

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MONOVİNİL-DİVİNİLBENZEN SERBEST RADİKAL
KOPOLİMERİZASYONUNUN JELLEŞME ÖNCESİ VE SONRASI
KİNETİK SİMULASYONU

84282

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisi Zerrin ACIR

Anabilim Dalı : Kimya
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Sibel ZOR

TEZ YÜKSEK LİSANS
DOKÜMANI

Haziran 1999

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MONOVİNİL- DİVİNİL BENZEN SERBEST RADİKAL
KOPOLİMERİZASYONUNUN JELLEŞME ÖNCESİ VE
SONRASI KİNETİK SİMULASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisi Zerrin ACIR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: Haziran 1999

Tezin Savunulduğu Tarih: Temmuz 1999

Tez Danışmanı

Üye

Üye

Yrd.Doç.Dr.Sibel ZOR

Prof.Dr.Oğuz OKAY

Prof.Dr.Yıldırım ERBİL

(Sibel ZOR)

(Oğuz OKAY)

(Yıldırım ERBİL)

MONOVİNİL- DİVİNİL BENZEN SERBEST RADİKAL KOPOLİMERİZASYONUNUN JELLEŞME ÖNCESİ VE SONRASI KİNETİK SİMULASYONU

ZERRİN ACIR

Anahtar Kelimeler: Stiren, divinilbenzen, çaprazbağ kopolimerizasyonu, şişme oranı, jel oluşumu, şişme, kinetik teori.

Özet: Stiren-divinilbenzen monomerlerinin serbest radikal çaprazbağ kopolimerizasyonu için daha önce geliştirilmiş olan kinetik bir model uygulandı. Jel oluşumu ve jelleşme sonrası jel özelliklerine, polimerizasyon sıcaklığı, monomer karışımındaki divinilbenzenin ağırlıkça yüzdesi, toplam monomer konsantrasyonu, ve başlatıcı benzoil peroksitin molar konsantrasyonunun etkileri detaylı olarak incelendi. Ayrıca sentez şartlarına bağlı olarak oluşan jellerin şişme oranları incelendi.

Jelleşme öncesi periyot için model hesaplamaları ile deney sonuçları arasındaki uygunluğu görebilmek için Hild ve Okasha'nın stiren-divinilbenzen serbest radikal çaprazbağ kopolimerizasyonu ile gerçekleştirdikleri deney sonuçları kullanıldı. Monomere ve solvante zincir transfer reaksiyonları, halka oluşumu ve çok katlı çaprazbağlanma reaksiyonları ihmal edildi. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sonsuza gittiği sürede (7.5 saat) çaprazbağlanma reaksiyon sabiti, k_p , bulundu. Deney sonuçları ve model tahminleri jelleşme öncesi için tam bir uygunluk göstermiştir.

Runga-Kutta sayısal integrasyon analiz yöntemi kullanılarak geliştirilen bilgisayar simülasyonuna halka oluşumu, çok katlı çaprazbağlanma reaksiyonları dahil edilerek jelleşme sonrası periyot için sol ve jel özellikleri incelenmiştir. Jelleşme sonrası reaksiyonların difüzyon kontrollü olması prosesin anlaşılmasını zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, konsantrasyon ve sıcaklık gibi iki önemli değişkenin kopolimerizasyonu ne yönde etkileyeceği tam olarak tahmin edilmektedir.

Divinilbenzen yüzdesi arttıkça jelleşme daha düşük dönüşümlerde ve daha erken görülmektedir. Şişme oranı ise artan yüzde ile azalmaktadır. Başlatıcı benzoil peroksitin molar konsantrasyonunun artması dönüşüm fraksiyonunun ve jelleşme süresinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca başlatıcı konsantrasyonu arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Artan reaksiyon sıcaklığı jel oluşumunu daha erken sürelerle kaydırmaktadır. Ancak sıcaklık arttıkça dönüşüm fraksiyonunda artmaktadır. Stiren yüzdesi ile jel oluşumu daha erken başlamakta ve daha düşük dönüşümler yeterli olmaktadır. Jel molekülünün şişme oranı artan stiren yüzdesi ile azalmaktadır.

THE KINETIC SIMULATION OF MONOVINYL-DIVINYLBENZENE FREE RADICAL COPOLYMERIZATION IN THE PRE-GEL AND POST-GEL STATE

ZERRİN ACIR

Keywords: Styrene, divinylbenzene, crosslinking copolymerization, swelling ratio, gel formation, swelling, kinetic theory.

Abstract: The free radical crosslinking copolymerization of styrene/divinylbenzene monomers has been performed by adapting kinetic model which has been developed before. The effects of polymerization reaction temperature, the weight percent of divinylbenzene in total monomeric units, total monomer concentration, and initiator benzoyl peroxide concentration to network formation and post-gel features have been widely evaluated. In addition, the swelling ratios of gels have been examined for different system parameters.

Experimental data on the copolymerization of styrene with divinylbenzene obtained by Hild and Okasha were used to evaluate the applicability of the model. For the polymerization systems considered neglect cyclization reactions, multiple crosslinking reactions, and the chain transfer to solvent. The time (7.5 hours) that molecular weight average goes infinite, the crosslinking reaction constant has been determined. It is seen that the prediction of kinetic model are in good agreement with experimental results.

By using the computer simulation including Runge-Kutta numerical integration method, sol and gel properties have been evaluated as a function of cyclization, multiple crosslinking, and temperature. Post-gel period is diffusion-controlled, so it causes a difficulty in understanding the mechanism. However, the effects of concentration and temperature are estimated well.

With increasing divinylbenzene content, it accelerates gel growth in low conversion limits. However, swelling ratio decreases with an increase in divinylbenzene content. As the molar concentration of initiator benzoyl peroxide increases, conversion and gelation time increase, and swelling ratio decreases. With an increase in temperature, gel formation is estimated in early stages of polymerization with a higher conversion value. Finally, with an increase in styrene content, gel forms earlier with a lower conversion. The swelling ratio of a gel molecule decreases as the styrene content increases.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin yöneticiliğini yapan ve tezimin hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Oğuz OKAY'a, tecrübelerinden yararlandığım Yrd. Dç. Dr. Sibel ZOR' a ve yardımları geçen bütün arkadaşlarıma saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Zerrin ACIR



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM.....	3
2.1. Tanımlar ve Polimerin Yapısı.....	3
2.2. Jel Hali.....	4
2.3. Serbest Radikal Kopolimerizasyonu.....	4
2.4. Serbest Radikal Kopolimerizasyonu ile Jel Oluşumu.....	6
2.4.1 Kinetik Model.....	7
2.4.2. Reaksiyon Hız Denklemleri.....	10
2.5. Jellerin Şişme Denklemi Hesaplaması.....	47
BÖLÜM 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	48
3.1. Modellemenin Amacı.....	48
3.2. Jelleşme Öncesi Stiren-Divinilbenzen Kopolimerizasyonunun Deney Sonuçları ile Karşılaştırılması.....	49
3.3. Sentez Şartlarının Jel Oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi.....	54

3.3.1 DVB konsantrasyonunun Jel Oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi.....	54
3.3.2. Polimerizasyon Sıcaklığının Jel Oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi	61
3.3.3. Başlangıç Monomer Konsantrasyonunun Jel Oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi.....	65
3.3.4. Başlangıç Başlatıcı Konsantrasyonunun Jel Oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi.....	71
3.4. Sonuçların Karşılaştırılması.....	77
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR.....	81
EKLER.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	95



SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

$[A^*]$: Primer radikal konsantrasyonu
BPO	: Benzoil peroksit
DVM	: Divinil monomeri
DVB	: Divinilbenzen monomeri
f	: Başlatıcı etkinlik kesri
f_i	: i tipi monomer uçlu radikal mol fraksiyonu
$[I]$: Başlatıcı konsantrasyonu
k_{cycle}	: Halka oluşumuna harcanan asılı vinil fraksiyonu
k_d	: Başlatıcı parçalanma hız sabiti
k_i	: Başlama reaksiyonu hız sabiti
k_{mc}	: Birim çapraz bağ başına oluşan çok katlı çapraz bağ sayısı
k_{pij}	: i tipi radikal ile j tipi monomerin büyüme reaksiyonu hız sabiti
k_{tc}	: Birleşme yolu ile sonlanma reaksiyonu hız sabiti
k_{td}	: Orantısız sonlanma reaksiyonu hız sabiti
D	: Ölü polimer
$[M_1]$: Monovinil monomeri üzerinde olan vinil grubu konsantrasyonu
$[M_2]$: Divinil monomeri üzerinde olan vinil grubu konsantrasyonu
$[M_3]$: Asılı vinil grubu konsantrasyonu
$[M_3^j]$: Jel kesimindeki asılı vinil grubu konsantrasyonu
$[M_{3,r}]$: r zincir uzunluğundaki asılı vinil grubu konsantrasyonu
$[M_1^*]$: Uçta monovinil monomer ünitesi olan polimer radikali konsantrasyonu

$[M_2^*]$: Uçta re aksiyona girmeyen vinile sahip divinil monomer ünitesi olan polimer radikali konsantrasyonu
$[M_3^*]$: Her ikisi de reaksiyona girmiş vinillere sahip divinil monomer ünitesi olan polimer radikali konsantrasyonu
MVM	: Monovinil monomeri
MW_1	: Monovinil monomeri molekül ağırlığı
MW_2	: Divinil monomeri molekül ağırlığı
N	: Çaprazbağlar arasındaki ünite sayısı
$[P_r]$: r zincir uzunluğundaki polimer konsantrasyonu
Q_0^o	: Primer zincirde polimer moleküllerinin 0.momentini (Toplam zincir sayısı)
Q_0^{o*}	: Primer zincirde polimer radikallerinin 0.momentini
Q_0	: Dallanmış zincirde polimer moleküllerinin 0.momentini
Q_0^*	: Dallanmış zincirde polimer radikallerinin 0.momentini
Q_1^o	: Primer zincirde polimer moleküllerinin 1.momentini
Q_1	: Dallanmış zincirde polimer moleküllerinin 1.momentini (Toplam ünite sayısı)
Q_1^{o*}	: Primer zincirde polimer radikallerinin 1.momentini
Q_1^*	: Dallanmış zincirde polimer radikallerinin 1.momentini
Q_1'	: Sol kesimindeki polimer moleküllerinin toplam zincir sayısı
Q_2^o	: Primer zincirde polimer moleküllerinin 2.momentini
Q_2	: Dallanmış zincirde polimer moleküllerinin 2. momentini
Q_2^{o*}	: Primer zincirde polimer radikallerinin 2.momentini
Q_2^*	: Dallanmış zincirde polimer radikallerinin 2.momentini
$[R^*]$: Toplam radikal konsantrasyonu
$[R' ^*]$: Sol kesimindeki toplam radikal konsantrasyonu
$[R_r ^*]$: r zincir uzunluğundaki radikal konsantrasyonu
S	: Stiren

$[\mu]$: Çaprazbağ konsantrasyonu
X	: Dönüşüm
\overline{X}_n^o	: Lineer zincirde polimer moleküllerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n^{o*}	: Lineer zincirde polimer radikallerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n	: Dallanmış zincirde polimer radikallerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n^*	: Dallanmış zincirde polimer radikallerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n^{1*}	: Sol dallanmış zincirde polimer radikallerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n^{1o*}	: Sol primer zincirde polimer radikallerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n^1	: Sol dallanmış zincirde polimer moleküllerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n^{1o}	: Sol primer zincirde polimer moleküllerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_w^o	: Sol primer zincirde polimer moleküllerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_w^{o*}	: Sol primer zincirde polimer radikallerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n^1	: Sol dallanmış zincirde polimer moleküllerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_n^{1*}	: Sol primer zincirde polimer radikallerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi
\overline{X}_w^{1o}	: Lineer zincirde polimer moleküllerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi

$\overline{X_w^o}^*$: Lineer zincirde polimer radikallerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi
$\overline{X_w}$: Dallanmış zincirde polimer moleküllerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi
$\overline{X_w}^*$: Dallanmış zincirde polimer radikallerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi
$\overline{X_z}$: Z ortalama polimerizasyon derecesi
$\overline{X_z}'$: Sol kesimi z ortalama polimerizasyon derecesi
v_2	: Şişmiş polimer jelindeki kuru polimer hacim fraksiyonu
v_2^o	: Sentez sonrası jeldeki kuru polimerin hacim fraksiyonu
W_g	: Toplam jel fraksiyonu
W_g'	: Sol kesimindeki jel fraksiyonu
W_g''	: Çözünmeyen kesimdeki jel fraksiyonu
W_s	: Toplam sol fraksiyonu
Y_0^o	: Lineer primer radikallerin 0. momenti
Y_0	: Dallanmış polimer radikallerinin 0. momenti
Y_1^o	: Lineer primer radikallerin 1. momenti
Y_1	: Dallanmış polimer radikallerinin 1. momenti
Y_2^o	: Lineer primer radikallerin 2. momenti
Y_2	: Dallanmış polimer radikallerinin 2. momenti
ε	: Primer zincirdeki ağırlıkça ortalama başına düşen çapraz bağlı ünite sayısı
ε'	: Sol kesimindeki primer zincir polimer moleküllerinin ağırlıkça ortalama başına düşen çapraz bağlı ünite sayısı
ρ_1	: Monovinil monomer yoğunluğu
ρ_2	: Divinil monomer yoğunluğu
ρ_p	: Polimer yoğunluğu
χ	: Polimer-çözücü etkileşim parametresi

ϕ_s : Sol kesimindeki radikal fraksiyonu

PKRCM : Pseudo Kinetik Hız Sabiti Yöntemi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. MVM-DVM kopolimerizasyonunda vinil türleri ve polimer radikalleri.....	8
Şekil 2.2. Canlı ve ölü primer moleküllerden oluşan bir polimer molekülünün şematik görünüşü.....	16
Şekil 3.1. Stiren dönüşümünün reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi.....	50
Şekil 3.2. DVB dönüşümünün reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi.....	51
Şekil 3.3. DVB%(ağırlıkça)=1, S%(hacimce)=100, [I]=0.1M, T=70°C şartlarında polimer özelliklerinin reaksiyon süresine bağlı değişimi.....	52
Şekil 3.4. DVB%(ağırlıkça)=3, S%(hacimce)=100, [I]=0.1M, T=70°C şartlarında polimer özelliklerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi.....	53
Şekil 3.5. DVB%(ağırlıkça) değişiminin jelleşme süresi ve dönüşümüne etkisi.....	55
Şekil 3.6. DVB%(ağırlıkça) değişiminin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine etkisi.....	56
Şekil 3.7. DVB%(ağırlıkça) değişiminin sayıca ortalama polimerizasyon derecesine etkisi.....	57
Şekil 3.8. DVB%(ağırlıkça) değişiminin jel fraksiyonuna etkisi.....	58
Şekil 3.9. DVB%(ağırlıkça) değişiminin çaprazbağlar arasındaki ünite sayısına etkisi.....	59
Şekil 3.10. DVB%(ağırlıkça) değişiminin şişme oranına etkisi.....	60
Şekil 3.11. Sıcaklık değişiminin jelleşme süresi ve dönüşümüne etkisi.....	61
Şekil 3.12. Sıcaklık değişiminin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine etkisi.....	62
Şekil 3.13. Sıcaklık değişiminin sayıca ortalama polimerizasyon derecesine etkisi.....	63
Şekil 3.14. Sıcaklık değişiminin jel fraksiyonuna etkisi.....	64

Şekil 3.15. Sıcaklık değişiminin çaprazbağlar arasındaki ünite sayısına etkisi.....	65
Şekil 3.16. S%(hacimce) değişiminin jelleşme süresi ve dönüşümüne etkisi.....	66
Şekil 3.17. S%(hacimce) değişiminin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine etkisi.....	67
Şekil 3.18. S%(hacimce) değişiminin sayıca ortalama polimerizasyon derecesine etkisi.....	68
Şekil 3.19. S%(hacimce) değişiminin jel fraksiyonuna etkisi.....	69
Şekil 3.20. S%(hacimce) değişiminin çaprazbağlar arasındaki ünite sayısına etkisi.....	70
Şekil 3.21. S%(hacimce) değişiminin jelin şişme derecesine etkisi.....	71
Şekil 3.22. Başlatıcı konsantrasyon değişiminin jelleşme süresi ve dönüşümüne etkisi....	72
Şekil 3.23. Başlatıcı konsantrasyon değişiminin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine etkisi.....	73
Şekil 3.24. Başlatıcı konsantrasyon değişiminin sayıca ortalama polimerizasyon derecesine etkisi.....	74
Şekil 3.25. Başlatıcı konsantrasyon değişiminin jel fraksiyonuna etkisi.....	75
Şekil 3.26. Başlatıcı konsantrasyon değişiminin çaprazbağlar arasındaki ünite sayısına etkisi.....	76
Şekil 3.27. Başlatıcı konsantrasyon değişiminin jelin şişme oranına etkisi.....	77

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. S-DVB serbest-radikal çaprazbağ kopolimerizasyonunda kullanılan kinetik sabitler ve diğer parametreler.....	83
Tablo 2. S-DVB serbest-radikal çaprazbağ kopolimerizasyonunda çaprazbağlanma hız sabitinin bulunmasında kullanılan deney sonuçları ve kinetik sabitler.....	84



TC. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

BÖLÜM 1.GİRİŞ

Polimerler insan hayatında önemli rol oynayan maddelerdir. 2000 yılında kişi başına tüketilen madde miktarı 287 litreye varacak ve bu maddelerin yüzde seksenini plastik, lastik, elyaf gibi doğal veya sentetik polimerler oluşturacaktır (Zhu ve Hamielec 1992). Günümüzde polimerlerin çoğu serbest radikal mekanizma ile üretilmektedir.

Serbest radikal kopolimerizasyonu ile iki veya daha fazla monomer türü ile neredeyse sınırsız sayıda ve değişik özelliklere sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Kopolimerlerin amaçlara uygun sentezi ancak kimyasal veya fiziksel olarak zincir yapısını, moleküler ağırlık ortalamalarını, dallanmış zincir ve çaprazbağ sayısını kontrol etmekle mümkün olur. Polimerizasyon mekanizmasını iyice anlamak ve en doğru yaklaşımı sağlayabilmek için en uygun metodlara ihtiyaç duyulur. Flory ve Stockmayer ile başlayan istatistiksel modeller fonksiyonel grupların reaktivitelerinin eşit ve dönüşüme bağlı olarak değişmediğini kabul etmişlerdir. Ancak polimer jeli üretiminde yaygın olarak kullanılan monovinil-divinil monomeri kopolimerizasyonu en az üç farklı reaktiviteye sahip fonksiyonel grup (vinil grubu) ve çeşitli reaksiyonlar içermektedir. İstatistiksel modeller bu tip kinetik kontrollü polimerizasyon sistemlerini açıklamaya yeterli değildir. Kinetik modeller kopolimerizasyonun tüm kinetik özelliklerini dikkate aldıkları için monovinil-divinil kopolimerizasyonuna daha gerçekçi bir yaklaşım gösterirler. Bu metodlardan biri Pseudo Kinetik Hız Sabiti (PKRCM) yöntemidir ve yaygın olarak iki veya daha fazla monomer içeren lineer zincirler üreten polimerizasyonlarda toplam moleküler ağırlık dağılımını hesaplamada kullanılır.

Bu yöntem, ilk olarak, Hamielec ve Mac Gregor tarafından lineer zincirler ve kısmi dallanmış kopolimer zincirleri için kullanıldı. Son yıllarda ise Tobita ve Hamielec, yöntemi serbest radikal çaprazbağ oluşum kinetiğinin anlaşılmasında büyük başarı ile

kullanılmışlardır. Model, jelleşme noktası, sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları, çaprazbağ yoğunluğu, asılı vinil grubu sayısı hesaplamalarını içermektedir.

PKRCM, jelleşme noktasına kadar lineer olmayan polimerler için zincir uzunluk ortalamalarını hesaplayan mükemmel bir modeldir. Ancak jelleşme sonrası moment denklemleri oldukça karışıktır ve pek çok kinetik hız sabiti içerdiği için model tahminleri ve deney sonuçlarının karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır.

Jelleşme sonrası reaksiyonların çoğu teorik çalışmalar için oldukça karışıktır. Buna rağmen, bilgisayarların artan gücü modelleme teknikleri ile değişik sistemlerin daha detaylı çalışılmasını mümkün kılmaktadır.

Yaptığımız çalışmada, son yıllarda geliştirilen ve jelleşme sonrası polimerizasyon kinetiğini açıklayan bir model yardımı ile stiren ve divinilbenzen monomerlerinin serbest radikal kopolimerizasyonu ile jelleşme öncesi ve sonrası polimerizasyon davranışları sentez şartlarına bağlı olarak açıklanmıştır.

Sistem parametreleri olarak polimerizasyon sıcaklığı, toplam monomer konsantrasyonu, monomer karışımındaki divinilbenzenin ağırlıkça yüzdesi ve başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitin (BPO) molar konsantrasyonu alınmış ve bu parametrelerin jel ve sol özelliklerine etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

2.1 Tanımlar ve Polimerlerin Yapısı

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir deyişle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimerler "homopolimer" adını alır. Eğer polimerler iki monomerin karışımından oluşuyorsa "kopolimer" adını alır. Polimerler doğrusal, dallanmış, veya çapraz bağlı olabilir.

Polimerler, sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin, ester oluşumu gibi bir kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen polimerler "kondenzasyon polimerleri" olarak adlandırılır. Eğer sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine, zincir halkaları gibi, katılmasıyla oluşuyorsa bu tip polimerlere "zincir" veya "katılma" polimerleri denir.

Bir polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı polimerik malzemelerin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle, molekülün ağırlığının artması ile moleküller arası çekim kuvveti artar, bu da polimerik yapının mekanik ve ısıl özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli oranda değiştirir.

Polimerlerde ortalama molekül ağırlığından söz edilebilir. Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları vardır. Sayıca ortalama molekül ağırlığı, her boydaki polimer zincir sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp elde edilen değerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı molekül sayılarının toplamına bölünmesi ile bulunur. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ise her boydaki polimer zincir molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesi ile bulunur.

2.2 Jel Hali

Polimerlerin çözünmelerinin tersi yönde gidilerek, yani çözültiden çözücü uzaklaştırarak, seyreltik çözeltilerden konsantre çözeltilere, oradan da jel haline ulaşılır.

Jel halindeki polimerler, elastomerlerde olduğu gibi kauçuğumsu, elastik katı davranışı gösterirler. Mekanik dayanıklılığı yüksek, çözünmez jeller elde etmek için polimerik yapıda kovalent çaprazbağ oluşturmak gerekir. Bu amaçla divinilbenzen, divinileter vb. gibi çift fonksiyonlu kimyasal çaprazbağlayıcılar kullanılabilirdiği gibi, çaprazbağlanma fotokimyasal (UV ışınları) olarak sağlanabilir. Çaprazbağ yoğunluğu jel esnekliğini kontrol eden en önemli parametreler arasındadır. Çaprazbağ yoğunluğu arttıkça jelin şişme kabiliyeti azalır, yapı sertleşir.

2.3 Serbest Radikal Kopolimerizasyonu

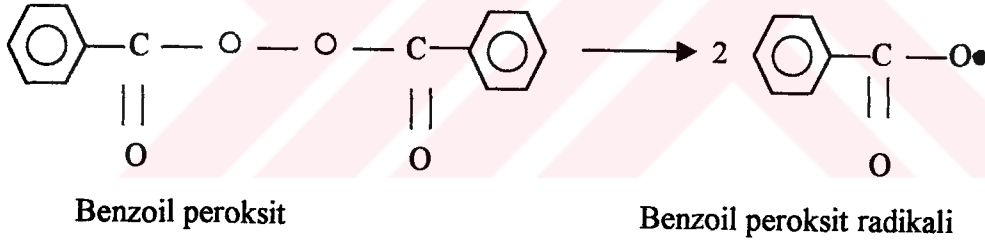
Bu tür polimerizasyonda tek bir cins veya farklı monomerler birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür, vb. gibi vinil grubu içeren monomerlerin polimerizasyonu söz konusudur.

Radikaller üzerinden yürüyen zincir polimerizasyonu başlıca üç basamakta gerçekleşir (Oğian 1981, Baysal 1994) :

i) Başlama basamağı:

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar, ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler ve diazo bileşikleri veya redoks başlatıcılar kullanılır.

Peroksit başlatıcılara tipik bir örnek benzoil peroksittir. Bu organik peroksit 60-90°C sıcaklık aralığında aşağıdaki reaksiyona göre kolaylıkla parçalanarak radikal oluşturur.



ii) Büyüme basamağı:

Büyüme basamağında monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.

iii) Sonlanma basamağı:

Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma "birleşmeyle" ya da "orantısız" olabilir.

2.4 Serbest Radikal Kopolimerizasyonu ile Jel Oluşumu

Polimer jellerinin oluşumlarını açıklamak için çeşitli teoriler ileri sürülmüştür. 1941 yılında Flory tarafından yapılan çalışmalarda polimer jeli için "sonsuz büyük molekül" tanımı yapılmış ve istatistiksel bir jelleşme teorisi ortaya atılmıştır. Bu model parlak bir gelişmeydi ve varsayımları çeşitli jel teorilerinin temelini oluşturmuştur. Birkaç yıl sonra (1943-1944) Stockmayer Flory'nin fikrini daha da geliştirerek hacim dağılımına dayanan bir model geliştirdi. Flory/Stockmayer istatistiksel modeli "klasik teori" olarak bilinir. 1962' de Gordon modeli ve 1976' daki Macasko Miller modeli tamamen Flory/Stockmayer modeline benzer. Bu modeller reaksiyon sistemindeki polimerleri primer molekül olarak kabul eder. Genellikle istatistiksel teoriler serbest radikal mekanizma ile jel oluşum reaksiyonları için doğru tahminler vermez.

Bu yetersizliğin nedenleri şöyle sıralanabilir;

- i) Serbest radikal kopolimerizasyonu ile jel oluşumunda vinil gruplarının reaktiviteleri aynı değildir. Özellikle polimer zincirindeki vinil gruplarının reaktiviteleri jelleşme ile büyük ölçüde azalır.
- ii.) Aynı moleküldeki vinil gruplarının reaktiviteleri birbirinden bağımsız reaksiyon vermezler. Aynı zamanda molekül ağırlıkları polimer zincirindeki vinil grup reaktivitesini etkiler.
- iii) Polimerleşme başlangıcından itibaren büyük polimer molekülleri mevcuttur.

İstatistiksel teorilerin serbest radikal mekanizma ile jel oluşumunda yetersiz kalması üzerine çeşitli kinetik teoriler geliştirilmiştir. Tobita ve Hamielec tarafından geliştirilen Pseudo Kinetik Hızı Sabiti Yöntemi (PKRCM) polimerlerin jelleşme noktasına kadar olan zincir uzunluğu ortalamalarını hesaplayan bir modeldir. Bu model Flory/Stockmayer istatistiksel modeline oranla jelleşmeye daha gerçekçi bir yaklaşım getirmiştir. Ancak bu model jelleşme sonrası reaksiyon periyodunu açıklayamamıştır. Son yıllarda Okay tarafından geliştirilen kinetik modelde sol radikalleri için karalı hal uygulanarak jelleşmeden sonraki periyodun kinetik tasarımı gerçekleştirilir.

2.4.1 Kinetik Model (Okay 1994)

Lineer kopolimerin zincir uzunluğu sonsuz olsaydı, anlık oluşan bütün kopolimer molekülleri aynı bileşimde olacaktı. Ancak, bir polimer molekülünün zincir uzunluğu aynı olmadığı gibi molekül ağırlıkları da sonsuz değildir. Sonuçta, anlık kopolimer zincirleri için çeşitli bileşim dağılımı ve zincir uzunluğu mevcuttur.

