



## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Serbest radikal polimerizasyonu endüstrideki geniş uygulama olanakları nedeni ile önemli bir reaksiyon türüdür(1-4). Bu tür reaksiyonların kinetiği ve elde edilen polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Serbest radikal polimerizasyonun önemi, bu yöntemle çok çeşitli özellikler içeren yüksek molekül ağırlıklı polimer ve kopolimerlerin elde edilebilmesinden kaynaklanır. Diğer polimerizasyon yöntemleri ile kıyaslandığında, serbest radikal reaksiyonları ile yürütülen polimerizasyonların endüstriyel ölçülerde gerçekleştirilmesi ve denetlenmesi daha kolaydır.

Bu mekanizma ile polimerleşen monomerler başlıca vinil monomerleri olup, etilen ve butadien türevleri olarak incelenebilirler. Kinetik açıdan ele alındığında bu reaksiyonlar başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere başlıca üç aşama içeren zincir reaksiyonlarıdır.

İlk aşamada başlatıcının parçalanarak verdiği radikallere katılan monomer birimleri monomer radikallerini oluştururlar. Bunu izleyen büyüme aşamasında, monomer birimlerinin birer birer monomer radikaline katılmasıyla polimer radikalleri oluşur. İki aktif polimer radikalinin birleşerek aktifliğini yitirmiş polimer zincirlerinin oluşması ise sonlanma

İncelenmek istenen bir sistem için polimerizasyonun yürüyüşünün izlenebilmesi, ya da reaksiyon sürecinin herhangi bir noktasındaki hız, verim, molekül ağırlığı gibi niceliklerin önceden hesaplanabilmesi, yukarıda sözü geçen reaksiyon aşamalarının hız sabitlerinin bilinmesine bağlıdır.

Bu amaçla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (1-4). Polimerizasyon reaksiyonlarında başlıca ölçülebilen nicelikler polimerizasyon hızı ile polimerizasyon derecesidir. Sadece bu verilere dayanarak karmaşık bir zincir reaksiyonu olan radikal polimerizasyonlarındaki tüm aşamaların hız sabitlerinin bulunması olanaksızdır. Düşük dönüşme değerleri aralığında yürütülen deneylerde polimerizasyon hızı ve sonlanma hız sabitlerinin oranı hesaplanabilir. Tobolsky ve Baysal bu yöntem ile stiren ve metil metakrilat'ın polimerizasyon kinetiğini incelemişlerdir(5-6). Kararlı olmayan hal koşulları için geliştirilen ve reaksiyon hızlarının salt değerlerinin belirlenmesini amaçlayan dönen-dilim (rotating sector) yönteminin uygulanması ile hız sabitlerinin hesaplanması sağlanmıştır(4).

Tobolsky tarafından önerilen sonlanmış polimerizasyon, "dead-end" yöntemi ise kararlı hal koşullarında yapılan deneylere dayanarak, başlatıcının bozunma hız sabiti ile polimerizasyonun çoğalma ve sonlanma aşamalarının hız sabitlerinin beraberce hesaplanabilmesine olanak sağlar(7-9). "Dead-end" yöntemi ile dönüşme-zaman eğrileri bilinen reaksiyonlar için, hız sabitlerini hesaplama ya da, hız sabitleri bilinen reaksiyonların yürüyüşünü öngörme (bildirme) olasıdır.

Bu çalışmada, 2,2'-azobisizobütironitril-etil metakrilat sisteminin polimerizasyon kinetiği "dead-end" yöntemi ile incelendi. "Dead-end" yönteminin incelenen sisteme uygulanabilmesi için, polimerizasyonun düşük bir dönüşme değerinde durması, diğer bir deyişle reaksiyon süresince jel etkisinin görülmemesi ön koşuldu. Bu koşulu sağlamak amacı ile polimerizasyon reaksiyonları etil metakrilat'ın benzendeki çözeltisinde incelendi (çözeltilerde etil metakrilat: benzen oranı 2:3 alındı). Kinetik çalışmalar 60°C'nin üstündeki sıcaklıklarda yürütüldü. 60-110°C sıcaklık bölgesinde yapılan polimerizasyon deneylerinden bu sistemin hız sabitleri hesaplandı.

90°C'de elde edilen polimer örneklerinin viskozimetre yöntemi ile molekül ağırlığı sayı ortalamaları bulundu. Etkinlik katsayısı f'in bir fonksiyonu olarak hesaplanan teorik molekül ağırlığı sayı ortalaması değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılmasından 90°C'de 2,2'-azobisizobütironitril için etkinlik katsayısı belirlendi. Daha sonra bu, ortalama bir değer kabul edilerek hız sabitleri f'e bağlı olmaksızın hesaplandı.

"Dead"-end" kuramını seçilen bir başlatıcı monomer sistemine uygulayabilmek için, zaman-dönüşme değerlerine ek olarak sınır (limit) dönüşme değerinin de kesin olarak bilinmesi gerekmektedir. Hill ve O'Donnel, Ng ve Chee ve Stickler gibi araştırmacılar "dead-end" hesaplamalarında çeşitli yaklaşık hesap yöntemleri geliştirerek sınır dönüşme değerini hesaba katmamışlardır(10-12). Böylelikle daha kısa zaman

hesaplama olanağı sağlanmışır. Çalışmamızda elde edilen verilere bir kez de bu metodlar uygulanarak "dead-end" yöntemi ve bu yaklaşık yöntemler karşılaştırılmışır.

Bu alanda çalışan diğér araştırma grupları polimerizasyonun tüm reaksiyon aşamalarında geçerli olabilecek bir matematiksel model geliştirmeye çalıştılar. Bu amaçla kararlı hal koşullarında düşük dönüşme değerlerinde geçerli dönüşme-zaman bağıntısı geliştirilerek tüm reaksiyon sürecini kapsayabilecek bağıntılar elde edildi. Serbest hacim ve uzayan zincirlerin birbirine girmesi, "entanglement", kavramlarından yararlanılarak yazılan bu denklem dizilerindeki değişkenler, deneysel olarak bulunan dönüşme-zaman verileri yardımı ile belirlenerek, molekül ağırlığı sayı ortalaması ve molekül ağırlığı ağırlık ortalaması değerleri elde edildi. Böyle ideal bir model belirlendiğinde seçilen sistemle ilgili verilerin denklemlerde yerlerine konmaları ile, polimerizasyon hızı, dönüşme oranı ve molekül ağırlığı sayı ve ağırlık ortalamaları deney yapmaksızın hesaplanabilecekti. Bu yolda çalışanlar arasında O'Driscoll ve arkadaşları, Marten ve Hamielec, Soh ve Sundberg, Stickler ve arkadaşları sayılabilir(13-23). Yürütölen polimerizasyon deneylerinde jel olayı görölmediğinden "dead-end" kuramı sistemimizi açıklamakta yeterlidir. Ancak jel olayının ortaya çıktığı blok polimerizasyonu çalışmaları yapmak gerektiğinde bu hesaplardan faydalanılabilir.

## BÖLÖM II

### VİNİL RADİKAL POLİMERİZASYONU

Vinil monomerleri  $CH_2 = CXY$  yapı formülü ile tanımlanırlar. Bileşikteki doymamış karbon-karbon çift bağının kararsız yapısı nedeniyle, bu maddeler termal veya foto-kimyasal yollarla, iyonik ya da radikal üreten başlatıcılarla polimerleştirilebilirler. Vinil polimerizasyonunun başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarını içeren bir zincir reaksiyonu olduğu (1937) de Flory tarafından gösterilmiştir(1). Bu çalışmada incelediğimiz etil metakrilat (EMA) ve 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN), monomer ve başlatıcı sisteminin reaksiyonu da radikal mekanizma ile yürüyen bir vinil polimerizasyonu örneğidir.

#### II.1. VİNİL RADİKAL POLİMERİZASYONU MEKANİZMASI

Vinil radikal polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç temel aşamada incelenebilir(1-3).

**Başlama :**

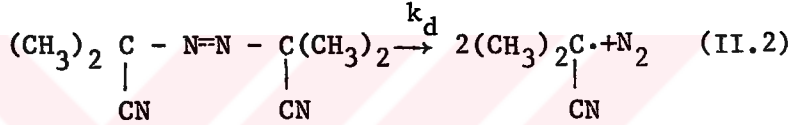
Zincir reaksiyonunu başlatacak serbest radikalın başlatıcı olarak kullanılan molekülden oluşmasını (decomposition), monomerin serbest radikale katılması reaksiyonu izler. Başlama (initiation) reaksiyonu ile ilk monomer radikali oluşmaktadır.

Başlatıcı olarak, organik peroksitler ve azo bileşikleri gibi ısı veya ışık etkisi ile kolayca

bozunarak çiftleşmemiş tek elektron içeren ve radikal denilen ürünler veren organik maddeler seçilirler. Başlatıcıyı I, bozunma hız sabitini  $k_d$  ve serbest radikali R· ile göstererek, serbest radikal oluşumu aşaması,

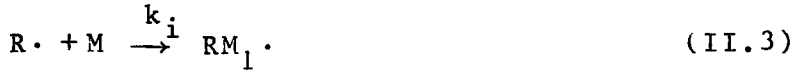


denklemini ile özetlenebilir. AIBN'den azo radikallerinin oluşması ise,

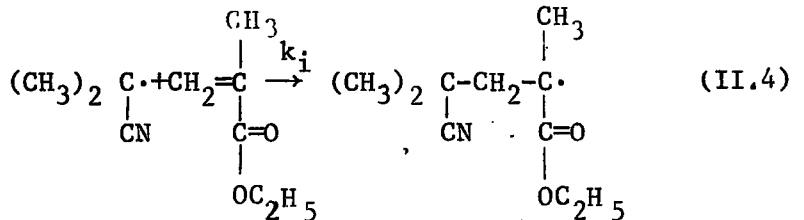


denklemine uyar.

Vinil monomerlerinin bulunduğu bir ortamda serbest radikallerin oluşturulması, zincir reaksiyonunun başlamasına yol açar. Radikaller monomer birimlerinin çift bağı ile reaksiyona girerek yeni monomer radikalleri oluştururlar. Başlama reaksiyonu hız sabitini  $k_i$ , monomeri M ve oluşan ilk monomer radikalini  $RM_1$  ile göstererek bu aşama,



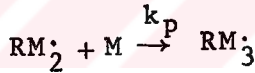
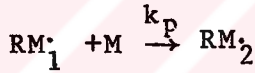
denklemini ile özetlenebilir. Sistemimizde oluşan azo radikallerinin etil metakrilat'a katılması ise,



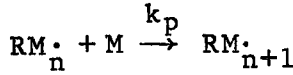
reaksiyonu uyarınca gerçekleşir.

Büyüme :

Başlama aşamasında oluşan monomer radikali ortamdaki monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Vinil radikal polimerizasyonunda oluşan aktif merkez, monomerlerin katılması sürecinde tek bir polimer molekülüne bağlı kalır. Böylece reaksiyonun hemen başlangıcında polimer molekülleri oluşur ve sistemde monomer ile yüksek molekül ağırlıklı polimer dışında ara ürün bulunmaz. Büyüme (çoğalma, propagation) reaksiyonunun hız sabitini  $k_p$  ile göstererek, büyüme reaksiyonlarını,

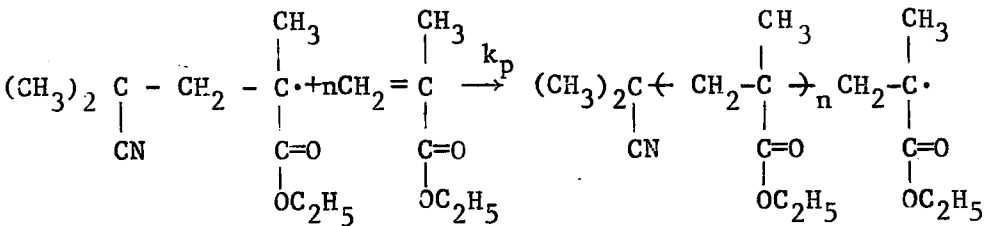


- - - - -



(II.5)

denklemler dizisi ile verebiliriz. Etil metakrilat, 2,2'-azobisisobütironitril sisteminde oluşan ilk monomer radikali ise,



(II.6)

uyarınca büyür. Büyüme reaksiyonu radikal içerdiği için hızlı bir reaksiyondur.

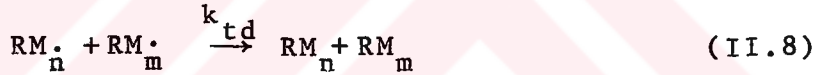
Sonlanma :

Büyümekte olan radikal zincirleri, birbirleri ile reaksiyona girerek aktif olmayan polimer molekülünü oluştururlar. Sonlanma (termination) aşaması iki şekilde gerçekleşebilir, bunlar, birleşme ile sonlanma (combination) ve orantısız sonlanmadır (disproportionation). Birleşme ile sonlanma hız sabiti  $k_{tc}$ , orantısız sonlanma hız sabiti ise  $k_{td}$  ile gösterilerek, sonlanma reaksiyonları;

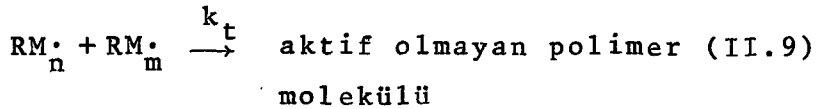
Birleşme ile sonlanma,



Orantısız sonlanma,



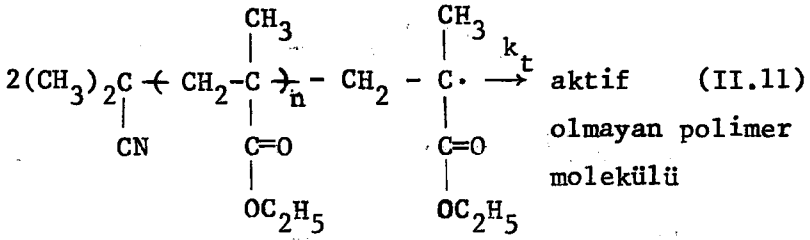
ile gösterilebilir. Sonlanma aşaması,



denklemleri ile topluca özetlenebilir. Burada

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (II.10)$$

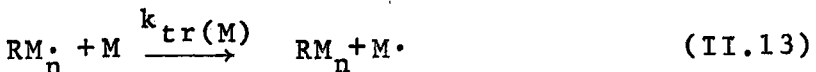
ile verilir. Büyümekte olan poli(etil metakrilat) radikalleri de benzer şekilde sonlanarak, aktif olmayan poli (etil metakrilat) zincirlerini oluştururlar.

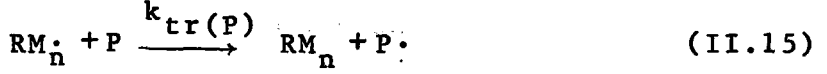
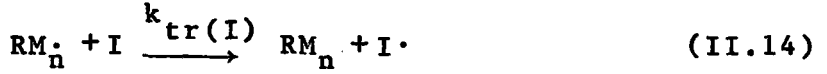


Vinil radikal polimerizasyonu reaksiyonunun hemen başında yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri oluşur. Reaksiyon süresinin uzatılması ile monomer birimleri uzun zincirlere katılmaya devam eder, verim artar. Molekül ağırlığı ise ilk anlarda oluşan uzun zincirlerle belirlendiğinden zamanla pek değişmez. Başlama, büyüme ve sonlanma aşamaları sürerken, zincirin uzamasına yol açmayan zincir transferi reaksiyonları da oluşabilir.

#### Zincir Transferi:

Birçok polimerizasyon sistemlerinde zincir radikalinin aktifliğinin, ortamda bulunan diğer moleküllere aktarılması olasıdır. Zincir transfer reaksiyonları denilen bu tür reaksiyonlar Flory tarafından saptanmıştır(1). Aktifliğin aktarıldığı molekül, monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya ortamda bulunan başka moleküller olabilir. Aşağıda verilen zincir transferi reaksiyonlarında, S,M,I,P sırasıyla çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini,  $k_{tr(S)}$ ,  $k_{tr(M)}$ ,  $k_{tr(I)}$ ,  $k_{tr(P)}$  sabitleri ise sırasıyla çözücü, monomer, başlatıcı ve polimere zincir transferi sabitlerini göstermektedir.





## II.2. VINİL RADİKAL POLİMERİZASYONU HIZI

Vinil polimerizasyonunda her bir aşamanın hız ifadesi, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları ve hız sabitleri cinsinden yazılabilir. Denklem (II.1)'de gösterilen reaksiyon hızı,

$$R_i = 2 f k_d [I] + R_{i(ter)} \quad (II.16)$$

formülü ile verilebilir. Burada her bir başlatıcıdan iki radikal oluştuğu için 2 katsayısı kullanılmıştır. Etkinlik katsayısı  $f$  ise, (II.1) reaksiyonu ile oluşan radikallerin zincir başlatmada etkin olan kesrini belirlemektedir.  $R_{i(ter)}$  termal başlama hızını göstermektedir.

Polimerizasyon sisteminde başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest radikallerin konsantrasyonu, reaksiyon süresince yükselir. Her çeşit radikal konsantrasyonunu

$$[C^*] = \Sigma [RM_n \cdot] \quad (II.17)$$

ile göstererek, sonlanma hızı  $R_t$ 'yi

$$R_t = (2k_{tc} + 2k_{td}) [C^*]^2 \quad (II.18)$$

denklemini verebiliriz.

Kararlı hal koşulları gözönüne alındığında,  $R_i = R_t$  olacağından

$$R_i = (2k_{tc} + 2k_{td}) [C^*]^2 \quad (II.19)$$

denklemini yazılabilir. Denklem (II.10)'u kullanarak

$$R_i = 2k_t [C^*]^2 \quad (II.20)$$

bağıntısı elde edilir. Polimerizasyon hızı  $R_p$  ise

$$- \frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p [C^*] [M] \quad (II.21)$$

denklemini ile verilir. Burada  $[M]$  ortamdaki monomer konsantrasyonunu göstermektedir. Bulunan (II.20) ve (II.21) bağıntıları yardımı ile,

$$R_p^2 = k_p^2 \frac{R_i}{2k_t} [M]^2 \quad (II.22)$$

elde edilir.  $R_i$  yerine de (II.16) ile verilen değeri kullanılarak,

$$R_p^2 = \frac{k_p^2}{2k_t} [M]^2 \left( 2fk_d [I] + \frac{k_p^2}{2k_t} [M]^2 R_{i(ter)} \right) \quad (II.23)$$

bağıntısı bulunur. Termal başlama hızı, katalizörden gelen hız yanında çok küçük olduğundan, polimerizasyon hızı için

$$R_p = \left( \frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} k_p [M] \quad (II.24)$$

ifadesi elde edilir. Böylelikle Schultz'un bulguları paralelinde polimerizasyon hızının başlatıcı konsantrasyonu kare kökü ve monomer konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu görülmektedir(1).

Katalizörle başlatılan polimerizasyonlarda ampirik yöntemlerle

$$R_n^2 = R^2 + R_-^2 \quad (II.25)$$

bağıntısı bulunmuştur. Burada,  $R_p(\text{ter})$  termal polimerizasyon hızını,  $R_p(\text{kat})$  başlatıcıdan gelen reaksiyon hızını,  $R_p(\text{göz})$  ise gözlenen toplam reaksiyon hızını göstermektedir.

### II.3. POLİMERİZASYON DERECEŚİ

Katalizörle başlatılan polimerizasyon reaksiyonları için herhangi bir anda oluşan polimerin  $\bar{P}_n$ , polimerizasyon derecesi sayı ortalaması,

$$\bar{P}_n = \frac{\text{Polimerizasyon hızı}}{\text{Zincir sonlarının oluşma hızı}} \quad (\text{II.26})$$

ile tanımlanabilir(5-6). Zincirlerin sonlanması için büyüyen radikalın aktifliğini yitirmesi gerekir. Zincir transferi reaksiyonlarında (II.12-15) tek bir radikal sonlanır. Sonlanma reaksiyonlarında ise (II.7 ve 8) büyümekte olan iki polimerik radikal kaybolur. Sonlanma orantısız sonlanma reaksiyonu ise, iki radikal zinciri sonlanırken, iki polimer molekülü oluşur. Bu görüşlerin ışığında (II.26) ifadesinin tersi yazılırsa,

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1/2(2k_{td}+2k_{tc})[C^*]^2+k_{td}[C^*]^2+k_{tr(M)}[C^*][M]+k_{tr(I)}[C^*][I]}{k_p[C^*][M]} + \frac{k_{tr(S)}[C^*][S]}{k_p[C^*][M]} \quad (\text{II.27})$$

denklemini elde edilir. Gerekli kısaltmalar yapıldıktan sonra, radikal konsantrasyonu için (II.21)'den

bulunan değeri yerine yazılarak yukarıdaki denklem,

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + \frac{AR_p}{[M]^2} \quad (\text{II.28})$$

şeklini alır. Burada,

$$A = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_p^2} \quad (\text{II.29})$$

$$C_M = \frac{k_{tr}(M)}{k_p} \quad (\text{II.30})$$

$$C_I = \frac{k_{tr}(I)}{k_p} \quad (\text{II.31})$$

$$C_S = \frac{k_{tr}(S)}{k_p} \quad (\text{II.32})$$

eşitlikleri kullanılmıştır. Polimerizasyon derecesi sayı ortalaması için elde edilen bu denklem ilk önce Mayo tarafından verilmiştir(5).

Blok polimerizasyonunda ve başlatıcıya zincir transferi olmadığı hallerde ( $C_I=0$ ,  $C_S=0$ ), (II.28). bağıntısı

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + \frac{AR_p}{[M]^2} \quad (\text{II.33})$$

şeklinde kısalır. Düşük dönüşme değerlerinde (%10 dolaylarında)  $1/\bar{P}_n$  'ye karşı  $R_p$  değerlerinin çizilmesi ile  $C_M$  ve A değerleri hesaplanabilir.

Bu çalışmada incelediğimiz etil metakrilat

monomerinin benzende AIBN ile başlatılan polimerizasyonu için, polimerizasyon derecesi (II.34) denklemi ile hesaplanabilir (AIBN katalizörü için  $C_I=0$ ).

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + \frac{AR_P}{[M]^2} \quad (II.34)$$

Polimerizasyon süresince herhangi bir andaki toplam polimerizasyon derecesi, oluşmuş tüm polimer miktarının ortamda bulunan zincir sayısına oranı olarak da tanımlanmıştır(7-9).

$$\bar{P}_n(\text{toplam}) = \frac{[M]_0 - [M]_t}{f[[I]_0 - [I]_t] + C_M[[M]_0 - [M]_t] + C_S[S]_0} \quad (II.35)$$

Burada kullanılan  $o$  ve  $t$  alt indisleri, başlangıç ve herhangi bir  $t$  zamanındaki konsantrasyon değerlerini simgeler.

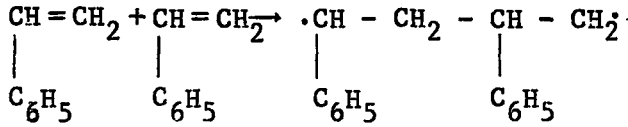
#### II.4. TERMAL POLİMERİZASYON

Bazı vinil monomerleri başlatıcı kullanılmaksızın sadece termal yoldan polimerleştirilebilirler. Etil metakrilat monomeri de bu özelliğe sahiptir.

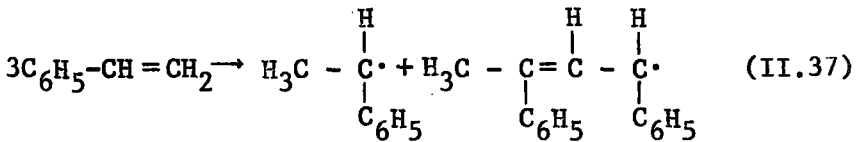
Monomerin içerebileceği eser miktardaki saf-sızlıklar termal polimerizasyon mekanizmasında etkin değişikliklere yol açabilir. Bu açıdan termal polimerizasyon mekanizmasının aydınlatılması, başlatıcılı polimerizasyondan daha güç ve daha az incelenmiş bir konudur.

Termal polimerizasyonu en fazla incelenmiş vinil monomeri stirendir. Flory çalışmalarında stirende

termal başlamanın,



denklemini uyarınca bir diradikal yapı üzerinden yürü-  
yebileceğini ileri sürmüştür(24). Daha sonra Zimm ve  
Bragg, Baysal ve Tobolsky'nin incelemeleri, bu tür  
çift aktif merkezli yapıların, uzun polimer zincir-  
leri yerine küçük halkalı yapıllı moleküller oluştu-  
rabileceğini göstermiştir(Zimm, Bragg(25), Baysal(26),  
Tobolsky(3,24,27,28). Stiren ve metil metakrilat'ta  
reaksiyonun başında diradikaller oluşsa bile, poli-  
merizasyon reaksiyonunun mono-radikaller üzerinden  
ilerleyebileceği gösterilmiştir. Mayo monoradikalle-  
rin



reaksiyonu ile oluşabileceğini ileri sürmüştür(3,29).

