

POLİMER KİMYASINA GİRİŞ

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Kimya Yük. Müh.

**Ankara Üniversitesi
Fen Fakültesi
Kimya Bölümü**

ANKARA-1998

A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları

No: 50

© 1998. HER HAKKI SAKLIDIR

Yazarın yazılı izni olmadıkça, kitabın bir kısmı ya da tamamı herhangi bir yolla çoğaltılamaz veya kullanılamaz.

ÖNSÖZ

Polimerler, günlük hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastik, kauçuk, sentetik lif, bazı boyalar ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesidir. Polimer türlerinin üretim miktarının, dünya çelik üretiminden çok fazla olduğunu ve üniversitelerden mezun olan Kimyacıların ve Kimya Mühendislerinin yarısından fazlasının doğrudan ya da dolaylı olarak polimerlerle ilgili bir alanda çalıştığını belirtmek polimerlerin dolayısı ile Polimer Kimyası ve Polimer Teknolojisi bilim dallarının önemini vurgulamaya yeterlidir.

Genelde Kimya Sanayii gibi Polimer Endüstrisi de ülkemizde yeterince gelişmemiştir. Benzer şekilde Polimer Kimyası ve Teknolojisi bilim dalları, bu alanlarda yetişmiş yeterli sayıda akademisyen ve özel sektörlerde yer alan eleman bulunmakla birlikte, bilimsel açıdan da gereken önemi kazanamamıştır. Buna bağlı olarak çoğu Üniversitemizde verilen polimerlere yönelik seçmeli veya zorunlu dersler de genelde yetersiz kalmıştır.

Ancak, son yıllarda yapılan girişimler sonucu Hacettepe Üniversitesi ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde Polimer Kimyasının, Kimya Bölümü içerisinde ayrı bir Anabilim Dalı olarak ayrılması sevindirici bir gelişmedir.

Polimer Kimyasına Giriş adı ile hazırlanan bu kitap içerik açısından daha çok lisans düzeyinde okuyan öğrencilere yönelik hazırlanmıştır. Bu nedenle Polimer Kimyasında yer alan kavramlar olabildiğince basit ve anlaşılır şekilde ele alınmış, ileri teorik bilgilere girilmemiştir. Bu özelliği nedeniyle polimerlerle ilgili temel ve ilk bilgilerin gerekli olduğu plastik, kauçuk, tekstil, ilaç, gıda, ambalaj, kozmetik ve boya endüstrileri gibi alanlarda çalışanlar için de yararlı olacağı düşünülmektedir.

Gerekli özen gösterilmesine rağmen kitap içerisinde bazı hatalar olabilir. Bu nedenle içerik, kavram, anlatım ve yazımla ilgili okuyucuların her türlü önerisi ileri basımlarda yardımcı olacaktır.

Ankara, Temmuz 1998

Mehmet SAÇAK

İÇİNDEKİLER

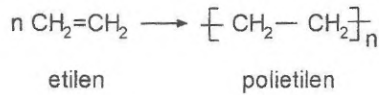
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
1. GİRİŞ	1
1.1 MOLEKÜLER YAPI VE POLİMERLERİN GRUPLANDIRILMASI	2
Termoplastikler	3
Elastomerler	4
Termosettingler	4
1.2 FONKSİYONALİTE	4
1.3 POLİMERLERİN SENTEZİ	6
Katılma polimerizasyonu	7
Basamaklı polimerizasyon	11
Monomer ve yinelenen birim	13
1.4 KOPOLİMER	15
1.5 POLİMERLERİN BOZUNMASI	16
1.6 ISIL ÖZELLİKLER	18
1.7 ADLANDIRMA	20
1.8 POLİMER KİMYASININ GELİŞİMİ	23
2. POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI	28
Polimerizasyon derecesi	28
Oligomerler	29
2.1 POLİMERLERİN FRAKSİYONLANMASI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI DAĞILIMI	30
Çöktürme yöntemi	31
Jel geçirgenlik kromatografisi	32
2.2 ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI TÜRLERİ VE BELİRLEME YÖNTEMLERİ	33

Polimerlerin çözünmesi	34
2.2.1 Sayıca-ortalama molekül ağırlığı	34
Osmotik basınç	35
Diğer sayısal özellikler	36
Son grup analizleri	38
2.2.2 Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı	39
2.2.3. Viskozite-ortalama molekül ağırlığı	41
K ve α sabitlerinin belirlenmesi	44
2.2.4 z-Ortalama molekül ağırlığı	45
2.3. MOLEKÜL AĞIRLIKLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER	45
3. BASAMAKLI POLİMERİZASYON	49
3.1 MOLEKÜL AĞIRLIĞI KONTROLÜ	50
3.2 HALKA OLUŞUMU	55
3.3 CAROTHERS EŞİTLİĞİ	56
3.4 BASAMAKLI POLİMERİZASYON KİNETİĞİ	57
Jel noktası	60
3.5 BAZI KONDENSASYON POLİMERLERİ	61
Poliesterler	63
Poliamitler	65
Polibenzimidazol ve polibenzoksazol	66
Poliüretanlar ve poliüreler	67
Poliimitler	68
Polieterler	69
Fenolik reçineler	71
Amino reçineleri	72
4. RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU	74
Başlatıcı etkinliği	77
4.1 RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU MEKANİZMASI	78
4.2 RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ	80
Kinetik zincir uzunluğu	84
Polimerizasyon derecesi	84
Jel etkisi	85
Sıcaklığın etkisi	87
4.3 ZİNCİR TRANSFER TEPKİMELERİ	89
Önleyici ve geciktiriciler	92
4.4 RADİKALİK POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ	94
Homojen polimerizasyon sistemleri	94
Heterojen polimerizasyon sistemleri	94

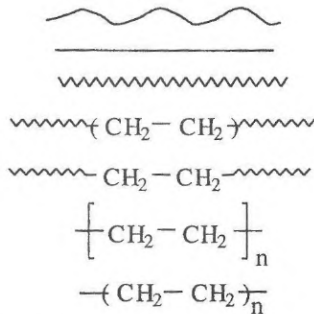
5. İYONİK KATILMA POLİMERİZASYONU	98
5.1 KATYONİK POLİMERİZASYON	98
5.1.1 Katyonik polimerizasyon kinetiği	102
5.1.2 Bazı katyonik polimerizasyon sistemleri	105
5.2 ANYONİK POLİMERİZASYON	107
5.2.1 Anyonik polimerizasyon kinetiği	110
Canlı Polimerler	111
5.2.2 Bazı anyonik polimerizasyon sistemleri	113
6. KOORDİNASYON POLİMERİZASYONU	115
6.1 POLİMER STEREOKİMYASI	115
Kimyasal yapı izomerliği	115
Yönlenme izomerliği	116
Konfigürasyon izomerliği	116
Geometrik izomerlik	118
6.2 ZIEGLER-NATTA KATALİZÖRLERİ	119
6.3 KOORDİNASYON POLİMERİZASYONU MEKANİZMASI	120
7. KOPOLİMERİZASYON	125
7.1 KOPOLİMERİZASYON KİNETİĞİ	126
7.2 REAKTİVİTE ORANLARI VE KOPOLİMER BİLEŞİMİ	128
7.3 ALFREY-PRICE EŞİTLİĞİ	132
7.4 BLOK KOPOLİMERLER	134
7.5 AŞI KOPOLİMERLER	136
7.6 VULKANİZASYON	140
EKLER	
EK 1 Bazı polimerlerin uluslararası kısaltılmış adları	144
EK 2 Bazı polimerlerin ticari adları ve üretici firmaları	146
EK 3 Bazı polimerlerin özellikleri ve önemli kullanım yerleri	149
EK 4 Bazı polimerlerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları	151
DİZİN	153

1. GİRİŞ

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. **M**onomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda **polimerizasyon tepkimesi** sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Etilenin, polimerleşerek polietilene dönüşümü basitçe,

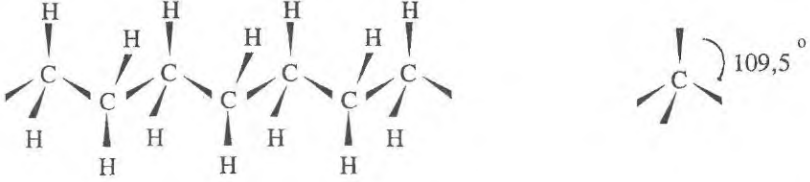


tepkimesiyle gösterilir. Polietilen örneğinde olduğu gibi çok sayıda küçük molekülün ardarda kimyasal bağlarla bağlanması uzun, zincire benzer iri bir molekül verir. Bu nedenle **polimer molekülü**, **polimer zinciri** ve **makromolekül** kavramaları birbirleri yerine kullanılır. Bir doğrusal polietilen zinciri (molekülü) basitçe Şekil 1.1 de verilen biçimlerden birisiyle gösterilebilir.



Şekil 1.1 Polimer zincirlerinin (moleküllerinin) basit gösterimleri

Bu gösterim şekillerinden, polimer zinciri içerisinde yer alan karbon atomlarının $-C-C-C-C-$ gibi bir doğru boyunca dizildikleri düşünülmemelidir. Karbon atomları birbirleriyle kovalent bağlarla bağlanmışlardır ve zincir boyunca sp^3 hibridleşmesine bağlı olarak düzgün dörtyüzlü geometrisine uyarak dizilirler.



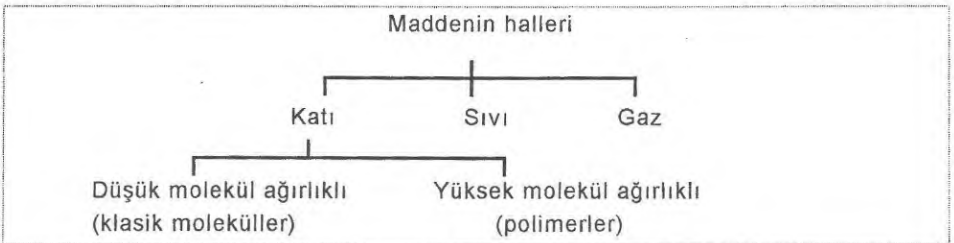
Tipik bir polietilen örneğinde yer alan makromoleküllerden birisi ortalama 50 000 kadar atom içerebilir ve bu durumda zincir uzunluğu 25 000 Å gibi bir değer alır.

1.1 MOLEKÜLER YAPI VE POLİMERLERİN GRUPLANDIRILMASI

Polimerleri diğer klasik kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Bu nedenle polimer kelimesi bütün yüksek molekül ağırlıklı maddeleri kapsar. Polimerlerin üstün özelliklerine makromoleküler yapılarının katkısı büyüktür. Örneğin; gerekli mekaniksel özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerinde kazanılır.

Davranış ve özellikleri nedeniyle polimerler katıların bir alt grubunu oluşturur. Katı hal ayrıca kendi içerisinde, küçük organik molekülleri kapsayan düşük molekül ağırlıklı katılar, polimerlerin yer aldığı yüksek molekül ağırlıklı katılar şeklinde iki ayrı grupta incelenebilir (Şekil 1.2).

Polimer zincirlerinin biçimleri polimer özelliklerini etkiler. Şekil 1.3 de verildiği gibi polimer molekülleri **doğrusal**, **dallanmış** veya **çapraz bağlı** yapılarda olabilir. Çapraz bağ oranının fazla olması **ağ-yapılı** polimere yol açar.



Şekil 1.2 Maddenin halleri



Şekil 1.3 Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi

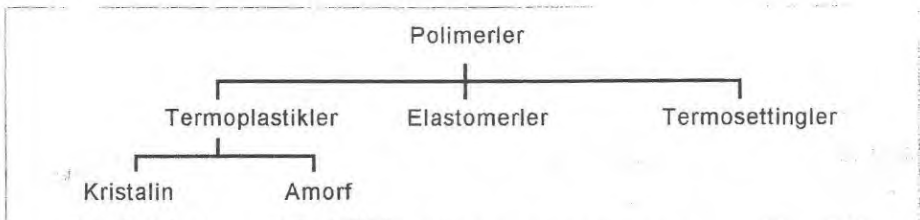
Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip bir polimer eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ-yapılı bir polimerin eritilmesi ya da çözünmesi olası değildir. Bu gibi zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içlerinde ayrıca **termoplastikler**, **elastomerler** ve **termosettingler** olmak üzere üç ana grup altında ayrıca toplanabilir (Şekil 1.4).

Termoplastikler

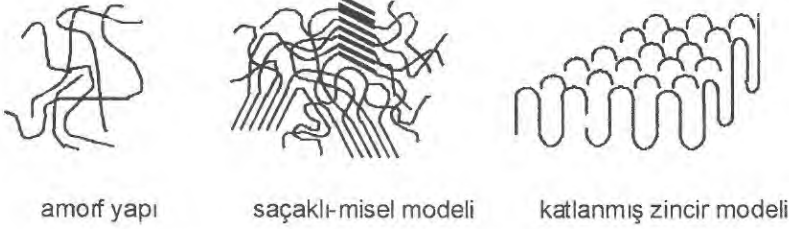
Termoplastikler, **plastik** kelimesini tam olarak karşılayan gruptur ve günlük hayatta kullanılan polimerler içerisinde en fazla pay termoplastiklerindir. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler. Isı etkisi ile yumuşar ve erirler, yeniden şekillendirilebilirler. Kolayca uygun çözücülerde çözünürler.

Plastikler kristalin ya da amorf yapılarda olabilirler. Amorf bir polimerde, zincirler arasındaki ilişki Şekil 1.5 de verildiği gibi rastgeledir ve belli bir düzen göstermez. Kullanılan plastikler genelde kristalin ve amorf bölgeleri birlikte yapılarında taşırlar, yani yarı-kristalindirler. Bu nedenle kristalin termoplastikler tanımı yarı-kristalin termoplastikleri de kapsar. Ancak kristalite oranı polimerden polimere değişiklik gösterebilir. Bir polimerin kristalizasyon yeteneği dallanma, moleküler düzen, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gibi pek çok faktöre bağlıdır.

Yarı-kristalin polimerler için önerilen **saçaklı-misel** ve **katlanmış-zincir** modelleri de Şekil 1.5 de verilmiştir. Katlanmış-zincir modelinde gevşek zincir sonları, zincirlerin fiziksel dolaşım ve kristal kusurları amorf bölgelere karşılık gelir.



Şekil 1.4 Polimerlerin gruplandırılması



Şekil 1.5 Amorf ve kristalin polimer yapı modelleri

Elastomerler

Elastomerler (kauçuklar), esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu yetenekleri polimer zincirleri arasındaki az orandaki çapraz bağdan kaynaklanır. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına geri dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin erimesi söz konusu değildir.

Termosettingler

Termosettingler yoğun çapraz bağ içeren (ağ-yapı) üç boyutlu sert polimerlerdir. Elastomerlere benzer şekilde ısı ile eritilemezler ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar.

Termosetting polimerler şekillendirilmeden önce viskoz sıvı halindedir. Önpolimer ile çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içeren ve kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termosetting malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvı **reçine** olarak bilinir. Bu nedenle termosetting polimerler yerine **termosetting reçineler** tanımlaması daha sık kullanılır. **Önpolimer** ise kısmen polimerize edilmiş, akma özelliğini koruyan sistemlerdir. Önpolimerle birlikte çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içeren reçine ısı, ışın gibi etkiler sonucu çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek termosetting ürün elde edilir. Telefon kutuları, TV kabinleri, melamin tabaklar termosetting polimerlere örneklerdir.

1.2 FONKSİYONALİTE

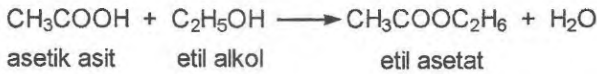
Küçük organik moleküllerin polimer zincirleri verebilmesi için iki veya daha fazla sayıda bağlanma noktası içermeleri gerekir. Bağlanma noktaları sayısı **fonksiyonalite** olarak bilinir. Hidroksi asit (HO-R-COOH) ve vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) gibi moleküllerin fonksiyonalitesi ikidir, yani

bifonksiyonel moleküllerdir. Vinil bileşiklerindeki karbon-karbon çift bağı, π -bağının özelliği nedeniyle,



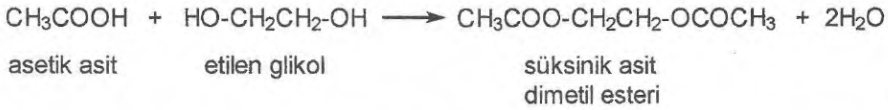
şeklinde polimerizasyon için gerekli radikalik (elektronlar $*$ veya $.$ ile gösterilmiştir) veya iyonik aktif merkezleri oluşturur.

Monofonksiyonel bir alkol olan etil alkol ve ve monofonksiyonel bir asit olan asetik asit arasındaki kondensasyon tepkimesi,



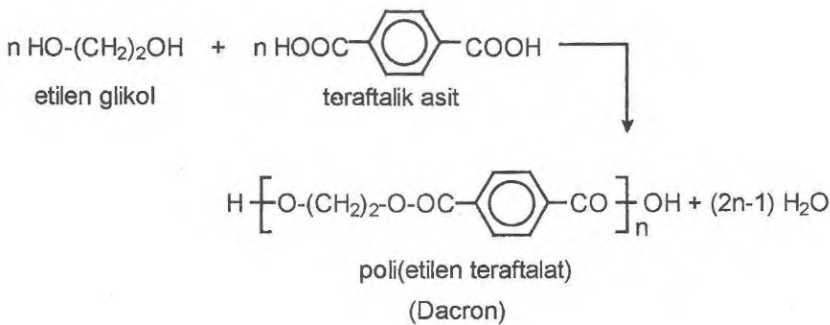
şeklinde bir ester (etil asetat) oluşumuna yol açar. Ancak, etil asetat üzerinde fonksiyonel grup kalmadığı için ileri bir tepkime söz konusu değildir.

Alkol veya karboksilik asitten birisinin bifonksiyonel olması durumunda ise, örneğin etilen glikol kullanılmasında,



tepkimleri yürüyebilir. Daha yüksek molekül ağırlıklı bir ester elde edilmiştir ama oluşan ester ileri tepkimeler verebilecek fonksiyonel grup taşımadığı için, tepkime bu adımdan öteye gidemez.

Heriki çıkış maddesinin, ikişer fonksiyonel grup taşıması durumunda (etilen glikol ve tereftalik asit gibi) uzun polimer zincirleri elde etmek olasıdır ve ürün bir poliesterdir (Dacron).



Fonksiyonel grup sayısı ikiden fazla olan gliserol ($\text{HO-CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{-OH}$) gibi maddelerin polimerizasyonda kullanılması dallanmış ve çapraz bağlı polimer oluşumuna yol açar.

1.3 POLİMERLERİN SENTEZİ

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri sonucu polimere dönüşür ve bu olaya **polimerizasyon** (polimerleşme) denir. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde **basamaklı polimerizasyon** (kondensasyon polimerizasyonu) ve **katılma polimerizasyonu** (zincir polimerizasyonu) adı altında ikiye ayrılır.

Katılma polimerizasyonu ayrıca kendi içerisinde iki alt gruba ayrılır. Zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler radikalik karakterde ise **radikalik zincir polimerizasyonu** (radikalik polimerizasyon), iyonik karakterde ise **iyonik zincir polimerizasyonu** (iyonik polimerizasyon tanımlamaları kullanılır).

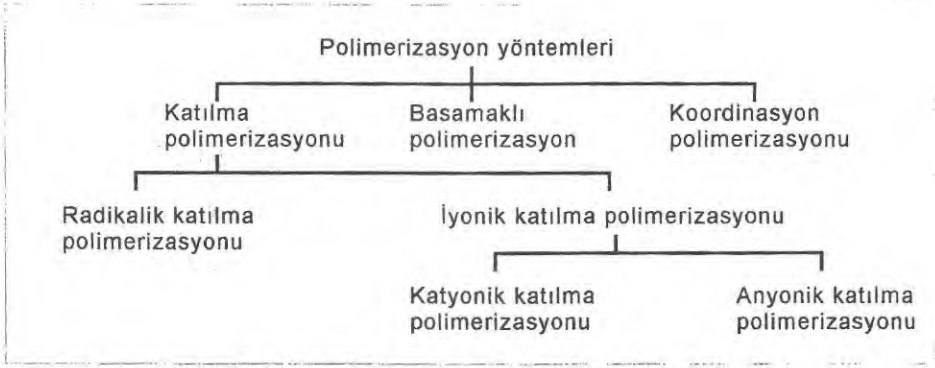
İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine bağlı olarak **katyonik zincir polimerizasyonu** (katyonik polimerizasyon) ve **anyonik zincir polimerizasyonu** (anyonik polimerizasyon) şeklinde iki ayrı başlık altında incelenir. Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesi katyonik merkezler, anyonik polimerizasyon da ise anyonik merkezler üzerinden sağlanır. Monomer molekülleri bu aktif merkezlere ardarda katılarak aşağıda şematik olarak gösterilen aktif polimer zincirlerine dönüşürler.



Koordinasyon katalizörleri kullanılarak yürütülen **koordinasyon polimerizasyonu** temelde katılma polimerizasyonudur.. Bu polimerizasyon yöntemiyle monomerlerin polimer zinciri boyunca diziliş düzenini (stereokimyası) kontrol etmek olasıdır.

Radikalik katılma polimerizasyonu Bölüm 4, iyonik zincir polimerizasyonu Bölüm 5 ve koordinasyon polimerizasyonu Bölüm 6 da ayrıntılı incelenecektir.

Polimerlerin sentezinde kullanılan ve yukarıda sözü edilen yöntemler, Şekil 1.6 da toplu olarak verilmiştir. Şekilde verilen yöntemler çoğaltılabilir ya da alt gruplara ayrılabilir. Halka açılması polimerizasyonu, arayüzey



Şekil 1.6 Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri

polimerizasyonu, elektropolimerizasyon bunlardan birkaçıdır. Uygulama tekniği açısından farklılık gösteren bu polimerizasyon yöntemleri ilerleyiş biçimi açısından basamaklı ya da katılma polimerizasyonu yöntemine uygun olarak gelişir. Örneğin elektrokimyasal polimerizasyon, elektrolizle başlatılan ve radikalik veya iyonik karakterde yürüyen katılma polimerizasyonudur. Arayüzey polimerizasyonu ise basamaklı polimerizasyondur. Bu yöntemlere kitap içerisinde uygun yerlerde değinilmiştir. Şekil 1.6 da verilen polimerizasyon yöntemlerinin birbirlerine göre bazı üstünlük ve eksiklikleri vardır. Bunlar ayrıca Çizelge 1.1 de kısaca özetlenmiştir

Monomerlerin Şekil 1.6 da verilen her yöntemle polimerleşmesi söz konusu değildir. Bazı monomerler birkaç polimerizasyon yöntemiyle polimerleşebilirken, bazı monomerler için tek bir yöntem kullanılabilir. İleride verilecek olan Çizelge 1.2 den görülebileceği gibi stiren radikalik, koordinasyon ve iyonik yöntemlerle polimerleşebilirken, izobütenin polimerizasyonu yalnızca katyonik yolla gerçekleşmektedir..

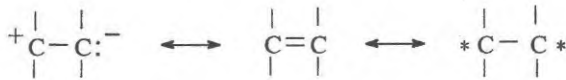
Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler, π -bağlarının özelliği nedeniyle, **serbest radikalik başlatıcılarla** ya da **iyonik başlatıcılarla** kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler.

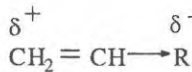
Zincir büyümesi, aktif merkezlerin nötralleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi **başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını** izler. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir. Başlatıcının etkisiyle π -bağı homolitik ya da heterolitik açılmaya uğrayabilir.

Çizelge 1.1 Polimerizasyon yöntemlerinin üstünlük ve eksiklik açısından karşılaştırılması

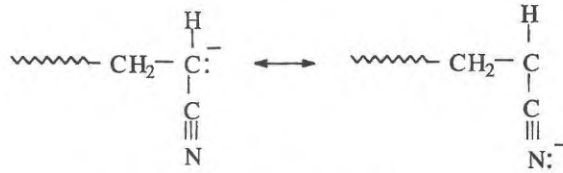
Polimerizasyon yöntemi	Üstünlük	Eksiklik
basamaklı	uygulanabileceği monomer ve çıkış maddesi sayısı fazla	düşük molekül ağırlıklı ürün, molekül ağırlığı dağılımı geniş, stereokimyasal kontrol söz konusu değil, çoğu kez ısı gerekli, tepkime hızı yavaş
iyonik serbest radikalik	uygulanabileceği monomer sayısı fazla	stereokimyasal kontrol söz konusu değil, ısı veya radyasyon gerekli olabilir, seçiciliği zayıf
katyonik	molekül ağırlığı kontrolü yapılabilir, uygulanabileceği monomer sayısı sınırlı	olefinik monomerlerle sınırlı, neme duyarlı, düşük sıcaklıklar gerekli olabilir
anyonik	molekül ağırlığı dağılımı dar, bazen stereokimyasal kontrol olası, blok kopolimer sentezine uygun	uygulanabileceği monomer sayısı sınırlı, düşük sıcaklıklar gerekli
koordinasyon	yüksek seçicilik, çok iyi stereokimyasal kontrol, oda sıcaklığında gerçekleşir	olefinlere uygulanabilir, vinil monomerleri için yetersiz, molekül ağırlığı çok yüksek değil



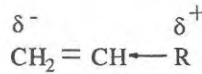
Vinil monomerindeki süstitüe R grupları π -bağının açılma biçimini belirleyici rol oynar. Çift bağ üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltan siyano ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron-çekici gruplar anyonik başlatıcıların etkisini kolaylaştırır.



Poliakrilonitrilde olduğu gibi bu tür gruplar büyümekte olan anyonik merkezlerin rezonansla kararlılığını sağlarlar.

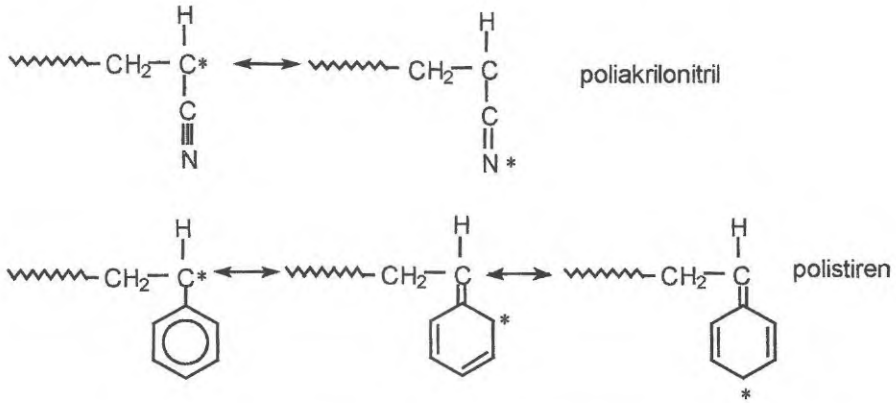


Benzer şekilde alkenil, alkoksi, 1,1-dialkil, fenil grupları gibi elektron-İtici gruplar, C=C bağındaki elektron yoğunluğunu arttırarak kationik başlatıcıların etkisini kolaylaştırır.



Stiren ve 1,3-bütadien gibi bileşikler, anyonik türlerin de kararlılığını sağladığı için her iki iyonik yöntemle polimerleşebilirler.

Elektriksel nötrallikten dolayı serbest radikaller seçici değildir ve karbon-karbon çift bağıyla kolayca etkileşirler. Bu nedenle çoğu vinil monomeri radikalik başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilebilir. Radikal karakterli aktif merkezin rezonans kararlılığı da çoğu sübstitüent tarafından kolayca sağlanır.



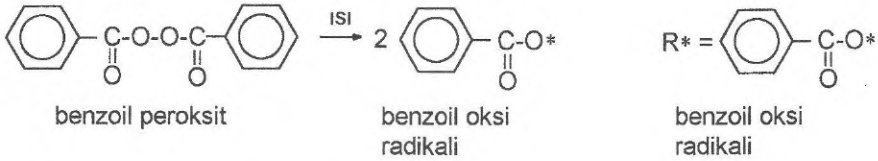
Çizelge 1.2 de bazı vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanılabilecek başlatıcı türleri görülmektedir.

Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak, vinil klorürden poli(vinil klorür) eldesi için örneklenirse aşağıdaki tepkime adımları izlenir.

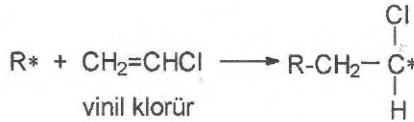
İlk aşamada, başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksinin paraçlanmasıyla (örneğin ısı etkisiyle) polimerizasyon ortamında ilk serbest radikaller (R*) oluşur.

Çizelge 1.2 Bazı vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanılabilir başlatıcı türleri (+, polimerleşeceğini gösterir)

Monomer	Serbest radikalik	Anyonik	Katyonik	Koordinasyon
etilen	+	-	+	+
propen	-	-	-	-
stiren	+	+	+	+
izobüten	-	-	+	-
izopren	+	+	-	+
vinil klorür	+	-	-	+
viniliden klorür	+	+	-	-
vinil florür	+	-	-	-
tetrafloro etilen	+	-	-	+
vinil eterler	-	-	+	+
vinil esterler	+	-	-	-
akrilonitril	+	+	-	+
akrilik esterler	+	+	-	+
metakrilik esterler	+	+	-	+

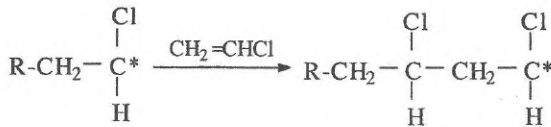


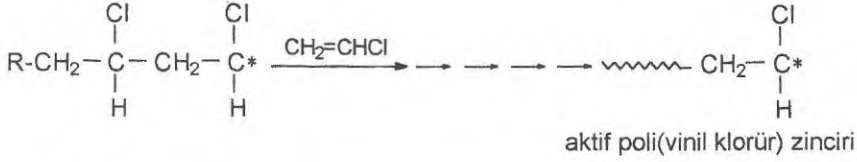
Benzoil oksid radikalleri daha sonra vinil klorür monomerlerini katarak,



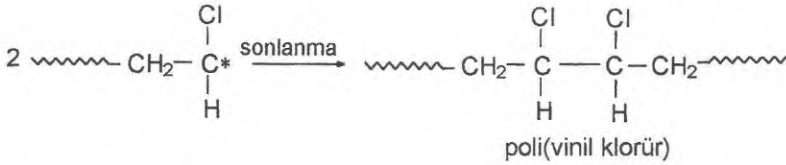
ilk aktif monomerik merkezleri oluştururlar.

Aktif monomerik merkezler vinil klorür moleküllerini ardarda katarak polimer zincirlerinin büyümesini sağlarlar.





Aktif poli(vinil klorür) zincirleri, sonlanma tepkimeleriyle aktif olmayan, yani monomer katma yeteneğini kaybetmiş polimer moleküllerine (ölü polimer zincirleri) dönüşür. Örneğin, iki aktif polimer zincirinin radikalik uçlarından birleşerek sonlanmaya gidebilir.

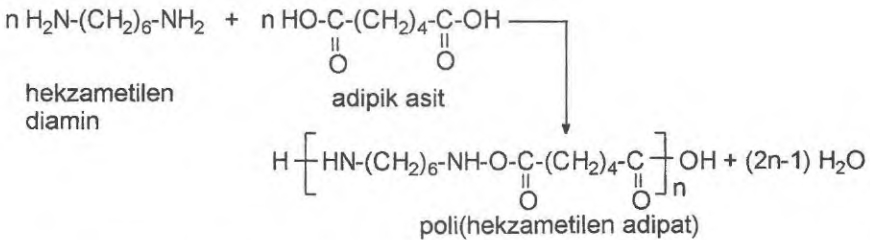


Radikalik zincir polimerizasyonunda gözlenen sonlanma tepkimeleri ayrıca Bölüm 4.1 de incelenecektir. Çizelge 1.3 de ise bazı katılma polimerleri yapılarıyla birlikte verilmiştir.

Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon yönteminde çoğu kez Bölüm 1.2 de ele alındığı gibi -OH, -COOH, -NH₂ gibi bifonksiyonel gruplar bulunduran çıkış maddeleri kullanılır. Uygun fonksiyonel gruplar taşıyan maddelerin kondensasyonu sırasında H₂O, HCl gibi küçük bir molekül ayrılır.

Örneğin; bir diamin olan heksametilen diamin ile bir diasit olan adipik asitin kondensasyon tepkimesinden poli(heksametilen adipamit)(poliamit) elde edilir.



Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlere kondensasyon polimerleri denir ve kondensasyon polimerleri yinelenen birim içerisinde yer alan karakteristik bağların türüne göre poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, poliasetaller gibi bazı temel gruplara ayrılırlar.

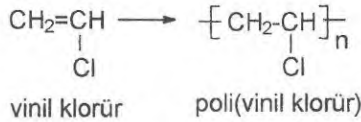
Çizelge 1.3 Bazı katılma polimerleri ve monomerleri

monomer		polimer	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etilen	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	polietilen
$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	akrilonitril	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	poliakrilonitril
$\text{CH}_2=\underset{\text{CO-O-CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	metil metakrilat	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CO-O-CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	poli(metil metakrilat)
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	vinil klorür	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	poli(vinil klorür)
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	stiren	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	polistiren
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}$	viniliden klorür	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$	poli(viniliden klorür)
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	propilen	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	polipropilen
$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$	akrilik asit	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_n$	poli(akrilik asit)
$\text{CH}_2=\underset{\text{CO-NH}_2}{\text{CH}}$	akrilamid	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CO-NH}_2}{\text{CH}} \right]_n$	poliakrilamid
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	tetrafloroetilen	$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$	politetrafloroetilen
$\text{CH}_2=\underset{\text{O-CO-CH}_3}{\text{CH}}$	vinil asetat	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{O-CO-CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	poli(vinil asetat)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	bütadien	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	poli(bütadien)
$\text{CH}_2=\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$	vinil alkol	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	poli(vinil alkol)
$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	metakrilik asit	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	poli(metakrilik asit)

Örneğin; zincir boyunca ester bağlarının (-CO-O-) yinelenildiği bir polimer polieter, amit bağlarının (-CO-NH-) yinelenildiği bir polimer ise poliamit grubunda yer alır. Çizelge 1.4 de bazı kondensasyon polimerleri ve zincir içerisinde yer alan karakteristik grup türleri görülmektedir. Çizelge 1.5 de ise katılma ve basamaklı polimerizasyonunun tipik özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Monomer ve yinelenen birim

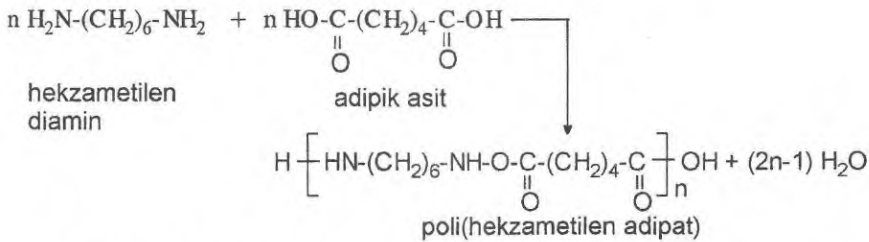
Poli(vinil klorür) formülünde,



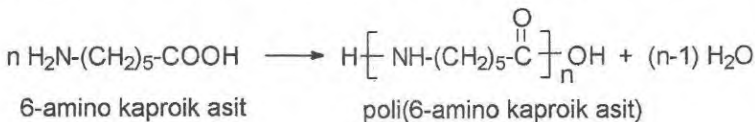
parentez içerisinde yer alan yapı, (-CH₂-CHCl-), **yinelen birim** veya **mer** olarak tanımlanır; parentez dışında yer alan -n- harfi ise bir tek polimer molekülünün içerdiği ortalama yinelenen birim sayısını gösterir.

Monomer, tek bir yinelenen birimi (mer) belirten bir kavramdır ve yapısal olarak da yinelenen birimle özdeş olmalıdır. Zincir polimerizasyonu elde edilen polimerlerde, yinelenen birimin ve monomerin yapısı birbirlerinden yalnızca çift-tek bağ farkıyla ayrılır. Monomer yapısıyla karşılaştırıldığında yinelenen birimde bir atom ya da molekül kaybı söz konusu değildir. Bu nedenle zincir polimerizasyonunda kullanılan çıkış maddeleri için, monomer tanımı kullanımı sorun yaratmaz.


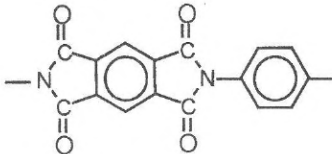

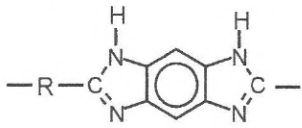
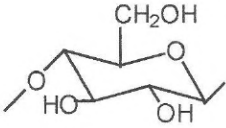
Kondensasyon polimerizasyonun da ise, aşağıda verilen poliamit örneğinde görülebileceği gibi, parentez içerisinde verilen yinelenen birimin yapısı H₂O ayrılması nedeniyle çıkış maddelerinden farklıdır.



6-aminokaproik asit gibi tek çıkış maddesi kullanılarak sentezlenebilen poliamitte de yinelenen birimin yapısı, çıkış maddesinden farklıdır.



Çizelge 1.4 Bazı kondensasyon polimerleri ve yinelenen birimleri

polimer	yinelenen birim
poliester	$\text{—O-R}_1\text{—O—C(=O)—R}_2\text{—C(=O)—}$
polikarbonat	—O—R—O—C(=O)—
poliamit	$\text{—C(=O)—R}_1\text{—C(=O)—NH—R}_2\text{—NH—}$
poliüretan	$\text{—C(=O)—O—R}_1\text{—O—C(=O)—NH—R}_2\text{—NH—}$
üre-formaldehit	$\text{—NH—C(=O)—NH—CH}_2\text{—O—}$
fenol-formaldehit	$\text{—CH}_2\text{—}$  $\text{—CH}_2\text{—O—}$
poliasetal	$\text{—O—R}_1\text{—O—CHR}_2\text{—}$
polianhidrit	—O—C(=O)—R—C(=O)—
poliimit	
poliarilen	
polieter	—O—R—
polibenzimidazol	
poisiloksan	$\text{—SiR}_1\text{R}_2\text{—O—}$
selüloz	
protein, yün, ipek	$\text{—C(=O)—R}_1\text{—C(=O)—NH—R}_2\text{—NH—}$

Çizelge 1.5 Katılma ve basamaklı polimerizasyonunun tipik özellikleri açısından karşılaştırılması

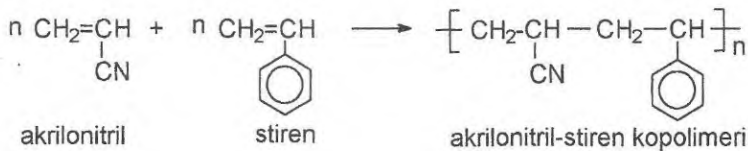
Katılma polimerizasyonu	Basamaklı polimerizasyon
monomer derişimi tepkime boyunca yavaş yavaş azalır	polimerizasyonun başlamasından kısa bir süre sonra ortamda monomer kalmaz
yüksek molekül ağırlıklı polimer ilk anlarda oluşur ve tepkime boyunca polimer molekül ağırlığı fazlaca değişmez	polimerizasyon boyunca polimerin molekül ağırlığı sürekli artar
yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekir	yüksek molekül ağırlığında polimer eldesi için uzun polimerizasyon süresi gerekir
polimerizasyon ortamında yalnızca monomer, polimer ve büyüyen aktif polimer zincirleri bulunur	polimerizasyon ortamındaki her molekül tür tepkimeye girebilir
	polimerizasyon ortamında her büyüklükte molekül bulunur

Bu nedenle kondensasyon polimerizasyonunda birden fazla madde kullanılıyor ise bunları monomer olarak değil **çıkış maddesi** olarak düşünmek daha uygundur.

1.4 KOPOLİMER

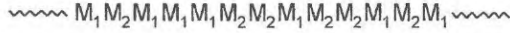
Polimer sentezinde birden fazla tür monomer kullanılabilir. Bu durumda polimer zinciri boyunca farklı kimyasal yapılar yer alır. Polietilen örneğinde olduğu gibi zincir boyunca tek bir kimyasal yapı yer alırsa **homopolimer**, iki farklı monomer birimi söz konusu ise **kopolimer**, polimer sentezinde üç farklı monomer kullanılmış ise **terpolimer** tanımlamaları kullanılır.

Örneğin, akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte katılma polimerizasyonu, zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren yinelenen birimlerinin yer aldığı bir kopolimer verir.

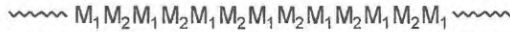


İki farklı monomerden (M_1 ve M_2 gibi) sentezlenen kopolimerler, ayrıca, monomerlerin zincir içerisindeki diziliş biçimine göre de kendi içlerinde gruplandırılırlar.

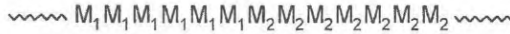
a) **Rastgele kopolimerde** monomer birimleri zincir boyunca gelişigüzel dizilirler.



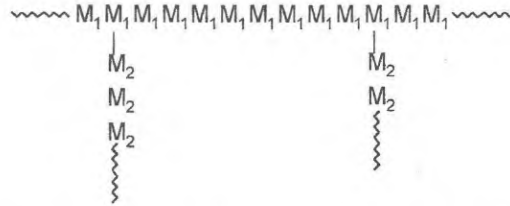
b) **Ardarda kopolimerde** monomer birimleri polimer zinciri boyunca birbiri sıra yer alacak biçimde düzenlenmiştir.



c) **Blok kopolimerde** ise farklı birimler bloklar halinde zincir içerisinde yer alırlar.



d) Bir diğer kopolimer yapısı da **aşı kopolimer** olarak adlandırılan yapıdır. Aşı kopolimerlerde, diğer monomer biriminin zinciri ana polimer üzerinde değil yan zincir olarak kopolimer yapısında yer alır.

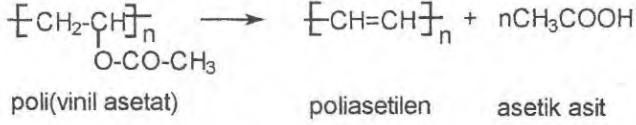


Aşı kopolimer yapısı, dallanmış polimerden farklıdır. Dallanmış polimerde yan polimerik zincirler, ana polimer zinciriyle aynı kimyasal yapıdadır.

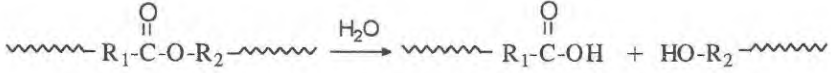
1.5 POLİMERLERİN BOZUNMASI

Polimer zincirleri ısı, radyasyon, oksijen, ozon etkisi veya hidroliz sonucu bozunabilirler. Bozunma, ana zincir üzerinden olabileceği gibi, yan gruplar üzerinden de gerçekleşebilir.

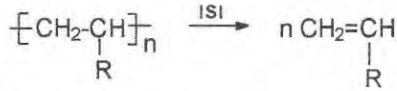
Örneğin; poli(vinil asetat) yeterince yüksek sıcaklığa ısıtılırsa yan grupların yer aldığı tepkimeler sonucu asetik asit açığa çıkarken, geride poliasetilen yapısında bir polimer kalır. Benzer şekilde poli(vinil klorür) de HCl çıkararak poliasetilen yapısına geçer.



Poliesterler, nötral ortamda bile hidroliz olabilirler ve polimer zincirlerinin daha küçük zincirler verecek şekilde rastgele kırılmasıyla ilerleyen hidroliz, polimerin molekül ağırlığını düşürür. Asidik veya bazik ortam, hidroliz hızını artırır.



Poli(metil metakrilat), poli(α -metil stiren) ve politetrafloroetilen gibi bir kaç polimer ise ısı etkisiyle %100 monomerlerini verecek şekilde bozunmaya uğrarlar.



Benzer şekilde polistirenin 725 °C dolayında ısıl bozunması %85 stiren monomeri verecek şekilde ilerler.

Bozunma tepkimeleri polimerlerin kullanım ömrünü kısalttığı için istenmez. Ancak, çoğu polimerin işlenmesi ve şekillendirilebilmesi için belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmaları gerekir. Bu nedenle, polimerlerin işlenme adımlarında bile az ya da çok bozunma gözlenebilir. Genelde polimerler rastgele zincir kırılması şeklinde bozunmaya uğrarlar. Çoğu organik polimer için inert ortamda ısıl bozunma sıcaklığı 250-300 °C dolayındadır ve bu sıcaklıklarda kullanılacak polimer sayısı oldukça sınırlıdır.

Bir polimerin ısıl kararlılığı yapısıyla yakından ilişkilidir. Isıl kararlılığının ölçüsü, polimer örneğinin vakumda ısıtılması sırasında ilk ağırlığının yarıya indiği sıcaklık bulunarak belirlenir. Çoğu organik polimer 600 °C dolayına ısıtıldığı zaman tamamen gaz ürünler vererek artık madde bırakmaz. Poli(trivinil benzen) ve poli(viniliden florür) gibi yoğun çapraz bağ içeren veya ısıtma sırasında çapraz bağlı yapıya geçebilen polimerler de ise artık madde kaldığı gözlenir. Çizelge 1.6 de bazı katılma polimerlerinin ısıl bozunma değerleri verilmiştir.

Radyasyon da polimerlerin bozunmasına yol açar, ancak radyasyon etkisi daha çok çapraz bağ oluşumu yönündedir. Bu özellikten yararlanarak termoplastik kaplamalar, yüzeylere uygulandıktan sonra radyasyon etkisiyle çapraz bağlı yapılara dönüştürülebilirler.

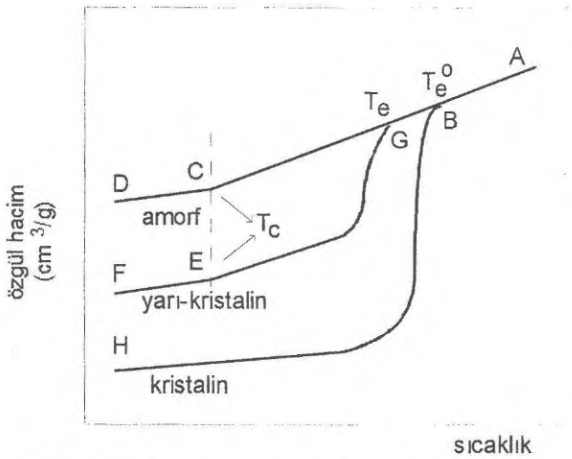
Çizelge 1.6 Bazı katılma polimerlerinin bozunma sıcaklıkları. Değerler, polimer örneğinin vakumda ısıtılması sırasında ağırlığında %50 kaybın gözleendiği sıcaklıkları belirtir.

Polimer	Bozunma sıcaklığı, (°C)
politetrafloroetilen	509
poli(p-ksilen)	432
politrifloroetilen	412
polipropilen	387
poli(vinil sikloheksan)	369
polistiren	364
poli(metil metakrilat)	327
poli(vinil alkol)	268
poli(vinil asetat)	259

1.6 ISIL ÖZELLİKLER

Yeterince düşük sıcaklıklarda doğrusal ve az oranda çapraz bağ içeren polimerler kırılğan, sert katı haldedirler. Sıcaklığın artırılmasına bağlı olarak bu tür polimerler bazı ısıl geçişler gösterir ve bu ısıl geçişlere bağlı olarak polimer davranışı da değişir. Polimerlerdeki ısıl geçiş noktaları, sıcaklığa karşı özgül hacim, kırma indisi, yoğunluk ve entalpidaki değişim izlenerek belirlenebilir.

Şekil 1.7 de amorf, yarı-kristalin ve tam kristalin yapıdaki polimerlerde gözlenebilecek tipik özgül hacim-sıcaklık eğrileri verilmiştir.



Şekil 1.7 Amorf, yarı-kristalin ve kristalin polimerlerin özgül hacim-sıcaklık ilişkisi

i) Amorf yapı

Tamamen amorf yapıdaki bir polimer örneğinde polimer zincirleri Şekil 1.5 de verildiği gibi rastgele düzenlenmiş biçimdedir. Değişik boylarda kesilmiş ip parçalarının karışmış hali bu yapıya model olabilir. Bu tür polimerlerin sıcaklık-hacim değişimi A-D eğrisini izler. C-D bölgesinde polimer camsı bir davranış içindedir ve kırılıgandır. Bu bölgede sıcaklığın artırılmasıyla örneğin hacmi düşük düzeyde artar.