A. Jelleşme Öncesi Süreç:

Çaprazbağlı polimerler monovinil monomerin (MVM) az miktardaki divinil monomeri (DVM) varlığında radikal kopolimerizasyonu ile elde edilir. Bu tür polimerizasyonda farklı reaktivitelere sahip üç tip vinil grubu mevcuttur. Bunlar;

- i) MVM üzerinde olan vinil grubu, M_1
- ii) DVM üzerinde olan vinil grubu, M_2
- iii) Asılı vinil grubu, M_3

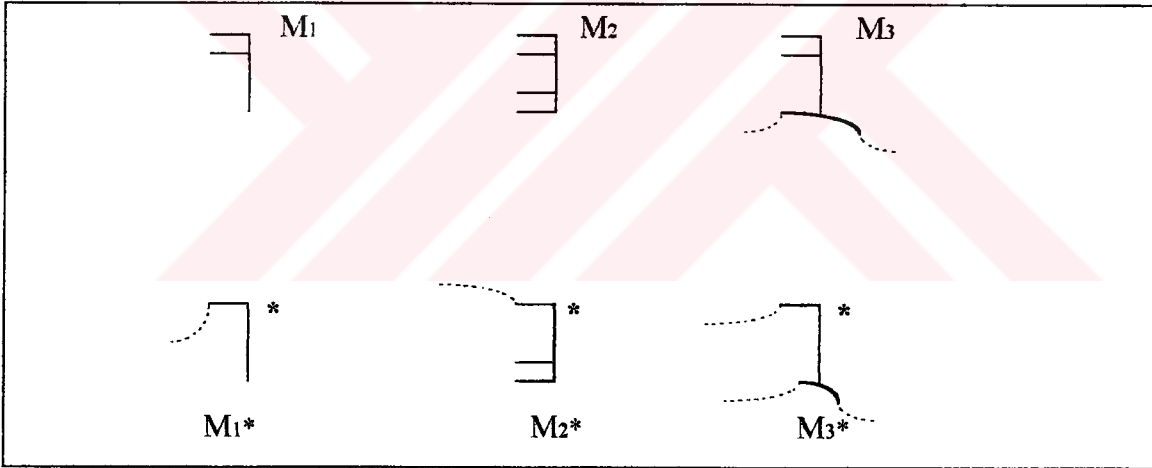
Üç tip vinil grubunun kopolimerizasyonu ile üç tip polimer radikali elde edilir:

i) Uçta MVM ünitesi olan polimer radikali, M_1^*

ii) Uçta henüz reaksiyona girmemiş bir vinil grubu taşıyan DVM ünitesi olan polimer radikali, M_2^* ,

iii) Uçta ikisi de reaksiyona girmiş vinil gruplarına sahip DVM ünitesi olan polimer radikali, M_3^*

MVM-DVM kopolimerizasyonunda ortamda mevcut vinil grupları ve polimer radikal türleri Şekil 2.1' de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.1. MVM-DVM kopolimerizasyonunda vinil grup ve polimer radikal türleri

Halka oluşumu ve monomere zincir transfer reaksiyonları ihmal edilirse jel oluşumunda 4 başlama, 9 büyüme, 12 sonlanma, reaksiyonu vardır.

Başlama reaksiyonları:

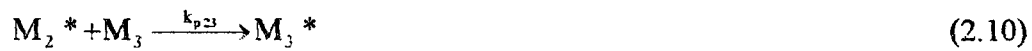
Başlatıcı, (I), k_d parçalanma hız sabiti ile bozunarak primer radikal, (A^*) verir. Bu serbest radikal vinil monomerinin çift bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir (M_1^*, M_2^*, M_3^*).



Yukarıdaki denklemlerde k_a başlama hız sabiti olup altındis 1,2,3 primer radikal ile reaksiyona giren monomer tipini göstermektedir.

Büyüme ve çaprazbağlanma reaksiyonu:

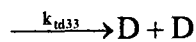
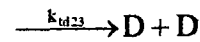
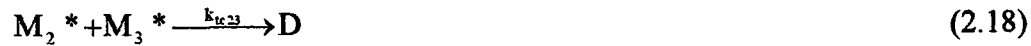
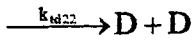
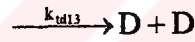
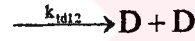
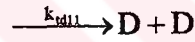
Çok kısa bir süre içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır.



Yukarıdaki denklemlerde k_{pij} i tipi radikalın ($i=1,2$ ve 3) j tipi monomerle ($j=1,2$ ve 3) büyüme hız sabitini göstermektedir. Yukarıdaki (2.7.), (2.10) ve (2.13) denklemlerinde büyümekte olan polimer radikalleri asılı vinil grupları, (M_3), ile reaksiyona girmekte ve bunun sonucu olarak iki ayrı molekül birleşmektedir. Dolayısıyla bu reaksiyonlar çaprazbağlanma reaksiyonları olup k_{p13} , k_{p23} , k_{p33} çaprazbağlanma hız sabitleridir.

Sonlanma reaksiyonları:

Büyümekte olan iki radikal birbiri ile reaksiyona girerek ölü polimer molekülleri oluşur. Sonlanma aşaması birleşme veya orantısız sonlanma reaksiyonları ile olabileceği gibi her ikisi ile de olabilir.



Yukarıdaki denklemlerde k_{icij} ve k_{tdij} i tipi radikal ($i=1,2$ ve 3) ile j tipi radikalın ($j=1,2$ ve 3) sırasıyla birleşme ve orantısız sonlanma hız sabitleridir. D ise ölü polimer molekülünü göstermektedir.

2.4.2. Reaksiyon Hız Denklemleri

Başlatıcı, (I), k_d hızı ile parçalanarak primer radikali, (A*), oluşturur; dolayısıyla başlatıcı için reaksiyon hızı:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d [I] \quad (2.20)$$

denklemleri ile verilir.

Oluşan primer radikal ise vinil grupları ile reaksiyona girerek kaybolmaktadır. Başlatıcının parçalanması ile oluşan tüm radikaller zincir büyümesine yol açmazlar; oluşan primer radikallerin f mol kesiri zincir büyümesine yol açarken (1-f) kesri anında yok olurlar. Dolayısıyla primer radikaller için reaksiyon hızı:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 2fk_d [I] - (k_{a1}[M_1] + k_{a2}[M_2] + k_{a3}[M_3])[A^*] \quad (2.21)$$

MVM üzerindeki vinil grubu, M_1 , primer radikal, A^* , ile polimer radikalleri M_1^* , M_2^* , ve M_3^* ile büyüme reaksiyonu sonucu kaybolmaktadır. Aşağıdaki denklemde altındis ij sırasıyla radikal ve monomer tiplerini göstermektedir.

MVM tükenme hızı:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = (k_{a1}[A^*] + k_{p11}[M_1^*] + k_{p21}[M_2^*] + k_{p31}[M_3^*])[M_1] \quad (2.22)$$

DVM üzerinde olan iki vinil grubu da, (M_2), tıpkı MVM' de olduğu gibi aynı tip reaksiyonları verir. Tek farkı; DVM üzerindeki vinil grubundan biri reaksiyona girdiğinde diğer vinil grubu da oluşan polimer radikaline asılı vinil olarak eklenir. Denklem (2.23)'deki 2 sayısı bu şekilde açıklanabilir.

DVM tükenme hızı:

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = 2(k_{a2}[A^*] + k_{p12}[M_1^*] + k_{p22}[M_2^*] + k_{p32}[M_3^*])[M_2] \quad (2.23)$$

Asılı vinil gruplarının hız denklemleri iki terime sahiptir:

DVM üzerindeki vinil gruplarından birinin büyüme reaksiyonları sonucu diğerinin asılı vinil grubu haline dönüşmesi ve asılı vinil grubuna polimer radikalının saldırısı yani çaprazbağlanma sonucu kaybolmasıdır.

Asılı vinil gruplarının oluşum ve tükenme hızı:

$$\begin{aligned} \frac{d[M_3]}{dt} = & (k_{a2}[A^*] + k_{p12}[M_1^*] + k_{p22}[M_2^*] + k_{p32}[M_3^*])[M_2] - (k_{a3}[A^*] + k_{p13} \\ & [M_1^*] + k_{p23}[M_2^*] + k_{p33}[M_3^*])[M_3] \end{aligned} \quad (2.24)$$

Ucunda reaksiyona girmiş M_1 grubu bulunan polimer radikali, M_1^* , primer radikal ve polimer radikalleriyle M_1 monomerinin büyüme reaksiyonları sonucu oluşurken, diğer monomer tipleri ile büyüme ve üç tip polimer radikali ile sonlanma reaksiyonları sonucu ortamdaki kaybolur.

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1^*]}{dt} = & (k_{a1}[A^*] + k_{p21}[M_2^*] + k_{p31}[M_3^*])[M_1] - (k_{p12}[M_2^*] + k_{p13}[M_3^*] + k_{t11}[M_1^*] \\ & + k_{t12}[M_2^*] + k_{t13}[M_3^*])[M_1^*] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Benzer şekilde bir vinil grubu reaksiyona girmiş DVM uçlu radikallerin (M_2^*) oluşum ve tükenme hızı denklem (2.26)'da görülmektedir.

$$\begin{aligned} \frac{d[M_2^*]}{dt} = & (k_{a2}[A^*] + k_{p12}[M_1^*] + k_{p32}[M_3^*])[M_2] \\ & - (k_{p21}[M_1] + k_{p23}[M_3] + k_{t12}[M_2^*] + k_{t23}[M_3^*])[M_2^*] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Her iki vinil grubu reaksiyona girmiş DVM uçlu radikallerin, (M_3^*), oluşum ve tükenme reaksiyonları ise denklem (2.27)'de görülmektedir.

$$\begin{aligned} \frac{d[M_3^*]}{dt} = & (k_{a3}[A^*] + k_{p13}[M_1^*] + k_{p23}[M_2^*])[M_3] \\ & - (k_{p31}[M_1] + k_{p32}[M_2] + k_{t13}[M_1^*] + k_{t23}[M_2^*] + k_{t33}[M_3^*])[M_3^*] \end{aligned} \quad (2.27)$$

Çaprazbağlar, (μ), primer radikal ve üç tip polimer radikalinin asılı vinil grubu ile büyüme reaksiyonu vermesi sonucu oluşur.

$$\frac{d[\mu]}{dt} = (k_{a3}[A^*] + k_{p13}[M_1^*] + k_{p23}[M_2^*] + k_{p33}[M_3^*])[M_3] \quad (2.28)$$

(2.24) ve (2.29) denklemleri yardımı ile asılı vinil grupları için hız denklemi,

$$\frac{d[M_3]}{dt} = 0,5 \frac{d[M_2]}{dt} - \frac{d[\mu]}{dt} \quad (2.29)$$

olarak yazılabilir.

Yukarıdaki hız denklemlerinde k_{aij} başlama hızı sabiti, k_{pij} büyüme hız sabiti yanında ihmal edilebilir. Aynı şekilde yukarıdaki denklemleri basitleştirmek için Tobita - Hamielec ve Okay tarafından geliştirilen anlık hız sabitleri tanımlanmıştır (Okay, 1994).

f_i : i tipi radikalın mol fraksiyonu yani,

$$f_i = \frac{[M_i^*]}{\sum_{i=1}^3 [M_i^*]} \quad (2.30)$$

ve reaksiyon ortamındaki toplam radikal konsantrasyonu,

$$\sum_{i=1}^3 [M_i^*] = [R^*] \quad (2.31)$$

olarak tanımlanırsa anlık hız sabitleri,

$$k_{p1} = k_{p11} f_1 + k_{p21} f_2 + k_{p31} f_3 \quad (2.32)$$

$$k_{p2} = k_{p12} f_1 + k_{p22} f_2 + k_{p32} f_3 \quad (2.33)$$

$$k_{p3} = k_{p13} f_1 + k_{p23} f_2 + k_{p33} f_3 \quad (2.34)$$

$$k_t = k_{t11} f_1^2 + k_{t12} f_1 f_2 + k_{t13} f_1 f_3 + k_{t22} f_2^2 + k_{t23} f_2 f_3 + k_{t33} f_3^2 \quad (2.35)$$

olarak yazılabilir.

Hız sabitleri gerçekte reaksiyon sistemine göre değişir, sabit kalmaz. Ancak hız sabitleri yardımı ile (2.20-2.29) karışık hız denklemleri basite indirgenebilir. Bu durum büyük ölçüde molekül ağırlık dağılımı hesaplamalarını basitleştirmektedir.(2.32-2.35) denklemleri yardımı ile vinil grupları için hız denklemleri (2.22-2.23 ve 2.24) ve çaprazbağ oluşum hız denklemi (2.28) şu şekilde yazılabilir (Okay 1994, Naghash 1996):

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_{p1} [M_1] [R^*] \quad (2.36)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -2k_{p2} [M_2] [R^*] \quad (2.37)$$

$$\frac{d[M_3]}{dt} = k_{p2} [M_2] [R^*] - k_{p3} [M_3] [R^*] \quad (2.38)$$

$$d[\mu] = k_{p3} [M_3] [R^*] \quad (2.39)$$

Polimer radikali (toplam radikal) başlama reaksiyonları ile oluşurken, sonlanma reaksiyonu ile ortamdan kaybolmaktadır. Sonuçta (2.25), (2.26), ve (2.27) nolu denklemlere anlık sonlanma hız sabiti k_t denklem (2.35)'in uygulanması ile:

$$\frac{d[R^*]}{dt} = \sum_{i=1}^3 k_{ai} [A^*] [M_i^*] - k_t [R^*]^2 \quad (2.36)$$

elde edilir.

Polimerizasyon başladıktan kısa bir süre sonra (<1 saniye) ortamda oluşan toplam radikal konsantrasyonu hemen hemen sabit kalır (Odiان 1970). Dolayısıyla radikaller için kararlı hal yaklaşımı uygulandığında,

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 0 \quad (2.37)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \quad (2.38)$$

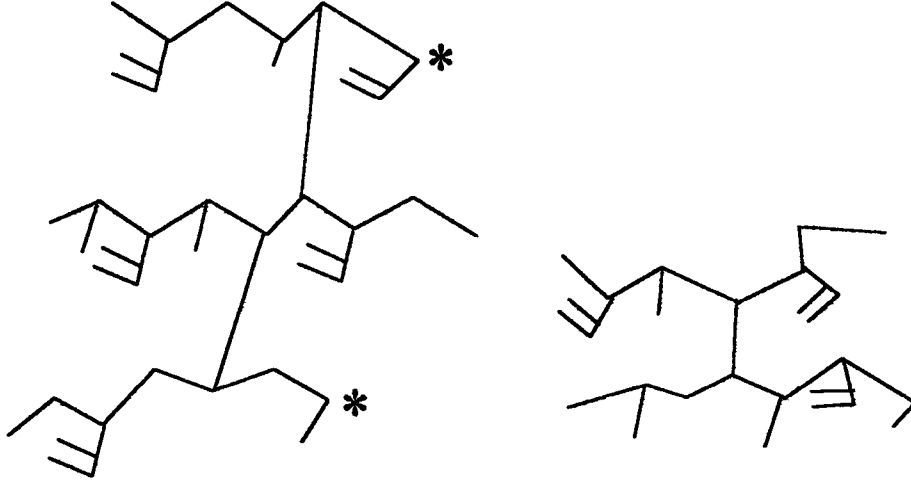
Denklem (2.21) ve (2.36)'dan

$$[R^*] = \left(\frac{2fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.39)$$

elde edilir.

Moment denklemleri (Okay 1994):

MVM – DVM kopolimerizasyonu kinetiğinin incelenmesinde reaksiyon ortamındaki polimer molekülleri gerçekte oldukları gibi dallanmış, çaprazbağlı olarak veya çaprazbağların kesilmesiyle elde edilen hayali lineer zincirler (primer moleküller) olarak göz önüne alınabilir. Şekil 2.2'de şematik olarak çizilen iki dallanmış molekül, ikisi canlı beş primer molekülden oluşmaktadır.



Şekil 2.2. Şematik olarak 2 dallanmış molekül görünüşü. Moleküllerden biri ikisi canlı üç primer molekülden diğer ise iki primer molekülden oluşur.

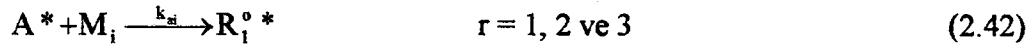
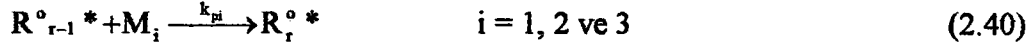
Geliştirilen kinetik model hem primer hem de dallanmış zincirlerin molekül ağırlık ortalamalarını hesaplamaktadır. Anlık polimer zincir uzunluklarını hesaplamak için moment denklemlerinin türetilmesi gerekmektedir. Bu bölümde $R_r^{\circ*}$ sembolü r tane tekrarlanır ünite içeren primer zincir radikalini; R_r^* ise r tane tekrarlanır ünite içeren dallanmış polimer radikallerini tarif etmektedir. Örneğin, $[R_{100}^*]$ 100 üniteden oluşan ve canlı olan polimer zincir konsantrasyonunu göstermektedir. Yine aynı şekilde P_r° ve P_r sırasıyla zincir uzunluğu r olan primer molekülleri ve dallanmış molekülleri (canlı+ölü) göstermektedir. D_r° ve D_r sırasıyla r zincir uzunluğundaki ölü primer molekülleri ve ölü dallanmış molekülleri ifade etmektedir. Yani, kullanılan terminolojiye göre $(^{\circ})$ üst indisini içeren semboller primer molekülleri ve bu üst indis içermeyen semboller ise dallanmış (gerçek) molekülleri ifade etmektedir. $M_{3,r}$ ise r zincir uzunluğundaki dallanmış bir molekül üzerindeki asılı ünite grubunu göstermektedir.

Primer moleküller için radikal ve polimer oluşum hız denklemleri:

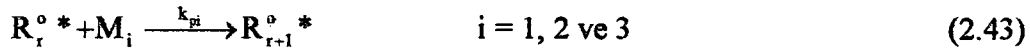
Bir primer molekülün zincir uzunluğu, zincire ait asıl vinil grubunun polimerizasyon ortamındaki radikaller ile olan reaksiyonu sonucu değişmez. Bunun yanında, primer molekül diğer moleküller üzerindeki asılı vinil grubu ile reaksiyon verirse zincir uzunluğu sadece bir birim artar (bir çarpazbağlı ünite).

Gerçekte var olmayan r zincir uzunluğundaki lineer zincirlerin oluşum ve kaybolma hız denklemleri aşağıdaki gibidir:

Oluşum reaksiyonları:



Tüketme reaksiyonları:



$R_r^{\circ * }$ hem oluşup hem de tükendiği için hız denklemleri her iki terimide içerir:

$$\frac{d[R_1^{\circ * }]}{dt} = \sum_{i=1}^3 k_{si}[M_i][A^*] - \left(\sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i] + k_t[R^*] \right) [R_1^{\circ * }] \quad (2.45)$$

$$\frac{d[R_r^{\circ * }]}{dt} = \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i][R_{r-1}^{\circ * }] - \left(\sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i] + k_t[R^*] \right) [R_r^{\circ * }] \quad (2.46)$$

$r \geq 2$ için

n moment , Y_n° ;

$$Y_n^{\circ} = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^{\circ * }] \quad (2.47)$$

olarak tanımlanmaktadır ($n = 0, 1, 2, \dots$). Örneğin 0. moment:

$$Y_0^o = \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{o*}] \quad (2.48)$$

Yani toplam radikal konsantrasyonunu, 1. moment ise:

$$Y_1^o = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}] \quad (2.49)$$

(2.45) ve (2.41) nolu denklemlerden primer zincir radikalleri için n. moment ifadesi;

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^{o*}]}{dt} = 2fk_d[I] + \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} r^n [R_{r-1}^{o*}] - \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^{o*}] \right) - k_t [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^{o*}] \quad (2.50)$$

şeklinde yazılabilir.

Denklem (2.50)'ye kararlı hâl yaklaşımının uygulanması radikal momentlerini vermektedir. Sonuç olarak sıfıncı, birinci ve ikinci moment denklemleri aşağıdaki gibi elde edilir;

n = 0 için (sıfıncı moment):

$$Y_0^o \equiv \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{o*}] \quad (2.51)$$

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{\circ *}]}{dt} = 2fk_d[I] + \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} [R_{r-1}^{\circ *}] - \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{\circ *}] \right) - k_t[R^*] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{\circ *}] \quad (2.52)$$

Burada,

$$\sum_{r=2}^{\infty} [R_{r-1}^{\circ *}] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{\circ *}] \quad (2.53)$$

olduğu için sonuç olarak,

$$Y_0^{\circ} = [R^*] \quad (2.54)$$

elde edilir

$n = 1$ için (1 moment, Y_1°) ise,

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{\circ *}]}{dt} &= 2fk_d[I] \sum_{i=1}^{\infty} k_{pi}[M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} r [R_{r-1}^{\circ *}] - \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{\circ *}] \right) \\ &\quad - k_t[R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{\circ *}] \end{aligned} \quad (2.55)$$

Burada,

$$\sum_{r=2}^{\infty} r [R_{r-1}^{\circ *}] = \sum_{r=1}^{\infty} (r+1) [R_r^{\circ *}] \quad (2.56)$$

olduğu için sonuç olarak 1. moment Y_1° ;

$$Y_1^o = \frac{R_i + \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i][R^*]}{k_t[R^*]} \quad (2.57)$$

Burada R_i başlama hızı,

$$R_i = 2fk_d[I]$$

$k_{pi}[M_i][R^*]$ büyüme hızından çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. Sonuç olarak,

$$Y_1^o = \frac{\sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i]}{k_t} \quad (2.59)$$

elde edilir.

2. moment Y_2^o ise

$$Y_2^o \equiv \sum_{r=1}^{\infty} r^2[R_r^{o*}] \quad (2.60)$$

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2[R_r^{o*}]}{dt} = R_i + \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} r^2[R_{r-1}^{o*}] - \sum_{r=1}^{\infty} r^2[R_r^{o*}] \right) - k_t[R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^2[R_r^{o*}] \quad (2.61)$$

Burada,

$$\sum_{r=2}^{\infty} r^2[R_{r-1}^{o*}] = \sum_{r=1}^{\infty} (r+1)^2[R_r^{o*}] \quad (2.62)$$

olduğuna göre denklem (2.60)'da yerine konulursa,

$$Y_2^o = \frac{R_i + k_{pi}[M_i](2Y_1^o + [R^*])}{k_t[R^*]Y_2} \quad (2.63)$$

elde edilir. Gerekli düzenlemeler sonucu;

$$Y_2^o = \frac{2Y_1^o}{[R^*]} \quad (2.64)$$

elde edilir.

r tane tekrarlanır ünite içeren primer moleküller (canlı + ölü; P_r^o) denklemlerini elde etmek için aşağıdaki denklemlerden yararlanılır.

Aşağıdaki denklemlerde sadece ölü polimer molekülleri reaksiyonları dikkate alınmıştır. Bunun nedeni canlı polimer konsantrasyonunun yani radikal konsantrasyonunun ihmal edilebilir derecede az oluşudur.

P_r^o 'nin oluşum reaksiyonları:



$$\frac{d[P_r^o]}{dt} = k_{td}[R_r^o *] \sum_{s=1}^n [R_s^o *] + 0.5k_{tc} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^o *][R_{r-s}^o *] \quad (2.67)$$

Primer moleküller için n. moment (Q_n^o),

$$Q_n^o = \sum_{r=1}^n r^n [P_r^o] \quad (2.68)$$

olarak tanımlanırsa, denklem (2.67)'den n. moment ifadesi şu şekilde çıkar;

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r^{\circ}]}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^{\circ *}] + 0.5 k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r^n [R_s^{\circ *}] [R_{r-s}^{\circ *}] \quad (2.69)$$

Denklem (2.69) yardımıyla primer moleküllerinin sıfıncı, birinci ve ikinci momentleri aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r^{\circ}]}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{\circ *}] + 0.5 k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^{\circ *}] [R_{r-s}^{\circ *}] \quad (2.70)$$

$$\sum_{s=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^{\circ *}] [R_{r-s}^{\circ *}] = \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^{\circ *}] \sum_{r=1}^{\infty} (r+s) [R_r^{\circ *}] \quad (2.71)$$

olduğundan, sıfıncı moment için hız denklemi;

$$\frac{dQ_0^{\circ}}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} [P_r^{\circ}]}{dt} = k_{td} [R^*]^2 + 0.5 k_{tc} [R^*]^2 \quad (2.72)$$

elde edilir.

Aynı şekilde 1. Moment Denklem (2.69)'dan

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r [P_r^{\circ}]}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{\circ *}] + 0.5 k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r [R_s^{\circ *}] [R_{r-s}^{\circ *}] \quad (2.73)$$

Denklem (2.73)'de

$$\sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r [R_s^{\circ *}] [R_{r-s}^{\circ *}] = \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^{\circ *}] \left(\sum_{r=1}^{\infty} (r+s) [R_r^{\circ *}] \right) \quad (2.74)$$

olduğundan 1. moment, Q_1° :

$$\frac{dQ_1^o}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r [P_r^o]}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{o*}] + 0.5 k_{tc} 2 [R^*] Y_1 \quad (2.75)$$

$$\frac{dQ_1^o}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r [P_r^o]}{dt} = k_t [R^*] Y_1 \quad (2.76)$$

2. moment ise yine denklem (2.69)' dan yola çıkarak,

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^o]}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}] + 0.5 k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} r^2 [R_s^{o*}] [R_{r-s}^{o*}] \quad (2.77)$$

Burada,

$$\sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r^2 [R_s^{o*}] [R_{r-s}^{o*}] = \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^{o*}] \left(\sum_{r=1}^{\infty} (r+s)^2 [R_r^{o*}] \right) \quad (2.78)$$

olduğundan

$$\frac{dQ_2^o}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^o]}{dt} = k_{td} [R^*] Y_2 + 0.5 k_{tc} (2 [R^*] Y_2 + 2 Y_1^2) \quad (2.79)$$

denklemini elde edilir. Ya da yeni bir düzenlemeyle,

$$\frac{dQ_2^o}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^o]}{dt} = (2k_t + k_{tc}) Y_1^o \quad (2.80)$$

ifadesine indirgenebilir.

Radikallerin ve polimer moleküllerin moment denklemlerinden primer moleküller için sayıca ve ağırlıkça ortalama zincir uzunlukları bulunabilir. \bar{X}_n^o * sembolü primer

(linear) zincirde radikallerin sayıca ortalama polimerizasyon derecesini, \bar{X}_w^* ise ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesini göstermektedir.

$$\bar{X}_n^* = \frac{Y_1^0}{Y_0^0} \quad ; \quad \bar{X}_w^* = \frac{Y_2^0}{Y_1^0} \quad (2.81)$$

Benzer şekilde \bar{X}_n^0 ve \bar{X}_w^0 sırasıyla primer moleküllerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül molekül ağırlıklarını ifade etmektedir.

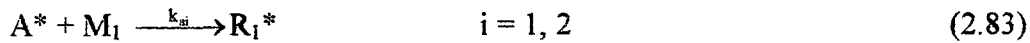
$$\bar{X}_n^0 = \frac{Q_1^0}{Q_0^0} \quad ; \quad \bar{X}_w^0 = \frac{Q_2^0}{Q_1^0} \quad (2.82)$$

Dallanmış zincirlerin için radikallerin moment denklemleri (Okay 1989):

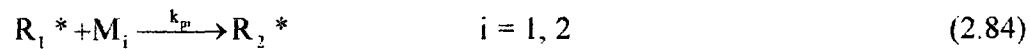
Primer moleküllerden farklı olarak, dallanmış bir molekülün zincir uzunluğu asılı vinil gruplarının diğer zincirlerin radikalleriyle reaksiyonu sonucu değişir. Çaprazbağlanma reaksiyonu sonucu oluşan moleküllerin zincir uzunluğu ise reaksiyona giren iki zincirin uzunluklarının toplamına eşittir.

r zincir uzunluğundaki dallanmış moleküllerin oluşum ve tükenme hız denklemleri aşağıdaki gibidir;

Zincir uzunluğu 1 olan radikallerin, R_1^* , oluşum reaksiyonları:



Zincir uzunluğu bir olan radikallerin, R_1^* tükenme reaksiyonları:



Denklem (2.85)'de D hiçbir radikal uca sahip olmayan ölü polimeri ifade etmektedir.