Termal polimerizasyon da aynen başlatıcılı  
polimerizasyon gibi, başlama büyüme ve sonlanma aş-  
malarını içerirse de hız, başlatıcılı polimerizasyo-  
na oranla çok düşüktür. Stiren, metil metakrilat ve  
etil metakrilat monomerleri için,  $R_p = k [M]^2$  denkle-  
mine uyan termal polimerizasyon hızları, örneğin  
70°C de sırası ile,  $4.70 \times 10^{-6}$  mol/lt-sn(28),  $5.9 \times$   
 $10^{-6}$  mol/lt-sn(28) ve yapılan çalışmada  $2.39 \times 10^{-6}$   
mol/lt-sn olarak

Katalizör kullanılan reaksiyonlarda genellikle termal polimerizasyon ihmal edilebilirse de kesin hesaplamalar gerektiğinde

$$R_p^2(\text{göz}) - R_p^2(\text{ter}) = R_p^2(\text{kat}) \quad (\text{II.25})$$

bağıntısından yararlanılmalıdır(1,3,11,30).

### II.5. HIZ SABİTLERİNİN SALT DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ

Radikal zincir polimerizasyonunun başlama, büyüme, sonlanma ve transfer olmak üzere dört aşama içerdiği önceki bölümlerde gösterilmiştir. Kinetik ölçmelerde birincisi monomerin polimere dönüşme hızı, diğeri ise elde edilen polimerin molekül ağırlığı olmak üzere iki nicelik belirlenebilir. Bu iki nicelik ile sözü edilen dört aşamanın hız sabitlerini belirleme olanağı yoktur. Başlatıcının  $k_d$  parçalanma reaksiyonu hız sabiti biliniyorsa, kararlı hâl koşullarındaki verilerden  $k_i$  hesaplanabilir. Öte yandan (II.28) denklemi yardımı ile  $k_t/k_p^2$  ve  $k_{tr(M)}/k_p$  oranları elde edilebilir.

Kararlı hal koşullarının kullanılması ile hız sabitlerinin belirlenmesi için geliştirilen yeni bir yöntem de "dead-end" yöntemidir. Tobolsky tarafından geliştirilen bu teknikte radikal mekanizma ile başlatılan herhangi bir vinil polimerizasyonunda, dönüşme-zaman değerlerini, limit dönüşme değeri ile beraberce kullanarak  $k_t/k_p^2$  ve  $k_d$  değerleri hesaplanabilir(7-9).

Kararlı-hal koşullarında yapılan deneyler hız sabitlerinin salt değerlerinin belirlenmesi için yeterli değildir. Bu kinetik parametrelerin herbirinin

salt değerlerini bulmak için kararlı olmayan-hal koşullarının kullanılması gereklidir. Bu koşulları kullanmakta geliştirilen bir teknik "dönen dilim yöntemi" olarak adlandırılmıştır. Bu yöntemle  $k_t/k_p$  oranı elde edilebilir(1-4).

Kararlı hal ölçmelerinden elde edilen  $k_t/k_p^2$  değeri ile dönen dilim yönteminden elde edilen  $k_t/k_p$  değeri yardımı ile  $k_t$  ve  $k_p$ 'nin salt değerleri hesaplanabilir.

#### II.5.1. Polimerizasyon Reaksiyonlarında Hız Sabitlerinin Döner Dilim Yöntemi ile Belirlenmesi

Şiddeti I olan bir ışıkla fotopolimerizasyon başlatılırsa, radikallerin ömürlerinin fonksiyonu olan bir zaman aralığında serbest radikal konsantrasyonu kararlı hal değerine kadar yükselecektir. Benzer şekilde ışık kesilince de radikal konsantrasyonu düşecektir. Kararlı halde polimerizasyon hızı ışık şiddetinin kare kökü ile orantılı olacaktır ( $R_p \propto \sqrt{I}$ ).

Eğer ışık çok yavaş bir şekilde açılır ve kapatılırsa aydınlık süreçlerin hemen başında kararlı hal konsantrasyonuna ulaşılır. Bu halde polimerizasyon hızı aydınlık süreç kesri ile orantılıdır. Eğer aydınlık ve karanlık süreçler eşitse  $R_p \propto I^{1/2}$  olur.

Diğer taraftan aydınlık ve karanlık süreçler çok kısa aralıklarla değişiyorsa, radikal konsantrasyonu bir aydınlık ve karanlık süreçte çok az değişebilir. Bu etki ışık şiddetinin belli bir oranda

süreçler eşitse  $R_p \propto (I/2)$  yazılabilir. Böylece (II.38) oranı elde edilir :

$$\frac{R_p \text{ (yüksek dönme hızı)}}{R_p \text{ (alçak dönme hızı)}} = \sqrt{2} \quad (\text{II.38})$$

Büyümekte olan bir polimer zincirinin ortalama yaşamı,

$$\tau_S = \frac{\text{Zincir radikalleri sayısı}}{\text{Birim zamanda kaybolan radikal sayısı}} \quad (\text{II.39})$$

ile tanımlanır. Pay ve paydadaki ifadeler yerine değerleri yazılarak,

$$\tau_S = \frac{[C^*]}{2 k_t [C^*]^2} = \frac{1}{2 k_t [C^*]} \quad (\text{II.40})$$

ifadesi elde edilir. Buradan da  $[C^*]$  yerine (II.21)'den değeri yazılarak,  $\tau_S$  için

$$\tau_S = \frac{k_p [M]}{2k_t R_p} \quad (\text{II.41})$$

bulunur. Görüldüğü gibi  $\tau_S$ ,  $[M]$  ve  $R_p$  bilinirse,  $k_p/k_t$  hesaplanabilir. Uygulamada aydınlık ve karanlık süreçler reaksiyon kabı ile ışık kaynağı arasında bir dilim döndürerek elde edildiğinden bu metod dönen dilim yöntemi olarak anılır(1-4)

### II.5.2. Polimerizasyon Reaksiyonlarında Hız Sabitlerinin "Dead-End" Yöntemi ile Belirlenmesi

Vinil monomerlerinin radikal başlatıcılı polimerizasyonunda yüksek dönüşmelerde, artan ortam viskozitesi ile uzun zincir radikallerinin

hareketliliğine bağlı olarak sonlanma hızında bir azalma gözlenir. Ortamdaki küçük monomerler ise hızla zincire katılmaya devam ederler. Böylelikle sonlanma hızındaki azalma toplam polimerizasyon hızında ve molekül ağırlığında artmaya yol açar. Bu olay jel olayı (Trommsdorf Norrish olayı) adını alır. Metil metakrilat gibi bazı monomerlerde ve özellikle blok polimerizasyonunda bu olay yüksek dönüşmelerde polimerizasyon kinetiği çalışmalarında zorlaştırıcı bir etkidir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışarak veya çözelti polimerizasyonu yaparak jel etkisinden kaçınılabılır. Bu etkinin görülmediği sistemlerde, bazı hallerde polimerizasyonun oldukça düşük bir dönüşme değerinde kaldığı gözlenebilir. İşte bu olay "dead-end" polimerizasyonu adını alır(7-9). Başlatıcının ilk aşamalarda tükendiği polimerizasyon sistemlerinde de "dead-end" olayını gözleyebiliriz, Metiletiketone peroksit-kobalt naftanat ve benzoil peroksit - dimetil anilin başlatıcı sistemlerinde de bu olay gözlenebilir. Bu ikili başlatıcı sistemlerinde, aktifleyicinin, peroksiti zincir başlatamayacak gruplara parçalayarak kısa zamanda tükenmesine yol açtığı sonucuna varılmıştır.

Radikal başlatıcılı vinil polimerizasyonunda hız ifadesi (II.24) denklemi ile verilmiştir

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \left( \frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (II.24)$$

Başlatıcı olarak AIBN kullanıldığında katalizörün bozunma hızı ise (II.42) bağıntısına uyar

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (II.42)$$

Eğer başlangıç konsantrasyonu  $[I]_0$  ise ve başlatıcı polimerizasyon başlangıcında ilave edilmişse, başlatıcı konsantrasyonunun zamanla değişimi

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (II.43)$$

bağıntısından bulunur. Bu değeri (II.24) de yerine koyarsak,

$$\frac{-d[M]}{[M]} = k_p \left( \frac{fk_d[I]_0}{k_t} \right)^{1/2} e^{-k_d t/2} dt \quad (II.44)$$

$$-\ln \frac{[M]}{[M]_0} = 2k_p \left( \frac{f[I]_0}{k_d k_t} \right)^{1/2} (1 - e^{-k_d t/2}) \quad (II.45)$$

denklemleri elde edilir.

Monomerin polimere dönüşme oranı (x)'i

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (II.46)$$

bağıntısı ile tanımlayabiliriz. Burada,  $[M]_0$  başlangıçtaki monomer konsantrasyonunu,  $[M]$  herhangi bir andaki monomer konsantrasyonunu gösterir. Yukarıda verilen (II.45) ve (II.46) denklemlerinden,

$$-\ln(1-x) = 2k_p \left( \frac{f[I]_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} (1 - e^{-k_d t/2}) \quad (II.47)$$

bağıntısı elde edilir.

Sonlanma hız sabitleri ile katalizörün bozunma hız sabitini, etkinlik faktörünü ve başlatıcı

konsantrasyonunu bir tek terim altında toplayarak,

$$K = 2k_p \left( \frac{f[I]_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} \quad (\text{II.48})$$

ile gösterelim. Bu tanım yardımı ile,

$$-\ln(1-x) = K (1 - e^{-k_d t/2}) \quad (\text{II.49})$$

elde edilir. Uzun reaksiyon süresi sonunda limit dönüşme değerine ulaşıldığında, X değeri  $X_\infty$ 'a eşit olduğundan

$$-\ln(1 - x_\infty) = K \quad (\text{II.50})$$

bulunur. Denklem (II.49) ve (II.50) yardımı ile de,

$$-\ln(1 - x_\infty) + \ln(1 - x) = K e^{-k_d t/2} \quad (\text{II.51})$$

$$\ln \frac{(1 - x)}{(1 - x_\infty)} = K e^{-k_d t/2} \quad (\text{II.52})$$

$$-\ln \left[ \ln \left( \frac{1 - x}{1 - x_\infty} \right) \right] = -\ln K + \frac{k_d t}{2} \quad (\text{II.53})$$

bağıntıları elde edilir. Buradan görüldüğü gibi zamanın fonksiyonu olarak dönüşme değerlerinin ve limit dönüşme değerinin belirlenmesi ile K ve  $k_d$  bulunabilir. Buradan da  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  elde edilir. Kinetik çalışmalarda bu değer olduğu gibi kullanılabilir. Ayrıca f biliniyorsa  $k_p/k_t^{1/2}$  ve  $k_p^2/k_t$  hesaplanabilir.

Polimerizasyon ilerledikçe monomer, özgül hacmi daha küçük olan polimere dönüştüğünden belirli bir hacimsel büzülme söz konusudur(8). Buna göre

monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında yeni değerler alacaklardır :

$$[M] = \frac{[M]_0}{(1-\alpha x)} (1-x) \quad (\text{II.54})$$

$$[I] = \frac{[I]_0}{(1-\alpha x)} e^{-k_d t} \quad (\text{II.55})$$

Burada  $\alpha$ , monomerin polimere dönüşmesindeki toplam hacimsel büzülme faktörüdür.

Bu yeni değerler (II.44) ile gösterilen hız ifadesine yerleştirilirse

$$\frac{dx}{(1-x)(1-\alpha x)^{1/2}} = \frac{k_p f^{1/2} k_d^{1/2}}{k_t^{1/2} (1-\alpha)} [I]_0^{1/2} e^{-k_d t/2} dt \quad (\text{II.56})$$

elde edilir. Bu ifadenin integralini alıp

$$y = (1 - \alpha x)^{1/2} \quad (\text{II.57})$$

$$a = (1 - \alpha)^{1/2} \quad (\text{II.58})$$

$$K = 2 k_p \left( \frac{f [I]_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} \quad (\text{II.59})$$

tanımları kullanılırsa,

$$\ln \frac{y+a}{y-a} = \ln \frac{1+a}{1-a} + \frac{K}{a} (1 - e^{-k_d t/2}) \quad (\text{II.60})$$

bağıntısı elde edilir. Limit zaman ve dönüşme değerlerinde (II.60) denklemi,

$$\ln \frac{y_\infty + a}{y_\infty - a} = \ln \frac{1+a}{1-a} + \frac{K}{a} \quad (\text{II.61})$$

ile ifade edilir. Her iki bağıntının (II.60 ve 61) beraberce kullanılması ile

$$-\ln \left[ \ln \left( \frac{y_{\infty} + a}{y_{\infty} - a} \right) - \ln \left( \frac{y + a}{y - a} \right) \right] = -\ln \frac{K}{a} + \frac{k_d}{2} t \quad (\text{II.62})$$

bağıntısına varılır. Bu bağıntı hacimsel büzülmenin hesaba katılması nedeni ile daha önce elde edilen (II.53) denkleminde göre bir düzeltme içermektedir.

Elde edilen (II.62) denkleminin sol tarafının zamana göre çizilmesi, eğimi  $k_d/2$ , düşey eksenini kesim noktası  $-\ln K/a$  olan bir doğru verecektir. Böylelikle  $k_d$  ve  $f^{1/2} k_p/k_t^{1/2}$  değerleri beraberce belirlenmiş olur. Bir polimerizasyon sistemi için  $f$  biliniyorsa  $k_p/k_t^{1/2}$ ,  $k_p/k_t^{1/2}$  biliniyorsa  $f$  elde edilir.

2,2'-Azobisisobütironitril için çeşitli sıcaklıklarda yapılan ölçmelerle elde edilen  $k_d$  değerlerinden, bozunma aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanabilir. Benzer şekilde, değişik sıcaklıklar için bulunan  $k_p/k_t^{1/2}$  değerlerinden, bu hız sabitleri oranına karşılık olan aktivasyon enerjisi

$$\left( \Delta E_{k_p} - \frac{\Delta E_{k_t}}{2} \right) \text{ ve frekans faktörü hesaplanabilir.}$$

Genellikle düşük yüzde dönüşme değerlerinde yürütülen kinetik çalışmalar yerine, "dead-end" yöntemi daha uzun zaman aralıklarında polimerizasyon yürüyüşünün izlendiği bir yöntemdir. İncelenmek istenen monomer için "dead-end" polimerizasyonunun görülebileceği koşullar kısa bir ön araştırma ile saptanabilir. Daha sonra, çeşitli zamanlarda yüzde dönüşme miktarları deneysel olarak belirlenerek,

polimerizasyon hız sabitleri hesaplanabilir.

## II.6. METAKRİLATLARDA REAKSİYON AŞAMALARI ÜZERİNE ÇEŞİTLİ İNCELEMELER

North ve Reed metil metakrilat'ın radikal polimerizasyonunun sonlanma aşaması üzerine çeşitli araştırmalar yürüttüler(31,32). Poli(metil metakrilat) örneklerinin benzen, etil asetat, metil metakrilat, etil asetat ile sükrozasetat izobutirat karışımları ve bütilftalat gibi çeşitli çözücülerdeki int rinsic viskozite ve  $(\sqrt{r^2})$  değerleri hesaplandı. Tüm çözücülerde bulunan  $(\sqrt{r^2})$  değerlerinin biribirine yakın oluşu çözücülerin çözme güçlerinin aynı olduğunu gösterdi.

Bir kez de metil metakrilat'ın aynı çözücülerde polimerizasyon kinetiği izlendi. Bulunan kinetik parametrelerin incelenmesi  $k_p$ 'nin çözelti viskozitesinden etkilenmediğini  $k_t$ 'nin ise viskozite ile ters orantılı olduğunu gösterdi.

Bu çözücülerin çözme güçleri eşit olduğundan  $k_t$ 'deki bu azalmanın çözücünün çözme gücü ile ilgili olmayıp doğrudan difüzyon olayı ile ilgili olduğu sonucuna varıldı. Monomerin viskozitesine eşit viskozite değerindeki çözücülerde de bu difüzyon olayının görülməsi, metil metakrilat polimerizasyonunun hem blok, hem de çözelti polimerizasyonunda, reaksiyonun başlangıcından itibaren difüzyon etkisinde olduğunu kanıtladı.

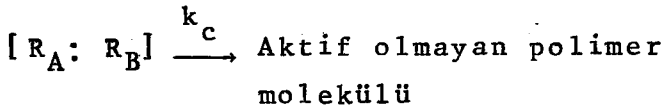
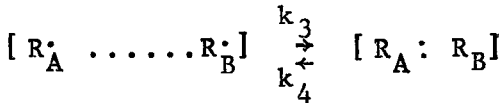
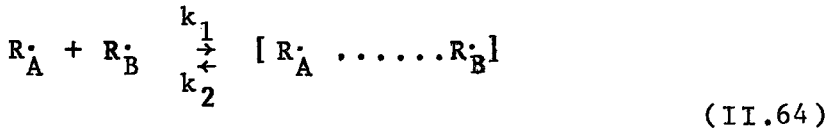
Ortamın viskozitesinin, oluşan polimer zincirlerinden kaynaklandığı durumlarda, sonlanma hız

sabitinin, ortam viskozitesi ve konsantrasyonuna bağlı olarak,

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \frac{\eta'_0}{\eta'} [1 + A'c + A''c^2 + \dots] \quad (\text{II.63})$$

bağıntısı ile değişeceği öne sürüldü. Burada,  $\eta'_0$  ve  $\eta'$  başlangıçta ve herhangi bir andaki ortam viskozitesini,  $c$ , polimer konsantrasyonunu göstermektedir.  $A'$  ve  $A''$  ise sisteme bağlı sabitlerdir.

North ve Reed daha sonra alkil metakrilatlar da difüzyon kontrollü olan orantısız sonlanma reaksiyonunun üç aşamalı bir işlem olduğunu ileri sürmüşlerdir(33,34). İlk aşama çözeltideki makroradikallerin ağırlık merkezlerinin "translational" difüzyonu ile zincir segmentlerinin değme durumuna gelmesidir. İkinci aşamada ise zincirler, radikal taşıyan uçlarının kimyasal reaksiyona girebileceği konumu alır ("segmental" difüzyon). Son aşamada da kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Bu sonlanma reaksiyonu



denklem takımı ile özetlenebilir. Burada,  $[R_A \cdot \dots R_B \cdot]$ , polimerik serbest radikal çiftini,  $[R_A : R_B]$ , aynı ra-

reaksiyona elverişli konum almış halini göstermektedir. Hızlı bir kimyasal reaksiyon için  $k_c \gg k_4$ 'tür. Tüm proses için gözlenen hız sabiti  $k_t$  ise, yavaş "translational" difüzyon için  $k_t = k_1$ , yavaş "segmental" difüzyon için  $k_t = k_3$ 'dür. ( $k_3 = k_3 K_{AB}$  ifadesi bulunur,  $K_{AB} [R_A \dots R_B]$  çiftinin oluşumu için denge sabitidir). Metil metakrilat'ın polimerizasyonunda etkin sonlanma aşamasının "segmental" difüzyon olduğu öne sürülmüştür.

Aynı yazarlar, önceki çalışma paralelinde, viskozitesi yüksek çözücülerde yürütülen polimerizasyon deneylerinde (metil-, n-butil-, izobutil-, nonil-, trimetilhekzil-metakrilat monomerleri ile)  $k_t/k_p$  oranının çözeltili akışkanlığının artması ile arttığını gözlemişlerdir. Sonlanma hız sabiti,  $k_t$ 'nin, çözeltili viskozitesine

$$k_t^{-1} = a + b\eta^m \quad (\text{II.65})$$

bağıntısı ile bağlı olduğu varsayılmıştır. Burada a, b ve m sisteme bağlı sabitleri,  $\eta$  ise ortamın viskozitesini belirtir,

Alkil grubunun büyüklüğünün etkisi üzerindeki incelemelerde ise, kısa alkil metakrilat'larda  $k_p$ 'nin sabit olduğu  $k_t$ 'nin ise alkil grubu büyüdükçe azaldığı gözlenmiştir.

Otsu, Ito ve Imoto çeşitli alkil metakrilat'lar ile düşük dönüşme yüzdelerinde yaptıkları incelemelerden, sonlanma reaksiyonlarında, alkil grubunun sterik etkisi ile, alkil grubu büyüdükçe  $k_p/k_t^{1/2}$  nin dolayısı ile polimerizasyon hızının arttığını göstermişlerdir(35). Öte yandan, alkil metakrilat'daki

alkil gurubunun büyümesi ile polimerizasyon karışımının viskozitesinin arttığı gözlenmiştir.

Alkil metakrilat'ların sonlanma hız sabitinin difüzyondan etkilendiği ve çözelti viskozitesi ile ters orantılı olduğu North ve arkadaşları tarafından ileri sürülmüştü(31-35). Ito ise olayın sayısal analizini yaparak, sonlanma aşamasında etkin mekanizmayı saptamaya çalışmıştır(36-38).

Bu çalışmada sonlanma reaksiyonunun "translational" difüzyon kontrollü olduğu varsayılarak, Smoluchowski'nin kolloidal reaksiyon kinetiği için türettiğine benzer bir yaklaşımla

$$k_t = 4\pi l D_1 N \times 10^{-3} \text{ lt/mol.sn} \quad (\text{II.66})$$

bağıntısı elde edilmiştir. Burada,  $D_1$ , polimer radikalinin difüzyon katsayısını,  $l$ , segment boyunu,  $N$ , Avogadro sayısını gösterir.

Aynı araştırmacılar bir kez de "segmental" difüzyon kontrolünün etkin olduğunu varsayarak Lewis çarpışma kuramından,

$$k_s = 6\pi l^2 u_s N \bar{k}^3 (3-\bar{k}) \times 10^{-3} \text{ lt/mol.sn} \quad (\text{II.67})$$

bağıntısını türetmişlerdir. Burada, yukarıdaki tanımlardan başka  $u_s$ , segment difüzyon hızını,  $\bar{k}$ , maksimum zincir boyunun  $2(\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}}$ 'ye oranını gösterir.

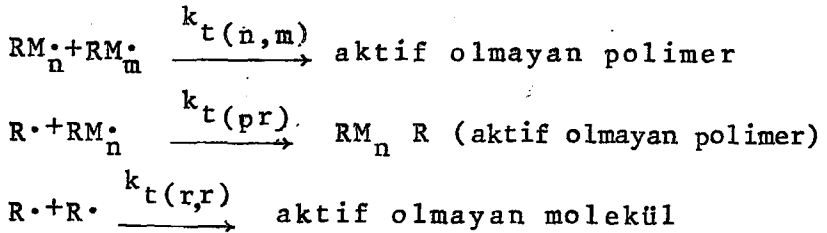
Mahabadi ve O'Driscoll stiren ve metil metakrilat monomerlerini 2,2'-azobisizobütironitril katalizörü ile 60, 70, 80°C sıcaklıklarda polimerleştirdiler(30). Bu reaksiyonlarda, başlatıcı konsantrasyo-

transfercisi (1-bütantiol) kullanarak sabit tutulmuştur. Deney sonuçları polimerizasyonun

$$R_p = K [M] [I]^{0,5} \quad (\text{II.68})$$

bağıntısına uymadığını göstermiştir. Ayrıca, başlatıcı konsantrasyonunun yüksek veya monomer konsantrasyonunun düşük olduğu hallerde de (II.68) bağıntısından sapma gözlenmiştir. Bu sapmalar birincil radikal sonlanması kavramının yanı sıra,  $k_t$ 'nin zincir boyundan ve polimer yumağı büyüklüğünden etkilenmesinin hesaba katılması ile açıklanmıştır.

Mahabadi ve O'Driscoll polimerizasyon mekanizmasını aşağıdaki denklem dizisi ile verdiler



Burada,  $RM_n\cdot$  ve  $RM_m\cdot$  ile gösterilen n ve m monomer birimli zincirlerin sonlanma hız sabiti  $k_t(n,m)$ ,  $RM_n\cdot$  ile gösterilen n birimli bir zincirin ilk oluşan radikal ile sonlanma hız sabiti  $k_t(pr)$  ve birincil radikallerin aralarında sonlanma hız sabiti  $k_t(r,r)$  ile gösterilmiştir. Bu mekanizmaya uyan çözüm ise

$$\ln \frac{R_p^2}{[I][M]^2} = \ln \left( \frac{2fk_d k_p^2}{\bar{k}_t} \right) - \frac{2k_{tpr}}{k_i k_p} \frac{R_p}{[M]^2} \quad (II.70)$$

bağıntısı ile verilir. Sonlanma hız sabitleri ortalama değeri  $\bar{k}_t$  ise, her bir polimer zinciri için ayrı bir sonlanma hız sabiti bulunduğunu varsayarak alınan ortalama bir değerdir.

$$\bar{k}_t = \frac{\sum_n \sum_m k_{t(n,m)} [RM_n \cdot] [RM_m \cdot]}{\sum_n \sum_m [RM_n \cdot] [RM_m \cdot]}$$

## II.7. HIZ SABİTLERİNİN BULUNMASINDA KOLAYLIK SAĞLAYAN YAKLAŞIMLAR

Tobolsky'nin "dead-end" kuramının uygulanmasında gerekli olan  $x_\infty$  limit değerinin belirlenmesi, birçok araştırmacı tarafından zorluk olarak yorumlanmış, bu koşulu ortadan kaldıran yeni bir yaklaşım aranmıştır. Bu konuda çalışanlar arasında, Hill ve O'Donnel, Ng ve Chee ve Stickler sayılabilir(10-12).