Isıtımaya devam edilirse amorf örnek, **camsı geçiş sıcaklığı** denilen T_c noktası geçildiğinde yumuşar ve kauçuğumsu bir hal alır. Bu noktada polimer davranışında belirgin değişiklikler gözlenir. Kırılgan davranışlı örnek, esnek ve kolayca deforme olabilen bir davranışa geçer.

Bunun nedeni camsı geçiş sıcaklığı altında eğilme bükülme hareketleri yapamayan polimer zincirlerinin T_c üzerinde bu tür hareketleri yapma yeteneği kazanmasıdır. Ancak polimer zincirleri hala bağımsız hareket yeteneği kazanamadıkları için akma gözlenmez. Sıcaklığın C-A boyunca artırılması sırasında polimer kauçuğumsu özellikten sıvı hale kadar uzanan bir davranış yelpazesi gösterir.

ii) Kristalin yapı

Tam-kristalin polimerlerin sıcaklık-hacim ilişkisi H-G-A eğrisi gibidir ve yalnızca erime noktası (T_e^0) gösterirler. Polimer zincirleri üç boyutlu bir kristalin yapı içerisinde belli düzende yer alırlar ve erime noktasına kadar bu zincirlerde belirgin bir hareketlilik gözlenmez. Erime noktasına ulaşıldığında küçük molekülü kristallerde olduğu gibi, örnek akma yeteneği kazanarak sıvı hale geçer. Erime noktası üzerinde polimer örneği oldukça viskos bir sıvı halindedir ve sıcaklık arttıkça viskozite düşerek daha akıcı hale geçer(B-A eğrisi).

iii) Yarı-kristalin yapı

Günlük hayatta değişik amaçlar için kullanılan polimerler kristalin ve amorf yapıları birlikte içerirler. Ancak amorf ve kristalin kısımların birbirlerine oranı polimerden polimere değişebilir. Yarı-kristalin polimerler olarak tanımlanan bu tür polimerlerin sıcaklık-hacim davranışları F-E-G-A eğrisini izler, hem T_c hem de T_e değerine sahiptirler. F-E arasında camsı karakterdeki örnek E-G bölgesinde kauçuğumsu, esnek davranış gösterir ve G noktasında erir.

Aynı polimer türü için tam-kristalin yapının erime noktası (T_e^0), yarı-kristalin yapının erime noktasına (T_e) göre biraz daha büyüktür. Yarı-kristalin bir polimer örneği çok değişik uzunlukta polimer zincirleri ve kristal kusurları bulunan değişik boyutlarda kristaller içerebilir. Bu özellikler erime

noktasını düşürücü etki yapar ve yarı-kristalin polimerlerin küçük molekülü bileşikler gibi belli bir sıcaklıkta değil bir sıcaklık aralığında erimelerine neden olur. Deneysel yolla elde edilen T_e ve T_g değerleri polimer örneğinin ısı geçişine yakından bağlıdır ve örneğin hazırlanış biçimi ısı geçiş değerlerini etkiler.

Özgül hacim-sıcaklık eğrisinde erime noktasında bir sıçrama (birinci dereceden geçiş), camsı geçiş sıcaklığında ise bir kırılma (ikinci dereceden geçiş) gözlenir.

Çizelge 1.7 da yarı-kristalin bazı polimerlerin ısı geçiş değerleri (T_c ve T_e) verilmiştir. Isıl geçiş değerleri polimerlerin kullanım yerlerini belirleme de önemlidir. Erime noktası ütüleme sıcaklığından (yaklaşık 200 °C) düşük olan bir polimerden üretilecek liflerin ütülenebilir bir kumaş yapımında kullanılması olanaksızdır. Camsı geçiş sıcaklığı bulunduğumuz sıcaklıktan düşük olan bir polimerden sert biçimlenmiş malzemeler yapılamayacağı gibi, camsı geçiş sıcaklığı bulunduğumuz sıcaklıktan yüksek olan bir polimerden de poşetler gibi eğilip-bükülme özelliği aranan malzemeler yapılamaz.

1.7 ADLANDIRMA

Polimerlerin adlandırılmasında, diğer kimya alanlarında olduğu gibi ortak bir noktaya gelinememiştir ve farklı adlandırma sistemleriyle karşılaşılır. Bu nedenle yaygın kullanılan adlandırma kurallarına değinilecektir.

Zincir polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin adlandırılması polietilen, polistiren, poliakrilonitril örneklerinde olduğu gibi doğrudan çıkış maddesi olan monomer adı önüne poly- eki konarak yapılır. Monomer adı birden fazla kelime ya da simge içeriyor ise monomer adı parantez içerisine

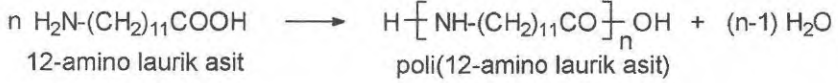
Çizelge 1.7 Bazı katılma polimerlerinin
camsı geçiş (T_c) ve erime sıcaklıkları (T_m)

Polimer	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_e(^{\circ}\text{C})$
polistiren(izotaktik)	100	240
poli(metil metakrilat)(sindiyotaktik)	126	200
poly(cis-1,4-izopren)	-67	36
poli(trans-1,4-izopren)	-68	74
poliakrilonitril	85	317
poli(hekzametilen adipat)	45	267
polietilen (yüksek yoğunluklu)	-20	141
polietilen (düşük yoğunluklu)	-107	95
poli(etilen teraftalat)	69	267

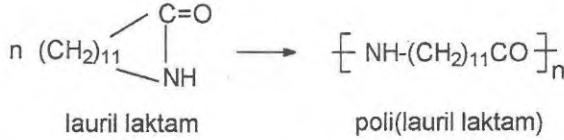
alınır. Poli(metil metakrilat), poli(vinil klörür), poli(vinil asetat) bu tür adlandırmaya örneklerdir.

Tek çıkış maddesi kullanarak sentezlenen kondensasyon polimerlerinde de katılma polimerlerine benzer şekilde adlandırma yapılır.

Örneğin; 12-amino laurik asidin kondensasyon tepkimesi ile elde edilen polimer bir poliamit olan poly(12-amino laurik asit) tir.



Aynı polimer, lauril laktamdan halka açılması polimerizasyonu ile de sentezlenebilir. Bu durumda polimer adı poli(lauril laktam) dır. Böylece polimerin sentezinde kullanılan çıkış maddesi de açıkça belirtilmiş olur.

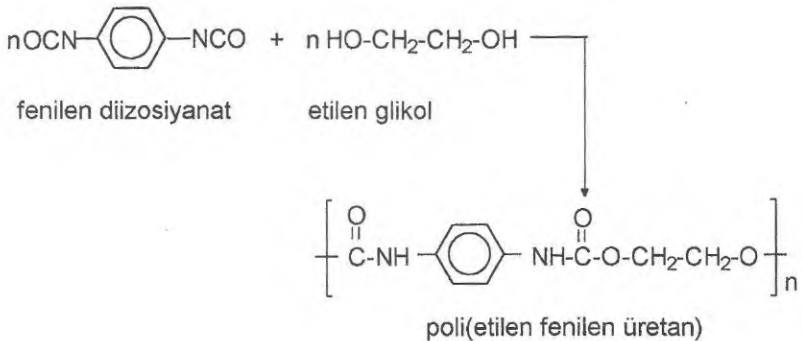


Benzer şekilde polietilen, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, en basit yapısı göz önüne alınarak,



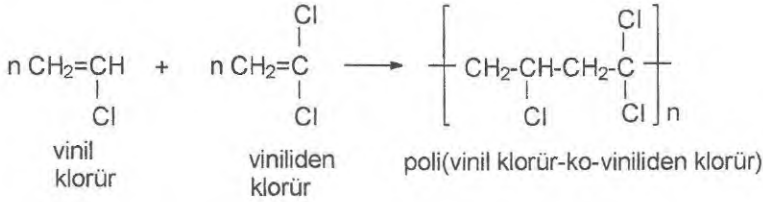
polimetilen adı ile anılırsa, sentezde kullanılan monomerin ne olduğu belirgin olmayacaktır.

İki çıkış maddesi kullanılarak sentezlenen kondensasyon polimerlerinin adlandırılmasında farklı yol izlenir. Bu tür polimerlerin adlandırılmasında doğrudan yinelenen birimin kimyasal yapısı göz önüne alınır. Etilen glikol ve fenilen diizosiyanatın kondensasyon ürünü bir poliüretandır ve poli(etilen fenilen üretan) şeklinde adlandırılır.

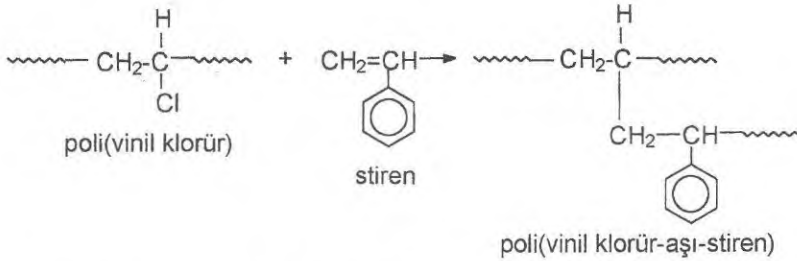


Önceki bölümlerde yapıları verilen poli(hekzametilen adipamit) ve poli(etilen teraftalat) da benzer şekilde adlandırılan polimerlerdir.

Kopolimer adlandırmaları sentezde kullanılan monomer isimleri arasına -ko- eki konarak yapılır. Stiren ve bütadienin kopolimeri poli(stiren-ko-bütadien), stiren ve metil metakrilattan elde edilen bir kopolimer ise poli(stiren-ko-metil metakrilat) olarak adlandırılır. Genelde eğer kopolimerin bileşimi biliniyorsa, kopolimer bileşiminde fazla yer alan monomer biriminin adı önce yazılır. Vinil klorürce zengin vinil klorür-viniliden klorür kopolimeri poli(vinil klorür-ko-viniliden klorür) şeklinde adlandırılır.



Kopolimer türü tam olarak biliniyor ise -ko- eki yerine, örneğin; ardarda kopolimerlerde -ard-, rastgele kopolimerlerde -rast-, blok kopolimerlerde -bl-, aşırı kopolimerlerde ise -aşırı- ekleri kullanılır. Aşırı kopolimerlerde ikinci verilen monomer adı aşılana monomeri gösterir. Örneğin; poli(vinil klorür-aşırı-stiren) gösteriminde, poli(vinil klorür) ana zincirleri üzerinde yan dal olarak polistiren zincirlerinin bulunduğu anlaşılır.



Polimerlerin kimyasal yapılarının adlandırılmasında da farklılıklar gözlenir. Kimyasal yapının adlandırılmasında IUPAC sistemi ya da geleneksel adlar kullanılabilir. Geleneksel adlandırma, polimer kimyası tarihi süresince kullanıla gelmiş ve yerleşmiş adları kapsar. IUPAC adlandırma sistemi ise tamamen organik kimyadaki adlandırma ve tanımlama kurallarına dayanır.

Örneğin; Çizelge 1.8 de geleneksel adlandırmada poliakrilonitril olarak bilinen polimerin IUPAC sistemindeki adı poli(1-siyanoetilen)dir. Geleneksel adlandırma çok daha yaygın kullanılır.

Çizelge 1.8 Polimerlerin geleneksel ve IUPAC sistemine göre adlandırılmaları

Geleneksel ad	IUPAC adı
poliakrilonitril	poli(1-siyanoetilen)
poliizobütilen	poli(1,1-dimetiletilen)
polistiren	poli(1-feniletilen)
poli(vinil klorür)	poli(1-kloroetilen)
poli(etilen teraftalat)	poli(oksietilen oksiteraftaloil)
poli(metil metakrilat)	poli(1-metaksikarbonil-1-metiletilen)
poli(etilen oksit)	poli(oksietilen)
polipropilen	poli(propilen)
poli(vinil alkol)	poli(1-hidroksi etilen)
politetrafloroetilen	poli(diflorometilen)

Poliamitlere ise ilk sentezlerinden bu tarafa kullanıla geldiği gibi naylon adı verilir. Yukarıda değinildiği gibi poly(12-amino laurik asit) ve poli(lauril laktam) aynı yapıda polimerlerdir ve naylon 12 şeklinde adlandırılırlar. Naylon adlandırılmasında kullanılan sayı, yinelenen birim içerisindeki karbon sayısını gösterir. İki çıkış maddesi kullanılarak sentezlenen poliamitlerin adlandırılmasında önce diammin içerisindeki karbon sayısı, daha sonra diasit içerisindeki karbon sayısı verilir. Örneğin; altışar karbon atomu içeren heksametilen diammin ve adipik asitin kondensasyonundan elde edilen poli(heksametilen adipamit), naylon 6-6 dır.

1.8 POLİMER KİMYASININ GELİŞİMİ

Günümüzde kimya ve kimya mühendislerinin yarıdan fazlası doğrudan ya da dolaylı olarak polimerlerle ilgili endüstri alanlarında çalışırlar. Benzer şekilde biyofizikçiler, gıda mühendisleri, diş hekimleri, biyokimyacılar, tekstil mühendisleri gibi meslek gruplarındaki kişilerde araştırma ve çalışmalarının bir safhasında polimer bilimi ve teknolojisine yönelik bilgilere gereksinim duyabilirler.

Polimerik malzemelerin günlük hayatımızdaki vazgeçilmezliğini göz önüne alarak çoğu kimyacı içinde bulunduğumuz dönemi **polimer çağı** olarak adlandırmaktadır. Gerçekte insanlar sürekli bir polimer çağı içerisinde yaşamlarını sürdürmüşlerdir. İlk çağlardan bu tarafa polimerik temelli doğal ürünleri kullanmışlar ve kullanmaya devam etmektedirler. Eski Yunanlılar maddeleri hayvansal, bitkisel ve mineral maddeler olmak üzere üçe ayırmıştı. Hayvansal ve bitkisel maddelerin çoğu temelde polimerik

yapıdadır ve bu gruba giren maddeler her dönemde minerallerden çok daha önemli olmuşlardır.

Günlük hayatta polimerik maddeler ağırlıklı olarak plastik, lif veya elastomer (kauçuk) olarak bilinen son ürünler halinde tüketilir. Ayrıca yapıştırıcılar, boyalar, yer kaplamaları gibi malzemelerin çoğu da polimer temellidir. Bir polimerin hangi tür son ürün yapımına uygun olacağı, başlıca polimer moleküllerinin molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri yanında fonksiyonel grup varlığına ve bu grupların türüne yakından bağlıdır.

Hayatın temeli olan proteinler ilk polimerlerdir. Proteinler, amino asit ve enerji kaynağı olarak kullanılmışlardır ve kullanılmaktadırlar. İkel insanlar bekletme ve pişirmeyle et içerisindeki proteini bozmayı öğrendiler. Benzer şekilde yumurtaya sirke katılması veya pişirilmesi sonucu yumurta albuminini denature ettiler. Yün, doğal ipek, pamuk ve keten gibi doğal lifler boyanarak giyim amacıyla kullanıldı. Aztekler gibi eski Güney Amerika uygarlıkları doğal kauçuğu (**Hevea braziliense**) elastik ve su geçirmez malzemeler yapımında kullandılar. Bu örnekler doğada bulunan polimerik maddelerin doğrudan kullanımına yöneliktir. O dönemlerde bu tür polimerik malzemelerin bazı işlemlerden geçirilerek kullanımına ilişkin gelişmelerde söz konusudur. Örneğin; deri yapımı amacıyla derilerin tabaklanması ve kaplumbağa kabuklarının ısı etkisi ile şekillendirilmesi gibi işlemlerle bazı polimerik son ürünlere geçilmesi de bilinmekteydi.

Wöhler'in inorganik bileşiklerden yola çıkarak 1828 de üreyi sentezlemesine kadar, organik kimya alanında önemli bir gelişme olmamıştır. Kekule ise 1850 lerde organik moleküllerin yapılarının gösterimi için kullanılan tekniği geliştirmiştir. Polimer alanında uğraşan kişiler ise bilimin yeterince gelişmediği bu dönemlerde bazı önemli deneysel sonuçlara ulaştılar. Charles ve Goodyear, 1830 larda yapışkan karakterli doğal kauçuğu az miktarda kükürtle ısıtarak kullanılabilir elastomere veya daha fazla kükürtle ısıtarak sert termosetting plastiğe (**ebonit**) çevirmeyi başardı.

Schönbein, selülozu nitrik asitle etkileştirdi ve 1846 da Menard, Schönbein'in ürünü olan selüloz nitratı eşit miktarda etanol-etil eter karışımında çözerek **collodionu** elde etti. Collodion sıvı haliyle yer kaplamalarında kullanıldı. Selüloz ve selüloz nitrat doğrusal polimer zincirlerinden oluşur. Ancak selüloz polimer zincirleri arasındaki yoğun hidrojen bağı nedeniyle ısıyla yumuşamazlar. Selüloz tamamen nitrolanırsa bir patlayıcı olan selüloz trinitrat elde edilir. Parkes ve Hyatt 1860 da, hidrojen bağı yoğunluğu azalmış olan dinitro selülozu (**celluloid**) sentezlemişlerdir. Bu amaçla Parkes kunduz yağını (castor oil), Hyatt ise kamforu plastifiyan olarak kullanmıştır. Chardonnet ise 1889 da Menard'ın sentezlediği collodionu küçük deliklerden basınç altında geçirerek lif haline getirmeyi başarmıştır.

Yukarıda verilen gelişmeler tamamen deneysel denemelerle elde edilmişti ve günümüz modern polimer kimyası ve teknolojisi içerisinde yer alan teorik verilerden yoksun bir dönemde gerçekleştirilmişti. Bu nedenle uygulanan işlemler ve yapılan denemeler sırasında ne tür kimyasal değişimler ve olaylar olduğu bilinmiyordu.

Etilen glikolün düşük ağırlıklı polimeri (oligomer), $\text{HO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$, 1860 da sentezlendi ve yapısı aydınlatıldı. Fittig ve Engelhorn 1880 de poli(metakrilik asit)i sentezlediler, ancak yanlış bir değerlendirme yaparak elde ettikleri ürünün sıklık yapıda olduğunu öne sürdüler. Yine o dönemde bazı kimyacılar bu tür polimerlerin molekül ağırlığını Raoult yöntemi ile belirleme çalışmaları yaptılar ve çok büyük molekül ağırlığı değerleri ile karşılaştılar. Böyle yüksek molekül ağırlıklı maddelerin varlığının kabul edilemeyeceği o dönemde araştırmacılar, elde ettikleri sonuçları (doğru sonuç elde ettikleri halde) "Raoult yasasının bu tür maddelerin molekül ağırlığının belirlenmesinde uygun olmadığı" şeklinde yorumladılar.

Fenol ile formaldehidin kondensasyonu 19. yüzyıl başlarında organik kimyacılar tarafından gerçekleştirildi. Baeyer, Michael ve Kleeberg, bu dönemde, bazı çapraz bağ içeren yararlı fenolik ürünler elde ettiler, ancak fonksiyonel grup kavramı bilinmediği için çalışmalarını monofonksiyonel maddelerin verdiği tepkimeler yönünde sürdürdüler. Smith, Luft ve Blumer aynı dönemde aşırı fenol kullanarak bazı termoplastik karekterli kondensasyon polimerlerini sentezlediler.

Daha sonraları Baekeland önemli bir gelişmeye önderlik etti. Baekeland, fonksiyonel grup sayısının önemini anlayarak uygun miktarlarda fenol ve formaldehit kullanıp kontrollü bir şekilde termoplastik reçineler sentezlemeyi ve bu ürünleri termosetting polimer haline sokmayı başardı. Bazı koşullarda fenol ve aşırı formaldehitden sentezlediği **Bakelite'e**, **A-basamak resole reçine** adını verdi. A-basamak resole reçinesini ısı ile etkileştirerek termosetting karekterli **C-basamak Bakelite'e** dönüştürdü. Baekeland, ayrıca, asidik ortamda az miktarda formaldehidi fenolle tepkimeye sokarak **novalac** adındaki termoplastik reçineleri sentezledi. Hernekadar 1910' lara kadar değişik polimerler laboratuvarlarda sentezlenmiş olsa da Bakelite ilk sentetik plastik olarak kabul edilmektedir.

Modern polimer kimyasının gelişmesinde önderlik yapan bilim adamlarından birisi olan Nobel ödülü sahibi Staudinger 1920 de doğal ve sentetik polimerlerin o zamana kadar kabul edilen kolloidal ya da sıklık yapıda moleküller olmadığını, karekteristik son gruplara sahip, zincire benzer uzun moleküllerden oluştuğunu öne sürdü. Staudinger'in bu çok önemli buluşu, kendi çalışma arkadaşları da dahil çoğu bilim adamı tarafından destek görmedi ve bu tür yüksek molekül ağırlıklı dev organik moleküllerin var olabileceği düşünülmediği için ciddiye alınmadı.

Daha sonraları 1928 de Meyer ve Mark, selüloz ve doğal kauçuğun kristalin bölgelerinin boyutunu x-ışınları tekniği ile incelenmesine yönelik araştırmalar yaptılar. Bir sonraki yıl sentetik lif üretimine uygun bir polimer sentezlemeye çalışan Carothers doğrusal alifatik poliesterleri sentezledi. Carothers alifatik poliesterlerin lif üretimine uygun olmadığını gördü ve araştırmalarını poliamitlerin sentezine kaydırarak naylon genel adıyla bilinen polimerleri sentezlemeyi başardı.

Staudinger'in 1920 lerde ortaya koyduğu görüşleri, bu gelişmelerden sonra ancak 1930 larda destek görmeye başladı. Polimerlerin zincire benzer makromoleküllerden oluştuğu, büyük molekül ağırlıklarına sahip olabileceği ve polimer çözeltilerinin viskozitelerinin polimer makromoleküllerinin şekil ve büyüklüğüne bağlı olduğu bu yıllarda kabul edildi. Böylece polimer kimyası alanında hızlı bir gelişme başladı. Flory ise 1950 lerde polimer kimyasının teorik temellerini aydınlatan çalışmalar yaptı.

II. Dünya Savaşı döneminde değişik tür polimerlerin sentezi ve ticari boyutta üretimi hız kazandı. Özellikle 1940 larda polimer teknolojisi alanında büyük ilerlemeler gözlemlendi ve emülsiyon polimerizasyonu gibi teknikler geliştirildi. Çizelge 1.9 de kronolojik olarak 1970 yılına kadar ticari polimerlerin gelişimi verilmiştir.

Çizelge 1.9 Ticari polimerlerin gelişim kronolojisi

Tarih	Gelişme
1800' den önce	pamuk, yün, keten, kenevir gibi lifler; deri ve selüloz tabakalar (kağıt); doğal kauçuk
1839	kauçuğun vulkanizasyonu (Charles Goodyear)
1846	selülozun nitrolanması (Schönbein)
1851	ebonite (sert kauçuk, Nelson Goodyear)
1868	celluloid (plastikleştirilmiş selüloz nitrat, Hyatt)
1889	rejenere selülozik lifler (Chardonnet)
1892	viskos rayon lifler (Cross, Bevan ve Beadle)
1907	fenol-formaldehit reçineleri (Bakelite, Bacleand)
1912	rejenere selüloz tabaka ve levhalar (cellophane)
1924	selüloz asetat lifler
1926	alkit poliester (Kienle)
1927	poli(vinil klörür)
1929	üre-formaldehit reçineleri
1931	poli(metil metakrilat)
1936	poli(vinil asetat); poli(vinil butiral) emniyet camları
1937	polistiren; stiren-bütadien(Buna-S) ve stiren- akrilonitril (Buna-N) kopolimerleri (elastomer)
1938	naylon 6-6 lifleri(Carothers)
1939	melamin-formaldehit reçineleri
1941	düşük yoğunluklu polietilen

1942	doymamış poliestерler
1943	florokarbon reçineleri (teflon, Plunkett); silikonlar; poliüretanlar (Baeyer)
1947	epoksi reçineleri
1948	akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri(ABS elastomeri)
1950	poliestер lifler
1957	yüksek yoğunluklu polietilen; polipropilen; polikarbonat
1959	cis-polibütadien ve poliizopren elastomerleri
1962	poliimit reçineleri
1964	poli(fenilen oksit)
1965	polisülfon
1965	stiren-bütadien blok kopolimeri
1970	poli(bütilen tereftalat)

2. POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI

Polimerlerin sentezi sırasında polimer zincirlerinin büyüklüğünü tam olarak kontrol etmek olanaksızdır. Polimerizasyon tepkimeleri süresince değişik büyüklüklerde polimer molekülleri oluşur. Bu moleküllerden rastgele seçilerek biraraya getirilip tartılan Avogadro sayısı kadarının (1 mol) ağırlığı polimerin molekül ağırlığını verir. Diğer bir deyişle, bir polimer örneği içerisinde yer alan bütün polimer moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin herhangi bir yöntemle belirlenerek verilen molekül ağırlığı değerleri tam ve kesin olan bir sayıyı değil, ortalama bir değeri gösterir.

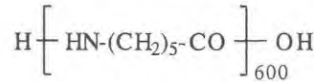
Polimerlerin çoğu kimyasal, fiziksel ve mekaniksel özellikleri molekül ağırlığı ile yakından ilişkilidir. Küçük moleküllerde olduğu gibi, molekül ağırlığı belli bir değer üzerinde olmayan polimerler çeşitli kimyasallarla kolayca etkileşir ve mekaniksel özellikleri de yetersizdir. Polimerin yoğunluk, ısı kapasitesi, kırma indisi gibi özellikleri molekül ağırlığı artışına bağlı olarak değişse de, kritik bir molekül ağırlığı değeri geçildiğinde fazlaca değişmez ve molekül ağırlığından bağımsız bir davranışa geçer.

Polimerizasyon derecesi

Bir polimer zinciri başına düşen ortalama yinelenen birim sayısı **polimerizasyon derecesi** (D) olarak tanımlanır. Örneğin; bir polietilen örneğinin polimerizasyon derecesi 1500 ise, $-(CH_2-CH_2)_{1500}-$, bir polimer zinciri başına ortalama 1500 tane etilen birimi düştüğü anlaşılır. Polimerizasyon derecesi de, molekül ağırlığı gibi kesin değil ortalama bir değerdir. Yukarıda sözü edilen polietilen örneği içerisinde yer alan tüm polimer zincirlerinin 1500 tane etilenden oluştuğu düşünülmemelidir. Polimer örneği gerçekte, değişik sayılarda yinelenen birim içeren zincirlerin karışımından oluşur.

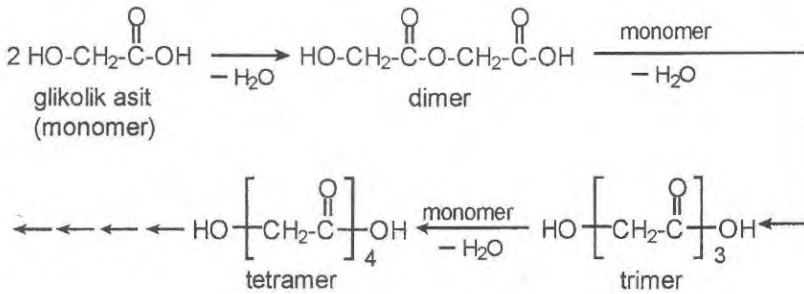
Polimerizasyon derecesi ile yinelenen birim ağırlığının çarpımı polimerin ortalama molekül ağırlığını verir. Polimerizasyon derecesi 1500 olan polietilen örneğinin molekül ağırlığı $1500 \times 28 = 42\ 000$ g/mol şeklinde hesaplanır (etilenin molekül ağırlığı=28 g/mol).

Polimerizasyon derecesi 600 olan ve aşağıdaki yapıyla verilen bir kondensasyon polimerinin molekül ağırlığı ise, yinelenen birim molekül ağırlığı 113 g/mol olduğu için $600 \times 113 = 67\ 800$ g/mol olacaktır. Polimer zinciri sonlarında tepkimeye girmemiş -H ve -OH grupları bulunmakla birlikte, bu son grupların uzun polimer zincirlerinin ağırlığına olan katkıları önemsizdir ve molekül ağırlığının hesaplanmasında göz önüne alınmaz.



Oligomerler

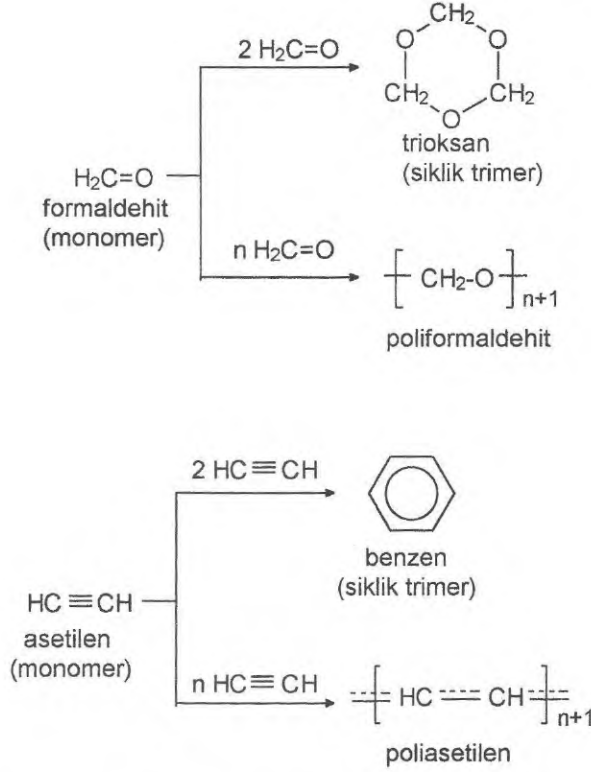
Küçük molekül ağırlıklı polimerizasyon ürünlerine **oligomerler** denir. Örneğin; iki monomerin birleşmesi dimer, üç monomerin birleşmesi trimer dört monomerin birleşmesi tetramer verir ve zincir büyümesi bu şekilde ilerler.



Her zaman geçerli olmamakla birlikte genelde, polimerizasyon derecesi 10 dan büyük olan, yani en az 10 monomer biriminin birbirine bağlanarak oluşturduğu zincirlerden oluşan sistemler polimer olarak varsayılır. Daha az sayıda monomer (dekamerden küçük) içeren zincirlerden oluşan bir sistem ise oligomer olarak düşünülür.

Dimerler genelde doğrusal yapıda moleküllerdir. Trimer, tetramer veya daha yüksek oligomerler doğrusal ya da siklik yapıda olabilirler.

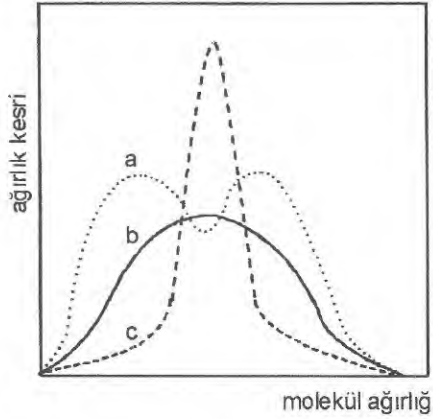
Örneğin, formaldehit siklik trimer verebileceği gibi (trioksan), aşağıda gösterildiği gibi polimerik ürüne de dönüşebilir. Benzer şekilde asetilen de siklik trimere (benzen) veya poliasetilene dönüşebilir.



Düşük molekül ağırlıklı polimerler ve oligomerler belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılamazlar. Destillenebilirler ve kolayca uygun çözücülerde çözünürler. Kesin bir sınır olamamakla birlikte, polimerizasyon derecesi 1000 ve daha yüksek olan polimerler kauçuk ve plastik amaçlı kullanım için uygundur. Ancak, yüzey kaplamaları ve yapışkan üretimi gibi alanlarda ise düşük molekül ağırlıklı polimerlere gereksinim duyulur.

2.1 POLİMERLERİN FRAKSİYONLANMASI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI DAĞILIMI

Polimerlerin karakterizasyonu açısından molekül ağırlığı yerine molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi çok daha yararlıdır. Bir polimerin molekül ağırlığı dağılım eğrisini elde edebilmek için, polimer örneğinin öncelikle molekül ağırlığı açısından farklı kısımlara (fraksiyonlara) ayrılması gerekir. Daha sonra herbir fraksiyonun molekül ağırlığı belirlenir ve fraksiyonların toplam örnek içerisindeki sayısı ya da ağırlık kesirleri bulunur. Şekil 2.1 de sayı kesri göz önüne alınarak hesaplanmış, bazı tipik molekül ağırlığı dağılım eğrilerine örnekler verilmiştir.



Şekil 2.1 Polimerlerde gözlenebilecek molekül ağırlığı dağılım eğrileri: a; iki tepeli, b; geniş, c; dar

Çoğu sentetik ve doğal polimerler için molekül ağırlığı dağılım eğrisi Şekil 2.1b de verildiği gibi geniştir. Bazı doğal veya sentetik polimerlerde ise Şekil 2.1c de ki gibi dar bir molekül ağırlığı dağılım eğrisi ile karşılaşılır. Bu tür molekül ağırlığı dağılım eğrisine sahip polimerlerde, zincirlerin önemli bir kesrinin birbirine yakın büyüklüklerde olduğu anlaşılır.

Polimerizasyonun iki ayrı mekanizma üzerinden ilerlemesi veya aynı polimerin farklı molekül ağırlıklı iki örneğinin fiziksel karışımı, Şekil 2.1a ya benzer iki tepeli bir molekül ağırlığı dağılım eğrisi verir. Bazı protein ve nükleik asitlerin molekül ağırlıkları, küçük moleküllü kimyasal maddelerde olduğu gibi kesin ve tek bir sayıdır.

Bir polimer örneğinin, molekül ağırlıklarına göre belli kısımlara ayrılması, yani polimerlerin fraksiyonlanması, değişik yöntemlerle yapılabilir.

Çöktürme yöntemi

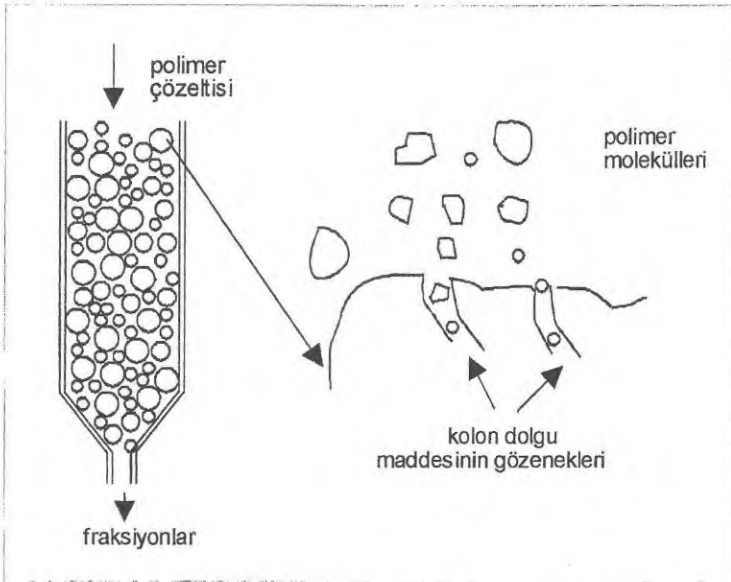
Polimer molekül büyüklüklerinin çokdağılımlı karakterleri, çözünürlüklerinin de farklı olmasına yol açar. Bu nedenle bir polimer çözeltisi üzerine az miktarda polimerin çöktürücüsü olan bir sıvının konması, öncelikle büyük polimer moleküllerinin çökerek ayrılmasına neden olur. Çöken büyük molekül ağırlıklı kısım sistemden alındıktan sonra biraz daha çöktürücü konarak, daha küçük molekül ağırlıklı ikinci bir kısım elde edilebilir. İşlemler ardarda yinelenirse, polimer örneği gittikçe küçülen molekül ağırlıklı çok sayıda fraksiyonlara ayrılır. Bu teknik, **çöktürme yöntemiyle fraksiyonlama** olarak bilinir ve en basit fraksiyonlama tekniğidir. Örneğin; polistiren benzende çözülüp, üzerine polistiren için iyi bir çöktürücü olan metanol veya izopropil, ilk bulanıklık gözlenene kadar sürekli karıştırmayla damla damla konarak ilk fraksiyon elde edilebilir.

Jel geçirgenlik kromatografisi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerlerin fraksiyonlanmasında ve molekül ağırlığı dağılım eğrilerinin eldesinde kullanılan en yaygın aletsel yöntemdir. Biyolojik makromoleküllerin küçük molekülü kirliliklerden arındırılması amacıyla kullanılmaya başlayan jel geçirgenlik kromatografisi tekniği, 1970 lerde polimerlerde uygulanmaya başlamıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi temelde sıvı-katı ayırma kromatografisine benzer. Şekil 2.2 den görülebileceği gibi yöntem, en basit şekliyle bir ayırma kolonundan seyreltik polimer çözeltisinin geçirilmesi şeklinde uygulanır. Ayırma kolonu, gözenekli ve gözenek boyut dağılımı bilinen küçük, sert küresel taneciklerle doldurulur. Çoğu kez kolon dolgu maddesi olarak çapraz bağlı polistiren küreler veya gözenekli cam küreler kullanılır.

Böyle bir kolondan polimer çözeltisi geçirilirse, küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri doğrudan küreler arasından geçerek kolon dibine doğru yol alırlar. Küçük polimer molekülleri ise, küreler içerisindeki gözeneklere de girebileceği için daha uzun bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar ve kolonda kalma süreleri daha fazladır. Dolayısıyla, kolondan ilk önce zincir uzunluğu büyük olan polimer molekülleri ayrılır.



Şekil 2.2 Jel geçirgenlik kromatografisinin basit gösterimi. Sağda, kolonu doldurmakta kullanılan küresel taneciklerden bir tanesinin büyütülmüş şekli görülmektedir.

Kolondan değişik zamanlarda alınan örnekler yardımıyla polimerin molekül ağırlığı dağılımı belirlenir. Kolonun önceden molekül ağırlığı ve dağılımı çok iyi bilinen bir standart polimer kullanılarak kalibre edilmesi gerekir.

Polimerlerin fraksiyonlanması ayrıca polimer çözeltisinin soğutulması, çözücünün buharlaştırılması, ekstraksiyon, difüzyon, santrifüj gibi tekniklerle de yapılabilir.

2.2 MOLEKÜL AĞIRLIĞI TÜRLERİ VE BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Polimerlerin molekül ağırlıkları, polimerlerin karakterizasyonu için önemli bir kriterdir ve değişik yöntemlerle belirlenebilir. Kullanılan yöntemlere bağlı olarak **sayıca-ortalama molekül ağırlığı** (M_n), **ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı** (M_w), **viskozite-ortalama molekül ağırlığı** (M_v) ve **z-ortalama molekül ağırlığı** (M_z) gibi değişik molekül ağırlığı türlerinden söz edilir. Çizelge 2.1 de sözü edilen molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler toplu olarak verilmiştir. Çizelgedeki sayısal özelliklerden yararlanma gibi bazı molekül ağırlığı belirleme yöntemleri küçük molekülü maddelere de uygulanabilir. Ancak, son grup analizleri ve viskozite ölçümleri gibi yöntemler polimerler için geliştirilmiştir ve yalnızca polimerlerin molekül ağırlığını belirleme de kullanılabilirler. Polimerlerin molekül büyüklüklerinin farklı olmasından kaynaklanan diğer bir özellikte, molekül ağırlığı belirleme amacıyla kullanılan her bir yöntemin, aynı polimer örneği için farklı sonuçlar vermesidir.

Çizelge 2.1 Polimerlerin molekül ağırlığı türleri ve belirleme yöntemleri

Molekül ağırlığı türü	Belirleme yöntemi
sayıca-ortalama molekül ağırlığı (M_n),	<ul style="list-style-type: none"> ◆ sayısal özellikler (kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması) ◆ buhar basıncı düşmesi ◆ osmotik basınç ◆ son grup analizleri
ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı (M_w),	<ul style="list-style-type: none"> ◆ ışık saçılması yöntemi
viskozite-ortalama molekül ağırlığı (M_v)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ viskozite ölçümleri
z-ortalama molekül ağırlığı (M_z)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ ultrasantrifüj yöntemi

İri moleküllü, zor çözünen ve buhar fazına geçmeyen polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek kolay bir işlem değildir. Yukarıda verilen molekül ağırlığı türlerinin deneysel olarak belirlenebilmesi için polimerin çözelti halinde olması gerekir. Bu nedenle öncelikle polimerin iyi bir çözücüsü bulunmalıdır.

Polimerlerin çözünmesi

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada çözücü moleküllerinin polimer içerisine difüzyonu sonucu, polimer şişmiş jel yapısına geçer. Doğrusal, dallanmış ve az oranda çapraz bağ içeren bütün polimerlerde daha sonra gerçek çözelti versin ya da vermesin bu ilk aşama gözlenir.

İkinci aşama da ise şişmiş jel gerçek bir çözelti verecek şekilde dağılır. Yoğun çapraz bağ içeren polimerlerde ikinci aşama gözlenmez ve bu tür polimerler hiçbir çözücüde çözünmezler.

Genelde polimerler "benzer benzeri çözer" kuralına uyacak şekilde fiziksel ve kimyasal özellikleri kendilerine yakın olan çözücülerde çözünürler. Örneğin; polistiren kendi yapısına yakın olan toluen, etil benzen gibi maddelerde, poli(metil metakrilat) asetonda kolayca çözünür. Polimerlerin çözünmesi bazen günler ya da haftalar alabilir. Termodinamik açıdan bir polimerin iyi bir çözücüde çözünmesi sırasındaki ısı değişimi önemsizdir.

2.2.1 Sayıca-ortalama molekül ağırlığı

Çözeltilerde gözlenen buhar basıncı alçalması, donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi, (ebüliyoskopi) osmotik basınç gibi özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Örneğin; çözelti ve çözücünün donma noktaları arasındaki sıcaklık farkı, K_d çözücünün donma noktası alçalması sabitini; m , molaliteyi göstermek üzere,

$$\Delta T = K_d m \quad (2.1)$$

bağıntısıyla hesaplanabilir.

Bağıntıdan aynı çözücü içerisinde molekül ağırlığı 20 g/mol ve 200 000 g/mol olan iki ayrı maddenin 0,1 er molal çözeltileri kullanılarak hesaplanan donma noktası alçalması değerlerinin aynı olacağı görülebilir. İkinci maddenin her bir molekülünün ağırlığı diğerinin 1000 katı olduğu halde, çözeltideki molekül sayıları eşit olduğu için aynı sıcaklık farkı elde edilmiştir.

Bu tür molekül sayısına bağlı olarak değişen özelliklere **sayısal özellikler** (kolligatif özellikler) denir ve bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri, sayıca-ortalama molekül ağırlığını verir.

Osmotik basınç

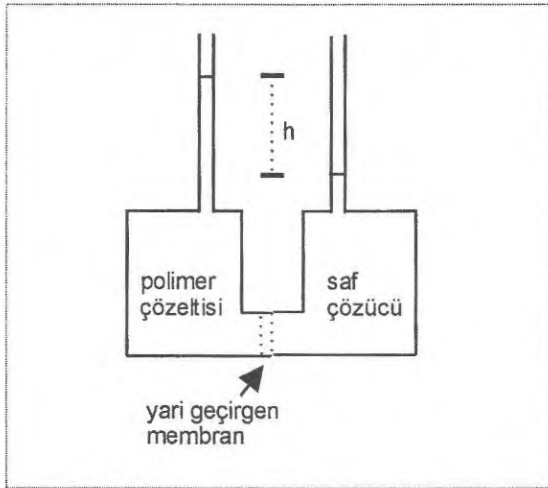
Bir polimer çözeltisinin osmotik basıncı Şekil 2.3 de verilen basit düzencele belirlenebilir. Sistem polimer moleküllerinin diğer tarafına geçişine izin vermeyen, ama çözücü moleküllerinin geçişini engellemeyen, yarı-geçirgen bir membranla ayrılmış iki bölmeden oluşur. Sıcaklığı sabit tutulan sistemin bir bölümüne saf çözücü, diğer bölümüne ise polimer çözeltisi konur. Kimyasal potansiyel farkı nedeniyle çözücü molekülleri yarı-geçirgen membrandan polimer çözeltisinin bulunduğu bölmeye difüzenirler ve kılcalda sıvı seviyesi yükselir.

Difüzyon, osmotik basınç (π ; din/cm²) denilen değere ulaşıldığında durur. Osmotik basınç değeri heriki bölmedeki kılcallar arasındaki sıvı seviyesi farkı (h; cm), yoğunluk (d; g/cm³) ve yer çekimi ivmesi (g; cm/s²) yardımıyla $\pi=hdg$ bağıntısından hesaplanabilir.

Osmotik basınç ve molekül ağırlığı ilişkisi:

Osmotik basınç ve sayıca-ortalama molekül ağırlığı arasındaki ilişki,

$$\frac{\pi}{c} = \frac{R T}{M_n} + B c \quad (2.2)$$



Şekil 2.3 Polimer çözeltilerinin osmotik basınç değerlerinin belirlenmesinde kullanılabilecek bir osmoz hücresinin basit gösterimi

şeklinde. Farklı derişimlerdeki polimer çözeltileri hazırlanıp osmotik basınç değerleri belirlendikten sonra π/c , c ye karşı garfiğe geçirilirse bir doğru elde edilir (Şekil 2.4).

Şekil 2.4 de verilen doğrunun y -kaymasından polimerin sayıca-ortalama molekül ağırlığı hesaplanır (y -kayması= RT/M_n). Pratikte, polimerlerin sayıca-ortalama molekül ağırlığı otomatik membran osmometreler kullanılarak belirlenir.

Diğer sayısal özellikler

Çözücü ve bu çözücü kullanılarak hazırlanan bir polimer çözeltilisinin ölçülen herhangi bir sayısal özellik farkı (ΔQ) genel olarak, K simgeleri virial sabitleri ve N/V birim hacimdeki molekül sayısını göstermek üzere,

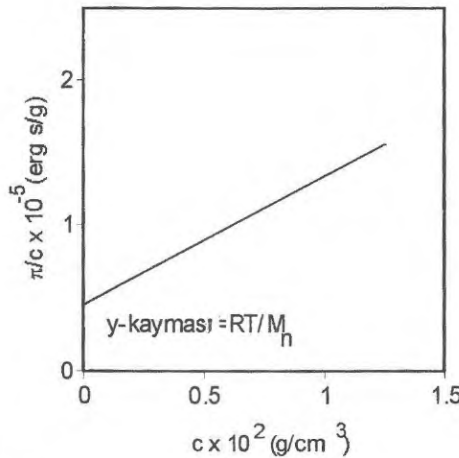
$$\Delta Q = K_1 \left(\frac{N}{V} \right) + K_2 \left(\frac{N}{V} \right)^2 + K_3 \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (2.3)$$

bağıntısıyla verilir.

Genel olarak verilen bağıntı 2.3; R , ideal gaz sabiti; N_A , Avogadro sayısı; T , mutlak sıcaklık; T_k ve T_d çözücünün kaynama ve donma sıcaklıkları; Δh_k ve Δh_e çözücünün buharlaşma ve erime molar entalpi değişimleri; p° , çözücünün buhar basıncı ve V , çözücünün molar hacmi olmak üzere osmotik basınç için (π);

$$\pi = \frac{R T}{N_A} \left(\frac{N}{V} \right) + K_2' \left(\frac{N}{V} \right)^2 + K_3' \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (2.4)$$

çözücünün buhar basıncının azalması için (ΔP);



Şekil 2.4 Toluende hazırlanmış polistiren çözeltilerinin osmotik basınç-derişim ilişkisi

$$\Delta p = \frac{p^0 v}{N_A} \left(\frac{N}{V} \right) + K_2'' \left(\frac{N}{V} \right)^2 + K_3'' \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (2.5)$$

kaynama noktası yükselmesi için, (ΔT_k);

$$\Delta T_k = \frac{R T_k^2 v}{\Delta h_k N_A} \left(\frac{N}{V} \right) + K_2''' \left(\frac{N}{V} \right)^2 + K_3''' \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (2.6)$$

donma noktası alçalması için, (ΔT_d);

$$\Delta T_d = \frac{R T_d^2 v}{\Delta h_d N_A} \left(\frac{N}{V} \right) + K_2'''' \left(\frac{N}{V} \right)^2 + K_3'''' \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (2.7)$$

bağıntılarıyla açık şekilde verilir.

Bu bağıntılar yardımıyla herhangi bir sayısal özellikten yararlanılarak polimer molekül ağırlığı hesaplanır.

Örneğin; seyreltik polimer çözeltileri için üçüncü virial sabit ve daha yüksek virial sabitler sıfır alınarak ve birim hacimdeki polimer moleküllerinin sayısının, polimer çözeltisi derişimiyle (c) ilişkisini veren,

$$\frac{N}{N_A V} = \frac{c}{M_n} \quad (2.7)$$

bağıntısı kullanılarak, osmotik basınç-molekül ağırlığı ilişkisini veren bağıntı 2.4, yeniden düzenlenirse,

$$\pi = \frac{RT}{M_n} c + B c^2 \quad B = K_2' N_A^2 \quad (2.8)$$

eşitliğine geçilir.