Zincir uzunluğu r olan radikallerin, R_r^* , oluşum reaksiyonları:



Reaksiyon (2.87) r – j zincir uzunluğundaki bir zincire ait olan asılı vinil grubu ile i zincir uzunluğundaki radikalin büyüme reaksiyonunu ifade etmektedir.

Zincir uzunluğu r olan radikallerin, R_r^* , tükenme reaksiyonları:



Yukarıda verilen reaksiyonları içeren r zincir uzunluğundaki radikalin hız denklemi şöyledir;

$$\frac{d[R_1^*]}{dt} = \sum_{i=1}^2 k_{ai}[M_i][A^*] - \left(\sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i] + k_t[R^*] \right) [R_1^*] \quad (2.92)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_r^*]}{dt} = & k_{a3}[M_{3,r-1}][A^*] + \sum_{i=1}^2 k_{pi}[M_i][R_{r-i}^*] \\ & + k_{p3} \sum_{j=1}^2 [R_{r-j-1}^*][M_{3,j}] - \left(\sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i] + k_t[R^*] \right) [R_r^*] \end{aligned} \quad (2.93)$$

$r \geq 2$ için

Denklem (2.92) ve Denklem (2.93)'den radikal dağılımı için n. Moment;

$$Y_n \equiv \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*] \quad (2.94)$$

olarak tanımlanırsa,

$$\begin{aligned} \frac{dY_n}{dt} = & \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*]}{dt} = \sum_{i=1}^2 k_{ai}[A^*][M_i] + k_{a3}[A^*] \sum_{r=2}^{\infty} [M_{3,r-1}] \\ & + \sum_{r=2}^{\infty} r^n k_{pi}[M_i][R_{r-i}^*] - \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{i=1}^3 r^n k_{pi}[M_i][R_r^*] \\ & - k_t[R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*] + k_{p3} \sum_{r=3}^{\infty} \sum_{j=1}^{r-2} r^n [M_{3,j}][R_{r-j-1}^*] \end{aligned} \quad (2.95)$$

elde edilir.

Kararlı hal yaklaşımı ile yani;

$$\sum_{i=1}^2 k_{ai}[A^*][M_i] + k_{a3}[A^*] \sum_{r=2}^{\infty} [M_{3,r-1}] = k_t[R^*]^2 \quad (2.96)$$

denklem (2.95) şu şekilde yazılabilir;

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*]}{dt} &= k_t [R^*] + \sum_{i=1}^2 k_{pi} [M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} r^n [R_{r-1}^*] - \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*] \right) \\ &+ k_{p3} \sum_{r=3}^{\infty} \sum_{j=1}^{r-2} r^n [R_{r-j-1}^*] [M_{3,j}] - \left((k_{p3} [M_3] + k_t [R^*]) \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*] \right) \end{aligned} \quad (2.97)$$

Denklem (2.97)'de

$$\sum_{r=3}^{\infty} \sum_{j=1}^{r-2} r^n [R_{r-j-1}^*] [M_{3,j}] = \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^*] \sum_{r=1}^{\infty} (r+j+1)^n [M_{3,r}] \quad (2.98)$$

olarak yazılıp $r+j \gg 1$ olduğu için $r+j+1 \cong r+j$ alınır ve,

$$[M_{3,r}] = \frac{[M_3]}{Q_1} r^n [P_r] \quad (2.99)$$

olarak yazılırsa,

$$\sum_{r=3}^{\infty} \sum_{j=1}^2 r^n [M_{3,j}] [R_{r-j-1}^*] = \frac{[M_3]}{Q_1} \sum_{j=1}^{\infty} R_j \sum_{r=1}^{\infty} (r+j)^n r [P_r] \quad (2.100)$$

elde edilen Denklem (2.100)'de $\frac{[M_3]}{Q_1}$ terimi bir ünite başına düşen asılı vinil

konsantrasyonunu göstermektedir. Kararlı hal yaklaşımının uygulanması ile elde edilen moment ifadesi şöyledir:

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*]}{dt} = k_t Y_0^2 + n \sum_{i=1}^2 k_{pi} [M_i] Y_{n-1} - k_t Y_0 Y_n + k_{p3} \frac{[M_3]}{Q_1} \sum_{r=0}^{n-1} \binom{n}{r} Y_r Q_{n-1-r} \quad (2.101)$$

$n = 0$ olduğunda (sıfırcı moment, Y_0);

$$Y_0 = [R^*] \quad (2.102)$$

$n = 1$ olduğunda (birinci moment, Y_1);

$$Y_1 = \frac{\sum_{i=1}^2 k_{pi}[M_i] + k_{p3}[M_3]\bar{X}_w}{k_t} \quad (2.103)$$

Denklem (2.103)'de görülen \bar{X}_w dallanmış polimer molekülleri ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine karşılık gelmektedir.

$$\bar{X}_w = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.104)$$

$n = 2$ olduğunda (ikinci moment, Y_2);

$$Y_2 = \frac{2 Y_1^2}{[R^*]} + \frac{k_{p3}[M_3]\bar{X}_w\bar{X}_z}{k_t} \quad (2.105)$$

Burada \bar{X}_z dallanmış zincirde polimer radikallerinin z-ortalama polimerizasyon derecesine karşılık gelmektedir.

$$\bar{X}_z = \frac{Q_3}{Q_2} \quad (2.106)$$

Dallanmış zincirlerde polimer hız denklemleri:

Tıpkı lineer zincirlerde olduğu gibi dallanmış zincirler içinde sadece ölü polimer moleküllerini içeren reaksiyonlar dikkate alınacaktır.

Oluşum reaksiyonları:



Tükenme reaksiyonları:



Reaksiyon denklemleri ise şöyledir:

$$\begin{aligned} \frac{d[P_r]}{dt} = & k_{td} \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^*][R_r^*] + 0.5 k_{tc} \sum_{s=1}^{\infty} [R_{r-s}^*][R_s^*] \\ & - k_{p3} [M_{3,r}] \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^*] \end{aligned} \quad (2.110)$$

$$\sum_{s=1}^{\infty} [R_s^*] = [R^*] \quad (2.111)$$

olduğundan Denklem (2.110)'da yerine yazılır.

Polimer molekülünün n. Momenti;

$$Q_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n P_r \quad (2.112)$$

ifadesi Denklem (2.110)'a uygulanarak,

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r]}{dt} = \frac{dQ_n}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*] + 0.5 k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r^n [R_{r-s}^*] [R_s^*] - k_{p3} \sum_{r=1}^{\infty} [M_{3,r}] [R^*] \quad (2.113)$$

olarak yazılır.

Denklem (2.113)'dan sıfıncı, birinci ve ikinci moment denklemi elde edilir.

$n = 0$ için (sıfıncı moment; Q_0);

$$\frac{dQ_0}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} [P_r]}{dt} = k_{td} [R^*]^2 + 0.5 k_{tc} [R^*]^2 - k_{p3} \sum_{r=1}^{\infty} [M_{3,r}] [R^*] \quad (2.114)$$

$$[M_{3,r}] = \frac{[M_3]}{Q_1} r [P_r] \quad (2.115)$$

Denklem (2.115)'de $[M_{3,r}]$: r zincir uzunluğundaki asılı vinil konsantrasyonunu; $[M_3]$: Toplam asılı vinil grubu konsantrasyonu; Q_1 : Toplam ünite sayısını göstermektedir.

Denklem (2.115) Denklem (2.114)'de yerine yazılıp düzenlenirse,

$$\frac{dQ_0}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} [P_r]}{dt} = k_{td} [R^*]^2 + 0.5 k_{tc} [R^*]^2 - \frac{[M_3]}{Q_1} \sum_{r=1}^{\infty} r [P_r] k_{p3} [R^*] \quad (2.116)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = (k_{td} + 0.5 k_{tc}) Y_0^2 + k_{p3} [M_3] Y_0 \quad (2.117)$$

olarak 0. moment denklemi elde edilir.

$n = 1$ için (1. Moment, Q_1);

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r[P_r]}{dt} = k_{td}[R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r[R_r^*] + 0.5k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} r[R_{r-s}^*][R_s^*] - k_{p3} \sum_{r=1}^{\infty} [M_{3,r}][R^*] \quad (2.118)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r[P_r]}{dt} = k_{td}[R^*]Y_1 + 0.5k_{tc}(2Y_1[R^*]) - k_{p3} \frac{[M_3]}{Q_1} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^2[P_r] \quad (2.119)$$

Denklem (2.103) yardımı ile:

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_t[R^*]Y_1 \quad (2.120)$$

elde edilir. (2.75) nolu denklem (Q_1^0 için hız denklemi) görüleceği gibi (2.120) nolu denklem ile aynıdır. Bunun nedeni Q_1^0 ve Q_1 polimer zincirleri üzerindeki toplam ünite sayısını ifade etmektedir ve bu değer hem primer moleküller hem de dallanmış moleküller için aynıdır. Polimerizasyon reaksiyonlarında bağımsız değişken olarak reaksiyon süresi t yanında monomer dönüşümü x 'de kullanılır. x , herhangi bir t anında dönüşen monomerlerin (MVM + DVB) konsantrasyonu $[M]_0$ ile gösterilirse dönüşüm x ile 1. moment Q_1 veya Q_1^0 arasında şu bağıntı vardır;

$$x = \frac{Q_1}{[M]_0} = \frac{Q_1^0}{[M]_0} \quad (2.121)$$

Dolayısıyla denklem (2.121) yardımı ile bu çalışmada yazılan hız denklemlerindeki bağımsız değişken t x'e çevrilebilir.

n = 2 için 2. moment, Q₂;

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r]}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R^*] + 0.5 k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r^2 [R_{r-s}^*] [R_s^*] - k_{p3} r^2 [M_{3,r}] [R^*] \quad (2.122)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r]}{dt} = k_{td} Y_0 Y_2 + 0.5 k_{tc} (2Y_0 Y_2 + 2Y_1^2) - \frac{[M_3]}{Q_1} k_{p3} \sum_{r=1}^{\infty} r^3 [P_r] [R^*] \quad (2.123)$$

$$Q_3 = \sum_{r=1}^{\infty} r^3 [P_r] \quad (2.124)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_t [R^*] Y_2 + k_{tc} Y_1^2 - [M_3] k_{p3} [R^*] \frac{Q_3}{Q_1} \quad (2.125)$$

elde edilir. (2.105) denklemini yardımıyla (2.125) denklemini,

$$\frac{dQ_2}{dt} = (2k_t + k_{tc}) Y_1^2 \quad (2.126)$$

olarak elde edilir.

Jelleşme noktası:

Jeller, birbirine çaprazbağlarla bağlanmış polimer yapı ve bunların içinde bulunduğu bir çözücünden oluşurlar. Polimer karışımı jelleşme anında iki kesime ayrılır: Jel fazı, ve sol fazı, jel hiçbir çözücüde çözünmezken; sol fazı lineer ve dallanmış moleküllerden oluşur. Jelleşme noktası polimerizasyon şartlarına bağlı olarak farklı dönüşümlerde, x, olabilir. Bu dönüşüme kritik dönüşüm denir ve x_{cr} ile gösterilir.

Polimer jeli oluşma olasılığı büyüyen polimer zincirindeki divinil monomeri ünitelerinin sayısına bağlıdır. Jelleşme noktası $Q_2 \rightarrow \infty$ olduğu nokta olarak hesaplanabilir.

Jelleşme sonrası kinetiği:

Kopolimerizasyon için yukarıda verilen tüm denklemler jelleşme öncesinin kinetik kontrollü olduğunu kabul eder. Jelleşme sonrası periyot için difüzyon kontrollü reaksiyonda, kopolimerizasyon hız sabitleri polimer moleküllerinin evinimlerinin azalması nedeni ile değişirler.

Jelleşme sonrası, büyük sayıda çözülen, dallanmış polimer zinciri, (sol molekülleri) reaksiyon ortamında hala mevcuttur ve çaprazbağlanma reaksiyonları devam ettikçe jele katılırlar. Sol molekülleri jele seşimli olarak bağlanırlar. Bunun sonucu olarak, sol fraksiyon miktarı azalır, jel miktarı artar.

Sol primer zincir reaksiyonları:

Aşağdaki denklemlerde $[R^*]$ ifadesi sol'deki toplam radikal konsantrasyonunu; $[R^{**}]$ ise jeldeki toplam radikal konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Sol radikali, başlatıcının, $I \longrightarrow 2A^*$ reaksiyonu ile parçalanması ve oluşan primer radikalın (A^*), ortamda bulunan monomer tipleriyle reaksiyona girmesiyle oluşurken, tükenmesi ise sol ve jel kesimlerindeki radikaller ile sonlanma reaksiyonu, jeldeki asılı vinili grupları ile büyüme reaksiyonu vermesiyle gerçekteşir.

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 2fk_d[I] - k_t[R^*][R^*] - k_{p3}[M_3^*][R^*] \quad (2.127)$$

Denklem (2.127)'de $[R^*]$, sol ve jel kesimlerindeki toplam radikal konsantrasyonunu, yani,

$$[R^*] = [R'^*] + [R^{**}] \quad (2.128)$$

ifade eder.

$[M_3^*]$ ise jel kesimindeki asılı vinil grubunu göstermektedir. Sol'deki radikallere kararlı halin uygulanması ile yani,

$$\frac{d[R'^*]}{dt} = 0 \quad (2.129)$$

Sol kesimindeki toplam radikal konsantrasyonu,

$$[R'^*] = \frac{2fk_d[I]}{k_t[R^*] + k_{p3}[M_3^*]} \quad (2.130)$$

olarak elde edilir.

Yine kararlı hal durumu sonucu,

$$2fk_d[I] = k_t[R^*]^2 \quad (2.131)$$

olduğundan denklem (2.130),

$$[R'^*] = \frac{k_t[R^*]^2}{k_t[R^*] + k_{p3}[M_3^*]} \quad (2.132)$$

olarak yazılabilir.

Jelleşme sonrası ortamdaki sol radikal fraksiyonu, ϕ_s ;

$$\phi_s = \frac{[R'^*]}{[R^*]} = \frac{k_t[R^*]}{k_t[R^*] + k_{p3}[M_3^*]} \quad (2.133)$$

olarak bulunur.

Denklem (2.133)'de

$$[M_3^*] = [M_3]W_g \quad (2.134)$$

ifadesi yazılabilir. Burada $[M_3]$, sol ve jel'deki toplam asılı vinil grubu konsantrasyonunu, yani,

$$[M_3] = [M_3'] + [M_3^*] \quad (2.135)$$

gösterirken, W_g jel fraksiyonuna karşı gelmektedir. Yine aynı şekilde sol fraksiyonu, W_s ,

$$W_s = 1 - W_g \quad (2.136)$$

olarak gösterilir.

Denklem (2.134) denklem (2.133)'de yerine konulursa,

$$\phi_s = \left(1 + \frac{k_{p3}[M_3]W_g}{k_t[R^*]} \right)^{-1} \quad (2.137)$$

elde edilir.

Moment denklemlerini elde etmek için kararlı halin uygulanması gerekir. Bu durumda denklem (2.127) n. moment için;

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R'^*]}{dt} &= k_t [R^*]^2 - k_t [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R'^*] - k_{p3} [M_3^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R'^*] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.138)$$

olarak yazılır.

$[R_r^{0*}]$ oluşum ve tükenme reaksiyonları jelleşme öncesi primer zincirler için elde edilen denklemlere benzemektedir.

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^{0*}]}{dt} &= k_t [R^*]^2 + \sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} r^n [R_{r-1}^{0*}] - \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^{0*}] \right) - k_t [R^*] \\ &\quad \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{0*}] - k_{p3} [M_3] \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^{0*}] \end{aligned} \quad (2.139)$$

$n = 0$ için sıfıncı moment, Y_0^{0*} ,

$$\sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{0*}] = Y_0^{0*} \quad (2.140)$$

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{0*}]}{dt} &= k_t [R^*]^2 + \sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} [R_{r-1}^{0*}] - \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{0*}] \right) - k_t [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{0*}] \\ &\quad - k_{p3} [M_3] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{0*}] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.141)$$

Denklem (2.141)'de,

$$\sum_{r=2}^{\infty} [R_{r-1}^{0*}] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{0*}] \quad (2.142)$$

olduğundan,

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{o*}]}{dt} = k_t [R^*]^2 - k_t [R^*] Y_0^{o*} - k_{p3} [M_3^*] Y_0^{o*}$$

$$= 0$$
(2.143)

$$Y_0^{o*} = \frac{k_t [R^*] + k_{p3} [M_3^*]}{k_t [R^*]^2}$$
(2.144)

elde edilir.

Denklem (2.141) denklem (2.140)'da yerine konulursa,

$$Y_0^{o*} = [R^*] \phi_s$$
(2.145)

elde edilir.

n = 1 için birinci moment, Y_1^{o*} ,

$$Y_1^{o*} = \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{o*}]$$
(2.146)

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{o*}]}{dt} = k_t [R^*]^2 + \sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} r [R_{r-1}^{o*}] - \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{o*}] \right) - k_t [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{o*}]$$

$$- k_{p3} [M_3^*] \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{o*}]$$

$$= 0$$
(2.147)

Başlama hızı $R_i = 2fk_d[I]$, büyüme hızından daha düşük olduğundan ihmal edilebilir. Primer zincirde jelleşme öncesi denklemlerde olduğu gibi;

$$\sum_{r=2}^{\infty} r [R_{r-1}^{\circ *}] = \sum_{r=1}^{\infty} (r+1) [R_r^{\circ *}] \quad (2.148)$$

ifadesi denklem (2.147)'de yerine yazıldığında son durum,

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{\circ *}]}{dt} &= \sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{\circ *}] - k_t [R^*] Y_1^{\circ} - k_{p3} [M_3] Y_1^{\circ} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.149)$$

$$Y_1^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] Y_0^{\circ}}{k_t [R^*] + k_{p3}} \quad (2.150)$$

olarak elde edilir.

Denklem (2.147) denklem (2.150)'de yerine yazıldığında,

$$Y_1^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] [R^*] Q_s}{k_t [R^*] + k_{p3} [M_3]} \lambda \quad (2.151)$$

Denklem (2.151) k_t / k_t ile çarpılırsa, son olarak,

$$Y_1^{\circ} = \phi_s^2 \frac{\sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i]}{k_t} \quad (2.152)$$

elde edilir.

$n = 2$ için ikinci moment, Y_2° ,

$$Y_2^o = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}] \quad (2.153)$$

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}]}{dt} &= R_i + \sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] (\sum_{r=2}^3 r^2 [R_{r-1}^{o*}] - \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}]) \\ &\quad - k_t [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}] - k_{p3} [M_3^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.154)$$

Denklem (2.154)'de,

$$\sum_{r=2}^{\infty} r^2 [R_{r-1}^{o*}] = \sum_{r=1}^{\infty} (r+1) [R_r^{o*}] \quad (2.155)$$

yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}]}{dt} &= \sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] (2 \sum_{r=1}^{\infty} r [R_r^{o*}] + \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^{o*}]) - k_t [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}] \\ &\quad - k_{p3} [M_3^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.156)$$

elde edilir.

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{o*}]}{dt} &= \sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] [2Y_1^o + Y_0^o] - k_t [R^*] Y_2^o - k_{p3} [M_3^*] Y_2^o \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.157)$$

$$Y_2^o = \frac{\sum_{i=1}^3 k_{pi} [M_i] (2Y_1^o + Y_0^o)}{k_t [R^*] + k_{p3} [M_3^*]} \quad (2.158)$$

Denklem (2.158) $k_t[R^*]/k_t[R^*]$ ile çarpıldığında,

$$Y_2^o = \frac{\phi \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i]}{k_t[R^*]} (2Y_1^o + Y_0^o) \quad (2.159)$$

$$Y_2^o = \frac{\phi_s^2 \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i]}{k_t Y_0^o} (2Y_1^o + Y_0^o) \quad (2.160)$$

$$Y_2^o = Y_1^o \left(\frac{2Y_1^o}{Y_0^o} + 1 \right) \quad (2.161)$$

elde edilir.

Sol primer zincirde r tane tekrarlanır ünite içeren, polimer molekül için hız denklemleri:

Tıpkı jelleşme öncesinde olduğu gibi sadece ölü polimerler dikkate alınacaktır. r tane tekrarlanır ünite içeren sol primer polimer molekül, P_r^o , hız denklemi,

$$\frac{d[P_r^o]}{dt} = k_{td}[R_r^{o*}] \sum_{j=1}^{\infty} [R_s^{o*}] + 0.5 k_{tc} \sum_{r=1}^{r-1} [R_s^{o*}][R_{r-s}^*] \quad (2.162)$$

denklem (2.162)'de

$$\sum_{s=1}^{\infty} [R_s^{o*}] = [R^*] \quad (2.163)$$

olduğundan,

Sol primer polimer molekülünün n moment:

$$Q_n^0 = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r^0] \quad (2.164)$$

$$\frac{dQ_n^0}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r^0]}{dt} = k_{td} [R_r^0] [R^*] + 0.5k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^0] [R_{r-s}^0] \quad (2.165)$$

şeklinde elde edilir.

$n=0$ için sıfıncı moment, Q_0^0 ,

Denklem (2.165)'da

$$\sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^0] [R_{r-s}^0] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^0] (\sum_{s=1}^{\infty} [R_s^0]) \quad (2.166)$$

olduğundan,

$$\frac{dQ_0^0}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} [P_r^0]}{dt} = k_{td} [R^*] Y_0^0 + 0.5k_{tc} [R^*] Y_0^0 \quad (2.167)$$

$$\frac{dQ_0^0}{dt} = k_{td} [R^*] [R^*] \phi_s + 0.5k_{tc} [R^*] [R^*] \phi_s \quad (2.168)$$

$$\frac{dQ_0^0}{dt} = [R^*]^2 \phi_s (k_{td} + 0.5k_{tc}) \quad (2.169)$$

elde edilir.

$n=1$ için birinci moment, Q_1^0 ,

$$Q_1^o = \sum_{r=1}^{\infty} r[P_r^o] \quad (2.170)$$

Denklem (2.165)'de yerine yazılırsa,

$$\frac{dQ_1^o}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r[P_r^o]}{dt} = k_{ud}[R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r[R_r^{o*}] + 0.5k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^{o*}][R_{r-s}^{o*}] \quad (2.171)$$

Denklem (2.171)'de

$$\sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^{o*}][R_{r-s}^{o*}] = \left(\sum_{s=1}^{\infty} s[R_s^{o*}] + \sum_{r=1}^{\infty} r[R_r^{o*}] \right) \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^{o*}] \quad (2.172)$$

yazıldığında,

$$\frac{dQ_1^o}{dt} = k_{ud}[R^*]Y_1^o + 2Y_1^o[R]0.5k_{tc} \quad (2.173)$$

$$\frac{dQ_1^o}{dt} = k_1 Y_1^o [R^*] \quad (2.174)$$

elde edilir.

n= için ikinci moment, Q_2^o ,

$$Q_2^o = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^o] \quad (2.175)$$

Denklem (2.165)'de yerine yazıldığında,

$$\frac{dQ_2^*}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^*]}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{s=1}^{\infty} r^2 [R_r^{*o}] + 0.5k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r^2 [R_s^{*o}] [R_{r-s}^*] \quad (2.176)$$

Denklem (2.176)'da

$$\sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r^2 [R_s^{*o}] [R_{r-s}^*] = \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^{*o}] \left(\sum_{r=1}^{\infty} r^2 [R_r^{*o}] + \sum_{r=1}^{\infty} 2r.s [R_r^{*o}] + \sum_{r=1}^{\infty} s^2 [R_r^{*o}] \right) \quad (2.177)$$

yazıldığında,

$$\frac{dQ_2^o}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^o]}{dt} = k_{td} [R^*] Y_2^o + 0.5k_{tc} (2Y_2^o Y_0^o + 2Y_1^o{}^2) \quad (2.178)$$

$$\frac{dQ_2^o}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^o]}{dt} = k_{td} [R^*] Y_2^o + 0.5k_{tc} (2Y_2^o [R^*] \phi_s + 2Y_1^o{}^2) \quad (2.179)$$

$$\frac{dQ_2^o}{dt} = \frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^o]}{dt} = [R^*] Y_2^o (k_{td} + k_{tc} \phi_s) + k_{tc} Y_1^o{}^2 \quad (2.180)$$

Yukarıdaki denklemlerden faydalanarak sol primer zincirler için sol radikal ve sol polimer moleküllerinin sayıca ve ağırlıkça polimerizasyon dereceleri elde edilebilir.

Sol primer zincirde sol radikallerin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi, \bar{X}_n^o ,

$$\bar{X}_n^{\circ*} = \frac{Y_1^{\circ}}{Y_0^{\circ}} = \frac{\phi_s^2 \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i]}{[R^*]\phi_s} = \frac{\phi_s \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i]}{k_t[R^*]} \quad (2.181)$$

Sol primer zincirde sol radikallerin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi, $\bar{X}_w^{\circ*}$,

$$\bar{X}_w^{\circ} = \frac{Y_2^{\circ}}{Y_1^{\circ}} = \frac{Y_1^{\circ} \left(\frac{2Y_1^{\circ}}{Y_0^{\circ}} + 1 \right)}{Y_1^{\circ}} \quad (2.182)$$

$$\bar{X}_w^{\circ*} = \frac{2Y_1^{\circ}}{Y_0^{\circ}} + 1 \quad (2.183)$$

$$\bar{X}_w^{\circ} = \frac{2\phi_s \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i]}{k_t} + 1 \quad (2.184)$$

Sol primer zincirde polimer moleküllerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi, \bar{X}_n° ,

$$\bar{X}_n^{\circ} = \frac{Q_1^{\circ}}{Q_0^{\circ}} = \frac{k_t Y_1^{\circ} [R^*]}{[R^*]^2 \phi_s (k_{td} + 0.5k_{tc})} \quad (2.185)$$

$$\bar{X}_n^{\circ} = \frac{Q_1^{\circ}}{Q_0^{\circ}} = \frac{k_t \phi_s^2 \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i]}{[R^*]^2 \phi_s (k_{td} + 0.5k_{tc})} \quad (2.186)$$

$$\bar{X}_n^{\circ} = \frac{\phi_s \sum_{i=1}^3 k_{pi}[M_i]}{[R^*]^2 (k_{td} + 0.5k_{tc})} \quad (2.187)$$

olarak elde edilir.

Sol primer zincirde polimer moleküllerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi, \bar{X}_w^o ,

$$\bar{X}_w^o = \frac{Q_2^o}{Q_1^o} = \frac{[R^*]Y_2^o(k_{td} + k_{tc}\phi_s) + k_{tc}Y_1^o{}^2}{k_t Y_1^o [R^*]} \quad (2.188)$$

şeklinde elde edilir.