Hill ve O'Donnel tarafından "dead-end" polimerizasyonu kinetiği için aşağıda açıklanan yaklaşım önerilmiştir(10). Monomerin dönüşme hızının (II.45) denklemi ile belirlendiği Bölüm II'de gösterilmiştir

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{2k_p f^{\frac{1}{2}}}{k_t^{\frac{1}{2}} k_d^{\frac{1}{2}}} [I]_0^{\frac{1}{2}} (1 - e^{-k_d t/2}) \quad (II.45)$$

2,2'-Azobisisobütironitril'in bozunma hızı ise

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (II.43)$$

ile verilmişti. Bu bağıntıyı yaklaşık olarak

$$[I]^{1/2} = [I]_0^{1/2} \left(1 - \frac{k_d t}{2}\right) \quad (\text{II.72})$$

denklemleri ile gösterip, (II.24) bağıntısına yerleştirerek,

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left(\frac{f[I]_0}{k_d k_t}\right)^{1/2} \left(k_d t - \frac{k_d^2 t^2}{4}\right) \quad (\text{II.73})$$

$$\frac{\ln([M]_0 / [M])}{t} = k_p \left(\frac{f k_d [I]_0}{k_t}\right)^{1/2} - \frac{k_p k_d}{4} \left(\frac{f k_d [I]_0}{k_t}\right)^{1/2} t \quad (\text{II.74})$$

elde edilir. Yukarıdaki (II.74) bağıntısının sol tarafındaki ifadeyi zamana karşı çizerek,  $k_d$  ve  $k_p/k_t$  elde edilebilir.

Ng ve Chee'de benzer bir yaklaşımla (II.45) denklemini seriye açarak,

$$-\frac{\ln([M] / [M]_0)}{t} = k_p \left(\frac{f k_d [I]_0}{k_t}\right)^{1/2} \left[1 - \frac{1}{2!} \left(\frac{k_d}{k_t}\right) t + \frac{1}{3!} \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^2 t^2 + \dots\right] \quad (\text{II.75})$$

denklemini elde ettiler(11). Etkinlik faktörü, başlatıcı konsantrasyonu ve hız sabitlerini içeren terimi

$$v_0 = k_p \left(\frac{f k_d [I]_0}{k_t}\right)^{1/2} \quad (\text{II.76})$$

ile gösterip,  $k_d$ 'yi üstel olarak içeren terimleri

sonuca katkıları az olacağından ihmal ederek,

$$\frac{-\ln \left[ \frac{[M]}{[M]_0} \right]}{t} = v_0 - v_0 \left( \frac{k_d}{4} \right) t \quad (\text{II.77})$$

bağıntısını buldular. Türetilen (II.77) denklemi (II.74) bağıntısının benzeridir. Burada da sol taraftaki ifadenin zamana karşı çizilmesi ile  $k_d$  ve  $k_p/k_t^{1/2}$  elde edilebilir.

Stickler, polimerizasyon süresince hacim küçülmesini hesaba katarak, monomerin polimere dönüşme hızını

$$\frac{dx}{dt} = \dot{K} [I]_0^{1/2} \frac{1-x}{(1+\epsilon x)^{1/2}} \exp\left(\frac{-k_d t}{2}\right) \quad (\text{II.78})$$

denklemi ile ifade etmiştir(12). Burada, X, (II.46) ile verilmiş olan monomerin polimere dönüşme oranını,  $\epsilon$ , hacim küçülmesi faktörünü ( $\epsilon < 0$ ),  $\dot{K} = (2fk_d k_p^2/k_t)^{1/2}$  toplu hız sabitini gösterir. Verilen (II.78) denkleminin integre edilmesi ile

$$a \ln \frac{(a+b)(a-1)}{(a-b)(a+1)} - 2(b-1) = \frac{2\dot{K}[I]_0^{1/2}}{k_d} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-k_d t}{2}\right) \right] \quad (\text{II.79})$$

bulunur. Burada,

$$a = (1+\epsilon)^{1/2} \quad (\text{II.80})$$

$$b = (1+\epsilon x)^{1/2} \quad (\text{II.81})$$

kısaltmaları kullanılmıştır. (II.79) denkleminin sol tarafındaki karmaşık terimin en çok % 1 yanılğı ile  $-\ln(1-x)$ 'e eşit olacağı gösterilmiş,  $k_d t \leq 1$  koşulu

$$\frac{-\ln(1-x)}{[I]_0^{\frac{1}{2}} t} = \dot{K} - \frac{\dot{K} k_d t}{4} \quad (\text{II.82})$$

bağıntısı elde edilmiştir. Sol tarafın t'ye göre çizilmesinden  $\dot{K}$  ve  $k_d$  değerleri hesaplanabilir.

Yukarıda açıklandığı gibi "dead-end" kuramı için gerekli olan  $x_\infty$  değerlerinin belirlenmesi bu yaklaşımlarda gerekli değildir. Daha kısa zaman aralıklarında polimerizasyon deneyleri yaparak hız sabitleri bulunabilir.

Sayısal incelemeler, Stickler yaklaşımının  $k_d t \leq 1$  aralığında, O'Donnel ve Chee yaklaşımının ise katalizörün en az % 5, en çok % 13 bozunmasına karşı gelen aralıkta kullanılabileceğini göstermiştir. Bu ise uygulamaya büyük bir kısıtlama getirmiş olup, bu yöntemlere "dead-end" kuramından çok daha az bir uygulama alanı kalmıştır.

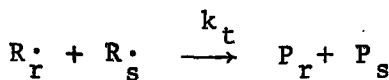
## II.8. YÜKSEK DÖNÜŞMELERDE POLİMERİZASYON KİNETİĞİ

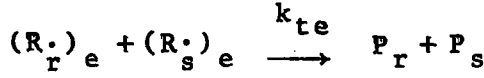
Vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda yüksek dönüşmelerde (II.24 ve 28) ile verilen kinetik bağıntılar uygulanamaz. Belli bir dönüşme değerinden sonra  $R_p = K[M][I]^{\frac{1}{2}}$  ile özetlenebilen hız bağıntısından sapma görülür. Bu sapma sonunda  $R_p$  polimerizasyon hızında bir artış gözlenir. Jel olayı olarak bilinen bu durum, ortamın artan viskozitesi yüzünden polimer zincir radikallerinin hareketliliğinin azalmasına bağlı olarak sonlanma hızının azalması ile açıklanabilir.

Cardenas ve O'Driscoll(13-17), Marten ve Hamielec(18), Sticker, Panke ve Hamielec(19), Soh ve

Sundberg(20,23) hem blok hem de çözelti polimerizasyonları sistemlerine uygulanabilecek, jel olayını da içeren ve tüm dönüşme bölgesini kapsayan bir model bulmaya çalışmışlardır(13-23).

Cardenas ve O'Driscoll ilk model bulma çalışmalarında transfer reaksiyonlarını dikkate almayarak, polimerizasyonu, başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç temel aşamada incelemişlerdir(13). Başlama ve büyüme aşamalarında jel olayına ulaşınca kadar reaksiyon küçük moleküller arasında yürür. Bu aşamalarda  $k_p$ 'nin değişmediği ileri sürülmüştür. Jel olayına erişildiğinde ise, uzun zincir radikallerinin hareketliliği, ortamın viskozitesinin artması nedeniyle oldukça azalacaktır. Makroradikallerin hareketliliğinin azalmasına "entanglement" denilir. Reaksiyon ilerleyerek ortamdaki polimer konsantrasyonu arttıkça "entanglement" olayının başlayabileceği kritik zincir uzunluğu da azalır. (Kritik zincir uzunluğu ve polimerin serbest hacim oranı birbirleriyle ters orantılıdır.) Zincir radikallerinin reaksiyon hızı, hareketlerinin kısıtlanmış olup olmamasına göre değişecektir. Böylece, fiziksel hareketleri kısıtlanmış ve birbirine girmiş (entangled) olanlar ile serbestçe hareket edebilen iki tür makro radikal topluluğunu birbirinden ayırmak gereklidir. Sonlanma basamağını da her iki topluluk için ayrı ayrı incelemek gereklidir. Bu incelemenin ışığı altında sonlanma basamağı,





denklemler dizisi ile gösterilmiştir(13). Burada,  $R_r \cdot$  ve  $R_s \cdot$ , r ve s sayıda monomer içeren makroradikalleri;  $(R_r \cdot)_e$  ve  $(R_s \cdot)_e$  birbirlerine girmiş "entangled" makroradikalleri;  $P_r$  ve  $P_s$  ise, r ve s sayıda birim içeren aktif olmayan polimerleri göstermektedir. Serbest makroradikallerin sonlanma hız sabiti  $k_t$ , serbest ve birbirine girmiş makroradikallerin aralarında sonlanma hız sabiti  $k_{tc}$  ve birbirlerine girmiş "entangled" makroradikallerin kendi aralarında sonlanma hız sabiti  $k_{te}$  ile gösterilmiştir.

Serbest ve birbirine girmiş makroradikallerin hız sabitlerinin oranının kareköküne  $\alpha$  diyerek ( $\alpha = (k_{te}/k_t)^{1/2}$ ), monomerin polimere dönüşme hızı için,

$$\frac{dx}{dt} = k_p (1-x) \left[ \frac{fk_d[I]}{k_t} \right]^{1/2} \left[ 1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \exp\left(-\frac{n_c}{v}\right) \right] \quad (II.85)$$

denklemini elde edilir(13). Burada,  $n_c$  kritik zincir uzunluğunu,  $v$  kısa radikallerden bir anda oluşabilecek zincir uzunluğunu gösterir.  $\alpha = 1$  özel halinde jel etkisi yoktur. Bu durumda (II.85) denklemi (II.24) denklemine dönüşür. Molekül ağırlığı için de bir dizi diferansiyel bağıntı elde edilmiştir. " $n_c$ " ve " $k_{te}$ " parametreleri model ile deneysel dönüşme - zaman değerleri arasındaki farkı en küçük kılacak (minimuma indirecek) biçimde seçilirler.

Hamielec tarafından türetilen matematiksel modelde, polimerizasyon süresince dönüşme oranının ve ayrıca molekül ağırlığının artması ile büyüme ve sonlanma hız sabitlerinde azalma olacağı ön görülür(18,19). Serbest hacim kuramına dayanan model üç sorunun çözümünü içerir;

- (i) Zincirler için "entanglement" olayının iki kez gözlemlendiği dönüşme değerinin belirlenmesi,
- (ii)  $k_t$  için sıcaklık, konsantrasyon ve molekül ağırlığına bağlı bir bağıntı geliştirilmesi,
- (iii)  $k_p$  için benzeri bir bağıntı geliştirilmesi.

Öncelikle jel etkisinin görülmediği ilk polimerizasyon aşaması için,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left[ \frac{2 f k_d [I]_0 \exp(-k_d t)}{1 + \epsilon x} \right]^{1/2} (1-x) \quad (\text{II.86})$$

bağıntısı türetilmiştir(19). Kritik dönüşme değerine ulaşınca kadar  $k_t$  ve  $k_p$  sabittir. Polimer zincirlerinin girişiminden etkilenmez. Bu aşamada  $k_t$  ve  $k_p$ ' nin değerlerine  $k_{t0}$  ve  $k_{p0}$  denilmiştir.

Reaksiyon ilerledikçe serbest hacim azalır. Kritik noktaya ulaşıldığında,

$$\bar{M}_w^{0.5} \exp(A/v_f) = K_3 \quad (\text{II.87})$$

bağıntısı gerçekleşir(19). Burada,  $K_3$  sistemin moleküler özelliklerine ve sıcaklığa bağlı bir değer, A ise matematiksel modelin bir parametresidir. Bu kritik noktada toplam molekül ağırlığı ağırlık ortala-

gösterilir. Polimerizasyon ilerledikçe düşük dönüşmelerde geçerli sonlanma hız sabiti  $k_{to}$ ,

$$k_t = k_{to} \left( \frac{\bar{M}_w(\text{kritik},1)}{\bar{M}_w} \right)^\alpha \exp \left[ -A \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_f(\text{kritik},1)} \right) \right] \quad (\text{II.88})$$

uyarınca değişir(18). Sonuçta serbest hacim  $v_f(\text{kritik},2)$  değerine ulaşır. Bu noktada  $k_p$  nin değeri düşük dönüşmelerde geçerli büyüme hız sabiti  $k_{po}$  'dan farklıdır. Büyüme hız sabiti  $k_p$  'nin değeri

$$k_p = k_{po} \exp \left[ -B \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_f(\text{kritik},2)} \right) \right] \quad (\text{II.89})$$

bağıntısıyla tanımlanır(18). Tüm dönüşme-zaman sürecini kapsayan eşitlik ise  $k_t$  ve  $k_p$  değerlerinin (II.86)'da yerine konulması ile bulunur(18):

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{k_{po}}{k_{to}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_w(\text{kritik},1)} \right)^{\alpha/2} \left[ \frac{k_d[I]_0}{(1-\epsilon x)} \right]^{\frac{1}{2}} (1-x) \exp \left( -\frac{k_d t}{2} \right) X \quad (\text{II.90})$$

$$X \exp \left[ -B \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_f(\text{kritik},2)} \right) \right] \exp \left[ \frac{A}{2} \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_f(\text{kritik},1)} \right) \right]$$

Polimerizasyon süresince, kritik noktadan önceki aşama, kritik noktadan sonra jel olayını içeren aşama ve limit dönüşme değerine ulaşılması, çeşitli  $\alpha$ , A ve B değerleri ile tanımlanmıştır.  $\alpha \neq 0$ ,  $A=0$ ,  $B=0$  özel hali, jel olayının görülmediği (II.86) ile gösterilen ilk reaksiyon aşamasını tanımlar. Her bir aşamadaki sabitler, deneysel verilerden faydalanılarak

matematiksel yöntemlerle belirlenirler.

Soh ve Sundberg vinil polimerizasyonunun farklı kinetik davranışlar gösteren dört ayrı aşamada gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir (Şekil 1) (20-23) Bu araştırmacılar, zincirlerin hareketliliğini ve zincir uzunluğuna bağımlı bulunan sonlanma reaksiyonunu açıklamak için, serbest hacim kuramı ile zincirleri birbirine girmesini belirten "entanglement" kavramlarını birlikte kullanmışlardır. Reaksiyon aşamaları aşağıda verilmiştir.

1. Polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcında düşük dönüme deneylerindeki kinetik verilerden bulunan  $(k_p, /k_t^{1/2})$  hız sabitleri (bu çalışmada  $k_{po}/k_{to}^{1/2}$  ile gösterilmiş) hız ve molekül ağırlığının belirlemesinde yeterlidir.

2. Reaksiyonun ilerlemesi ile önce

$$\bar{M}_w \Big|_{v_f=v_{fxc}} < M_o x_c \Big|_{v_f=v_{fxc}} \quad (II.91)$$

bağıntısının geçerli olduğu yarı-jel olayı görülür Bu bağıntıda,  $v_f$  sistemin serbest hacim değerini,  $v_{fxc}$  jel etkisinin başladığı kritik noktadaki serbest hacim değerini,  $\bar{M}_w \Big|_{v_f=v_{fxc}}$  kritik noktadaki molekül ağırlığı ağırlık ortalamasını,  $M_o$  birim molekül ağırlığını,  $x_c$  zincir uzunluğunu,  $M_o x_c \Big|_{v_f=v_{fxc}}$  ise serbest hacim  $v_{fxc}$  değerini alıncaya kadar  $v_{fxc}$  uzamakta olan zincirlerin ağırlığını, göstermektedir. Bu yarı jel bölgesinde  $k_t$ ,

$$k_t = k_{tvf} = k_{to} \exp(1/v_{fxc} - 1/v_f) \quad (II.9)$$

bağıntısı ile değişen değerler alır. Jel etkisinin başlaması,

$$\bar{M}_w \Big|_{v_f=v_{fxc}} \geq M_o x_c \Big|_{v_f=v_{fxc}} \quad (\text{II.93})$$

bağıntısının gerçekleşmesi ile gözlenir. Sonlanma hız sabiti de kritik noktadan başlayarak,

$$k_{tvf} = k_{tvf}^* \exp \left( \frac{1}{v_{fxc}} - \frac{1}{v_f} \right) \quad (\text{II.94})$$

bağıntısına uygun değerler alır. Buradaki  $k_{tvf}^*$  ve  $v_{fxc}$  sabitleri deneysel veriler yardımı ile belirlenirler.

3. Bu aşamada sonlanma hız sabitinin değeri oldukça sabit kalır veya daha yavaş küçülür. Molekül ağırlığındaki ( $\bar{M}_w$ ) artış ise durur, hatta hafif bir düşme gözlenir. Sonlanma hız sabiti difüzyona bağımlı  $(k_t)_{tr}$  ve büyüme basamağına bağımlı  $(k_t)_p$  olmak üzere iki sabitin toplamı,

$$k_t = (k_t)_{tr} + (k_t)_p \quad (\text{II.95})$$

olarak tanımlanabilir. Üçüncü aşamanın başlaması  $(k_t)_{tr} \gg (k_t)_p$  den  $(k_t)_{tr} \ll (k_t)_p$  ye dönülmesi ile belirlenir.

4. Aşama limit dönüşmeye ulaşma bölgesidir. Bu dönemde  $k_p$  hariç tüm değerler önceki bölgelerde olduğu gibi hesaplanır.  $k_p$  ise

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{po}} + \frac{1}{k_{pvf}} \quad (\text{II.96})$$

bağıntısı ile belirlenir. Burada  $k_{pvf}$  monömerlerin difüzyonuna bağlı bir sabittir. Tüm dönüşme aralığında  $k_p$ 'nin difüzyon ile denetlendiği kabul

edilebilirse de, bu etki yalnızca son aşamada önemli bir değere ulaşır. Limit dönüşmeye ulaşılması ile reaksiyon durur.

Yukarıda özetlediğimiz yöntemde vinil mono - merleri için deneysel olarak belirlenen dönüşme-zaman eğrileri kullanılarak her aşamaya ait parametreler saptanmış ve buna bağlı molekül ağırlığı sayı ve ağırlık ortalamalarının bulunmasına çalışılmıştır.

## BÖLÜM III

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### III.1. KULLANILAN MADDELER

##### III.1.1. Etil Metakrilat

Rohm & Haas Co. ürünü olan monomer önleyicisini (100 ppm hidrokinon) uzaklaştırmak için ayırma hunisinde önce iki defa % 10'luk NaOH çözeltisi ile daha sonra su ile çalkalanarak temizlendi. Bir gece susuz  $\text{CaSO}_4$  üzerinden kurutuldu. Vakumda damıtıldı orta fraksiyon alındı (2 mmHg,  $15^\circ\text{C}$ ). Buz dolabında tutuldu.

##### III.1.2. 2,2'-Azobisisobütironitril

K&K Laboratories ürünü olan katalizör, metanolden iki kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Ergime noktası  $101.5^\circ\text{C}$  olan başlatıcı buzdolabında tutuldu.

##### III.1.3. Benzen

Piyasadan Merck ürünü olarak satın alındı. Fraksiyonlu kolonda damıtıldı. Kolon, içinde kurutucu ve  $\text{CO}_2$  tutucu olarak  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{CaO}$  bulunan bir cam boru ile havaya açık tutuldu.  $80^\circ\text{C}$ 'de geçen ürün saf benzen olarak alındı.

##### III.1.4. Metanol

Piyasadan çeşitli firmaların ürünleri alındı. Kaynama noktası  $64^\circ\text{C}$  dolaylarında olanlar ayrıca saflaştırmaksızın kullanıldı.

### III.1.5. Metiletil Keton

Çeşitli kaynaklardan sağlanan ürünler fraksiyonlu kolonda damıtıldı. 79°C da geçen ürün kullanıldı.

### III.2. KULLANILAN ALETLER

#### III.2.1. Yüksek Vakum Sistemi

Kinetik çalışmalarda reaksiyon karışımının havasını boşaltmak için yüksek vakum sistemi kullanıldı. Bu sistemde vakum  $10^{-4}$  mmHg'ya kadar indirilmiştir. Sistemin tamamı (pyrex) camından yapılmıştır (Şekil 2). Bu sistemi oluşturan birimler aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir.

##### III.2.1.1. Vakum Pompası

Edwards High Vacuum Ltd. yapımı, EDM2 model.  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg kapasitededir. Kavuçuk vakum hortumu ile cam borular sistemine bağlanmıştır.

##### III.2.1.2. Yağ Buharlı Difüzyon Pompası

Edwards E01 model  $0,5 - 5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg arasında çalışan iki kademeli bir pompadır. Gövdesi paslanmaz çelik, nikel plakalı ve iç kısmı piriçtendir. Sıvı kapasitesi 11 ml'dir. Kendi içindeki 175 Watt'lık bir ısıtıcı ile ısınmakta, buharlar su sistemi ile soğutulmaktadır.

##### III.2.1.3. Cam Borular Sistemi

Yaklaşık 5 cm çapında ve 100 cm uzunluğunda bir anaboru (manifold) üzerine yüksek vakum muslukları takılıdır. Vakum muslukları H.V Springham modeli olup Orme Scientific Co'dan alınmıştır. Şekil 2'de görüldüğü gibi bu sistem yağ buharlı difüzyon

pompası ve vakum pompasına bağılı olarak çalışmaktadır. Vakum muslukları ile pompa arasında içleri sıvı azot dolu "dewar" kapları ile soğutulan tuzaklar yerleştirilmiştir. Böylece, reaksiyon tüpü içindeki havanın boşaltılması sırasında, çok az da olsa, kaçabilecek buharların tuzaklarda dondurularak vakum pompasına gitmesi önlenmiştir.

#### III.2.1.4. Tesla Vakum Kontrol Aleti

Oluşturduğu elektrik arkı ile sistemdeki vakum kaçaklarının saptanmasında kullanılır.  $10^{-4}$  mm Hg'da, önce gözlenen mor ışınların yayınlanması keşilir. Cam borulardaki delikler elektriksel boşalma nedeni ile saptanır.

Ayrıca yüksek vakum muslukları her deneyden önce Edwards High Vacuum Ltd. ürünü vakum yağı ile yağlandı. Yüksek vakum sisteminde havası boşaltılan tüpler, oksijen LPG hamlacı ile kapatılarak alındı.

#### III.2.2. Sabit Sıcaklık Banyoları

Polimerizasyon kinetiği çalışmalarında ve viskozite ölçümlerinde gereken sabit sıcaklık ortamı çeşitli banyolarda sağlanmıştır.  $60-110^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarda yapılan polimerizasyon deneylerinde yağ banyosu, viskozite deneylerinde ise su banyosu kullanılmıştır. Banyolardaki sıcaklığın denetlenmesi ısıtıcıya bağılı bir röle-kontakt termometre sistemi ile sağlanmıştır. Yağ banyolarında sıcaklık  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ , su banyosunda ise  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$  duyarlılıkla denetlendi.

#### III.2.3. Vakum Kurutma Dolabı

Çalışmada elde edilen polimerleri belirli sıcaklıklarda vakumda kurutmak amacıyla, Dedeoğlu

yapımı bir vakum kurutma dolabı kullanılmıştır. Üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir monometre vardır. Kurutma dolabında basıncı 1 mm Hg'ya kadar düşürmek amacıyla Duo-Seal yapımı bir vakum pompası kullanılmıştır.

#### III.2.4. Viskozimetre

Polimerin molekül ağırlıklarını saptamak için viskozimetre yöntemi kullanıldı. Bu çalışmada tüm boyu 340 mm., kılcal boru boyu 116 mm., kılcal boru çapı 0,48 mm., işaretler arası hacmi 3,4 ml, çalışılabilir sıvı hacmi 15-50 ml olan bir Ubbelohde viskozimetresinden yararlanıldı. Bu viskozimetre ile 30°C de aseton, benzen ve suyun akış süreleri 91,5, 153.2 ve 194.8 saniye olarak saptandı.

#### III.3. POLİMERİZASYON DENEYLERİNİN YAPILIŞI

1-2 cm çapında 12-15 cm boyunda (pyrex) polimerizasyon tüplerine, önceden hesaplanan miktarlarda başlatıcı (AIBN), monomer (EMA) ve çözücü (benzen) tartılarak konuldu. Oksijenin uzaklaştırılması için bu tüpler yüksek vakum sistemine rodajlı borular ile bağlandı. Reaksiyon karışımı sıvı azot ile dondurularak üç kez oksijenden arıtıldı. Bu arada, bir vakum ölçer yardımı ile sistemin basıncının en az  $5 \times 10^{-3}$  mmHg'da tutulması sağlandı. Polimerizasyon tüpleri hamlaç ile kesilerek vakum sisteminden kapatılarak ayrıldı. Havası boşaltılan tüplerdeki karışım sabit sıcaklıktaki yağ banyosunda belirli sürelerde polimerleştirildi. Reaksiyon süresi sonunda tüpler sıvı azot dolu "dewar" kabına alınarak reaksiyon durduruldu. Tüpler kesilerek açıldı, içerisindeki karışım

benzende çözülerek hacminin (10) katı metanolde çöktürüldü. Vakumlu kurutma dolabında 45-50°C'de bir gece kurutuldu ve tartıldı. Camsı bir halde katılaşmış bulunan örnekler, asetonda tekrar çözüldü. Su / metanol (hacimca 1:1) karışımında tekrar çöktürülerek aynı koşullarda kurutuldu(39). Elde edilen toz halindeki polimer örnekleri tartıldı. Polimerizasyon verimi hesaplandı. Polimerizasyon süresinin değiştirilmesi ile düşük ve yüksek dönüşmelerde polimerler elde edildi.