Son bağıntının her iki tarafının c ye bölünmesiyle, bağıntı 2.2 yeniden elde edilir.

Benzer işlemler diğer sayısal özellikleri veren bağıntılara da uygulanabilir. Osmotik basınç yönteminde olduğu gibi, diğer sayısal özelliklerde de $\Delta Q/c$ nin c ye karşı grafiğinden elde edilen doğru eğimlerinden polimerin sayıca-ortalama molekül ağırlığı hesaplanır. Teorik olarak herhangi bir sayısal özellik polimerlerin molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılabilir ise de, osmotik basınç yöntemi en iyi sonucu verir.

Osmotik basınç yöntemi 20 000 -1 000 000 g/mol arasındaki molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılabilir. Diğer kolligatif özelliklerin polimerlerin molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanımı sınırlıdır ve 3 000-4 000 g/mol değerinden küçük molekül ağırlıklarının ölçülmesinde yararlı olabilirler.

2.2.2 Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı

Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı belirlenmesinde genel olarak **ışık saçılması yöntemi** kullanılır. Monokromik bir ışık demeti madde ile karşılaşır ise temelde iki olay gözlenir. Işık madde tarafından absorplanabilir veya gelen ışık doğrultusuna göre her yönde saçılabilir. Absorplanan ışıktan spektroskopik yöntemlerde yararlanır. Saçılan ışık, gelen ışık ile aynı dalga boyunda ise elastik saçılma, farklı dalga boylarında ise elastik olmayan saçılma söz konusudur. Gelen ışığın önemli bir oranı elastik saçılmaya uğrar. Elastik olmayan saçılma, polimer kimyasında da yararlı olan **Raman spektroskopisi** tekniğinin temelini oluşturur.

Bir ışık demetinin seyreltik polimer çözeltilerinden geçmesi sırasında gözlenen elastik saçılma, saçılmaya neden olan taneciklerin sayısından çok büyüklüğüne duyarlıdır. Bu nedenle yöntem polimerin ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığını verir.

Saçılma nedeniyle polimer çözeltisinden geçen ışığın şiddeti (I), gelen ışık şiddetine (I_0) göre azalır ve I/I_0 oranı,

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau l} \quad (2.9)$$

Lambert-Beer yasası ile verilir.

Bağlantıda; l (cm), ışığın çözelti içerisinde aldığı yolu ve τ (1/cm), türbiditeyi gösterir. Türbidite çözeltinin birim kalınlığının gelen ışık şiddetini azaltma yeteneğinin bir ölçüsüdür.

Türbidite ve molekül ağırlığı ilişkisi:

Türbidite ve molekül ağırlığı arasındaki ilişki, c (g/cm³), derişim; B ve C virial sabitler olmak üzere,

$$\frac{Hc}{t} = \frac{1}{M_w} (1 + 2Bc + Cc^2 + \dots) \quad (2.10)$$

bağantisına uyar. Bağlantıda yer alan H (cm² mol /g²) sabit bir değeri gösterir ve ayrıca,

$$H = \frac{32 \pi^3 n_o^2 (dn/dc)^2}{3 \lambda^4 N_A} \quad (2.11)$$

bağantisıyla hesaplanır.

Bağlantıda; n_o , çözücünün kırma indisini; N_A (tanecik/mol), Avogadro sayısını; dn/dc (cm³/g), özgül kırma indisini (polimer çözeltilerinin

derişimlerine karşı çizilen kırma indisleri doğrusunun eğimi) ve λ (cm), kullanılan ışığın dalga boyunu gösterir.

Ölçümler genelde, gelen ve saçılan ışık arasındaki açının 90° olduğu anda ($\theta=90^\circ$) yapılır ve **Rayleigh oranı** (R_{90}) hesaplanır. Rayleigh oranı kullanılarak türbitide,

$$\tau = \frac{16 \pi R_{90}}{3} \quad (2.12)$$

bağıntısından bulunur.

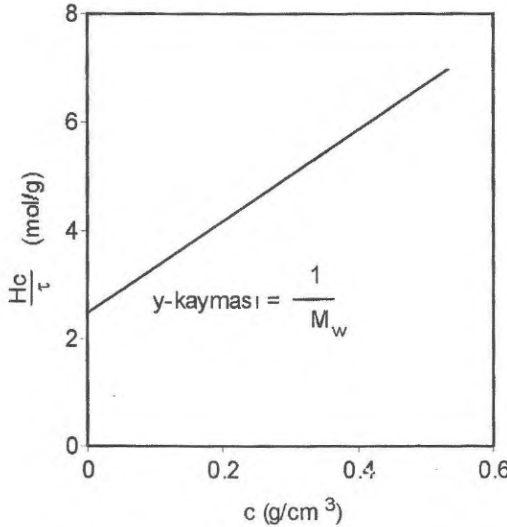
Seyreltik polimer çözeltileri için üçüncü ve daha yüksek virial sabitler sıfır alınarak bağıntı 2.10 yeniden,

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w} (1 + 2Bc) \quad (2.13)$$

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w} + 2B'c \quad B' = \frac{B}{M_w} \quad (2.14)$$

yazılırsa bir doğru denkleminde indirgenmiş olur.

Yöntem uygulanırken farklı derişimlerde seyreltik polimer çözeltileri hazırlanır ve H , τ değerleri yukarıda verilen bağıntılardan hesaplanır. Daha sonra bağıntı 2.14 yardımıyla her bir derişim için hesaplanan Hc/τ değerleri grafiğe alınır. Elde edilen doğrunun y-kaymasından polimerin ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı hesaplanır (y-kayması= $1/M_w$) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Toluendeki polisitiren çözeltisi için elde edilen ışık saçılma yöntemi verileri

2.2.3. Viskozite-ortalama molekül ağırlığı

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, aynı ağırlıkta küçük moleküller içeren çözeltilere göre oldukça yüksektir. Bu özellikleri molekül ağırlığı belirlenmesinde kullanılarak polimerlerin viskozite-ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger ilk kez 1920 lerde düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemiştir. Bir polimer çözeltisinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir.

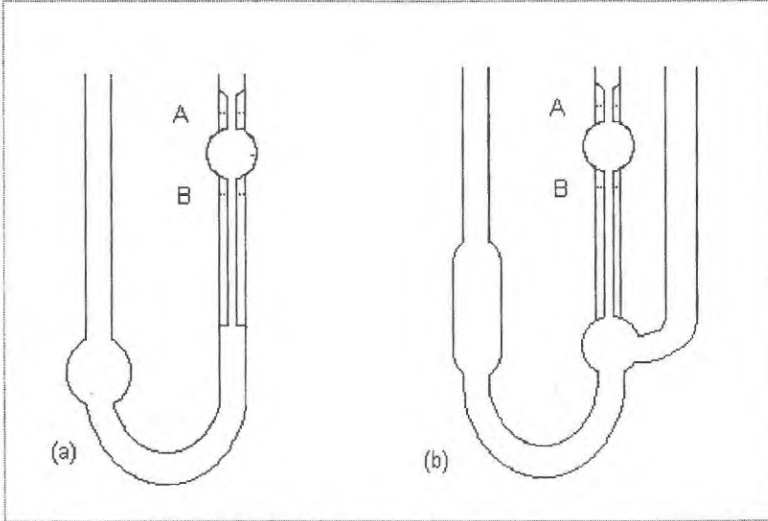
Çözeltilerin (veya sıvıların) viskozitelerinin belirlenmesinde Şekil 2.6 da verilen **Ostwald viskozimetresi** veya onun değiştirilmiş bir şekli olan **Ubbelohde viskozimetresi** kullanılabilir. Şekillerde, kapiler üzerinde işaretlenen A ve B noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek, Poiseuille bağıntısından sıvıların,

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi p r^4}{8 \eta l} \quad (2.15)$$

viskozite (η) (poise, g/cm s) hesaplanabilir.

Bağıntıda r (cm), kapiler yarıçapını; l (cm), kapiler boyu; ve p (din/cm²) ise V (cm³) hacmindeki çözeltinin basıncını gösterir. Deney süresince p basıncı değeri azalacağı için ortalama bir p değeri kullanılabilir.

Viskozimetre karakteristiklerini belirlemedeki güçlük nedeniyle doğrudan Poiseuille bağıntısından sıvı ya da çözeltilerin viskozitesini hesaplamak zordur.



Şekil 2.6 Viskozimetre türleri.
(a) Ostwald viskozimetresi
(b) Ubbelohde viskozimetresi

Ancak, aynı viskozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümlerinde kullanılırsa r , l ve V değerleri aynı olacaktır. Poiseuille bağıntısının çözücü ve çözelti için yeniden yazılır,

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi p r^4}{8 \eta l} \quad \text{çözelti} \quad (2.16)$$

$$\frac{V}{t_0} = \frac{\pi p_0 r^4}{8 \eta_0 l} \quad \text{çözücü} \quad (2.17)$$

ve seyreltik çözeltiler için $p=p_0$ varsayımı da yapılırsa, yukarıdaki iki bağıntının oranlanmasından,

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2.18)$$

biçiminde, çözelti ve saf çözücü viskozitelerinin oranını, yalnızca çözelti ve saf çözücünün akış süreleri oranına bağlayan eşitlik elde edilir.

Böylece viskozimetre karakteristikleri olan r , l , V gibi değerlerin bilinmesine gerek kalmadan, bağıntı 2.18 yardımıyla viskozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının **bağıl viskozitesi** (η_r) bulunabilir.

Polimer çözeltileri için her zaman bağıl viskozite 1 den büyük değerler alır. Bu nedenle bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan **spesifik viskoziteyi** (η_{sp}) kullanmak daha yararlıdır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta} \quad (2.19)$$

Spesifik viskozitenin polimer derişimine bağıllığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta] c + k' [\eta]^2 c^2 \quad (2.20)$$

veya

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (2.21)$$

Bağıntıda k' Huggins sabitidir ve η_{sp}/c oranı **viskozite sayısı** veya **indirgenmiş viskozite** olarak tanımlanır.

Polimer derişimi azaldıkça viskozite sayısı (η_{sp}/c) küçülür ve limit halde **indirgenmiş viskozite**, **limit viskozite sayısı** ya da **intrinsik viskozite** olarak bilinen $[\eta]$ değeri elde edilir.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (2.22)$$

Limit viskozite sayısının büyüklüğü, polimerin spesifik viskoziteyi artırma yeteneğine bağlıdır ve birimi (cm³/g) dir. Bağıl ve spesifik viskoziteler birimsizdir. Değişik derişimlerdeki polimer çözeltilerinin ve çözücünün akış süreleri belirlenerek η_{sp}/c değerleri hesaplanıp c ye karşı grafiğe alınırsa Şekil 2.7 dekine benzer bir doğru elde edilir. Doğrunun y-kayması, intrinsik viskoziteyi ($[\eta]$) verir.

Intrinsik viskozite ayrıca, bağıl viskozite ile derişim arasındaki ilişkiyi veren,

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k'' [\eta]^2 c \quad (2.23)$$

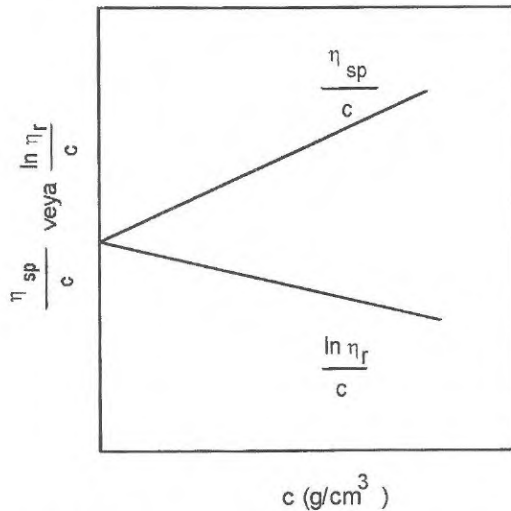
bağıntısı yardımıyla da bulunabilir. Bağıntıdaki $\ln \eta_r/c$ oranı **inherent viskozite** ya da **logaritmik viskozite sayısı** olarak tanımlanır.

Polimer çözeltilerinin derişimine karşı $\ln \eta_r/c$ değerleri grafiğe alınırsa yine Şekil 2.7 de gösterilmiş olan doğru elde edilir ve bu doğrunun y-kaymasından $[\eta]$ bulunur.

Intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı ilişkisi:

Polimer molekül ağırlığıyla, intrinsik viskozite arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntıyla,

$$[\eta] = K M_V^\alpha \quad (2.24)$$



Şekil 2.7 İndirgenmiş viskozitenin bulunması için uygun doğrular

Mark-Houwink tarafından verilmiştir.

Mark-Houwink sabitleri olarak bilinen K ve α her bir polimer-çözücü sistemi için bellidir. Çizelge 2.2 den görüldüğü gibi bu sabitler polimer türüne, sıcaklığa, çözücü türüne ve çizelgede belirtilmemekle birlikte ayrıca polimerin molekül ağırlığı dağılım sınırlarına bağlı olarak da değişir.

Viskozite yöntemi, eğer molekül ağırlığı belirlenecek polimerin K ve α değerleri biliniyorsa (çoğu kez uygun kaynaklardan bulunabilir), en kolay molekül ağırlığı belirleme yöntemidir. Osmotik basınç ölçülmesi ya da ışık saçılması yöntemi gibi diğer molekül ağırlığı belirleme yöntemlerinde gerekli olan komplike aletlere gerek yoktur ve uygulaması da oldukça basittir. Seyreltik polimer çözeltileri hazırlanarak (1 g/100 ml çözücü ve daha düşük derişimlerde) intrinsik viskoziteleri bulunur. Polimerin viskozite-ortalama molekül ağırlığı, ölçüm koşullarına uygun K ve α değerleri kullanılarak bağıntı 2.24 den kolayca hesaplanır.

K ve α sabitlerinin belirlenmesi

Polimer-çözücü sistemleri için uygun K ve α sabitlerinin belirlenebilmesi amacıyla, önce polimer örneğinin en az 4-5 fraksiyona ayrılıp her bir fraksiyonun molekül ağırlığının osmotik basınç, ışık saçılması gibi bir başka bir molekül ağırlığı tayin yöntemiyle bulunması gerekir. Yine her bir fraksiyonun intrinsik viskozite değerleri de viskozite ölçümleriyle belirlenirse, bağıntı 2.24 ün logaritmasından görülebileceği gibi,

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M_v \quad (2.25)$$

Çizelge 2.2 Bazı polimer-çözücü sistemleri için K ve α sabitleri

Polimer	Çözücü	Sıcaklık (°C)	$K \times 10^2$ (cm^3/g)	α
polistiren	benzen	20	1.23	0.72
	metil etil keton	20-40	3.82	0.58
	toluen	20-30	1.05	0.72
polibütadien	sikloheksan	20	3.6	0.70
doğal kauçuk	toluen	25	5.0	0.67
jelatin	su	35	0.166	0.885
polipropilen	benzen	25	9.64	0.73
	sikloheksan	25	7.93	0.81
poli(metil metakrilat)	aseton	25	0.75	0.70
	kloroform	25	0.48	0.80
poli(vinil asetat)	aseton	30	1.02	0.72
	metanol	30	3.14	0.60
poli(vinil alkol)	su	25	30.0	0.50

elde edilen bağıntıdan yararlanarak $\log[\eta]$ nin $\log M_v$ değerlerine karşı çizilen doğrunun eğiminden α ve y-kaymasından K hesaplanabilir (Şekil 2.8).

2.2.4 z-Ortalama molekül ağırlığı

Ultrasantrifüj yöntemi ile belirlenen ve fazlaca kullanılmayan bir molekül ağırlığı türüdür. Bu nedenle ayrıntılara girilmeden yalnızca yöntemin temeli verilecektir. Santrifüj etkisi altındaki polimer çözeltilerinin iki ayrı özelliği molekül ağırlığı belirlenmesinde kullanılabilir.

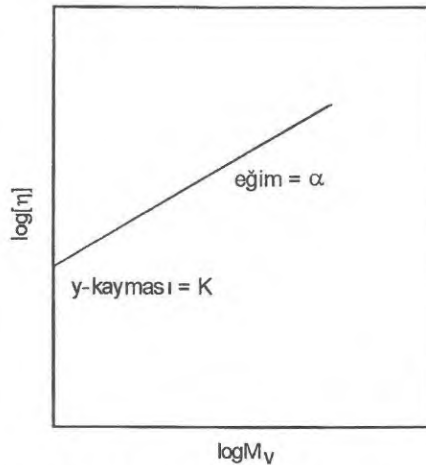
Farklı büyüklüklerdeki polimer molekülleri santrifüj etkisi altında değişik hızlarla santrifüj hücresinin tabanına doğru hareket ederler. Sedimentasyon hızındaki bu farklılıktan ve polimerin kısmi hacmi yardımıyla molekül ağırlığı bulunabilir.

İkinci yaklaşımda ise santrifüj etkisiyle, santrifüj hücresi boyunca oluşan derişim gradientinden yararlanır. Homojen bir polimer çözeltisinde bölgesel derişim farkları söz konusu olmadığı için, derişim gradienti her yönde sıfırdır. Santrifüjlenen çözeltide ise dönme noktası ve santrifüj hücresi tabanı arasında her düzeyde derişimler farklıdır. Bu derişim gradienti optik yöntemlerle ölçülerek polimerin molekül ağırlığı belirlenir.

2.3. MOLEKÜL AĞIRLIKLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER

Polimerlerin sayıca-ortalama molekül ağırlığının mantığını anlamak kolaydır ve Avogadro sayısı kadar molekülün ağırlığına eşittir.

Örneğin; 500 tane 20 merli, 200 tane 280 merli, 140 tane 1500 merli ve 40 tane 3000 merli zincirden oluşan polistiren örneğinin sayıca-ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde bulunur.



Şekil 2.8 K ve α sabitlerinin bulunması

Stirenin molekül ağırlığı 104 g/mol olduğu için tek bir stiren molekülünün ağırlığı $104/N_A$ gram olacaktır. Buna göre her boydaki zincirlerin toplam örnek ağırlığına katkıları;

$$20 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 500 \times 20 \times (104/N_A)$$

$$280 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 200 \times 280 \times (104/N_A)$$

$$1500 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 140 \times 1500 \times (104/N_A)$$

$$3000 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 40 \times 3000 \times (104/N_A)$$

şeklinde hesaplanabilir ve bu ağırlıkların toplamı polimer örneğinin ağırlığını verir.

Toplam örnek ağırlığının, toplam zincir sayısına bölünmesiyle ortalama bir polimer zincirinin (molekülünün) ağırlığı elde edilir. Bir polimer zincirinin ortalama ağırlığının Avogadro sayısıyla çarpımı ise polimerin sayıca-ortalama molekül ağırlığını verecektir. Bu işlemler aşağıda gösterilmiştir.

$$M_n = \frac{\left(500 \times 20 \times \frac{104}{N_A}\right) + \left(200 \times 280 \times \frac{104}{N_A}\right) + \left(140 \times 1500 \times \frac{104}{N_A}\right) + \left(40 \times 3000 \times \frac{104}{N_A}\right)}{500 + 200 + 140 + 40} \times N_A$$

$$= \frac{41\,184\,000}{500 + 200 + 140 + 40} = 46\,800 \text{ g/mol}$$

Yukarıda yapılan hesaplama; polimer örneği içerisindeki i sayıda merli zincirlerin sayısını N_i ve molekül ağırlıklarını M_i şeklinde göstererek, matematiksel olarak aşağıdaki gibi genel bir formülle verilir.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.26)$$

Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı zincir sayısına değil, zincir ağırlıklarına duyarlıdır. Bu nedenle ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı, ağırlığa katkısı daha çok olacağı için, iri zincirlerin sayısından fazlaca etkilenir. Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı matematiksel olarak,

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad (2.27)$$

bağıntısıyla verilir ve ikinci dereceden bir ortalamadır.

z-Ortalama molekül ağırlığı üçüncü dereceden bir molekül ağırlığı değeridir ve,

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i} \quad (2.28)$$

bağıntısıyla verilir.

Viskozite ölçümleriyle elde edilen viskozite-ortalama molekül ağırlığının matematiksel gösterimi ise,

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^{1+a} N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \right)^{1/a} \quad (2.29)$$

şeklinde dir.

Bağıntıdaki a, genelde 0.5-1.0 arasında değerler alan bir sabittir. M_v nin sayısal büyüklüğü ise M_n ve M_w arasındadır ve M_w ye daha yakındır. Sabit olan a nın sayısal değeri 1 olursa $M_v = M_w$ eşitliği sağlanır.

Polimerlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan tüm yöntemlerde polimerin uygun bir çözücünde çözünmüş olması gerekir. Polimer moleküllerinin birbirleriyle etkileşimlerini en aza indirmek için, 100 ml çözeltilde 1 gram veya daha az polimer içeren seyreltik çözeltiler kullanılır. Herbir yöntem belli molekül ağırlığı sınırlarına kadar uygulanabilir. Çizelge 2.3 de iyi bir sonuç elde edebilmek için uygulanması gerekli polimer molekül ağırlığı sınırlarının yaklaşık değerleri, ölçüm yöntemine göre verilmiştir.

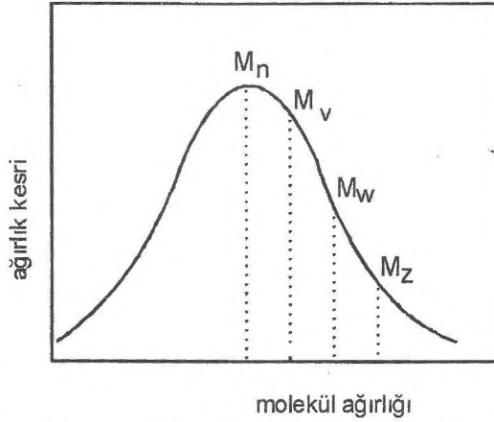
Aynı polimer örneğinin değişik yöntemlerle belirlenen molekül ağırlığı değerleri birbirinden farklıdır. Şekil 2.9 da görüldüğü gibi aynı örnek için sayıca-ortalama molekül ağırlığı ölçümleri en küçük molekül ağırlığını verirken, z-ortalama molekül ağırlığı en büyüktür.

Molekül ağırlığı dağılımının çokdağılımlı karakteri **heterojenlik indeksi (HI)** olarak bilinen $HI = M_w/M_n$ oranı ile verilir. Günlük kullarımdaki

Çizelge 2.3 Polimerlerin molekül ağırlığını belirlemede kullanılan bazı yöntemlerin uygulanabileceği molekül ağırlığı sınırları

Yöntem	Molekül ağırlığı türü	Molekül ağırlığı sınırı
osmometre	M_n	20 000-2 000 000
ışık saçılma	M_w	∞
son grup analizleri	M_n	40 000 e kadar
ultrasantrifüj	M_z	∞
ebüliyoskopi	M_n	5 000 e kadar
kriyoskopi	M_n	5 000 e kadar

çoğu polimer için heterojenlik indeksi 1.5-2.0 dolayındadır. Polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirlerine yaklaştıkça heterojenlik indeksi değeri küçülür ve tekdağılımlı bir örnekte 1 değerini alır. Bu durumda tekdağılımlı bir polimer örneği için $M_n=M_w=M_v=M_z$ eşitliği geçerli olur.



Şekil 2.9 Ortalama molekül ağırlığı türleri büyüklük ilişkilerinin molekül ağırlığı dağılım eğrisi üzerinde gösterimi

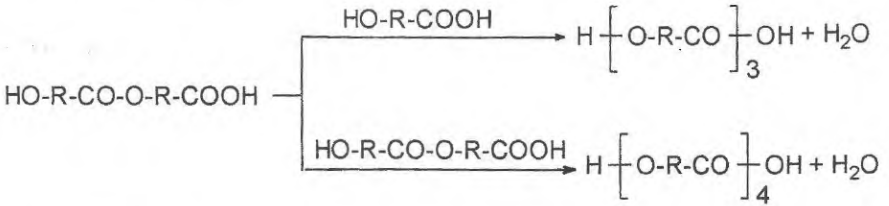
3. BASAMAKLI POLİMERİZASYON

Kullanılan polimerler içerisinde sentetik kondensasyon polimerlerinin payı azdır. Buna karşın doğal polimerlerin çoğu kondensasyon polimeridir. Katılma polimerizasyonuna göre kondensasyon polimerizasyonu daha zor koşullarda ilerler (yüksek sıcaklık ve basınç gibi). Bölüm 1 de belirtildiği gibi basamaklı polimerizasyon genelde kondensasyon tepkimeleri üzerinden yürür ve polimer molekül ağırlığı sürekli artarak polimerizasyonun sonlarına doğru yüksek değerlere ulaşır. Basamaklı polimerizasyonun ilerleyişini anlamada iki fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran HO-R-COOH gibi bir hidroksi asitten poliestere sentezi iyi bir örnektir.

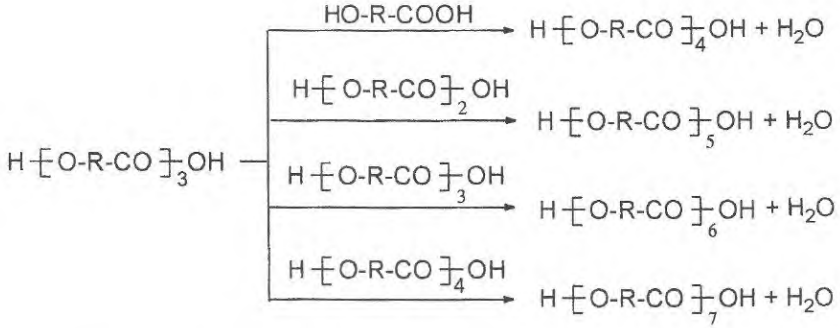
Polimerizasyon hidroksi asit moleküllerinin birbirleriyle verdiği tepkimelerle başlar ve ortamda ilk dimerler oluşur.



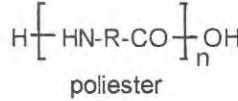
Dimerler; monomer veya kendisiyle tepkimeye girerek trimer ve tetramerler verirler.



Trimerler ve tetramerler; monomer, dimer, trimer veya tetramer gibi birimlerle ileri tepkimelere girerek zinciri büyütür. Aşağıda trimerlerin ortamda bulunan diğer farklı büyüklükteki türlerle vereceği bazı tepkimeler basamaklı polimerizasyonun ilerleyişinin daha iyi anlaşılabilmesi gösterilmiştir.

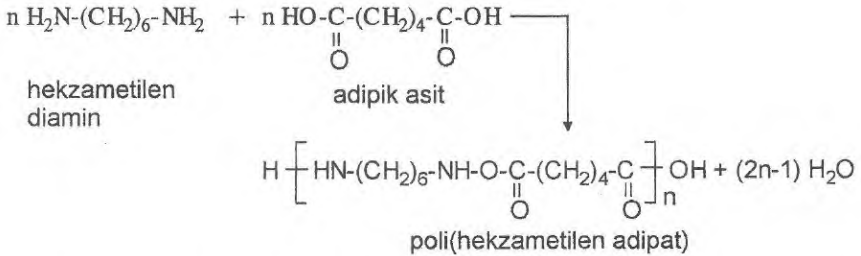


Benzer tepkimeler her büyüklükteki moleküller arasında beklenir. Polimerizasyonun henüz başlangıcında ortamda monomer kalmaz ve farklı oligomerler ve kısa polimer zincirleri bulunur. Bu zincirlerin birbirleriyle verdikleri ileri tepkimelere bağlı olarak polimerizasyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli artar ve yinelenen birimi aşağıda verilen bir poliester elde edilir.



3.1 MOLEKÜL AĞIRLIĞI KONTROLÜ

Poliamidler diamin ve diasit kullanılarak sentezlenebilir.



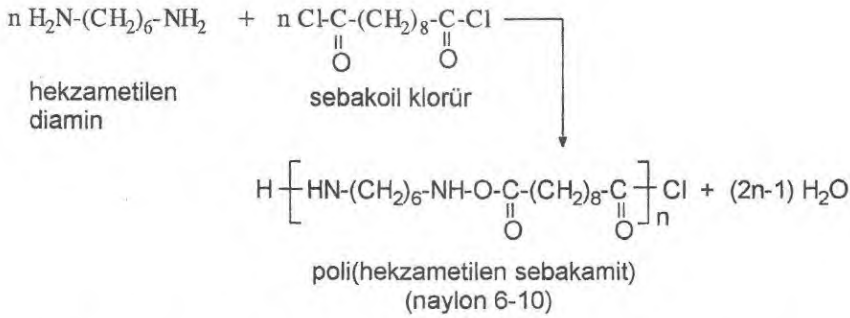
Yukarıdaki tepkimede, çıkış maddelerinin başlangıç derişimlerinin (n) eşit alındığı görülmektedir. Teorik olarak bu koşullarda polimerizasyonun, tüm fonksiyonel grupların birbirine bağlandığı varsayılırsa, tek bir polimer molekülü vermesi, hatta zincir uçlarındaki son fonksiyonel gruplarında birbirleriyle bağlanması sonucu çok iri bir halkalı yapıya dönüşmesi beklenir. Ancak, çıkış maddelerinin tam saflığı ve başlangıç derişimlerinin eşitliğinin tam kontrolüyle bu tür bir polimerizasyon ürünü beklenir. Ortamda bulunabilecek safsızlıklar ve çıkış maddelerin stokiyometrisindeki küçük oynamalar polimerin molekül ağırlığı üzerinde önemli etkiler yapar.

Uygulamada, çıkış maddelerinin yeterince saf olmasını ve başlangıç derişimlerinin eşitliğinin tam kontrolü pek olası değildir ve genelde basamaklı polimerizasyon yöntemi düşük molekül ağırlıklı polimerler verir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı 25 000 den büyük olan kondensasyon polimerleri verebilen 4 teknik vardır. Bu teknikler aşağıda verilmiştir.

i) Schotten-Baumann tepkimesi

Esterleşme ve amitleşme tepkimelerinde, asit klorürlerin kullanılması **Shotten-Baumann tepkimesi** olarak bilinir. Shotten-Baumann tepkimesi **arayüzey polimerizasyonu** denilen yöntemle yürütülürse yüksek molekül ağırlıklı ürün elde edilir.

Örneğin; naylon 6-10, sebakoil klorür ve heksametilendiaminden arayüzey polimerizasyonuyla sentezlenebilir.

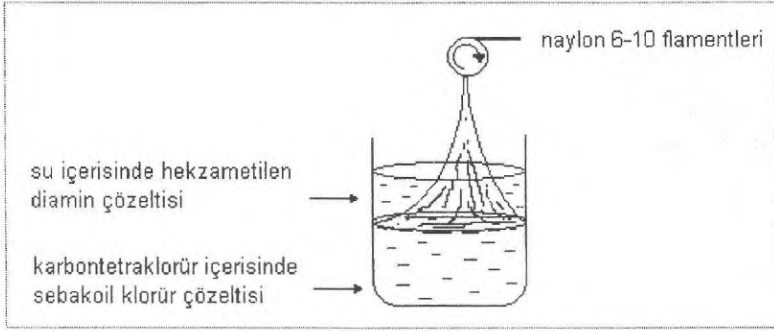


Bir beher içerisine sebakoil klorürün karbonditetraklorürdeki çözeltisi konur ve üzerine diaminin sudaki çözeltisi yavaş tavaş eklenirse, çözeltiler birbirleriyle karışmayacağı için, Şekil 2.1 de görüldüğü gibi iki katman elde edilir.

Polimerizasyon, çözeltilerin temas noktası olan iki katmanın arayüzeyinde ilerler. Normalde çıkış maddelerin derişimleri önemli değildir ve stokiyometrik denklik gerekmez. Diamin veya açil klorürden birisi tükenene kadar polimerizasyon devam eder. Polimerizasyon süresince arayüzeyde oluşan naylon 6-10 polimerinin uzaklaştırılması gerekir. Bu yapılması ise naylon 6-10 polimeri katmanların arayüzeylerinde bir film oluşturarak diamin ve açil klorürün temasını engeller ve polimerizasyonun ilerlemesini önler. Uygun sistemlerle naylon 6-10 filamentleri bu yöntemle üretilebilir.

ii) Tuz dehidratasyonu

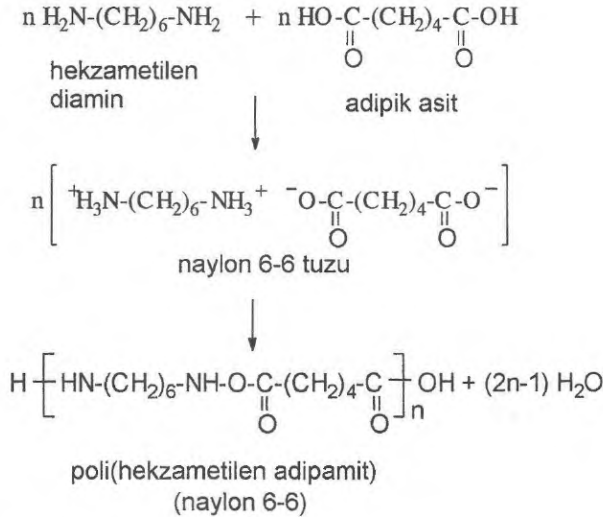
Yukarıda da belirtildiği gibi endüstride amitleşme tepkimelerinin, çıkış



Şekil 2.1 Arayüzey polimerizasyonu ile naylon 6-10 sentezi

maddelerinin yüksek saflıkta ve eşmolar olma koşulları tam olarak sağlanamadığı için, %98 veya daha yüksek dönüşümlere kadar ilerletilmesi güçtür. Bu nedenle naylon 6-6 üretiminde olduğu gibi hekzametilen diamin ve adipik asitin doğrudan kondensasyonu yerine, bu maddelerin verdiği tuz (**naylon tuzu**) polimerizasyonda kullanılır.

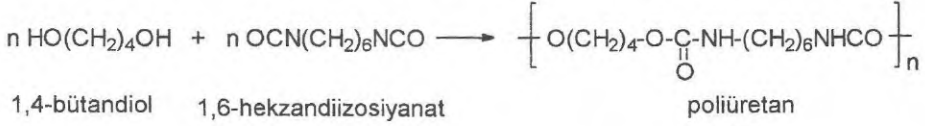
Bu amaçla etanoldeki adipik asit çözeltisi üzerine yine etanolde hazırlanmış eşmolar sıcak hekzametilen diamin çözeltisi konur. Karışımın soğutulmasıyla erime noktası 196-197 °C olan, beyaz naylon 6-6 tuzu kristalleri ayrılır. Tuz, erime noktası üzerine ısıtılarak polimerleştirilir (**eriyik polimerizasyonu**).



iii) Üretan oluşumu

Yüksek molekül ağırlıklı poliüretan polimerleri, bazik katalizörler varlığında 1,4-bütandiol gibi bir diol ile 1,6-hekzandiizosiyanat gibi bir

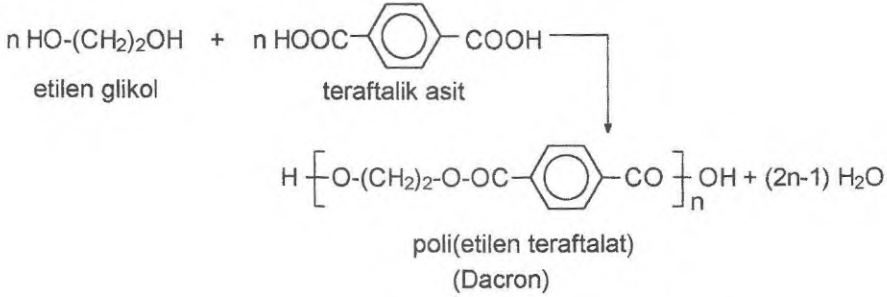
diizosiyanat arasındaki tepkimeden elde edilebilir.



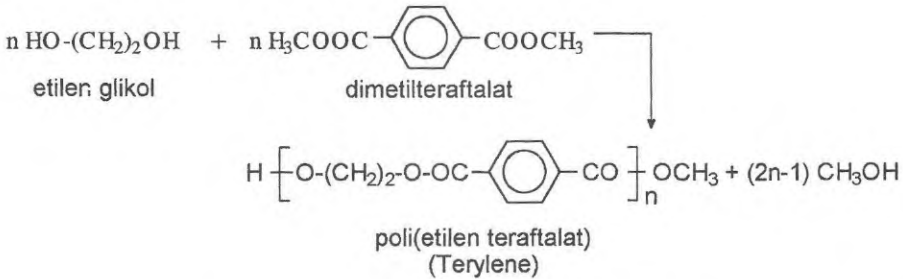
Yukarıdaki tepkime yüksek kristalitede polimer verir, çıkış maddelerinin türü değiştirilerek değişik özelliklere sahip poliüretanlar sentezlenebilir.

iv) Ester değişimi

Poli(etilen tereftalat), tereftalik asit ve etilen glikolden doğrudan esterleşmeyle sentezlenebilir (Dacron).

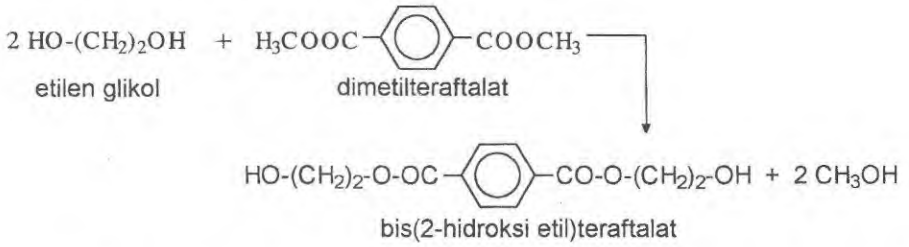


Ancak tereftalik asitin saflaştırılması zordur. Aynı polimer daha yüksek molekül ağırlığında, tereftalik asit yerine yüksek saflıkta elde edilebilen dimetiltereftalat kullanılarak, ester değişim tepkimesiyle de sentezlenebilir (Terylene).



Ester değişim tepkimesiyle poli(etilen tereftalat) sentezi iki aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada 1 mol dimetiltereftalata karşılık 2,4 mol etilen glikol içeren karışım 200 °C dolayına ısıtılır ve hidroksil son grupları taşıyan

dimerler elde edilir [bis(2-hidroksietil)teraftalat] . Bu sırada açığa çıkan metanol ortamdan uzaklaştırılır.



İkinci aşamada sıcaklık 280 °C dolayına yükseltilerek bu dimerlerin yüksek molekül ağırlıklı polimere dönüşümü sağlanır. Bu aşamada yine kondensasyon ürünlerinden etilen glikolün ortamdan uzaklaştırılması gerekir.

Ester değişim tepkimesinin hızı esterleşme tepkimesine göre daha yüksektir. Teraftalait asitin yeterli düzeyde saflaştırılmaması nedeniyle uzun yıllar poli(etilen teraftalat) üretiminde dimetilteraftalat kullanılmıştır. Daha sonraları geliştirilen teraftalait asitin saflaştırılması yöntemleri sonucu Dacron üretimi Amerika'da başlamıştır.

Kullanım yerine bağlı olarak bazı durumlarda daha düşük molekül ağırlıklı polimerlerin sentezlenmesi gerekebilir. Kondensasyon polimerizasyonunda kullanılan çıkış maddelerinin stokiometrisindeki değişim polimerin molekül ağırlığını etkiler ve bu özellik molekül ağırlığı kontrolünde kullanılabilir. Örneğin; diasit mol sayısı diole göre fazlaca alınır, zincir sonları karboksil gruplarınca kapatılacağı için daha küçük molekül ağırlıklı poliester elde edilir.

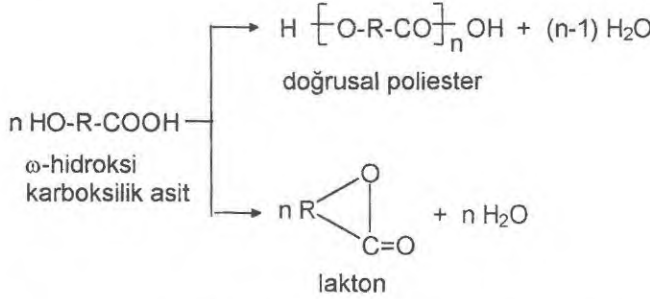
Polimerizasyon sisteminin, istenilen molekül ağırlığına ulaşıldıktan sonra ani soğutulması bir diğer molekül ağırlığı kontrol tekniğidir.

Diasit ve diolden poliester sentezinde ortama uygun miktarda monofonksiyonel bir asit (R-COOH) ya da alkol (R-OH) katılarak molekül ağırlığı kontrol edilebilir. Zincir sonları R gruplarıyla kapanacağı için ileri tepkimeler veremezler. Benzer yöntem poliamit gibi polimerlere de uygulanabilir.

Kondensasyon tepkimeleri bir-denge üzerinden yürüdüğünden dolayı, yüksek molekül ağırlığına ulaşabilmek için kondensasyon ürünlerinden olan su, HCl gibi maddelerin polimerizasyon sırasında ortamdan sürekli uzaklaştırılması gerekir. Ayrıca kondensasyon tepkimelerinin hızı düşük olduğu için çoğu kez yüksek sıcaklıklarda katalizör varlığında tepkimeler yürütülür.

3.2 HALKA OLUŞUMU

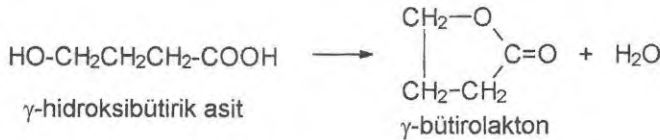
HO-R-COOH gibi ω-hidroksi asitlerin kondensasyon tepkimeleri her zaman doğrusal polimer zincirleri vermeyebilir ve bazı durumlarda halka oluşumu gözlenir.



Benzer halkalaşma eğilimi ω-amino asitlerin kondensasyonunda da gözlenir ve laktamlar oluşur.

Hidroksi karboksilik asitlerin halka oluşturma eğilimleri, oluşacak halka büyüklüğüne yakından bağlıdır. Gerginliğin yüksek olduğu 3 lü ve 4 lü halkalar oluşmazlar.

Genelde 5, 6 ve 7 li halkalar karardır. Beşli halkalarda gerginlik söz konusu olmadığı için, γ-hidroksibütirik asit gibi bir bileşiğin kondensasyonu doğrusal polimer zinciri yerine her zaman lakton oluşumuna yol açar.



Gerginlik 6 ve 7 li halkalarda kısmen artar ve halkalaşma yanında doğrusal polimer zincirleri de oluşur.

Halka gerginliği, 8, 9, 10 ve 11 li halkalarda yüksektir ancak daha büyük halkalarda azalır. Teorik olarak olan çok uzun bir polimer molekülünün, kendi zincir uçlarındaki grupların verdiği tepkimeyle halkalı yapıya geçmesi olası ise de bu tür büyük halkaların oluşumu pek gözlenmez.

Halkalı bileşiklerin polimerizasyonu, yukarıdaki değerlendirmelerin tersi göz önüne alınarak yorumlanabilir. Gerginliğin yüksek olduğu 3 ve 4 lü halkalar kolayca açılarak halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşirler. Gerginliğin gözlenmediği 5 li halakalı bileşiklerin polimerizasyonu söz konusu değildir. Çoğu 6 ve 7 li halkalar doğrusal polimer verecek şekilde polimerleşirler.

3.3 CAROTHERS EŞİTLİĞİ

HO-R-COOH gibi bir ω -hidroksi asitin polimerizasyonunda, polimerizasyonun herhangi bir anında tepkimeye giren fonksiyonel grup sayısının (-OH veya -COOH) başlangıçtaki fonksiyonel grup sayısına oranı **polimerizasyon büyüklüğünü** (p) verir.

$$p = \frac{\text{tepkimeye giren fonksiyonel grup sayısı}}{\text{başlangıçtaki fonksiyonel grup sayısı}}$$

Polimerizasyon ilerledikçe fonksiyonel grup sayısı azalır ve zincir uzunluğu artar. Başlangıçta alınan fonksiyonel grup sayısı N_0 , t süresi sonunda ortamda kalan fonksiyonel grup sayısı N ile gösterilirse, tepkimeye giren fonksiyonel grup sayısı (-COOH veya -OH sayısı) $N_0 - N$ olacaktır. Polimerizasyon büyüklüğü ise,

$$p = \frac{(N_0 - N)}{N_0} \quad \text{veya} \quad \frac{N_0}{N} = \frac{1}{(1 - p)} \quad (3.1)$$

bağıntısına eşit olur.

Polimerizasyon sonunda tepkimeye girmemiş fonksiyonel gruplar yalnızca zincir sonlarında bulunabileceği için, bu grupların sayısı zincir sayısını verecektir. Başlangıçta alınan molekül sayısı ise yine başlangıçta alınan fonksiyonel grup sayısına eşit olacaktır. Bu açıklamalara bağlı olarak, zincir başına düşen yinelenen birim sayısını gösteren polimerizasyon derecesi (D), bir ω -hidroksi asitin kondensasyon polimerizasyonu için,

$$D = \frac{N_0}{N} \quad (3.2)$$

şeklinde verilir.

Bağıntı 3.1 ile verilen N_0/N oranı 3.2 bağıntısında yerine konursa, polimerizasyon büyüklüğü ve polimerizasyon derecesi arasındaki ilişkiyi veren **Carothers eşitliği** elde edilir.

$$D = \frac{1}{(1 - p)} \quad (3.3)$$

Bağıntı 3.3, eğer başlangıç mol sayıları eşit alınmış ise bifonksiyonel iki çıkış maddesinin kullanıldığı kondensasyon tepkimeleri için de geçerlidir (HO-ROH ve HOOC-R-COOH gibi). Başlangıç derişimleri farklı seçilerek kondensasyon polimerizasyonu yürütülürse,

$$D = \frac{(1 + r)}{(1 + r - 2rp)} \quad (3.4)$$

bağıntısı geçerlidir. Bağıntıda r , çıkış maddelerinin mol sayılarının oranını gösterir. Bu oran 1 veya daha küçük değerler alacak şekilde mol sayısı düşük olan çıkış maddesinin, yüksek olana bölünmesiyle elde edilir.

Örneğin, %5 daha fazla diasit alınarak gerçekleştirilen diol ve diasit arasındaki kondensasyon tepkimesinde, polimerizasyon büyüklüğü (p) 0.999 varsayılırsa, r ;

$$r = \frac{1}{1.05} = 0.952$$

ve polimerizasyon derecesi;

$$D = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} = \frac{1+0.952}{1+0.952-2 \times 0.952 \times 0.999} = 39.12$$

şeklinde hesaplanır.

Yeterli mekaniksel özelliklere sahip kondensasyon polimerlerinin eldesi için, pratikte p büyüklüğünün 1' e çok yakın değerlerde olması gerekir (Çizelge 3.1).

Çizelgeden görülebileceği gibi, -COOH gruplarının yarısının tepkimeye girmesi ($p=0,5$) ancak ortalama iki yinelenen birim içeren dimer boyutunda yapılara yol açar.

3.4 BASAMAKLI POLİMERİZASYON KİNETİĞİ

Basamaklı polimerizasyon tepkimesinin yürüdüğü bir ortamda değişik uzunluklarda polimer zincirleri bulunur. Bu nedenle zincir sonlarındaki fonksiyonel grupların da kondensasyon tepkimesi verme yeteneklerinin zincir boylarına göre farklılıklar göstereceği düşünülebilir. Böyle bir sistem için kinetik inceleme yapmak oldukça zordur. Kinetik inceleme fonksiyonel grupların tepkimeye girme yeteneklerinin, zincir uzunluğundan bağımsız olduğu varsayımıyla basitleştirilebilir ve bu varsayım deneysel verilerle de doğrulanmıştır.

Bir ω -hidroksi asitin veya başlangıçta eşit mol sayısında alınan diol ile diasit arasındaki basamaklı polimerizasyon tepkimesinin hızı (TH) fonksiyonel gruplardan birisinin harcanma hızıyla verilir ve bu hız diğer fonksiyonel grubun harcanma hızına eşittir.

Çizelge 3.1 Kondensasyon polimerizasyonunda polimerizasyon büyüklüğü (p) değerine bağlı olarak polimerizasyon derecesinin (D) değişimi

p :	0,50	0,90	0,99	0,999	0,9999
D :	2	10	100	1000	10 000

$$T_H = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} \quad (3.5)$$

Değişik zamanlarda ortamdan alınan örneklerde, titrasyon gibi uygun bir yöntemle karboksilik asit grupları analiz edilerek tepkime hızı belirlenebilir.