Sol kesimindeki dallanmış zincirler için radikallerin hız denklemleri:

Burada denklemler tıpkı jelleşme öncesi dallanmış zincirler için türetilen denklemler gibidir. Genel olarak n. moment;

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*]}{dt} = k_t [R^*]^2 + \sum_{i=1}^2 k_{pi} [M_i] \left(\sum_{r=2}^{\infty} r^n [R_{r-1}^*] - \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*] \right) + k_{p3} \sum_{r=3}^{r-2} r^n [R_{r-j-1}^*] [M_{3,j}] - (k_{p3} [M_3^*] + k_t [R^*]) \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*] \quad (2.189)$$

Yine aynı şekilde sol 'deki dallanmış zincirde polimer moleküllerinin moment denklemleri tıpkı jelleşme öncesi denkleme benzer.

$$\frac{d \sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r^*]}{dt} = k_{td} [R^*] \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r^*] + 0.5 k_{tc} \sum_{r=2}^{\infty} \sum_{s=1}^{r-1} r^n [R_{r-s}^*] [R_s^*] - k_{p3} [M_{3,r}^*] [R^*] \quad (2.190)$$

Sol dallanmış zincirler için polimer moleküllerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi, \bar{X}_n^i (Okay, 1994),

$$\bar{X}_n^i = (\bar{X}_n^o - 0.5p^i)^{-1} \quad (2.191)$$

ile hesaplanır. Bu denklemde ρ' sol'deki çaprazbağ yoğunluğudur.

$$\rho' = W_s \rho \quad (2.192)$$

$$\rho' = \frac{2\mu}{Q_1} (1 - W_g) \quad (2.193)$$

Yine sol dallanmış zincirde polimer moleküllerinin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi, \bar{X}_w^0 , (Okay, 1994),

$$\bar{X}_w' = \frac{\bar{X}_w^0}{1 - \epsilon'} \quad (2.194)$$

Burada, ϵ' ,

$$\epsilon' = \rho' \bar{X}_w^0 = \rho \cdot W_s \cdot \bar{X}_w^0 \quad (2.195)$$

Sol kesimindeki primer zincir polimer moleküllerin ağırlıkça ortalama zincir uzunluğu başına düşen çaprazbağlı ünite sayısını ifade etmektedir.

Sol fraksiyonu :

Polimerizasyonun herhangi bir t anında veya x dönüşüm anında sol kesimindeki ünite sayısının toplam ünite sayısına oranı, yani sol kesimin ağırlık kesri sol fraksiyonu W_s olarak tanımlanır.

$$W_s = \frac{Q_1^0}{Q_1} \quad (2.196)$$

Jel fraksiyonu W_g ise,

$$W_g = 1 - W_s$$

olarak tanımlanır. Jelleşme anında $W_s = 1$ yani, $W_g = 0$ olur. Jelleşme anından sonra W_g giderek artar ve 1'e yaklaşır. (2.76) ve (2.174) nolu denklemlerin (2.196) nolu denkleme konulması ile W_s ,

$$W_s = \frac{Y_1^o}{Y_1} = \phi_s^2 \quad (2.197)$$

olarak bulunur. ϕ_s 'in değerini veren (2.137) denklemi ile (2.197) denkleminin beraber çözümü sol veya jel fraksiyonun çaprazbağlı polimerizasyonunu zaman veya dönüşüme bağlı olarak verir.

2.5 Jellerin Şişme Denklemi Hesaplaması

Polimer jellerinin önemli özelliklerinden biri çözücüler içinde şişip büzülmeleleridir. Şişme oranını açıklayan termodinamik teori 1943 yılında geliştirilmiştir. Bu teoriye göre denklem şöyledir:

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + N^{-1} (v_2^{1.3} \cdot v_2^{0.2.3} - v_2/2) = 0$$

v_2 : Şişmiş polimer jelindeki kuru polimer hacim fraksiyonu ; χ : Polimer-çözücü etkileşim parametresi ; v_2^o : Sentez sonrası jel'deki kuru polimerin hacim fraksiyonudur.

v_2^o şu şekilde hesaplanabilir;

Başlangıç monomer konsantrasyonunun hacimce %70 olduğu bir polimerizasyon sisteminde %100 dönüşüm sonrası monomer yoğunluğu 0.91g/ml alınırsa 100ml içinde 63.7g polimer oluşur.

BÖLÜM 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Modellemenin Amacı

Polimer jellerinin oluşumlarını açıklamak için Flory ve Stockmayer 'den bu yana çeşitli modellemeler yapılmıştır. Bu modellemeler basamak polimerizasyon sistemi için iyi tahminler vermesine karşılık serbest radikal çaprazbağ kopolimerizasyonu için durum aynı değildir.

Serbest radikal çaprazbağ kopolimerizasyonu ile polimer jeli oluşumu kinetiği jelleşme öncesi ve sonrası olmak üzere iki ayrı bölümde incelenebilir.

Jelleşme öncesi kinetiği inceleyen teorik hesaplamaların doğruluklarını öğrenmek amacıyla literatürlerden elde edilen deney sonuçları ile bir karşılaştırma yapıp uygunluklarına bakılmıştır.

Jelleşme sonrası kinetiğine çaprazbağ yoğunluğu, çaprazbağlar arasındaki ünite sayısı, sol ve jel fraksiyon hesaplamaları dahil edilmiş, bilgisayar simülasyonu ile değişik sentez şartlarının etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

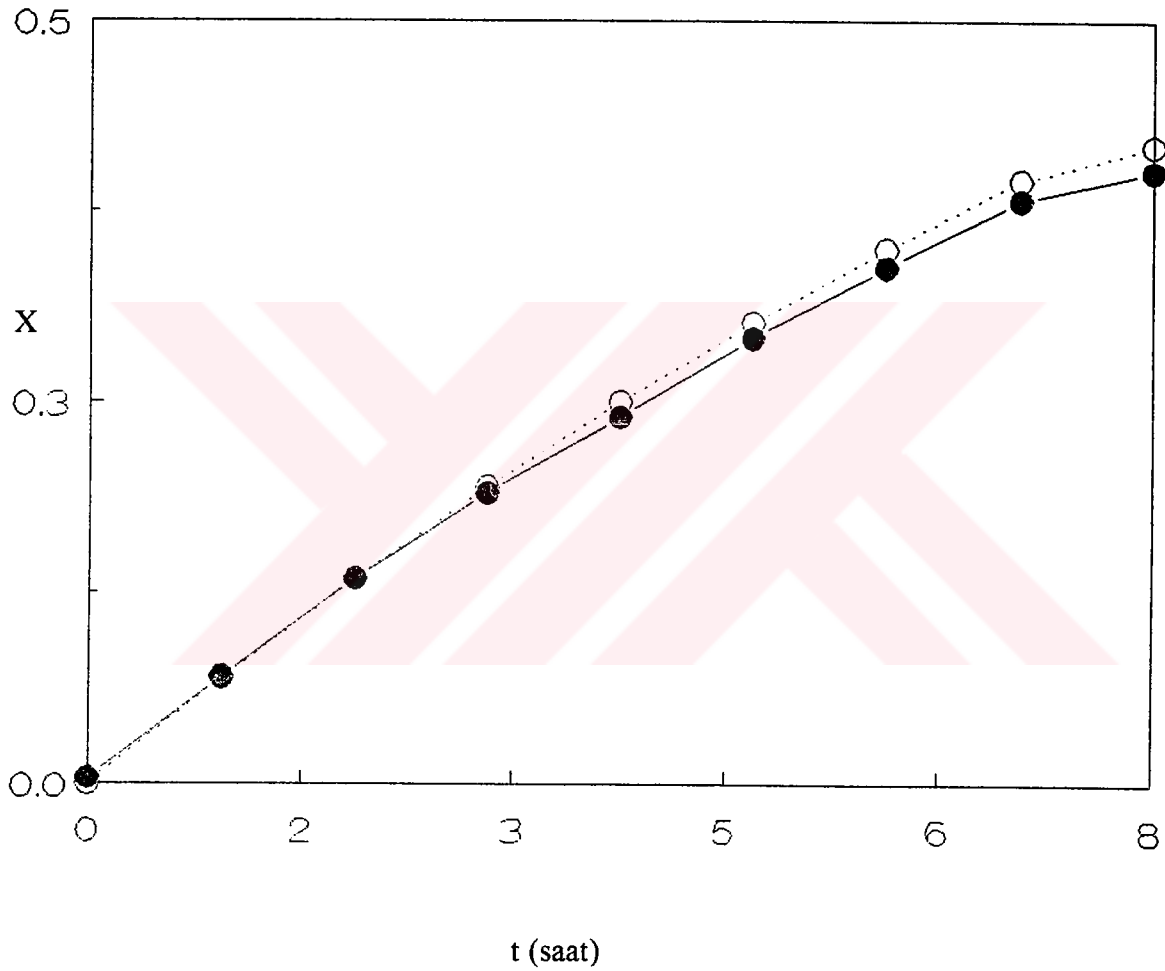
Endüstriyel anlamda, modelleme, maliyeti yüksek deneylere ihtiyacı azaltmıştır. Polimerik maddelerin özelliklerinin doğru tahmini, gereksiz sentezleri ve madde hazırlığını engellemiştir. Modelleme aynı zamanda deneysel olarak gerçekleştirilemeyen yapısal bilgileri edinmek için de önemli bir potansiyele sahiptir.

3.2 Jelleşme Öncesi Stiren-Divinilbenzen Kopolimerizasyonunun Deney Sonuçları ile Karşılaştırılması

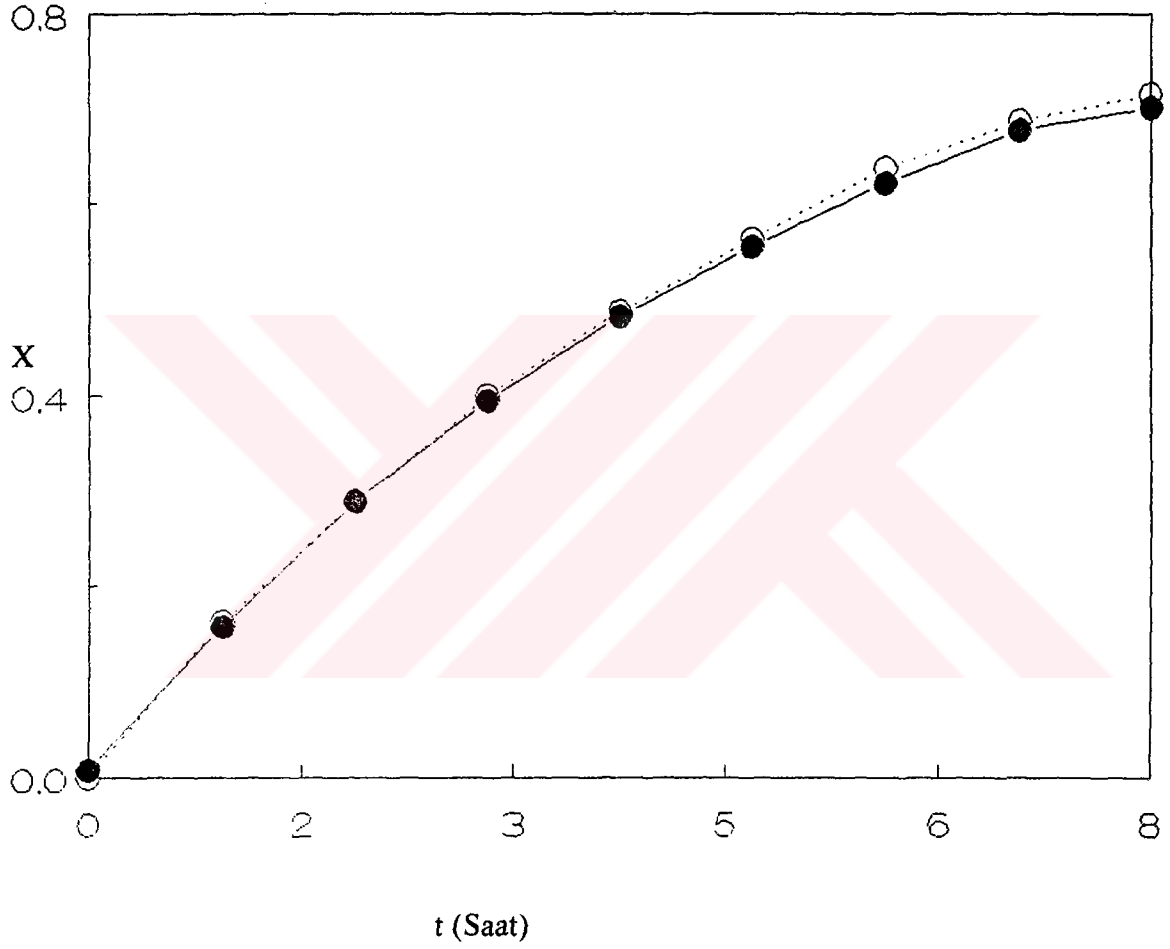
S- DVB sisteminin kinetik modellemesinde kullanılan kinetik sabitler ve ilgili parametreler Tablo-1'de verilmiştir. Ek-1'de modelleme çalışmasında kullanılan QBASIC dili ile yazılmış program verilmiştir. Kinetik modelin serbest radikal çaprazbağ kopolimerizasyonu ile oluşan polimer jeli özelliklerini doğru tahmin edip etmediğini öğrenmek için Hild ve Okasha tarafından elde edilen Tablo-2'de verilen deney sonuçlarından ve ilgili parametrelerinden faydalanıldı (Hild ve Okasha 1984).Hild ve Okasha, monomer olarak stiren (S) 4mol^{-1} ; çaprazbağlayıcı olarak azo izo bütilonitril (AIBN) 0.08mol^{-1} kullanmıştır. Büyüme, çaprazbağ ve sonlanma reaksiyonu hız sabitlerinin radikallerin ucundaki ünitenin cinsine bağlı olarak değişmediği kabul edildi. Deneyde reaksiyonunun çeşitli aşamalarında reaksiyona girmeyen monomerlerin konsantrasyonları buhar fazı kromatografisi ile ölçülüp polimere dönüşüm dereceleri ve anlık oluşan kopolimer içerikleri hesaplanmıştır. Jelleşme öncesi oluşan dallanmış polimerler, ışık saçınım cihazı, büyüklükçe ayırma kromatografisi (GPC) kullanılarak incelenmiş, analitik titrasyon ile asılı vinil sayısı bulunmuştur.

Halka oluşumu ve çok katlı çaprazbağlanmanın ihmal edildiği sentez şartları sonucu jel oluşumu 7.5 saat sonra gerçekleşmiştir. Prosesin başlarında ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_w) ve sayıca ortalama molekül ağırlığı lineer bir artış gösterirken, Özellikle 3. saatten sonra \overline{M}_w değerinde büyük bir artış olmuştur. Jelleşme noktasına gelinceye kadar asılı vinil grubu içeriği incelenmiş 1. saatten sonra elde edilen % 2.56'lık değerden %1.51'lik değere düştüğü hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan kopolimerizasyonda doymamış DVB komonomerinin reaksiyon olasılığının stiren miktarı azaldıkça, özellikle 7. saatten sonra artmaya başladığı görülmüştür.

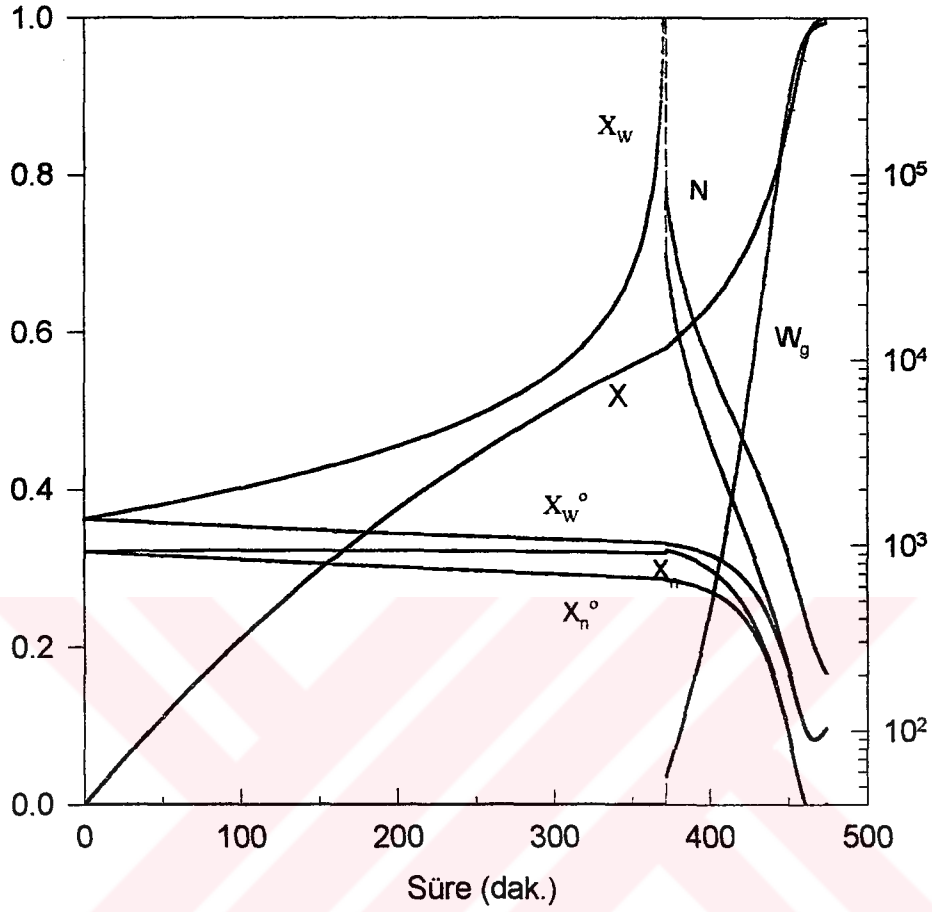
7.5 saatte ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sonsuza gittiği noktada çaprazbağlanma reaksiyon hız sabiti, k_p , denklem (2.39) ve Ek -2'de verilen program yardımı ile 13 olarak bulundu. Şekil 3.1'de ve Şekil 3.2'de reaksiyon süresine bağlı olarak stiren ve DVB dönüşümünün deney sonuçları ile karşılaştırılması görülmektedir. Deney ve teorik hesaplama sonuçları arasındaki uygunluk jelleşme öncesi reaksiyonların kinetik kontrollü olduğunu doğrulamaktadır.



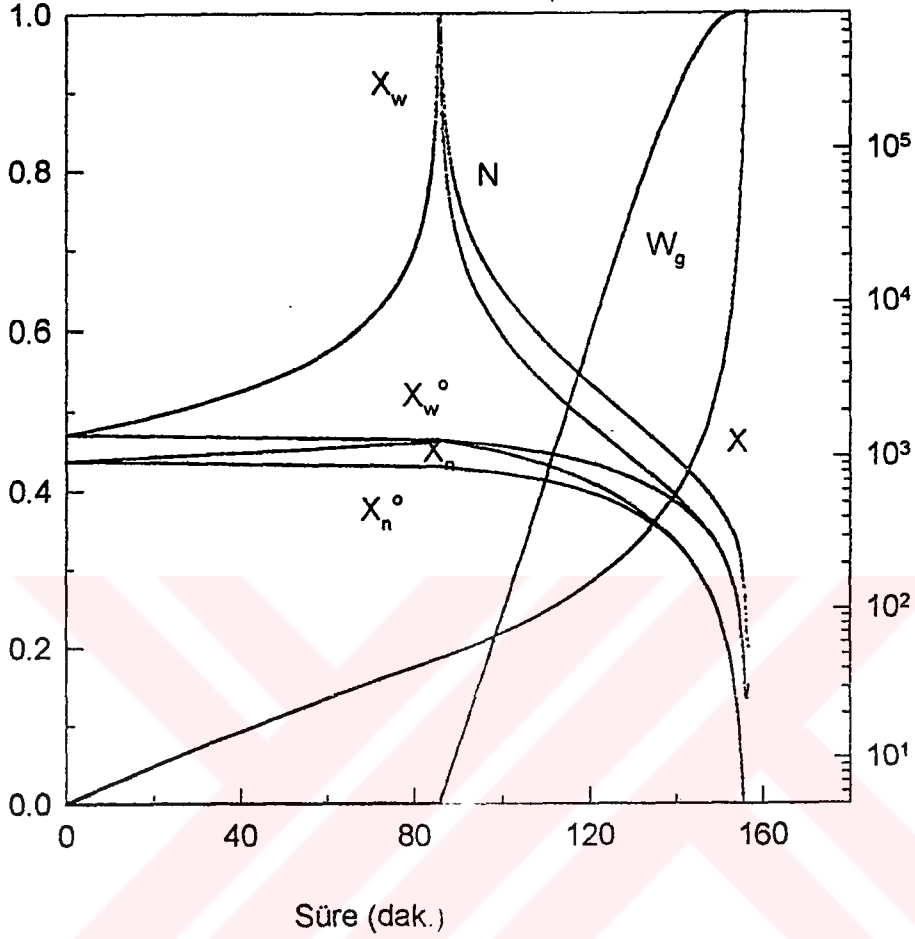
Şekil 3.1. 60°C'de benzen içinde AIBN başlatıcısı kullanılan S-DVB kopolimerizasyonunda stiren dönüşümünün reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi. $[S]=4 \text{ mol-l}^{-1}$; $[DVB]=0.16 \text{ mol-l}^{-1}$; $[I]_0=0.08M$; (●): Deney sonuçları; (○): Teorik hesaplama sonuçları; X: Dönüşüm ; t: Reaksiyon süresi



Şekil 3.2. 60°C'de benzen içinde AIBN başlatıcısı kullanılan S-DVB kopolimerizasyonunda DVB dönüşümünün reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi. $[S]=4 \text{ mol-l}^{-1}$; $[DVB]=0.16 \text{ mol-l}^{-1}$; $[I]_0=0.08M$; (●): Deney sonuçları; (o): Teorik hesaplama sonuçları X: Dönüşüm ; t: Reaksiyon süresi



Şekil 3.3. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan S-DVB kopolimerizasyonunda jel özelliklerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi. %DVB(Ağırlıkça) = 1 ; %S(Hacimce) = 100 ; [I] = 0.1 M ; \overline{X}_w ve \overline{X}_w^o : Dallanmış ve lineer zincirlerin ağırlıkça ortalama polimerizasyon dereceleri ; \overline{X}_n ve \overline{X}_n^o : Dallanmış ve lineer zincirlerin sayıca ortalama polimerizasyon dereceleri ; W_g : Jel fraksiyonu ; N : Çaprazbağlar arasındaki ünite sayısı ; X : Dönüşüm



Şekil 3.4. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan S-DVB kopolimerizasyonunda jel özelliklerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi. % DVB (Ağırlıkça) = 3 ; % S(Hacimce) = 100 ; [I]= 0,1 M ; \overline{X}_w ve \overline{X}_w^o : Dallanmış ve lineer zincirlerin ağırlıkça ortalama polimerizasyon dereceleri; \overline{X}_n ve \overline{X}_n^o : Dallanmış ve lineer zincirlerin sayıca ortalama polimerizasyon dereceleri ; W_g : Jel fraksiyonu; N: Çaprazbağlar arasındaki ünite sayısı; X: Dönüşüm

3.3. Sentez Şartlarının Jel Oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi

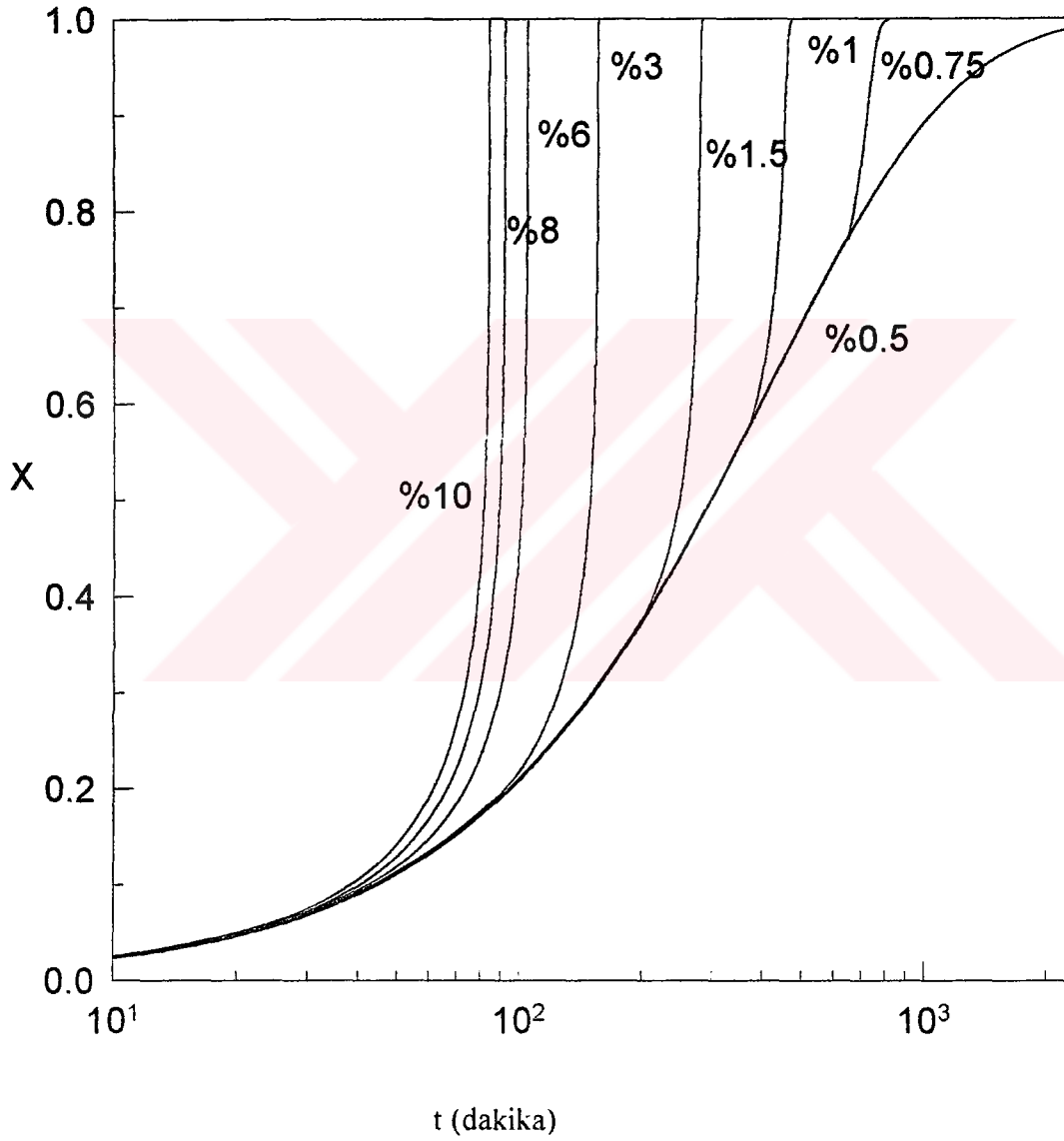
3.3.1. DVB Konsantrasyonunun Jel oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi

Şekil 3.5.'de divinilbenzen ağırlıkça yüzdesinin dönüşüme etkisi görülmektedir. Hesaplamalarda başlatıcı konsantrasyonu 0.1M; polimerizasyon sıcaklığı 70°C ve stirenin hacimce yüzdesi 100 alınmıştır.