### III.3.1. Dönüşme Hesabı

Monomerin polimere dönüşme oranı (II.46) ifadesi ile verilmiştir.

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (\text{II.46})$$

Burada  $[M]_0$  ve  $[M]$  monomerin başlangıç ve herhangi bir andaki konsantrasyon değerleridir ve mol/lt cinsinden yazılmalıdır. Pay ve paydanın boyut analizini yaparsak (III.1) bağıntısı elde edilir.

$$x = \frac{[M]_0 \text{ mol/lt} - [M] \text{ mol/lt}}{[M]_0 \text{ mol/lt}} = \frac{[M]_0 \text{ mol} - [M] \text{ mol}}{[M]_0 \text{ mol}} \quad (\text{III.1})$$

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

Buradan

$$x = \frac{[M]_0 \text{ mol} X m_0 \text{ gr/mol} - [M] \text{ mol} X m_0 \text{ gr/mol}}{[M]_0 \text{ mol} X m_0 \text{ gr/mol}} \quad (\text{III.2})$$

$[M]_0 X m_0$  (gr) : Başlangıçtaki monomer (gram)

$[M] X m_0$  (gr) : 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 (gr), başlangıçta reaksiyona konulan monomerin ağırlığına (gr) oranı olarak belirtebiliriz.

$$x = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı(gr)}}{\text{Başlangıçta alınan monomer ağırlığı(gr)}} \quad (\text{III.3})$$

Buradan yüzde - dönüşme hesaplanabilir.

### III.3.2. Polimerizasyon Hızı ( $R_p$ ) Hesabı

Polimerizasyon hızı,

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} \quad (\text{II.21})$$

bağıntısı ile verilir. Dönüşme yüzdesinin düşük olduğu polimerizasyonlarda (II.21) bağıntısı

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = \frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{[M]_0 \cdot x}{t} \quad (\text{III.4})$$

denklemini ile verilebilir. Bu ifadeden x'i çekersek

$$x = \frac{R_p}{[M]_0} \cdot t \quad (\text{III.5})$$

denklemini elde edilir. Bu bağıntıdan, dönüşme oranı (x) değerinin zamana karşı çizilmesi ile başlangıç noktasından geçen ve eğimi  $\frac{R_p}{[M]_0}$  olan bir doğru elde edileceği görülür.

### III.4. MOLEKÜL AĞIRLIĞI BELİRLENMESİ

Örneklerin molekül ağırlıkları viskozimetrik yöntemle tayin edildi. Bu amaçla polimerlerin metil ketonda hazırlanan seyreltik çözeltilerinin (0.5 gr polimer/100 ml MEK) viskozimetredeki akış

süreleri belirlendi. Viskozimetre içinde yapılan seyreltme ile çeşitli konsantrasyonlardaki akış süreleri ölçüldü. Spesifik viskozite değerleri,

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (\text{III.6})$$

formülünden hesaplandı. Burada  $t$ , polimer çözeltisinin akış süresini  $t_0$  ise çözücü akış süresini göstermektedir.  $\eta_{sp}$  değerlerini konsantrasyona ( $c$ (gr/100 cc)) bölmekle bulunan  $\eta_{sp}/c$  değerleri konsantrasyona karşı çizildi,  $c=0$  daki limit değer  $[\eta]$  bulundu. ( $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$ ). MEK'da çözülmüş  $35^\circ\text{C}$ 'da poli(etil metakrilat) için verilen (III.7) bağıntısı yardımı ile molekül ağırlığı sayı ortalaması hesaplandı(48).

$$[\eta] = 3.46 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.81} \quad (\text{III.7})$$

## BÖLÜM IV

### DENEY SONUÇLARI

Tobolsky tarafından ileri sürülen "dead-end" kuramı ilk kez stirenin azo bileşikleri ile başlatılan kütle polimerizasyonuna uygulanmıştı(7-9). Daha sonra çeşitli araştırmacılar bu kuramı 2,2'-azobisisobütironitril ile başlatılan izopren (40), metil metakrilat(41), n-lauril metakrilat(42) monomerlerinin ve butadien-akrilonitril monomer çiftinin(43) polimerizasyonuna uyguladılar. Tersiyerbütül hidroperoksit ile başlatılan stiren polimerizasyonu(44) ve benzoil peroksit-dimetil anilin sistemi ile başlatılan metil metakrilat(45) ve stiren(46)polimerizasyonu da "dead-end" kuramı yöntemleri ile incelenmişlerdir.

Bu tezde, önce bu kuramın etil metakrilat (EMA) monomerinin polimerizasyonuna uygulanıp uygulanamayacağı incelendi. Etil metakrilat'ın polimerizasyon kinetiği çok az incelenmiştir. Poli(etil metakrilat)'ın son yıllarda daha geniş uygulama alanı bulduğu, ayrıca zincir konformasyon yapısının bazı ilginç davranışlar gösterdiği belirtilmektedir. Bu çalışmada başlatıcı olarak yan reaksiyonları olmayan, zincir transferi göstermeyen( $C_T=0$ )ve parçalanma kinetiği ayrıntılı olarak bilinen 2,2'-azobisisobütironitril katalizörü seçildi. Hızlı polimerizasyona uğrayan EMA "dead-end" kuramı yardımı ile incelenemez. Ancak EMA/Benzen oranı 40/60 olan çözelti polimerizasyonu sisteminin "dead-end" yöntemi ile incelenebileceği

bulundu. Bu koşullarda %100 dönüşmeye erişilmeden sınırlı bir dönüşme elde etme olanağı bulunuyordu.

Polimerizasyon deneylerinde başlatıcı konsantrasyonu  $[I]_0 = 5.5 \times 10^{-3}$  mol/lt dolaylarında tutuldu. Polimerizasyon sıcaklıkları 60-110°C aralığında değiştirildi. Kinetik çalışmalarda gravimetrik yöntem izlendi.

Seçtiğimiz monomer için literatürde termal verilere rastlanmadığından, termal polimerizasyon için de bir dizi deney yapıldı.

#### IV.1. TERMAL POLİMERİZASYON SONUÇLARI

Etil metakrilat-benzen çözeltileri, (EMA/Benzen = 40/60) 60-110°C sıcaklıklarda başlatıcı kullanılmaksızın polimerleştirildi. Deneysel sonuçlar Tablo I'de, dönüşme-zaman grafikleri ise Şekil 3-5'de verilmektedir. Termal polimerizasyon hızları hesaplanarak Tablo II'de toplanmıştır. Termal polimerizasyon hızlarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Termal polimerizasyon aktivasyon enerjisi,  $\ln(R_p/[M]_0)^2$  değerlerinin 1/T'ye karşı çizilmesi ile Şekil 6'dan 23.1 Kcal olarak bulunmuştur.

#### IV.2. "DEAD-END" POLİMERİZASYONU SONUÇLARI

Etil metakrilat'ın benzendeki çözeltilerinde 2,2'- azobisisobütironitril ile başlatılan polimerizasyonu için, 60-110 °C sıcaklıklarında yapılan deneylerin dönüşme-zaman değerleri Tablo III'de verilmektedir. Bu tabloda verilen dönüşme değerleri, termal polimerizasyon ile başlatıcıdan kaynaklanan dönüşme miktarını birarada göstermektedir.

"Dead-End" kuramının uygulanabilmesi için termal polimerizasyonun katkısının çıkartılması gerek - mektedir. Bu amaçla

$$R_p(\text{kat}) = (R_p^2(\text{göz}) - R_p^2(\text{ter}))^{1/2} \quad (11.26)$$

bağıntısından yararlanılmıştır.  $R_p$  için

$$R_p = \frac{[M]_0 x}{t} \quad (III.4)$$

eşitliği ile verilen değerini (II.26) bağıntısında yerine koyarak,

$$\frac{[M]_0 x_{\text{kat}}}{t} = \left( \frac{[M]_0^2 x_{\text{göz}}^2}{t^2} - \frac{[M]_0^2 x_{\text{ter}}^2}{t^2} \right)^{1/2} \quad (IV.1)$$

katalizörden gelen dönüşme değeri

$$x_{\text{kat}} = (x_{\text{göz}}^2 - x_{\text{ter}}^2)^{1/2} \quad (IV.2)$$

bağıntısı yardımı ile hesaplandı.

Polimerizasyon deneylerinde bulunan % dönüşme değerlerinden, termal polimerizasyon katkıları (IV.2) bağıntısı uyarınca çıkartıldı. 2-2'-Azobisizobütironitril başlatıcısından kaynaklanan % dönüşme değerleri Tablo V'de verildi. Bu dönüşme değerleri ile çizilen dönüşme-zaman grafikleri ise Şekil 7-11'de gösterilmektedir. Şekil 12'de ise 60-110°C aralığında belirlenen dönüşme değerleri indirgenmiş zamana karşı topluca gösterilmektedirler.

"Dead-End" kuramının uygulanabilmesi için polimerizasyonun sınırlı bir dönüşme değerinde durabil-

gerekir. Şekil 7-11'de ayrı ayrı ve Şekil 12'de bir arada gösterilen dönüşme-zaman değerlerinin düzgün bir eğri izleyerek limit değere varması sistemlerde jel etkisinin bulunmadığını gösterir.

Çalışılan her bir sıcaklıkta, elde edilen tüm dönüşme-zaman değerleri için hesaplanan  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  değerlerinin sabit bir değeri koruması da jel etkisinin bulunmaması ve kuramın uygulanabilirliği için gerekli bir koşuldur(8). Bu koşulu sistemimizde sına - mak için (II.56) denklemini

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(1-x)(1-\alpha x)^{1/2}}{(1-\alpha)} \frac{k_p f^{1/2}}{k_t^{1/2}} k_d^{1/2} [I]_o^{1/2} e^{-k_d t/2} \quad (IV.3)$$

şeklinde yazıldı. Bu denklemden  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  nin sol tarafa alınması ile

$$\frac{k_p f^{1/2}}{k_t^{1/2}} = \frac{dx}{dt} \left[ \frac{(1-x)(1-\alpha x)^{1/2}}{(1-\alpha)} k_d^{1/2} [I]_o^{1/2} e^{-k_d t/2} \right]^{-1} \quad (IV.4)$$

elde edildi. Gerekli  $\frac{dx}{dt}$  değerleri dönüşme-zaman eğrisinin ilgili dönüşme değerlerindeki teğetlerinin eğiminden bulundu ve deneysel  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  değerleri hesaplandı. Her bir sıcaklıkta, her bir dönüşme değeri için ayrı ayrı hesaplanan  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  değerleri Tablo IV'de sıralandı ve Şekil 13'de dönüşme değerlerine karşı çizildi. Çalışılan bütün sıcaklıklar için, tüm dönüşme bölgesinde  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  büyüklüğünün sabit olduğu gözlemlendi. Bu sonuç toplam polimerizasyon hızında bir ivme bulunmadığını "dead-end"

kuramının sistemimiz için geçerli olduğunu kanıtladı.

Deneylerle bulunan polimerizasyon sonuçlarını önce "dead-end" kuramının ilk verildiği hale uyguladık(7). Bu ilk halde polimerizasyon sırasında kendini gösteren hacim küçülmesi dikkate alınmamıştı. Bu amaçla hersıcaklık için ayrı ayrı (II.53) denkleminin sol tarafı hesaplanarak Tablo V, sütun 5'de verildi. Bu değerler Şekil 14-16'da zamana karşı çizildi. Şekil 14-16'da elde edilen doğruların eğim değerleri  $k_d/2$ , düşey eksenini kesim noktalarından bulunan değerler ise  $\ln K$  değerlerine karşı gelmekteydi. Buradan  $k_d$  ve  $K$  değerleri hesaplandı. Her bir sıcaklık için benzer şekilde hesaplanan  $k_d$  ve  $K$  değerleri Tablo VII'de verildi.

Hacim küçülmesi etkilerini dikkate alarak (II.62) denklemine göre yapılan hesaplar Tablo V sütun 6'da verildi. Bu hesaplarda Tablo VI'da verilen hacimsel büzülme faktörlerinden yararlanılmıştır. Bu değerler Şekil 17-19'da zamana karşı çizildi. Şekil 17-19'da elde edilen doğruların eğim ve düşey eksenini kesim noktası değerlerinden elde edilen  $K$  ve  $k_d$  değerleri Tablo VIII'de toplandı.

Tablo VII ve VIII'in karşılaştırılmaları ile  $k_d$ 'nin hacim küçülmesinden etkilenmediği,  $K$ 'nin daha fazla etkilendiği görülmektedir. Tablo VIII sütun 5'te verilen  $k_d$  değerlerinin logaritmaları (sütun 7)

$$k_d = A \exp - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (IV.5)$$

$$\ln k_d = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (IV.6)$$

bağıntıları gereğince Şekil 20'de  $1/T$ 'ye karşı çizildi.

Şekil 20'deki doğrunun eğimi ile düşey ekseni kesim noktasından AIBN'nin aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü için

$$k_d = 1.023 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-30.5 \text{ Kcal}}{RT}\right) \text{ sn}^{-1} \quad (\text{IV.7})$$

bağıntısı bulundu. Benzer şekilde, Tablo VIII'de verilen  $K = 2k_p (f[I]_0 / k_d k_t)^{1/2}$  değerlerinden hesaplanan  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  değerleri sütun 4'de görülmektedir. Katalizörün bozunma hız sabiti  $k_d$  için izlenen yöntemle,  $\ln(k_p f^{1/2} / k_t^{1/2})$  değerlerini  $1/T$ 'ye karşı çizerek Şekil 21'de elde edilen doğrunun eğim ve düşey eksenini kesim noktası değerlerinden

$$k_p f^{1/2} / k_t^{1/2} = 40.97 \exp\left(\frac{-4094 \text{ cal}}{RT}\right) (\text{lt/mol} \cdot \text{sn})^{1/2} \quad (\text{IV.8})$$

ve Tablo IX, Şekil 22'den

$$k_t / f k_p^2 = 5.73 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{8217 \text{ cal}}{RT}\right) \text{ mol} \cdot \text{sn} / \text{lt} \quad (\text{IV.9})$$

bağıntıları elde edildi.

### IV.3. MOLEKÜL AĞIRLIĞI SONUÇLARI

Etil metakrilat'ın  $90^\circ\text{C}$ 'de benzen çözeltisinde polimerizasyonu ile elde edilen poli (etil metakrilat) örneklerinin spesifik viskoziteleri bulundu. Hesaplanan  $\eta_{sp}/c$  değerleri,  $c$ 'ye karşı çizilerek (Şekil 23)  $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = [\eta]$  değerleri elde edildi. Sonuçlar Tablo X'da toplandı. İntirinsik viskozite ile molekül ağırlığı arasında verilen (III.7) bağıntısından yararlanılarak örneklerin molekül ağırlıkları hesaplandı (Tablo X, sütun 4).

Öte yandan örneklerin teorik molekül ağırlıkları Bölüm II'de verilen (II.35) bağıntısı yardımı

ile etkinlik katsayısı  $f'$  e bağılı olarak hesaplandı (Tablo XI). Viskozite yöntemi ile bulunan molekül ağırlığı sayı ortalaması değerleri ile kuramsal değerlerin karşılaştırılmasından her bir deneye ait etkinlik katsayısı  $f$  hesaplandı. Bulunan değerlerin ortalaması alınarak,  $90^{\circ}\text{C}$  sıcaklığında etil metakrilat'ın benzen çözücüsünde polimerizasyonunda AIBN başlatıcısının etkinlik katsayısı  $f_{\text{ort}} = 0.412$  olarak belirlendi.

#### IV.4. EMA POLİMERİZASYONUNDA HIZ SABİTLERİNİN YAKLAŞIK YÖNTEM İLE HESAPLANMASI

Bu çalışmada EMA'nın benzen çözücüsünde AIBN ile başlatılan polimerizasyonunda hız parametreleri "dead-end" yöntemi ile belirlendi. Hill ve O'Donnel (10) Ng ve Chee(11) ve Stickler(12) gibi bazı araştırmacılar ise "dead-end" kuramına bazı yaklaşık hesap yöntemleri uygulayarak daha kısa zaman aralıklarında yapılacak deneylerle sonuca gidilebileceğini öne sürmüşlerdi. Bölüm II.7'de kısaca özetlediğimiz bu hesap yöntemleri ile elde edilen denklemleri sırası ile inceleyecek olursak;

Ng ve Chee (11)

$$\frac{-\ln([M]/[M]_0)}{t} = v_0 - v_0 \left( \frac{k_d}{4} \right) t \quad (\text{II.77})$$

bağıntısını türetmişlerdi. Burada,

$$v_0 = k_p \left( \frac{fk_d[I]_0}{k_t} \right)^{1/2} \quad (\text{II.76})$$

yerine yazarsak(II,77) bağıntısı,

$$\frac{-\ln([M]/[M]_0)}{t} = k_p \left( \frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} - \frac{k_p k_d}{4} \left( \frac{f k_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} t \quad (\text{IV.10})$$

yeni şeklini alır. Dikkatle incelendiğinde bu bağıntının Hill ve O'Donnell tarafından türetilen (II.74) bağıntısının eşdeğeri olduğu görülür.Şu halde Hill ve O'Donnell(10) ile Ng ve Chee(11)yaklaşımlarının aynı sonuca vardığı anlaşılmaktadır.

Bu yöntemlerin uygulanabilmesi için,deneylerin, katalizörün en az %5, ençok %13 bozunmasına karşı gelen aralıkta yürütülmesi gerekli koşul olarak ileri sürülmüştür.Bu çalışmada yapılan deneylerde 80-110°C sıcaklıklarda katalizör hızla parçalandığından, yukarıdaki koşulu sağlayan hiçbir nokta bulunamadı.60°C sıcaklığında ilk iki, 70°C sıcaklığında ise yalnızca ilk nokta gerekli koşulu sağlıyordu. Bu sebeple Hill ve O'Donnel ile Ng ve Chee tarafından önerilen yaklaşık yöntem deneylerimize uygulanamadı.

Stickler tarafından önerilen yaklaşık hesap yönteminin uygulanabilirliği için, yapılan polimerizasyon deneylerinde  $k_d t \leq 1$  koşulunun sağlanması gerektiği ileri sürülmüştür(12).

Yaptığımız polimerizasyon deneylerinden elde edilen noktalara, bir kez de bu yaklaşık hesap yöntemini uygulamak amaçlandı. Yüksek sıcaklıklar ve uzun zaman aralıklarında başlatıcının büyük bir kısmı parçalanır. Bu yüzden yalnızca 60-80°C sıcaklıklarda yürütülen deneylerin Tablo XII'de verilen noktalarının gerekli koşulu sağladığı görüldü. Her bir nokta için

$$\frac{-\ln(1-x)}{[I]_0^{1/2} t} = k - \frac{k k_d t}{4} \quad (\text{II.82})$$

bağıntısının sol tarafı hesaplanarak Tablo XII sü - tun 5'de verildi ve Şekil 24-26'da zamana karşı çizildi. Elde edilen doğrulardan hesaplanan  $k_d$  ve  $k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$  değerleri Tablo XIII'de toplandı.

#### IV.5. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Çalışmamızda etil metakrilat monomerinin polimerizasyon kinetiği "dead-end" yöntemi ile incelendi. Bu yöntemin uygulanabilmesi için sistemde jel olayı görülmemeliydi. Polimerizasyon deneyleri, EMA (mono - mer): benzen (çözücü) oranı 2:3 olarak seçilen bir çözeltilde yürütüldü. Başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril katalizörü seçildi.

"Dead-end" kuramının uygulanabilmesi için, başlatıcıdan gelen dönüşme değeri ile, termal polimerizasyondan gelen dönüşme değerinin ayrı ayrı belirlenmesi gereklidir. Bu amaçla, EMA monomerinin termal polimerizasyonu incelenerek 60-110°C sıcak - lıklarda termal polimerizasyon deneyleri yürütüldü. Elde edilen dönüşme değerlerinin (Tablo I), Şekil 3-5'te zamana karşı çizilmesi ile elde edilen doğruların eğiminden, her bir sıcaklığa ait  $R_p/[M]_0$  de - gerleri hesaplandı (Tablo II). Bu değerlerin  $1/T$ 'ye karşı çizilmesi ile de (Şekil 6) EMA için termal aktivasyon enerjisi 23.1 Kcal olarak hesaplandı. Etil metakrilat'tan daha hızlı termal polimerizasyona

uğrayan metil metakrilat için bu değer 19.2 Kcal olarak verilmiştir(28). Termal polimerizasyon hızlarını karşılaştırdığımızda, örneğin 70°C sıcaklıkta metil metakrilat için  $R_p = 5.9 \times 10^{-6}$  mol/lt-sn verilmiş (28), etil metakrilat için ise bu çalışmada  $R_p = 2.39 \times 10^{-6}$  mol/lt-sn bulunmuştur.

Serbest radikal mekanizma ile başlatılan polimerizasyon deneyleri ile elde edilen dönüşme-zaman verileri (Tablo III) Şekil 7-11'de çizildi. Bu verilere "dead-end" kuramının uygulanması ile yürütülen hesaplamalar Tablo V Şekil 14-19'da gösterildi. Tablo VIII'de verilen sonuçlardan başlatıcı bozunma hız sabiti için

$$k_d = 1.023 \times 10^{15} \exp(-30.5 \text{ Kcal/RT}) \text{ sn}^{-1} \quad (\text{IV.11})$$

bağıntısı elde edildi. Bu sonucun Van Hook ve Tobolsky tarafından verilen ve bu bileşiğin termal olarak parçalanması ile elde edilen

$$k_d = 1.58 \times 10^{15} \exp(-30.8 \text{ Kcal/RT}) \text{ sn}^{-1} \quad (\text{IV.12})$$

bağıntısı ile uyum içinde olduğu görülmektedir(47).

Bu çalışmada hesaplanan etil metakrilat monomerine ait hız parametreleri Tablo IX'da topluca verilmiştir. Etil metakrilat monomeri ile yapılan çalışmalar arasında, Nandi ve arkadaşları tarafından düşük dönüşme yüzdelerinde yürütülen blok polimerizasyonu deneylerinden hesaplanan değerler Tablo XIV'de toplanmıştır(48). O'Driscoll ve arkadaşlarının dimetilformamit çözücüsünde ve düşük dönüşme değerlerinde yürüttükleri deneylerden hesaplanan değerler ise Tablo XV'de görülmektedir(15). Her iki araştırma

grubunun sonuçları incelendiğinde, hız sabitleri arasında ancak yaklaşık ölçülerde bir uyumdan söz edilebilir. Çalışmamızda "dead-end" yöntemi ile elde edilen kinetik sonuçlar Tablo IX'da verilmiştir. Bu sonuçların da yukarıda sözü edilen diğer iki değer takımı ile aynı ölçüde uyum içinde buldukları söylenebilir.

Şekil 27'de Nandi ve arkadaşları tarafından verilen hız sabitlerinin "dead-end" hesaplamalarına uygulanması ile elde edilen eğriler ve deneysel noktalar beraberce gösterilmiştir. Görüldüğü gibi deneysel noktalar ve hesapla elde edilen veriler oldukça iyi bir uyum göstermektedir. Buradan da deneylerimizde gözlenen polimerizasyon hızlarında yüksek dönüşmelerde bir hızlanma, jel etkisi olmadığı, "dead-end" kuramının deneylerimizi açıklamada yeterli olduğu görülmektedir.

Bu tezde elde edilen hız sabitleri için yukarıdaki kesimlerde,

$$k_p f^{1/2} / k_t^{1/2} = 40.97 \exp(-4094 \text{ cal/RT}) (\text{lt/mol-sn})^{1/2} \quad (\text{IV.8})$$

ve

$$k_t / f k_p^2 = 5.73 \times 10^{-4} \exp(8217 \text{ cal/RT}) \text{ mol-sn/lt} \quad (\text{IV.9})$$

bağıntıları bulunmuştu. Molekül ağırlığı hesaplarından  $90^\circ\text{C}$  sıcaklığı için elde edilen  $f = 0.412 \cong 0.4$  değerini ortalama bir değer kabul ederek (Tablo XVI, Şekil 28)

$$k_t / k_p^2 = 2.215 \times 10^{-4} \exp(8240 \text{ cal/RT}) \text{ mol-sn/lt} \quad (\text{IV.13})$$

bağıntısı elde edilir. Bu denklemi O'Driscoll ve arkadaşları tarafından verilen, EMA'nın dimetil formamit çözücüsünde ve düşük dönüşme değerlerinde yürütülen deneylerden hesaplanan

$$k_t/k_p^2 = 1.88 \times 10^{-4} \exp(7780 \text{ cal/RT}) \text{ mol-sn/lt} \quad (\text{IV.14})$$

bağıntısı ile karşılaştırırsak(15) oldukça iyi bir uyum görülür.