Organik kimyadan bilindiği gibi esterleşme tepkimeleri asitlerle katalizlenir ve polimerleşme tepkimeleri için de asitlerin katalizör etkisi geçerlidir. Dışarıdan sisteme başka bir katalizör katılması söz konusu değil ise karboksil grubunun kendisi katalizör olarak işlev yapar. Bu tür kondensasyon polimerizasyonu için hız bağıntısı,

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2 [\text{OH}] \quad (3.6)$$

şeklinde dir. Başlangıçta alınan $-\text{COOH}$ ve $-\text{OH}$ gruplarının sayısı eşit olduğundan dolayı hız,

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^3 \quad (3.7)$$

şeklinde üçüncü derece kinetiğe uyar.

Bağıntının integrali, $t=0$ için $[\text{COOH}] = [\text{COOH}]_0$ ve $t=t$ için $[\text{COOH}] = [\text{COOH}]$ sınırları verilerek,

$$\int_{[\text{COOH}]_0}^{[\text{COOH}]} \left(-\frac{d[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]^3} \right) = \int_0^t k dt \quad (3.8)$$

alınırsa,

$$\frac{1}{[\text{COOH}]^2} = \frac{1}{[\text{COOH}]_0^2} + 2 kt \quad (3.9)$$

eşitliği elde edilir.

Bağıntı 3.1 de verilen polimerizasyon büyüklüğü yeniden derişimlere bağılı olarak yazılır,

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{(1-p)} = \frac{[\text{COOH}]_0}{[\text{COOH}]} \quad (3.10)$$

ve bu bağıntıdan $[\text{COOH}]$ değeri çekilerek,

$$[\text{COOH}] = (1-p)[\text{COOH}]_0 \quad (3.11)$$

bağıntı 3.9 da yerine konursa polimerizasyon büyüklüğü, polimerizasyon süresi ve başlangıç fonksiyonel grup derişimi arasındaki ilişkileri veren,

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 1 + 2[\text{COOH}]_0^2 k t \quad (3.12)$$

bağıntısına geçilir.

Dışarıdan sisteme başka bir katalizörün katılmadığı polikondensasyon tepkimelerinin hız sabiti, bağıntı 3.11 yardımıyla $1/(1-p)^2$ değerlerinin zamana karşı çizilen grafiğinden elde edilecek doğrunun eğiminden bulunur. Şekil 3.1 de etilen glikol ile adipik asit arasında 186 °C de yürütülen polikondensasyon tepkimesinde elde edilen deneysel veriler görülmektedir.

Katalizlenmiş kondensasyon polimerizasyonu kinetiği

Katalizör kullanılmayan kondensasyon tepkimeleri çok düşük hızla ilerlediği için, çoğu kez sisteme dışarıdan başka bir katalizörün katılması gerekir. Katalizlenmiş tepkimenin hız bağıntısı bu durumda,

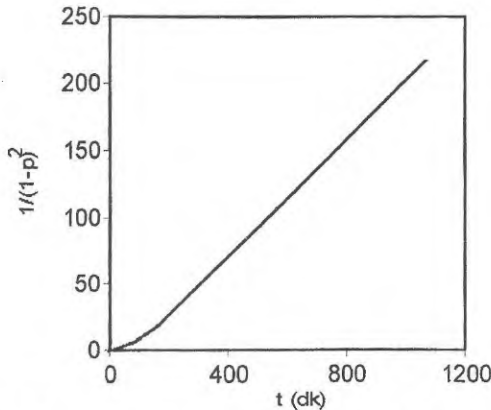
$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k'[\text{COOH}][\text{OH}] = k'[\text{COOH}]^2 \quad (3.13)$$

biçiminde verilir ve ikinci derece kinetiğe uyar. Katalizör varlığında yürütülen kondensasyon tepkimesi hız sabiti, kullanılan katalizör derişimine bağlı olacaktır. Bu nedenle bağıntıdaki k' , gerçek hız sabiti (k) ve katalizör derişimini kapsayan,

$$k' = k f([\text{katalizör}]) \quad (3.14)$$

bir hız sabitidir.

Bağıntı 3.13 ün, $t=0$ için $[\text{COOH}] = [\text{COOH}]_0$ ve $t=t$ için $[\text{COOH}] = [\text{COOH}]$ sınırları verilerek,



Şekil 3.1 Etilen glikol ve adipik asit arasında 186 °C de yürütülen polikondensasyon tepkimesinde zaman- $1/(1-p)^2$ ilişkisi

$$\int_{[\text{COOH}]_0}^{[\text{COOH}]_t} - \frac{d[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]^2} = \int_0^t k' dt \quad (3.15)$$

integrali alınırsa,

$$\frac{1}{[\text{COOH}]_t} = \frac{1}{[\text{COOH}]_0} + k' t \quad (3.16)$$

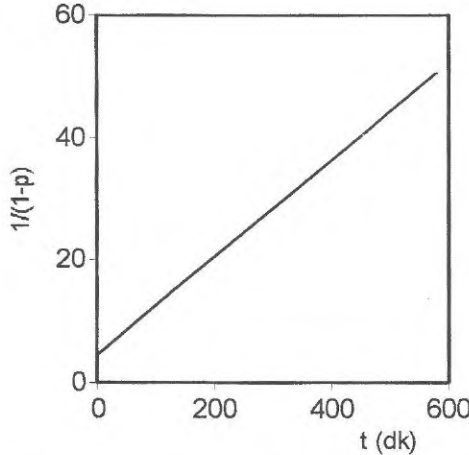
şeklinde, katalizlenmiş kondensasyon tepkimesi için integrale hız bağıntısı elde edilir. Bağıntı 3.11 le verilen $[\text{COOH}]$ ve p arasındaki bağıntı, 3.16 da kullanılırsa,

$$\frac{1}{(1-p)} = 1 + k' [\text{COOH}]_0 t \quad (3.17)$$

katalizlenmiş kondensasyon tepkimesi için polimerizasyon büyüklüğü, polimerizasyon süresi ve başlangıç fonksiyonel grup derişimi arasındaki ilişkileri veren bağıntıya geçilir. Bağıntıdan görülebileceği gibi, $1/(1-p)$ nin zamana karşı çizilecek grafiği bir doğru verir (Şekil 3.2). Doğrunun eğiminden k' hız sabiti ve katalizör derişiminden yararlanarak da k hız sabiti bulunur.

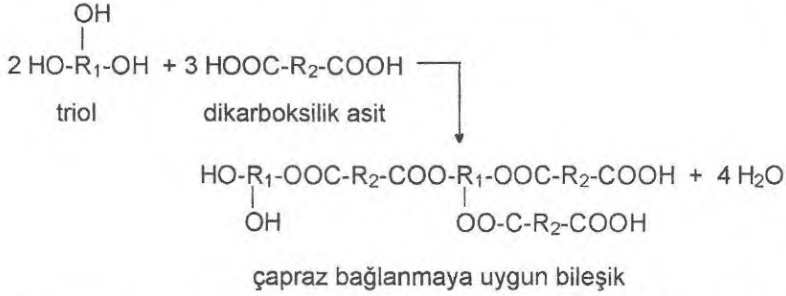
Jel noktası

Kondensasyon polimerizasyonunda kullanılan çıkış maddelerinin birisinin fonksiyonalitesi üç veya daha fazla ise yüksek oranda dallanmış polimer, yan dalların vereceği ileri tepkimeler sonucu ise karmaşık yapıda çapraz bağlı polimerler elde edilir.



Şekil 3.2 Katalizör olarak p-toluen sulfonik asitin kullanıldığı dekametilen glikol ve adipik asit arasında 96 °C de yürütülen polikondensasyon tepkimesinde zaman- $1/(1-p)$ ilişkisi

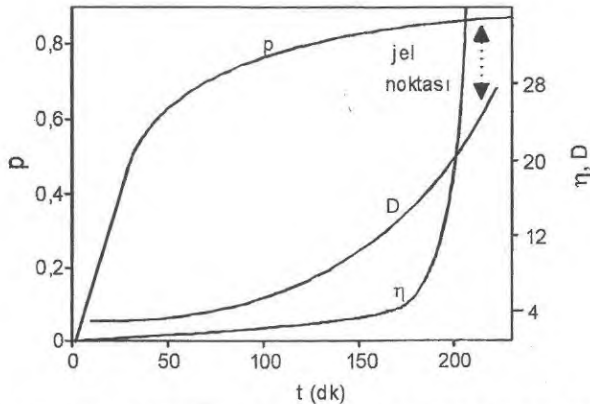
Örneğin bir triol ile dikarboksilik asit, aşağıda verilen tepkime sonucu dallanmış yapıya, ileri çapraz bağlanma tepkimeleriyle de ağ-yapıya geçer.



Bu tür polimerizasyon sistemlerinde çapraz bağ ve dallanma yoğunluğuna bağlı olarak ortamda belirgin değişiklikler gözlenir. Polimer molekülleri doğrusal zincirlere göre çok daha irileşir ve ortamın viskozitesi artarak, sistem bir noktadan sonra viskoz sıvıdan jel yapısına geçer. **Jel noktası** denilen bu aşamada polimerizasyon karışımı akıcılığını yitirir ve sistemdeki kabarcıkların yüzeye doğru yükselmesi durur. Şekil 3.3 de, dietilen glikol, süksinik asit ve 1,2,3-propantrikarboksilik asitin birlikte polimerleştirilmesi sırasında, zamanla polimerizasyon büyüklüğünün, polimerizasyon derecesinin ve ortam viskozitesinin değişimi görülmektedir. Jel noktasına gelinip gelinmediği, viskozitenin hızla artışıyla kestirilebilir.

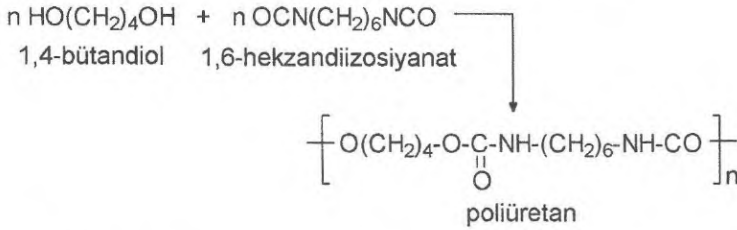
3.5 BAZI KONDENSASYON POLİMERLERİ

Kondensasyon polimerlerinin sentez tepkimelerinde her zaman yan ürün olarak küçük bir molekül ayrılması gözlenmeyebilir. Örneğin; izosiyanat ve diol arasındaki kondensasyon tepkimesi, herhangi bir molekül

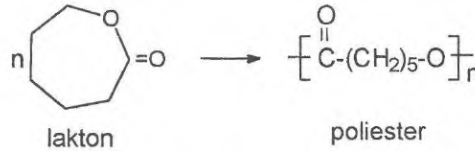


Şekil 3.3 Dietilen glikol+süksinik asit + 1,2,3-propantrikarboksilik asit sisteminde polimerizasyon büyüklüğü, polimerizasyon derecesi ve viskozitenin zamanla değişimi

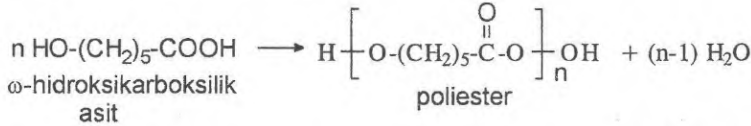
ayrılması gözlenmeden, hidrojen atomunun kayması şeklindeki bir iç düzenlemeyle yürür ve poliüretan verir. Ancak kinetik açıdan polimerizasyon basamak polimerizasyonu kinetiğine uyar.



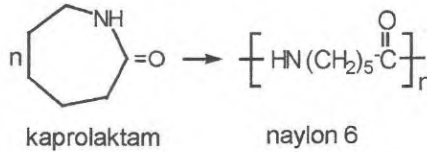
Laktonların polimerizasyonu, halkanın asit katalizliğinde açılmasıyla katılma polimerizasyonu üzerinden yürür. Ancak ürün bir kondensasyon polimeridir.



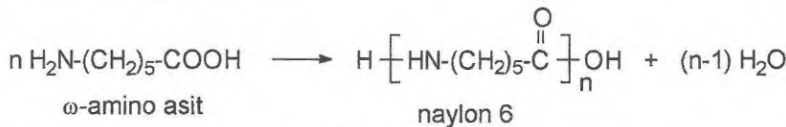
Aynı polimer bir ω -hidroksikarboksilik asidin kondensasyon polimerizasyonu ile de elde edilebilir.



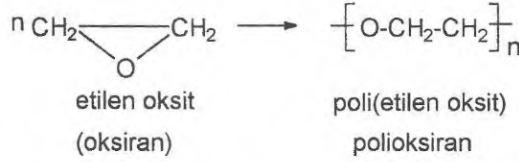
Benzer şekilde laktamlar katılma polimerizasyonu kinetiğine uyacak şekilde polimerleşirler. Örneğin; kaprolaktamın polimerizasyonu bir kondensasyon polimeri olan naylon 6'yı verir.



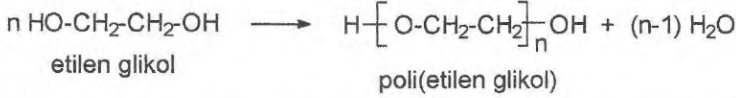
Naylon 6, basamaklı polimerizasyon kinetiğine uygun olarak bir ω -amino asitten de elde edilebilir.



Poli(etilen oksit) (veya polioksiran), etilen oksitin (oksiran) katılma polimerizasyonu ile elde edilebileceği gibi,



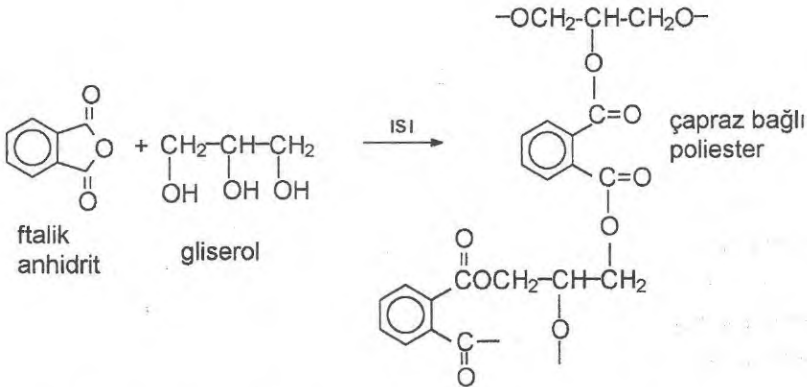
aynı kimyasal yapıdaki poli(etilen glikol), etilen glikolün kondensasyon polimerizasyonu ile da (pek kullanılan bir yöntem olmasa da) sentezlenebilir.



Çoğu kondensasyon polimeri basamaklı polimerizasyon kinetiğine uyan tepkimelerle, çoğu katılma polimeri Bölüm 4 de ele alınacak olan katılma polimerizasyonu kinetiğine uyan tepkimelerle sentezlenir. Ancak; yukarıdaki verilen örneklerde olduğu gibi karmaşıklıklar da gözlenebilir. Bir polimerin katılma polimeri ya da kondensasyon polimeri olup olmadığını yinelenen biriminin kimyasal yapısı belirler. Aşağıda bazı kondensasyon polimerleri ele alınmıştır.

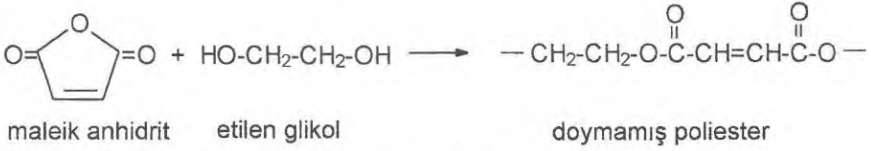
Poliesterler

Poliesterler ilk kez 1901 de gliserol ve ftalik anhidritin birlikte ısıtılmasıyla sentezlendi. Gliseroldeki sekonder hidroksil grupları, uç hidroksil gruplarına göre daha az aktif olduğu için ilk aşamada doğrusal polimer elde edilir. İleri ısıtma ise çapraz bağlara neden olarak termosetting polimer oluşumuna yol açar.



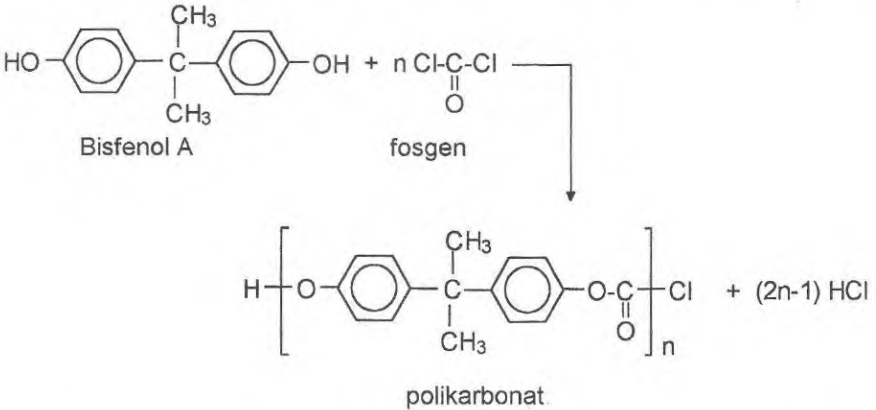
Alkilt reçineleri olarak bilinen bu tür polimerler, triol ile dikarboksilik asit kondensasyonundan da sentezlenebilir.

Etilen glikol ve maleik anhidrit kondensasyonu doymamış poliester verir. Bu poliesterin stirendeki çözeltisi daha sonra çapraz bağlı yapıya dönüştürülür.

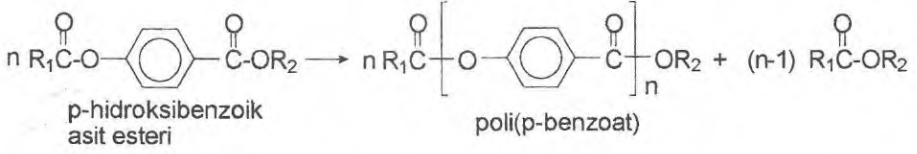


Poli(etilen tereftalat) gibi doğrusal poliesterler, Bölüm 3.1 de değinildiği gibi dikarboksilik asit ve diol kondensasyonu ya da ester değişim tepkimeleriyle sentezlenebilir. Bu poliesterler lif yapımına uygun özellikler taşırlar ve günümüzde sentetik lifler içerisinde en fazla üretimi yapılan lif poli(etilen tereftalat) liflerdir. Ayrıca, bu polimerden çeşitli kalıplanmış parçalar ve filmler de yapılır. Poli(etilen tereftalat)ın erime noktası 240 °C dolayındadır ve bu sıcaklık kalıplama için yüksektir. Poliester sentezinde etilen glikol yerine bütilen glikol kullanılarak, erime noktası 170 °C dolayında olan ve daha kolay şekillendirilebilen, sağlam, yüksek kristalitede poli(bütilen tereftalat) elde edilir.

Polikarbonatlar, hidroksil grupları aromatik yapı üzerinde bulunan çıkış maddeleri kullanılarak sentezlenen poliesterlerdir. İlk polikarbonat, fosgen ile 2,2'-bis(hidroksi fenil) propan (Bisfenol A) dan sentezlenmiştir.



Polikarbonatlar, difenil karbonat ve Bisfenol A'nın ester değişim tepkimesiyle de sentezlenebilir. Metil grubu yerine propil grubunun geçmesi polimerin erime noktasını 225 °C den 195 °C ye düşürür. Yüksek erime noktasına sahip, ısıya dayanıklı bir başka poliester, p-hidroksibenzoik asit esterinin kondensasyonundan elde edilir.



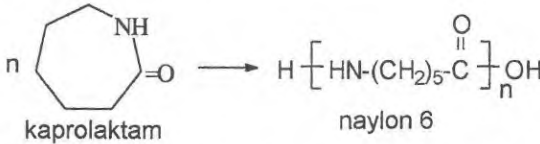
Ekonomik ticari adı ile bilinen bu poli(p-benzoat)ın erime noktası 900 °C dolayındadır.

Poliamitler

Poliamitler, naylon adıyla bilinen polimerlerdir. Diamin-dikarboksilikasit kondensasyonu, amino asit kondensasyonu, diamin-diasit klorür kondensasyonu ve siklik amitlerin (laktamlar) halka açılma polimerizasyonu naylonların sentezinde kullanılan yöntemlerdir.

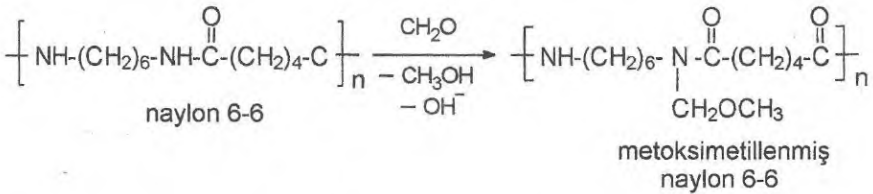
Bölüm 3.1 de değinildiği gibi yüksek molekül ağırlıklı naylon 6-6, heksametilen diamin ve adipik asidin doğrudan kondensasyonu yerine, bu maddelerin verdiği tuzun (naylon tuzu) polimerizasyonu ile üretilir. Önemli bir tekstil lifi olan naylon 6-6, ilk piyasaya sürüldüğü 1938 yılından bu tarafa özellikle bayan çoraplarının yapımında kullanılmaktadır.

Naylon 6, kaprolaktamdan halka açılması polimerizasyonu ile üretilir.

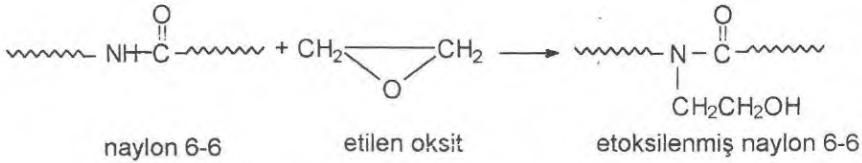


Otomobil lastiklerinde kord bezi ve ince film halinde yaygın olarak kullanılan naylon 6 tüketimi, tüm naylon türleri tüketiminin yarısına yakındır.

Naylon polimerleri, zincirler arası yoğun hidrojen bağları nedeniyle yüksek erime noktalarına sahip, sert polimerlerdir. Amit hidrojenleri, iri metoksimetil gruplarıyla yer değiştirilerek erime noktası düşmüş esnek poliamitlere dönüştürülebilirler.



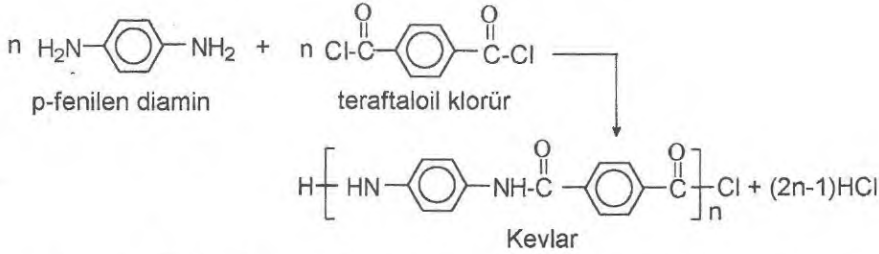
Naylon 6-6 ile etilen oksitin kondensasyonunda benzer özelliklere sahip polimer verir.



Çıkış maddesi olarak metil grupları içeren diamin ve diasitler kullanılarak fiziksel özellikleri farklı naylonlar elde edilebilir. Örneğin; α -metil adipik asit ve heksametilen diaminden ya da adipik asit ve 3-metil heksametilen diaminden elde edilen polimerin erime noktası naylon 6-6 dan yaklaşık 80°C düşüktür. Ancak, bu polimerler lif üretimi için uygun değildir.

Amino asitlerin polimerizasyonu ile çıkış maddelerinin seçimine bağlı olarak değişik naylonlar sentezlenebilir. Örneğin; glisinden naylon 2, amino bütirik asitten naylon 5, amino kaprik asitten naylon 10, aminoundekanoik asitten naylon 11 sentezlenir.

Ana zincir üzerinde alifatik gruplar içermeyen aramitlerin sentezi, poliamitlerle ilgili önemli bir gelişme olmuştur. Bu tür poliamitler, **aramitler** olarak bilinir ve tereftaloil klorür ile p-fenilen diaminden 1985 yılında sentezlenen **Kevlar** bu grubun önemli bir üyesidir.

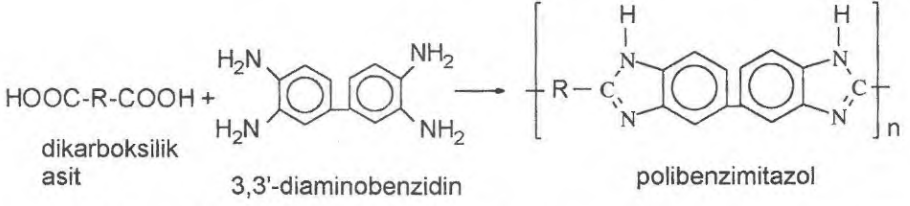


Aramitler yüksek erime noktasına ve kristaliteye sahip, işlenmesi güç, çok az çözücüde çözünebilir, mekanik özellikleri iyi polimerlerdir.

Polibenzimidazoller ve polibenzoksazoller

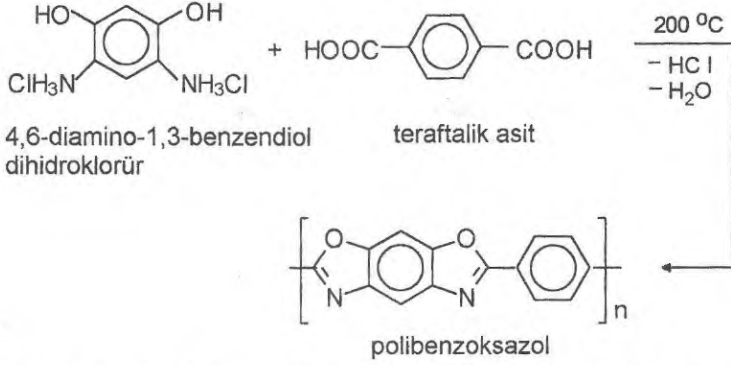
Aromatik tetramin ile dikarboksilik asit veya dikarboksilik asit esterlerinin kondensasyonu ile sentezlenirler. Aromatik diasitlerin difenil esterleri yüksek molekül ağırlıklı ve ısıya dayanıklı polimer verir.

Polimerizasyon genelde iki aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada 300°C den düşük sıcaklıklarda yürütülen polimerizasyon sonucu çözünebilir polimer elde edilir. İkinci aşamada sıcaklık yükseltılarak çapraz bağlı yapıya geçilir.



Polibenzimidazoller, ısıya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve yine ısıya dayanımın gerekli olduğu yüzey kaplamalarında kullanılır.

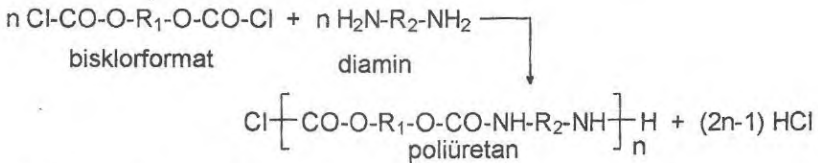
Polibenzoksazollerde ısı kararlılığı yüksek polimerlerdendir. Teraftalik asit ve 4,6-diamino-1,3-benzendiol dihidroklorürün kondensasyonu ile elde edilen polimer, polibenzoksazollerin yapısına tipik bir örnektir.



Teraftalik asitle 2,5-diamino-1,4-benzenditiyol dihidroklorürün kondensasyonu ile heterosiklik halkadaki oksijenle kükürtün yer değiştirmesi sağlanabilir.

Poliüretanlar ve poliüreler

Poliüretanlar, diol ve diizosiyanatlardan sentezlenen ve karbamatlar olarak da bilinen polimerlerdir. Örneğin, **Perlon U** ticari adıyla üretilen kristalin poliüretan 1,4-bütandiol ve heksametilen diizosiyanatın polimeridir.

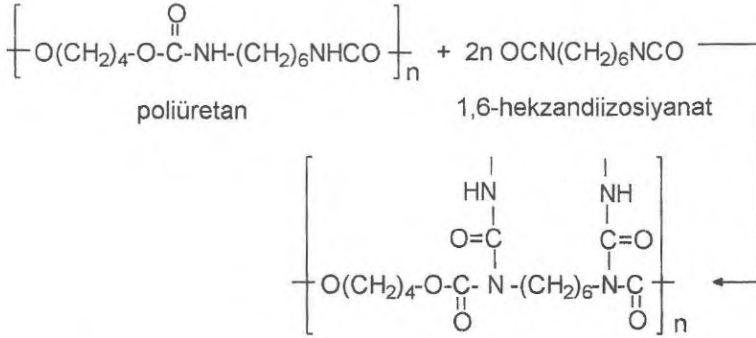


Zincirdeki metil grubu sayısındaki artış poliüretanların erime noktalarını düşürür, halkalı yapılar ise erime noktalarını yükseltir. İzosiyanatlar su ile tepkimeye girerek karbamik asitler verirler. Karbamik asitler ise ileri tepkimeyle şişirme ajanı olarak etkiyen diamin ve karbon

dioksite dönüşür. Bu özelliğten yararlanarak, başlangıçta polimerizasyon ortamına konacak az orandaki su yardımıyla poliüretan köpükler üretilir.

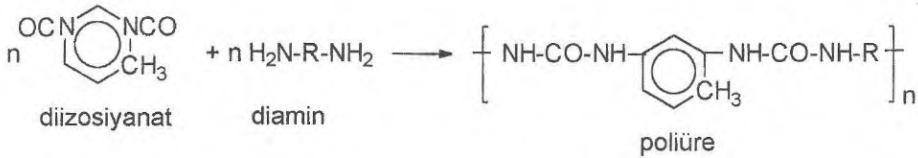
Çapraz bağlı poliüretan kaplama, köpük ve elastomerlerinin üretimi, başlangıçta fazlaca diizosiyanat kullanılarak gerçekleştirilir.

Aşırı diizosiyanat, üretan hidrojenleriyle tepkimeye girerek çapraz bağlar oluşturur.

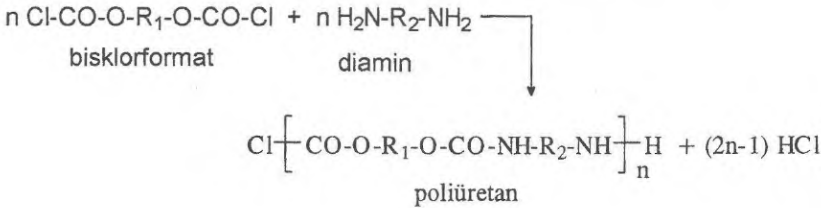


Çapraz bağlanma gliserol, pentaeritrol gibi polioller kullanılarak da sağlanabilir.

Karbamik asidin bozunmasıyla oluşan diamin, diizosiyanatla poliüre oluşumuna yol açar.



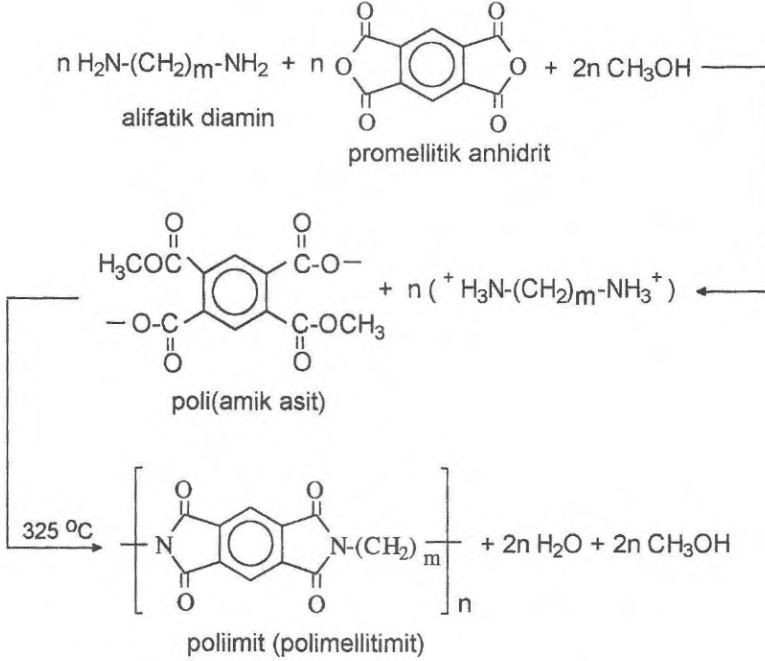
Poliüretan sentezinde kullanılan ikinci bir yöntemde bisklorformat ve diaminlerin tepkimesidir.



Poliimitler

Alifatik veya aromatik diaminlerle, dianhidritlerden sentezlenir. Genelde iki aşamada yürütülen tepkimede, önce uygun bir polar çözücünde 70 °C den düşük sıcaklıklarda çözünebilir özellikteki poli(amik asit) elde

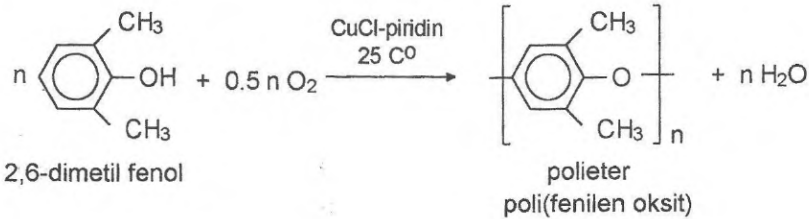
edilir. Daha sonra şekillendirilen polimer ısıyla siklik yapıya dönüştürülür ve poliimite geçilir.



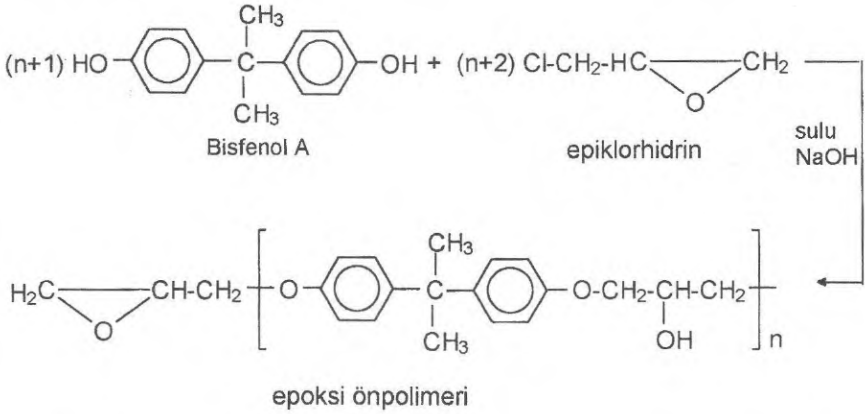
Aromatik diamin kullanılırsa, ilk aşamada çözünmeyen polimer elde edilir. Poliimitler, erime noktaları 600 °C ve üzerinde olan, sert, ısıya dayanıklı polimerlerdir.

Polieterler

Geleneksel olarak poli(fenilen oksit) şeklinde adlandırılan polimer, 2,6-disüstitüe fenollerden elde edilen ısıya dayanıklı bir polieterdir. Bakır(I) ve piridin içeren fenol çözeltisinden oda sıcaklığında oksijen geçirilerek sentezlenir.

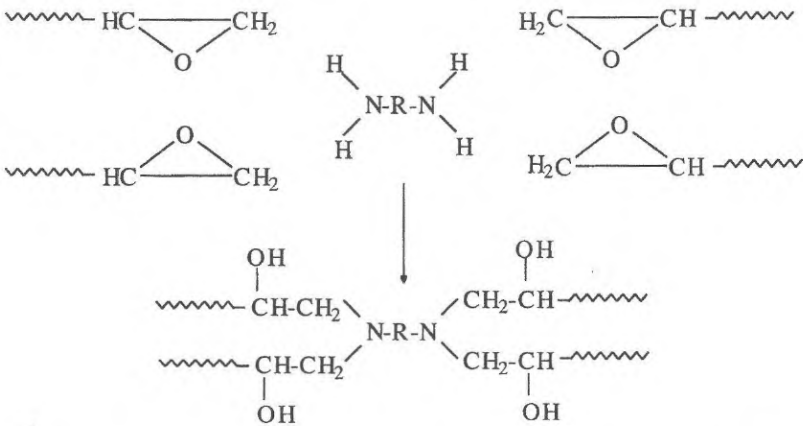


Epoksi reçineleri olarak bilinen bir diğer polieter, 1940 yılında bazik ortamda epiklorohidrin ve Bisfenol A arasındaki tepkimeyle **Araldit** ve **Epon** ticari adlarıyla üretilmişlerdir. Aşırı epiklorohidrin kullanılarak zincir sonlarının epoksi gruplarıyla kapanması sağlanır ve ilk aşamada düşük molekül ağırlıklı bir önpolimer elde edilir.

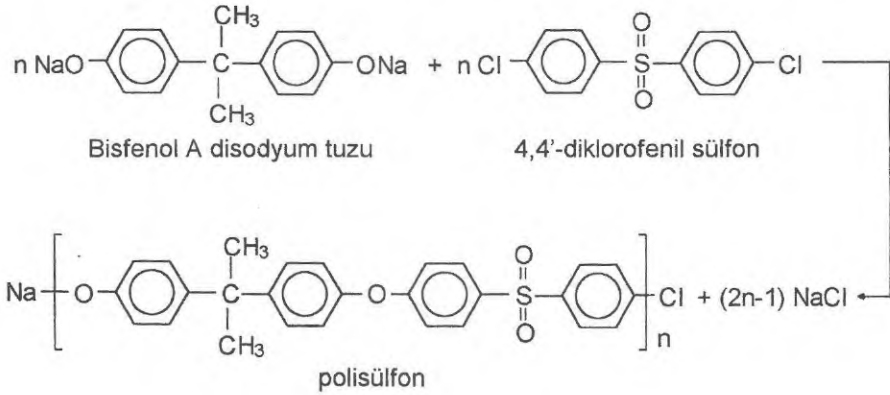


Önpolimer, polimerizasyon derecesine bağlı olarak, viskoz sıvı ya da düşük erime noktasına sahip polimer özellikleri taşıyabilir.

Önpolimer daha sonra diamin veya polianhidritlerle çapraz bağlı polimere dönüştürülür.



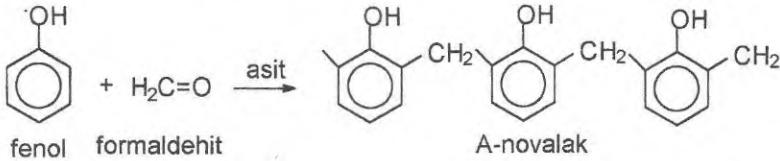
Polieter sentezinde epiklorohidrin yerine 4,4'-diklorodifenil sülfon ve Bisfenol A yerine disodyum tuzu kullanılırsa **polisülfon** polimerleri elde edilir. Alifatik polisülfonlar, etilen ve sülfür dioksitin kopolimerizasyonundan sentezlenir.



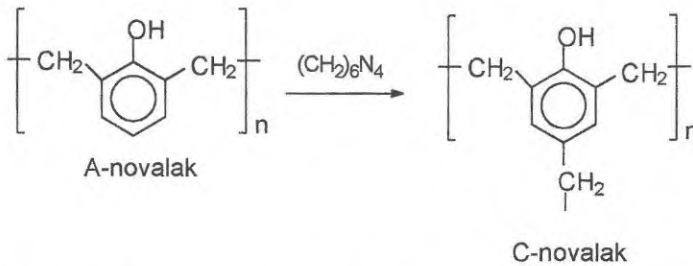
Fenolik reçineler

Bakelite olarak bilinen fenol ve formaldehit reçineleri Baekeland tarafından 1872 de sentezlendi. Fenol/formaldehit mol oranına bağlı olarak iki farklı tür fenolik reçine üretilir.

Fenol/formaldehit oranı birden büyük seçilir ve asidik koşullarda tepkime yürütülürse **A-novalak reçinesi** adı verilen ürün elde edilir.

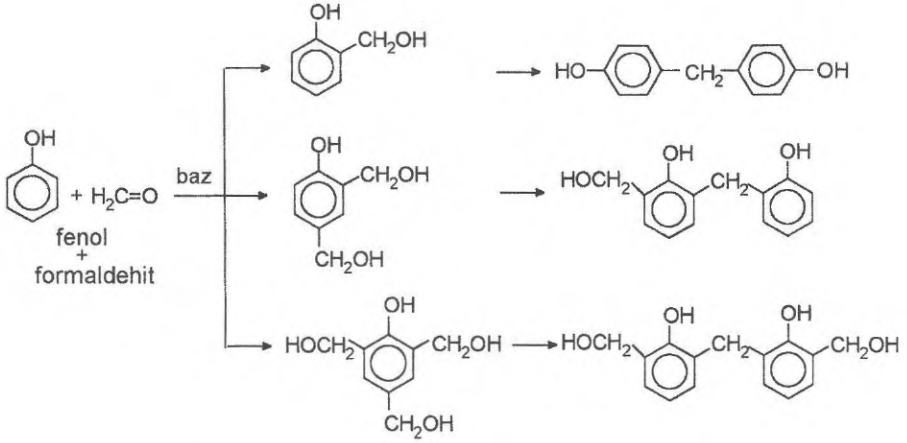


A-novalak $-\text{CH}_2\text{OH}$ grupları içermediği için çapraz bağlanma tepkimeleri veremez. Bu doğrusal önpolimer kurutulup, öğütülür ve içerisine renk verici maddeler, dolgu maddeleri katılır. Hekzametilen tetraamin yanında ısıtılarak çapraz bağlı **C-novalak reçinesine** dönüştürülür.

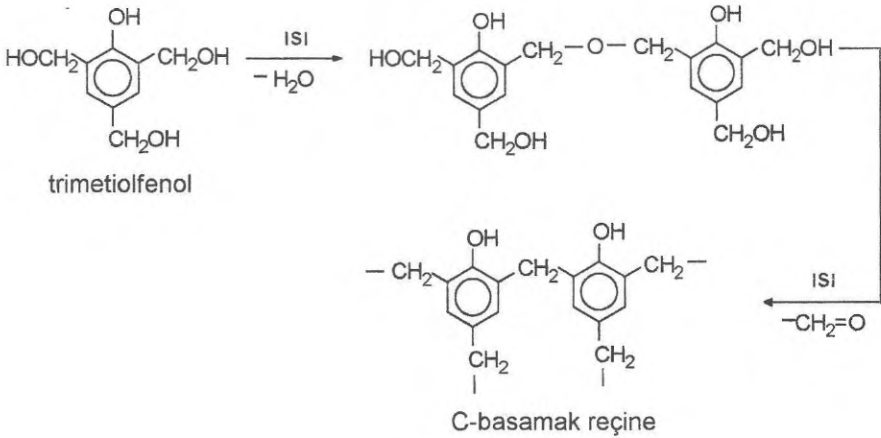


Bazik koşullarda yürütülen tepkimeler Bakalite verir. Fazlaca formaldehit kullanılarak (örneğin; 1mol fenol; 1,5 mol formaldehit) elde edilen ilk çözünebilir özellikteki metilol fenol karışımına **resoller** (A-basamak

reçine) denir. Bir ön polimer olarak düşünülen resollere bazı örnek yapılar aşağıda verilmiştir.



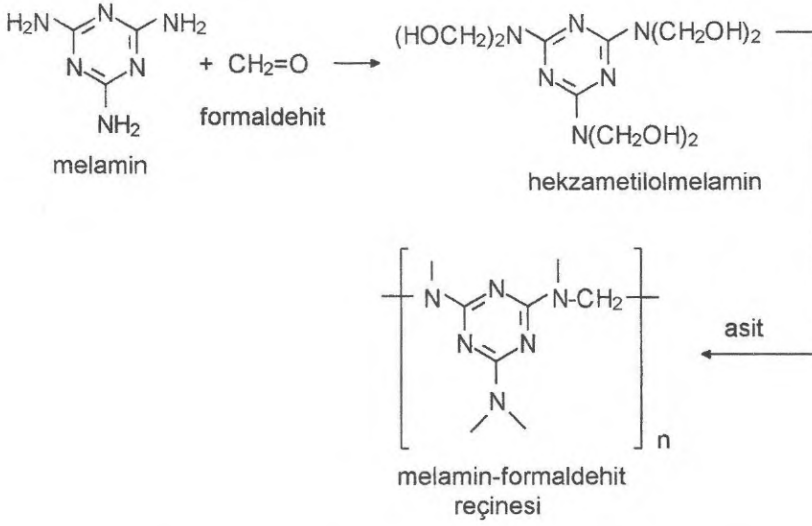
Resollerin ileri ısıtılmasıyla çapraz bağlı yapıya (C-basamak reçine) doğrudan geçilir.



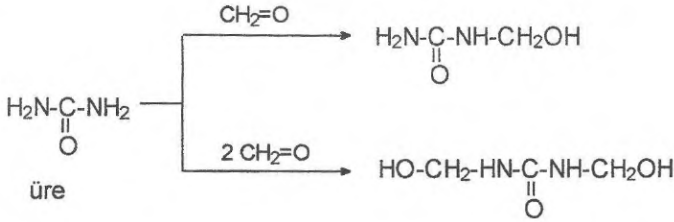
Amino reçineleri

Melamin veya ürenin, formaldehitte kondensasyonundan elde edilen termosetting polimerler bu gruba girer.

Melamin (triamino-s-triazin) formaldehitte değişik sayıda metilol grupları içeren metilol türevleri verir. Metilol grubu sayısı altıya kadar çıkabilir. Suda çözünebilir bu araürünlerin yüksek sıcaklıkta çapraz bağlanması sağlanarak melamin-formaldehit reçinesi elde edilir.



Benzer şekilde üre ile formaldehit de bazik ortamda monometilölüre ve dimetilölüre türevleri verecek şekilde tepkimeye girerler.



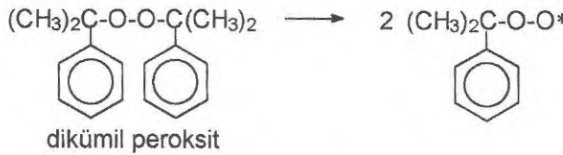
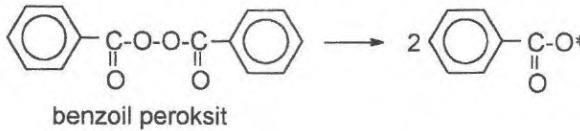
Asidik ortamda ısı ile çapraz bağlanma sağlanır. Üre-formaldehit reçineleri fenol-formaldehit reçinelerinden daha serttir. Renksizdirler ve kullanım yerine uygun olarak renklendirilebilirler. Melamin-formaldehit reçineleri daha çok dekoratif amaçlarda kullanılır, ısı ve neme karşı üre-formaldehit reçinelere göre daha dayanıklıdır.

Üre tetrafonksiyonel, melamin ise heksafonksiyonel çıkış maddeleridir. Bu nedenle, sisteme n-bütanol gibi bir alkol katılarak ya da kondensasyon düşük sıcaklıklarda ve bazik koşullarda gerçekleştirilerek, yüksek oranda çapraz bağ içeren ağ yapılı polimer oluşumu engellenir.

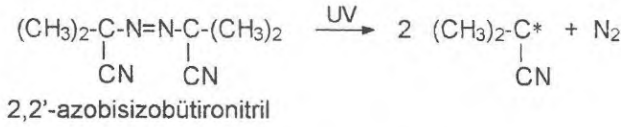
4. RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU

Radikalik katilma polimerizasyonunda büyümekte olan polimer zincirlerinin aktif uçları çiftleşmemiş elektron yani radikaldirler. Her yeni monomerin zincire katılması ile bu elektron yeniden zincir ucuna aktarılır ve zincir büyümesini sürdürür. Bu nedenle radikalik katilma polimerizasyonunun başlatılabilmesi için monomer varlığında polimerizasyon sisteminde serbest radikal oluşturabilen bir etken kullanılmalıdır. Radikal oluşumu değişik yollarla sağlanabilir.

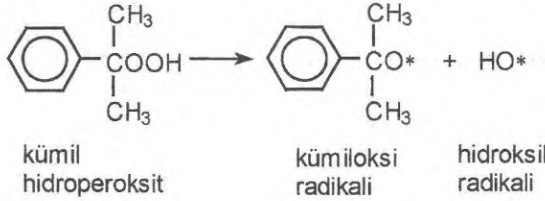
i) Organik azo bileşikleri ve peroksitler yaygın olarak kullanılan başlatıcılardır ve ısı etkisiyle kolayca radikal verecek şekilde parçalanırlar. Bezzoil peroksit ve dikümil peroksit başlatıcıları için radikalik bozunma tepkimeleri aşağıdaki gibi ilerler.



UV ışınları kullanılarak başlatıcıların bozunma hızları önemli derecede arttırılabilir. Örneğin; 2,2'-azobisizobütironitrilin ultraviyole ışınları etkisiyle daha düşük sıcaklıklarda bile yeterli bir hızda bozunması sağlanır.



Organik hidroperoksitlerden de (ROOH) radikalik başlatıcı olarak yararlanılabilir. Radikal oluşumu, kümüil hidroperoksit örneğinde olduğu gibi oksijen-oksijen bağının kırılmasıyla gerçekleşir.



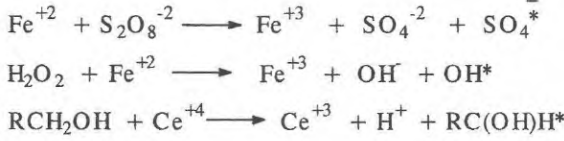
Kümüloksi ve hidroksil radikallerinin ikisi de polimerizasyonun başlamasında etkili olabilir. Ancak, hidroperoksitler radikal etkisine duyarlı oldukları için ortamda bulunan değişik radikalik türlerle ileri tepkimeler vererek, polimerizasyonu başlatma da yetersiz kalan radikaller oluşturabilirler. Bu nedenle organik hidroperoksitlerin doğrudan radikalik zincir polimerizasyonunu başlatma amacıyla kullanımları sınırlıdır.

Çizelge 4.1 de bazı organik başlatıcıların bozunma hız sabitleri (k_d) verilmiştir.

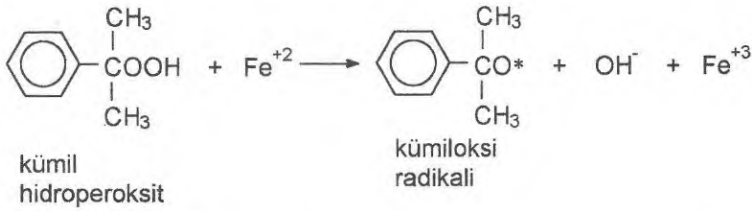
ii) Hidrojen peroksit, persülfatlar gibi **redoks başlatıcılar** oda sıcaklığın da bile kolayca radikal verebilirler.

Çizelge 4.1 Bazı organik başlatıcıların benzen içerisindeki bozunma hız sabitleri

Başlatıcı	Sıcaklık (°C)	Hız sabiti ($k_d, 1/s$)
benzoil peroksit	30	$4,8 \times 10^{-8}$
asetil peroksit	35	$9,5 \times 10^{-5}$
t-butil hidroperoksit	154	$4,3 \times 10^{-6}$
t-butil perbenzoat	100	$1,1 \times 10^{-5}$
kümüil peroksit	115	$1,6 \times 10^{-5}$
fenil-azo-trifenilmetan	25	$4,3 \times 10^{-6}$
2,2'-azobisisobütironitril	40	$5,4 \times 10^{-7}$



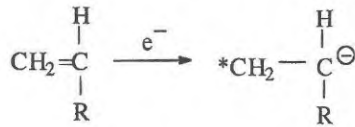
Redoks tepkimleri, sulu ortamda alkil hidroperoksitler ile demir (II) iyonları gibi bir indirgen kullanılarak da yürütülebilir. Böylece alkil hidroperoksitlerin yeterli radikal verebilecek şekilde bozunması daha düşük sıcaklıklara çekilir. Örneğin; kümüil hidroperoksit 85-105 °C dolayındaki sıcaklıklarda yeterli hızda kümüil oksit ve hidroksil radikalleri verirken, tepkimenin demir (II) iyonları varlığında yürütülmesi yeterli radikal oluşturma sıcaklığını 15-50 °C dolaylarına kadar düşürür.



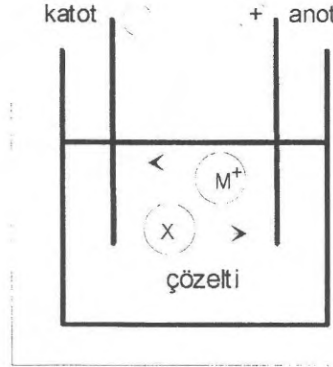
iii) Isı, ışık, yüksek enerjili ışıklardan (α -, β -, γ - ve x-ışınları gibi) radikal oluşturma amacıyla yararlanılan diğer etkenlerdir.

Stiren gibi bazı monomerler, ısı ya da ışık etkisiyle polimerleşir. Bu nedenle monomerlerin kendiliğinden polimerizasyona uğramadan saklanması önemli bir sorundur. Monomer içerisine **önleyici** (inhibitör) denilen maddeler katılarak monomerler depolanır ve polimerizasyon engellenir.

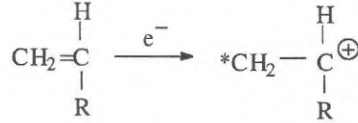
iv) Elektroliz, radikal oluşturmada kullanılan başka bir yöntemdir. Şekil 4.1 de basitçe verilen bir elektroliz hücresinde bir vinil monomeri bulunursa, katottan monomere bir radikal-anyon oluşturmak üzere elektron aktarılabilir.



Benzer şekilde anotta monomer katota bir elektron aktararak bir radikal-katyon oluşturur.



Şekil 4.1 Klasik bir elektroliz hücresinin basit gösterimi

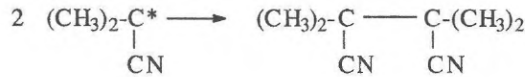


Heriki durumda da polimerizasyon yalnızca radikalik mekanizma üzerinden değil iyonik mekanizma üzerinden de yürüyebilir. Bazı durumlarda iki mekanizmanın birlikte yürüdüğü de gözlenmiştir.

Başlatıcı etkinliği

Polimerizasyon ortamında başlatıcılar yeterli bir hızla bozularak serbest radikaller verseler bile, yan tepkimeler nedeniyle bu serbest radikallerin tamamı zincir polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılmaz. Başlatıcı etkinliği (f) olarak verilen bir oranı yalnızca polimerizasyonun başlamasından sorumludur.

Örneğin; başlatıcıdan oluşan serbest radikaller yeniden birleşebilirler.



Benzer şekilde bir serbest radikalın başlatıcı molekülüyle vereceği tepkime, üç radikal verebilecek bir sistemden bir tane radikal oluşmasına yol açarak radikal etkinliğini azaltır.

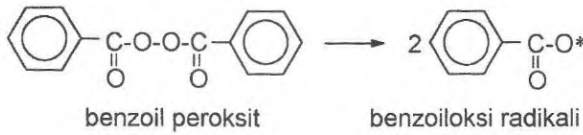


Radikal etkinliği teorik olarak 0-1,0 arasında değişebilse de, çoğu başlatıcı için 0,5-1,0 arasında değerler alır.

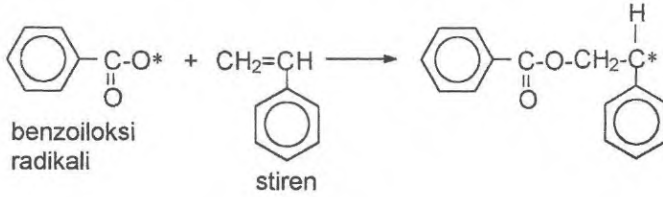
4.1 RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU MEKANİZMASI

Daha önce de değinildiği gibi, radikalik katılma polimerizasyonu diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerler.

Başlama: Başlama adımında, başlatıcıdan oluşan radikaller monomerlerle tepkime verir. Başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı bir sistemde, benzoil peroksitin bozunma tepkimesiyle oluşan,

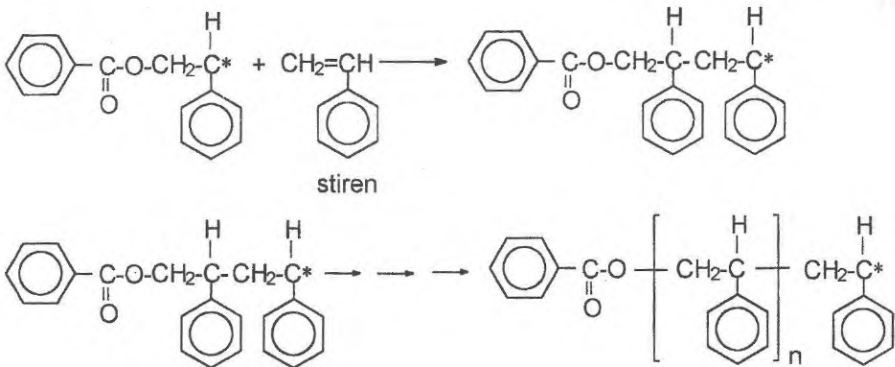


serbest radikaller ortamda stiren gibi bir monomer varsa, başlama tepkimesiyle,



ilk monomerik aktif merkezleri oluştururlar.

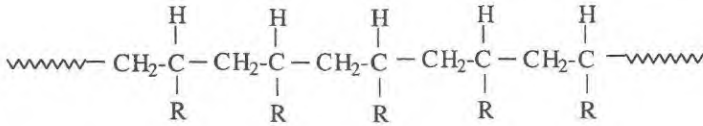
Büyüme: Büyüme adımı, oluşan ilk monomerik aktif merkeze monomerlerin ardarda katılması şeklinde ilerler.



Başlatıcıdan oluşan serbest radikaller monomer moleküllerini katarak polimer zincirleri oluştururken kendileri de zincir sonlarında kalırlar. Bu nedenle başlatıcı bir katalizör değildir. Çok sayıda monomerin birleşerek oluşturdukları iri polimer molekülleri yanında, başlatıcıdan gelen ve polimer zincirlerinin sonlarında bulunan yapıların polimerin özelliğine ve ağırlığına katkısı önemsizdir. Bu nedenle yukarıda verildiği gibi başlatıcıdan gelen moleküler yapılar polimer yapısı verilirken gösterilmez.

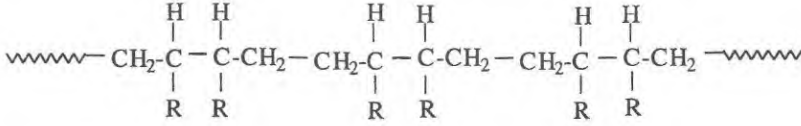
Aktif bir polimer zincirine yeni bir monomer biriminin katılması iki ayrı düzende gerçekleşebilir.

Katılma 1,3-katılması (**baş-kuyruk katılması**) şeklinde ilerlerse,



yapısında gösterilen baş-kuyruk düzeninde bir polimer zinciri elde edilir

Katılma, 1,2- ya da 1,4-katılması şeklinde ilerlerse (**baş-baş** ya da **kuyruk-kuyruk katılması**),



baş-baş (veya kuyruk-kuyruk) düzeninde bir zincir elde edilir.

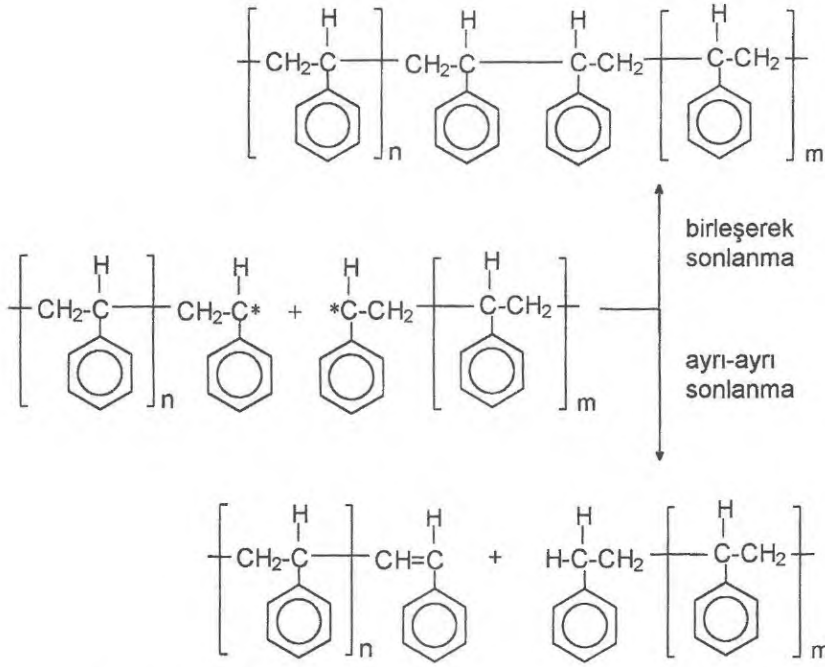
Deneysel veriler, genelde radikal katılma polimerizasyonunun baş-kuyruk katılması şeklinde ilerlediğini göstermiştir.

Sonlanma: Sonlanma tepkimeleri, büyümekte olan polimerik zincirlerin birbirleriyle verdiği tepkimelerle aktifliklerini yitirerek, aktif olmayan polimer zincirlerine dönüştüğü adımdır.

Radikal katılma polimerizasyonunda aktif polimer zincirleri temelde üç yolla aktifliklerini yitirirler. Bunlar sonlanma tepkimeleri ve Bölüm 4.3 de ayrıntılı incelenecek olan zincir transfer tepkimeleridir. Zincir transfer tepkimelerinde, polimer zinciri aktifliğini ortamda bulunan başka bir türe aktarır. Yeni aktif tür polimerizasyonu sürdürebileceğinden polimerizasyon hızı bu tür sonlanmadan etkilenmez, yalnızca polimerin molekül ağırlığı küçülür.

Sonlanma tepkimeleri iki ayrı yoldan ilerleyebilir. Bunlar birleşerek sonlanma ve ayrı-ayrı sonlanmadır.

Birleşerek sonlanma, aktif iki polimer zincirinin birleşerek daha uzun bir polimer zinciri vermeleri şeklinde ilerler ve polimerin molekül ağırlığı artar. Bu tür sonlanmada polimer zincirlerinin bağlanma noktasında baş-baş düzeni gözlenir ve polimer zincirlerinin her iki ucunda başlatıcıdan gelen moleküler yapılar bulunur. Diğer sonlanma türü olan **ayrı-ayrı sonlanma** da ise bir polimer zinciri sonundan diğerine hidrojen atomu aktarılır ve polimer zincirleri ilk büyüklüklerini korurlar. Polimer zincirleri yalnızca bir uçlarında başlatıcıdan gelen moleküler yapı bulundurur. Polistiren makroradikalleri genelde birleşerek sonlanır.

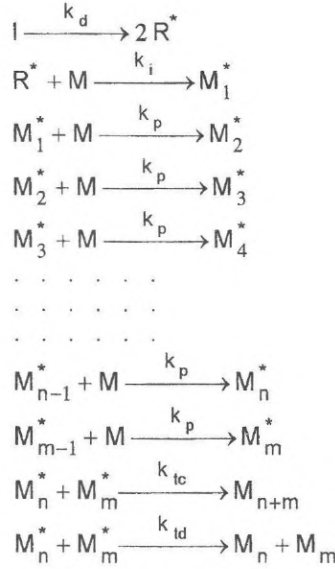


Poli(metil metakrilat) makroradikalleri 60 °C ye kadar birleşerek sonlanırken, daha yüksek sıcaklıklarda ayrı-ayrı sonlanmaya eğilim gösterirler.

4.2 RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ

Daha önce, benzoil peroksit ve stiren örnek alınarak verilen radikalik zincir polimerizasyonu adımları: k, hız sabitlerini; I, başlatıcı moleküllerini; R* başlatıcının bozunmasıyla oluşan radikalleri; M monomer moleküllerini; M₁*, M₂*, M₃*.....M_n*, M_m* değişik uzunluklardaki büyümekte olan aktif

polimer zincirlerini ve M_n , M_m sonlanmış polimer zincirlerini göstermek üzere;



şeklinde kısaca genelleştirilebilir.

Mekanizmaya göre başlatıcının bozunma hızı,

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (4.1)$$

başlama adımının hızı ise,

$$\frac{d[R^*]}{dt} = k_i [M][R^*] \quad (4.2)$$

olacaktır.

Herbir başlatıcı molekülünden iki radikal oluşacağı için, radikalik zincir polimerizasyonunda hız sınırlayıcı adım olan başlama adımı hızı, başlatıcının bozunma hızı kullanılarak,

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = 2k_d [I] \quad (4.3)$$

biçiminde yeniden yazılır.

Büyüme adımları monomer moleküllerinin yoğun olarak harcadığı tepkimelerdir ve büyüme adımı hızı,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M_1^*][M] + k_p [M_2^*][M] + k_p [M_3^*][M] + \dots + k_p [M_n^*][M] + k_p [M_m^*][M]$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \left([M_1^*] + [M_2^*] + [M_3^*] + \dots + [M_n^*] + [M_m^*] \right) \quad (4.4)$$

bağıntısıyla verilir. Ortamdaki hertür radikal derişimlerinin toplamı,

$$\sum [M_i^*] = [M_1^*] + [M_2^*] + [M_3^*] + \dots + [M_n^*] + [M_m^*]$$

şeklinde $\sum [M_i^*]$ ile gösterilirse, büyüme hızı,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sum [M_i^*] \quad (4.5)$$

bağıntısına eşit olur.

Sonlanma tepkimelerinde iki tane büyümekte olan zincir aynı anda yok olacağından dolayı, hızlar;

$$\text{birleşerek sonlanma için,} \quad -\frac{d[M_n^*]}{dt} = 2 k_{tc} \sum [M_i^*]^2 \quad (4.6)$$

$$\text{ayrı-ayrı sonlanma için,} \quad -\frac{d[M_n^*]}{dt} = 2 k_{td} \sum [M_i^*]^2 \quad (4.7)$$

şeklindedir. İki hızın toplanmasıyla elde edilen aşağıdaki bağıntıda,

$$-\frac{d[M_n^*]}{dt} = 2 (k_{tc} + k_{td}) \sum [M_i^*]^2 \quad (4.8)$$

$(k_{tc}+k_{td})$ yerine, iki sonlanma sabitinin toplamını göstermek üzere k_t konursa,

$$-\frac{d[M_n^*]}{dt} = 2 k_t \sum [M_i^*]^2 \quad (4.9)$$

bağıntısı elde edilir.

Polimerizasyon hızı, toplam monomer harcanma hızına eşittir. Mekanizmaya göre monomer molekülleri, başlama ve büyüme adımlarında harcanmaktadır. Bu hızlar toplanarak polimerizasyon hızı için,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_i [R^*][M] + k_p [M] \sum [M_i^*] \quad (4.10)$$

bağıntısı yazılır.

Başlama adımında harcanan monomer miktarının, büyüme adımlarında harcanan toplam monomer miktarı yanında çok düşük olacağı mekanizmadan görülebilir. Bu nedenle başlama adımındaki monomer

harcanma hızı yukarıdaki eşitlikte yok sayılabilir. Polimerizasyon hızı bu durumda 4.5 bağıntısıyla verilen büyüme adımı hızına,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sum [M_i^*] \quad (4.11)$$

eşit olur.

Büyüme adımlarında bir radikalik tür yok olurken diğeri oluşacağı için, polimerizasyon ortamındaki toplam radikal derişimi değişmez. Toplam radikal derişimi yalnızca, başlama ve sonlanma adımlarından etkilenir.

Polimerizasyonun başlangıcında başlama adımı hızı yüksektir ve polimerizasyon ortamındaki radikal türlerinin derişimi artmaya başlar. Radikal türlerinin yok olduğu sonlanma tepkimelerinin hızı ise başlangıçta düşüktür ve radikal türlerinin artışına bağlı olarak zamanla hızlanır. Kısa bir süre sonra radikal türlerinin oluşum hızları, harcanma hızlarına eşit olur ve **kararlı-hale** (stasyoner hal) ulaşılır. Kararlı-hal koşulunda radikal türlerinin oluşum ve harcanma hızları birbirine eşitlenerek,

$$2k_d [I] = 2k_t \sum [M_i^*]^2 \quad (4.12)$$

bu eşitlikten herçeşit radikal türlerinin toplam derişimini gösteren $\sum [M_i^*]$ çekilir,

$$\sum [M_i^*] = \left(\frac{k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.13)$$

ve 4.11 bağıntısı ile verilen polimerizasyon hızı bağıntısında yerine konursa,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (4.14)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k' [I]^{1/2} [M] \quad k' = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

bağıntıları elde edilir.

Deneysel olarak başlatıcının polimerizasyon süresince çok az bir kısmının bozunduğu gözlenmiştir. Bu nedenle başlatıcının başlangıç derişimi doğrudan ($[I]_0$) polimerizasyon hızı bağıntısında kullanılabilir. Böylece,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k' [I]_0^{1/2} [M] = k [M] \quad k = k' [I]_0^{1/2} = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2} \quad (4.16)$$

şeklinde birinci dereceden kinetiğe uyan polimerizasyon hızı bağıntısı elde edilir.

Bağıntıdan görülebileceği gibi polimerizasyon hızını, başlatıcı ve monomer derişimindeki artış yükseltir. Sonlanma tepkimeleri ise yavaşlatır. Başlatıcı etkinliği (f) göz önüne alınırsa, bağıntı 4.16,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2} [M] \quad (4.17)$$

şeklinde verilmelidir.

Kinetik zincir uzunluğu

Aktif bir polimer zincirinin sonlanana kadar kattığı monomer sayısı **kinetik zincir uzunluğu** (v) olarak tanımlanır. Diğer bir yaklaşımla, başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin ömrü süresince kattığı monomer molekülü sayısı kinetik zincir uzunluğuna eşit olacaktır.

Kinetik zincir uzunluğu, monomer katılma hızı ve aktif zincir oluşum hızı arasındaki ilişkiden,

$$v = \frac{\text{aktif zincirlere monomer katılma hızı}}{\text{aktif zincir oluşum hızı}} \quad (4.18)$$

$$v = \frac{\text{büyüme hızı}}{\text{başlama hızı}} = \frac{-d[M]/dt}{d[R^*]/dt} \quad (4.19)$$

$$v = \frac{k_p [M] \sum [M_i^*]}{2 k_d [I]} \quad (4.20)$$

bağıntılarıyla verilir. Bağıntı 4.13 le verilen $\sum [M_i^*]$ değerinin son bağıntıda yerine konmasıyla da, kinetik zincir uzunluğu için,

$$v = \frac{k_p [M]}{2 (k_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}} \quad (4.21)$$

eşitliğine geçilir.

Polimerizasyon derecesi

Polimer zinciri başına düşen ortalama yinelenen birim sayısını gösteren polimerizasyon derecesi (D), sonlanma tepkimesi türüne bağlı olarak değişir. Birleşerek sonlanmada iki aktif polimer zinciri birleşerek daha

uzun bir zincire dönüşeceği için, polimerizasyon derecesi de kinetik zincir uzunluğunun iki katına eşit olur.

$$D = 2v \quad (4.22)$$

Ayrı ayrı sonlanma da ise polimerizasyon derecesi doğrudan kinetik zincir uzunluğuna eşit olacaktır.

$$D = v \quad (4.23)$$

Polimerizasyon ortamında heriki tür sonlanma tepkimesi birlikte yürür. Bu nedenle polimerizasyon derecesi ve kinetik zincir uzunluğu arasındaki ilişki,

$$D=av = \frac{ak_p[M]}{2(k_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}} \quad (4.24)$$

bağıntısıyla genelleştirilir. Bağıntıda, a ; 1 (ayrı-ayrı sonlanma) ve 2 (birleşerek sonlanma) arasında değerler alabilen bir sabiti gösterir.

Katılma polimerizasyonunda polimerizasyon derecesi ve monomerin molekül ağırlığı çarpımı (m_m), polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığını verir. Polimerin molekül ağırlığını etkileyen faktörler, bu çarpımla elde edilen,

$$M_n = m_m D = \frac{m_m ak_p[M]}{2(k_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}} \quad (4.25)$$

bağıntısından görülebilir. Polimerin molekül ağırlığı başlatıcı derişiminin artışı ile düşerken monomer derişiminin arttırılması molekül ağırlığını düşürür. Sonlama ve başlama tepkimelerinin hız sabitlerinin büyüklüğü molekül ağırlığı üzerine azaltıcı etki yapar.

Jel etkisi

Monomer başlatıcı derişimi $[M]_0$ olmak üzere, polimerizasyon hızını veren ve monomer derişimine göre birinci derece kinetiğe uyan 4.16 bağıntısının,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[M] \quad (4.16)$$

$t=0$ için $[M]=[M]_0$ ve $t=t$ için $[M]=[M]$ sınırları verilerek integrali alınırsa elde edilen,

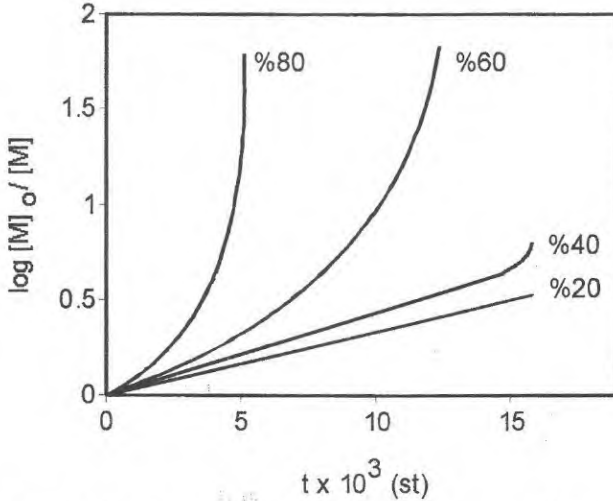
$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k [M] \quad (4.26)$$

bağıntıdan görülebileceği gibi, $\ln[M]_0/[M]$ değerinin t ye karşı çizilen grafiği bir doğru verecektir.

Değişik metil metakrilat derişimleri kullanılarak yapılan polimerizasyonlarda elde edilen deneysel verilerin yukarıdaki bağıntıya uygun olarak çizilen grafiği Şekil 4.2 de görülmektedir.

Düşük metil metakrilat derişimlerinde polimerizasyon kinetiği birinci dereceye uymaktadır. Yüksek monomer derişimlerinde ise kararlı-hal ilkesindeki sapma nedeniyle polimerizasyon kinetiği birinci dereceyi izlemez. Yüksek monomer derişimlerinde polimerizasyon sonlarına doğru ortam viskozitesi çok yükselir ve hareket yeteneği kısıtlanan aktif polimerik zincirlerin birbirleriyle sonlanma tepkimeleri vermesi güçleşir. Sonlanma tepkimeleri önemli oranda yavaşlarken, başlama ve büyüme hızlarında fazlaca bir değişim gözlenmez.

Sonuç olarak ortamdaki radikal derişimi yükselerek polimerizasyon hızlanır ve ekzotermik büyüme tepkimeleri sonucu eğer yeterince ısı aktarımı sağlanmaz ise sistem patlamaya gidebilir. Bu olay **Trommsdorff-Norrish etkisi** ya da **jel etkisi** olarak tanımlanır. Polimerizasyonun düşük monomer derişimlerinde yürütülmesi veya difüzyonun güçleştiği noktadan önce durdurulmasıyla jel etkisinin önüne geçilebilir.



Şekil 4.2 Metil metakrilatın benzen içerisinde 50 °C deki polimerizasyonunda farklı monomer derişimleri için (eğriler üzerinde verilmiştir) $\log[M]_0/[M]$ ve t ilişkisi

Sıcaklığın etkisi

Polimerizasyon hızını veren 4.14 bağıntısında başlama, büyüme ve sonlanma hız sabitleri yerine aşağıda verilen uygun Arrhenius eşitlikleri,

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT} \quad (4.27)$$

$$k_p = A_p e^{-E_p/RT} \quad (4.28)$$

$$k_t = A_t e^{-E_t/RT} \quad (4.29)$$

konur ve düzenlenirse, toplam monomer harcanma hızı için,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = \frac{A_p A_d^{1/2}}{A_t^{1/2}} e^{-\frac{(E_p + E_d/2 - E_t/2)}{RT}} [M][I]^{1/2} \quad (4.30)$$

bağıntısı elde edilir. Aşağıdaki gibi verilen,

$$k = A e^{-E/RT}$$

genel Arrhenius denklemi bağıntı 4.30 la karşılaştırılırsa, Arrhenius Sabitlerinin (E ve A) mekanizmada yer alan diğer sabitlerle ilişkisinin,

$$E = E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2} \quad (4.31)$$

ve,

$$A = \frac{A_p A_d^{1/2}}{A_t^{1/2}} \quad (4.32)$$

şeklinde olduğu görülür.

Çizelge 4.2 den görülebileceği gibi genelde serbest radikal zincir polimerizasyonu için E_d değerleri 30-50 kcal/mol, E_p değerleri 5-10 kcal/mol ve E_t değerleri 0-6 kcal/mol arasındadır. Bu veriler 4.31 eşitliğinde kullanılırsa görünen aktivasyon enerjisi değerinin her zaman artı değer aldığı görülür. Bu nedenle radikal katılma polimerizasyon hızı sıcaklığın yükselmesiyle artar.

Benzer şekilde polimerizasyon derecesini veren 4.24 bağıntısında da hız sabitleri yerine Arrhenius eşitlikleri kullanılırsa,

$$D=av = \frac{a k_p [M]}{2 (k_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}} = \frac{a A_p}{2 A_d^{1/2} A_t^{1/2}} e^{-\frac{(E_p - E_d/2 - E_t/2)}{RT}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (4.33)$$

Çizelge 4.2 Bazı monomerler ve başlatıcılar için aktivasyon enerjileri

Monomer	E_p (kcal/mol)	E_t (kcal/mol)
stiren	11	2.8
metakrilonitril	11.5	5.0
metilmetakrila	6.31	2.84
t		
bütadien	6.4	0
vinil asetat	7.32	5.24

Başlatıcı	Çözücü	E_d (kcal/mol)
benzoil peroksit	benzen	27.8
	kümen	28.8
	toluen	29.6
ter-bütül peroksit	benzen	34
	stiren	35
asetil peroksit	benzen	32.5
	kloroform	31.4
kumil peroksit	benzen	40.7
2,2'-azobisizobütironitril	benzen	30.7
	toluen	29
	etil asetat	30.7

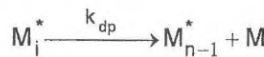
bağıntısı elde edilir. Bağıntıdan görülebileceği gibi sıcaklıktan etkilenen üstel faktör,

$$E = E_p - \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2} \quad (4.34)$$

bağıntısına eşittir.

Çizelge 4.2 deki veriler, 4.34 bağıntısında kullanılarak yapılacak hesaplamada üstel terim işareti her zaman artı olacağından dolayı sıcaklığın artışı polimerizasyon derecesini, yani polimerin molekül ağırlığını azaltıcı yönde etki yapar.

Sıcaklık yeterince yükseltirse polimerizasyon tepkimesinin karşıtı olan **depolymerizasyon** tepkimeleri gözlenir. Zincir büyümesi yerine



şeklinde zincirlerden monomer birimleri ayrılmaya başlar. Depolimerizasyon hızı yukarıda eşitliğe göre,

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \sum [M_i^*] \quad (4.35)$$

şeklinde yazılır.

Yeterince yüksek sıcaklıklarda polimerizasyon hızı yazılırken monomer harcanma hızı yanın da, depolimerizasyon tepkimeleri sonucu monomer oluşum hızı da önüne alınmalıdır. Bu durumda toplam polimerizasyon hızı, depolimerizasyonun gözlenmediği durum için yazılan 4.11 bağıntısı değiştirilerek (depolimerizasyon hızı çıkarılarak),

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sum [M_i^*] - k_{dp} \sum [M_i^*] \quad (4.36)$$

bağıntısıyla verilmelidir.

Polimerizasyon ve depolimerizasyon hızlarının eşit olması, monomer harcanma hızının, monomer oluşma hızına eşit olması anlamına gelir. Bu koşul sağlandığında polimerizasyon ortamında monomer derişimi zamanla değişmez.

$$-\frac{d[M]}{dt} = 0 \quad (4.37)$$

Polimerizasyon ve depolimerizasyon hızlarının eşitliğinden yararlanarak,

$$k_p [M] \sum [M_i^*] = k_{dp} \sum [M_i^*]$$

$$k_p [M] = k_{dp} \quad (4.38)$$

eşitliği yazılır.

Monomer harcanma hızının, monomer oluşma hızına eşit olma koşulunun sağlandığı sıcaklık **tavan sıcaklığı** olarak tanımlanır. Bir monomerin tavan sıcaklığı üzerinde polimerizasyonu olası değildir. Örneğin; tavan sıcaklığı 61 °C olan α -metil stirenin polimerizasyonu benzoil peroksit gibi 60-70 °C dolayında bozulan bir başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilemez. Tavan sıcaklığı değerleri stiren için 310 °C ve metil metakrilat için 220 °C dır.

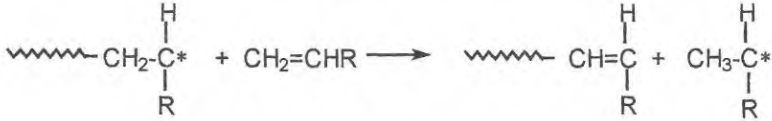
4.3 ZİNCİR TRANSFER TEPKİMELERİ

Büyümekte olan polimer zincirleri, aktifliklerini normalde sonlanma tepkimeleriyle kaybederler. Bu tepkimeler sonucu radikalik uçlar yok olurken, sonlanmış polimer zincirleri oluşur.

Aşağıda örnekleri verilen tepkimelerden görülebileceği gibi büyümekte olan polimer zincirleri aktifliklerini çözücü, polimer, başlatıcı ve monomer moleküllerine aktararak da sonlanabilirler. **Zincir transfer tepkimeleri** denilen bu tepkimelerde, polimer zincirleri sonlanırken radikalik merkezlerin yok olması söz konusu değildir, yalnızca başka bir moleküle aktarılmıştır. Yeni radikalik merkez monomer katmaya devam ederek polimerizasyonu yürütebilir. Bu nedenle **zincir transferi** polimerizasyon hızını değiştirmez, ama kısa polimer zincirleri oluşumuna neden olduğu için polimerin molekül ağırlığını düşürür

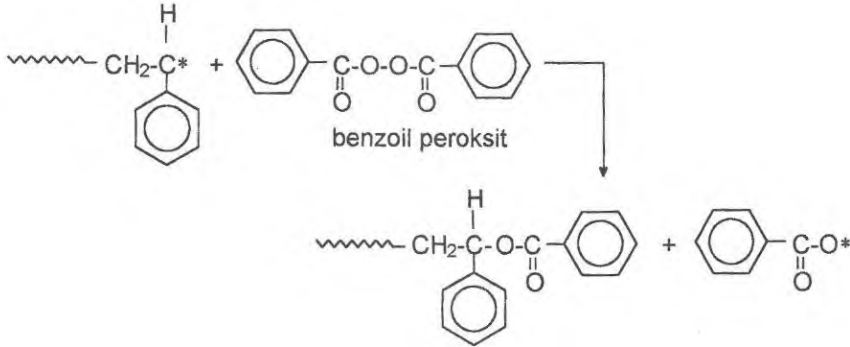
Monomere transfer

Monomere transfer tepkimesinde, büyüyen polimer zincirleri aktifliklerini ortamda bulunan monomer moleküllerine aktararak sonlanırlar. Aktif hale geçen monomer birimi polimerizasyonu aynı hızla ilerletir.



Başlatıcıya transfer

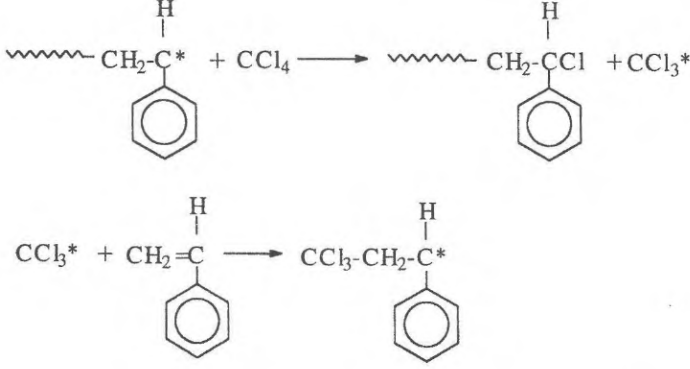
Organik peroksitler özellikle transfer tepkimelerine yatkındırlar. Stirenin benzoil peroksitle polimerizasyonu sırasında başlatıcıya transfer sonucu aktif polimer molekülleri sonlanırken polimerizasyonu sürdürebilecek başlatıcı radikalleri oluşur.



Çözücüye transfer

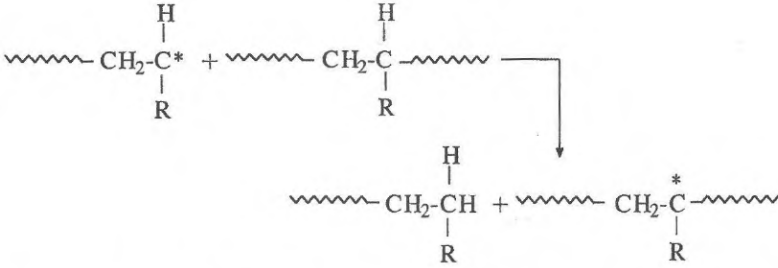
Çözücüye transfer tepkimesi, polimerin molekül ağırlığında önemli azalmaya neden olabilir. Flor dışında halojen atomları içeren çözücülerde yürütülen stiren polimerizasyonunda, çözücüye transfer önemli bir hızla ilerler. C-H bağlarına göre zayıf olan S-H bağları içeren merkaptanlar çok iyi

zincir transfercileridir ve polimerizasyon ortamına belli miktarlarda katılarak polimer molekül ağırlığını kontrol etmede kullanılırlar ve düşük molekül ağırlıklı ürün elde edilir.

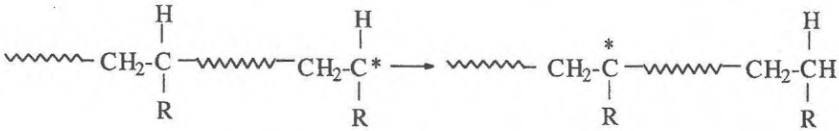


Polimere transfer

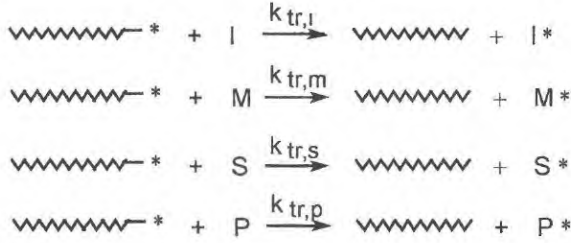
Aktif polimer zinciri bir başka polimer zincirine aktifliğini aktarabilir. Bu tür zincir transferinde genelde dallanma gözlenir.



Benzer şekilde aktif bir polimer zinciri, aktifliğini kendi üzerinde bir yere de aktarabilir. Kendi üzerinde oluşan yeni aktif merkeze monomer katılması sonucu dallanmış polimer elde edilir.



Bu zincir transfer tepkimeleri M, monomeri; S, çözücüyü; I, başlatıcıyı; P, polimeri; $k_{tr,i}$, başlatıcıya transfer sabitini; $k_{tr,s}$, çözücüye transfer sabitini; $k_{tr,m}$, monomere transfer sabitini ve $k_{tr,p}$, polimere transfer sabitini göstermek üzere aşağıdaki gibi genelleştirilebilir.



Polimerizasyon derecesi üzerine çözücüye transferin etkisi **Mayo eşitliği** ile verilir ve bu eşitliğin nasıl çıkarıldığı üzerinde durulmayacaktır.

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (4.39)$$

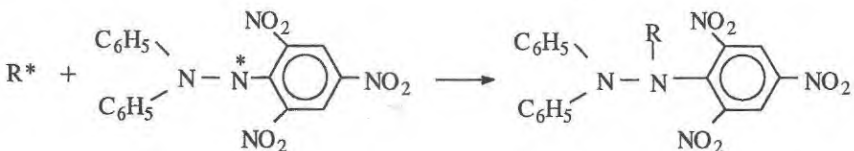
Bağıntıda, D_0 ; hiçbir transfer tepkimesinin olmadığı haldeki, D ise çözücüye transferin varlığındaki polimerizasyon derecesini gösterir. Çözücüye transfer tepkimesi hız sabitinin polimerizasyon hız sabitine oranı, çözücüye transfer sabitini (C_s) verir ($C_s = k_{tr,s}/k_p$). Çözücüye transferin gözlenmediği bir polimerizasyon ortamında C_s sıfır olacağı için, $D = D_0$ olur.

Değişik oranlarda monomer çözücü karışımlarında polimerizasyon yürütülür ve polimerizasyon dereceleri belirlenirse, çizilecek ($1/D$; $[S]/[M]$) grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi C_s ' e, y-ksenini kestiği nokta ise çözücünün etkisinin gözlenmediği haldeki polimerizasyon derecesine (D_0) eşit olacaktır.

Çizelge 4.3 den görülebileceği gibi alkil merkaptanlar gibi bazı organik maddeler çok iyi zincir transfercileridir. Bu tür maddeler molekül ağırlığı kontrolü için kullanılırlar ve polimerizasyon ortamına dışarıdan katılarak daha düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.

Önleyici ve geciktiriciler

Stiren, metil metakrilat gibi bazı monomerler saf hallerinde bile kendiliğinden ısıya da ışık etkisiyle polimerleşebilirler. Bu nedenle monomerler çoğu kez içlerine **önleyici** (inhibitör) denilen maddeler katılarak depolanırlar. Önleyici maddeler radikalleri yok ederek polimerizasyonun ilerlemesini engeller. Örneğin; kararlı bir radikal olan difenil pikril hidrazil iyi bir önleyicidir ve,



Çizelge 4.3 Bazı çözücülerin 60 °C de
stirene transfer sabitleri

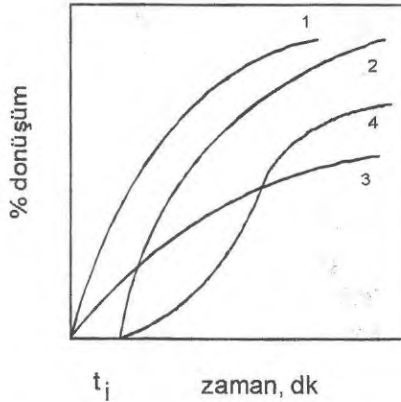
Çözücü	$C_s \cdot 10^4$
benzen	0.023
n-heptan	0.42
sec-butil benzen	6.22
m-kresol	11.0
CCl_4	90
CBr_4	22 000
n-butilmerkaptan	210 000

tepkimesine göre radikalleri yok eder.

Şekil 4.3 de verilen (1) eğrisini izleyen normal polimerizasyon, polimerizasyon ortamına önleyici katılması durumunda (2) eğrisini izler. Polimerizasyon bir t_i (başlama periyodu) süresi geçtikten sonra başlar. Başlama periyodu içerisinde oluşan radikaller önleyici tarafından yok edilir ve bu süre içerisinde ortamda önleyici molekülleri tükenir. Daha sonra polimerizasyon normal hızında ilerler.

Nitrobenzen gibi maddeler varlığında polimerizasyon normale göre daha düşük bir hızda ilerler ve (3) eğrisindeki gibi bir değişim gözlenir. Bu tür etkiyi gösteren maddelere **geciktirici** (retarder) denir.

Nirosobenzen gibi bazı maddelerin polimerizasyon hızı üzerine etkileri daha karmaşıktır. Şekil 4.3 deki (4) eğrisinden görülebileceği gibi hem önleyici hem de geciktirici gibi davranırlar ve heriki etkiyi birlikte gösterirler.



Şekil 4.3 Stirenin 100 °C de polimerizasyonu:

1 nolu eğri: normal;

2 nolu eğri: %0.1 benzokinon varlığında (önleyici);

3 nolu eğri: %0.5 nitrobenzen varlığında (geciktirici);

4 nolu eğri: %0.2 nitrosobenzen varlığında (hem önleyici hem geciktirici)

4.4 RADİKALİK POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ

Radikalik katılma polimerizasyonları yürütüldükleri sistemlerin fiziksel durumuna göre **homojen polimerizasyon sistemleri** ve **heterojen polimerizasyon sistemleri** olmak üzere iki ana grup altında toplanabilirler. Homojen polimerizasyon sistemlerinde monomer, başlatıcı ve polimer birlikte bir çözelti halindedir ve sistem tek fazlıdır. Heterojen polimerizasyon sistemlerin de ise birden fazla faz söz konusudur. Bu tür sistemlerde çoğu kez polimer, tanecikler ya da damlalar halinde diğer fazı oluşturur.

Homojen polimerizasyon sistemleri

Homojen polimerizasyon sistemlerinden daha çok laboratuvarlarda yararlanılır. Metil metakrilat gibi sıvı bir monomer, doğrudan deney tüpleri içerisinde başlatıcı katılarak ısı ile polimerleştirilebilir. Polimerizasyon sonucu deney tüpünün şeklini almış, şeffaf bir plastik elde edilir. **Yığın polimerizasyonu** (bulk polimerizasyon) olarak bilinen ve saf monomerin kullanıldığı bu teknikte, ısı aktarımı ve polimerizasyon sonuna doğru ortam viskozitesinin yükselmesi (jel etkisi) iki temel sorundur. Küçük deney tüplerinde bu sorunlar pek önemli olmasa da büyük miktarlardaki endüstriyel üretimlerde zorluklar yaratır. Yığın polimerizasyonun da çözücü kullanılmadığı için, çözücünün polimerden uzaklaştırılması ya da geri kazanılması gibi ekonomik dezavantajlar söz konusu değildir. Ancak tepkimeye girmemiş monomerin polimerden uzaklaştırılması gerekir.

Isı aktarım ve yüksek viskozite sorunları **çözelti polimerizasyonu** tekniğiyle azaltılabilir. Ortama katılacak inert bir çözücü ısı aktarımını kolaylaştırırken, polimerizasyon ortamının viskozitesini de düşürür. Çözücünün polimerizasyon sonunda ortamdaki uzaklaştırılması gerektiği için çözücünün kaynama noktası ekonomik açıdan önemlidir. Ayrıca, çözücü varlığında, çözücüye zincir transfer tepkimeleri sonucu polimerin molekül ağırlığı etkilenir. Ürün fiyatını arttırıcı bu tür sorunlara karşın, çözelti polimerizasyonu tekniğinden endüstride bazı özel polimerlerin üretilmesinde yararlanılır.

Heterojen polimerizasyon sistemleri

Bu tür polimerizasyon teknikleri endüstride daha sık kullanılır. Bunlardan birisi **süspansiyon polimerizasyonudur**. Süspansiyon polimerizasyonu tekniğinde ortam sudur. Suda çözünmeyen bir monomer (ya da monomerler) karıştırma hızı ve diğer koşullara bağlı olarak çapı 10 mikrometre-10 mm arasında değişen küçük damlalar halinde ortamda dağıtılır. Ayrıca, damlaların birleşmesini önlemek amacıyla ortama uygun stabilizatörler katılır (polivinil alkol gibi). Başlatıcı olarak suda çözünmeyen,

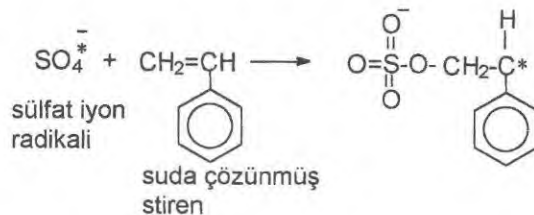
monomerde çözünebilen (benzoi peroksit gibi) organik bileşikler kullanılır. Polimerizasyon doğrudan monomer damlaları içerisinde başlayacağı için, herbir monomer damlası yığın polimerizasyonunun ilerlediği küçük birimleri oluşturur. Kinetik açıdan süspansiyon polimerizasyonu yığın polimerizasyonuna benzer.

Isı aktarım sorunu söz konusu değildir, ancak yığın polimerizasyonun da olduğu gibi damlalar içerisinde jel etkisi gözlenebilir. Polimerizasyon sonunda oluşan polimerik tanecikler süzülerek ayrılır. Süspansiyon polimerizasyonu tekniği endüstride metil metakrilat, stiren, vinil asetat, vinil klorür gibi monomerlerin homopolimer veya kopolimerlerinin üretiminde kullanılır.

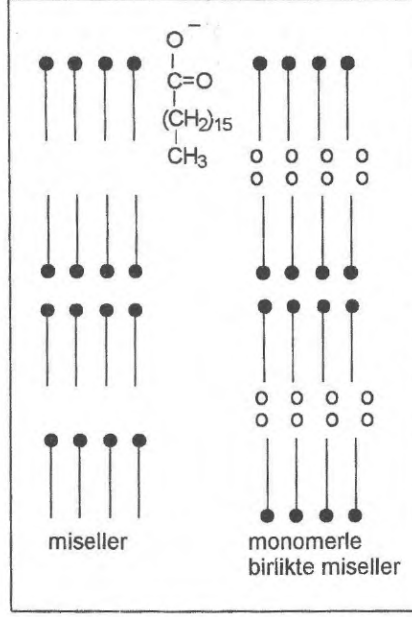
Endüstride yaygın olarak kullanılan bir heterojen polimerizasyon yöntemi de **emülsiyon polimerizasyonudur**. Bu teknikte de süspansiyon polimerizasyonun da olduğu gibi monomer su içerisinde damlalar halinde dağılmıştır, ancak çapları daha küçüktür ve 0.05-5 mikrometre arasında değişir. Bir diğer fark da başlatıcının, monomerde değil suda çözünür türden olmasıdır. Ortama ayrıca sodyum stearat gibi bir anyonik sürfektantlar katılır. Örneğin, stirenin emülsiyon polimerizasyonu için tipik girdiler; 100 g monomer, 180 g su, 5 g sodyum stearat ve 0.5 g potasyum persülfattır.

Şekil 4.4 de verildiği gibi sürfektant moleküllerinin hidrofobik uçları kendi içlerine, hidrofilik uçları su fazı tarafına gelecek şekilde düzenlenerek **miseller** oluşturular. Bu arada monomer molekülleri, misellerin hidrofilik bölgelerine girerek yerleşir ve monomer tarafından şişirilmiştir miseller oluşturur. Bu tür misellerin sayısı ortalama bir mililitre suda 10^{18} kadardır.

Polimerizasyonun ilerleyişi karmaşıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Kabul edilen bir teoriye göre başlatıcıdan oluşan radikaller, öncelikle suda az oranda çözünmüş olan monomerle etkileşerek ilk aktif monomerik türü verirler. Bu ilk aşama, stirenin persülfatla polimerizasyonu için

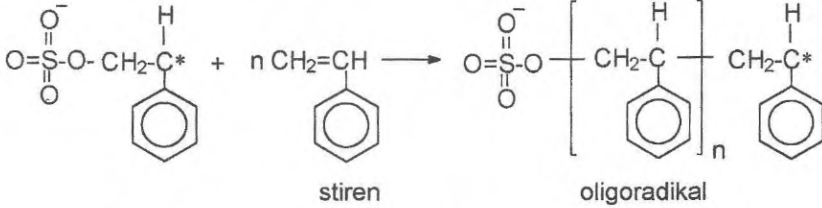


şeklinde örneklenebilir.



Şekil 4.4 Emülsiyon polimerizasyonunda misel ve monomer içeren misellerin şematik gösterimi (o, monomeri gösterir)

Bu arada



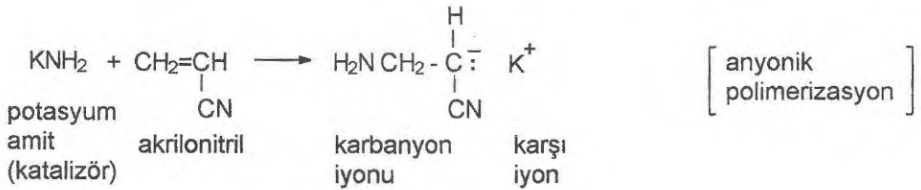
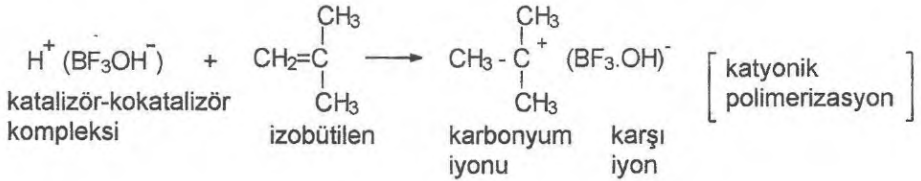
tepkimelerine göre liyofilik yüzey-aktif oligoradikaller oluşabilir. Ancak polimerizasyon derecesi 3-5 değerlerine ulaşan oligoradikaller miseller içerisine difüz ederek polimerizasyonu başlatırlar.

Bir diğer öneri de başlatıcıdan oluşan radikallerin doğrudan miseller içerisine girerek polimerizasyonu başlattığı şeklindedir ve polimerizasyon miseller içerisinde ilerler. Aktif misellerin içerisindeki monomer miktarı azaldıkça, suda az oranda çözülmüş bulunan monomer molekülleri sürekli difüz ederler. Sudaki çözülmüş monomer dengesi ise aktif olmayan misellerden (monomer damlaları) su fazına monomer molekülleri gönderilerek sağlanır.

Toplam monomerin %1-2 si polimerleŖtiđi zaman aktif miseller irileŖmeye baŖlar ve yuzyelerine daha cok misel yapici molekul absorplarlar. Gerekli misel yapici molekuller, normal misellerden veya kuculen monomer damlaları tarafından saliverilen molekullerden sağlanır. DonuŖum %20 duzeyine geldiğinde aktif miseller epeyce irileŖir ve miseller kaybolur. DonuŖum %30 a ulaŖtıđında ise monomer damlaları dağılır.

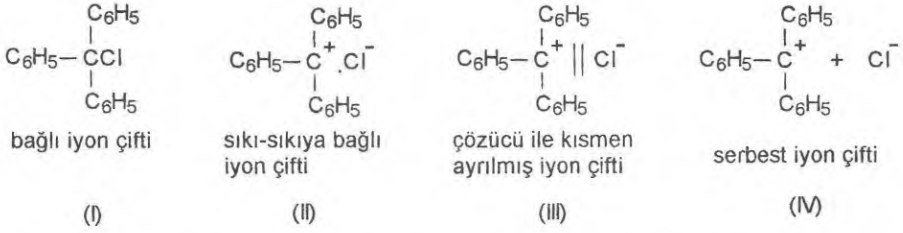
5. İYONİK KATILMA POLİMERİZASYONU

Radikallerle başlatılan zincir polimerizasyonu seçici değildir ve çoğu monomer bu yolla polimerleştirilebilir. İyonik başlatıcıların kullanıldığı zincir polimerizasyonu için bu geçerli değildir. Zincir büyümesi için gerekli olan karbonyum veya karbanyon iyonlarının oluşumu ve kararlı kılınması, monomer ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) üzerindeki R gruplarının yapısıyla yakından ilişkilidir. Eğer monomer üzerindeki R grubu, siyano ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron-çekici bir grup ise anyonik polimerizasyon (anyonik katılma polimerizasyonu); alkoksi, alkil, alkenil, fenil gibi elektron-itici bir grup ise katyonik polimerizasyon (katyonik katılma polimerizasyonu) söz konusu olabilir.



5.1 KATYONİK POLİMERİZASYON

Kasyonik polimerizasyonda zincir büyümesi, zincir ucundaki iyon ile karşı-iyonun, yani iyon-çiftinin yapısına oldukça bağlıdır. İyon-çifti arasında gözlenebilecek ilişkiler aşağıdaki gibi dört ana tür altında toplanabilir.

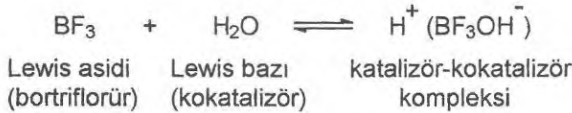


Genelde polimerik iyonla karşı iyonun sıkı-sıkıya bağlı olduğu (II yapısı) ya da kısmen ayrıldığı sistemelerde (III yapısı) katyonik polimerizasyon gerçekleşebilir. Bağlı iyon çifti (I yapısı) veya serbest iyon çifti (IV yapısı) halindeki bir sistemde katyonik polimerizasyonun ilerlemesi beklenmez. İyon çiftinin yakınlığı veya uzaklığı kullanılan çözücüyle yakından ilişkilidir. Çözücünün dielektrik sabiti büyüdükçe iyon-çiftinin ayrışma derecesi artar.

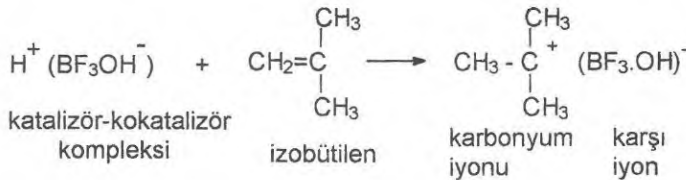
Başlama: Katyonik polimerizasyonun başlatılmasında AlCl_3 , BF_3 , BCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 gibi Lewis asitlerinden ve HCl , H_2SO_4 , HClO_4 gibi kuvvetli protonik asitlerden yararlanılır.

i) Lewis asitleri tek başlarına polimerizasyonu başlatmakta etkili olmadıkları için çok az miktarda su, alkil halojenürler gibi bir **kokatalizörün** (yardımcı katalizör) ortamda bulunması gerekir.

Örneğin BF_3 ile H_2O arasındaki tepkime sonucu

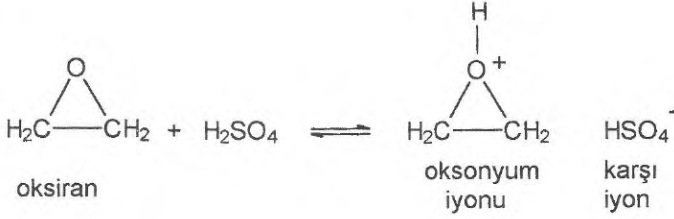


ortamda katyonik polimerizasyonu başlatabilecek **katalizör-kokatalizör kompleksi** oluşur. Kompleks yapısında yer alan proton başlatıcı olarak etkir. İzobütilenin $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH}^-)$ kompleksi ile başlatılan katyonik polimerizasyonunda, başlama adımında



tepkimesine göre ilk katyonik aktif uç oluşur. Başlama hızı, hidrojenin kompleksten monomere aktarım kolaylığına bağlıdır.

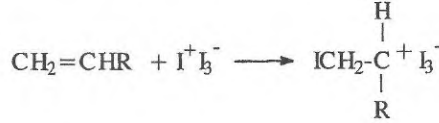
ii) Kuvvetli protonik asitlerle kationik polimerizasyonun başlatılmasına, oksiranın (etilen oksit) H_2SO_4 ile kationik polimerizasyonu örnek olarak verilebilir.



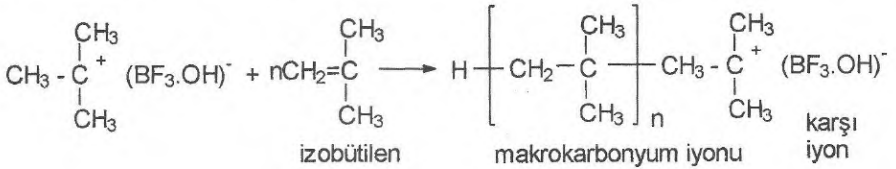
iii) Benzer şekilde iyotun,



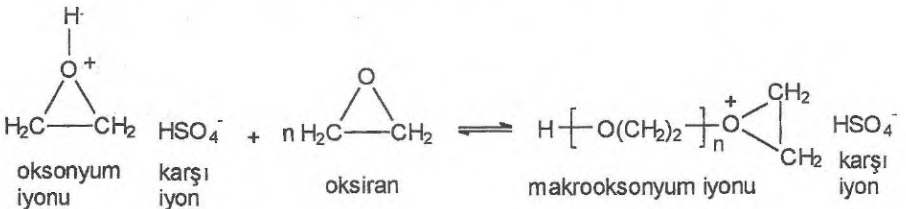
tepkimesine göre verdiği iyon çifti, stiren veya vinil eterlerin kationik polimerizasyonunu başlatabilir.



Büyüme: Büyüme adımında monomer molekülleri ardarda zincire katılır. İzobütilenin $H^+(\text{BF}_3\text{OH}^-)$ kompleksi ile başlatılan kationik polimerizasyonunda, büyüme adımı aşağıdaki tepkime üzerinden ilerler.



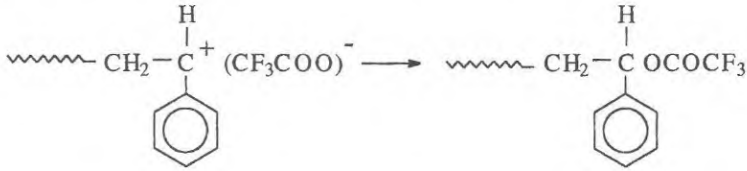
Oksiranın (etilen oksit), H_2SO_4 ile başlatılan kationik polimerizasyonunda büyüme adımı ise aşağıdaki tepkimeyi izler.



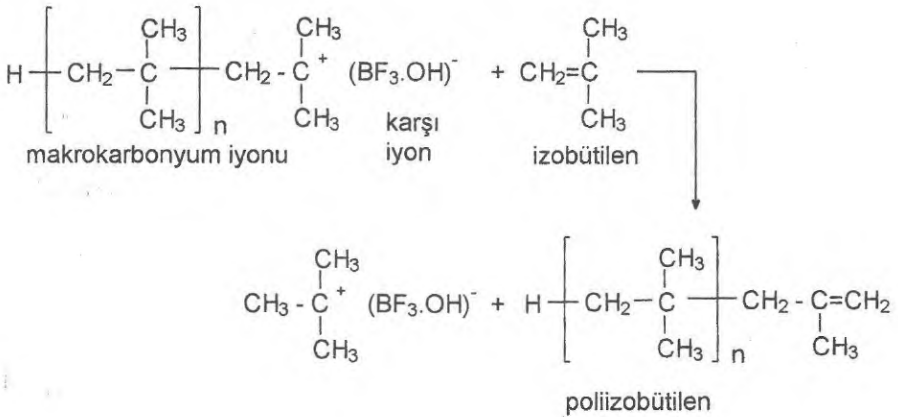
Polimerizasyon hızı karşı iyon, çözücü, monomer türüne ve sıcaklığa bağlıdır. BF_3 gibi kuvvetli Lewis asitleri kullanıldığında polimerizasyon hızla ilerler ve düşük sıcaklıklarda bile yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir. SnCl_4 gibi zayıf asitler de ise polimerizasyon bir kaç gün sürebilir. Katyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak polimerizasyon hızı ve polimerin molekül ağırlığı düşer.

Sonlanma: Katyonik polimerizasyonda sonlanma karmaşık bir davranış gösterir ve değişik şekillerde gerçekleşebilir.

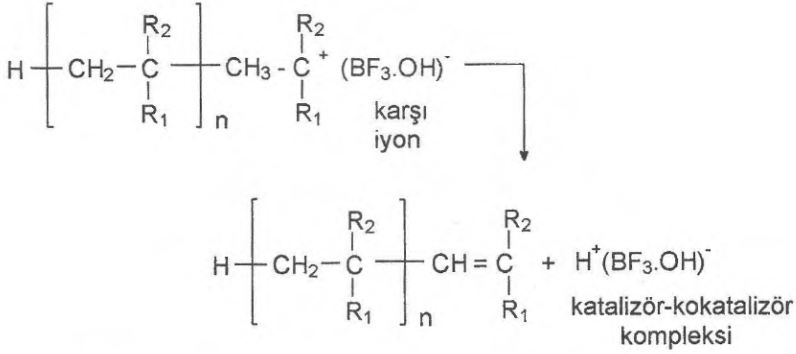
Stirenin, trifloroasetik asitle polimerizasyonunda gözlemlendiği gibi, büyümekte olan polimerik karbonyum iyonu karşı iyonla birleşerek sonlanmaya gidebilir.



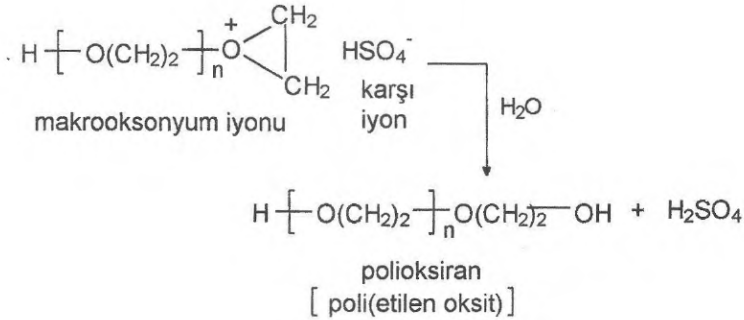
Zincir transfer tepkimeleri de katyonik polimerizasyonda sonlanmaya neden olur. Örneğin; izobütülenin $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH}^-)$ kompleksi ile başlatılan katyonik polimerizasyonunda gözlemlendiği gibi, sonlanma, katalizör-kokatalizör kompleksinin bir monomer molekülüne aktarılması şeklinde gerçekleşir. Polimer ucunda doymamış bir bağ oluşurken, polimerizasyonu sürdürebilecek yeni bir aktif merkez oluşur.



Zincir transferi karşı iyonla da yapılabilir. Zincir ucundaki iyon-çifti yeniden yeniden düzenlenerek, katalizör-kokatalizör kompleksi ayrılır ve polimerizasyon kendiliğinden sonlanır.



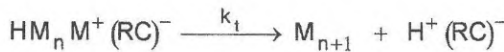
Oksiranın (etilen oksit) H_2SO_4 ile başlatılan kationik polimerizasyonunda ise makrooksonyum iyonu H_2O varlığında aşağıdaki gibi sonlanır.



5.1.1 Kationik polimerizasyon kinetiği

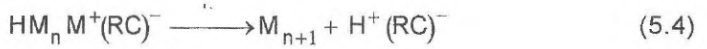
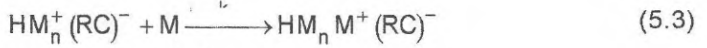
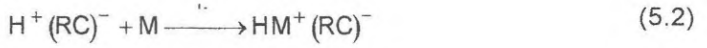
Kationik polimerizasyon kinetiği, sonlanma tepkimesinin türüne göre farklılık gösterir.

i) Sonlanma zincir ucundaki iyon-çiftinin yeniden düzenlenerek, katalizör-kokatalizör kompleksinin ayrılması şeklinde ise C, katalizörü; RH, kokatalizörü ve M, monomeri göstermek üzere sonlanma adımı,



şeklinde genelleştirilebilir.

Bu tür bir sonlanmanın gözlemlendiği kationik polimerizasyon için; katalizör-kokatalizör kompleksinin oluşumu, polimerizasyonun başlama, büyüme ve sonlanma tepkimeleri ise aşağıdaki gibidir.



Hızlar için ise aşağıdaki bağıntılar geçerlidir:

$$\text{Başlama hızı} = R_i = K k_i [C][RH][M] \quad (5.5)$$

$$\text{Büyüme hızı} = R_p = k_p [HM^+ (RC)^-][M] \quad (5.6)$$

$$\text{Sonlanma hızı} = R_t = k_t [HM^+ (RC)^-] \quad (5.7)$$

Büyümekte olan her türlü iyon-çifti için kararlı-hal koşulu göz önüne alınırsa, başlama ve sonlanma hızlarının eşitlenmesinden,

$$K k_i [C][RH][M] = k_t [HM^+ (RC)^-] \quad (5.8)$$

ve $[HM^+ (RC)^-]$ derişim değerinin bu bağıntıdan çekilmesinden,

$$[HM^+ (RC)^-] = \frac{K k_i [C][RH][M]}{k_t} \quad (5.9)$$

bağıntısı elde edilir.

Elde edilen $[HM^+ (RC)^-]$ değeri 5.6 ile verilen polimerizasyon hızında kullanılırsa,

$$R_p = k_p [M] \frac{K k_i [C][RH][M]}{k_t} = \frac{k_p K k_i}{k_t} [C][RH][M]^2 = k' [C][RH][M]^2 \quad (5.10)$$

şeklinde polimerizasyon hızını veren bağıntı elde edilir.

Polimerizasyon derecesi sayı ortalaması (D) ise, polimerizasyon ve sonlanma hızlarının oranlanmasıyla,

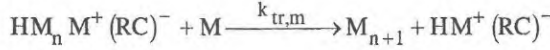
$$D = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_t} \quad (5.11)$$

şeklinde verilir. Polimerizasyon derecesi üzerine katalizör, kokatalizör veya katalizör-kokatalizör kompleksinin derişiminin etkisi olmadığı 5.11 bağıntısından görülmektedir.

Bağıntı 5.10 ve 5.11 yalnızca sonlanmanın zincir ucundaki iyon-çiftinin yeniden düzenlenerek, katalizör-kokatalizör kompleksinin ayrılması şeklinde olduğu katyonik polimerizasyon sistemleri için geçerlidir.

ii) Sonlanmanın monomere transfer tepkimesiyle gerçekleştiği durumda, yalnızca 5.4 bağıntısıyla verilen sonlanma tepkimesi değişecektir. Katalizör-kokatalizör kompleksinin oluşumu, polimerizasyonun başlama ve büyüme tepkimeleri daha önce verildiği gibi ilerleyecektir (5.1, 5.2 ve 5.3 bağıntıları).

Bu durumda sonlanma tepkimesi



şeklinde genel olarak verilir ve hızı da,

$$R_t = k_{tr,m} [HM^+ (RC)^-] [M] \quad (5.12)$$

olur.

Kararlı-halde, başlama ve sonlanma hızları eşitlenerek,

$$K k_i [C] [RH] [M] = k_{tr,m} [HM^+ (RC)^-] [M] \quad (5.13)$$

bulunan bu bağıntıdan $[HM^+ (RC)^-]$ derişim değerinin çekilirse,

$$[HM^+ (RC)^-] = \frac{K k_i [C] [RH]}{k_{tr,m}} \quad (5.14)$$

bağıntısı elde edilir.

Elde edilen $[HM^+ (RC)^-]$ değeri, 5.6 ile verilen polimerizasyon hız bağıntısında kullanılarak polimerizasyon hızı için,

$$R_p = \frac{k_p K k_i}{k_{tr,m}} [C] [RH] [M] = k' [C] [RH] [M] \quad (5.15)$$

eşitliği elde edilir.

Polimerizasyon derecesi sayı ortalaması (D) ise, polimerizasyon ve sonlanma hızlarının oranlanmasıyla

$$D = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p}{k_t} = \frac{1}{C_m} \quad (5.16)$$

şeklinde bulunur. Bağıntıda C_m , monomere zincir transfer sabitini gösterir ve $C_m = k_{tr,m}/k_p$ eşitliği ile verilir. Polimerizasyon derecesi üzerine monomerin, katalizörün, kokatalizör veya katalizör-kokatalizör kompleksinin derişiminin etkisi olmadığı 5.11 bağıntısından görülmektedir.

Zincir transferi, çözücüye (S) yapılırsa, polimerizasyon hızı ve polimerizasyon derecesi için,

$$R_p = \frac{k_p K k_i [C][RH][M]^2}{k_{tr,s} [S]} = k' \frac{[C][RH][M]^2}{[S]} \quad (5.17)$$

$$D = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_{tr,s} [S]} = \frac{[M]}{C_s [S]} \quad (5.18)$$

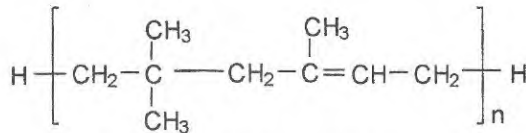
eşitlikleri geçerli olur. Bağıntı 5.18 de; C_s , çözücüye zincir transfer sabitini gösterir ve $C_s = k_{tr,s} / k_p$ eşitliği ile verilir.

5.1.2 Bazı katyonik polimerizasyon sistemleri

Katyonik polimerizasyon yöntemi seçiciliğinden ve polimerizasyon koşullarının güçlüğünden dolayı endüstride fazlaca kullanılan bir yöntem değıldir. Yine de bazı polimerlerin endüstriyel boyutlarda üretiminde bu yöntemden yararlanılır.

Poliizobütülen, katyonik polimerizasyonla elde edilen ilk polimerdir. Camsı geçiş sıcaklığı -70°C dolayındadır ve genelde yapıştırıcı olarak veya yağlara katkı maddesi amacıyla katılarak kullanılır.

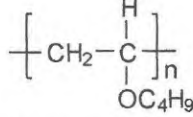
İzobütülen, içerisinde %10 gibi düşük oranda izopren katılarak düşük sıcaklıklarda katyonik yolla polimerleştirilebilir.



poli(izobütülen-ko-izopren)

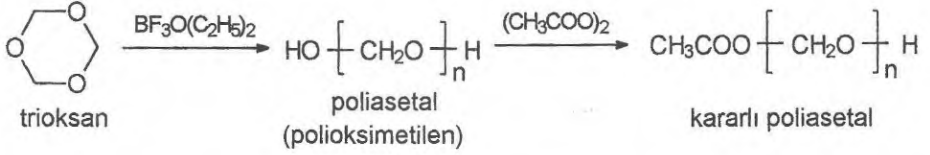
Poli(izobütülen-ko-izopren) kopolimeri, zincir boyunca serpiştirilmiş karbon-karbon çift bağı içerir ve vulkanizasyon işlemiyle az oranda çapraz bağ oluşturularak kauçuk yapısına dönüştürülebilir (izobütülen-izopren kauçuğu, IIR).

Vinil alkil eterler de kationik polimerizasyonla polimerleşebilen monomerlerdir. Örneğin; vinil izobütül eter propan içerisinde -40°C de düşük camı geçiş sıcaklığına sahip ve yapıştırıcı olarak kullanımına uygun polimer verir.

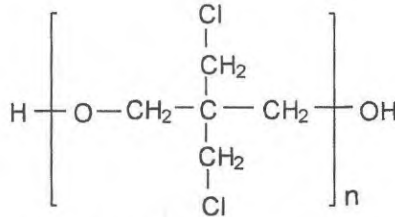


poli(vinil izobütileter)

Başlatıcı olarak bortriflorür eterat, $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, kullanıldığı bir ortamda, trioksan trimeri halka açılması polimerizasyonu sonucu poliasetale (polioksümetilen veya poliformaldehit) dönüşür. Isıl kararlılığı zayıf olan bu polimerin zincir sonlarındaki hidroksil grupları asetik anhidritle esterleştirilerek asetillenir ve dayanıklı bir endüstriyel polimer elde edilir.



3,3',-bis-klorometiloksasiklobütan gibi oksasiklobütan türevleri kationik halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşebilir. Yapısı aşağıda verilen polimer suda çözünebilir, kristalitesi yüksek, korozyona dayanıklı karakterdedir.



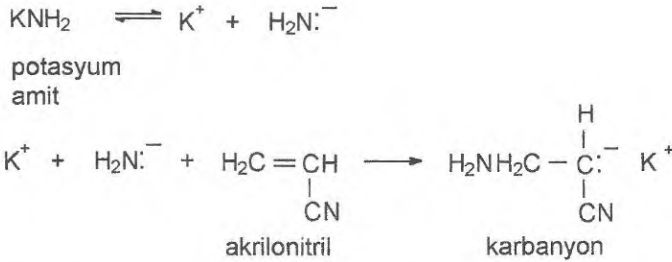
poli(3,3'-bisklorometiloksibütülen)

5.2 ANYONİK POLİMERİZASYON

Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir (karbanyon). Başlama, büyüme ve zincir transfer tepkimeleri açısından katyonik polimerizasyona benzer, ancak anyonik polimerizasyonda sonlanma tepkimeleri pek gözlenmez.

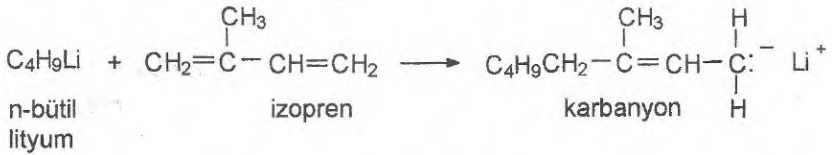
Başlama: Başlatıcı olarak potasyum amit (KNH_2), alkali metaller, n-bütil lityum gibi n-alkil lityum bileşikleri veya alkil magnezium bromürler gibi Grignard bileşikleri kullanılabilir.

Akrilonitrilin, amonyak içerisinde KNH_2 ile başlatılan anyonik polimerizasyonu için başlama tepkimesi,

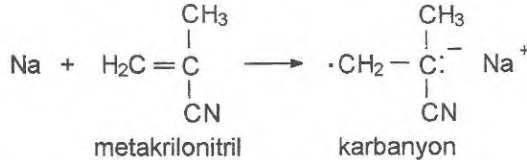


şeklinde ilerler ve önce KNH_2 iyonlarına ayrılır daha sonra anyon doğrudan monomere katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturur.

n-Bütil lityumla izoprenin polimerizasyonu da benzer şekilde başlar.

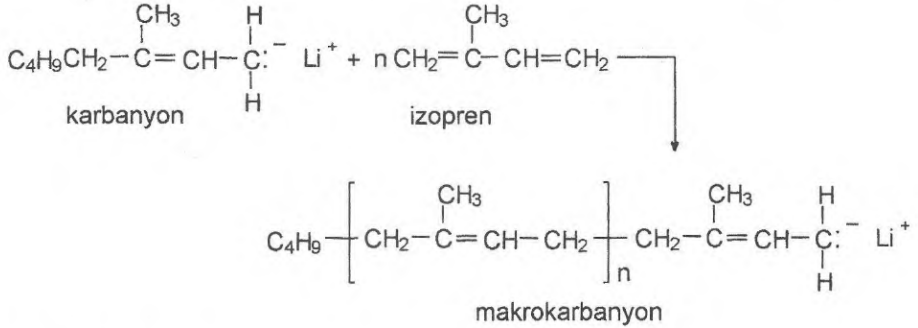


Bir diğer başlama türü ise elektron aktarımı şeklindedir. Metakrilonitrilin Na metali ile polimerizasyonu,



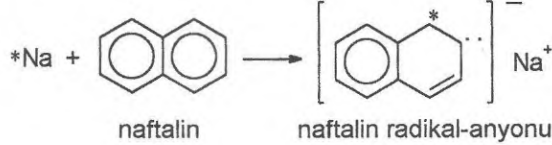
şeklinde, sodyum atomundan bir elektronun metakrilonitrile aktarılmasıyla başlar.

Büyüme: Büyüme adımında monomerler radikalik ve kationik polimerizasyonda olduğu gibi anyonik aktif merkeze ardarda katılırlar. n-Bütül lityumla izoprenin anyonik polimerizasyonunda büyüme adımı,

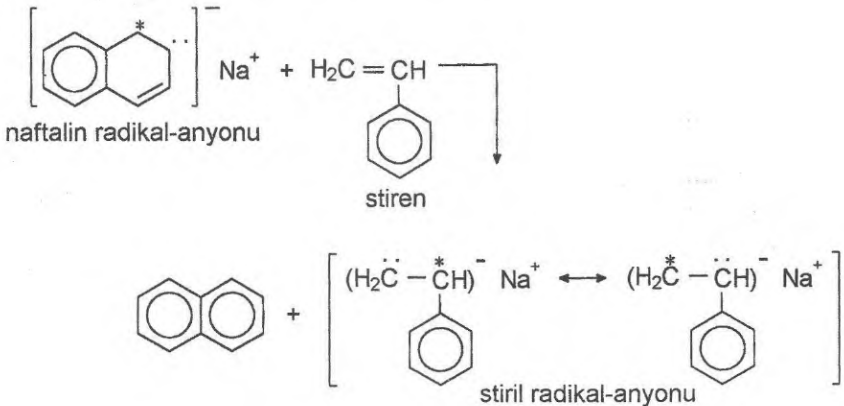


tepkimelerini izler.

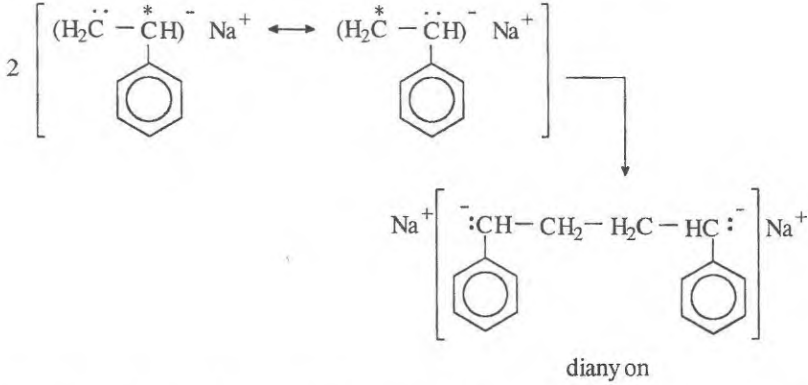
Sodyum naftalin, sodyum bifenil gibi aromatik radikal-anyonlar da anyonik polimerizasyonu başlatmada etkindir. Naftalin ve sodyum eter veya tetrahidrofuran gibi bir çözücü içerisinde aşağıdaki kompleksi verir. Sodyum atomunun bir elektronu naftaline atlayarak yeşil renkli naftalin anyon-radikalini oluşturur.



Naftalin anyon-radikalini bulunduğu ortamda stiren gibi bir monomer var ise, naftalin anyon-radikalini stiren monomerine bir elektron vererek kırmızı renkli stiril radikal-anyonunu oluşturur.



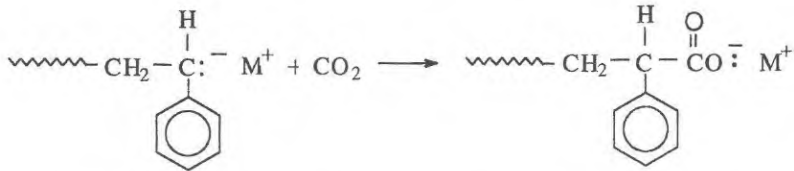
Bazı polimerizasyon sistemleri, stiril radikal-anyonunun özelliği nedeniyle hem radikalik hem de anyonik mekanizma üzerinden yürüebilir. Ancak, daha sık gözlenen durum, iki stiril radikal-anyonunun,



tepkimesine göre radikalik merkezlerinden bağlanarak dimerleşip dianyon oluşturmasıdır. Dianyon her iki ucundan, anyonik mekanizma üzerinden polimerizasyonu ilerletir.

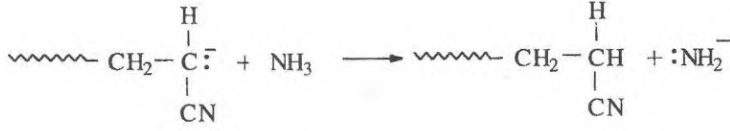
Anyonik polimerizasyonun hızı da katyonik polimerizasyonda olduğu gibi sıcaklığın düşürülmesiyle artar, ancak bu artış daha düşük düzeydedir.

Sonlanma: Çoğu anyonik polimerizasyon sisteminde sonlanma tepkimeleri gözlenmez. Polimerizasyon tepkimesi ortamdaki monomer tamamen tükenene kadar sürer. Ancak karbanyonlar, ortamdaki safsızlıklara karşı duyarlı oldukları için, az miktarda H₂O, alkol, CO₂, O₂ gibi maddelerin varlığı sonlanmaya neden olur. Dışarıdan sisteme katılacak bu tür maddelerle polimerizasyon durdurulabilir. Örneğin stirenin anyonik polimerizasyonunun ilerlediği bir ortamda CO₂ ya da O₂ bulunursa,



tepkimesine göre peroksi ya da karboksi anyonları oluşur. Bu anyonlar yeterince aktif olmadıkları için polimerizasyonu sürdürmezler ve zincirlerin sonlanmasına yol açarlar.

Akrilonitrilin, amonyak içerisinde KNH₂ ile başlatılan anyonik polimerizasyonunda sonlanma çözücüyü zincir transferiyle olur.



5.2.1 Anyonik polimerizasyon kinetiği

Anyonik polimerizasyonda genelde sonlanma gözlenmediği için, polimerizasyon hızı büyüme tepkimesinin hızına eşittir.

$$R_p = k_p [M^-][M] \quad (5.19)$$

Bağıntıda $[M^-]$ büyümekte olan anyonik son grupları gösterir. Sonlanmanın olmadığı anyonik polimerizasyonda, polimerizasyon derecesi ise,

$$D = \frac{[M]}{[M^-]} \quad (5.20)$$

bağıntısına eşittir. Aktif uç sayısı polimer zincir sayısına eşit olacaktır. Monomerlerin yukarıdaki bağıntıya uygun olarak bu zincirlere eşit dağılımı sayıca ortalama polimerizasyon derecesini verir.

Kullanılan katalizörün tamamı aktif son gruplara dönüşürse, $[M^-]$ yerine doğrudan katalizör derişimi alınabilir.

$$D = \frac{[M]}{[\text{katalizör}]} \quad (5.21)$$

Sodyum naftalinle başlatılan stirenin polimerizasyonunda olduğu gibi, dianyon söz konusu ise, iki katalizör molekülünden bir polimer zinciri oluşacağı için, polimerizasyon derecesi,

$$D = \frac{2[M]}{[M^-]} \quad \text{veya} \quad D = \frac{2[M]}{[\text{katalizör}]} \quad (5.22)$$

bağıntılarına eşit olur.

Akrilonitrilin, amonyak içerisinde KNH_2 ile başlatılan anyonik polimerizasyonunda, sonlanma çözücüye zincir transferiyle olduğundan dolayı kinetik inceleme farklılık gösterir. Bölüm 5.2 de incelenen bu sitem için,

$$\text{Başlama hızı} = R_i = k_i [C][M] \quad (5.23)$$

$$\text{Büyüme hızı} = R_p = k_p [M^-][M] \quad (5.24)$$

$$\text{Sonlanma hızı (zincir transferi)} = R_{tr} = k_{tr} [M^-][NH_3] \quad (5.25)$$

bağıntılarıyla verilir.

Kararlı-hal ilkesinden yararlanılarak, $R_i=R_{tr}$ eşitliği yazılarak,

$$k_i [C][M] = k_{tr} [M^-][NH_3] \quad (5.26)$$

bağıntıdan $[M^-]$ çekilir,

$$[M^-] = \frac{k_i [C][M]}{k_{tr} [NH_3]} \quad (5.27)$$

ve elde edilen $[M^-]$ değeri, 5.24 bağıntısı ile verilen polimerizasyon hız bağıntısında kullanılırsa,

$$R_p = k_p [M][M^-] = k_p [M] \frac{k_i [C][M]}{k_{tr} [NH_3]} = \frac{k_p k_i [C][M]^2}{k_{tr} [NH_3]} = k' \frac{[C][M]^2}{[NH_3]} \quad (5.28)$$

şeklinde sonlanmanın çözücüye zincir transferiyle olduğu anyonik polimerizasyon sistemi için hız bağıntısı elde edilir.

Polimerizasyon derecesi ise,

$$D = \frac{R_p}{R_{tr}} = \frac{k_p [M][M^-]}{k_{tr} [NH_3][M^-]} = \frac{k_p [M]}{k_{tr} [NH_3]} = k'' \frac{[M]}{[NH_3]} \quad (5.29)$$

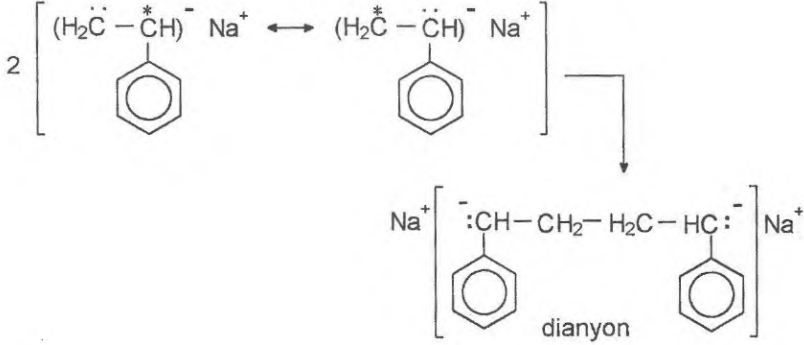
bağıntısıyla verilir. Polimerizasyon hızı ve polimerin molekül ağırlığı amonyak derişimine ters orantıyla bağılıdır.

Canlı Polimerler

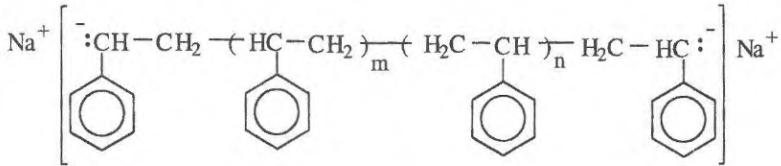
Yukarıda da değinildiği gibi, yeterince safsızlıklardan arındırılmış bir ortamda yürütölen anyonik polimerizasyonda sonlanma tepkimeleri gözlenmez. Polimerizasyon, tüm monomer molekülleri tükenene kadar devam eder ve polimerizasyon sonunda polimer zincirleri hala anyonik aktif merkezleri üzerinde bulundurulur. Anyonik polimerizasyonda gözlenen aktif polikarbanyonları Swarc, **canlı polimerler** olarak tanımlamıştır. Böyle bir

ortama anyonik yolla polimerleşebilecek ikinci tür bir monomer katılırsa polimerizasyon yeniden başlar ve bir blok kopolimer elde edilebilir.

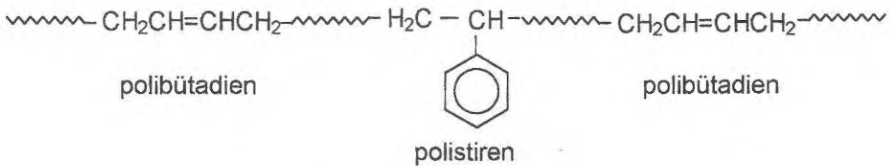
İlk çalışılan canlı polimer sistemi sodyum naftalinle başlatılan stiren polimerizasyonudur. Bölüm 5.2 de değinildiği gibi böyle bir sistemde polimerizasyonu yürüten ve aşağıda yapısı verilen dianyon oluşur.



Dianyon her iki ucundan anyonik polimerizasyonu sürdürebilecek karekterdedir ve sonuçta canlılığını koruyan polisitiren zincirleri oluşur.

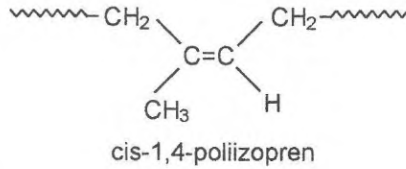


Deneyssel olarak böyle bir ortama daha fazla stiren veya bütadien gibi bir monomer bir katıldığında polimerizasyonun devam ettiği gözlenmiştir. Stiren katılmasında, elde edilen son polimerik ürünün molekül ağırlığının arttığı gözlenmiştir. Bütadien katılmasında ise, bütadien-stiren-bütadien türü blok kopolimer elde edilir ve homopolibütadien oluşumu da söz konusu değildir.

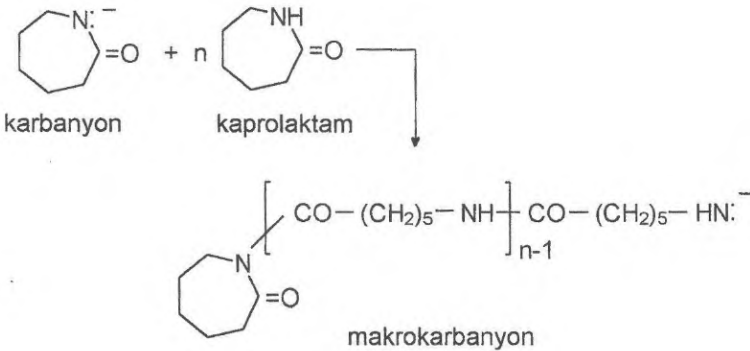
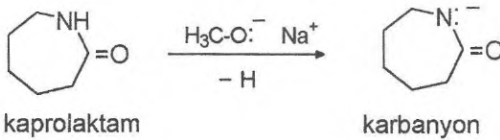


5.2.2 Bazı anyonik polimerizasyon sistemleri

Sentetik cis-1,4-poliizopren, izoprenin hekzan gibi dielektrik sabiti düşük bir çözücü içerisinde anyonik polimerizasyonu ile üretilir. Başlatıcı, n-bütillityumdur.

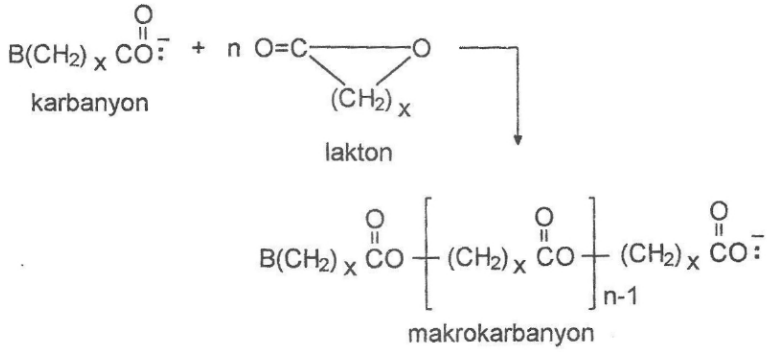
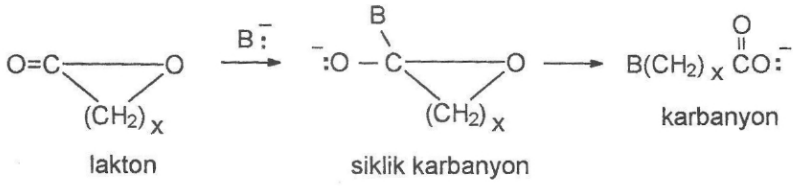


Naylonlar, laktamların halka açılması polimerizasyonu ile anyonik mekanizma üzerinden sentezlenebilir. Örneğin; naylon 6, kaprolaktamdan sodyum metoksit ile başlatılan anyonik polimerizasyonla sentezlenir.



Naylon 4, naylon 8 ve naylon 12 anyonik polimerizasyonla sentezlenerek ticari üretimi yapılan ve daha çok lif veya kaplama amacıyla kullanılan ve diğer poliamitlerdir.

Laktonlar da halka açılması polimerizasyonu ile anyonik mekanizma üzerinden polimerleştirilebilirler. Laktonların halka açılması polimerizasyonu aşağıdaki gibi genelleştirilebilir. Bu tür polimerler genelde biyokimyasal bozunmaya uğrayan plastikler veya poliüretan köpüklerin üretiminde kullanılır.



6. KOORDİNASYON POLİMERİZASYONU

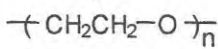
Önceki bölümlerde yalnızca polimerizasyon sonucu oluşan polimerlerin genel kimyasal yapıları göz önüne alındı. Polimerlerin mikroyapıları, yani zinciri oluşturan atom ya da grupların zincir boyunca diziliş biçimlerine fazlaca değinilmedi. Polimer mikroyapısı uygun katalizörler kullanılarak **koordinasyon polimerizasyonu** ile kontrol edilebilir. Polimer stereokimyasının kontrol edildiği koordinasyon polimerizasyonu yöntemi, 1950 lerde Karl Ziegler ve Giulio Natta tarafından geliştirilmiştir. Koordinasyon polimerizasyonun da **Ziegler-Natta katalizörleri** olarak bilinen koordinasyon katalizörleri kullanılır. Bu yolla elde edilen polimerlerin belli bir stereokimyasal düzene sahip olması nedeniyle (**stereoregüler polimerler**), koordinasyon polimerizasyonu yerine çoğu kez **stereospesifik polimerizasyon** tanımlaması da kullanılır.

6.1 POLİMER STEREOKİMYASI

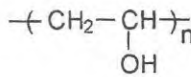
Bir polimer molekülününün mikro yapısı; kimyasal yapı izomerliği, geometrik izomerlik, yönlenme izomerliği ve konfigürasyon izomerliği başlıkları altında incelenebilir.

Kimyasal yapı izomerliği

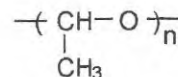
Poli(etilen oksit), poli(vinil alkol) ve poliasetaldehit aşağıda gösterildiği gibi,



poli(etilen oksit)



poli(vinil alkol)



poliasetaldehit

Yinelenen birimleri içerisinde aynı sayıda aynı tür atomları taşırlar. Ancak, atomların diziliş biçimleri birbirinden farklıdır. Birbirinin yapı izomeri olan bu

polimerlerin özellikleri de farklıdır. Örneğin; poli(etilen oksit)in camsı geçiş sıcaklığı $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$, poliasetaldehitin $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken poli(vinil alkol)ün camsı geçiş sıcaklığı $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek bir değerdedir.

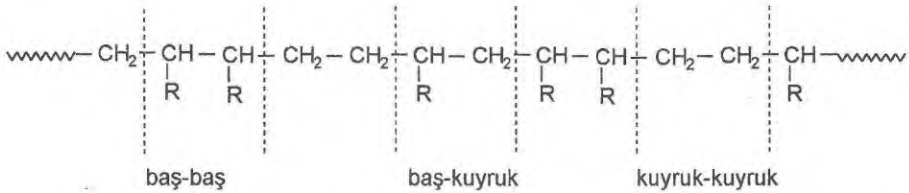
Dallanmış bir polimerde yinelenen birim içerisindeki atom sayıları, türleri ve diziliş biçimleri aynıdır, ancak dallanma nedeniyle polimer farklı özellikler kazanır. İri bir yan grup olarak düşünülen dallanma, polimerin kristallenme yeteneğini etkiler. Doğrusal zincirlerden oluşan yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE veya HDPE) kristalitesi, dallanmış zincirlerden oluşan polietilene (alçak yoğunluklu polietilen, AYPE veya LDPE) göre yüksektir. Dallanma eğiliminin polimerizasyon türüne göre,

serbest radikalik > anyonik > katyonik

şeklinde değiştiği deneysel olarak gözlenmiştir.

Yönlendirme izomerliği

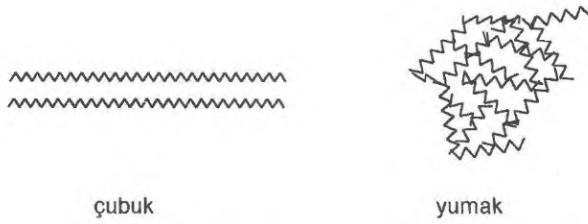
Aktif merkezlere $\text{CH}_2=\text{CHR}$ türü bir vinil monomerinin katılma biçimi Bölüm 4.1 de değinildiği gibi farklı düzenlenmelere yol açar. Yönlendirme olarak bilinen bu düzenlenme ile baş-baş, baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk yapıları ortaya çıkar.



Çoğu polimerlerde baş-kuyruk katılmasının etkin olduğu bilinmektedir. Ancak, %25-32 kuyruk-kuyruk katılması gözlenen poli(vinil florür) ve %4-6 kuyruk-kuyruk katılması gözlenen poli(viniliden florür) de karşılaşıldığı gibi farklılıklar olabilir.

Konfigürasyon izomerliği

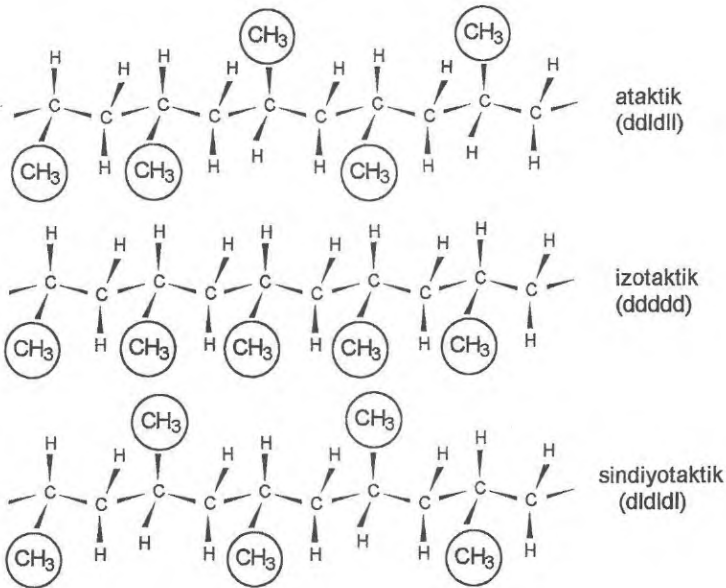
Konformasyon bağ kırılması olmadan, tek bağlar etrafında dönmeye bağlı gözlenen molekül biçimlerini kapsar. Bir polimer zinciri için Şekil 6.1 de verildiği gibi çubuk ve yumak olarak adlandırılabilir iki uç konformasyon söz konusudur. Bir polimer örneği içerisinde Şekil 6.1 de verilen iki uç konformasyona sahip moleküller teorik olarak bulunabilse de, genelde polimer molekülleri iki tür arasında konformasyonlara sahiptirler. Konformasyon izomerleri kolayca bağ etrafındaki dönmelerle bir diğer izomer biçimine geçerler.



Şekil 6.1 Polimerlerde gözlenen iki uç konformasyonun şematik gösterimi

Polimerlerde konfigürasyon ise, bir vinil monomerinin ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) polimerizasyonu ile elde edilen polimer zinciri üzerindeki R atomlarının diziliş biçimleri ile belirlenir. Yan R gruplarının zincir alt ya da üstünde yer almasına bağlı olarak d- ve l- konfigürasyonlarından söz edilir. Zincir boyunca gözlenen d- ve l- konfigürasyonlarının düzeni **taktisite** olarak tanımlanır ve polimerlerde üç ayrı taktisite gözlenir. Bunlar; R grubunu bulunduran karbon atomlarının aynı konfigürasyona sahip olduğu **izotaktik yapı**, ters konfigürasyonda sıralanmasıyla oluşan **sindiyotaktik yapı** ve gelişigüzel konfigürasyonda sıralandığı **ataktik yapıdır**.

Polipropilen için izotaktik yapı, sindiyotaktik yapı ve ataktik yapılar Şekil 6.2 de gösterilmiştir.



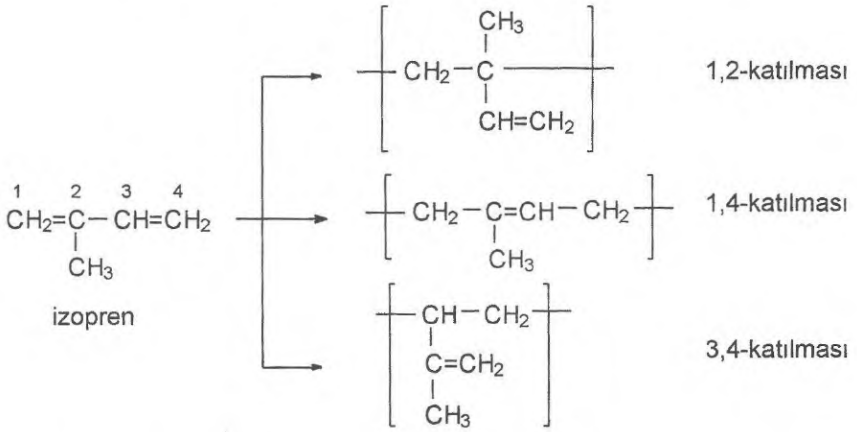
Şekil 6.2 Polipropilen için ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik yapılar

Polimer taktisitesi, polimer özelliklerini etkiler. Örneğin; poli(metil metakrilat)ın ataktik, sindiyotaktik ve izotaktik yapılarının camı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 105 °C, 115 °C ve 150 °C dir. Ayrıca sindiyotaktik ve izotaktik yapılar kristallenmeye yatkındır.

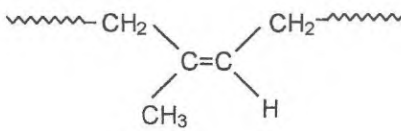
Geometrik izomerlik

Geometrik izomerlikle konjuge dienlerin polimerlerinde karşılaşılır. İzopren gibi bir monomerin polimerizasyonu farklı yerlerden ilerleyebilir.

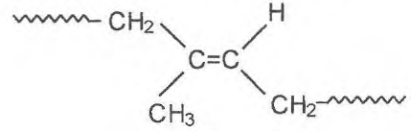
Katılmanın 1,2- ya da 3,4- numaralı karbonlar üzerinden ilerlemesiyle elde edilen polimerlerde ana zincir üzerinde çift-bağ bulunmaz. Bu polimerlerde yalnızca sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik yapılar beklenir.



Buna karşın 1,4-katılmasıyla elde edilen polimerde, ana zincir üzerinde bulunan çift bağlar nedeniyle aşağıda verilen cis- ve trans-geometrik izomerlikleri oluşur.

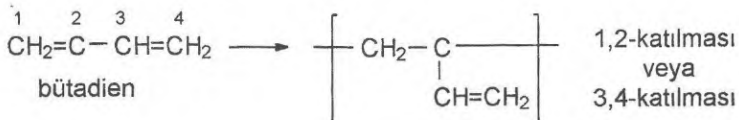


cis-1,4-poliizopren



trans-1,4-poliizopren

Bütadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) gibi simetrik bir monomerden elde edilen bir polimerde ise 1,2- ve 3,4- katılmaları ayırt edilemez.



6.2 ZİEGLER-NATTA KATALİZÖRLERİ

Ziegler-Natta katalizörleri bilinmezden önce üretilen polietilen yüksek orandaki dallanma nedeniyle yoğunluğu düşük bir polimerdi. Düşük-yoğunluklu polietilen yüksek basınç altında polimerleştirildiği için yüksek basınç polimeri olarak da adlandırılır. Karl Ziegler ilk kez 1950 lerde, trietil aliminyum ve titanyumtetraklorür katalizliğinde etileni düşük basınçlarda polimerleştirerek, doğrusal zincirlerden oluşan (dallanma oranı düşük) yüksek yoğunluklu polietileni sentezledi. Aynı yıllarda Giulio Natta benzer koordinasyon katalizörlerini kullanarak yüksek kristalitede polipropilen sentezlemeyi başardı.

Ziegler-Natta katalizörleri, perodik sistemde IA. ve IIIA grubu metallerin organometalik bileşikleriyle IVB ve VIII B grubu geçiş metallerinin bileşiklerinin birlikte kullanıldığı katalizörlerdir. Çizelge 6.1 de Ziegler-Natta katalizörlerine örnekler verilmiştir.

Genelde, geçiş metali bileşiği katalizör ($TiCl_4$, VCl_4 , gibi), organometalik bileşik (dietil aliminyum klorür gibi) ise kokatalizör olarak tanımlanır. Koordinasyon katalizörleri iki temel görevi aynı anda yerine getirirler. Polimerizasyonu başlatmaları yanın da, üstün koordinasyon yetenekleri sayesinde monomer birimlerinin polimer zincirlerine hep aynı düzende katılmalarını sağlarlar.

Çizelge 6.2 de ise bazı stereospesifik polimerizasyon sistemlerinde kullanılan Ziegler-Natta katalizörleri görülmektedir.

Çizelge 6.1 Ziegler-Natta katalizörlerine örnekler

Geçiş metali bileşiği (katalizör)	Organometalik bileşik (kokatalizör)
$TiCl_4$	$(C_2H_5)_3Al$
$TiCl_3$	$(C_2H_5)_2AlCl$
$TiBr_3$	$(C_2H_5)AlCl_2$
VCl_4	$(i-C_4H_9)_3Al$
VCl_3	$(C_2H_5)_2Be$
$VOCl_3$	$(C_2H_5)_2Mg$
$MoCl_5$	$(C_2H_5)_3Al$
$MoCl_4$	C_4H_9Li
$(C_2H_5)_2TiCl_2$	$(C_2H_5)_2Zn$
$(CH_3COCHCOCH_3)_3V$	$(C_2H_5)_4Pb$
$CrCl_3$	$(\emptyset_2N)_3Al$
$ZrCl_4$	$\emptyset MgBr$
$MnCl_2$	$(C_2H_5)_4AlLi$
$CuCl$	
WCl_6	
NiO	

Çizelge 6.2 Bazı stereospesifik polimerler ve polimerizasyon koşulları

Monomer	Polimerizasyon koşulları	Polimer yapısı
1-büten	TiCl ₃ , (C ₂ H ₅) ₂ Zn, heptan içerisinde, 50 °C de	izotaktik
izobütül vinil eter	BF ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O, propan içerisinde, -70 °C ve -80 °C arası	izotaktik
metil akrilat	PhMgBr veya n-C ₄ H ₉ Li toluen içerisinde, -20 °C de	izotaktik
metil metakrilat	n-C ₄ H ₉ Li toluen içerisinde, -70 °C de	izotaktik
metil metakrilat	(C ₂ H ₅)AlNPh, toluen içerisinde, -78 °C de	sindiyotaktik
propilen	TiCl ₃ , (C ₂ H ₅) ₃ Al, heptan içerisinde, 50 °C de	izotaktik
propilen	VCl ₄ , Al(i-C ₄ H ₉) ₂ Cl, toluen içerisinde anisol, -78 °C de	sindiyotaktik

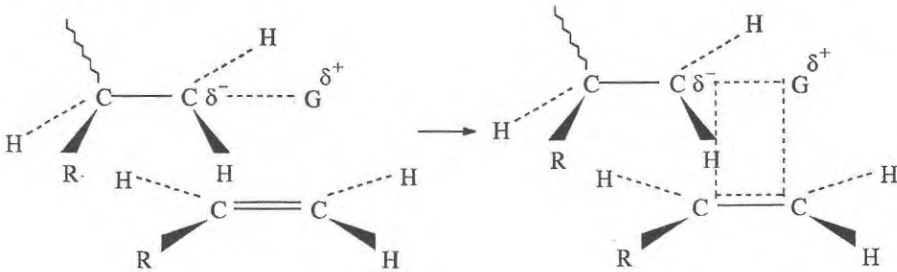
Trans-1,4-poliizopren, titanyum-vanadyum katalizörleri ve bir alkil aliminyum kokatalizörü yanında elde edilir. Benzer şekilde 1,3-bütadien krom hekzasiyanobenzen, Cr(C₆H₅(CN)₆), katalizörü ile polimerizasyonu stereospesifik polimerler verir. Kokatalizör/katalizör oranı 2/1 ise sindiyotaktik, 10/1 ise izotaktik ürün elde edilir.

6.3 KOORDİNASYON POLİMERİZASYONU MEKANİZMASI

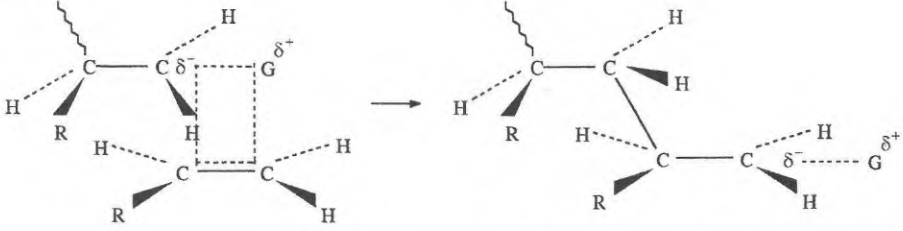
Ziegler-Natta polimerizasyonu için tüm monomer ve katalizör sistemlerine uygun genel bir mekanizma vermek pek olası değildir. Kullanılan katalizör ve monomer türüne göre mekanizmada değişiklikler gözlenir.

İzotaktik polimer oluşumu için koordinasyon polimerizasyonun ilerleyişi en basit biçimiyle aşağıdaki gibidir.

Monomer molekülü önce katalizör yardımıyla (G) belli bir yönelme ve düzen içerisinde, katalizör ve büyümekte olan zincirin ucundaki atom arasına yerleşir.

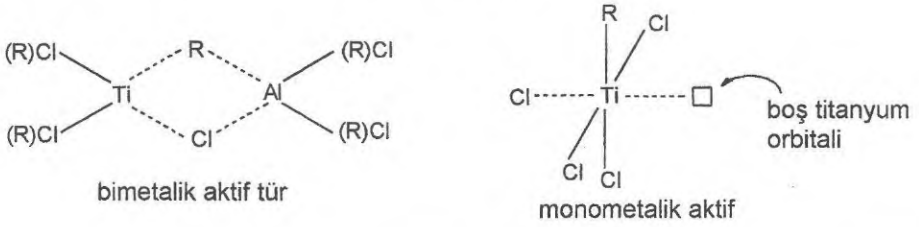


Daha sonra katalizör ve zincir arasındaki koordinasyon bağı kırılırken, aynı anda monomer birimi ve zincir ucu arasında yeni bir bağ oluşur.



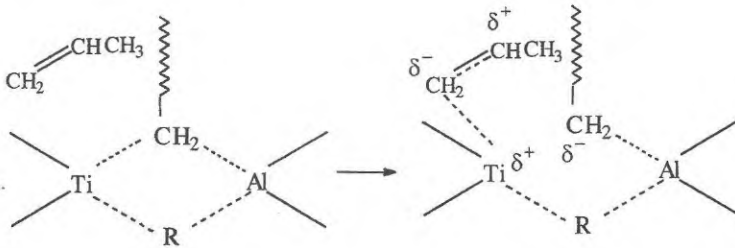
Bu şekilde katalizör bir kalıp görevi yaparak yeni monomer birimlerinin izotaktik düzenlenme içerisinde zincire katılmalarını sağlar.

Yukarıda verilen polimerizasyonun ilerleyişine ilişkin iki tür mekanizma öne sürülmüştür. Ziegler-Natta katalizörlerinin aktif türleri aşağıda verildiği gibi bir ya da iki metal atomu içerebilirler. Buna bağlı olarak da monomerin katalizörle koordinasyonu (π kompleksi) monometalik veya bimetalik mekanizma üzerinden yürüyebilir.

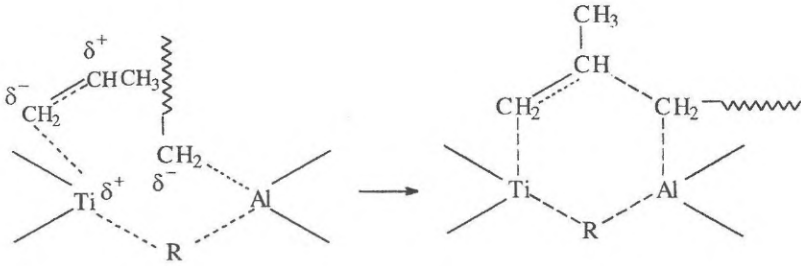


Bimetalik mekanizma yukarıda verilen genel mekanizmaya benzer. Yukarıda verilen genel mekanizmada katalizör parçası açık olarak değil, G simgesi ile kısaltılarak gösterilmiştir. Bimetalik mekanizmanın açık şekli aşağıdaki gibi verilebilir.

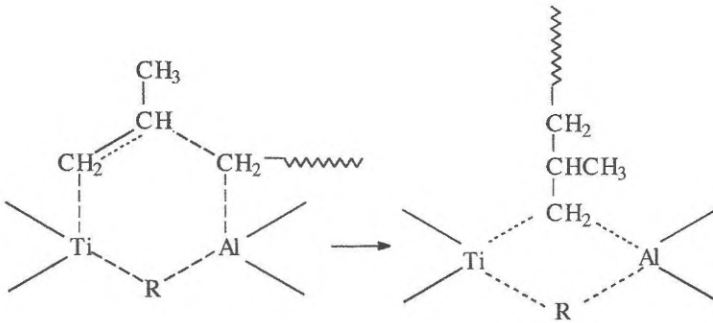
Monomer katalizörle koordinasyon yaptıktan sonra,



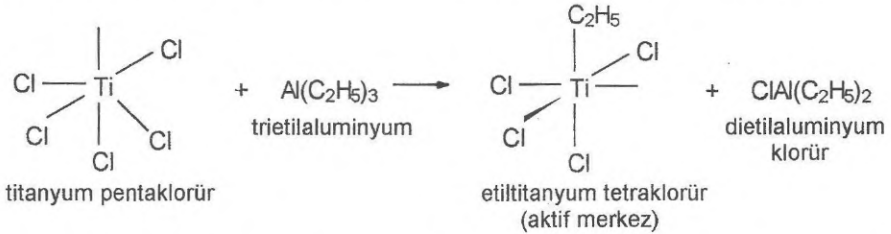
titanyum-karbon bağına girer.



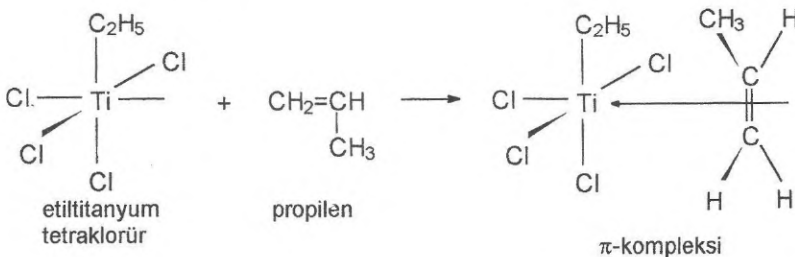
Monomerin zincire stereospesifik yerleşimiyle polimerizasyon ilerler.



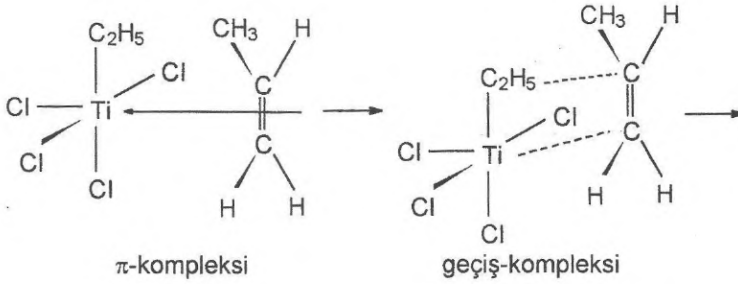
Daha yaygın kabul gören monometalik mekanizmada ise trietil aliminyum, katalizör (tityum pentaklorür) yüzeyinde tepkimeye girerek polimerizasyon için gerekli aktif merkezi verir (etil tityum tetraklorür).



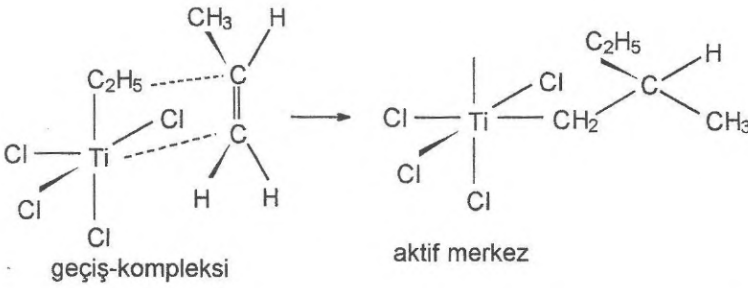
Daha sonra, örneğin propilen gibi bir monomer, tityumun boş d orbitali üzerinden π -kompleksi verir.



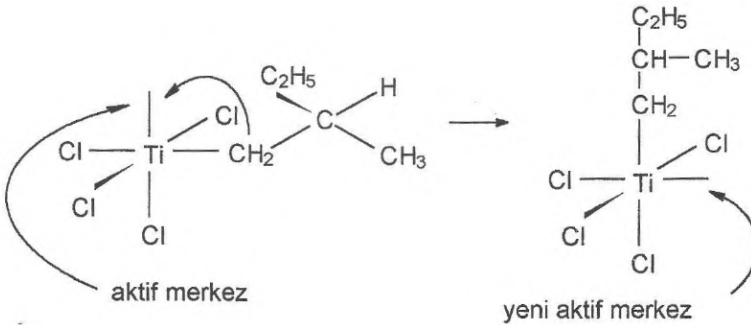
Monomer, etiltitanyum tetraklorür ile verdiği geçiş-kompleks üzerinden yapıya girer.



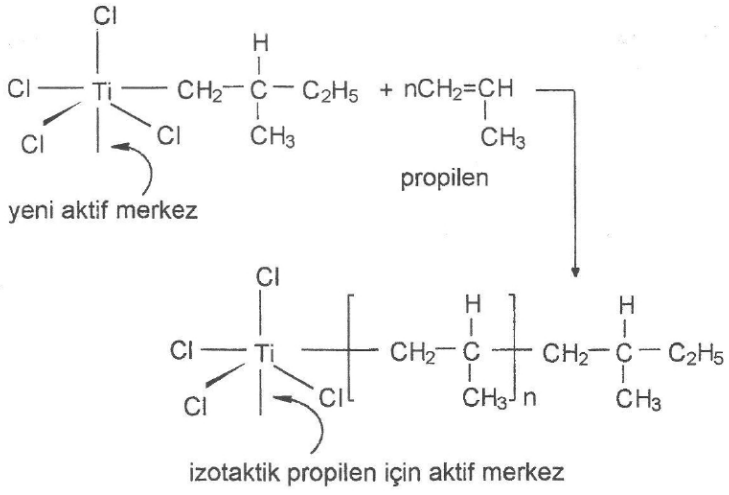
Geçiş-kompleksi yeni bir düzenlenmeye giderek titanyum-karbon bağı ve yeni aktif merkez oluşur.



Yeni bir düzenlenmeyle aktif merkez korunurken etil grubu, propilen grubunun sonuna gelir.



Polimerizasyonun büyüme basamağı, yukarıda verilen başlama tepkimesine benzer biçimde ilerler ve izotaktik yerleşim aşağıdaki tepkimeye uygun olarak korunur.



7. KOPOLİMERİZASYON

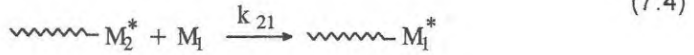
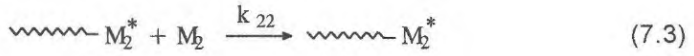
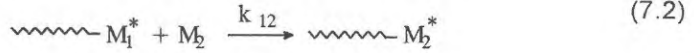
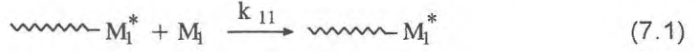
İki ayrı maddenin karışımından yapılan ürünler bazen kendini oluşturan maddelerden yapılan ürünlere göre daha iyi özellikler taşıyabilirler. Örneğin; bazı metal alaşımları, alaşımı oluşturan saf metallere göre üstün mekaniksel özelliklere sahiptirler. Ancak metallerde başarıyla uygulanan bu yöntem polimerler de iyi sonuç vermez. İki veya daha fazla farklı homopolimerin fiziksel karışımıyla, özellikleri gelişmiş bir polimer elde etmek her zaman olası değildir. Buna karşın bir polimer zinciri boyunca farklı monomer birimlerinin birlikte yer alması, polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir. Bir ana polimer zinciri üzerinde farklı birimlerin yer alması kopolimerizasyon tepkimeleriyle sağlanır.

Bölüm 1.4 de değinildiği gibi farklı monomer birimlerinin zincir içerisindeki diziliş biçimleri rastgele, ardarda, blok ve aşırı kopolimer yapılarına yol açar. Genelde aşırı ve blok kopolimerler kendilerini oluşturan homopolimerin özelliklerini birlikte taşırlar. Rastgele ve ardarda kopolimerler ise homopolimerlerinin özellikleri arasında bir davranış gösterirler. Çoğu sentetik ve doğal polimer homopolimer yapısındadır. Kopolimer yapısındaki doğal polimerler arasında proteinler ve nükleik asitler sayılabilir. Akrlonitril-bütadien-stiren (ABS) ve stiren-bütadien kauçuğu (SBR) sentetik kopolimerlere örneklerdir.

Monomerlerin birlikte polimerizasyonu her zaman kopolimer vermez. Uygun monomerlerin polimerizasyonu kopolimer oluşumuna yol açar ve kopolimer içerisindeki monomer birimlerinin oranı da farklılıklar gösterir. Örneğin; stiren ve vinil asetatın kopolimeri yalnızca %1-2 dolayında vinil asetat birimleri içerir. Homopolimerizasyonları zor olan maleik anhidrit ve stilben ise kolayca kopolimer verirler.

7.1 KOPOLİMERİZASYON KİNETİĞİ

Bir polimerizasyon ortamında M_1 ve M_2 gibi iki farklı monomer bulunursa, dört farklı büyüme tepkimesinin ilerlemesi beklenir.



Tepkime hız sabitleri k_{11} ve k_{22} , monomerlerin kendi türlerini kattığı; k_{12} ve k_{21} ise diğer türü kattığı tepkimelerin hız sabitleridir. Deneysel olarak bu hız sabitlerinin zincir uzunluğundan bağımsız olduğu gözlenmiştir.

Yukarıdaki tepkimelerden yararlanarak kopolimerizasyonun başlangıç anı için monomer harcanma hızları

$$M_1 \text{ monomerinin harcanma hızı} = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (7.5)$$

$$M_2 \text{ monomerinin harcanma hızı} = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (7.6)$$

olur. İki hızın oranlanmasıyla,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{k_{11}[M_1^*] + k_{21}[M_2^*]}{k_{12}[M_1^*] + k_{22}[M_2^*]} \right) \quad (7.7)$$

monomer birimlerinin harcanma oranını, $d[M_1]/d[M_2]$, veren bağıntı elde edilir. Harcanan monomerler kopolimer yapısında yer alacağı için bu oran aynı zamanda kopolimerin bileşimini gösterir.

Bağıntı 7.7 deki $[M_1^*]$ ve $[M_2^*]$ derişimlerini yok etmek için kararlı-hal ilkesinden yararlanır. Her iki aktif tür derişiminin kopolimerizasyon tepkimesi süresince sabit kaldığı varsayılırsa, $[M_1^*]$ ve $[M_2^*]$ derişimlerinde değışmeye neden olan 7.2 ve 7.4 tepkimelerinin hızları eşitlenerek,

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (7.8)$$

elde edilen bağıntıdan $[M_1^*]$ değeri çekilirse (veya $[M_2^*]$),

$$[M_1^*] = \frac{k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_2]} \quad (7.9)$$

ilişkisi elde edilir. Bulunan $[M_1^*]$ değeri 7.7 bağıntısında yerine konur,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{k_{11} \frac{k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2^*]}{k_{12} \frac{k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_2]} + k_{22} [M_2^*]} \right) \quad (7.10)$$

ve gerekli düzenleme yapılırsa,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{k_{11} \frac{k_{21} [M_1]}{k_{12}} + k_{21} [M_2]}{k_{21} [M_1] + k_{22} [M_2]} \right) \quad (7.11)$$

bağıntısına geçilir. Bağıntının sağ tarafının pay ve paydası k_{21} ile bölünerek,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1] + [M_2]}{[M_1] + \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2]} \right) \quad (7.12)$$

bağıntısına geçilir.

Bağıntıda yer alan k_{11}/k_{12} oranı r_1 ile gösterilir ve r_1 , M_1^* aktif merkezinin M_2 monomerini katma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Benzer şekilde k_{22}/k_{21} oranı M_2^* aktif merkezinin M_1 monomeri katma yeteneğinin bir ölçüsüdür ve r_2 ile gösterilir. **Monomer reaktivite oranları** olarak bilinen r_1 ve r_2 , 7.12. bağıntısında kullanılırsa,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right) \quad (7.13)$$

şeklinde **kopolimer eşitliği** olarak bilinen bağıntı elde edilir.

Kopolimer eşitliğindeki $d[M_1]/d[M_2]$ oranı yukarıda da değinildiği gibi oluşan kopolimerin bileşimini verir. Sağ taraftaki derişimler ise monomerlerin, kopolimer eşitliğinin hesaplamalarda kullanıldığı andaki

derişimlerini gösterir. Bu nedenle kopolimer eşitliği, oluşacak kopolimer bileşimini kestirme açısından yararlıdır. Ancak polimerizasyonun hemen başlangıcında, monomer başlangıç derişimleriyle yapılan hesaplamalar kopolimer bileşimi açısından iyi sonuçlar verse de, monomer reaktivite oranlarının değerlerine bağlı olarak polimerizasyonun ileri adımlarında monomer derişimleri farklılıklar göstereceği için kopolimer bileşimi de değişir.

Akrilonitril ve bütadien kopolimerizasyonunda reaktivite oranları sırasıyla 2.0 ve 0.1 dir. Bu reaktivite oranlarına göre akrilonitrilden oluşan zincir ucundaki bir aktif merkezin, kendi türünde monomer katma isteği bütadien katma isteğinin iki katı olacaktır. Bütadien ise tersine akrilonitril katma isteğindedir. Bu nedenle akrilonitril, bütadiene göre başlangıçta daha hızlı harcanır ve oluşan polimer zincirleri daha fazla sayıda akrilonitril birimleri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe akrilonitril derişimi azalır ve ortam bütadien açısından zenginleşir. Dışarıdan akrilonitril katılmaz ise daha sonraları oluşan polimer içerisinde bütadien oranı başlangıç anlarında elde edilen polimere göre daha yüksek değer alır.

7.2 REAKTİVİTE ORANLARI VE KOPOLİMER BİLEŞİMİ

Çizelge 7.1 de bazı monomerlerin serbest radikalik zincir polimerizasyonunda gözlenen reaktivite oranları (r_1 ve r_2) görülmektedir.

Çizelge 7.1 Bazı monomerlerin serbest radikalik zincir polimerizasyonunda gözlenen reaktivite oranları

M_1	M_2	r_1	r_2
akrilonitril	akrilamit	0.87	1.37
	bütadien	2.0	0.1
	metil akrilat	0.84	0.83
	stiren	0.01	0.004
	vinil asetat	6.0	0.07
stiren	p-florostiren	1.5	0.7
	vinil asetat	55	0.01
	2-vinil pridin	0.55	1.14
metil metakrilat	vinil asetat	22.2	0.07
	vinil klorür	10	0.1
vinil klorür	vinil asetat	1.35	0.65
	viniliden klörür	0.5	0.001

Monomer reaktivite oranlarının değerlerine bağlı olarak kopolimer bileşiminde aşağıda verilen bazı özel durumlar gözlenir.

$$i) r_1 \approx r_2 \approx 1$$

Her iki monomer reaktivite oranının yaklaşık 1'e eşit olması, $k_{11} \approx k_{12}$ ve $k_{22} \approx k_{21}$ anlamına gelir. Aktif merkezler (M_1^* ve M_2^*) monomer katma açısından seçici değildirler. **İdeal kopolimerizasyon** olarak bilinen bu özel durumda, polimer zincirlerine M_1 ve M_2 monomerleri gelişigüzel katılarak bir rastgele kopolimer verirler. Kopolimer eşitliğinde $r_1=1$ ve $r_2=1$ değerleri kullanılırsa,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (7.14)$$

bağıntısı elde edilir. Kopolimer bileşimi, monomer derişim oranına bağlı olur ve eşit mol sayısında monomer kullanıldığında,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad (7.15)$$

olacağından, kopolimer içerisinde de monomerler aynı oranda yer alır.

$$ii) r_1=0 \text{ ve } r_2=0$$

Bu durumda $k_{11}=0$ ve $k_{22}=0$ dır. Monomerler homopolimer vermezler ve kopolimer oluşturma eğilimindedirler. Aktif merkezlerin diğer tür monomeri katma isteği nedeniyle zincirlere M_1 ve M_2 monomerleri ardışık dizilirler ve ardarda kopolimer verirler.

Kopolimer eşitliğinin $r_1=0$ ve $r_2=0$ değerleri için yeniden yazılmasıyla elde edilen,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad (7.16)$$

şeklinde bir bağıntı elde edilir. Bağıya göre oluşan kopolimer içerisinde heriki tür monomer aynı oranda yer alır. Maleik anhidrit ($r_1=0.002$) ve izopropenil asetat ($r_2=0.032$) bu tür bir kopolimer verir.

$$iii) r_1 \geq 1 \text{ ve } r_2 \geq 1$$

Heriki reaktivite oranının büyük olması aktif merkezlerin kendi monomerini katma eğiliminde olduğunu gösterir. Bu durumda polimerizasyonun M_1 ve M_2 monomerlerinin homopolimerlerini verecek

şekilde ilerlemesi beklenir ve kopolimer oluşmaz. Deneysel olarak böyle bir polimerizasyonla karşılaşılmamıştır.

iv) $r_1 \geq 1$ ve $r_2 \leq 1$ (veya $r_2=0$)

Kopolimer eşitliği,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad (7.17)$$

bağıntısına eşit olur. M_1^* ve M_2^* aktif merkezleri, M_1 monomerini katma eğiliminde olduğu için, polimerizasyonun hemen başlangıcından itibaren hızla M_1 monomeri harcanır ve uzun M_1 birimleri arasına serpiştirilmiş M_2 monomeri içeren zincirler oluşur. Tepkime süresince kopolimer bileşimi farklılık gösterir.

Tepkime sonlarına doğru ortam M_2 monomerince zenginleşir ve uzun M_2 birimleri arasına serpiştirilmiş M_1 monomeri içeren zincirler elde edilir.

Monomer derişimleri eşit alınarak kopolimerizasyon başlatılırsa,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 + 1 \quad (7.18)$$

eşitliğine göre kopolimer bileşimi belirlenir. r_1 değeri yeterince büyük ise oluşan kopolimer, zincirleri aralarına M_2 monomeri serpiştirilmiş uzun M_1 monomeri dizilerinden oluşur.

Yukarıdaki incelemelerden görülebileceği gibi, kopolimer bileşimi polimerizasyon ortamındaki monomerlerin derişimine ve reaktivite oranlarının değerine bağlıdır ve polimerizasyon boyunca da farklı değerler alabilir. Polimer bileşiminin sabit tutulabilmesi için ortamadaki monomer derişim oranlarının da polimerizasyon süresince sabit tutulması gerekir. Hızlı harcanan monomer sisteme beslenerek monomer derişim oranlarının belli bir değerde tutulması sağlanabilir. Monomer başlangıç derişim oranlarını y ile göstermek üzere ($y = [M_1]_0 / [M_2]_0$), bileşimi x olan ($x = d[M_1] / d[M_2]$) bir kopolimer elde edebilmek için monomer başlangıç derişim oranının ne olması gerektiği de hesaplanabilir.

Kopolimer eşitliği monomer başlangıç derişim oranlarına bağlı olarak,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} \left(\frac{r_1 [M_1]_0 + [M_2]_0}{[M_1]_0 + r_2 [M_2]_0} \right) \quad (7.19)$$

şeklinde yeniden yazılarak eşitliğin sağ tarafı $[M_2]_0$ ile bölüldükten sonra,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} \left(\frac{r_1 [M_1]_0 / [M_2]_0 + 1}{[M_1]_0 / [M_2]_0 + r_2} \right) \quad (7.20)$$

x ve y ye bağılı olarak düzenlenirse,

$$x = y \left(\frac{r_1 y + 1}{y + r_2} \right) \quad (7.21)$$

bağıntısı elde edilir. Bağıntı ikinci derece denklem haline getirilerek,

$$r_1 y^2 - (x-1)y - r_2 x = 0 \quad (7.22)$$

düzenlerek,

$$y = \frac{(x-1) + (x-1)^2 + 4r_1 r_2 x}{2r_1} \quad (7.23)$$

bağıntısına geçilir.

Bağıntıdan, x bileşimli kopolimer elde etmek için gerekli monomer başlangıç derişim oranı (y) hesaplanabilir ve tepkime süresince bu oran korunacak şekilde hızlı harcanan monomer sisteme beslenerek istenilen bileşime sahip kopolimer elde edilebilir.

Kopolimer bileşiminin hesaplanması için bir başka yaklaşım yapılabilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin başlangıç mol kesirleri (f_1 ve f_2),

$$M_1 \text{ monomerinin başlangıç mol kesri} = f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (7.24)$$

$$M_2 \text{ monomerinin başlangıç mol kesri} = f_2 = 1 - f_1 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (7.25)$$

ve M_1 ve M_2 monomerlerinin kopolimerdeki mol kesirleri (F_1 ve F_2),

$$M_1 \text{ monomerinin kopolimerdeki mol kesri} = F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (7.26)$$

$$M_2 \text{ monomerinin kopolimerdeki mol kesri} = F_2 = 1 - F_1 = \frac{d[M_2]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (7.27)$$

olmak üzere; kopolimer eşitliğinde (bağıntı 7.13), yukarıda verilen 7.24 ve 7.26 bağıntıları kullanılır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa,

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (7.28)$$

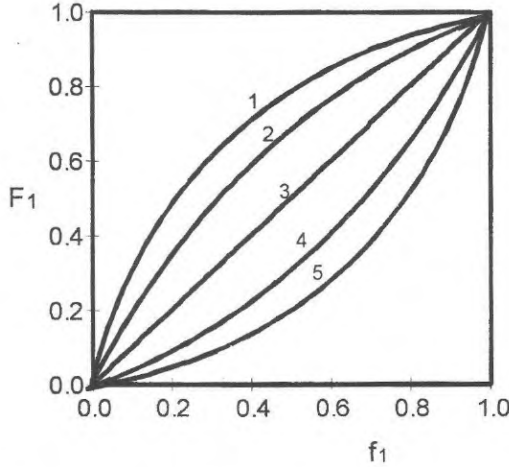
bağıntısı elde edilir.

Monomer reaktivite oranları (r_1 ve r_2) uygun kaynaklardan bulunabilir. Monomerlerin başlangıç mol kesirleri de (f_1 ve f_2) bilindiği için, bağıntı 7.28 yardımıyla F_1 değeri, yani M_1 monomerinin kopolimerdeki mol kesri hesaplanabilir,

Örneğin, reaktivite oranları çarpımı 1'e eşit olan ($r_1 \times r_2 = 1$) iki monomerin başlangıç mol kesirlerine göre elde edilen kopolimerdeki mol kesirleri hesaplanırsa bağıntı 7.28 den hesaplanır ve grafiğe alınırsa Şekil 7.1 de verilen eğrilere benzer sonuçlar elde edilir.

7.3 ALFREY-PRICE EŞİTLİĞİ

Monomer reaktivite oranları deneysel yolla belirlenir. Ancak, monomer reaktivite oranlarının kuramsal hesaplanmasına yönelik çalışmalar da yapılmıştır. Bunlar içerisinde en yaygın kabul göreni ve kullanılanı, Alfrey ve Price tarafından önerilen ve Alfrey-Price veya Q-e eşitliği olarak bilinen bağıntıdır.



Şekil 7.1 Kopulimerdeki M_1 mol kesrinin, $r_1 r_2 = 1$ hali için başlangıç M_1 monomeri mol kesrine bağlı olarak değişim eğrileri

$r_1 = 5$	$r_2 = 0.2$	(1 nolu eğri)
$r_1 = 2$	$r_2 = 0.5$	(2 nolu eğri)
$r_1 = 1$	$r_2 = 1$	(3 nolu doğru)
$r_1 = 0.5$	$r_2 = 2$	(4 nolu eğri)
$r_1 = 0.1$	$r_2 = 10$	(5 nolu eğri)

Alfrey-Price veya Q-e eşitliğinde, r_1 ve r_2 reaktivite oranları;

Q_1 ; M_1 monomerinin genel reaktifliğini,

Q_2 ; M_2 monomerinin genel reaktifliğini,

e_1 ; M_1^* radikali ve M_1 monomerinin polaritesini,

e_2 ; M_2^* radikali ve M_2 monomerinin polaritesini,

göstermek üzere;

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-[e_1(e_1 - e_2)]} \quad (7.29)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-[e_2(e_2 - e_1)]} \quad (7.30)$$

eşitlikleri ile verir.

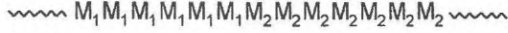
Bağıntılarda yer alan Q_1 , Q_2 , e_1 ve e_2 değerleri teorik olarak hesaplanır ve nasıl hesaplanıldığına girilmeyecektir. Bu değerler değişik kaynaklarda monomerler için çizelgeler halinde verilir.. Çizelge 7.2 de bazı monomerler için hesaplanan Q ve e değerleri görülmektedir. Kopolimer bileşimlerine yönelik bilgiler Q-e eşitliğinden yararlanarak bulunacak reaktivite oranları yardımıyla önceden elde edilebilir. Q-e eşitliğinin en önemli özelliği, daha önce sentezlenmemiş ve deneysel yolla reaktivite oranları belirlenmemiş monomerlerden elde edilecek bir kopolimerin bileşiminin önceden kestirilmesine yardımcı olmasıdır. Ancak, çoğu kuramsal yaklaşımlarda gözlemlendiği gibi, Q-e eşitliğinin sonuçları da çoğu zaman deneysel verilere uymaz.

Çizelge 7.2 Bazı monomerler için Q ve e değerleri

Monomer	e	Q
t-bütül vinil eter	-1.58	0.15
etil vinil eter	-1.17	0.032
bütadien	-1.05	2.39
stiren	-0.80	1.00
vinil asetat	-0.22	0.026
vinil klorür	0.20	0.044
viniliden klorür	0.36	0.22
metil metakrilat	0.40	0.74
metil akrilat	0.60	0.42
metil vinil keton	0.68	0.69
akrilonitril	1.20	0.60
maleik anhidrit	2.25	0.23

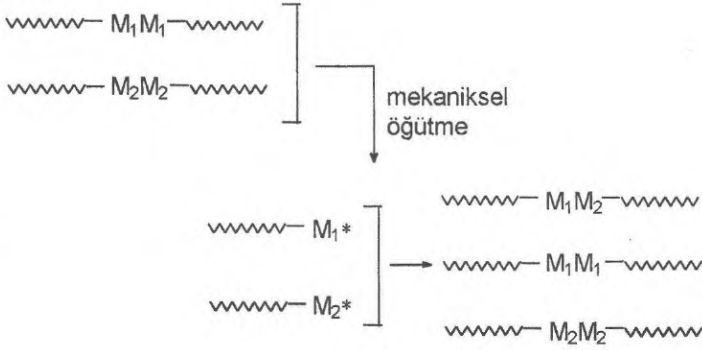
7.4 BLOK KOPOLİMERLER

Bölüm 1.4 de tanımlandığı gibi blok kopolimer zincirleri, M_1 ve M_2 gibi iki farklı monomerin uzun parçalarını içerir.

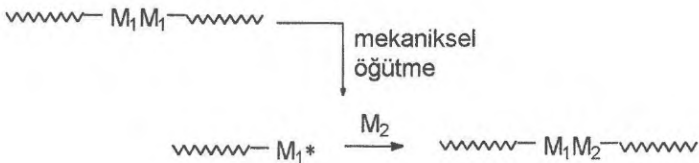


Doğal blok kopolimerlerle karşılaşmamıştır. Sentetik blok kopolimerler ise çeşitli polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanabilir. Bunlardan bazıları aşağıda ele alınmıştır

i) İki farklı polimerin birlikte mekaniksel öğütülmesi veya ultrasonik dalga etkisinde bırakılması polimer zincirlerinin kırılmalarına neden olabilir. Zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri aşağıda görüldüğü gibi yeniden birleşerek blok kopolimer verir.



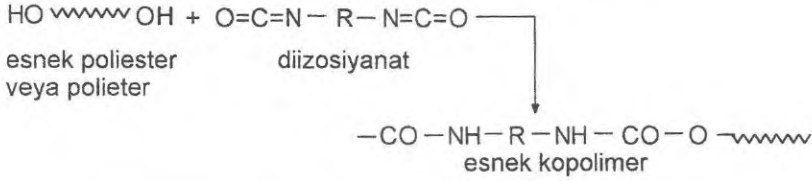
ii) Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer verebilir.



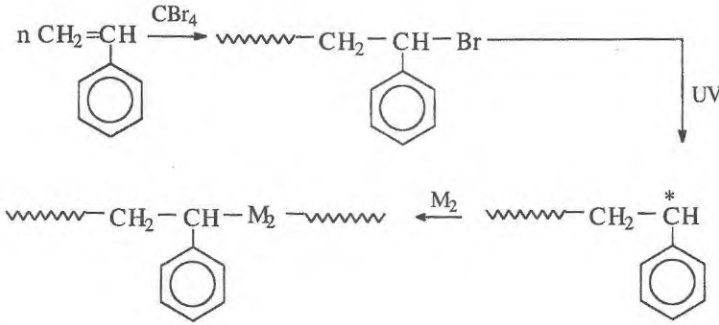
Doğal kauçuk ve poli(metil metakrilat) gibi polimerler mekaniksel öğütme yöntemiyle blok kopolimer verme eğilimine oldukça yatkındır.

iii) Kondensasyon polimerizasyonu da blok kopolimer sentezinde kullanılabilir. **Spandex** adı ile bilinen elastomerik poliüretan lifler bir diol

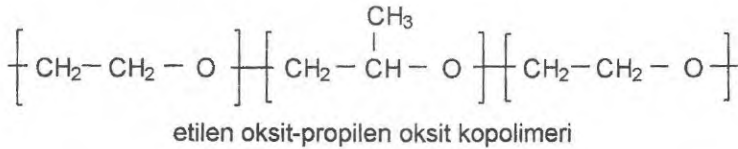
polimeri ile diizosiyanat polimerinden elde edilir. Kopolimer, en az %85 poliüretan içerir ve diol polimeri kopolimere esneklik kazandırır.



iv) Zincir sonları kolayca kırılabilen bağlara sahip katılma polimerleri de blok kopolimer sentezi için uygundur. Stirenin karbon tetrabromür gibi bir çözücü içerisindeki radikalik katılma polimerizasyonu, zincir sonları karbon-brom bağları içeren polimer verir. Bu bağların daha sonra ultraviyole ışınlarıyla bir başka tür monomer varlığında kırılmasıyla blok kopolimer elde edilir.

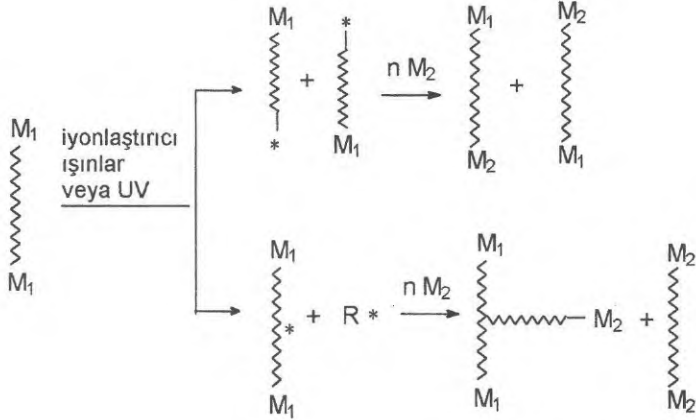


v) Bölüm 5.2.1 de değinilen canlı polimerler de blok kopolimer sentezi için kullanılabilir sistemlerdir. İlk ticari blok kopolimer olan propilen oksit-etilen oksit kopolimeri (Pluronic) etilen oksitin polikarbonyonlarının bulunduğu anyonik polimerizasyon ortamına propilen oksit katılarak sentezlenmiştir



Suda çözünebilir bir polimer olan poli(etilen oksit) ve suda çözünmeyen bir polimer olan poli(propilen oksit) tek tek yüzey-aktif madde olarak kullanılamazlar. Buna karşın, hidrofilik ve hidrofobik karakterleri birlikte taşıyan kopolimerleri çok iyi bir yüzey-aktif maddedir.

İki homopolimerin birlikte veya bir polimerin başka bir monomer varlığında iyonlaştırıcı ışınlar ya da ultraviyole ışınları ile etkileştirilmesi blok kopolimer oluşumuna neden olabilir.



Ancak kullanılan polimerlerin radyasyon etkisiyle zincir kırılması şeklinde bozunmaya uğraması gerekir. Çapraz bağ vermeye yatkın polimerler kullanılırsa aşırı kopolimer elde edilir.

7.5 AŞI KOPOLİMERLER

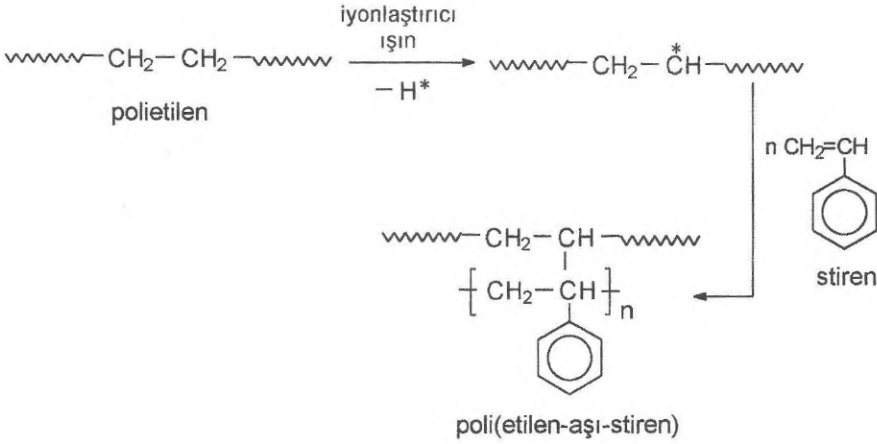
Bölüm 1.4 de belirtildiği gibi, aşırı kopolimerlerde bir homopolimerik zincir, diğer tür homopolimerik zincirle yan dal verecek şekilde birleşmiştir.



İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar. Bu nedenle aşırı kopolimer elde edilebilmesi için bir polimer zinciri üzerinde bir yerlerde aktif merkez oluşturmak ve buradan başka tür bir monomerin polimerizasyonunu sağlamak gerekir.

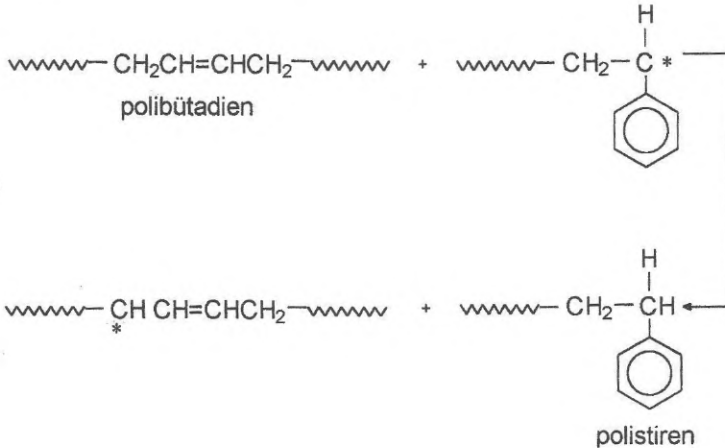
i) Örneğin; çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer başka bir monomer yanında iyonlaştırıcı ya da ultraviyole ışınlar ile etkileştirilirse aşırı kopolimer verebilir. Poli(etilen-aşırı-stiren) kopolimeri bu yöntemle elde edilebilir. Polietilen zincirleri üzerinden ışın etkisiyle hidrojen kopması sonucu oluşan

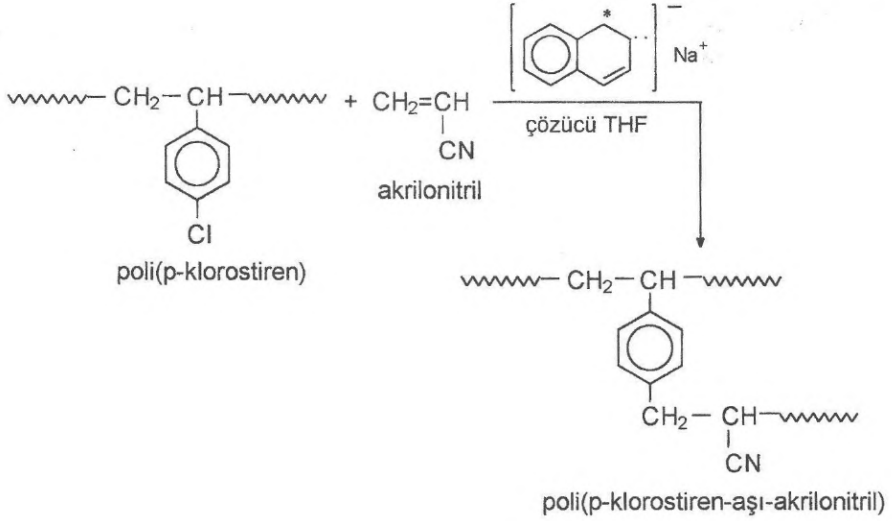
polimerik radikallere ortamda bulunan stiren moleküllerinin ardarda katılmasıyla polimerizasyon ilerler.



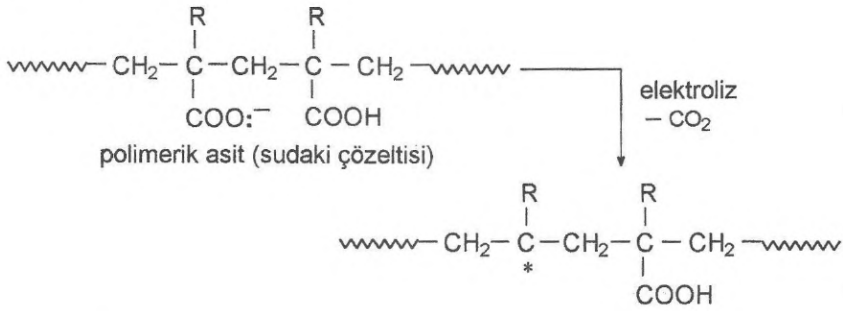
Bu yöntemde, polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılana monomerin homopolimeri de oluşur.

ii) Radikalik katılma polimerizasyonunun yürüdüğü bir ortamda diğer tür bir polimer de varsa, polimere zincir transfer tepkimeleri sonucu bu polimerin zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Polibütadienin bulunduğu bir ortamda stiren polimerizasyonu gerçekleştirilirse, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar.

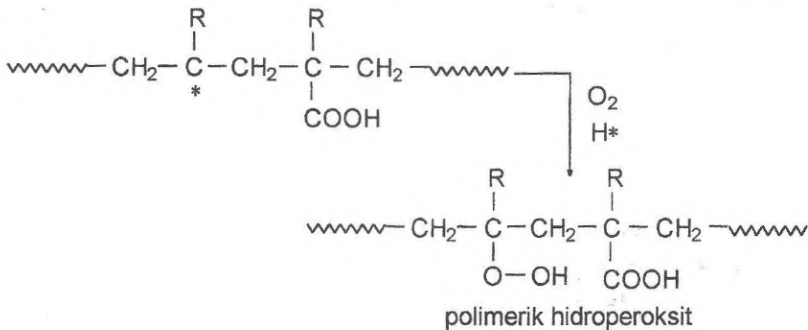




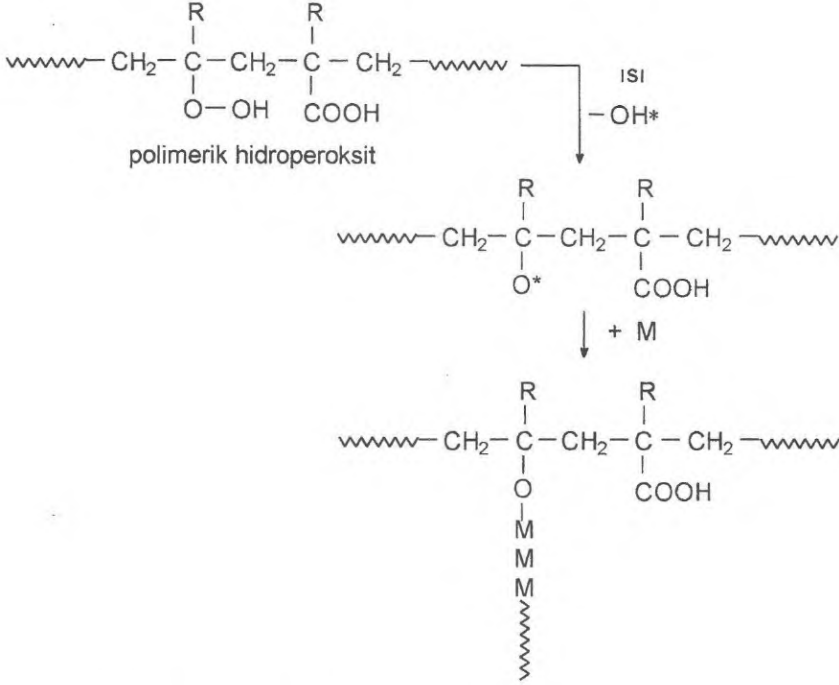
v) Elektrokimyasal yöntemlerle de aşırı kopolimer elde edilebilir. Poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit) gibi polimerik asitlerin sulu çözeltileri elektroliz edilirse (Kolbe elektrolizi), CO₂ çıkışıyla polimerik asit zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşur.



Ortamdaki O₂ ve H⁺ varlığında ileri tepkimelerle hidroperoksitler oluşur.



Hidroperoksit grupları içeren bu polimerin bir monomer (M) yanında ısıtılması sonucu aşılı kopolimer elde edilir.



Polimerlerin oksijen varlığında ışınlanması, ozonla etkileştirilmesi gibi yöntemlerle de polimer zincirleri üzerinde hidroperoksit grupları oluşturulabilir.

Aşılı kopolimerizasyon yöntemlerinin çoğunda aşılı kopolimerizasyonla birlikte aşılana monomerin homopolimerizasyonu da kaçınılmaz şekilde devam eder. Bu nedenle ürün çoğu kez, üzerine aşılama yapılan polimerin, aşılı kopolimerin ve aşılana monomerin homopolimerinin bir karışımıdır. Aşılı kopolimerin bu karışımından ayrılması için başvurulan yollardan birisi, karışımın homopolimer çözücülerıyla ekstrakte edilmesidir. Böylece geride yalnızca aşılı kopolimer kalır.

7.6 VULKANİZASYON

Vulkanizasyon, doğal ya da sentetik polimerlerin kükürtle etkileştirilerek polimerik zincirler arasında çapraz bağ oluşturulması anlamında kullanılan bir kavram olmakla birlikte, diğer yöntemlerle polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşturma yöntemlerini de içine alan genel bir kavram olarak da kullanılır. Önceki bölümlerde uygun yerlerde çapraz

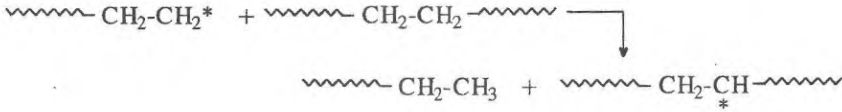
bağ oluşturma yöntemlerine değinilmiştir. Burada da diğer bazı çapraz bağ oluşturma yöntemleri ele alınacaktır.

Vulkanizasyon işlemi değişik tekniklerle gerçekleştirilebilir ve uygulanan tekniğe göre de mekanizma farklıdır.

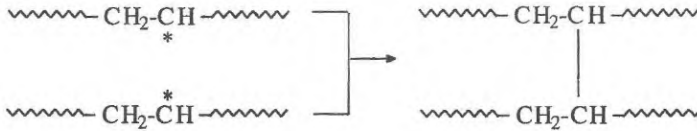
i) Bunlardan birisi fiziksel yolla çapraz bağ oluşturulmasıdır. Mekanik kuvvet altında karbon-karbon bağlarının kırılması sonucu oluşan makroradikaller,



daha sonra bir başka polimer zinciri ile transfere girerek polimer zinciri üzerinde bir yerde aktif merkez oluşturabilirler.



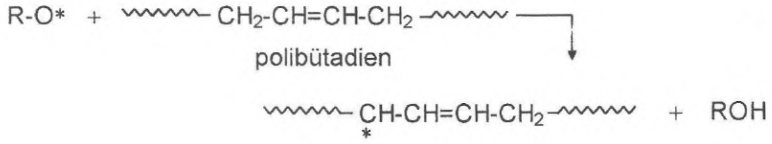
ii) Zincirleri boyunca herhangi bir yerde aktif merkez içeren polimer makroradikallerin bu aktif merkezden birleşmesi çapraz bağlı yapıya yol açar.



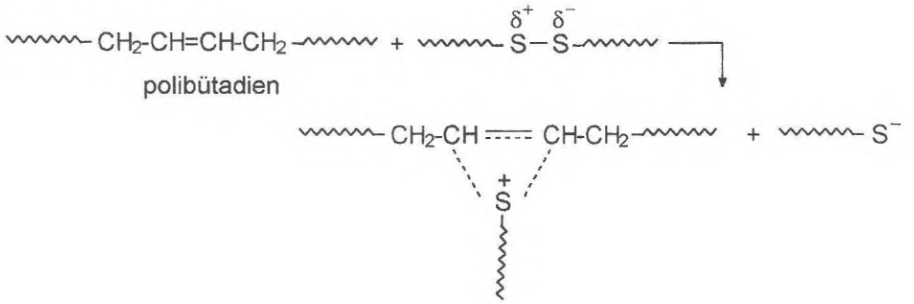
iii) Peroksitler kullanılarak yapılan çapraz bağlama işleminde, peroksitin homolitik parçalanması ile oluşan radikaller polimer zinciri üzerinden hidrojen kopararak aktif merkez oluşturur.



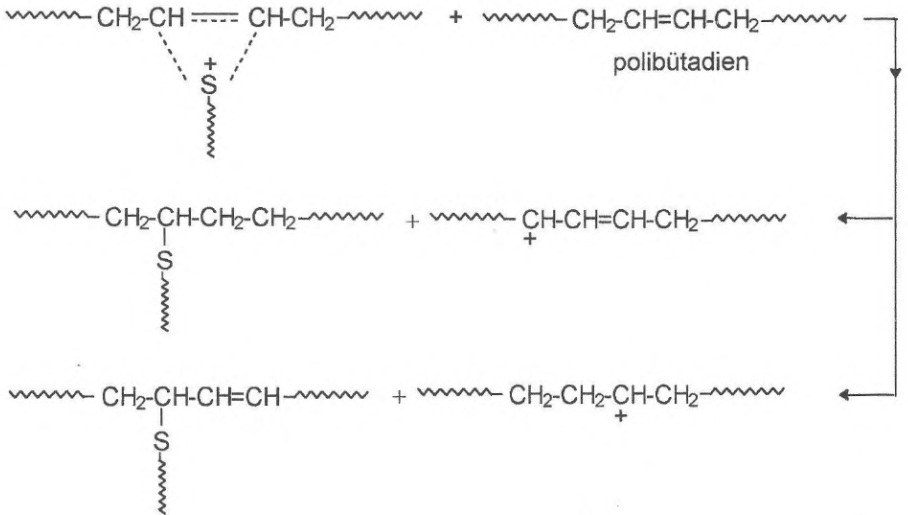
Polibütadien gibi doymamış polimerlerin kullanılması durumunda hidrojen koparılması genelde allilik pozisyondan olur.



iv) Çapraz bağ oluşturmada kullanılan en eski yöntem kükürtten yararlanmaktır (vulkanizasyon). İyonik mekanizma üzerinden ilerleyen çapraz bağlanma tepkimesinde kükürt, polibütadien gibi bir polimerin çift bağına araürün olan sülfonyum iyonu oluşturarak katılır.



Daha sonra bu ara ürün, diğer bir polibütadien zincirinden hidrür (H⁻) alarak veya ona proton (H⁺) vererek polibütadien zinciri üzerinde çapraz bağ oluşturabilecek katyonik merkezleri oluşturur.



Kauçuğun kükürtle ısıtılarak vulkanizasyonu uzun zaman alır. Değişik katalizörlerin ve 2-merkaptobenzotiyozol türevleri gibi hızlandırıcıların kullanılması ile vulkanizasyon zamanı oldukça kısaltılır.

EKLER

EK 1

Bazı polimerlerin uluslararası kısaltılmış adları

Kısaltılmış adı	Polimer
ABS	akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri
AMMA	akrilonitril-metil metakrilat kopolimeri
ANM	akrilik ester-akrilonitril kopolimeri
BR	polibütadien
BT	poli(1-büten)
CA	selüloz asetat
CAB	selüloz asetobütirat
CF	kresol-formaldehit reçinesi
CHR	poliepiklorhidrin
CL	poli(vinil klorür) lif
CPVC	klorlanmış poli(vinil klorür)
CR	polikloropren
EEA	etilen-etil akrilat kopolimeri
EP	epoksit reçinesi
EPDM	etilen-propilen-dien elastomeri
EVA	etilen-vinil asetat kopolimeri
FE	flor içeren elastomer
GEP	cam lif takviyeli elastomer
GFK	cam lif takviyeli plastik
IIR	bütül kauçuğu
MA	modakrilik lif
MF	melamin-formaldehit reçinesi
MOD	modakrilik lif
NBR	akrilonitril-bütadien elastomeri
NR	doğal kauçuk
PA	poliamit
PAC	poliakrilonitril lif
PAN	poliakrilonitril
PBMA	poli(bütül metakrilat)

PCF	poli(triflorokloroetilen) lif
PCTFE	poli(triflorokloroetilen) lif
PDAP	poli(diallil ftalat)
PDMS	poli(dimetil siloksan)
PE	polietilen
PEO	poli(etilen oksit)
PES	poliester lif
PETP	poli(etilen teraftalat)
PF	fenol-formaldehit reçinesi
PFEP	tetrafloroetilen-hekzafloropropilen
PIB	poliizobütülen
PL	polietilen
PMMA	poli(metil metakrilat)
PO	fenoksi reçinesi
POM	polioksimetilen
POR	propilen oksit-allilglisidil eter elastomeri
PP	polipropilen
PPO	poli(fenilen oksit)
PS	polistiren
PSB	stiren-bütadien kopolimeri
PST	polistiren lif
PTF	poli(tetrafloroetilen) lif
PTFE	poli(tetrafloroetilen)
PU	poliüretan lif
PUA	poliüre lif
PVA	poli(vinil eter)
PVAC	poli(vinil asetat)
PVAL	poli(vinil alkol)
PVB	poli(vinil bütiral)
PVC	poli(vinil klorür)
PVCA	vinil klorür-vinil asetat kopolimeri
PVDC	poli(viniliden klorür)
PVDF	poli(viniliden florür)
PVF	poli(vinil florür)
PVFM	poli(vinil formal)
PVM	vinil eter-vinil klorür kopolimeri
SAN	stiren-akrilonitril kopolimeri
SBR	stiren-bütadien elastomeri
SI	silikon
UF	üre-formaldehit reçinesi
UP	doymamış poliester

EK 2

Bazı polimerlerin ticari adları ve üretici firmaları

Ticari adı	Polimer	Üretici firma
Abson	akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri	Goodrich, ABD
Aceta	selüloz asetat	Bayer, Almanya
Acrilan	poliakrilonitril	Chemstrand Corp., ABD
Adipren	poliüretan	Du Pont, ABD
Alathon	etilen-vinil asetat kopolimeri	Du Pont, ABD
Algoflon	poli(tetrafloroetilen)	Montedison, İtalya
Ameripol	poliizopren	Fierston, ABD
Aralac	albumin lif	Nation Dairy Prod., ABD
Araldite	epoksi reçinesi	CIBA, İsviçre
Bakelite	fenol-formaldehit reçinesi	Bakelite Inc., ABD
Buna N	bütadien-akrilonitril kopolimeri	Hüls, Almanya
Butacite	poli(vinil bütiral)	Du Pont, ABD
Carbowax	poli(etilen glikol)	Union Carbide, ABD
Carlona Pt	polipropilen	Shell, Hollanda
C 23	etilen-propilen kopolimeri	Montecatini, İtalya
Chinon	kazein üzerine %70 akrilonitril aşı kopolimeri	Toyoba, Japonya
Cibanoid	üre-formaldehit reçinesi	CIBA, İsviçre
Collacral K	poli(vinil prolidon)	BASF, Almanya
Courlene PY	polipropilen lif	Courtaulds, İngiltere
Courtelle	poliakrilonitril	Courtaulds, İngiltere
Corvic	poli(vinil klorür)	ICI, İngiltere
Dacron	poli(etilen tereftalat) lif	Du Pont, ABD
Delrin	polioksimetilen	Du Pont, ABD
Densothene	polietilen	Metal Box, İngiltere
Dralon	poliakrilonitril	Bayer, Almanya
Duranit	bütadien-stiren kopolimeri	Hüls, Almanya
Dutral	etilen-propilen kopolimeri	Montecatini, İtalya
Dynel	vinil klorür-akrilonitril kopolimeri	Union Carbide, ABD
Edistir	polistiren	Montedison, İtalya
Elvanol	poli(vinil alkol)	Du Pont, ABD
Enjay-Butyl	izobütülen-izopren kopolimeri	Enjay, ABD
Epon	epoksi reçinesi	Shell, Hollanda
Exonol	poli(p-hidroksi benzoat)	Carborundum, ABD
Fluon	poli(tetrafloroetilen)	ICI, İngiltere

Gaflon	politetrafloroetilen	Gachot, Fransa
Glyptal	alkit reçinesi	General Electric, ABD
Grex	polietilen (düşük basınç)	W.R.Grace&Co., ABD
Grilon	naylon 6	Emser Werke, İsviçre
Hi-fax	polietilen (düşük basınç)	Hercules Powder, ABD
Hostaflon	poli(trifloromonokloroetilen)	Hoechst, Almanya
Hostalen	polietilen (düşük basınç)	Hoechst, Almanya
Hostalen PP	polipropilen	Hoechst, Almanya
Hydron	poli(hidroksi etil metakrilat)	Hydro-Dent, ABD
Igelith	poli(vinil klorür)	BASF, Almanya
Iporca	üre-formaldehit reçine	BASF, Almanya
Kel-F	poli(trifloromonokloroetilen)	M.W.Kellog, ABD
Kinel	poliimit	Rhone Poulenc, Fransa
Kodel-10	poli(etilen teraftalat)	Eastman, ABD
Kralastik	akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri	Goodrich, ABD
Kryston	poliester	Du Pont, ABD
Lanital	süt albumin lifi	Snia Viscosa, İtalya
Leacril	poliakrilonitril	ACSA, İtalya
Leguval	doymamış poliester	Bayer, Almanya
Lopac	metakrilonitril-stiren kopolimeri	Monsanto, ABD
Luparen	polipropilen	BASF, Almanya
Lustrex	polistiren	Monsanto, ABD
Luvican	poli(vinil karbozol)	BASF, Almanya
Lycra	poliüretan-polieter alstomeri	Du Pont, ABD
Makrolon	polikarbonat	Bayer, Almanya
Marlex	polietilen	Phillips, ABD
Melamin	melamin-formaldehit önpolimeri	Henkel, Almanya
Mowilith	poli(vinil asetat)	Hoechst, Almanya
Moviol	poli(vinil alkol)	Hoechst, Almanya
Neopren	polikloropren	Du Pont, Almanya
Niax	polieter	Union Carbide, ABD
Noryl	poli(fenilen oksit)	General Electric, ABD
Novodur	akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri	Bayer, Almanya
Nylon 6-T	tereftalik asit+hekzametilen diamin	Celanese, ABD
Oppanol B	poliisobütillen	BASF, Almanya
Orlon	poliakrilonitril	Du Pont, ABD
Parlon	klorianmış kauçuk	Hercules Powder, ABD
Parylen C	poli(monokloro-p-ksilen)	Union Carbide, ABD
PBI	polibenzimidazol	Celanese, ABD

Parylen N	poli(p-ksilen)	Union Carbide, ABD
Perbunan C	polikloropren	Bayer, Almanya
Periston	poli(vinil prolidon)	Bayer, Almanya
Perlenka	polikaprolaktam (naylon 6)	Bayer, Almanya
Perlon U	poliüretan	Bayer, Almanya
Plexiglas	poli(metil metakrilat)	Röhm&Haas, Almanya
Pluronic	etilen oksit-propilen oksit kopolimeri	Wyandotte Chem., ABD
Polythene	polietilen (yüksek basınç)	Du Pont, ABD
PPO	poli(2,6-dimetil fenilen oksit)	General Electric, ABD
Pro-fax	polipropilen	Hercules Powder, ABD
Propiofan	poli(vinil propiyanat)	BASF, Almanya
Rhodester	selüloz asetat	Soc.Rhone Poul., Fransa
Rhovil	poli(vinil klorür)	Soc.Rhovil, Fransa
Rilsan	naylon 11	Acquit.-Organico, Fransa
Saflex	poli(vinil asetat)	Monsanto, ABD
Silopren	polisiloksan kauçuk	Bayer, Almanya
Tedlar	poli(vinil florür)	Du Pont, ABD
Teflon	politetrafloroetilen	Du Pont, ABD
Terylene	poli(etilen teraftalat)	ICI, İngiltere
Thiokol	polisülfid kauçuğu	Thiokol, ABD
Trevira	poliester lif	Hoechst, Almanya
TPX	poli(4-metil-penten-1)	ICI, İngiltere
Tricel	selüloz triasetat	Bayer, Almanya
Trolitul	polistiren	Dynamit Nobel, Almanya
Trovidur	poli(vinil klorür)	Dynamit Nobel, Almanya
Tynex	naylon 6-6	Du Pont, ABD
Ultramide A	naylon 6-6	BASF, Almanya
Ultramide	naylon 6	BASF, Almanya
Ultrapas	melamin-formaldehit reçinesi	Dynamit Nobel, Almanya
Urylon	poli(nonametilen üre)	Toya, Japonya
Vestolen A	polietilen (düşük basınç)	Hüls, Almanya
Vestoran	vinil klorür-vinil asetat kopolimeri	Hüls, Almanya
Vinnipas	poli(vinil asetat)	Wacker, Almanya
Vinoflex	vinil klorür-vinil eter kopolimeri	BASF, Almanya
Vistanex	poliizobütülen	Standard Oil, ABD
Vulcollan	poliüretan	Bayer, Almanya
Zetafin	etilen-vinil asetat kopolimeri	Dow, ABD
Zytel 31	naylon 6-10	Du Pont, ABD
Zytel 101	naylon 6-6	Du Pont, ABD

EK 3

Bazı polimerlerin özellikleri ve önemli kullanım yerleri

Polimer	Özellik	Kullanım yerleri
fenolik reçineler	iyi ısı kararlılık, kimyasal korozyona yüksek direnç, iyi vurma direnci, düşük nem geçirgenliği, kolay işlenebilirlik	elektrik aletleri parçaları, yapıştırıcılar, levha ve plakalar, kalıplanmış malzemeler, fren astar ve balatası
amino reçineleri	iyi ısı kararlılık, kimyasallara direnç, üstün yüzey sertliği, iyi renk koruma	kalıplanmış malzemeler, yapıştırıcılar, levha ve plakalar, tekstil işlemlerinde, dekoratif malzeme, kontrplak, kağıt kaplama
poliesterler	üstün ısı kararlılık, alevlenmeye ve kimyasallara karşı üstün direnç, düşük fiyat, üstün mekaniksel ve elektriksel özellik	yapı malzemesi, levha ve plaka, hava ve deniz taşıtları parçaları, lif, dekoratif malzeme, misina, kayak malzemesi
alkit reçineleri	üstün elektriksel ve ısı özellik, iyi kimyasal direnç, geniş esneklik-sertlik aralığı	elektriksel yalıtkan, elektronik alet parçaları, boyalar, cam lifi takviyeli parçalar, cam macunu
polikarbonat	yüksek kırma indisi, üstün kimyasal ve elektriksel özellik, iyi boyutsal kararlılık, şeffaf, iyi sürünme direnci, lekelenmeye karşı direnç	metaller yerine, lens, elektrik aletleri parçaları, fotografik film, yalıtkan malzeme, döküm kalıplama, emniyet baretleri
poliamit	kolay kalıplanabilirlik, hafiflik, iyi kimyasal direnç, sertlik, iyi aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı	lif, lastik, şişe, paketlenme, misina, dikiş ipliği, çeşitli aletler, dişli
poliüretan	iyi kimyasal, fiziksel ve elektriksel özellikler; diğer reçinelerle birlikte kullanıldığında üstün ürün çeşitliliği	elastomer, roket yakıtı bileşeni, izolasyon, köpük
polieter	çoğu asit, alkali ve tuzlara karşı üstün direnç; değişik biçim, boyutta kolay işlenebilirlik	tabakalar, su saati parçaları, vana, pompa dişlileri

epoksi	üstün kimyasal direnç, iyi yapışma özelliği, üstün elektriksel özellik, iyi ısı yalıtımı, sertlik, düşük büzülme	yapıştırıcılar, ince levha ve plakalar, yer döşemesi, yüzey kaplamaları, astar
silikon	iyi ısı özellik, esneklik, üstün elektriksel özellik, inert, oksidasyona direnç,	kauçuk, su itici malzeme, levhalar, köpüklenmeyi önleyici, kapsülleme malzemesi
polietilen	üstün kimyasal direnç, zayıf mekaniksel kuvvet, dış ortamda neme karşı iyi direnç, esneklik	paketleme ve ambalaj filmi, kap ve kutular, oyuncak, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, kablolarda yalıtkan tabakalar
polipropilen	kokusuz ve şeffaf, düşük yoğunluk, iyi ısı direnç, üstün yüzey sertliği, kırılmazlık, üstün kimyasal direnç, iyi elektriksel özellik	levha ve tabakalar, lif, boru ve tüp, elektronik alet parçaları, oyuncak, mutfak eşyaları, tıbbi malzeme (sterile edilebilir), çeşitli aletler
poli(vinil klorür)	üstün fiziksel özellik, işleme kolaylığı, nisbeten düşük fiyat, diğer polimerlerle iyi uyum, üstün kimyasal direnç	boru ve tüp, yapıştırıcı, inşaat malzemesi, atık su deposu, su tesisat malzemesi, yağmurluk
polistiren	düşük fiyat, işleme kolaylığı, UV ışınlarına direnç, iyi vurma ve gerilme direnci; asit, alkali ve tuzlara karşı üstün direnç	izolasyon malzemesi, boru, köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları ve paneller, soğutma kuleleri, ince cidarlı kaplar
selülozik	yüzey parlaklığı, dış ortamda dayanıklılık, yüksek vurma direnci, düşük ısı iletkenlik, yüksek dielektrik özelliği	tekstil ve kağıt endüstrisi, manyetik band, paketleme ve ambalaj malzemesi, boru ve tüp, kalınlaştırıcı
akrilik	kristal parlaklığı, orta derecede kimyasal direnç, işleme kolaylığı, UV ışınlarına direnç, iyi vurma ve gerilme direnci; asit, alkali ve tuzlara karşı üstün direnç	dekoratif ve yapısal panel, elastomer, yapıştırıcı, lens, aydınlatma sistemleri, pencere ve gölgelik, tabela ve reklam panosu

EK 4

Bazı polimerlerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları

Polimer	Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)	Erime sıcaklığı (°C)
poli(hekzametilen adipamit) (naylon 6-6)	45	267
poli(dekametilen karboksiamit) (naylon 11)	46	198
poli(hekzametilen sebakamit) (naylon 6-10)	50	165, 226
polikaprolaktam (naylon 6)		223
poli(sikloheksan-1,4-dimetilen teraftalat)	92(cis)	318(cis), 256(trans)
poli(etilen teraftalat)	69	270
poli(4,4'-izoprilidin-difenil karbonat)	150	267
poli(etilen oksit)	-67	66
poli(fenilen sülfid)	85	288
poli(dimetil siloksan)	-123	-29
poli(bistrifloroetoksi fosfazen)	-66	242
selüloz asetat	157	306
etil selüloz	43	165
poliakrilonitril	85	317
poli(akrilik asit)	106	
poliakrilamit	165	
polibütadien	-102(1,4-cis) -48(1,4-trans)	6(1,4-cis) 148(1,4-trans)
poli(1-büten)	-45	142, 126
polikloropren	-20(1,4-cis)	70(1,4-cis)
poli(etil akrilat)	-22	
polietilen	-107(LDPE) -20(HDPE)	95(LDPE) 141(HDPE)
poliizobütillen	-70	2
poli(cis-1,4-izopren)	-67	36
poli(trans-1,4-izopren)	-68	74

poli(metil metakrilat)	105,48(izotaktik) 126(sindiyotaktik)	160(izotaktik) 200(sindiyotaktik)
poli(vinil alkol)	99	258
poli(vinil karbazol)	200	
poliüretan		148
poli(vinil florür)		200
poli(vinil klorür)	78	285
poli(viniliden klorür)	-18	210
poli(viniliden florür)	-39	171
poli(metil vinil eter)	-21(izotaktik)	150(izotaktik)
polistiren	100(ataktik ve izotaktik)	240(izotaktik)
polipropilen	26,-35(izotaktik)	183,130; 150(izotaktik)

DİZİN

A

- A-basamak reçine · 72
- A-basamak resole reçine · 25
- ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı · 33, 39
- ağ-yapı · 2
- akrilonitril-stiren kopolimeri · 15
- Alfrey-Price eşitliği(Q-e eşitliği) · 132
- alkit reçineleri · 63
- amino reçineleri · 72
 - melamin-formaldehit · 72
 - üre-formaldehit · 73
- A-novalak reçinesi · 71
- anyonik polimerizasyon · 6, 107
 - canlı polimerler · 111
 - kinetik · 110
 - polimerizasyon derecesi · 110
- anyonik zincir polimerizasyonu · 6
- Araldit · 70
- aramit · 66
- arayüzey polimerizasyonu · 51
- ardarda kopolimer · 16
- aşı kopolimer · 16, 136
- ataktik yapı · 117
- ayrı-ayrı sonlanma · 80

B

- bağıl viskozite · 42
- Bakelite · 25, 71
- basamaklı polimerizasyon · 6, 11, 49
 - ester değişimi · 53
 - jel noktası · 60
 - kinetik · 57
 - polimerizasyon büyüklüğü · 56

- Shotten-Baumann tepkimesi · 51
- tuz dehidratasyonu · 51
- üretan oluşumu · 52

- baş-baş katılması · 79, 116
- baş-kuyruk katılması · 79, 116
- başlatıcı · 7, 79
- başlatıcı etkinliği · 77
- başlatıcıya transfer · 91
- birleşerek sonlanma · 80
- blok kopolimer · 16, 134
- bulk polimerizasyon · 94

C

- camsı geçiş sıcaklığı · 19
- canlı polimerler · 111
- Carothers eşitliği · 56
- C-basamak Bakelite · 25
- C-basamak reçine · 72
- celluloid · 24
- cis-1,4-poliizopren · 113
- C-novalak reçinesine · 71
- collodion · 24

Ç

- çapraz bağ · 2, 140
 - oluşturulması · 140
- çıkış maddesi · 15
- çöktürme yöntemiyle fraksiyonlama · 31
- çözelti polimerizasyonu · 94
- çözücüye transfer · 91

D

Dacron · 5, 53
dallanma · 91
depolimerizasyon · 88
 tavan sıcaklığı · 89
doğal kauçuk · 24
doymamış poliester · 64

E

ebonit · 24
elastomer · 3, 4
emülsiyon polimerizasyonu · 95
 misel · 95
epoksi reçineleri · 70
 epoksi önpolimeri · 70
Epon · 70
eriyik polimerizasyonu · 52
ester değişimi · 53

F

fenol-formaldehit reçineleri · 71
fenolik reçineler · 71
 A-basamak · 72
 A-novalak · 71
 C-basamak · 72
 C-novalak · 71
 fenol-formaldehit · 71
 resoller · 71
fonksiyonalite · 4

G

geciktirici · 92
geometrik izomerlik · 115, 118
 cis- · 118
 trans- · 118

H

halka açılması polimerizasyonu · 55, 65
halka oluşumu · 55
heterojen polimerizasyon · 94
 emülsiyon polimerizasyonu · 95
 süspansiyon polimerizasyonu · 94
heterojenlik indeksi · 47
Hevea braziliense · 24

homojen polimerizasyon · 94
 bulk polimerizasyon · 94
 çözelti polimerizasyonu · 94
 yığın polimerizasyonu · 94
homopolimer · 15

I

ideal kopolimerizasyon · 129
indirgenmiş viskozite · 42
inherent viskozite · 43
inhibitör · 76, 92
intrinsik viskozite · 42

ışık saçılması yöntemi · 39
iyon çifti · 99
iyonik başlatıcı · 7
iyonik katılma polimerizasyonu · 6, 98
 anyonik polimerizasyon · 107
 katyonik polimerizasyon · 98
iyonik polimerizasyon · 6
 canlı polimerler · 111
iyonik zincir polimerizasyonu · 6
izotaktik yapı · 117

J

jel etkisi · 85
jel geçirgenlik kromotografisi · 32
jel noktası · 60

K

kararlı-hal(stasyonier hal) · 83
karbamat · 67
katalizör-kokatalizör kompleksi · 99
katılma polimerizasyonu · 6
katlanmış-zincir modeli · 3
katyonik polimerizasyon · 6, 98
 iyon çifti · 99
 katalizör-kokatalizör kompleksi · 99
 kinetik · 102
 kokatalizör · 99
 polimerizasyon derecesi · 104
katyonik zincir polimerizasyonu · 6
kauçuk · 4
Kevlar · 66
kimyasal yapı izomerliği · 115
kinetik zincir uzunluğu · 84
kokatalizör · 99, 119
Kolbe elektrolizi · 139
kolligatif özellikler · 35

kondensasyon polimeri · 11
 kondensasyon izomerizasyonu · 6, 49
 konfigürasyon izomerliği · 115, 116
 taktisite · 117
 koordinasyon polimerizasyonu · 6, 115
 bimetalik mekanizma · 121
 mekanizma · 120
 monometalik mekanizma · 121
 Ziegler-Natta katalizörleri · 119
 kopolimer · 15, 22
 ardarda · 16, 129
 aşısı · 16, 136
 bileşim · 130
 blok · 16, 134
 kopolimer bileşimi · 128
 rastgele · 16
 kopolimer bileşimi · 128
 kopolimer eşitliği · 127
 kopolimerizasyon · 125
 Alfrey-Price eşitliği(Q-e eşitliği) · 132
 ideal · 129
 kinetik · 126
 kopolimer eşitliği · 127
 reaktivite oranı · 127
 kuyruk-kuyruk katılması · 79, 116

L

Lambert-Beer yasası · 39
 limit viskozite sayısı · 42
 logaritmik viskozite sayısı · 43

M

makromolekül · 1
 Mark-Houwink eşitliği · 44
 Mark-Houwink sabitleri · 44
 Mayo eşitliği · 92
 mer · 13
 misel · 95
 monomer · 1, 13
 monomere transfer · 91

N

nylon · 23, 26, 65
 nylon 10 · 66
 nylon 11 · 66
 nylon 12 · 23, 113
 nylon 2 · 66
 nylon 4 · 113
 nylon 5 · 66

nylon 6 · 62, 65, 113
 nylon 6-10 · 51
 nylon 6-6 · 23, 65
 etoksillenmiş · 66
 metoksimetillenmiş · 65
 nylon 8 · 113
 nylon tuzu · 52
 novalac · 25

O

oligomer · 25, 29
 oligoradikal · 96
 osmotik basınç yöntemi · 35
 molekül ağırlığı ilişkisi · 35
 Ostwald viskozimetresi · 41

Ö

ölü polimer · 11
 önleyici · 76, 92
 öpolimer · 4

P

Perlon U · 67
 plastik · 3
 Pluronic · 135
 poli(3,3-bisklorometiloksibütülen) · 106
 poli(akrilik asit) · 139
 poli(α -metil stiren) · 17
 poli(bütadien-aşısı-stiren) · 137
 poli(bütülen tereftalat) · 64
 poli(etilen fenilen üretan) · 21
 poli(etilen glikol) · 63
 poli(etilen oksit) · 115, 135
 poli(etilen oksit) veya polioksiran · 62
 poli(etilen teraftalat) · 22
 poli(etilen tereftalat) · 53, 64
 poli(etilen-aşısı-stiren) · 137
 poli(fenilen oksit) · 69
 poli(heksametilen adipamit) · 11, 22, 23, 50
 poli(heksametilen sebakamit) · 51
 poli(izobütülen-ko-izopren) · 106
 poli(lauril laktam) · 21, 23
 poli(metakrilik asit) · 25, 139
 poli(metil metakrilat) · 17, 21, 80, 118
 poli(metilmetakrilat) · 134
 poli(p-benzoat) · 65
 poli(p-klorostiren) · 138
 poli(p-klorostiren-aşısı-akrilonitril) · 138

- poli(propilen oksit) · 135
 poli(propilen oksit-ko-etilen oksit) · 135
 poli(stiren-ko-bütadien) · 22
 poli(stiren-ko-metil metakrilat) · 22
 poli(vinil alkol) · 115
 poli(vinil asetat) · 16, 21
 poli(vinil florür) · 116
 poli(vinil izobütileter) · 106
 poli(vinil klorür) · 11, 138
 poli(vinil klorür-aşı-stiren) · 22, 138
 poli(vinil klorür-ko-viniliden klorür) · 22
 poli(vinil klörür) · 21
 poli(viniliden florür) · 116
 poliakrilonitril · 9, 20
 poliamit · 11, 13, 23, 38, 50
 poliamitler · 65
 poliasetal · 106
 poliasetaldehit · 115, 116
 poliasetilen · 29
 polibenzimidazol · 66
 polibenzoksazol · 66
 polibütadien · 137, 141
 poliester · 5, 17, 26, 38, 50, 62
 poliesterler · 63
 polieter · 69
 polietilen · 1, 20, 28, 119
 alçak yoğunluklu · 116
 yüksek yoğunluklu · 116
 poliformaldehit · 106
 poliimit · 68
 poliizobütilen · 101, 105
 polikarbonat · 64
 polimer · 1
 adlandırma · 20
 ağ-yapılı · 2
 amorf · 3, 19
 çapraz bağlı · 2, 140
 dallanmış · 2
 doğrusal · 2
 homopolimer · 15
 ısı geçişler · 18
 kopolimer · 15
 kristal · 3, 19
 ölü polimer · 11
 polimer molekülü · 1
 polimer zinciri · 1
 stereoregüler · 115
 terpolimer · 15
 yarı-kristal · 3, 19
 polimer stereokimyası · 115
 polimere transfer · 91
 polimerizasyon · 6
 anyonik polimerizasyon · 6, 107
 anyonik zincir polimerizasyonu · 6
 arayüzey polimerizasyonu · 51
 basamaklı polimerizasyon · 6, 11, 49
 bulk polimerizasyon · 94
 çözelti polimerizasyonu · 94
 depolimerizasyon · 88
 emülsiyon polimerizasyonu · 95
 eriyik polimerizasyonu · 52
 halka açılması polimerizasyonu · 55
 heterojen polimerizasyon · 94
 homojen polimerizasyon · 94
 iyonik katılma polimerizasyonu · 98
 iyonik polimerizasyon · 6
 iyonik zincir polimerizasyonu · 6
 katılma polimerizasyonu · 6
 katyonik polimerizasyon · 6, 98
 katyonik zincir polimerizasyonu · 6
 kondensasyon polimerizasyon · 49
 kondensasyon polimerizasyonu · 6
 koordinasyon polimerizasyonu · 6, 115
 kopolimerizasyon · 125
 polimerizasyon tepkimesi · 1
 radikalik katılma polimerizasyonu · 74
 radikalik polimerizasyon · 6
 radikalik zincir polimerizasyonu · 6
 stereospesifik polimerizasyon · 115, 119
 süspansiyon polimerizasyonu · 94
 yiğın polimerizasyonu · 94
 zincir polimerizasyonu · 6
 polimerizasyon büyüklüğü · 56
 polimerizasyon derecesi · 28, 84
 polimerlerde ısı geçişler · 18
 birinci dereceden geçiş · 20
 ikinci dereceden geçiş · 20
 polimerlerin fraksiyonlanması
 çöktürme yöntemi · 31
 jel geçirgenlik kromatografisi · 32
 polimerlerin fraksiyonlanması · 30
 polimerlerin molekül ağırlığı · 28
 ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı · 33, 39
 heterojenlik indeksi · 47
 intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı ilişkisi · 43
 ışık saçılması yöntemi · 39
 molekül ağırlığı dağılım eğrileri · 30
 osmotik basınç yöntemi · 35
 Rayleigh oranı · 40
 sayıca-ortalama molekül ağırlığı · 33, 34
 son grup analizleri · 38
 türbidite ve molekül ağırlığı ilişkisi · 39
 viskozite-ortalama molekül ağırlığı · 33, 41
 z-ortalama molekül ağırlığı · 33, 45
 polimerleşme · 6
 polimetilen · 21
 polioksimetilen · 106
 polioksiran veya poli(etilen oksit) · 62
 polipropilen · 119
 polistiren · 9, 20

polisülfon · 70
 politetrafloroetilen · 17
 poliüre · 67
 poliüretan · 21, 62, 67, 113, 134
 elastomerik · 134
 poly(12-amino laurik asit) · 21, 23

Q

Q-e eşitliği(Alfrey-Price eşitliği) · 132, 133

R

radikalik katılma polimerizasyonu · 74
 jel etkisi · 85
 kararlı-hal · 83
 kinetik · 80
 kinetik zincir uzunluğu · 84
 mekanizma · 78
 polimerizasyon derecesi · 84
 sıcaklığın etkisi · 87
 Trommsdorff-Norrish etkisi · 86
 zincir transferi · 90
 radikalik polimerizasyon · 6
 radikalik zincir polimerizasyonu · 6
 Raman spektroskopisi · 39
 rastgele kopolimer · 16
 Rayleigh oranı · 40
 reaktivite oranı · 127
 reçine · 4
 redoks başlatıcı · 75
 resoller · 71
 retarder · 93

S

saçaklı-misel modeli · 3
 sayıca-ortalama molekül ağırlığı · 33, 34
 sayısal özellikler · 35, 36
 serbest radikalik başlatıcı · 7
 Shotten-Baumann tepkimesi · 51
 sindiyotaktik yapı · 117
 son grup analizleri · 38
 Spandex · 134
 spesifik viskozite · 42
 stasyoner hal(kararlı hal) · 83
 stereoregüler polimerler · 115
 stereospesifik polimerizasyon · 115, 119
 süspansiyon polimerizasyonu · 94

T

taktisite · 117
 ataktik yapı · 117
 izotaktik yapı · 117
 sindiyotaktik yapı · 117
 tavan sıcaklığı · 89
 termoplastik · 3
 termosetting · 3, 4
 termosetting reçine · 4
 terpolimer · 15
 Terylene · 53
 trans-1,4-poliizopren · 120
 Trommsdorff-Norrish etkisi · 86
 tuz dehidratasyonu · 51
 türbitide · 39

U

Ubbelohde viskozimetresi · 41

Ü

üre-formaldehit reçineleri · 73
 üretan oluşumu · 52

V

viskozite · 41
 bağlı viskozite · 42
 indirgenmiş viskozite · 42
 inherent viskozite · 43
 intrinsik viskozite · 42
 limit viskozite sayısı · 42
 logaritmik viskozite sayısı · 43
 spesifik viskozite · 42
 viskozite sayısı · 42
 viskozite sayısı · 42
 viskozite-ortalama molekül ağırlığı · 33, 41
 K ve a sabitleri · 44
 vulkanizasyon · 140
 çapraz bağ · 140

Y

yığın polimerizasyonu · 94
 yinelenen birim · 13
 yönlenme izomerliği · 115, 116

Z

Ziegler-Natta katalizörleri · 115, 119
kokatalizör · 119
zincir polimerizasyonu · 6
zincir transfer tepkimeleri · 90
zincir transferi · 90

başlatıcıya · 91
çözücüye · 91
Mayo eşitliği · 92
monomere · 91
polimere · 91
zincir transfer tepkimeleri · 90
z-ortalama molekül ağırlığı · 33, 45