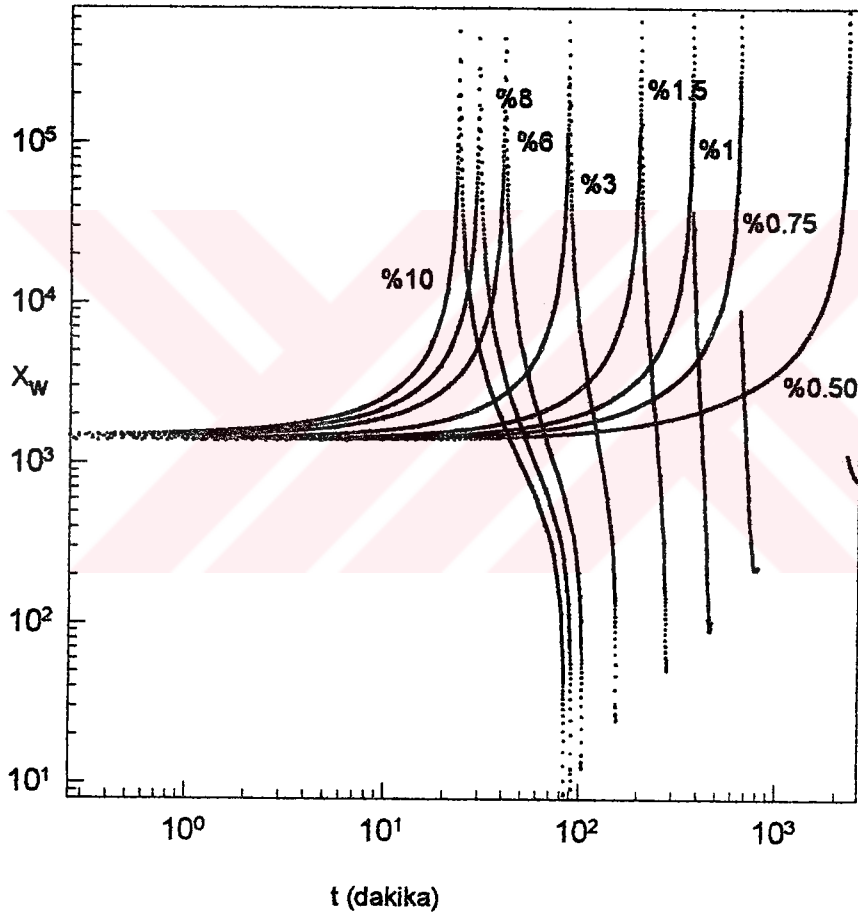
Vinil gruplarının jelleşme noktasındaki dönüşümü divinilbenzen yüzdesi arttıkça azalmaktadır. Yani, jelleşme daha erken (düşük dönüşümlerde) gerçekleşmektedir. Divinilbenzen reaksiyonda çaprazbağlayıcı görevi görür ve miktarı arttıkça çaprazbağlanma hızı artar. Çaprazbağlayıcı miktarı arttıkça jel oluşumu için daha düşük dönüşümler yeterli olmaktadır. S-DVB kopolimerizasyonunda divinilbenzen oranı stirene göre daha düşük tutuldu. Bu nedenle, divinilbenzen monomeri reaksiyonda erken tükenmektedir. Bu durum iki monomerin radikal reaktivite oranının farklı olmasının bir sonucu değil, başlangıç monomer karışımı içinde divinilbenzen miktarının daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de dallanmış moleküllerin ağırlıkça ve sayıca ortalama polimerizasyon derecelerinin farklı divinilbenzen yüzdesi için reaksiyon süresine bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir.

Divinilbenzen miktarı arttıkça ortalama polimerizasyon derecesi daha düşük dönüşümde ve daha erken sürede sonsuz değere ulaşmaktadır, yani; jel oluşmaktadır.

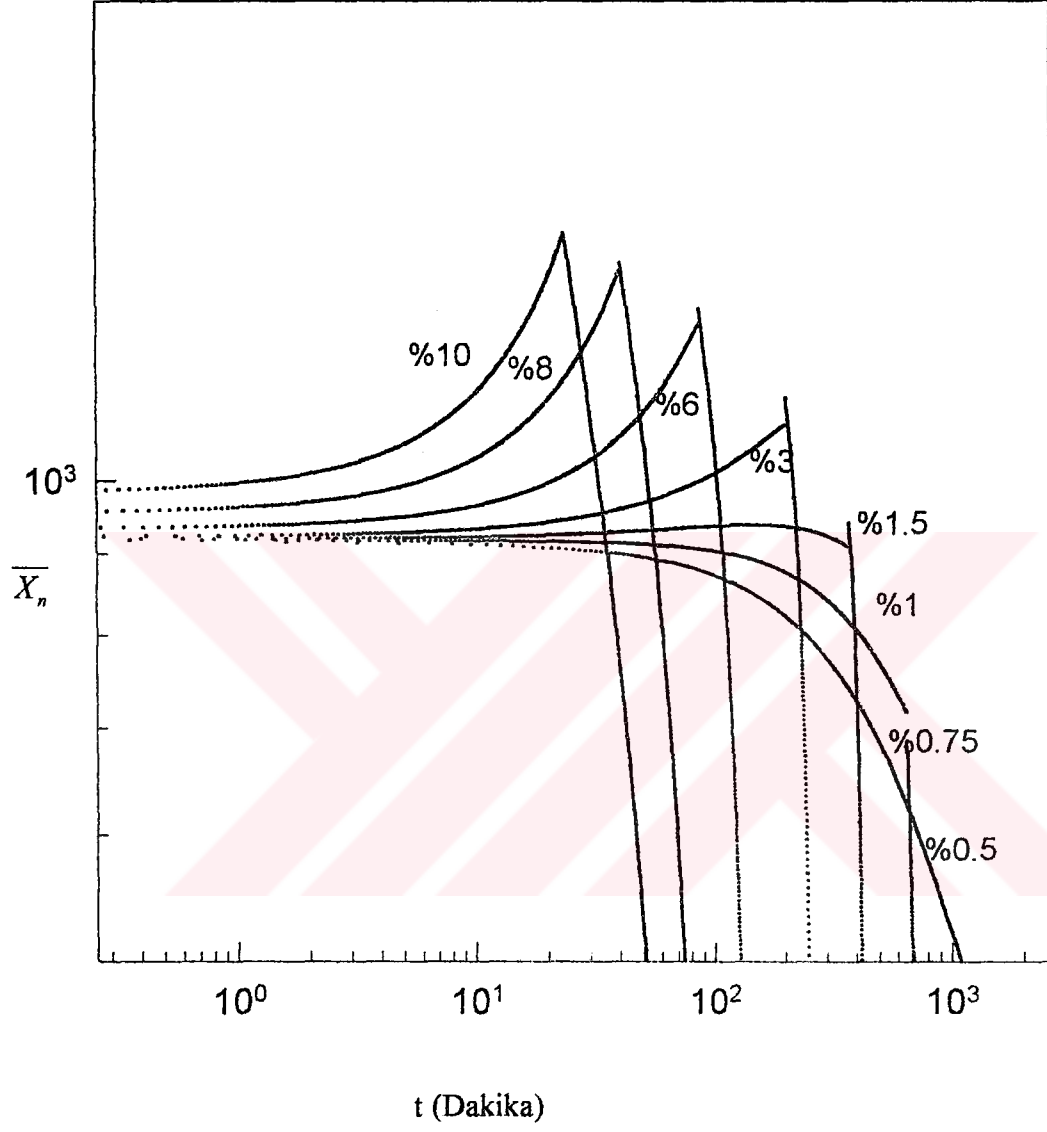
Jel fraksiyonu, W_g , artma divinilbenzen yüzdesi ile 1 değerine ulaşmakta yani; sol moleküllerinin jele bağlanmaları daha hızlı gerçekleşmektedir (Şekil 3.8).



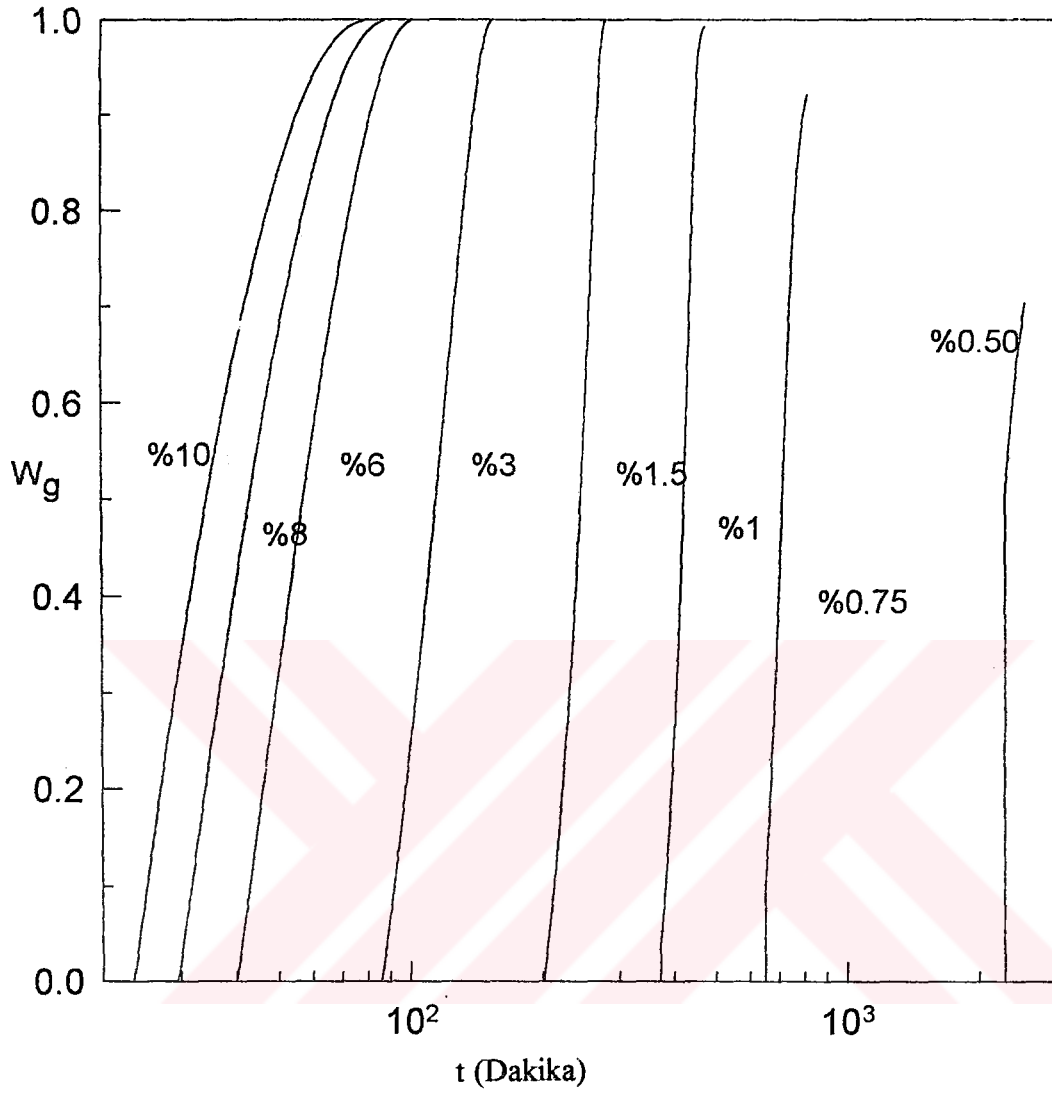
Şekil 3.5. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda jelleşme süresine (t) ve dönüşümüne (X) divinilbenzen yüzdesindeki değişimin etkisi. %DVB (Ağırlıkça) = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 3, 6, 8, 10; %Stiren(Hacimce) = 100 ; [I] = 0.1 M



Şekil 3.6. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda divinilbenzen yüzdesindeki değişimin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine (\bar{X}_w) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB (Ağırlıkça) = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 3, 6, 8, 10; %Stiren(Hacimce) =100; [I]=0.1 M

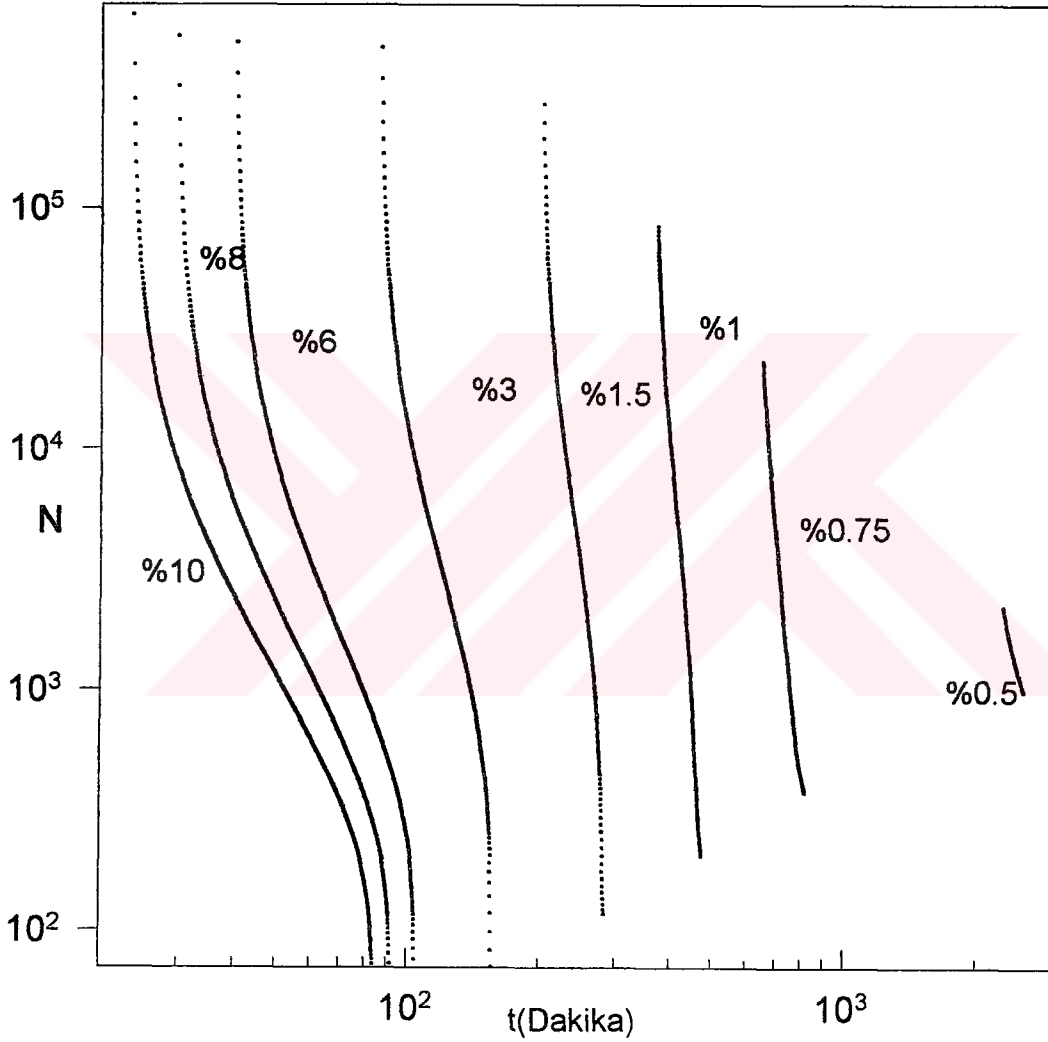


Şekil 3.7. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda divinilbenzen yüzdesindeki değişimin sayıca ortalama polimerizasyon derecesine (\bar{X}_n) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB (Ağırlıkça) = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 3, 6, 8, 10; %Stiren(Hacimce) =100; [I]=0.1 M



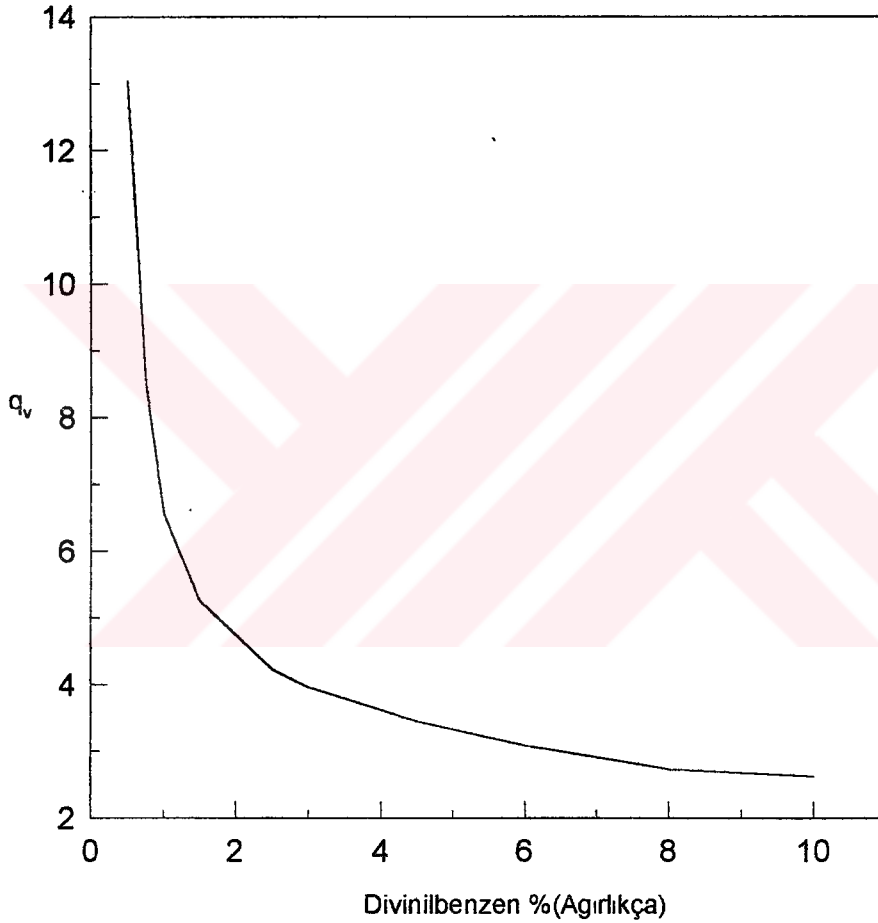
Şekil 3.8. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda divinilbenzen yüzdesindeki değişimin jel fraksiyonuna (W_g) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 3, 6, 8, 10 ; %stiren(Hacimce) = 100 ; $[I] = 0.1$ M

Prosesin ilk safhalarında divinilbenzen monomerik birimlerin yarısından fazlası asılı vinil grubu oluşturur. Bu reaksiyonların olasılığı S/DVB oranı azaldıkça artar. Divinilbenzen monomer yüzdesi azaltılarak zincirler lineer olmaya doğru yaklaşırlar. Şekil 3.9'da divinilbenzen miktarı arttıkça çaprazbağ yoğunluğunun artmasına bağlı olarak çaprazbağlar arasındaki ünite sayısı, N'nin, daha erken sürede azalmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 3.9. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda divinilbenzen yüzdesindeki değişimin çaprazbağlar arasındaki ünite sayısına (N) zamanın fonksiyonu (t) olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 3, 6, 8, 10 ; %stiren(Hacimce) = 100 ; [I] = 0.1 M

Şekil 3.10'da divinilbenzen yüzde değişimine karşı şişme oranı grafiği verilmiştir. Hesaplamalar denklem (2.198) yardımı ile ve Ek-3'de verilen programı kullanarak yapılmıştır. Divinilbenzen yüzdesi arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Bu durum dallanmış moleküllerin lineer moleküllerden hidrodinamik hacimlerinin daha düşük olması ile açıklanabilir.



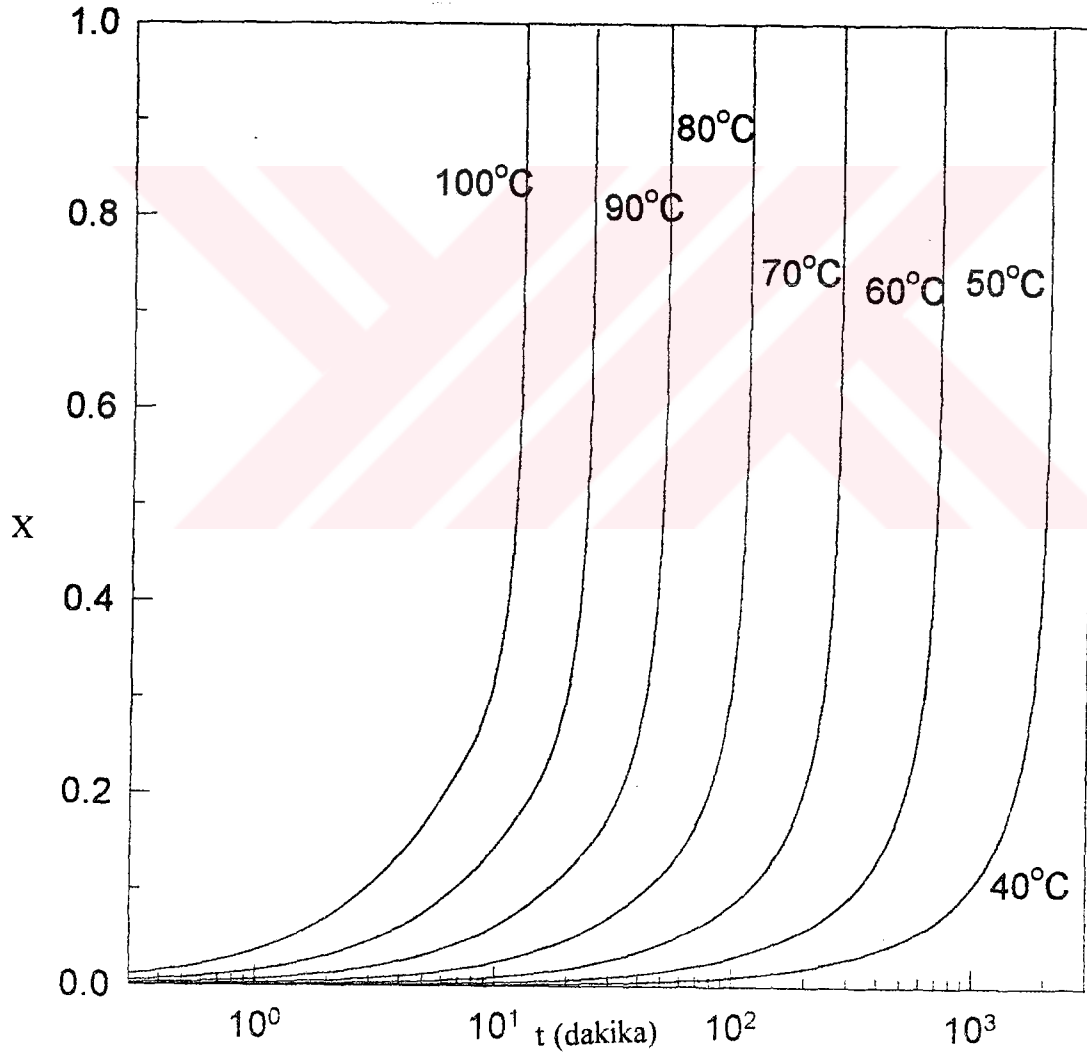
Şekil 3.10. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda divinilbenzen yüzdesindeki değişimin şişme oranına (q_v) zamanın fonksiyonu (t) olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 3, 6, 8, 10; %stiren(Hacimce) = 100 ; $[I] = 0.1$ M

Jelleşmeden hemen sonra çaprazbağlı ağlar daha gevşek oluşmakta ve özellikle bu durum düşük divinilbenzen yüzdesinde elde edilmektedir.

Termodinamik dengeye kadar şişmiş polimer jelindeki polimerin hacim fraksiyonu azalmaktadır. Bir başka ifadeyle divinilbenzen yüzdesi azaldıkça şişme oranı artmaktadır. Bu duruma kuvvetli jel etkisinin neden olduğu söylenebilir. Maksimum hız çaprazbağlayıcının en yüksek değerinde elde edilmektedir.

3.3.2. Polimerizasyon Sıcaklığının Jel Oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi

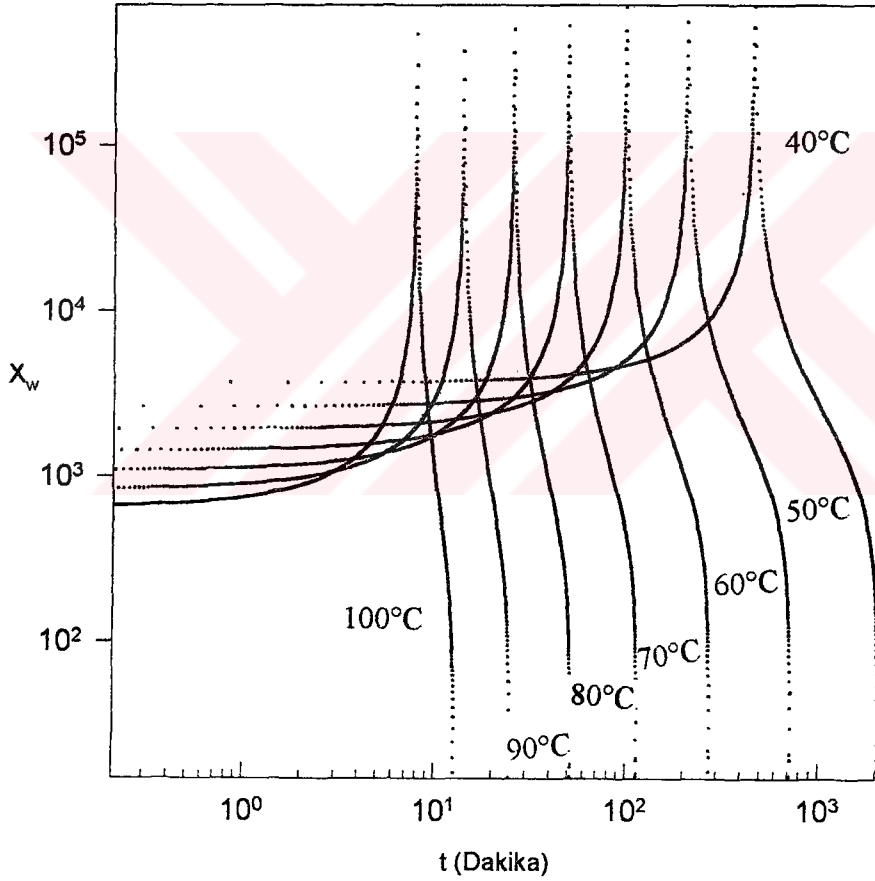
Şekil-3.11'de polimerizasyon sıcaklığının jelleşme süresi ve dönüşüme etkisi görülmektedir.



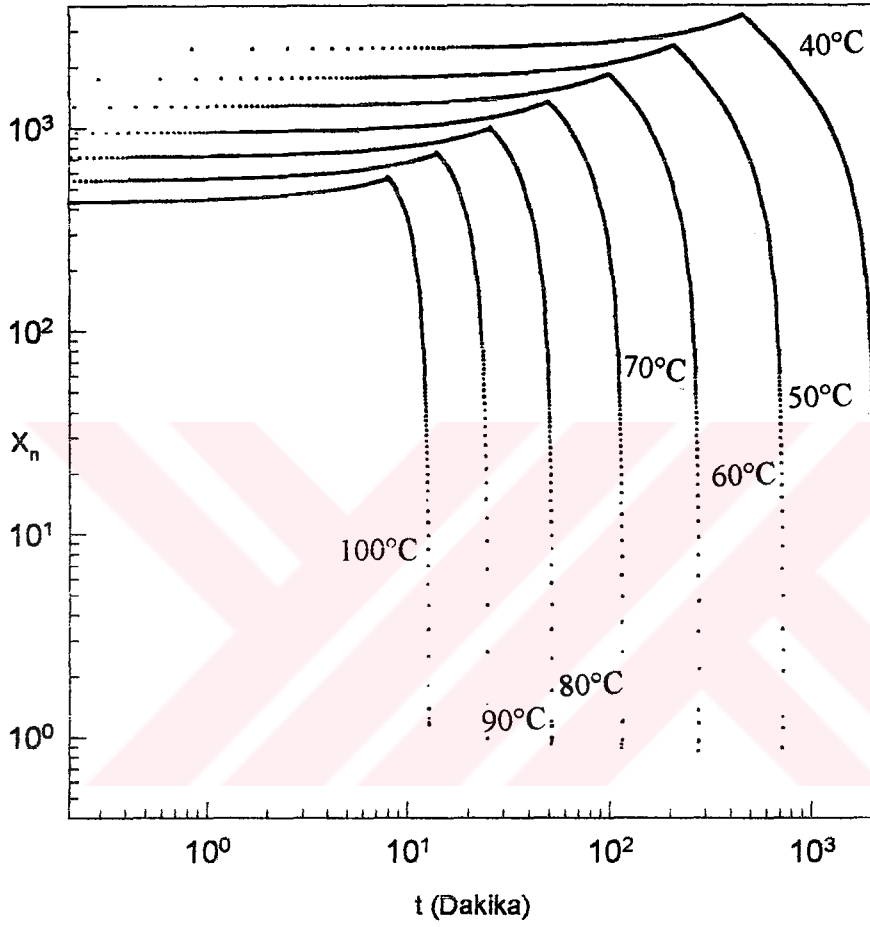
Şekil 3.11. Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda jelleşme süresine (t) ve dönüşüme (X) polimerizasyon sıcaklığındaki (T) değişimin etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; %stiren(Hacimce) = 100 ; [I] = 0.1 M ; T(°C) = 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100

Sıcaklık arttıkça jelleşme için daha kısa reaksiyon süreleri yeterli olmaktadır. Jel oluşum hızı artan sıcaklıkla artmaktadır. Sabit bir çaprazbağlayıcı değerinde jelleşme dönüşümünde çok büyük farklılıklar olmamasına rağmen, artan sıcaklıkla dönüşüm azalır. Genel olarak, camsılaşma etkisi, reaksiyon sıcaklığı polimerin camsı geçiş sıcaklığına ulaştıkça gecikir.