Hill ve O'Donnell(10), Ng ve Chee(11) ve Stickler(12) tarafından önerilen yaklaşık hesap yöntemlerinin "dead-end" yöntemine oranla uygulama alanları oldukça kısıtlıdır. Hill ve O'Donnell ile Ng ve Chee tarafından önerilen hesap şekli bu çalışmadaki deney sonuçlarına uygulanabilir olmaktan uzaktır. Stickler tarafından önerilen yaklaşım ise ancak 60-80°C sıcaklıklarda yürütülen deneylerde kısıtlı sayıda noktalara uygulanabilmiştir(Tablo XII, Şekil 24-26). Stickler yaklaşımının uygulanması ile bulunan  $k_d$  ve  $k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$  değerleri ise Tablo XIII'de verilmiştir. Bu çalışmada bulunan deneysel verilerin Stickler ve "dead-end" yöntemleri ile elde edilen sonuçları birbirleri ile uyuşmaktadır(Tablo VIII - IX ve XIII). Ancak, yukarıda değinildiği gibi Stickler yöntemini, başlatıcının hızla parçalandığı 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uygulama olanağı yoktur.

Özetle belirtmek istersek, "dead-end" yöntemi, kinetik parametrelerini belirlemek istediğimiz başlatıcı-monomer sistemleri için son derece uygun bir yöntemdir. Polimerizasyon sisteminde "dead-end" yönteminin uygulanabileceği koşullar birkaç ön deney ile belirlenebilir. "Dead-end" yöntemi koşullarını

sağlamayan blok polimerizasyonu deneylerinde, çeşitli çözücüler kullanarak (bu çalışmada olduğu gibi) bu koşullar elde edilebilir. Daha sonra çeşitli zaman aralıklarında bulunan dönüşme değerleri ile sınır dönüşme değerinin belirlenmesiyle hız sabitleri saptanabilir. Özellikle, hızla parçalanana başlatıcılarla başlatılan polimerizasyon deneylerinin incelenmesinde "dead-end" kuramı uygun bir inceleme yöntemidir. Düşük dönüşme deneylerine dayanan hesaplamalarla kıyaslandığında, bu yöntem, daha sağlıklı sonuçlar elde edilmesine olanak sağlar. Bu yöntemle, kinetik parametrelerini bilmediğimiz sistemler için  $k_d$  ve  $k_p^{1/2}/k_t^{1/2}$  değerlerini hesaplayabiliriz. Kinetik parametrelerini bildiğimiz sistemler için ise deney yapmaksızın reaksiyonun yürüyüşü üzerinde bilgi edinebiliriz.

## BÖLÜM V

### SONUÇLAR

1 - Bu çalışmada etil metakrilat monomerinin termal polimerizasyonu izlenerek 60-110°C sıcaklıklarında dönüşme-zaman değerleri belirlendi (Tablo I, Şekil 3-5). Bu değerlerin zamana karşı çizilmesinden elde edilen doğruların eğiminden, etil metakrilat için termal aktivasyon enerjisi 23.1 Kcal olarak hesaplandı (Tablo II, Şekil 6).

2 - Etil metakrilat monomerinin 2-2'azobis-izobütironitril başlatıcısı ile "dead-end" koşullarına uygun reaksiyon verebileceği koşullar belirlendi (4/6, EMA / Benzen çözelti polimerizasyonu ve 60°C in üzerindeki sıcaklıklarda). 60-110°C sıcaklık aralığında başlatıcılı çözelti polimerizasyonu deneyleri yürütülerek dönüşme-zaman verileri belirlendi (Tablo III, Şekil 7-11 ve Şekil 12).

3 - Bu veriler, "dead-end" kuramının uygulanabilirliği için verilen çeşitli yöntemlerle sınındı (Tablo IV, Şekil 13).

4 - Dönüşme zaman değerlerine öncelikle "dead-end" kuramında ilk önerilen yöntem uygulanarak (Tablo V, Şekil 14-16) tüm sıcaklıklar için  $k_d$  ve  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  değerleri belirlendi (Tablo VII). İkinci olarak, elde edilen verilere hacimsel büzülmenin etkisinin de hesaba katıldığı geliştirilmiş yöntem uygulanarak (Tablo VIII ve Şekil 17-19)  $k_d$  ve  $k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$  değerleri elde edildi (Tablo VIII).

5 - Tablo VIII sütun 5'te verilen  $k_d$  değerlerinden başlatıcı bozunma hız sabiti için (Şekil 20)

$$k_d = 1.023 \times 10^{15} \exp(-30.5 \text{ Kcal/RT}) \text{ sn}^{-1}$$

bağıntısı hesaplandı. Tablo VIII sütun 3'de verilen  $K$  değerlerinden hesaplanan EMA monomerinin polimerizasyon hız sabitleri için (Şekil 21)

$$k_p f^{1/2} / k_t^{1/2} = 40.97 \exp(-4094 \text{ cal/RT}) (\text{lt/mol-sn})^{1/2}$$

ve (Tablo IX, Şekil 22)

$$k_t / f k_p^2 = 5.73 \times 10^{-4} \exp(8217 \text{ cal/RT}) \text{ mol-sn/lt}$$

bağıntıları hesaplandı.

6 -  $90^\circ\text{C}$ 'da elde edilen polimer örneklerinin viskozimetre yöntemi ile molekül ağırlıkları hesaplandı (Tablo X). Aynı örnekler için kuramsal  $\bar{P}_n$  değerleri yardımı ile molekül ağırlığı sayı ortalamaları  $f$ 'e bağlı olarak hesaplandı (Tablo XI). Her iki değer karşılaştırılmasından  $90^\circ\text{C}$ 'da  $f_{\text{ort}} = 0.412$  olarak hesaplandı

7 - Bulunan  $f = 0.412 \cong 0.4$  ortalama bir değer kabul edilerek her bir sıcaklık için  $k_t / k_p^2$  değerleri hesaplandı (Tablo XVI, Şekil 28).

$$k_t / k_p^2 = 2.215 \times 10^{-4} \exp(8240 \text{ cal/RT}) \text{ mol-sn/lt}$$

bağıntısı bulundu.

8 - Yaklaşık hesap yöntemlerinin verilerimize uygulanabilirliği incelendi. Stickler tarafından önerilen hesap yöntemi  $60$ ,  $70$  ve  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıklarındaki bazı verilere uygulandı (Tablo XII ve Şekil 24-26).

Bu yöntemle elde edilen doğruların eğim ve düşey eksenine ke-

TABLO I  
Etil Metakrilat'ın Termal Polimerizasyonu  
(EMA / Benzen=40/60)

Sıcaklık (°C)	Polimerizasyon Süresi (saat)	% Dönüşme (% x)
60	6.0	0.84
"	24.0	1.98
"	48.0	2.32
"	48.0	2.98
70	4.2	1.43
"	8.0	2.45
"	24.0	6.72
80	4.2	2.44
"	8.3	5.39
"	11.1	7.12
"	15.8	9.76
"	17.5	11.15
"	17.5	10.34
"	22.0	12.25
90	1.6	3.58
"	3.0	5.38
"	3.5	6.38
"	5.4	7.25
"	5.5	7.54
"	8.1	9.09
"	8.1	8.95
100	1.08	1.19
"	2.05	1.71
"	2.05	1.86
110	0.75	1.41
"	1.50	2.28
"	1.50	2.15

TABLO II  
Etil Metakrilat'ın Termal Polimerizasyon Hızları  
(EMA / Benzen = 40/60)

Sıcaklık (°C)	$1/T \times 10^3$	$R_p/[M]_0 \times 10^7$ (sn <sup>-1</sup> )	$\ln(R_p/[M]_0)^2$
60	3.00	1.9	-30.9
70	2.91	7.9	-28.1
80	2.83	16.4	-26.6
90	2.75	37	-25
100	2.68	26.7	-25.6
110	2.61	45.8	-24.5

TABLO III

Etil Metakrilat'ın 2-2'-Azobisisobutironitril ile  
Benzendeki Polimerizasyonu  
(EMA/Benzen = 40/60)

Sıcaklık (°C)	[I] <sub>0</sub> mol/lt	Polimerizasyon süresi (saat)	% Dönüşme (% x)
60	5.26x10 <sup>-3</sup>	2.5	21.6
"	"	5	37.4
"	"	7.5	49.7
"	"	12	65.5
"	"	18	76.8
"	"	24	83.1
"	"	30	88.6
"	"	34	89.5
"	"	37	93.9
"	"	42	95.6
"	"	∞	96.8
70	5.05x10 <sup>-3</sup>	1	19.3
"	"	2	32.9
"	"	4	53.5
"	"	6	65.6
"	"	8	68.3
"	"	10	74.3
"	"	15	87.2
"	"	18	80
"	"	20	90.23
"	"	24	91
"	"	∞	91.8
80	4.94x10 <sup>-3</sup>	0.5	19.4
"	"	1	33.5
"	"	1.5	44.6
"	"	2	53.5
"	"	3	61.3
"	"	4	67.7
"	"	5	72.1
"	"	6	74.8
"	"	7	76.2
"	"	8	79.4
"	"	∞	82.3

TABLO III (devam)

Etil Metakrilat'ın 2-2'-Azobisisobutironitril ile  
Benzendeki Polimerizasyonu  
(EMA/Benzen=40/60)

Sıcaklık (°C)	$[I]_0$ (mol/lit)	Polimerizasyon süresi(dakika)	% Dönüşme (% ±)
90	$4.87 \times 10^{-3}$	30	30
"	"	60	48.4
"	"	90	55.3
"	"	120	61.3
"	"	180	66.6
"	"	240	67.6
"	"	300	69.1
"	"	∞	69.1
100	$4.75 \times 10^{-3}$	11	25.5
"	"	20	36.1
"	"	40	45.8
"	"	80	52.2
"	"	100	52.5
"	"	∞	53
110	$4.62 \times 10^{-3}$	5	11
"	"	10	21
"	"	15	27.8
"	"	20	29.5
"	"	∞	33

TABLO IV

Etil Metakrilat'in 2-2'-Azobisizobütironitril ile Benzendeki Polimerizasyonunda (IV.4) Bağıntı - sından Hesaplanan  $k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$  Değerleri

T (°C)	Dönüşme oranı (x)	$k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$ (lt/mol.sn) <sup>1/2</sup>
60	0.216	0.094
"	0.374	0.103
"	0.497	0.100
"	0.655	0.104
"	0.768	0.098
"	0.831	0.094
"	0.886	0.096
80	0.335	0.116
"	0.446	0.117
"	0.535	0.113
"	0.613	0.117
"	0.677	0.113
"	0.721	0.111
"	0.747	0.095
90	0.30	0.136
"	0.484	0.135
"	0.553	0.148
"	0.612	0.146
"	0.654	0.148
"	0.673	0.142
100	0.255	0.162
"	0.361	0.162
"	0.458	0.165
"	0.522	0.163

TABLO V

Etil Metakrilat'ın 2,2'-Azobisisobütironitril ile  
Benzendeki Polimerizasyonu (EMA/Benzen = 40/60)  
("Dead-End" Hesaplamaları)

T (°C)	[I] <sub>0</sub> mol/lit	t Saat	Dönüşme oranı (x)	$-\ln[\ln(\frac{1-x}{1-x_{\infty}})]$	$-\ln[\ln(\frac{y_{\infty}+a}{y_{\infty}-a}) - \ln(\frac{y+a}{y-a})]$ [y = (1-αx) <sup>1/2</sup> ]
60	5.26x10 <sup>-3</sup>	2.5	0.216	-1.158	-1.124
"	"	5	0.373	-1.085	-1.056
"	"	7.5	0.497	-1.009	-0.983
"	"	12	0.655	-0.860	-0.840
"	"	18	0.768	-0.676	-0.661
"	"	24	0.83	-0.502	-0.489
"	"	30	0.886	-0.228	-0.218
"	"	34	0.894	-0.166	-0.157
"	"	∞	0.97	∞	∞
70	5.05x10 <sup>-3</sup>	1	0.193	-0.824	-0.775
"	"	2	0.329	-0.739	-0.695
"	"	4	0.535	-0.547	-0.512
"	"	6	0.655	-0.356	-0.327
"	"	8	0.682	-0.298	-0.270
"	"	10	0.743	-0.127	-0.102
"	"	∞	0.917	∞	∞
80	4.94x10 <sup>-3</sup>	1	0.335	-0.272	-0.212
"	"	1.5	0.446	-0.122	-0.068
"	"	2	0.535	0.045	0.095
"	"	3	0.613	0.258	0.303
"	"	4	0.676	0.524	0.565
"	"	5	0.72	0.807	0.845
"	"	6	0.747	1.059	1.096
"	"	7	0.761	1.230	1.270
"	"	∞	0.821	∞	∞

TABLO V (devam)

Etil Metakrilat'ın 2,2'-Azobisisobütironitril ile Benzendeki Polimerizasyonu (EMA/Benzen = 40/60) ("Dead-End" Hesaplamaları)

T (°C)	$[I]_0$ mol/l.t	t (dk)	Dönüşme oranı (x)	$-\ln \left[ \ln \left( \frac{1-x}{1-x_\infty} \right) \right]$	$-\ln \left[ \ln \left( \frac{y_\infty+a}{y-a} \right) - \ln \left( \frac{y+a}{y-a} \right) \right]$ [ $y = (1-\alpha x)^{\frac{1}{2}}$ ]
90	$4.87 \times 10^{-3}$	30	0.30	0.215	0.296
"	"	60	0.484	0.688	0.758
"	"	90	0.551	1.017	1.082
"	"	120	0.612	1.534	1.594
"	"	180	0.654	2.287	2.344
"	"	240	0.674	3.130	3.190
"	"	∞	0.687	∞	∞
100	$4.75 \times 10^{-3}$	11	0.255	0.775	0.879
"	"	20	0.361	1.180	1.277
"	"	40	0.458	1.948	2.034
"	"	80	0.52	3.860	3.945
"	"	∞	0.53	∞	∞
110	$4.62 \times 10^{-3}$	5	0.11	1.259	1.404
"	"	10	0.21	1.803	1.933
"	"	15	0.278	2.594	2.705
"	"	20	0.29	2.977	3.01
"	"	∞	0.33	∞	∞

TABLO VI

Etil Metakrilat'ın Radikal Polimerizasyonunda Hacimsel Büzülme Faktörleri (23)

T (°C)	$\alpha$
60	0.24
70	0.25
80	0.26
90	0.27
100	0.28
110	0.29

$\alpha=0.18+0.001t^{\circ}\text{C}$

TABLO VII

Etil Metakrilat Polimerizasyonu Verilerinin (II.53) Denklemine Uygulanması ile Şekil 14-16'dan Hesaplanan K ve  $k_d$  Değerleri

T (°C)	K	$k_d$ (sn <sup>-1</sup> )
60	3.48	1.79 x10 <sup>-5</sup>
70	2.42	4.19 x10 <sup>-5</sup>
80	1.64	1.41 x10 <sup>-4</sup>
90	1.19	4.59 x10 <sup>-4</sup>
100	0.77	1.48 x10 <sup>-3</sup>
110	0.57	4.45 x10 <sup>-3</sup>

TABLO VIII

Etil Metakrilat Polimerizasyonu Verilerinin (II.62) Denkleminin Uygulanması ile Şekil 17-19'dan Hesaplanan  $K$ ,  $k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$  ve  $k_d$  Değerleri

T (°C)	$1/T \times 10^3$	K	$k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$ (lt/mol <sup>-1</sup> sn) <sup>1/2</sup>	$k_{d1}$ (sn <sup>-1</sup> )	$\ln(k_p f^{1/2}/k_t^{1/2})$	$\ln k_d$
60	3.00	2.94	0.084	$1.75 \times 10^{-5}$	-2.46	-10.95
70	2.91	2.3	0.103	$4.05 \times 10^{-5}$	-2.27	-10.11
80	2.83	1.33	0.111	$1.39 \times 10^{-4}$	-2.19	- 8.88
90	2.75	0.94	0.144	$4.56 \times 10^{-4}$	-1.93	- 7.69
100	2.68	0.59	0.164	$1.47 \times 10^{-3}$	-1.8	- 6.52
110	2.61	0.41	0.2	$4.33 \times 10^{-3}$	-1.6	- 5.44

$$k_d = 1.023 \times 10^{15} \exp(-30.5 \text{ Kcal/RT}) \text{ sn}^{-1}$$

$$k_p f^{1/2}/k_t^{1/2} = 40.97 \exp(-4094 \text{ cal/RT}) (\text{lt/mol} \cdot \text{sn})^{1/2}$$

TABLO IX

Etil Metakrilat'ın Polimerizasyonunda "Dead-End" Yöntemiyle Belirlenen Hız Sabitleri

( $\ln(k_t/fk_p^2)$  değerleri şekil 22'de çizilmiştir)

T (°C)	$k_p f^{1/2}/k_t^{1/2}$ (lt/mol <sup>-1</sup> sn) <sup>1/2</sup>	$k_p (fk_d/k_t)^{1/2}$ (lt/mol) <sup>1/2</sup> /sn	$k_t/fk_p^2$ (mol <sup>-1</sup> sn/lt)	$\ln(k_t/fk_p^2)$
60	0.084	$3.55 \times 10^{-4}$	139.7	4.39
70	0.103	$6.57 \times 10^{-4}$	93.7	4.54
80	0.111	$1.3 \times 10^{-3}$	80.4	4.38
90	0.144	$3.08 \times 10^{-3}$	48	3.87
100	0.164	$6.3 \times 10^{-3}$	36.8	3.6
110	0.2	$1.3 \times 10^{-2}$	25.0	3.22

$$k_t/fk_p^2 = 5.73 \times 10^{-4} \exp(8217 \text{ cal/RT}) \text{ mol} \cdot \text{sn/lt}$$

TABLO X

90°C'de Elde Edilen Polimer Örneklerinin Viskozite Yöntemi ile (III.7) Bağintısından Hesaplanan Molekül Ağırlıkları

Polimerizasyon süresi (saat)	% dönüşme (% x)	[ $\eta$ ] (dl/gr)	$\bar{M}_n$ (gr/mol-gr)
1	48.4	0.362	91760
2	61.3	0.375	95700
3	65.5	0.392	101170
4	67.5	0.404	105220
7	69.2	0.411	107480

TABLO XI

Kuramsal  $\bar{M}_n$  Değerleri ile Deneysel  $\bar{M}_n$  Değerlerinin Karşılaştırılması ile f Hesabı

t saat	% Dönüşme (% x)	$\bar{M}_n = \bar{P}_n \times m_o$ (kuramsal) (gr/mol-gr)	$\bar{M}_n$ (deneysel) (gr/mol-gr)	f
1	48.4	$\frac{158.243}{3.893 \times 10^{-3} f + 1.096 \times 10^{-4}}$	91760	0,415
2	61.3	$\frac{200.412}{4.66 \times 10^{-3} f + 1.26 \times 10^{-4}}$	95700	0,422
3	65.5	$\frac{214.206}{4.815 \times 10^{-3} f + 1.31 \times 10^{-4}}$	101170	0,413
4	67.5	$\frac{220.590}{4.845 \times 10^{-3} f + 1.34 \times 10^{-4}}$	105220	0,405
7	69.2	$\frac{226.176}{4.85 \times 10^{-3} f + 1.36 \times 10^{-4}}$	107480	0,406

$$f_{\text{ort}} = 0.412$$

TABLO XII

Etil Metakrilat Polimerizasyonu Verilerinin (II.82) Denklemine Uygulanması ile Hesaplanan  $-\ln(1-x)$  Değerleri (Şekil 24-26'de çizilmiştir)  $[I]_0^{1/2} t$

T (°C)	$[I]_0$ (mol/lt)	t (saat)	Dönüşme oranı (x)	$-\ln(1-x)$ $[I]_0^{1/2} t$
60	$5.26 \times 10^{-3}$	2.5	0.216	$3.73 \times 10^{-4}$
"	"	4.0	0.314	$3.61 \times 10^{-4}$
"	"	5.0	0.373	$3.58 \times 10^{-4}$
"	"	7.5	0.497	$3.50 \times 10^{-4}$
"	"	12.0	0.655	$3.40 \times 10^{-4}$
70	$5.05 \times 10^{-3}$	1.0	0.193	$8.38 \times 10^{-4}$
"	"	2.0	0.329	$7.80 \times 10^{-4}$
"	"	4.0	0.535	$7.48 \times 10^{-4}$
80	$4.94 \times 10^{-3}$	0.5	0.194	$1.70 \times 10^{-3}$
"	"	1.0	0.335	$1.61 \times 10^{-3}$
"	"	1.5	0.446	$1.55 \times 10^{-3}$
"	"	2.0	0.535	$1.51 \times 10^{-3}$

TABLO XIII

Etil Metakrilat Polimerizasyonu Verilerinin (II.82) Denklemine Uygulanması ile Şekil 24-26'dan Hesaplanan Değerler

T (°C)	$k_{d1}$ (sn <sup>-1</sup> )	$\dot{k}$	$k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$ (lt/mol-sn) <sup>1/2</sup>	$k_p (fk_d / k_t)^{1/2}$ (lt/mol) <sup>1/2</sup> /sn
60	$9.58 \times 10^{-6}$	$3.76 \times 10^{-4}$	0.086	$2.6 \times 10^{-4}$
70	$3.64 \times 10^{-5}$	$8.54 \times 10^{-4}$	0.1	$6 \times 10^{-4}$
80	$7.88 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-3}$	0.139	$1.2 \times 10^{-3}$

TABLO XIV

Etil Metakrilat'ın Polimerizasyonu için Kaynak 48'de Verilen Hız Sabitleri (Düşük Dönüşme Yüzdesinde Blok Polimerizasyonu Deneylerinden Elde Edilmiştir)

T (°C)	$k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$ (lt/mol-sn) <sup>1/2</sup>	$k_p (fk_d / k_t)^{1/2}$ (lt/mol) <sup>1/2</sup> / sn
60	0.110	3.4 x 10 <sup>-4</sup>
80	0.143	1.6 x 10 <sup>-3</sup>
90	0.182	3.8 x 10 <sup>-3</sup>
100	0.176	6.6 x 10 <sup>-3</sup>

TABLO XV

Etil Metakrilat'ın Polimerizasyonu için Kaynak 15'de Verilen Hız Sabitleri (Düşük Dönüşme Yüzdesinde Dimetilformamit Çözücüsünde Yapılan Deneylerden Elde Edilmiştir)

T (°C)	$k_p f^{1/2} / k_t^{1/2}$ (lt/mol-sn) <sup>1/2</sup>	$k_p (fk_d / k_t)^{1/2}$ (lt/mol) <sup>1/2</sup> / sn
60	0.122	3.8 x 10 <sup>-4</sup>
70	0.145	8.9 x 10 <sup>-4</sup>
80	0.164	1.9 x 10 <sup>-3</sup>
90	0.198	4.2 x 10 <sup>-3</sup>

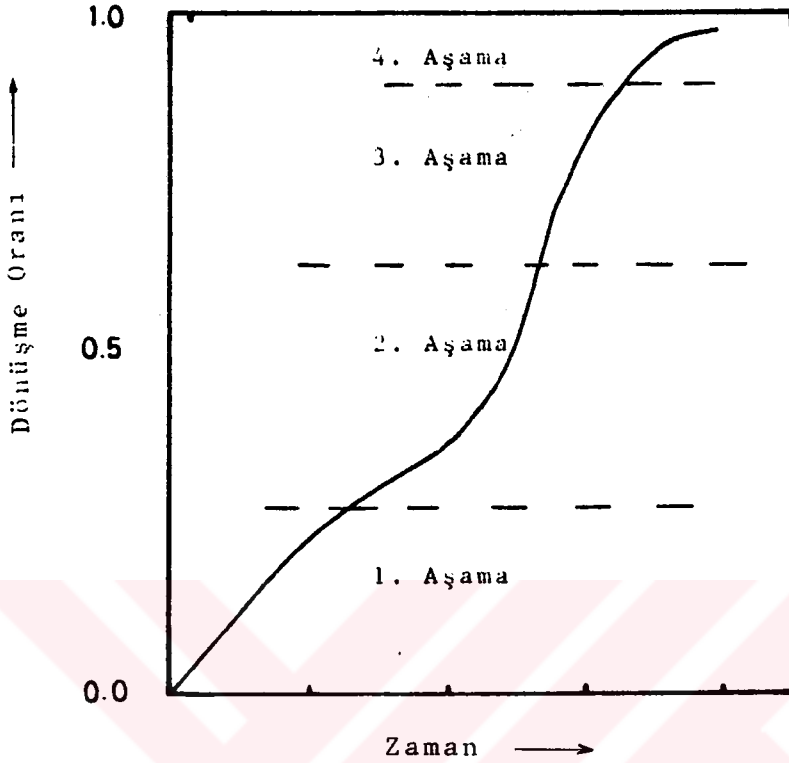
$$k_t / k_p^2 = 1.88 \times 10^{-4} \exp[7780/RT]$$

TABLO XVI

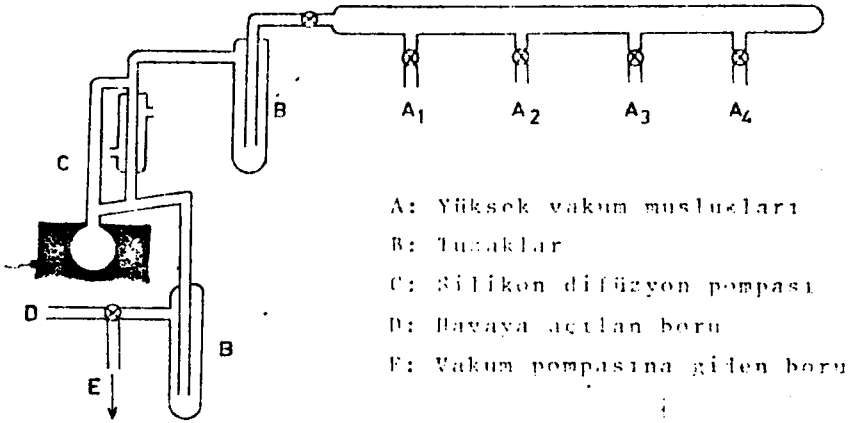
Etil Metakrilat'ın Polimerizasyonunda "Dead-end" Yöntemiyle Belirlenen Hız Sabitleri

T (°C)	$k_t / fk_p^2$	$f = 0.4$ $k_t / k_p^2$	$\ln(k_t / k_p^2)$
60	139.72	55.89	4.02
70	93.7	37.5	3.62
80	80.4	32.2	3.47
90	48.1	19.2	2.95
100	36.8	14.7	2.69

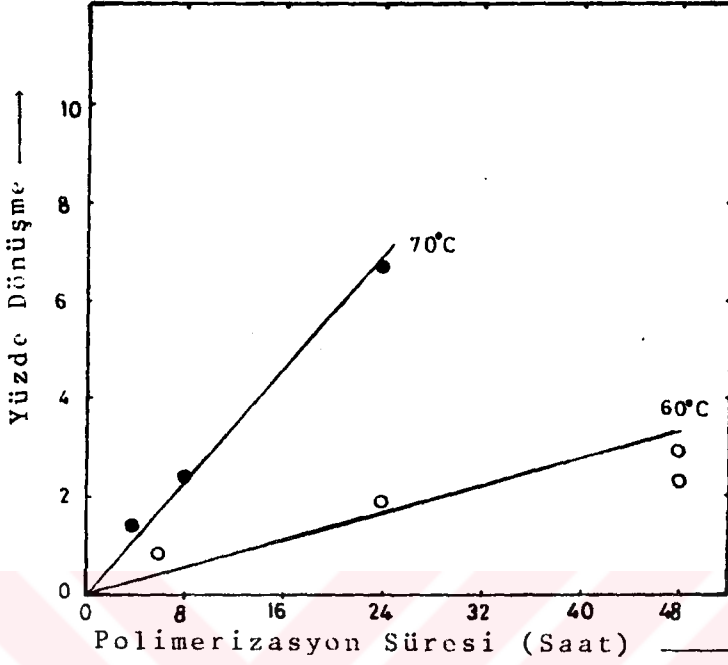
$$k_t / k_p^2 = 2.21 \times 10^{-4} \exp(8240 \text{ cal}/RT)$$



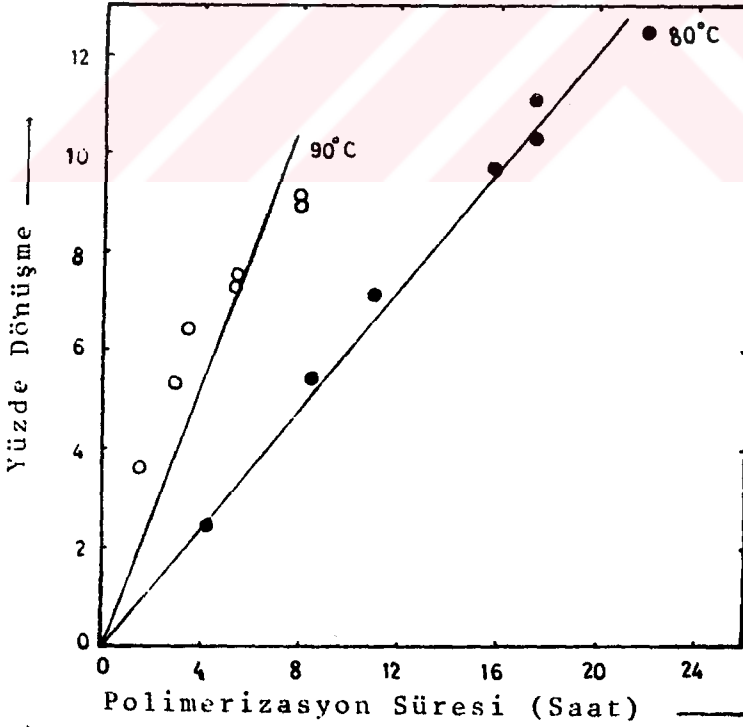
ŞEKİL 1 - Metil metakrilat'ın polimerizasyonunda gözlenen zaman-dönüşme profili ve farklı hız aralıklarının gösterilmesi



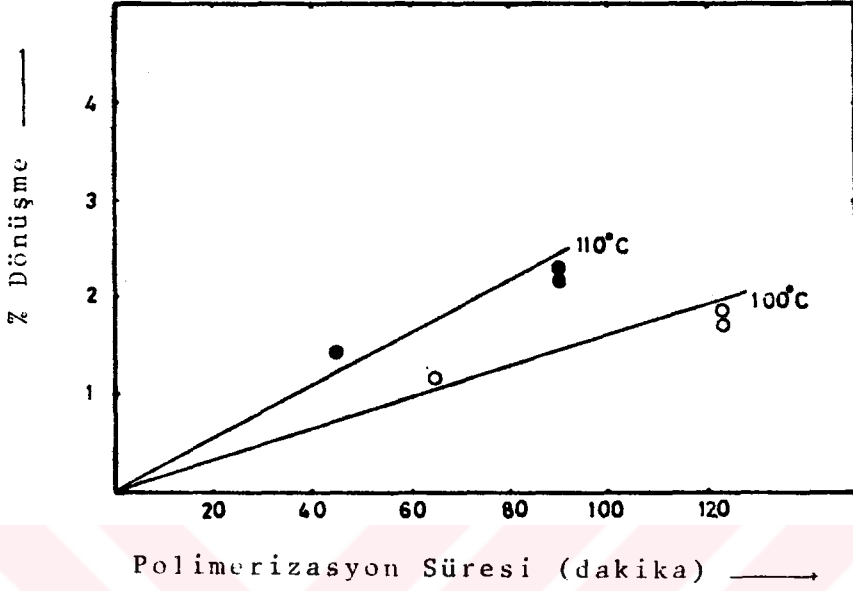
ŞEKİL 2 - Yüksek vakum sistemi



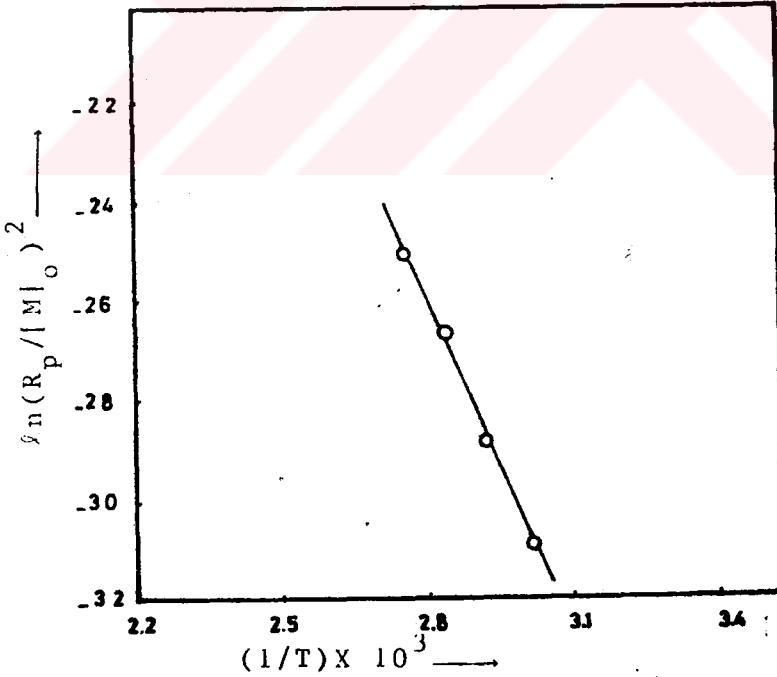
ŞEKİL 3 - Etil metakrilat'ın benzende 60 ve 70°C sıcaklıklarda termal polimerizasyonu



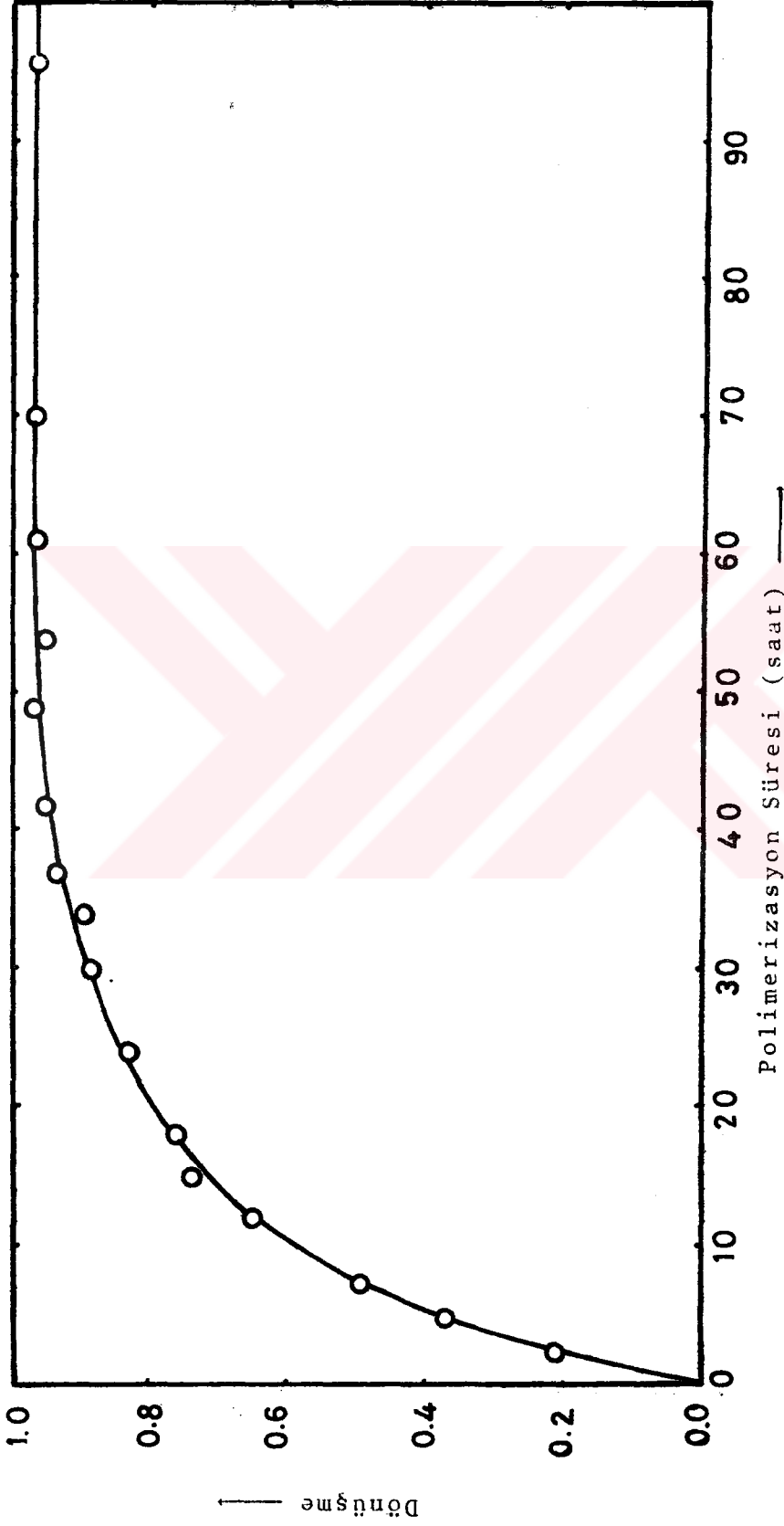
ŞEKİL 4 - Etil metakrilat'ın benzende 80 ve 90°C sıcaklıklarda termal polimerizasyonu



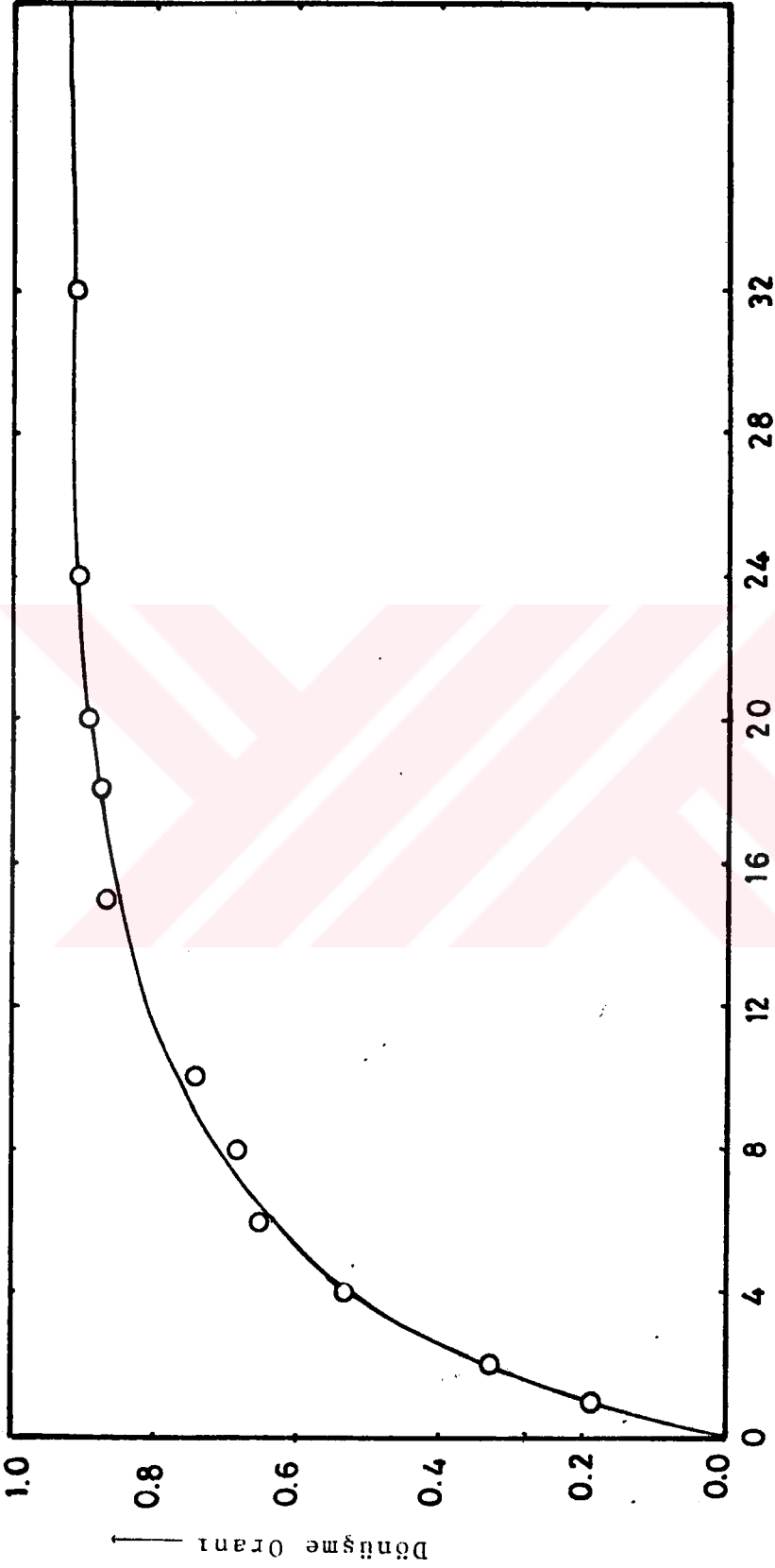
ŞEKİL 5 - Etil metakrilat'ın benzende 100 ve 110°C sıcaklıklarda termal polimerizasyonu



ŞEKİL 6 - Etil metakrilat'ın termal polimerizasyonunda  $\ln(R_p/[M]_0)^2$  değerlerinin  $1/T$  ile değişmesi

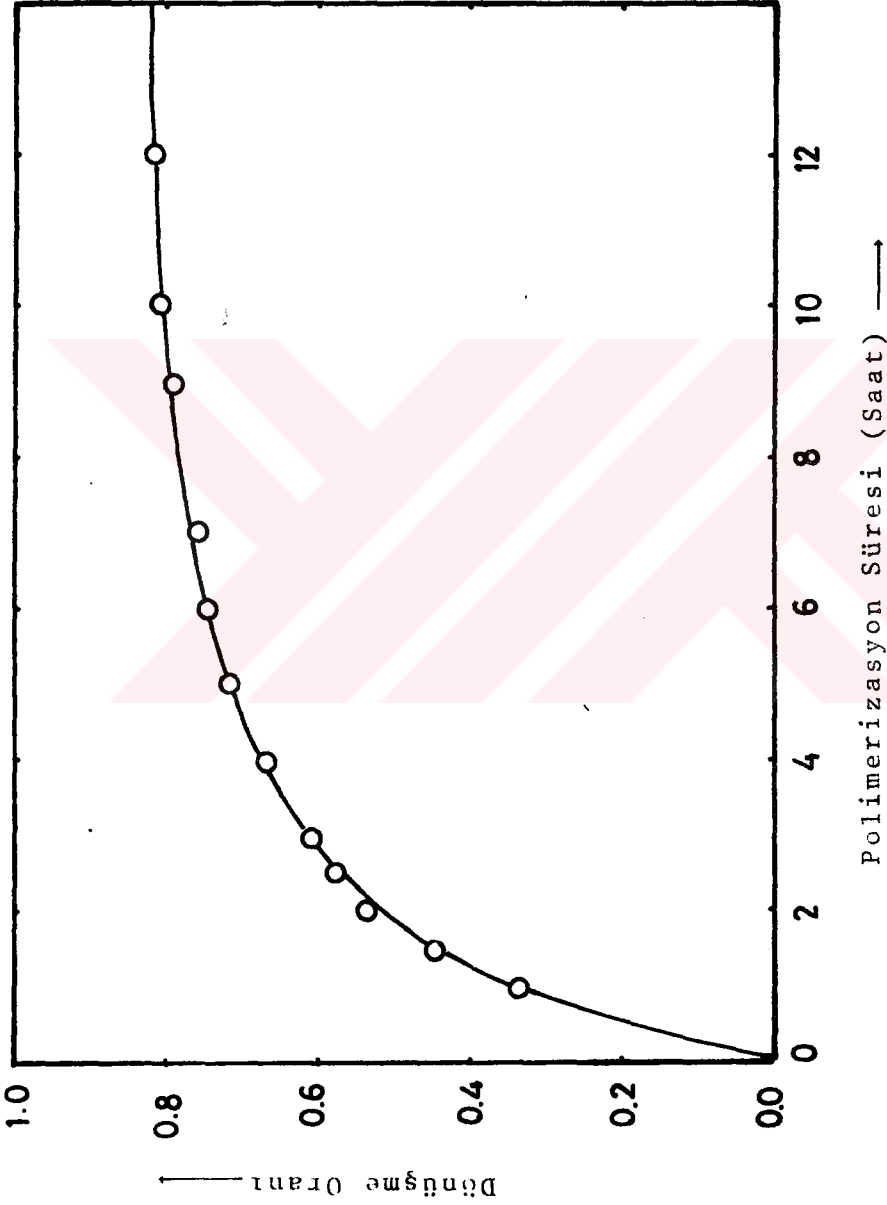


ŞEKİL 7 - Etil metakrilat'ın benzende 60°C sıcaklıkta  $[I]_0 = 5,26 \times 10^{-3}$  mol/lit AIBN başlatıcısı ile çözültü polimerizasyonu (FMA/Benzen = 40/60)

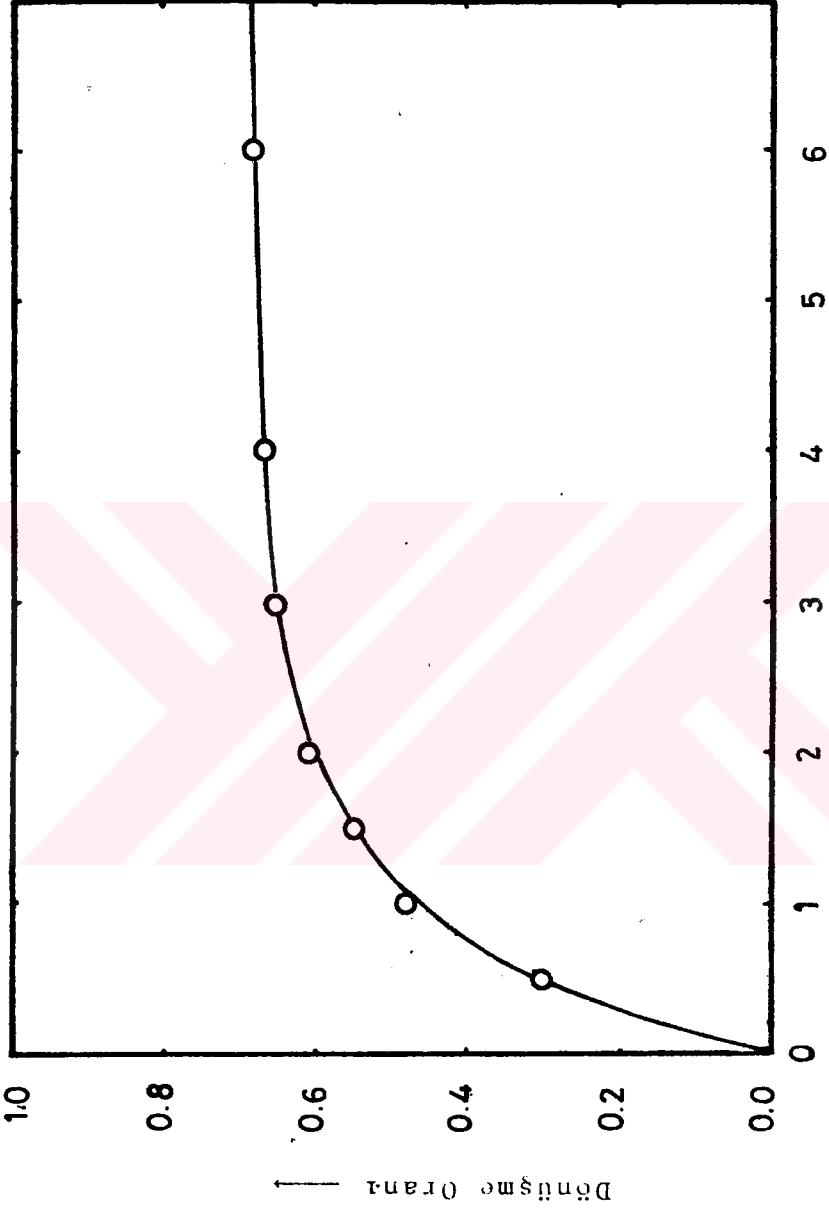


Polimerizasyon Süresi (saat) →

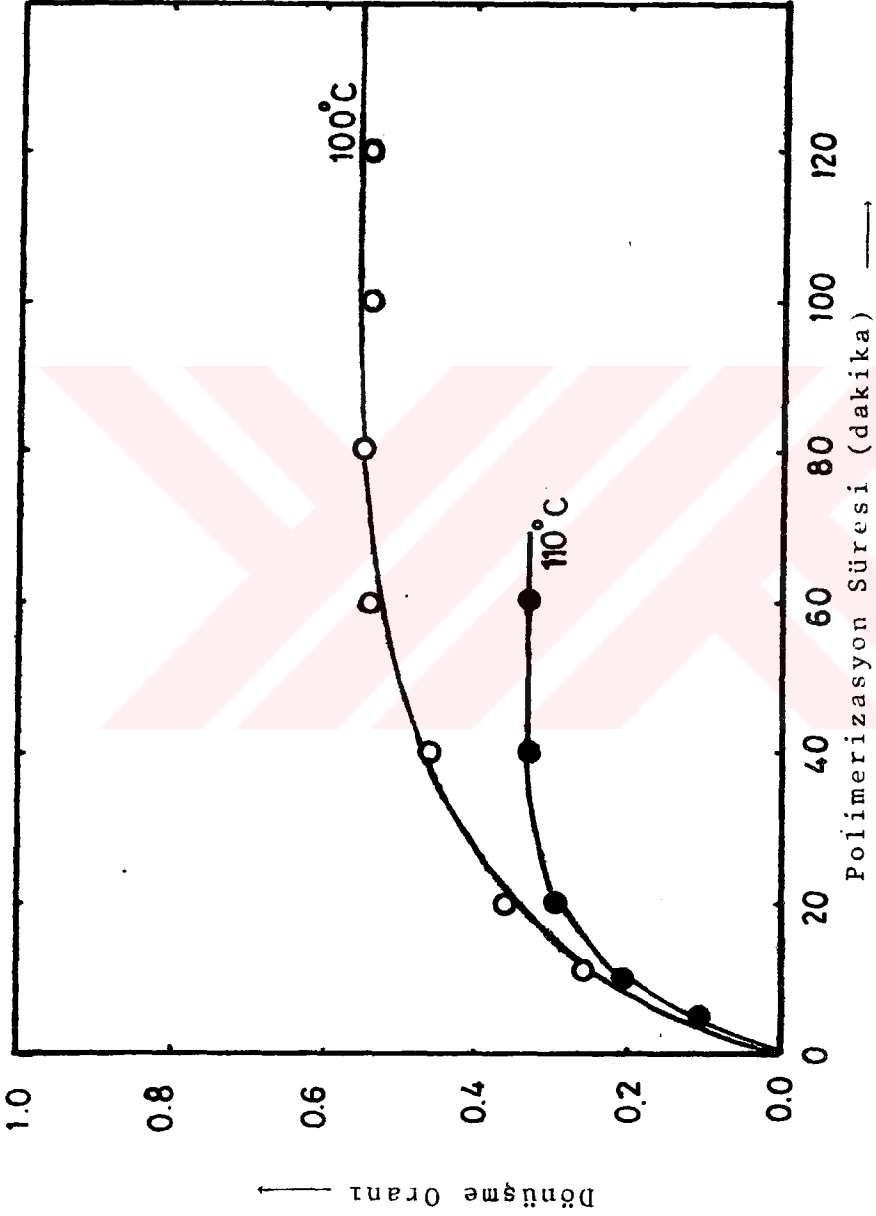
ŞEKİL 8 - Etil metakrilat'ın 70°C sıcaklıkta  $[I]_0 = 5.05 \times 10^{-3}$  mol/lit AIBN başlatıcısı ile benzende çözeltili polimerizasyonu (EMA / Benzen = 40/60)