Dallanmış moleküllerin ağırlıkça polimerizasyon dereceleri artan sıcaklıkla daha erken maksimuma ulaşmakta, bir başka ifadeyle, jelleşme olmaktadır (Şekil 3.12).

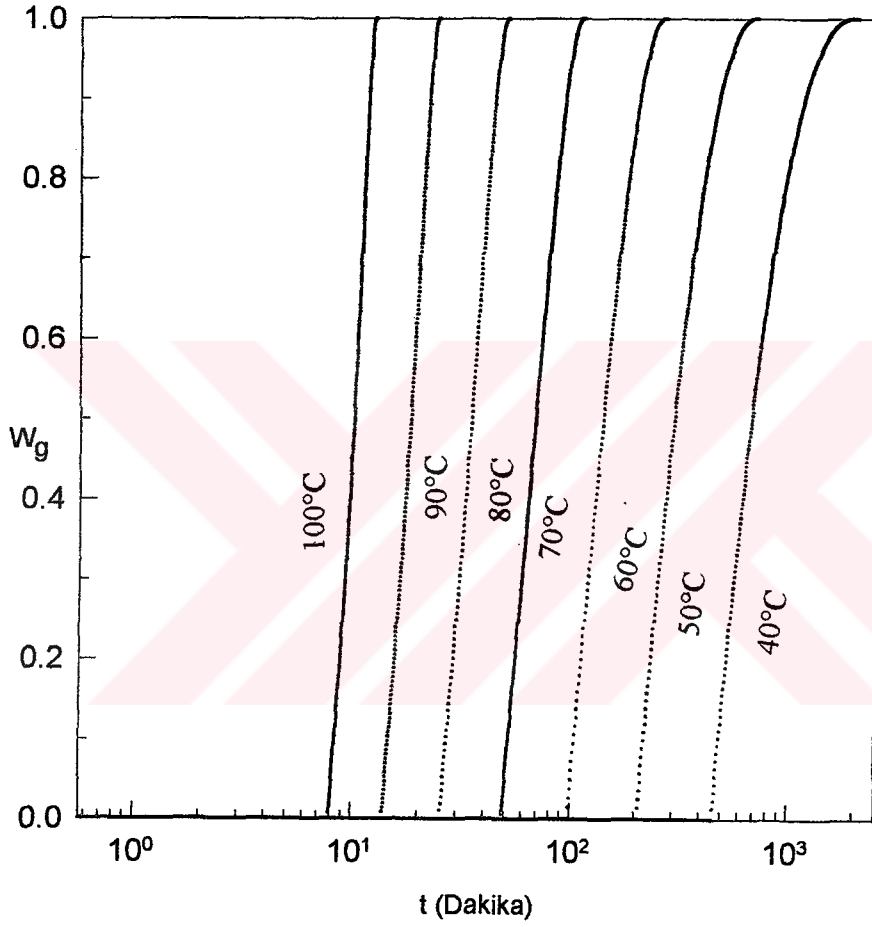


Şekil 3.12. Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda polimerizasyon sıcaklığındaki (T) değişimin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine (\bar{X}_w) zamanın fonksiyonu (t) olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; %stiren(Hacimce) = 100 ; [I] = 0.1 M ; T(°C) = 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100

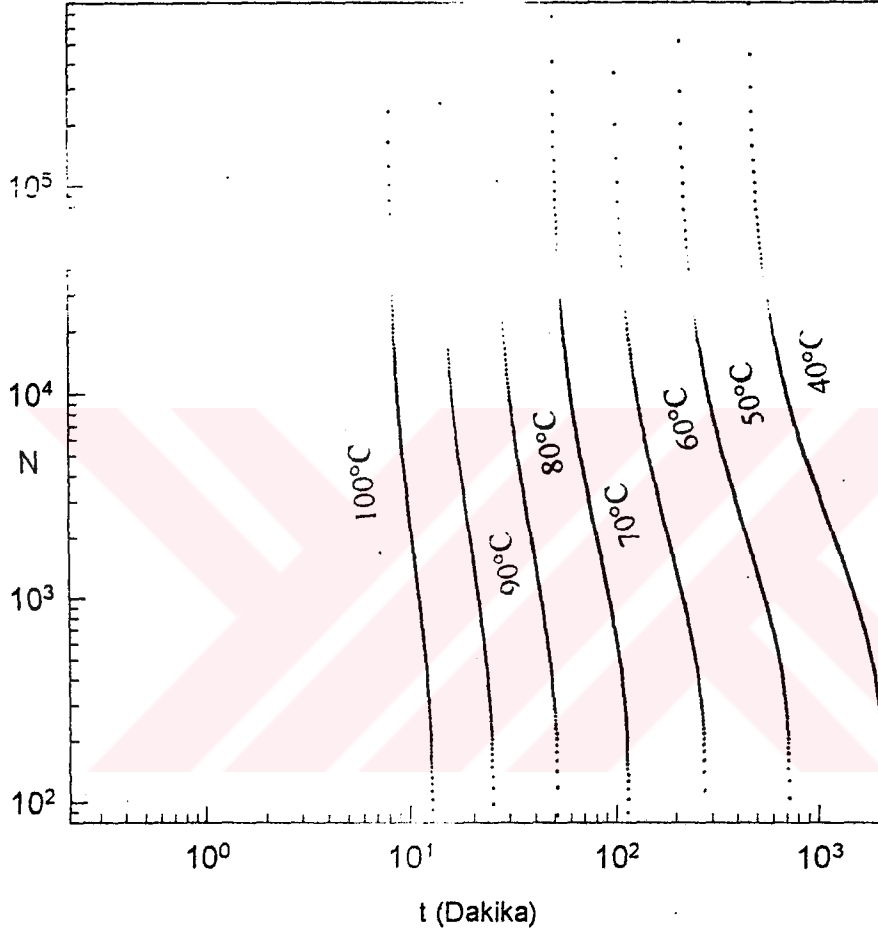


Şekil 3.13. Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda polimerizasyon sıcaklığındaki (T) değişimin sayıca ortalama polimerizasyon derecesine (\bar{X}_n) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB (Ağırlıkça) = 5; %Stiren (Hacimce) = 100; [I] = 0.1 M ; T(°C) = 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100

Şekil-3.14'de jel fraksiyonuna sıcaklığın etkisi görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlara göre çaprazbağlar arasındaki ünite sayısının önemli derecede değişmediği görülmektedir (Şekil-3.15).



Şekil 3.14. Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda polimerizasyon sıcaklığındaki (T) değişimin jel fraksiyonuna (W_g) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB (Ağırlıkça) = 5; %Stiren (Hacimce) = 100; $[I] = 0.1 \text{ M}$; $T(^{\circ}\text{C}) = 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$

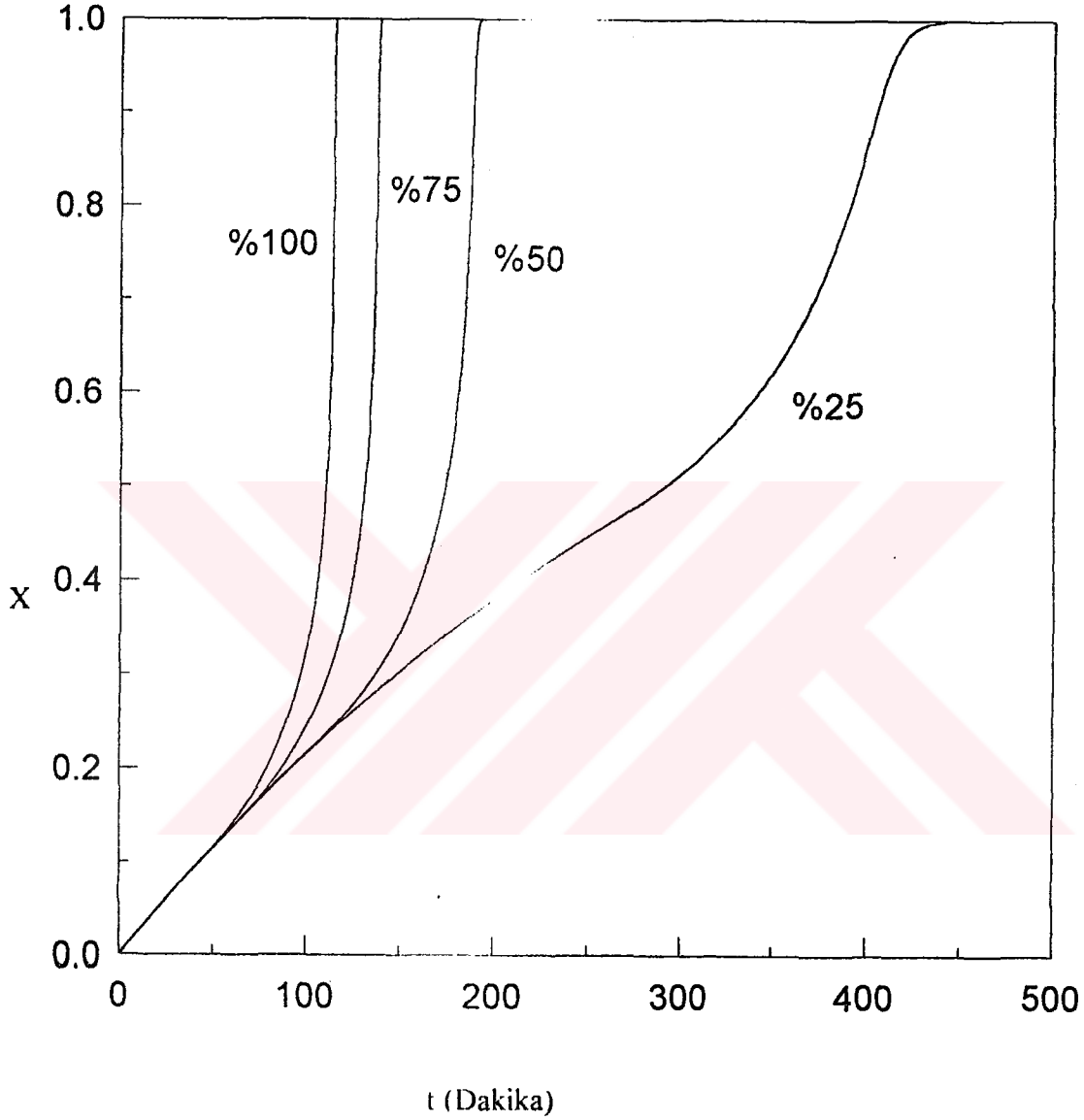


Şekil 3.15. Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda polimerizasyon sıcaklığındaki (T) değişimin çaprazbağlar arasındaki ünite sayısına (N) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5; %Stiren (Hacimce) = 100; [I] = 0.1 M ; T(°C) = 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100

3.3.3. Başlangıç Monomer Konsantrasyonunun Jel Oluşumuna ve Jel

Özelliklerine Etkisi

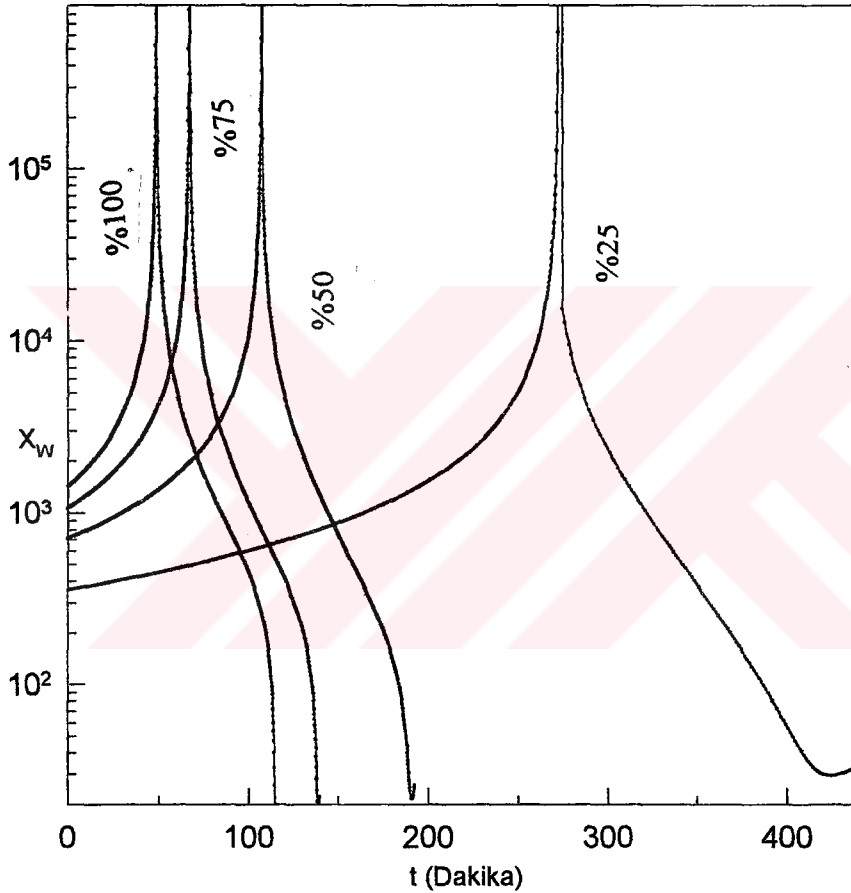
Şekil-3.16'da farklı stiren monomer yüzde değerlerinin jelleşme noktasına ve dönüşümüne etkisi görülmektedir. Artan stiren yüzdesi jelleşmeyi daha erken zamana ve daha düşük dönüşüme kaydırmaktadır.



Şekil 3.16. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda jelleşme süresine (t) ve dönüşümüne (X) stiren konsantrasyon değişiminin etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; [I] = 0.1 M ; %stiren(Hacimce) = 100, 75, 50, 25

Divinilbenzen monomer konsantrasyonunu azaltmak zincirleri lineer olmaya yaklaştırır. Polimerizasyon dönüşümünün artması ile doymamışlık yavaşça azalır. Asılı viniller kısmen molekül içi çaprazbağlanma ile tüketilirken, kısmen de çok katlı

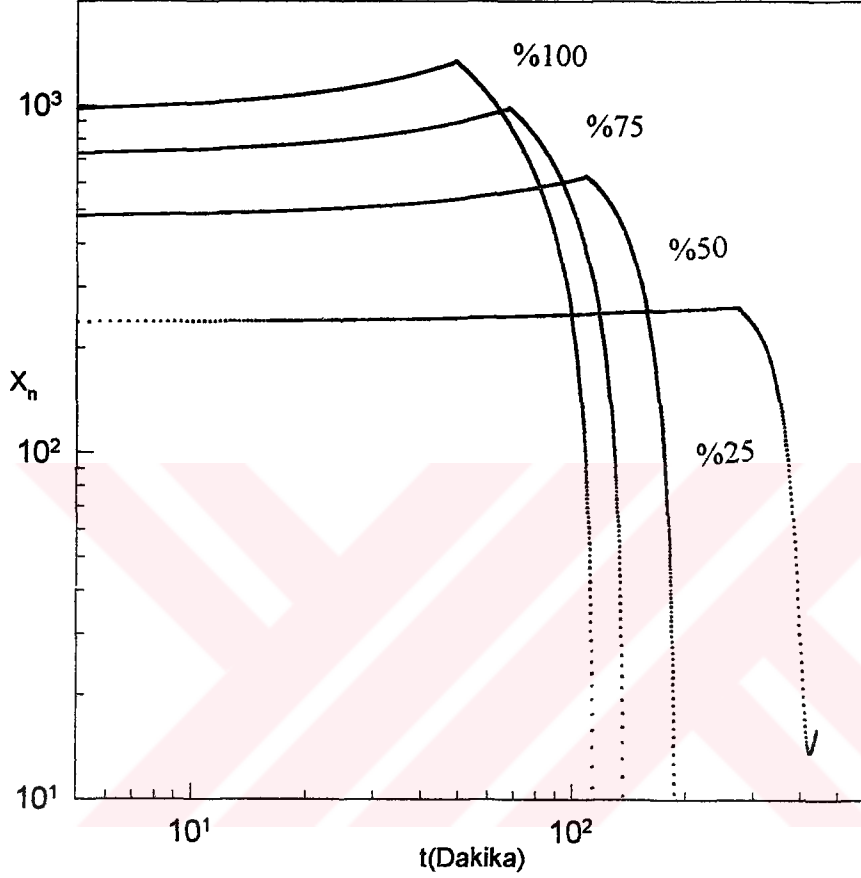
çaprazbağlanma sonucu, yani, halka oluşumu ile tüketilir. Seyreltmeyi fazlalaştırarak doymamışlık azalır. Bu durum, dönüşümün konsantrasyona bağlı değişmesini zayıflatır ve dönüşüm değeri monomer konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak azalır. Şekil-3.17 ağırlıkça polimerizasyon derecesinin reaksiyon süresi boyunca nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 3.17. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda stiren konsantrasyon değişiminin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine (\bar{X}_w) zamanın fonksiyonu (t) olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; [I] = 0.1 M ; %stiren(Hacimce) = 100, 75, 50, 25

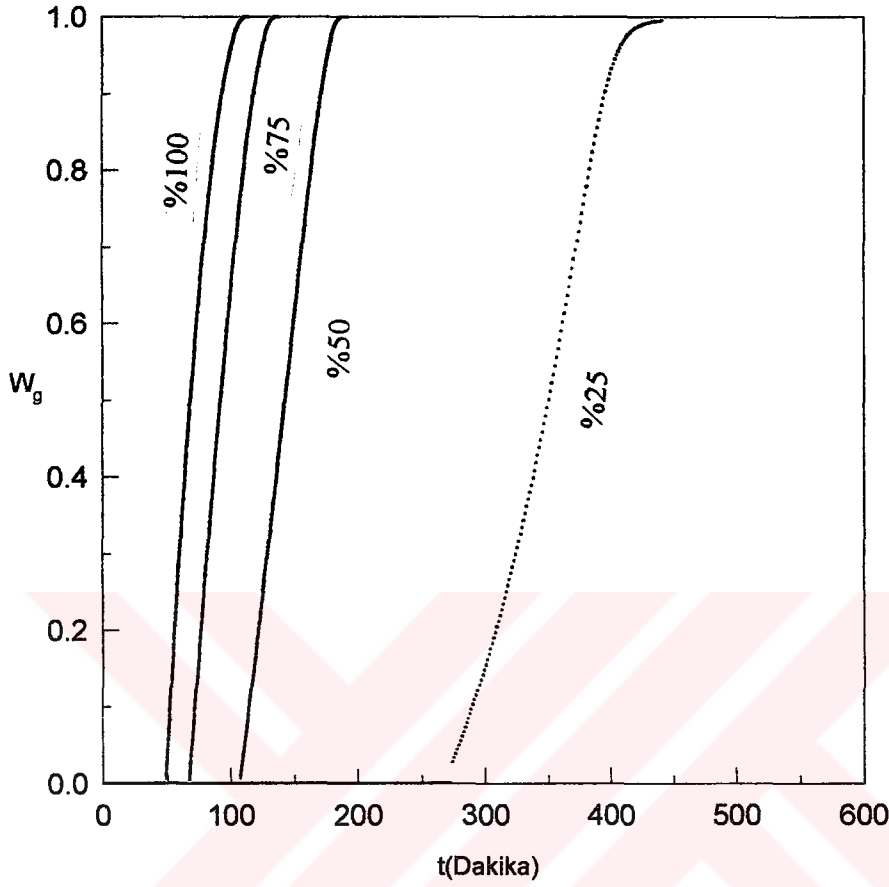
Artan monomer yüzdesi ağırlıkça ortalamanın sonsuza gittiği süreyi daha erkene kaydırmaktadır. Doymamışlık primer zincirlerin molekül ağırlığının artması ile kısmen azalır. Asılı vinil grubu içeren birimlerin fraksiyonu artan dönüşümle azalmaktadır.

Şekil 3.18 stirenin hacimce yüzde değişiminin sayıca ortalama polimerizasyon derecesini nasıl etkilediğini göstermektedir.



Şekil 3.18. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda stiren konsantrasyon değişiminin sayıca ortalama polimerizasyon derecesine (\bar{X}_n) zamanın fonksiyonu (t) olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; [I] = 0.1 M ; %stiren(Hacimce) = 100, 75, 50, 25

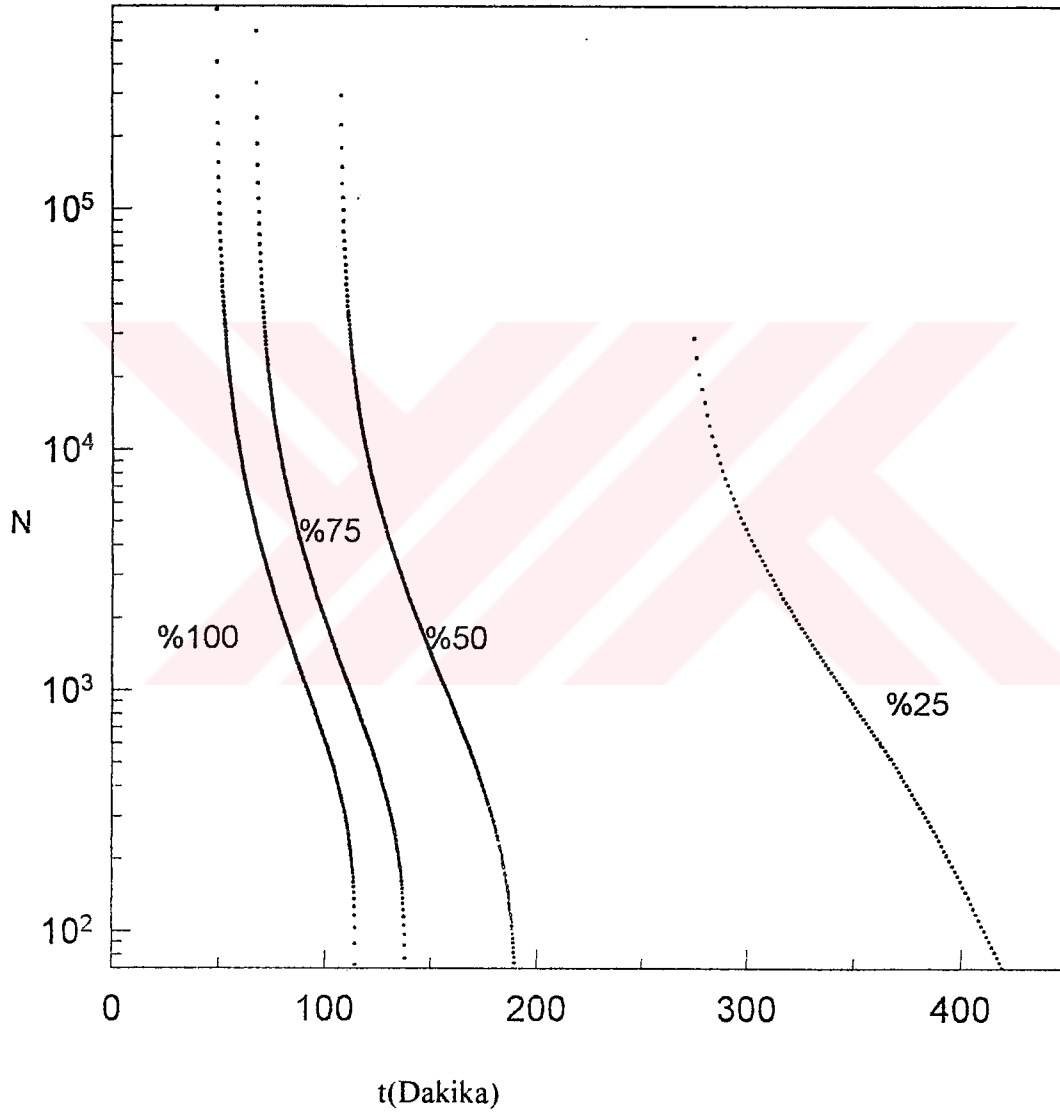
Doymamışlık arttıkça halka oluşumu nedeni ile jelleşmenin daha geç olacağı sonucu çıkarılabilir. Bu durum, jelleşme sonrası jel fraksiyonu artmasını , azalan monomer yüzdesi ile daha geç sürelerle kaydırmaktadır (Şekil-3.19).



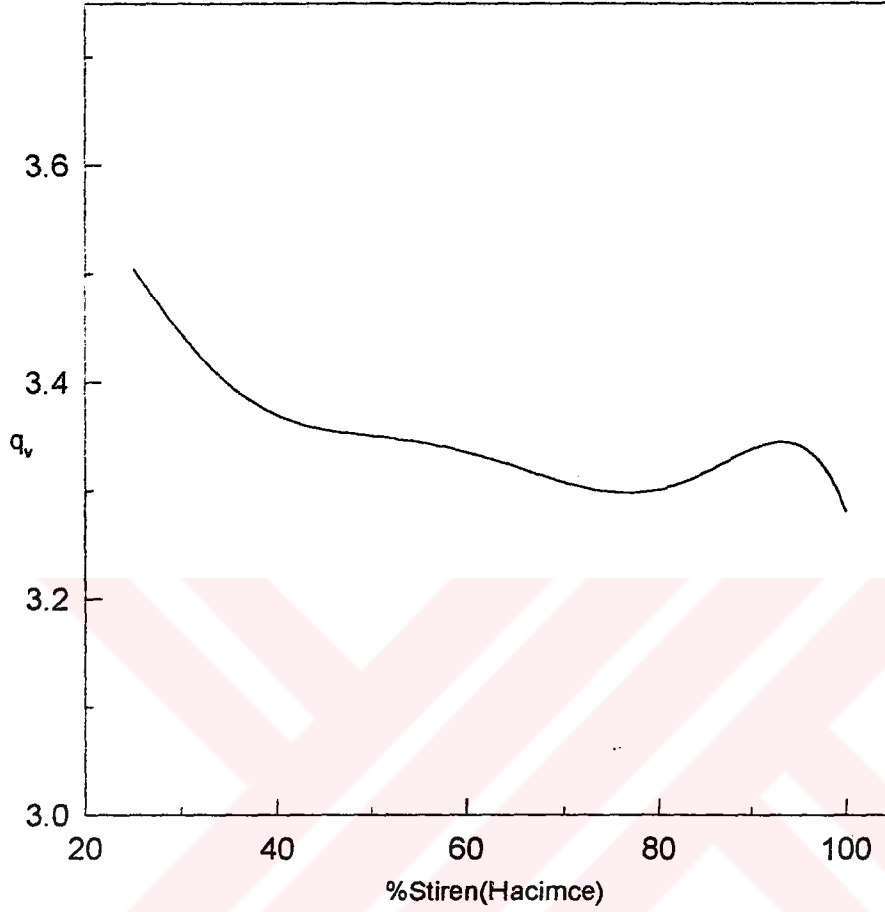
Şekil 3.19. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda stiren konsantrasyon değişiminin jel fraksiyonuna (W_g) zamanın fonksiyonu (t) olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; $[I] = 0.1 \text{ M}$; %stiren(Hacimce) = 100, 75, 50, 25

Yine aynı nedenle oluşan jelin büyümesi aşamasında çaprazbağlar arasındaki ünite sayısının artan monomer yüzdesi ile daha erken sürelerde azaldığı görülmektedir (Şekil-3.20).

Şekil-3.21'de jel molekülünün şişme oranının monomer yüzde artışı ile azaldığı görülmektedir. Monomerden polimere dönüşümdeki yoğunluk farkı sonucu hacim küçülmesi gözlenir. Monomer yüzdesi arttıkça oluşan polimer miktarda artacaktır. Şişme derecesi, q_v , şişmiş haldeki hacmin kuru hacime oranı olduğuna göre kuru hacim artışı şişme derecesinin azalması demektir.



Şekil 3.20. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda stiren konsantrasyon değişiminin çaprazbağlar arasındaki ünite sayısına (N) zamanın fonksiyonu (t) olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; [I] = 0.1 M ; %stiren(Hacimce) = 100, 75, 50, 25

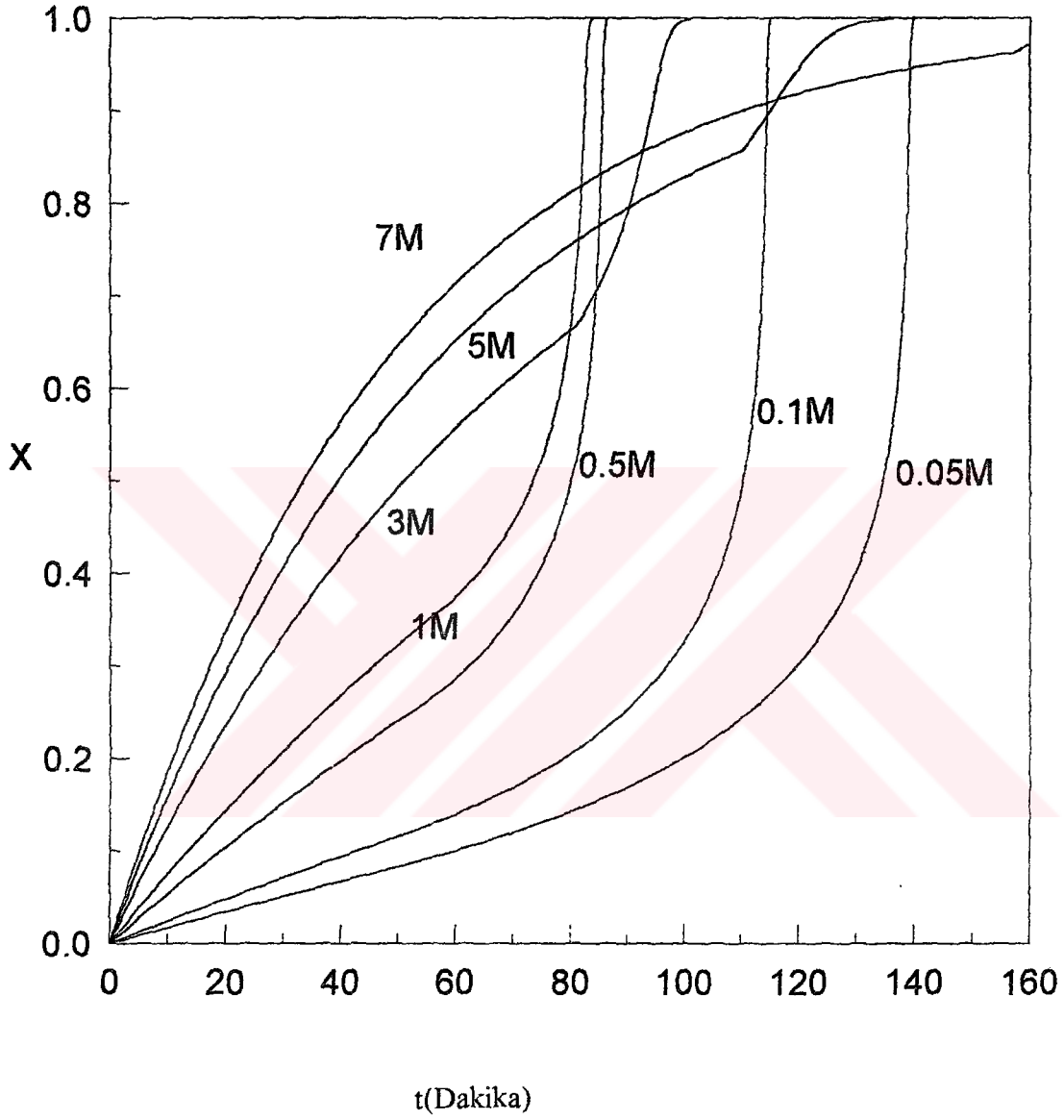


Şekil 3.21. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda stiren konsantrasyon değişiminin şişme oranına (q_v) zamanın fonksiyonu (t) olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; $[I] = 0.1 \text{ M}$; %stiren(Hacimce) = 100, 75, 50, 25

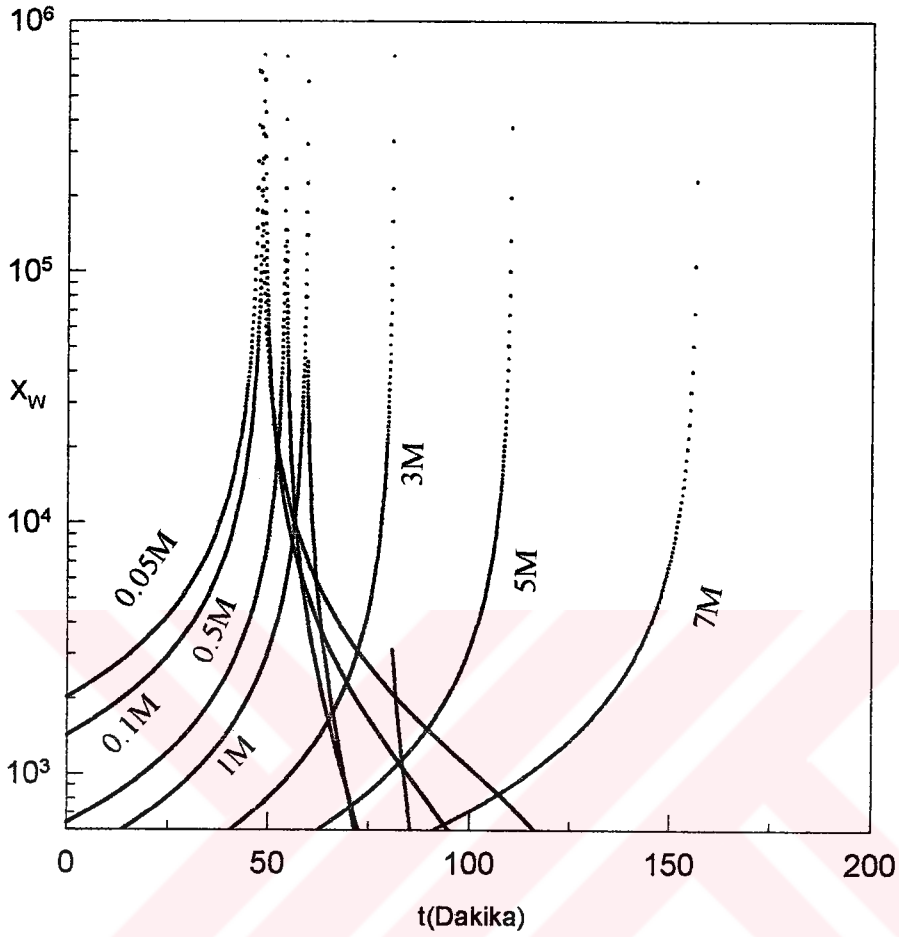
3.3.4 . Başlangıç Başlatıcı Konsantrasyonunun Jel Oluşumuna ve Jel Özelliklerine Etkisi

Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitin molar konsantrasyonunun artması monomerden polimere dönüşüm reaksiyon hızını artırarak jelleşme daha büyük dönüşümlerde mümkün olmaktadır (Şekil-3.22). Jelleşmenin gecikmesi, bir başka

deyişle, ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesinin sonsuza gitmesi Şekil-3.23 'de görölmektedir.



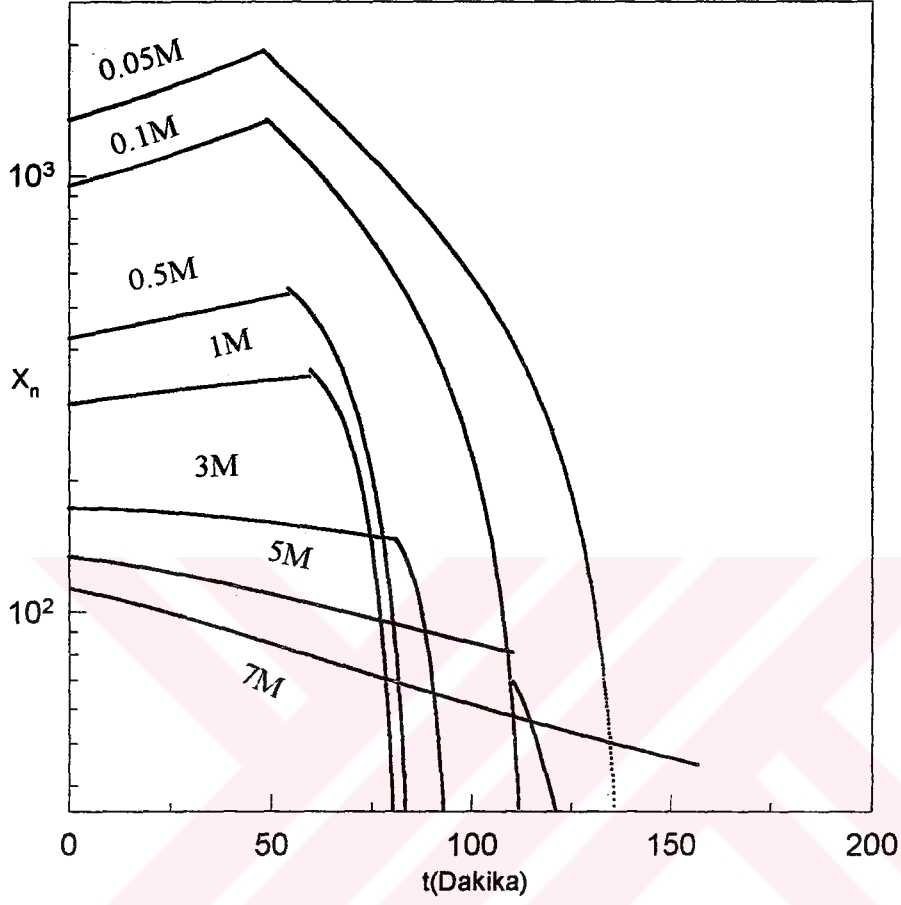
Şekil 3.22. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda başlatıcı konsantrasyon değişiminin jelleşme süresi (t) ve dönüşümüne (X) etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; %stiren(Hacimce) = 100; [I](M) = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7



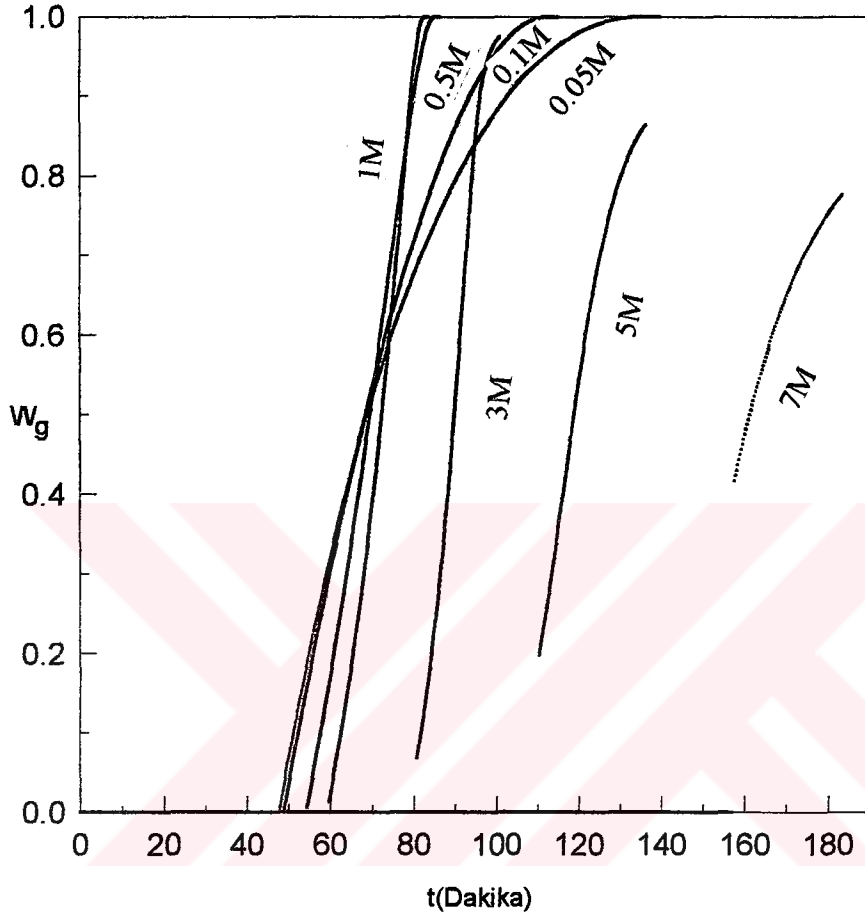
Şekil 3.23. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda başlatıcı konsantrasyon değişiminin ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesine (\bar{X}_w) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; %stiren(Hacimce) = 100; $[I](M) = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7$

Şekil-3.24 'de dallanmış moleküllerin sayıca ortalama polimerizasyon derecesinin başlatıcı başlangıç konsantrasyonunun azalması ile arttığı açıkça görülmektedir. Oluşan jelin büyüme aşamasında ancak bazı (nisbeten düşük) başlangıç başlatıcı konsantrasyonlarında jel fraksiyonu bir değerine ulaşabilmektedir (Şekil-3.25).

Jelleşmeden hemen sonra çaprazbağlar daha gevşektir ve özellikle bu durum yüksek başlatıcı konsantrasyonlarında elde edilmektedir.

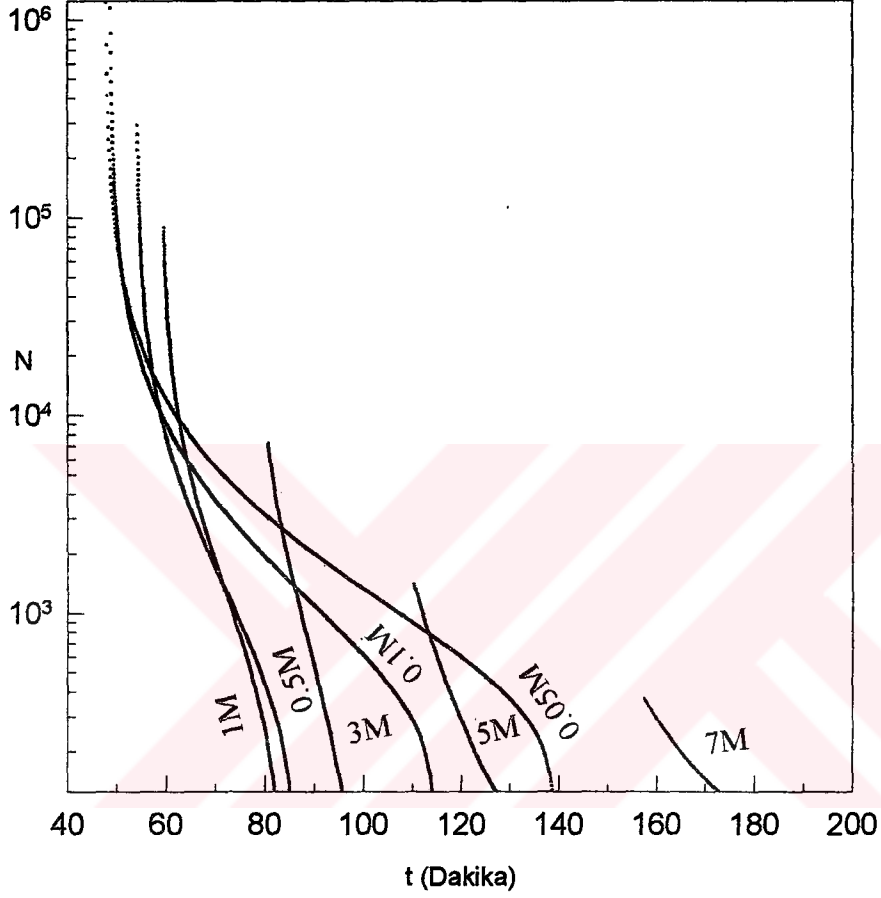


Şekil 3.24. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda başlatıcı konsantrasyon değişiminin sayıca ortalama polimerizasyon derecesine (\bar{X}_n) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; %stiren(Hacimce) = 100; $[I](M) = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7$

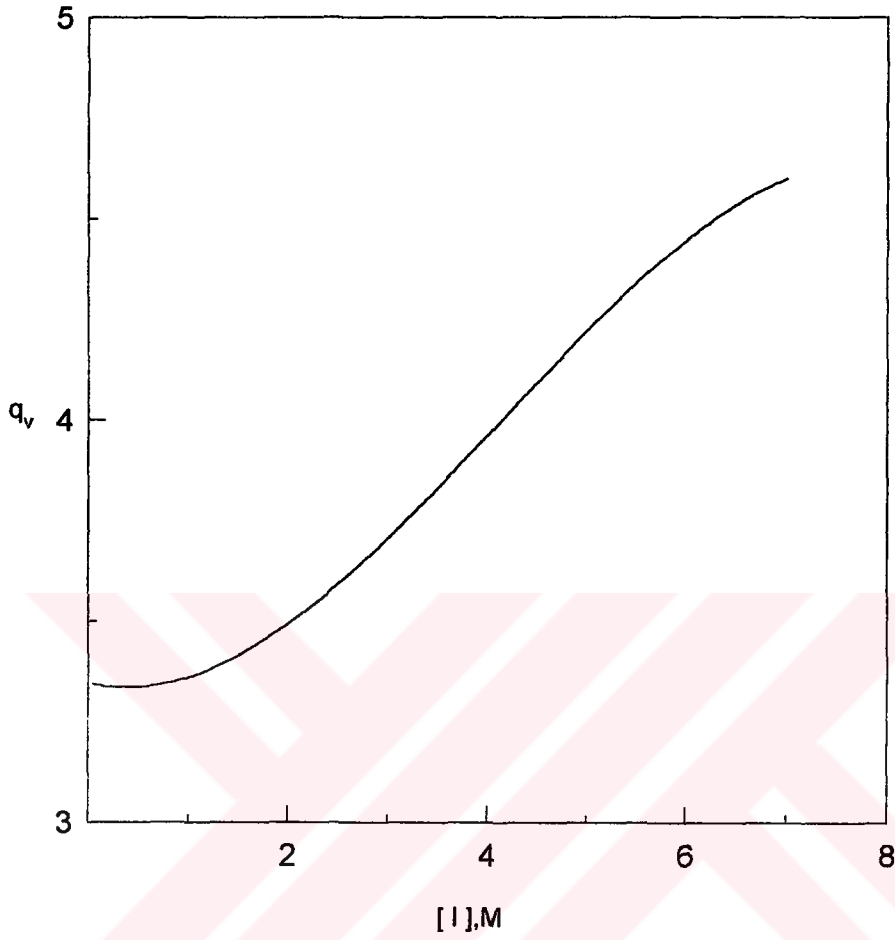


Şekil 3.25. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda başlatıcı konsantrasyon değişiminin jel fraksiyonuna (W_g) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; %stiren(Hacimce) = 100; $[I](M) = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7$

Başlatıcı konsantrasyonu artışı çaprazbağlar arasındaki ünite sayısının ve şişme oranının azaldığı sırasıyla Şekil 3.26 ve şekil 3.27'de görülmektedir.



Şekil 3.26. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda başlatıcı konsantrasyon değişiminin çaprazbağlar arasındaki ünite sayısına (N) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; %stiren(Hacimce) = 100; $[I](M) = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7$



Şekil 3.27. 70°C'de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılan stiren-divinilbenzen kopolimerizasyonunda başlatıcı konsantrasyon [I] değişiminin jelin şişme oranına (q_v) zamanın (t) fonksiyonu olarak etkisi. %DVB(Ağırlıkça) = 5 ; %stiren(Hacimce)= 100; [I](M) =0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7

3.4. Sonuçların Karşılaştırılması

Monovinil-divinil komonomerlerin çaprazbağ kopolimerizasyon reaksiyonu kinetik modeli, jelleşme süresini, dönüşümü, ortalama polimerizasyon derecelerini ve çaprazbağ gibi oluşan polimer jeline ait özellikleri tahmin eder.

Kopolimerizasyonun ilk safhalarında oluşan primer makromoleküller lineer veya çok az dallıdır. Büyüyen zincirlerin içine divinilbenzenin ilavesiyle asıl vinil grupları oluşur. Reaksiyon ilerledikçe dallanma olasılığı artar. Jelleşmeye yakın, büyük makromoleküller oluşur ve jel oluşumundan sonra hidrodinamik çap küçülür.

Jelleşme noktasına yakın ağırlıkça ortalama moleküler ağırlığı hiperbolik bir artış gösterirken aynı anda sayıca ortalama moleküler ağırlık çok yavaş artmaktadır.

Çaprazbağ zincir kopolimerizasyonunda başlangıçta oluşan zincirler monomer ile seyreltildiği için asılı çift bağa büyüyen zincirlerdeki radikallerin saldırı olasılığı azdır. Ancak, aynı zincirdeki asılı vinil grubu ile reaksiyon olasılığı olabilir. Sonuç olarak doymamış monomerlerin kopolimerizasyonunda halka oluşumu, özellikle reaksiyon başında karakteristik bir durumdur. Ancak sistemdeki makromoleküller çoğaldıkça zincirler arası reaksiyon olasılığı artmaktadır.

DVB monomeri büyüyen zincire dahil olarak asılı vinil oluşturur. Bu asılı doymamış birimlerin reaksiyon olasılığı monomer oranı azaldıkça artmaktadır ve jel oluşumu asılı vinillerin reaktivitesine bağlıdır.

Dönüşüm jelleşme noktasına ulaştığında ilk çözünmeyen ilk molekül olan jel molekülü oluşur. Jel molekülü oluşuktan sonra dört tip reaksiyonla hızla büyür:

- Jel radikallerinin monomer ile büyümesi
- Sol-jel kombinasyonu
- Jel radikallerinin sol'deki asılı vinil grupları ile reaksiyonu
- Sol radikallerinin jel'deki asılı vinil grupları ile reaksiyonu

Son üç reaksiyon ile sol polimerleri tümüyle tükenir. Bu durum da sol fraksiyonunun jelleşme noktasından sonra yeni sol polimer zincirlerinin sürekli oluşmasına rağmen neden hızlı azaldığını açıklamaktadır.

DVB monomeri çapraz bağlayıcı görevi görür. Yüksek çaprazbağlayıcı içeren sistemlerde önemli oranda halka oluşumu ve çok katlı çaprazbağ reaksiyoları beklenebilir. Bu tür sistemlerde jelleşme öncesi oluşan polimerler yüksek miktarda moleküller arası çaprazbağ yapıları içerir; böyle moleküllerdeki vinil grupları monomer üzerinde olanlardan daha az etkindir ve etkinlikleri polimerizasyon süresince daha da azalır. Artan DVB miktarı ile jelleşme daha düşük dönüşümlerde ve daha erken sürede olmaktadır.

Ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesi asılı vinillerin yüksek reaktifliği sonucu çok hızlı artış göstermektedir. Ancak daha sonra azalmaya başlar. Nedeni, artan dönüşüm ile asılı vinil reaktivitesinin azalması olabilir.

Başlatıcı konsantrasyonu arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Yüksek başlatıcı konsantrasyon değerleri jelleşme süresine geciktirmesine rağmen dönüşüm değerini arttırmaktadır. Seyreltmeyi fazlaştıran azalan doymamışlık çaprazbağ reaksiyon hızının artmasına neden olmaktadır.

Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı artmakta, jel oluşumu daha büyük dönüşümlere kaymaktadır.

Deneyel kinetik çalışmalarda jelleşme öncesi peryotun zaman skalasında uzun, ancak dönüşüm skalasında kısa olması gerekmektedir. Bu şekilde polimer numunelerini reaktörden çekmek için yeterli süre kalırken, diğer yandan dönüşüm değeri ve ideal durumdan sapma azalır.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Monovinil-divinil monomerlerinin serbest radikal çaprazbağ kopolimerizasyonunun jelleşme öncesi ve sonrası kinetiğini anlamak için daha önce geliştirilmiş olan kinetik model uygulandı. Sistem olarak stiren-divinilbenzen monomerleri ve benzoil peroksit başlatıcısı kullanıldı. Jelleşme öncesi reaksiyonların kinetik kontrollü olduğu Hild ve Okasha deney sonuçları ile model hesaplama sonuçlarının tam bir uygunluk göstermesi neticesinde anlaşıldı. Ortalama molekül ağırlığının sonsuza gittiği noktada çaprazbağ reaksiyon hız sabiti, k_{p3} , bulundu. Kinetik modele ait bilgisayar simülasyonu ile monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının ve sıcaklığın jel özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Halka oluşu ve çok katlı çaprazbağlanma reaksiyonlarında dikkate alındığı simülasyon jelleşme sonrası reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Yeni bir çalışmada aynı sistem için jelleşme sonrası deney verileri kullanılarak model uygunluğu araştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. DAGANI, R., 1997. Intelligent Gels. American Chemical Society, Chemical & Engineering News, Washington.
2. HILD, G. and OKASHA, R., 1985. Kinetic Investigation of the Free-Radical Crosslinking Copolymerization in the Pre-Gel State. *Macromol. Chem.* 186, 93-110.
3. HUTCHINSON, R.A., 1992-93. Modelling of Free-Radical Polymerization Kinetics with Crosslinking for Methyl Methacrylate/Ethylene Glycol Dimethacrylate. *Polymer Reaction Engineering*, 1(4), 521-577, USA.
4. MIKOS, A.G., TAKOUDIS, C.G. and PEPPAS, N.A., 1986. Evidence of Unequal Vinyl Group Reactivity in Copolymerization/Crosslinking Reactions of Mono- and Divinyl Comonomers. *Polymer*, Vol. 28, 998-1004.
5. MIURA, T., OKUMOTO, H. and ICHIJO, H., 1996. Concentration Dependence of the Sol-Gel Transition Point and the Network Formation of Polymer Gels. *Physical Review*, Vol. 54, No.6, pp. 6596-6602, USA.
6. NAGHASH, H.J. and OKAY, O., 1995. Formation and Structure of Polyacrylamide Gels. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 971-979
7. OKAY, O., 1993. Kinetic Modelling of Network Formation and Properties in Free-Radical Crosslinking Copolymerization. *Polymer*, Vol. 35, Number 4, 796-807.
8. OKAY, O., NAGHASH, H.J. and PEKCAN, Ö., 1995. Critical Properties for Gelation in Free-Radical Crosslinking Copolymerization. *Macromol. Theory Simul.* 4, 967-981.
9. PİŞKİN, E., 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*. Ankara Ofset A.Ş., İstanbul.
10. SAJJADI, S., KESHAVARZ, S.A.M. and NEKOOMANESH, M., 1995. Kinetic Investigation of the Free-Radical Crosslinking Copolymerization of Styrene with A Mixture of Divinylbenzene Isomers Acting as the Crosslinker. *Polymer*, Vol. 37, No.18, pp. 4141-4148, Great Britain.
11. XIE, T.Y. and HAMIELEC, A.E., 1992. Molecular Weight Calculations for Copolymers with Long Chain Branching. *Makromol. Chem., Theory Simul.* 2, 445-483, Canada.
12. XIE, T.Y. and HAMIELEC, A.E., 1992. Molecular Weight Calculations for Linear Copolymers. *Makromol. Chem., Theory Simul.* 2, 421-454, Canada.

13. ZHU, S., 1995. Molecular Weight Distribution in Free-Radical Polymer Modification with Cross-Linking: Effect of Chain-Lenght-Dependent Termination. *Macromolecules*, 29, 456-461, Canada.

14. ZHU, S. and HAMIELEC A., 1992. Kinetics of Polymeric Network Synthesis via Free-Radical Mechanisims Polymerization and Polymer Modification. *Makromol. Chem., Symp.* 63, 135-182, Canada.



Tablo 1. Stiren-Divinilbenzen Serbest-Radikal Çaprazbağ Kopolimerizasyonunda Kullanılan Kinetik Sabitler ve diğer Parametreler.

f	0.5
k_{p1}	$2.4 \text{ E}+08 * \text{EXP} (-37.5/R*T) \text{ l.mol}^{-1} .\text{s}^{-1}$
k_{p2}	$k_{p1}/0.9 \text{ l.mol}^{-1} .\text{s}^{-1}$
k_{p3}	$k_{p2}/10 \text{ l.mol}^{-1} .\text{s}^{-1}$
k_{eycle}	0.3
k_{mc}	0
k_{tc}	$1.26 \text{ E}+09 * \text{EXP} (-7.03/R*T) \text{ l.mol}^{-1} .\text{s}^{-1}$
k_{td}	0
k_d	$6.38 \text{ E}+13 * \text{EXP} (-124.3/R*T) \text{ s}^{-1}$
R	0.008314 atm-m ³ /gmol-K
ρ_1	$1.048-0.000605*(T-273) \text{ g/l}$
ρ_2	$0.924-0.000918*(T-273) \text{ g/l}$
ρ_p	$0.924-0.000918*(T-273) \text{ g/l}$
MW ₁ (Stiren)	104 g/gmol
MW ₂ (Divinilbenzen)	130 g/gmol

Tablo 2. Stiren-Divinilbenzen Serbest-Radikal Çaprazbağ Kopolimerizasyonunda Çaprazbağlanma Kinetik Hız Sabiti k_{p3} Değerinin Hesaplanmasında Kullanılan Kinetik Sabitler ve Deney Sonuçları (Hild ve Okasha 1984).

Başlatıcı (AIBN) parçalanma hız sabiti, k_d	: $0.85 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Büyüme hız sabiti, k_p	: $145 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Sonlanma hız sabiti, k_t	: $2.9 \cdot 10^7 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Başlatıcı etkinlik kesiri, f	: 0.45

Süre t/saat	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı $\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$
1	38.5
2	50.5
3	71.0
4	109.0
5	203.0
6	560.0
7	6900.0

```

ON ERROR GOTO 1810
CLS

DIM Y(15), Y1(15), D(15), Y9(15), YY(15)
DIM K1(15), K2(15), K3(15), K4(15)
DIM E(3000), XN(3000), XW(3000), EPSILON(3000)
DIM XNB(3000), XWB(3000), WG(3000), CONV(3000)
DIM NN(3000)
N = 13: '      DIFF. DENKLEM SAYISI - JELLESME ONCESI
'
'POLIMER STIREN VE DVB YOGUNLUKLARI
'DD1   DD2   DD3

LOCATE 2, 5: INPUT "REAKSIYON SICAKLIGI / oC ="; TTT
TTT = TTT + 273
DD1 = 1.0848 - .000605 * (TTT - 273)
DD2 = .924 - .000918 * (TTT - 273)
DD3 = DD2
MW1 = 104: MW2 = 130
CLS : KEY OFF: SCREEN 2
GAZ = .008314
KD = 6.38E+13 * EXP(-124.3 / (GAZ * TTT))
KP1 = 2.4E+08 * EXP(-37.5 / (GAZ * TTT))
KTC = 1.26E+09 * EXP(-7.03 / (GAZ * TTT))
KTD = 0
KT = KTC + KTD
FA = .5
KP2 = KP1 / .9
KP3 = KP2 / 10
KCYC = .3
KMC = 0
A1 = 15
1200
LOCATE 4, 10: PRINT "Kd = "; KD
LOCATE 6, 10: PRINT "Kp1="; KP1
LOCATE 8, 10: PRINT "Kp2="; KP2
LOCATE 10, 10: PRINT "Kp3="; KP3
LOCATE 12, 10: PRINT "Ktc="; KTC
LOCATE 14, 10: PRINT "Ktd="; KTD
LOCATE 16, 10: PRINT "f="; FA
LOCATE 18, 10: PRINT "Kcycle="; KCYC
LOCATE 20, 10: PRINT "Kmc="; KMC
LOCATE 22, 10: PRINT "(S,DVB) MW1,MW2, d2="; MW1, MW2, DD2
LOCATE 24, 10: PRINT "(Polimer d3 ="; DD1
INPUT DSDHJSD
CLS

```

```

LOCATE 2, 10: PRINT "Initial Concentrations (in M):"
LOCATE 4, 10: INPUT "Initiator, I "; Y1(1)
LOCATE 6, 10: INPUT "Toplam Monomer Kons. Hac. % Cinsinden Gir"; KONS
LOCATE 8, 10: INPUT "Monomer Karisimindaki Ag. DVB % sini Gir "; DVM
LOCATE 11, 10: INPUT "Son Reaksiyon Suresi / dak. cinsinden"; FZ
CLS
F = FZ * 60
Y1(2) = .0875 * KONS * (1 - DVM / 100)
Y1(3) = .0014 * KONS * DVM
FOR I = 4 TO N: Y1(I) = 0: NEXT I
Y1(11) = 1
Y1(9) = .00000001#
A = 0
N1 = 250
H = (F - A) / N1
GOSUB 4000: ' TABLO BASLIGI
GOSUB 5000: ' JELLESME ONCESI HESAPLAR
END
1810 A = X9 + H: XCR = CONV(T): TN = T
PRINT A / 60; " dak ve "; XCR; "donusum aninda"
INPUT AFDSJDSK
N = 11: ' JELLESME SONRASI DIF DENKLEM SAYISI
N1 = 1500: H = (F - A) / N1
FOR I = 1 TO N: D(I) = 0: YY(I) = Y1(I): Y1(I) = Y(I): NEXT I
1820 GOSUB 6000: ' JELLESME SONRASI ICIN HESAP
1950 LOCATE 20, 1: PRINT " REAKSIYON BITTI..."
GOSUB 4500: ' SIGMAPLOT a SAVE ET
END
2200 ' JEL FARKSIYONU HESABI
DEF FNF (WS) = WS - (1 + EPSILON * (1 - WS) * (3 * AAA - 1)) / (1 + AAA * EPSILON
* (1 - WS)) ^ 3
EPSILON = EPSILON(T)
AAA = (2 + KTC / KT) ^ -1
BAS = .0001: BITT = .9999: HASSAS = .000001: BASY1 = FNF(BAS): BITTY2 =
FNF(BITT)
IF SGN(BASY1) = -SGN(BITTY2) THEN 2220
UZUN = (BITT - BAS) / 1000
FOR BASAMAK = 1 TO 999: BASY9 = FNF(BAS + BASAMAK * UZUN)
IF SGN(BASY9) = SGN(BASY1) THEN 2218
BITT = BAS + BASAMAK * UZUN: GOTO 2220
2218 NEXT BASAMAK
2220 BASY1 = FNF(BAS): BITTY2 = FNF(BITT): IF ABS(BITT - BAS) < ABS(HASSAS)
THEN WG(T) = 1 - .5 * (BAS + BITT): GOTO 2255
ORTA = .5 * (BAS + BITT)
ORTAY3 = FNF(ORTA)

```

```

IF SGN(ORTAY3) = SGN(BASY1) THEN BAS = ORTA: GOTO 2220
BITT = ORTA: GOTO 2220
2255 RETURN
4000 ' TABLO BASLIGI
    PRINT "TIME/min"; SPC(2); "CONV"; SPC(5); "XN"; SPC(10); "XW"; SPC(9); "XNB";
SPC(13); "XWB"
    RETURN
4100 ' DEGERLER
    tablo = tablo + 1
    IF tablo = 21 THEN CLS : tablo = 0: GOSUB 4000
    PRINT USING "###"; E(T);
    PRINT SPC(7);
    PRINT USING "#.##"; CONV(T);
    PRINT SPC(4);
    PRINT USING "#.##^~^~"; XN(T);
    PRINT SPC(5);
    PRINT USING "#.##^~^~"; XW(T);
    PRINT SPC(3);
    PRINT USING "#.##^~^~"; XNB(T);
    PRINT SPC(3);
    PRINT USING "#.##^~^~"; XWB(T)
    RETURN
4150 REM ***** TABLE HEAD AND INITIAL VALUES*****
    PRINT "TIME/min"; SPC(2); "CONV"; SPC(5); "Wg"; ; SPC(5); "XN"; SPC(10); "XW";
SPC(5); "XNB"; SPC(9); "XWB"; SPC(4); "N"
    RETURN
4200 REM      ***** TABLE
    tablo = tablo + 1
    IF tablo = 21 THEN CLS : tablo = 0: GOSUB 4150
    PRINT USING "###"; E(T);
    PRINT SPC(5);
    PRINT USING "#.##"; CONV(T);
    PRINT SPC(2);
    PRINT USING "#.##"; WG(T);
    PRINT SPC(3);
    PRINT USING "#.##^~^~"; XN(T);
    PRINT SPC(5);
    PRINT USING "#.##^~^~"; XW(T);
    PRINT SPC(3);
    PRINT USING "#.##^~^~"; XNB(T);
    PRINT SPC(3);
    PRINT USING "#.##^~^~"; XWB(T);
    PRINT SPC(2);
    PRINT USING "#.##^~^~"; NN(T)

```

```

RETURN
4500 REM ***** SAVE THE DATA OBTAINED FOR PLOT***
OPEN "C:\SPW\ZERRIN1.CSV" FOR OUTPUT AS #2
FOR I = 1 TO T
WRITE #2, E(I), CONV(I), WG(I), XN(I), XW(I), XNB(I), XWB(I), NN(I)
NEXT I
CLOSE #2
RETURN
5000 ' HESAPLAR JELLESME ONCESI
FOR I = 1 TO N: Y(I) = Y1(I): NEXT I
FOR I9 = 0 TO N1 - 1: X = A + I9 * H
X9 = X: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I): NEXT I
GOSUB 10000
FOR I = 1 TO N: K1(I) = H * D(I): NEXT I
X9 = X + H / 2: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K1(I) / 2: NEXT I
GOSUB 10000
FOR I = 1 TO N: K2(I) = H * D(I): NEXT I
X9 = X + H / 2: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K2(I) / 2: NEXT I
GOSUB 10000
FOR I = 1 TO N: K3(I) = H * D(I): NEXT I
X9 = X + H: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K3(I): NEXT I
GOSUB 10000
FOR I = 1 TO N: K4(I) = H * D(I): NEXT I
FOR I = 1 TO N
Y(I) = Y(I) + (K1(I) + 2 * K2(I) + 2 * K3(I) + K4(I)) / 6
NEXT I
T = T + 1
E(T) = X9 / 60
CONV(T) = Y(9) * Y(11) / (Y1(2) + .5 * Y1(3))
XN(T) = Y(9) / Y(8)
XW(T) = Y(10) / Y(9)
XNB(T) = Y(9) / Y(12)
XWB(T) = Y(13) / Y(9)
EPSILON(T) = 2 * Y(6) * Y(10) / Y(9) ^ 2
GOSUB 4100: ' EKRANA YAZDIR TABLO HALINDE
NEXT I9
RETURN
6000 ' JELLESME SONRASI ICIN HESAPLAR
FOR I = 1 TO N: Y(I) = Y1(I): NEXT I
FOR I9 = 0 TO N1 - 1: X = A + I9 * H
X9 = X: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I): NEXT I
GOSUB 13000
FOR I = 1 TO N: K1(I) = H * D(I): NEXT I
X9 = X + H / 2: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K1(I) / 2: NEXT I
GOSUB 13000

```

```

FOR I = 1 TO N: K2(I) = H * D(I): NEXT I
X9 = X + H / 2: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K2(I) / 2: NEXT I
GOSUB 13000
FOR I = 1 TO N: K3(I) = H * D(I): NEXT I
X9 = X + H: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K3(I): NEXT I
GOSUB 13000
FOR I = 1 TO N: K4(I) = H * D(I): NEXT I
FOR I = 1 TO N
Y(I) = Y(I) + (K1(I) + 2 * K2(I) + 2 * K3(I) + K4(I)) / 6
NEXT I
T = T + 1
E(T) = X9 / 60
CONV(T) = Y(9) * Y(11) / (YY(2) + .5 * YY(3))
EPSILON(T) = 2 * Y(6) * Y(10) / Y(9) ^ 2
IF WG(T - 1) > .999 THEN WG(T) = 1 ELSE GOSUB 2200
PSAIS = (1 + KP3 * Y(7) * WG(T) / (KTT * RR)) ^ -1
XN(T) = (Y(9) / Y(8)) * ((KTDT + .5 * KTCT) / (KTDT / PSAIS + .5 * KTCT)) * (1 -
KTCT / KTT * (1 - PSAIS))
ROP = 2 * Y(6) * (1 - WG(T)) / Y(9)
XNB(T) = (XN(T) ^ -1 - .5 * ROP) ^ -1
XW(T) = (Y(10) / Y(9)) * PSAIS ^ 2 * (KTDT / PSAIS + 1.5 * KTCT) / ((KTDT + 1.5 *
KTCT) * (1 - KTCT / KTT * (1 - PSAIS)))
EPP = ROP * XW(T)
XWB(T) = XW(T) / (1 - EPP)
XW0 = Y(10) / Y(9)
NN(T) = (2 * Y(6) * (2 - WG(T)) / Y(9) - 2 / XW0) ^ -1
GOSUB 4200: ' SONUCLARI TABLOYA YAZ
IF CONV(T) > .999 THEN RETURN
NEXT I9
RETURN
10000 ' jellesme oncesi denklemler *****
D(1) = -KD * Y9(1) - Y9(1) * D(11) / Y9(11)
RR = SQR(2 * FA * KD * Y9(1) / KT)
D(2) = -KP1 * RR * Y9(2) - Y9(2) * D(11) / Y9(11)
D(3) = -2 * KP2 * RR * Y9(3) - Y9(3) * D(11) / Y9(11)
D(4) = KP1 * RR * Y9(2) - Y9(4) * D(11) / Y9(11)
D(5) = KP2 * RR * Y9(3) - Y9(5) * D(11) / Y9(11)
D(6) = KP3 * RR * Y9(7) - Y9(6) * D(11) / Y9(11)
D(7) = KP2 * RR * Y9(3) * (1 - KCYC) - (1 + KMC) * KP3 * RR * Y9(7) - Y9(7) * D(11) /
Y9(11)
D(8) = (KTD + .5 * KTC) * RR ^ 2 - Y9(8) * D(11) / Y9(11)
RA = (KP1 * Y9(2) + KP2 * Y9(3)) / KT
D(9) = KT * RR * RA - Y9(9) * D(11) / Y9(11)
D(10) = (2 * KT + KTC) * RA ^ 2 - Y9(10) * D(11) / Y9(11)

```



```
D(11) = -(KP1 * RR * Y9(2) * MW1 * (1 / DD2 - 1 / DD1) + KP2 * RR * Y9(3) * MW2 *  
(1 / DD3 - 1 / DD1)) * Y9(11) / 1000
```

```
D(12) = D(8) - KP3 * Y9(7) * RR - Y9(12) * D(11) / Y9(11)
```

```
RAR = RA + (KP3 * Y9(7) / KT) * Y9(13) / Y9(9)
```

```
D(13) = 2 * (KTD + 1.5 * KTC) * RAR ^ 2 - Y9(13) * D(11) / Y9(11)
```

```
RETURN
```

```
13000 ' JELLESME SONRASI *
```

```
D(1) = -KD * Y9(1) - Y9(1) * D(11) / Y9(11)
```

```
DON = Y9(9) / (YY(2) + .5 * YY(3))
```

```
ZET = EXP(-A1 * (DON - XCR))
```

```
KTDT = KTD * ZET
```

```
KTCT = KTC * ZET
```

```
KTT = KTCT + KTDT
```

```
RR = SQR(2 * FA * KD * Y9(1) / KTT)
```

```
D(2) = -KP1 * RR * Y9(2) - Y9(2) * D(11) / Y9(11)
```

```
D(3) = -2 * KP2 * RR * Y9(3) - Y9(3) * D(11) / Y9(11)
```

```
D(4) = KP1 * RR * Y9(2) - Y9(4) * D(11) / Y9(11)
```

```
D(5) = KP2 * RR * Y9(3) - Y9(5) * D(11) / Y9(11)
```

```
D(6) = KP3 * RR * Y9(7) - Y9(6) * D(11) / Y9(11)
```

```
D(7) = KP2 * RR * Y9(3) * (1 - KCYC) - (1 + KMC) * KP3 * RR * Y9(7) - Y9(7) * D(11) /  
Y9(11)
```

```
D(8) = (KTDT + .5 * KTCT) * RR ^ 2 - Y9(8) * D(11) / Y9(11)
```

```
RA = (KP1 * Y9(2) + KP2 * Y9(3)) / KTT
```

```
D(9) = KTT * RR * RA - Y9(9) * D(11) / Y9(11)
```

```
D(10) = (2 * KTT + KTCT) * RA ^ 2 - Y9(10) * D(11) / Y9(11)
```

```
D(11) = -(KP1 * RR * Y9(2) * MW1 * (1 / DD2 - 1 / DD1) + KP2 * RR * Y9(3) * MW2 *  
(1 / DD3 - 1 / DD1)) * Y9(11) / 1000
```

```
RETURN
```

```
30000 ' SAVE DATA FOR FURHER CALCULATIONS ***
```

```
OPEN "PHASE" FOR OUTPUT AS #2
```

```
WRITE #2, T, V200
```

```
FOR I = 1 TO T
```

```
WRITE #2, CONV(I), ALFA(I), WG(I), NN(I), XNB(I)
```

```
NEXT I
```

```
CLOSE #2: RETURN
```

```

JT "BASLANGIC BASLATICI KONSANTRASYONUNU GIRINIZ"; Y1(1)
JT "BASLANGIC STIREN KONSANTRASYONU GIRINIZ"; Y1(2)
JT "BASLANGIC DVB KONS.GIRINIZ"; Y1(3)
JT "SON REAKSIYON SURESINI SAAT OLARAK GIRINIZ"; E
  I = 4 TO N: Y1(I) = 0: NEXT: Y1(6) = 1
3) = .0000001: Y1(9) = .0000001
  E * 3600
= 2000
  E / N1

```

```

JB TABELABASLIGI:
JB HESAP:

```

```

[TLER:

```

```

= .0000085: KP1 = 145: KTC = 1.45E+07: KTD = 1.45E+07: KT = KTC + KTD
= 165: FF = .45: MW1 = 104: MW2 = 130: RO1 = .91: RO2 = .91: KP3 = 13
= 106: ROP = 1.08

```

```

JRN
;I:
JT TAB(T);
  I = 1 TO W
JT "-";
  I
JT
JRN
LABASLIGI:
  1: W = 80: GOSUB CIZGI:
JT TAB(1); "SURE/DAKIKA"; TAB(15); " STIREN DONUSUMU "; TAB(30); " DVB DONUS
  1: W = 80: GOSUB CIZGI:
JRN
.P:
  I = 1 TO N: Y(I) = Y1(I): NEXT I
  X = A TO E - H STEP H: X9 = X: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I): NEXT I
B DENKLEM:
  I = 1 TO N: K1(I) = H * D(I): NEXT I
  X + H / 2: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K1(I) / 2: NEXT I
B DENKLEM:
  I = 1 TO N: K2(I) = H * D(I): NEXT I
  X + H / 2: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K2(I) / 2: NEXT I
B DENKLEM:
  I = 1 TO N: K3(I) = H * D(I): NEXT I
  X + H: FOR I = 1 TO N: Y9(I) = Y(I) + K3(I): NEXT I
B DENKLEM:
  I = 1 TO N: K4(I) = H * D(I): NEXT I
  I = 1 TO N
  = Y(I) + (K1(I) + 2 * K2(I) + 2 * K3(I) + K4(I)) / 6: NEXT I
  J + 1
  = X
) = 1 - Y(1) / Y1(1)
) = 1 - Y(2) / Y1(2)
J) = 1 - Y(3) / Y1(3)
  = Y(6)
) = (Y(9) / Y(8)) * MR
) = (Y(8) / Y(7)) * MR
3 DEGERLER:
  X
JRN
LEM:
  = -KD * Y9(1) - D(6) / Y9(6) * Y9(1)
  SQR(2 * FF * KD * Y9(1) / KT)

```

```

X
JRN
CLEM:
= -KD * Y9(1) - D(6) / Y9(6) * Y9(1)
= SQR(2 * FF * KD * Y9(1) / KT)
= -KP1 * RR * Y9(2) - Y9(2) * D(6) / Y9(6)
= -2 * KP2 * RR * Y9(3) - Y9(3) * D(6) / Y9(6)
= KP3 * RR * Y9(5) - Y9(4) * D(6) / Y9(6)
= KP2 * Y9(3) * RR - KP3 * RR * Y9(5) - Y9(5) * D(6) / Y9(6)
= -(KP1 * RR * Y9(2) * (RO1 ^ -1 - ROP ^ -1) * MW1 + KP2 * RR * Y9(3) * (R
= (KP1 * Y9(2) + KP2 * Y9(3)) / KT + (KP3 * Y9(5) / KT) * Y9(9) / Y9(8)
= (KTD + .5 * KTC) * RR ^ 2 - KP3 * Y9(5) * RR - Y9(7) * D(6) / Y9(6)
= (KP1 * Y9(2) + KP2 * Y9(3) + KP3 * Y9(5)) * RR - Y9(8) * D(6) / Y9(6)
= 2 * (KTD + 1.5 * KTC) * YE1 ^ 2 - Y9(9) * D(6) / Y9(6)

```

```

RN
RRLER:
TAB(1); X(J) / 60; TAB(15); ST(J); TAB(30); DVB(J); TAB(45); MW(J); TAB(6
T ""

```

```

RN
IK:
J
0
X(N)
N2 - N1: S1 = N3 / 10: N4 = 0: N5 = 1: N6 = N5 - N4: S2 = N6 / 10
0: N8 = 1E+07: N9 = N8 - N7: S3 = N9 / 10

```

```

EN 2
(50, 180)-(560, 180)
(50, 180)-(50, 10)
(560, 180)-(560, 10)
I = 1 TO N
50 + (X(I) - N1) * 450 / N3
180 - (ST(I) - N4) * 150 / N6
(X1, Y1)
180 - (DVB(I) - N4) * 150 / N6
(X1, Y1)
W(I) > 1E+08 THEN GOTO DEVAM:
180 - (MW(I) - N7) * 150 / N9
(X1, Y1)

```

```

4:
180 - (MN(I) - N7) * 150 / N9
(X1, Y1)
I

```

```

3:
***** SAVE THE DATA OBTAINED FOR PLOT***
"A:\ZERRIN.ttc" FOR OUTPUT AS #2

FOR I = 1 TO N STEP 3
WRITE #2, X(I) / 3600, MW(I), MN(I)
NEXT I
CLOSE #2

```

```

ROR GOTO GRAFIK:
(2000), BK(2000), ST(2000), DVB(2000), MW(2000), MN(2000), V(2000)

```

```

SABITLER:

```

```

= -KP1 * RR * Y9(2) - Y9(2) * D(6) / Y9(6)
= -2 * KP2 * RR * Y9(3) - Y9(3) * D(6) / Y9(6)
= KP3 * RR * Y9(5) - Y9(4) * D(6) / Y9(6)
= KP2 * Y9(3) * RR - KP3 * RR * Y9(5) - Y9(5) * D(6) / Y9(6)
= -(KP1 * RR * Y9(2) * (RO1 ^ -1 - ROP ^ -1) * MW1 + KP2 * RR * Y9(3) * (R
= (KP1 * Y9(2) + KP2 * Y9(3)) / KT + (KP3 * Y9(5) / KT) * Y9(9) / Y9(8)
= (KTD + .5 * KTC) * RR ^ 2 - KP3 * Y9(5) * RR - Y9(7) * D(6) / Y9(6)
= (KP1 * Y9(2) + KP2 * Y9(3) + KP3 * Y9(5)) * RR - Y9(8) * D(6) / Y9(6)
= 2 * (KTD + 1.5 * KTC) * YE1 ^ 2 - Y9(9) * D(6) / Y9(6)

```

ERN

RLER:

```

T TAB(1); X(J) / 60; TAB(15); ST(J); TAB(30); DVB(J); TAB(45); MW(J); TAB(6
T ""

```

ERN

IK:

J

0

X(N)

N2 - N1: S1 = N3 / 10: N4 = 0: N5 = 1: N6 = N5 - N4: S2 = N6 / 10

0: N8 = 1E+07: N9 = N8 - N7: S3 = N9 / 10

EN 2

(50, 180)-(560, 180)

(50, 180)-(50, 10)

(560, 180)-(560, 10)

I = 1 TO N

50 + (X(I) - N1) * 450 / N3

180 - (ST(I) - N4) * 150 / N6

(X1, Y1)

180 - (DVB(I) - N4) * 150 / N6

(X1, Y1)

W(I) > 1E+08 THEN GOTO DEVAM:

180 - (MW(I) - N7) * 150 / N9

(X1, Y1)

M:

180 - (MN(I) - N7) * 150 / N9

(X1, Y1)

I

3:

***** SAVE THE DATA OBTAINED FOR PLOT***

"A:\ZERRIN.tc" FOR OUTPUT AS #2

FOR I = 1 TO N STEP 3

WRITE #2, X(I) / 3600, MW(I), MN(I)

NEXT I

CLOSE #2

```
FNF (X) = LOG(1 - X) + X + KAI * X ^ 2
^ -1 * (V20 ^ (2 / 3) * X ^ (1 / 3) - X / 2)
= .46
220
= 1
X = .0001 TO 1 STEP .0001
FNF(X) < 0 THEN PRINT "SISME ORANI QV="; 1 / X: END
Γ
```



ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 1985 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1990 yılında kimya mühendisi olarak mezun oldu. Temmuz 1990-Kasım 1992 yılları arasında İbrahim Etem İlaç Fabrikası'nda Kalite Kontrol Mühendisi olarak çalıştı. Kasım 1992-Ocak 1999 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli Meslek Yüksekokulu, Petrokimya Bölümü'nde Öğretim Görevlisi olarak görev yaptı.

Şubat 1999'dan beri Türk Standartları Enstitüsü'nde Kimya Mühendisi olarak çalışmaktadır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON BİRİMİ