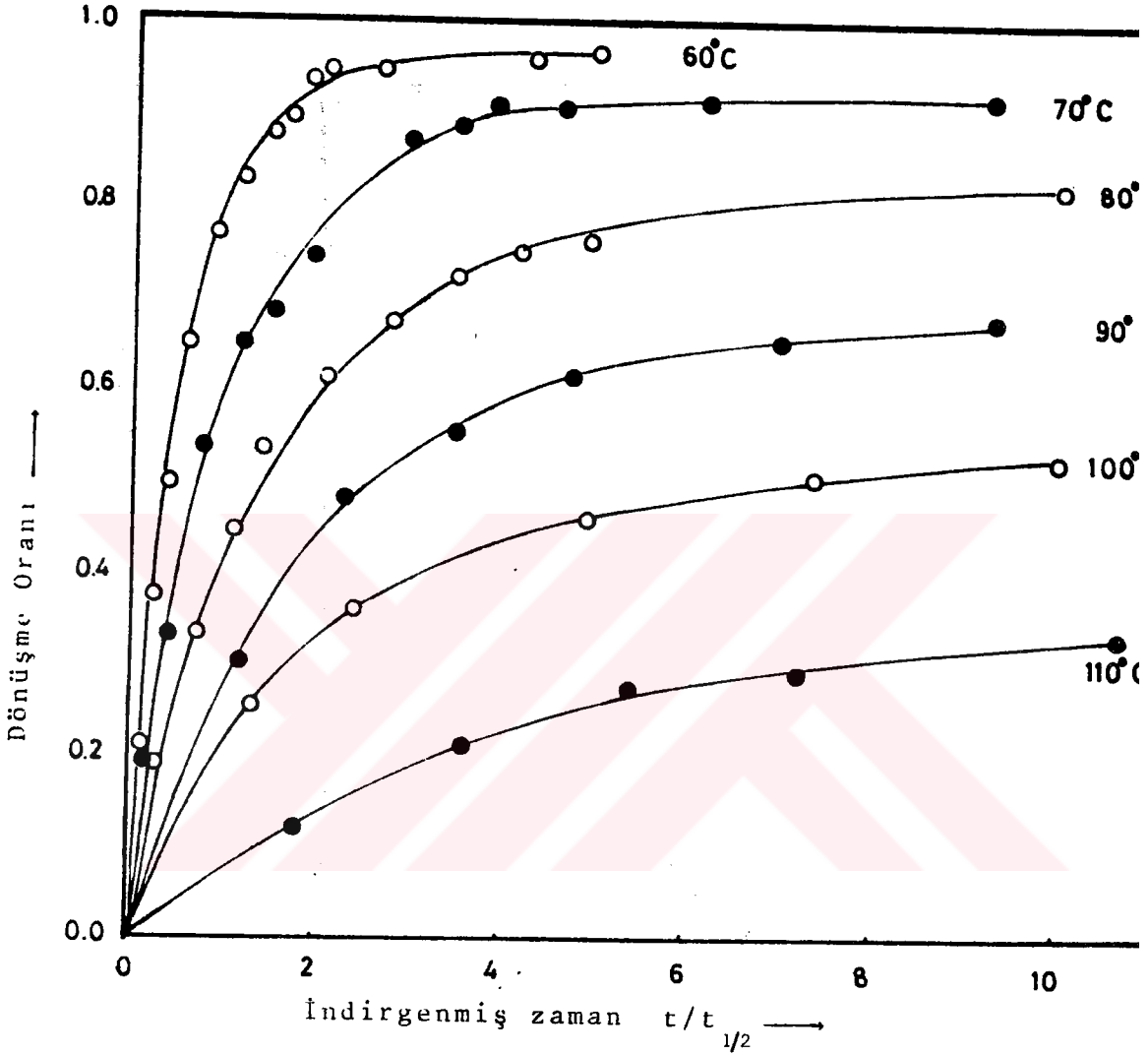
ŞEKİL 9 - Etil metakrilat'ın 80°C sıcaklıkta  $[I]_0 = 4.94 \times 10^{-3}$  mol/lit AIBN başlatıcısı ile benzende çözeltili polimerizasyonu



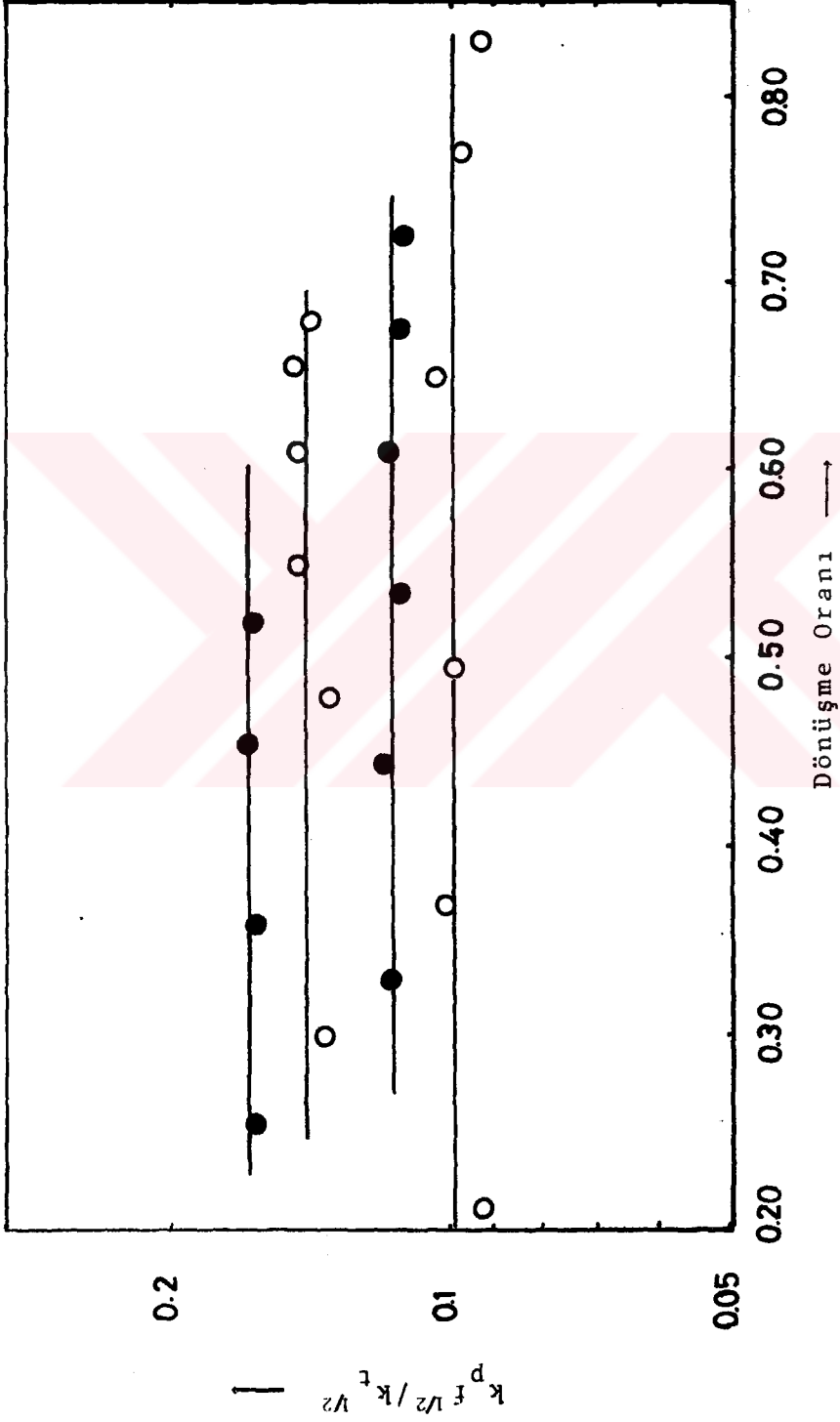
ŞEKİL 10 - Etil metakrilat'ın 90°C sıcaklıkta  
[I]<sub>0</sub> = 4.87x10<sup>-3</sup> mol/lit AIBN başlatıcısı  
ile benzende özelti polimerizasyonu  
(EMA/Benzen = 40/60)



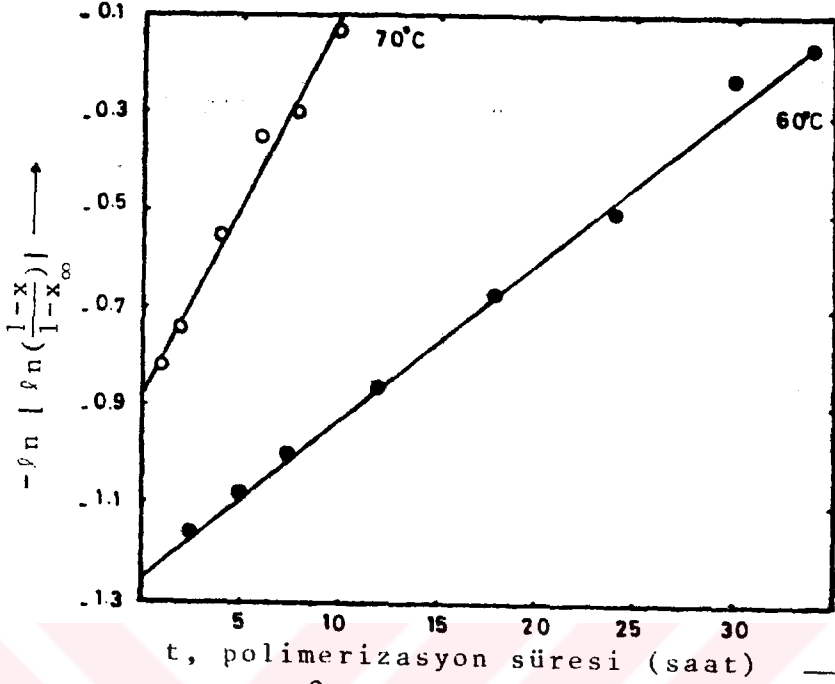
ŞEKİL 11 - Etil metakrilat'ın 100°C sıcaklıkta  $[I]_0 = 4.75 \times 10^{-3}$  mol/lit ve 110°C sıcaklıkta  $[I]_0 = 4.62 \times 10^{-3}$  mol/lit AIBN



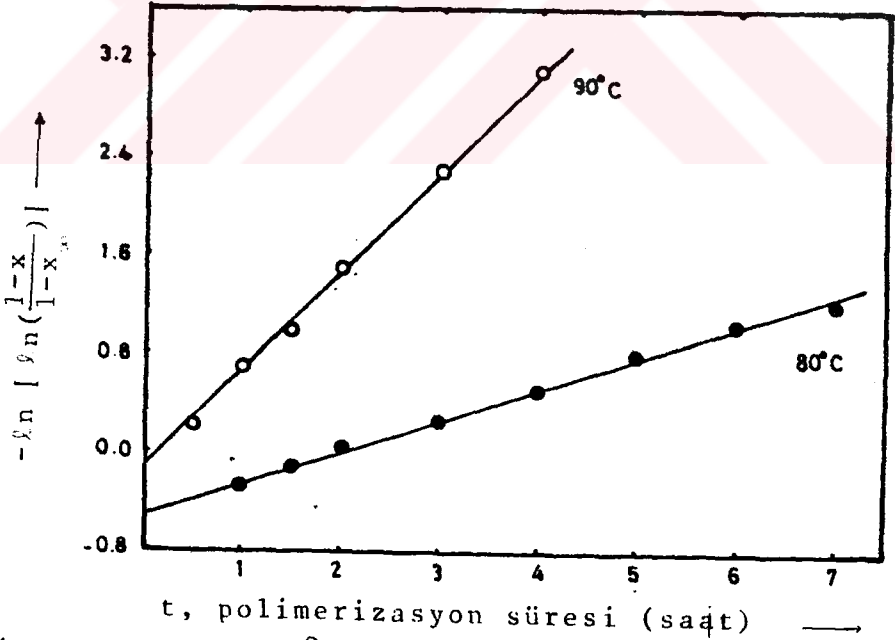
ŞEKİL 12 - 60-110°C sıcaklık aralığında elde edilen deney sonuçlarının indirgenmiş zamana karşı çizilmesi



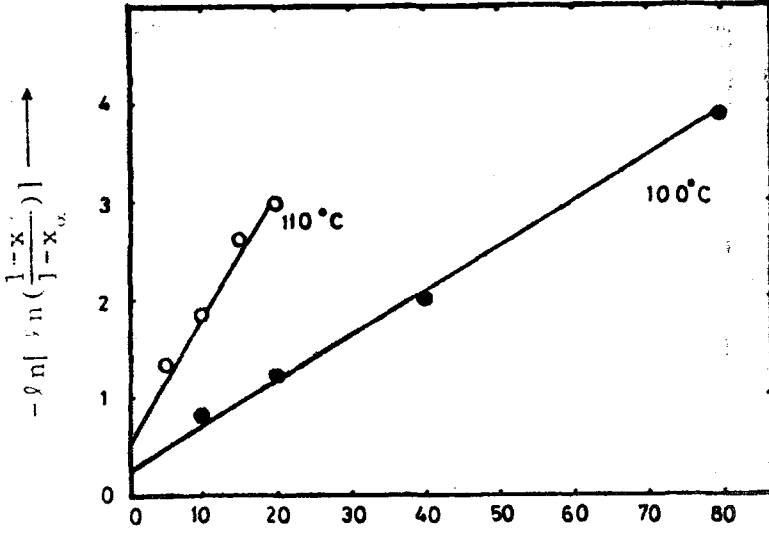
ŞEKİL 13 - 60, 80, 90 ve 100°C'larda dönüşme değerlerine bağlı olarak  $k_p^{1/2}/k_t^{1/2}$  değerlerinin



ŞEKİL 14 - 60 ve 70°C sıcaklıklardaki polimerizasyonlarda (II.53) bağıntısının çizimi. Eğimlerden  $k_d$ , düşey eksenini kesim noktalarından K değerleri bulunur.

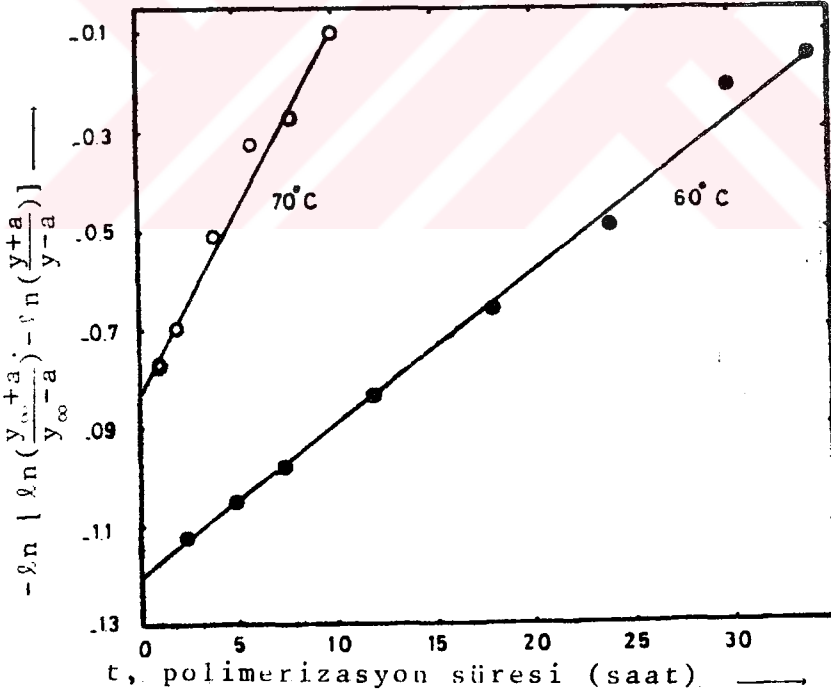


ŞEKİL 15 - 80 ve 90°C sıcaklıklardaki polimerizasyonlarda (II.53) bağıntısının çizimi. Eğimlerden  $k_d$ , düşey eksenini kesim noktalarından K değerleri bulunur.



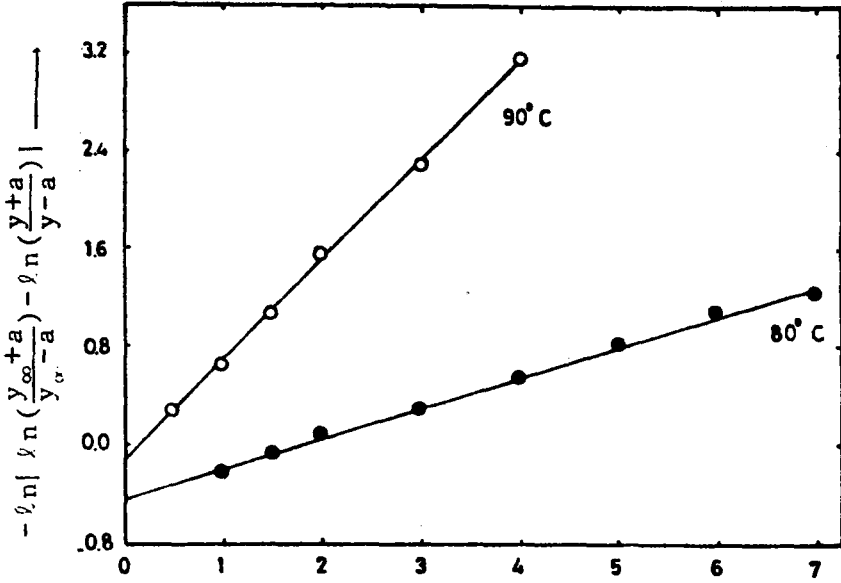
$t$ , polimerizasyon süresi (dakika) —

ŞEKİL 16 - 100 ve  $110^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklardaki polimerizasyonlarda (II.53) bağıntısının çizimi. Eğimlerden  $k_d$ , düşey eksenini kesim noktalarından  $K$  değerleri bulunur.

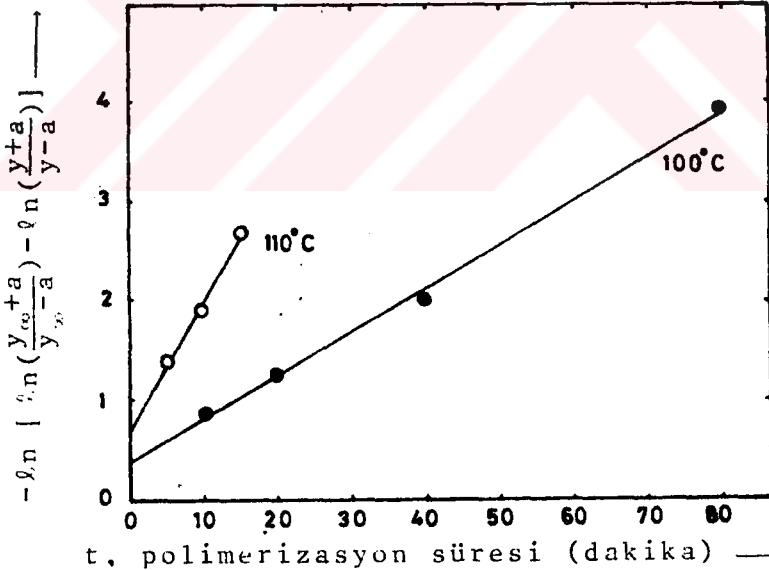


$t$ , polimerizasyon süresi (saat) —

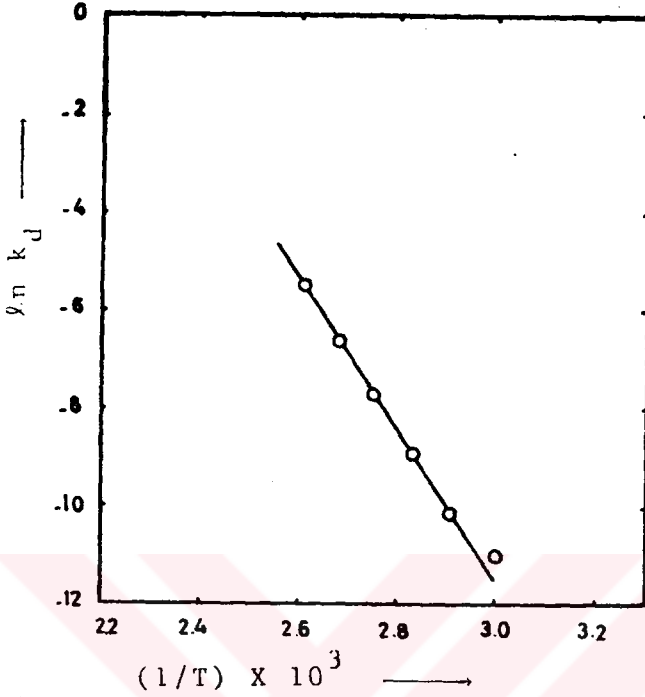
ŞEKİL 17 - 60 ve  $70^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklardaki polimerizasyonlarda (II.62) bağıntısının çizimi. Eğimlerden  $k_d$ , düşey eksenini kesim noktalarından  $K$  değerleri bulunur.



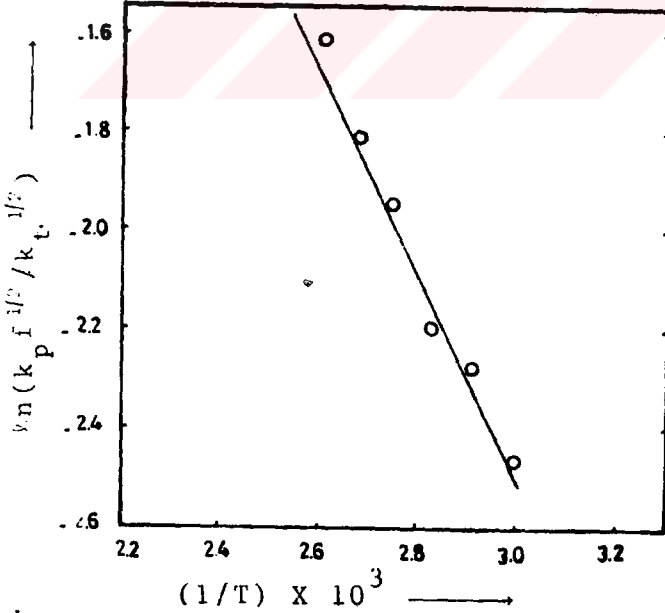
ŞEKİL 18 - 80 ve 90°C sıcaklıklardaki polimerizasyonlarda (II.62) bağıntısının çizimi. Eğimlerden  $k_d$ , düşey eksen kesim noktalarından K değerleri bulunur.



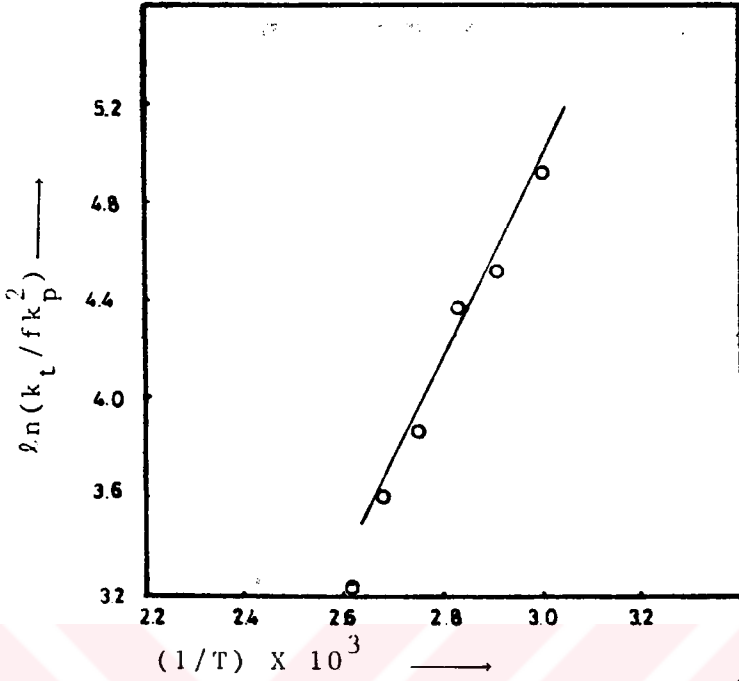
ŞEKİL 19 - 100 ve 110°C sıcaklıklardaki polimerizasyonlarda (II.62) bağıntısının çizimi. Eğimlerden  $k_d$ , düşey eksen kesim noktalarından K değerleri bulunur.



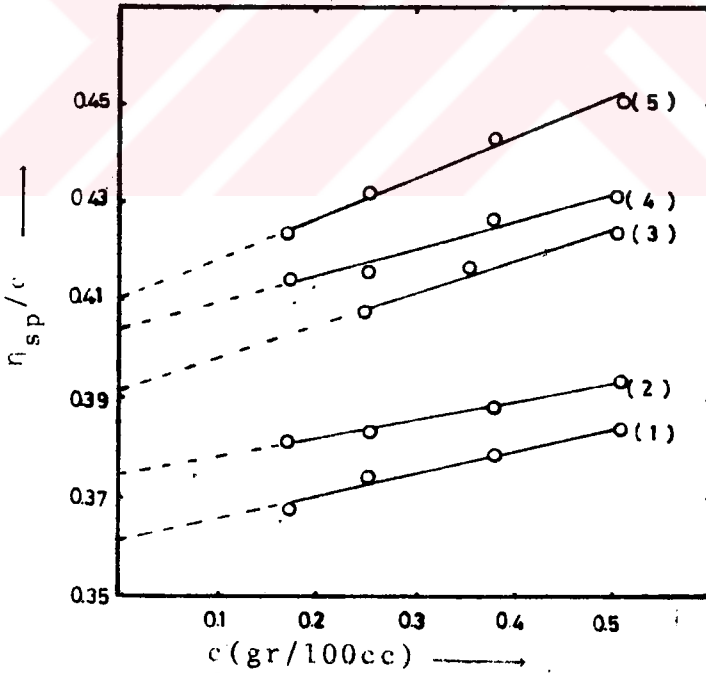
ŞEKİL 20 - Tablo VIII'den alınan  $\ln k_d$  değerlerinin  $1/T$  ile değişmesi



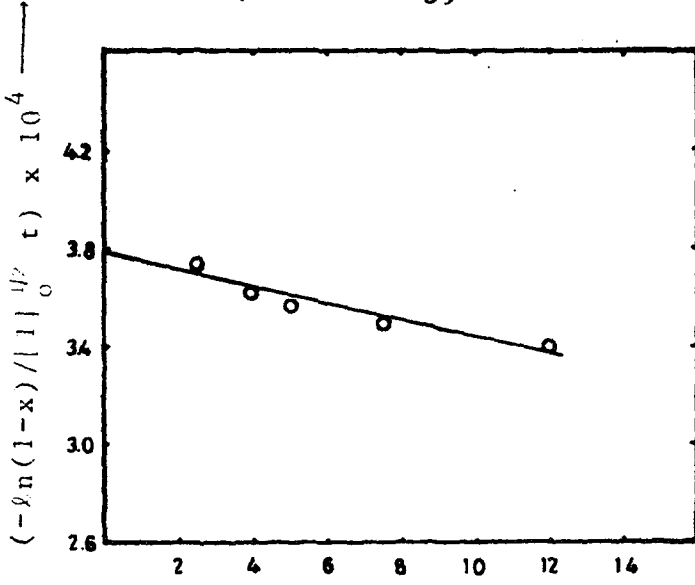
ŞEKİL 21 - Tablo VIII'den alınan  $\ln(k_p f^{1/2} / k_t^{1/2})$  değerlerinin  $1/T$  ile değişmesi



ŞEKİL 22 - Tablo IX'dan alınan  $\ln(k_t/fk_p^2)$  değerlerinin  $1/T$  ile değişmesi.

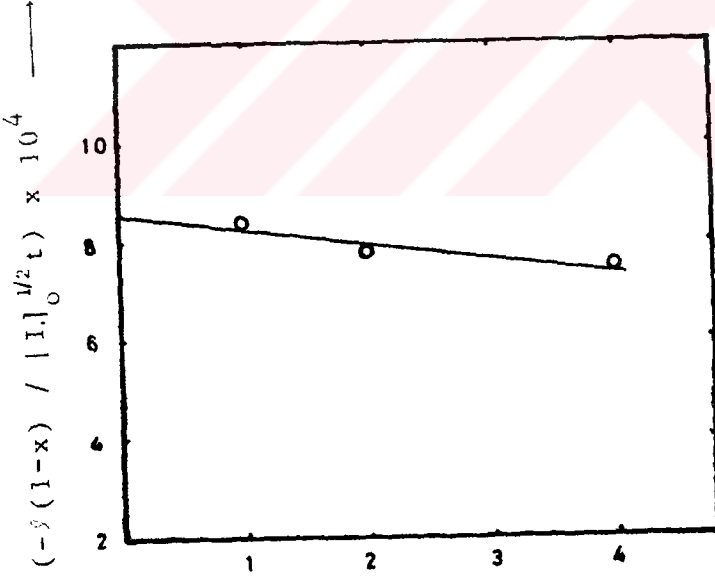


ŞEKİL 23 -  $90^\circ\text{C}$  de molekül, ağırlığı tayini için  $\eta_{sp}/c$ 'nin konsantrasyona karşı çizilmesi.



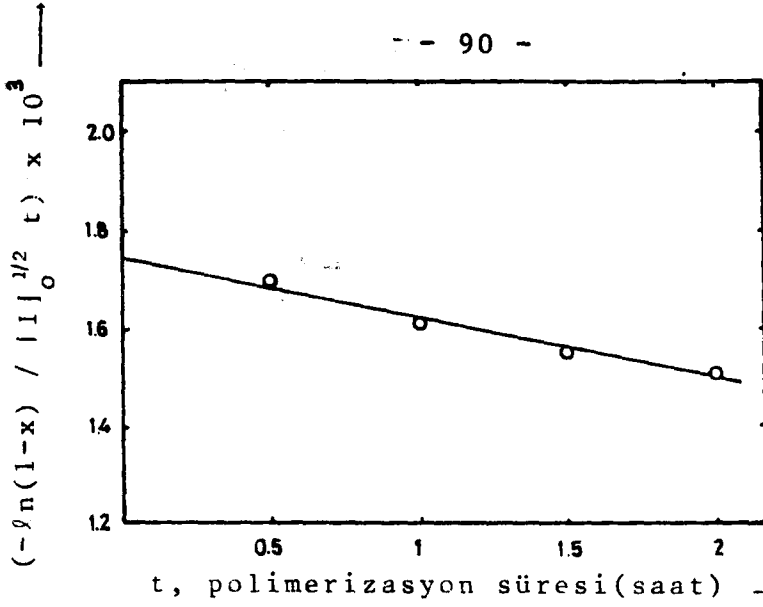
t, polimerizasyon süresi (saat) →

ŞEKİL 24 - Stickler tarafından önerilen metod yardımı ile 60°C'de  $K$  ve  $k_d$  belirlenmesi için (II.82) bağıntısının çizimi.

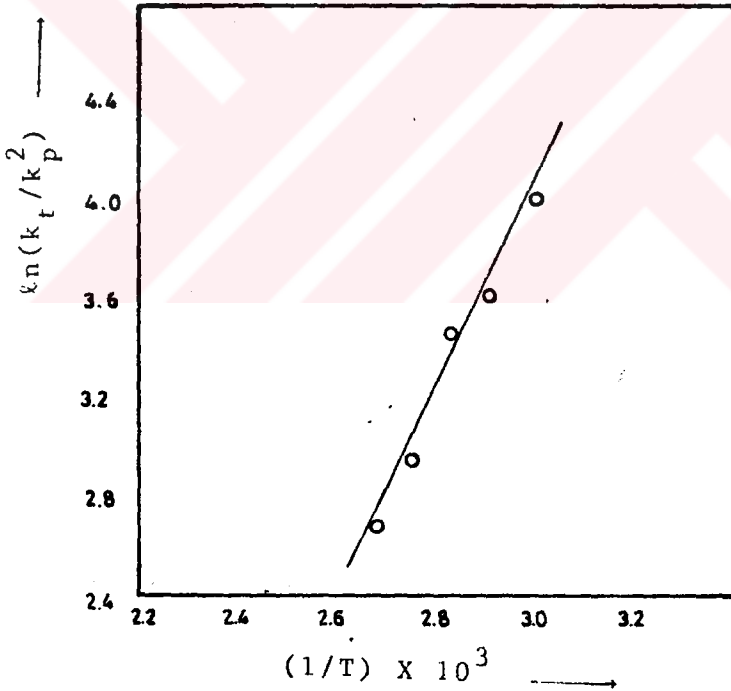


t, polimerizasyon süresi (saat) →

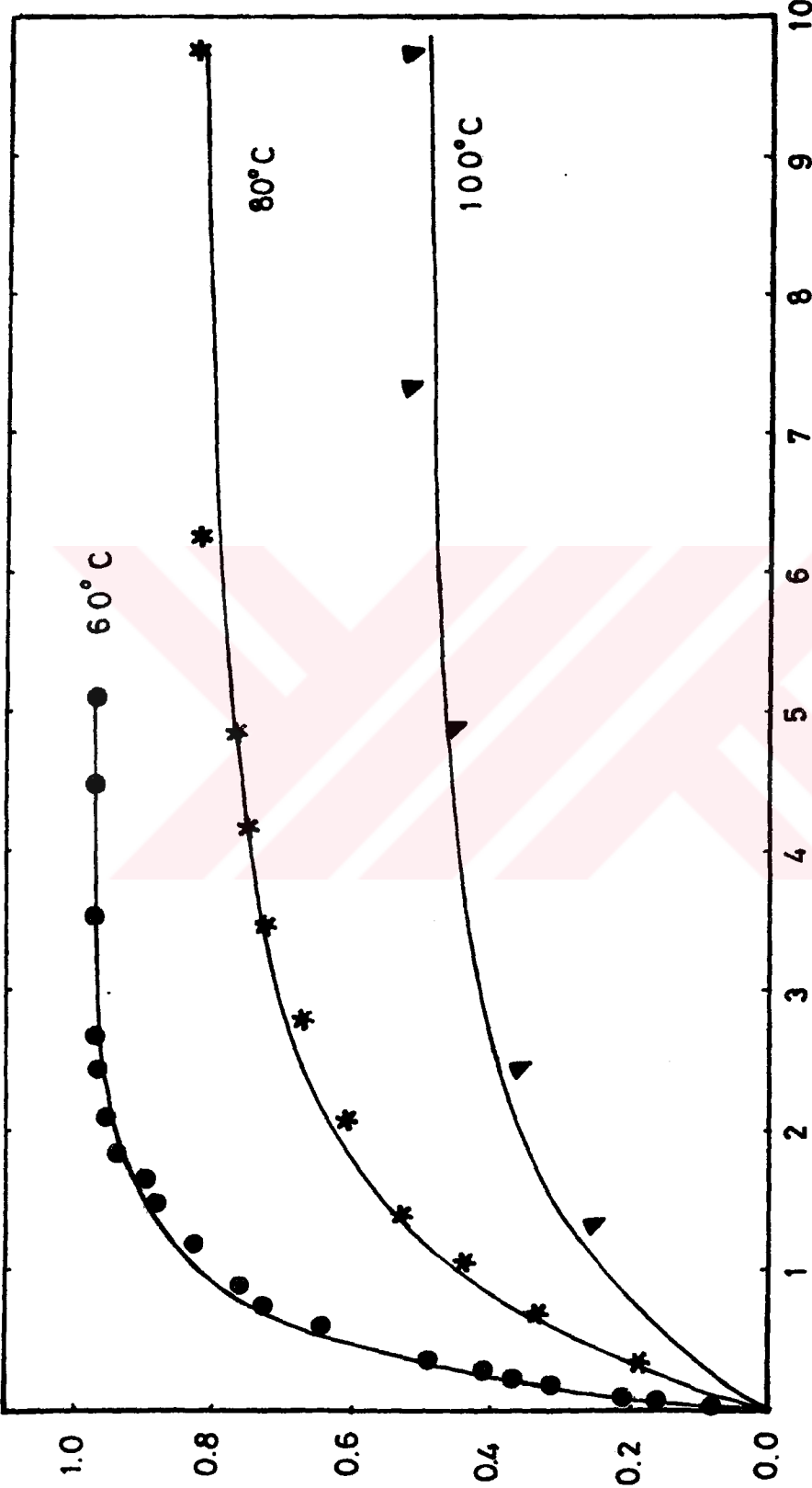
ŞEKİL 25 - Stickler tarafından önerilen metod yardımı ile 70°C'de  $K$  ve  $k_d$  belirlenmesi için (II.82) bağıntısının çizimi.



ŞEKİL 26 - Stickler tarafından önerilen metod yardımı ile 80°C'de  $K$  ve  $k_d$  belirlenmesi için (II.82) bağıntısının çizimi.



ŞEKİL 28 - Tablo XVI'dan alınan  $\ln(k_t/k_p^2)$  değerlerinin  $1/T$  ile değişmesi.



ŞEKİL 27 - XIV'de verilen(48) hız sabitlerinden faydalanılarak "dead-end" yöntemiyle belirlenen dönüşme-zaman eğrilerinin deneysel verilerde karşılaştırılması

## KAYNAKLAR

- 1 - Baysal, B.: "Polimer Kimyası" ODTÜ Ankara, Çağlayan Basımevi, İstanbul 1981.
- 2 - Billmeyer, F.W.Jr: "Textbook of Polymer Science" John Wiley New York, N.Y. 1971.
- 3 - Bamford, C.H. and Tipper, C.F.H. Ed.: "Comprehensive Chemical Kinetics" Volume 14A "Free Radical Polymerisation" Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, Oxford, New York, 1976.
- 4 - Rodriguez, F.: "Principles of Polymer Systems" McGraw-Hill Book company New York, 1970.
- 5 - Baysal, B. and Tobolsky, A.V., "Rates of Initiation in Vinyl Polymerization" J.Polym. Sci. V:VIII 529-541 (1952).
- 6 - Baysal, B. and Tobolsky, A.V., "A Review of Rates of Initiation in Vinyl. Polymerization: Styrene and Methyl Methacrylate" J.Polym. Sci. V:XI 471-486 (1953).
- 7 - Tobolsky, A., "Dead-end Radical Polymerization" J. Am. Chem Soc. 80, 5927-5959, (1958).
- 8 - Tobolsky, A.V., Rogers, C.E., Brickman, R.D., "Dead-End Radical Polymerization II". J.Am. Chem. Soc. 82, 1277-1280 (1960).
- 9 - Tobolsky, A.V., Gobran, R.H., Bohme, R., Schaffhauser, K., "Heterogeneity index During Dead-End Polymerization" J.Am. Chem. Soc. 67, 2336-2339 (1963).
- 10 - Hill, D.J.T., O'Donnell, J.H., "A Simplified Data Treatment for Dead-End and High Conversion Polymerization Kinetics" J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20, 241-244 (1982).

- 11 - Ng, S.C. and Chee, K.K., "Determination of Rate Constants of Benzoyl Peroxide and Azobisisobutyronitrile via Polymerization Kinetics" J. of Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20, 409-415, (1982)
- 12 - Stickler, M., "Die Beschreibung von radikalischen Polymerisationen durch integrale Beziehungen" Macromol Chem 180, 2615-2635 (1979).
- 13 - Cardenas, J.N., O'Driscoll, K.F., "High Conversion Polymerization I. Theory and Application to Methyl Methacrylate" J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14, 883-897 (1976)
- 14 - Cardenas, J.N., O'Driscoll, K.F. "High Conversion Polymerization II. Influence of Chain Transfer on the Gel Effect" J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15, 1883-1888 (1977).
- 15 - Cardenas, J.N., O'Driscoll, K.F. "High Conversion Polymerization III. Kinetic Behaviour of Ethyl Methacrylate" J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15, 2097-2108 (1977).
- 16 - Dionisio, J., Mahabadi, H.K., O'Driscoll, K.F., "High Conversion Polymerization. IV. A Definition of the Onset of the Gel Effect" J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 17, 1891-1900 (1979).
- 17 - Dionisio, J., O'Driscoll, K.F., "High Conversion Polymerization. VI. Detailed Examination of the Kinetic Model." J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 18, 241-249 (1980).
- 18 - Marten, F.L. and Hamielec, A.E., "High Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene I" J. Applied. Polym. Sci. 27, 489-505 (1982)

- 19 - Stickler, M., Panke, D., Hamielec, A.E., "Polymerization of Methyl Methacrylate up to High Degrees of Conversion: Experimental Investigation of the Diffusion-Controlled Polymerization" J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 22, 2243-2253(1984).
- 20 - Soh, S.K. and Sundberg, D.C., "Diffusion - Controlled Vinyl Polymerization. I.The Gel Effect" J.Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20, 1299-1313 (1982)
- 21 - Soh, S.K. and Sundberg, D.C., "Diffusion - Controlled Vinyl Polymerization. II.Limitations on the Gel Effect" J.Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20, 1315-1329 (1982).
- 22 - Soh, S.K. and Sundberg, D.C., "Diffusion - Controlled Vinyl Polymerization. III.Free Volume Parameters and Diffusion-Controlled Propagation" J.Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20, 1331-1344 (1982).
- 23 - Soh, S.K. and Sundberg, D.C., "Diffusion - Controlled Vinyl Polymerization. IV. Comparison of Theory and Experiment" J.Polym. Sci. Polym.Chem. Ed. 20, 1345-1371 (1982).
- 24 - Baysal, B., "Initiation of Polymerization by Cyclic Peroxides" J. Polym. Sci. V:XXXIII 381-388 (1958).
- 25 - Russel, K.E: and Tobolsky, A.V., "Diradicals in Solution: Role in Polymerization" J. Am.Chem. Soc. 76, 395 (1954).
- 26 - Baysal, B., "Diradical Initiated Polymerization Mechanism" Communications De la Faculté Des Sciences De l'Université D'Ankara IV-B',57 (1953)

- 27 - Johnson, D.H., Tobolsky, A.V., "Monoradical and Diradical Polymerization of Styrene" J. Am. Chem. Soc. 74, 938 (1952).
- 28 - Offenbach, J.A, and Tobolsky, A.V., "The Initiation of Polymerization by Di-t-butyl Peroxide" J.Am.Chem. Soc. 79, 278 (1957).
- 29 - Mayo, F.R., "Chain Transfer in the Polymerization of Styrene. VIII Chain Transfer with Brombenzen and Mechanism of Thermal initiation. J. Am. Chem. Soc. 75, 6133 (1953).
- 30 - Mahabadi, H.K. and O'Driscoll, K.F., "Evaluation of the Rate Constant for Primary Radical Termination in Free Radical Polymerization" Macromol Chem, 178, 2629-2636 (1977).
- 31 - North, A.M. and Reed, G.A., "Diffusion-Controlled Termination During the Initial Stages of Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate" Trans Faraday Soc. 57, 859 (1961).
- 32 - North, A.M., "Diffusion-Controlled Polymerization and Solution Viscosity" Macromol Chem. 49, 241 (1961).
- 33 - Benson, S.W., North, A.M., "The Kinetics of Free Radical Polymerization Under Conditions of Diffusion-Controlled Termination" J.Am. Chem, Soc. 84, 935 (1962).
- 34 - North, A.M. and Reed, G.A., "Diffusion-Controlled Polymerization of Some Alkyl Methacrylates" J.Polym. Sci. Part A. V:1, 1311-1321 (1963).
- 35 - Otsu, T., Ito, T. and Imoto, M., "Vinyl Polymerization LXXIX. Effect of the Alkyl Group on the Radical Polymerization of Alkyl Methacrylates" J.Polym.Sci. Part. A:2, 2901-2906 (1964).

- 36 - Ito, K., "Diffusion-Controlled Rate Constant of Termination Reaction in Radical Polymerization" J. Polym. Sci. P.A-1 7, 827-831 (1969).
- 37 - Ito, K., "Relationship between Chain Termination Rate Constant and Conversion in Radical Polymerization" J. Polym. Sci. P.A-1 7, 2995-3003 (1969).
- 38 - Ito, K., "Initiator Concentration Dependence of the Autoacceleration of Polymerization Rate" J. of Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 13, 401-413, (1975).
- 39 - Karunakaran, K., and Santappa, M., "Polymethacrylate in Dilute Solution" Macromol. Chem. 20, 111 (1968).
- 40 - Gobran, R.H., Berenbaum, M.B., "Bulk Polymerization of Isoprene. Kinetic Constants from the Dead-End Theory" J. Polym. Sci. XLVI 431-440 (1960)
- 41 - Indictor, N., Mogolesko, P., Jaffe, H., "Applications of Limiting Conversion Free Radical Polymerizations: II. Azobisisobutyronitrile - Initiated Polymerization of Methyl-Methacrylate in Benzene" J. Polym. Sci. Part A-1 5, 1107-1111 (1967).
- 42 - Senogles, E., Woolf, L.A., "Polymerization Kinetics Dead-End Radical Polymerization" J. Chem. Ed. 44, 157-159 (1967).
- 43 - Yu, A.J., Gobran, R.H., Wells, T.F., "Application of Dead-End Theory to Copolymerization of Butadiene and Acrylonitrile" Polymer Letters, V: 3, 31-34 (1965).

- 44 - Indictor, N., Linder, C., "Applications of Limiting Conversion Free Radical Polymerizations. I. Tert-Butyl Hydroperoxide-Initiated Polymerization of Styrene in Benzene" J. Polym. Sci. A-15, 1101-1106 (1967).
- 45 - Nishhimura, N., "Dead-End Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in Benzoyl Peroxide-Dimethylaniline Redox System" J. Polym. Sci. Part A-1 7, 2015-2020 (1969).
- 46 - O'Driscoll K.F., and McArdle, S.A., "Dead-End Polymerization With Redox Initiators" J. Polym. Sci. XL 557-561 (1959).
- 47 - Van Hook, J.P. and Tobolsky, A.V., "The Thermal Decomposition of 22'Azo-bis-izobutyronitrile" J. Am. Chem. Soc. 80, 779(1958).
- 48 - Khanna, S.N., Chatterfee, S.R., Nandi, U.S., Palit, S.R., "Studies in Chain Transfer, Part 6 Methacrylates" Trans. Faraday Soc. 58, 1827(1962)
- 49 - Russel, K.E. and Tobolsky, A.V., "Thermal Initiation of Styrene Polymerization" J. Am. Chem. Soc. 75, 5052 (1953).
- 50 - Ferington, T.E. and Tobolsky, A.V., "Kinetic Constants for Mechyl Methacrylate Polymerization" J. of Col. Sci. V:10 536 (1955).
- 51 - Van Hook, J.P. and Tobolsky, A.V., "The Solution Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate" J. Physical Chemistry 62, 257 (1958).
- 52 - Mahabadi, H.K. and O'Driscoll, K.F., "Absolute Rate Constants in Free-Radical Polymerization. III. Determination of Propagation and Termination Rate Constants for Styrene and Methyl Methaerylate" J. Macromol Sci. Chem. A 11(5) 967-976 (1977).

Beni bir polimer kimyacı olarak yetiştirerek doktora çalışmamı veren ve yürütülmesinde sonsuz ilgi ve desteğini bir an eksiltmeyen Hocam Sayın Prof.Dr. Bahattin BAYSAL'a en derin saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi burada sunabilmekten mutluluk duymaktayım.

Araştırma laboratuvarında birlikte çalıştığımız, yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım başta Yük.Müh.Nurseli Uyanık ve Dr.Yük.Müh.Hüseyin Yıldırım olmak üzere Yük.Müh.Ferdane Yılmaz, Yük.Müh. Candan Erbil ve Yük. Müh.Ayten Özgültekin'e de burada teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen Babam emekli Öğr.Görv. Naci Çatalgil, Annem Bedriye Çatalgil ve kardeşim Dr.Selman Çatalgil'e sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Saygılarımla

H. Huceste Çatalgil

## Ö Z G E Ç M İ Ş

1955 yılında Manisa'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Bursa'da tamamladım. 1972 yılında girdiğim İ.T.Ü. Kimya Fakültesinden 1977 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldum. Aynı yıl Boğaziçi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Master sınıfına kabul edilerek master çalışmaya başladım. "An improved flowsheeting program for chemical plant simulation" isimli tez çalışmamla 1980 yılında Yük.Müh. ünvanı aldım. Nisan 1980'den bu yana İ.T.Ü. Fen-Ed. Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım