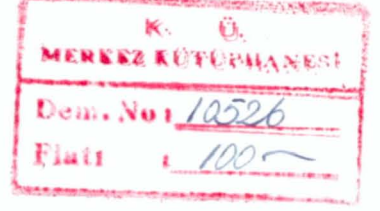


KARADENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

TEZ NUMARASI

Genel :  
Anabilim Dalı :  
Program :



YENİ BİR PEROKSİAZOESTER SENTEZİ  
VE  
STİREN POLİMERİZASYONUNDA KULLANILMASI

Saadettin GÜNER

Yönetici: Doç.Dr.Baki HAZER

TRABZON  
Ocak 1987

## TEŐEKKÜR

Bu çalışmada değerli bilgilerinden faydalandığım, çalıőmamla ilgili her tŸrlŸ desteği sağlayan K.Ÿ. Fen Edebiyat FakŸltesi Dekan Yardımcısı Sayın Hocam Doç.Dr. Baki HAZER'e sonsuz Őkranlarımı sunarım.

Ayrıca tezimin yazımında emeği geçenlere teőekkŸr ederim.

Saadettin GŸNER

## SUMMARY

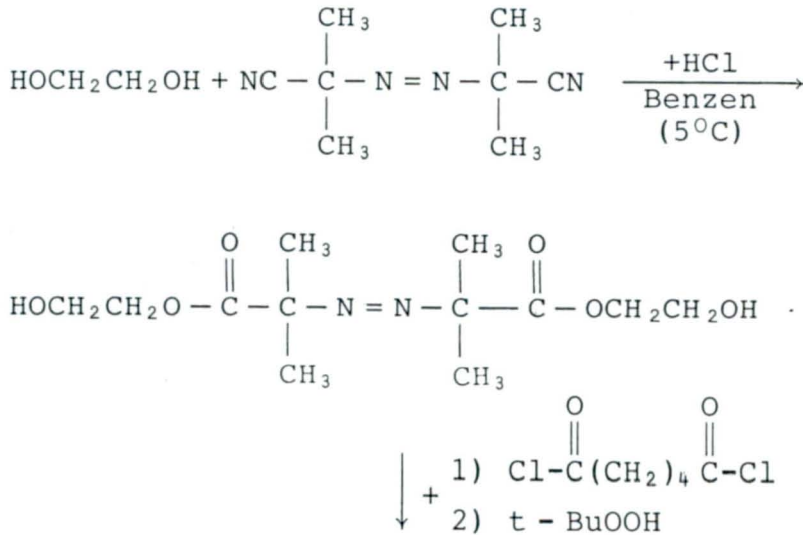
In this work, a new peroxyazoester was prepared by the reaction of bis (2-hydroxyethyl) - 2,2'-azodiizobutyrate and first adipoyl dichloride and secondly t - Butylhydroperoxide in the presence of three ethylamine. The characterization of peroxyazoester was made by the determination of molecular weight and peroxygen analysis.

In the second part of this work, the peroxyazoester was used in the bulk polymerization of styrene as initiator. Active polystyrene obtained by this initiator has peroxide groups, therefore, it can be used to obtain block copolymers, successfully. At the same time, some kinetic results are came out from the bulk polymerization of styrene by peroxyazoester. These results show the peroxyazoester is nearly effective initiator as benzoyl peroxide.

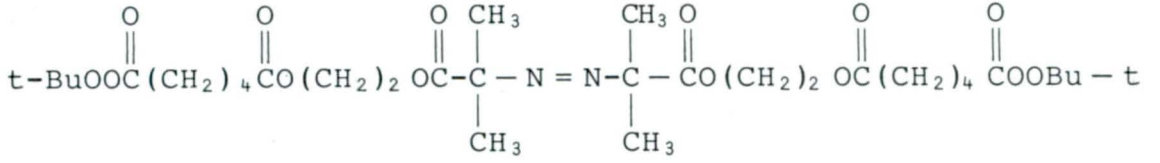
## Ö Z E T

Blok kopolimerlerin serbest radikal yolla elde edilmesi çok fonksiyonlu azo ve/veya peroksi başlatıcıları ile gerçekleştirilmektedir. Bu yolla blok kopolimer sentezinde önce bu çok fonksiyonlu başlatıcı ile bir monomer polimerleştirilir. Elde edilen polimer yapısında bağlı peroksijen ve/veya azo grupları halen daha mevcuttur. Bu yüzden aktif polimer adını alan bu polimerler de yeni bir monomerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilirler. Böylece blok kopolimer, hatta çok bloklu kopolimerlerin sentezi de mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmada 2,2'-azobisizobutironitril, etilen glikol, adipik asit ve tersiyer butil hidroperoksitten türetilmiş yeni bir peroksiazoester başlatıcısı sentez edilmiştir. Bunun için, önce AIBN ve etilenglikolden literatüre uygun olarak bis(2-hidroksietil)-2,2'-azodiizobutirat hazırlandı:







Bis[2-(t-butil-peroksi-adipoil)-etilen]-2,2'-azodiizobutirat  
(Peroksiazoester)

Molekül ağırlığı 650 g/mol (teorik 690 g/mol) ve perok-sijen miktarı % 8.80 (teorik % 9.15) olan bu başlatıcı 80°C'de stiren polimerizasyonunda kullanılarak elde edilen aktif po-limerlerin % 0.5 civarında peroksit grubu içerdiği gözlenmiş-tir. Peroksit grubu içeren bu aktif polistirenler blok kopo-limer sentezinde başarıyla kullanılmaktadır. Aynı zamanda serbest radikal polimerizasyon başlatıcısı olması nedeniyle peroksiazoesterin düşük dönüşümlü stiren polimerizasyonu so-nuçlarından bazı kinetik sabitler de hesaplanmış ve bazı ge-nel başlatıcılarla karşılaştırması yapılmıştır. Buna göre, bu çalışmada sentez edilen başlatıcı, başlatıcıya zincir transferi göstermektedir. Aynı zamanda diğer genel serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları kadar etkin bir polime-rizasyon başlatıcısı özelliğini de taşımaktadır.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No.

Summary

Özet

## Bölüm 1

### Giriş

1.1.	POLİMER MADDELER . . . . .	1
1.2.	SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU . . . . .	3
1.3.	KOPOLİMERİZASYON . . . . .	7
1.4.	BLOK KOPOLİMERLER . . . . .	8

## Bölüm 2

### Deneysel Kısım

2.1.	KULLANILAN MADDELER . . . . .	14
2.2.	KULLANILAN ALETLER . . . . .	15
2.3.	DENEYLERİN YAPILIŞI . . . . .	16
2.3.1.	KRİYOSKOPİ DENEYLERİ . . . . .	16
2.3.2.	POLİMERİZASYON DENEYLERİ . . . . .	17
2.3.3.	POLİMER ÇÖZELTİLERİN VİSKOZİTE ÖLÇMELERİ . . . . .	17
2.3.4.	PEROKSİJEN ANALİZİ . . . . .	19

## Bölüm 3

### Deney Sonuçları

3.1.	BİS-(2-HİDROKSİETİL)-2,2'-AZODİİZOBUTİRATIN SENTEZİ . . . . .	20
3.2.	PEROKSİAZOESTER BAŞLATICISININ SENTEZİ . . . . .	21
3.3.	PEROKSİAZOESTER İLE STİRENİN POLİMERİZASYONU . . . . .	23
3.3.1.	STİRENİN YÜKSEK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYONU . . . . .	23
3.3.2.	STİRENİN DÜŞÜK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYONU . . . . .	24

## Bölüm 4

### Sonuç

### Tablolar ve şekiller

## Bölüm 5

### Kaynaklar

43

## B Ö L Ü M 1

### GİRİŞ

#### 1.1. Polimer Maddeler

Polimerler, çok sayıda küçük molekülü monomerlerin kovalent bağlarla bağlandığı makromoleküllerdir.

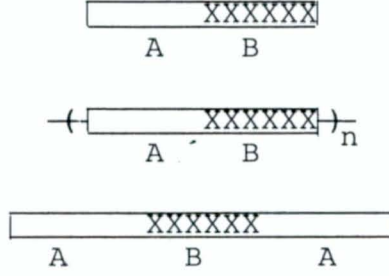
Tabiatta mevcut olan sellüloz, doğal kauçuk, proteinler gibi doğal polimerler ve polistiren, polimetilmetakrilat, poliakrilonitril gibi sentetik polimerler olmak üzere polimerler başlıca iki kısımda incelenir. Sentetik polimerler elde edilmiş yollarına göre Carothers tarafından yapılan bir sınıflandırma ile katılma ve kondenzasyon polimerleri olarak ikiye ayrılır.

Katılma polimerizasyonunda bir aktif merkez polimerizasyonu başlatır ve polimerizasyon bir anda gelişir. Zamanla oluşan polimer miktarı artar.

Kondenzasyon polimerizasyonunda ise ilk anda monomer tükenir. Polimerizasyon süresi arttıkça oluşan polimerlerin molekül ağırlıkları artmaya devam eder.

Polimerler bundan başka makromolekülün zincirine göre çapraz bağlı, dallanmış, doğrusal polimerler; kullanılan monomerin cinsine göre poliolefinler, poliesterler, poliamidler; monomer sayısına göre de homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere daha birçok şekilde sınıflandırılabilirler.

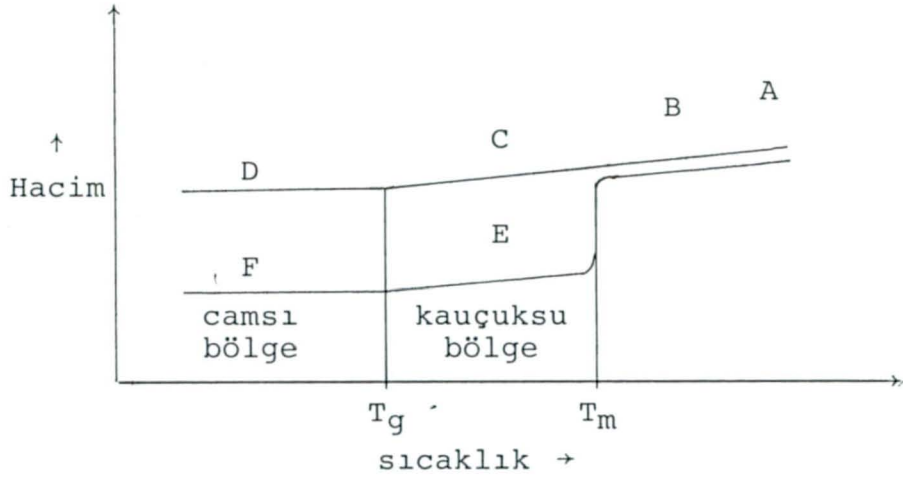
Bunlar arasında kopolimerler blok kopolimerler, gelişigüzel kopolimerler ve ard arda kopolimerler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Önemli bir sınıfı oluşturan blok kopolimerler de AB,  $(AB)_n$  ve ABA şeklinde sınıflandırılır.



ABA tipi blok kopolimerlerde, A blokları polistiren, polimetilmetakrilat, poliakrilonitril gibi camsı, sert polimerlerden; B bloğu da polibutadien, poliizopren ve polietilenglikol gibi yumuşak polimerlerden oluşuyorsa endüstride geniş uygulama alanlarına sahip bir polimer sınıfı ortaya çıkar. Termoplastik elastomer denilen bu kopolimerler yüksek esnekliğe, çekmeye karşı dayanıklılığa, yüksek uzama kabiliyetine ve yıpranmaya karşı yüksek dirence sahiptirler.

Polimerlerin küçük moleküllerden ayrılan en büyük özelliği yüksek molekül ağırlığına sahip olmalarıdır. Yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından dolayı hem bir camsı geçiş sıcaklığı, hem de erime sıcaklığı gösterirler. Camsı geçiş sıcaklığının altında bütün polimerler cam özelliğine sahiptirler. Camsı geçiş noktası ile erime noktası arasında ise kauçuksu özellik gösterirler. Erimiş bir polimer soğutulduğu zaman kristallik derecesine göre aşağıdaki gibi iki ayrı şekilde davranır<sup>1</sup>.

Polimerler, polimer molekülleri düzgün sıralanmışsa kristalin, yumak halinde bulunursa amorf polimerler olarak adlandırılırlar. Polimerler çoğunlukla hem amorf hem de kristalin bölgeleri aynı anda içerirler.

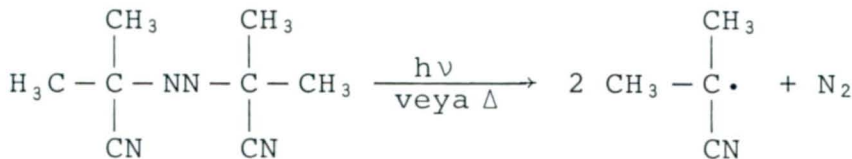
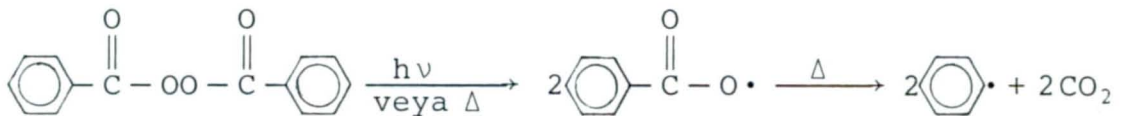


Şekil 1. Kristallenebilen polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri.

ABCD, saf amorf bir polimer,  
ABEF, yarı kristalin bir polimer.

## 1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

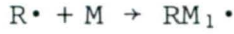
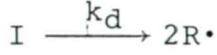
Isı ve ışık yardımıyla radikal veren başlatıcılar kullanarak gerçekleştirilir. Bu tür polimerizasyonda kullanılan monomerler stiren, metilmetakrilat, akrilonitril, etilen gibi olefinik gruplar içeren maddelerdir. Başlatıcı olarak peroksitler, azo bileşikleri, persülfatlar ve disülfürler kullanılır. Bunlardan en çok kullanılan benzoilperoksit ve azo başlatıcınının ısı veya ışık yardımıyla radikal oluşturması, aşağıdaki gibidir.



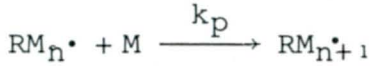
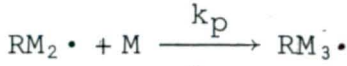
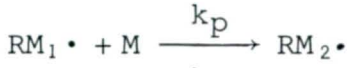


Serbest radikal polimerizasyonu için önerilen mekanizmaya göre polimerizasyon başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonlarından geçerek son bulur<sup>1</sup>.

Başlama:

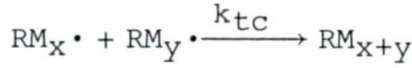


Çoğalma:



Sonlanma: İki şekilde olabilir.

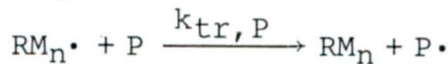
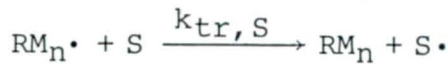
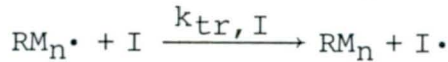
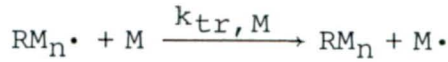
i. Birleşme ile sonlanma:



ii. Orantısız sonlanma:



Transfer reaksiyonları:



Yukarıdaki reaksiyonlarda I başlatıcıyı, R· oluşan serbest radikali, RM<sub>n</sub>· büyüyen zincir radikalini, M monomeri, S çözücüyü, P polimeri ve k<sub>d</sub>, k<sub>p</sub>, k<sub>tc</sub>, k<sub>td</sub>, k<sub>tr,M</sub>, k<sub>tr,I</sub>, k<sub>tr,S</sub>, k<sub>tr,P</sub> de ilgili reaksiyonların hız sabitlerini göster-

mektedirler.

Reaksiyon hızları da aşağıdaki bağıntılarla verilir.

Başlama hızı ( $R_i$ );

$$R_i = 2f k_d [I] \quad (1.1)$$

Çoğalma hızı ( $R_p$ );

$$R_p = k_p [C^*] [M] \quad (1.2)$$

Sonlanma hızı ( $R_t$ );

$$R_t = 2(k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad (1.3)$$

Burada  $f$  başlatıcının etkinliğini (0-1 arasında değer alır),  $[C^*]$  büyüyen radikallerin ( $RM_n \cdot$ ) toplam konsantrasyonunu gösterir.

Kararlı hal şartına göre kısa bir süre sonra başlama hızı ( $R_i$ ) sonlanma hızına ( $R_t$ ) eşit olur. Buna göre,

$$2f k_d [I] = 2(k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad (1.4)$$

yazılabilir. (1.2) ve (1.4) bağıntıları birleştirilir ve

$$K^2 = k_p^2 \cdot f \cdot k_d / (k_{tc} + k_{td}) \quad (1.5)$$

alınırsa;

$$R_p^2 = K^2 [M]^2 [I] \quad (1.6)$$

bağıntısı elde edilir. Polimerizasyon derecesi ( $\bar{P}_n$ ),

$$\bar{P}_n = \frac{\text{çoğalma (polimerizasyon) hızı}}{\text{zincir sonlarının oluşma hızı}} \quad (1.7)$$

olarak tanımlanmaktadır. Buna göre:

$$\bar{P}_n = \frac{k_p [C^*] [M]}{k_{tc} [C^*]^2 + 2k_{td} [C^*]^2 + k_{tr,M} [C^*] [M] + k_{tr,I} [C^*] [I] + k_{tr,S} [C^*] [S]} \quad (1.8)$$

bağıntısı yazılabilir.

$C_M$  monomere,  $C_I$  başlatıcıya,  $C_S$  çözücüyeye transfer sabitleri,

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad (1.9)$$

olarak belirlenip (1.6) ve (1.8) bağıntıları birleştirilip yeniden düzenlenirse, genel polimerizasyon bağıntısı elde edilir.

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{[M]^3 K^2} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (1.10)$$

Burada

$$A = \frac{k_{tc} + 2k_{td}}{k_p^2} \quad (1.11)$$

alınmıştır. Kütle polimerizasyonu için (1.10) bağıntısında çözücü ile ilgili terim bulunmayacağından genel polimerizasyon bağıntısı aşağıdaki gibi yazılır.

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{[M]^3 K^2} \quad (1.12)$$

Başlatıcıya zincir transferi olmuyorsa;

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} \quad (1.13)$$

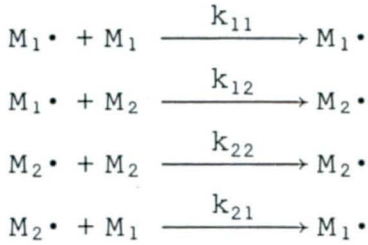
bağıntısı kullanılır. (1.12) ve (1.13) bağıntılarından  $C_M$ ,  $C_I$ ,  $A$  gibi parametreler hesaplanabilir. (1.13) bağıntısında



$R_p$ 'ye karşı  $1/\bar{P}_n$  grafiği çizilirse, parabolik bir eğri elde edilir. Bu eğrinin ordinatı kestiği nokta  $C_M$ 'yi verir. Aynı bağıntıya göre çizilen  $R_p^2/K^2 [M]^3$ 'ye karşı  $(1/\bar{P}_n - A R_p / [M]^2)$  grafiği de bir doğrudur. Bu doğrunun eğiminden  $C_I$  bulunur. Yine başlatıcıya zincir transferi yoksa, (1.13) bağıntısına göre çizilen  $R_p$ 'ye karşı  $1/\bar{P}_n$  grafiği bir doğrudur. Bu doğrunun eğiminden de  $A$  hesaplanır.

### 1.3. Kopolimerizasyon

İki farklı monomer bir sistem içerisinde katılma polimerizasyonu yoluyla polimerleştiği takdirde aşağıdaki mekanizma gereğince iki farklı monomerin tek bir makromolekül zincirinde bulunduğu kopolimer oluşur<sup>2</sup>.



$M_1 \cdot$  ve  $M_2 \cdot$  sırasıyla sonu  $M_1$  ve  $M_2$  olan büyüyen zincir radikalleridir.  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{21}$  ilgili reaksiyon hız sabitleridir. Kararlı hal şartında; bir tür radikallerin kaybolma hızı, o radikallerin oluşma hızına eşit olacağından;

$$k_{21} [M_2 \cdot] [M_1] = k_{12} [M_1 \cdot] [M_2] \quad (1.14)$$

bağıntısı yazılabilir.  $M_1$  monomerinin azalma hızı ile  $M_2$  monomerinin azalma hızının birbirine oranlanması ile

$$\frac{-d[M_1]}{-d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1 \cdot] [M_1] + k_{21} [M_2 \cdot] [M_1]}{k_{12} [M_1 \cdot] [M_2] + k_{22} [M_2 \cdot] [M_2]} \quad (1.15)$$

bağıntısı elde edilir.

(1.14) ve (1.15) bağıntılarının beraberce düzenlenmesi ile "genel kopolimerizasyon denklemi" elde edilir.

$$\frac{-d[M_1]}{-d[M_2]} = \frac{[M_1 \cdot] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2 \cdot] ([M_1] + r_2 [M_2])} \quad (1.16)$$

Burada,  $r_1 = (k_{11}/k_{12})$  ve  $r_2 = (k_{22}/k_{21})$  sırasıyla  $M_1$  ve  $M_2$ 'nin reaktiflik oranlarıdır.

Monomerlerin reaktiflik oranlarına göre üç değişik türde kopolimer oluşabilir.

a. Gelişigüzel kopolimer:  $r_1 \cdot r_2 = 1$  olduğu zaman ideal kopolimer olarak adlandırılır.

b. Ard arda kopolimer:  $r_1 = r_2 \cong 0$ 'dır. Başlangıç konsantrasyonu etkin olmaksızın ard arda kopolimer oluşur.

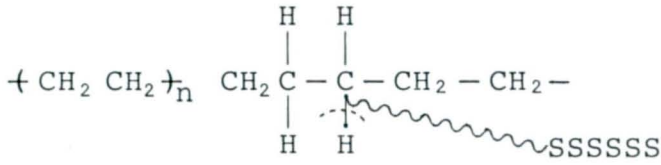
c. Homopolimer:  $r_1 \gg r_2$  (aynı zamanda  $r_2 \gg 1$  ve  $r_2 \gg 2$  dir).  $M_1 \cdot$  devamlı  $M_1$  monomerini katmaya meyleder.  $M_1$  monomeri harcanana kadar  $M_1$  homopolimeri oluşur.  $M_1$  monomeri bittikten sonra da  $M_2$ 'nin homopolimeri oluşur.

d. Blok kopolimer:  $r_1 > 1, r_2 > 1$  (bu nedenle  $r_1 \cdot r_2 > 1$ ) durumunda blok kopolimer elde edilir.

#### 1.4. Blok Kopolimerler

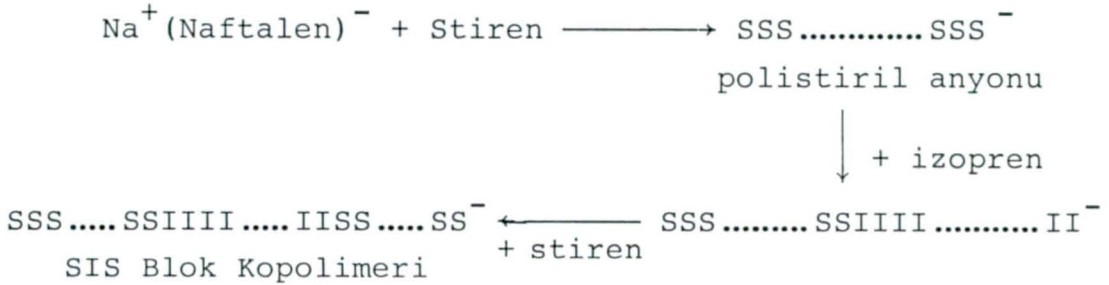
Blok kopolimerler topluca mekanik, anyonik, Ziegler - Natta, kondenzasyon ve serbest radikalik yöntemlerle elde edilmektedirler.

Mekanik yöntemle blok kopolimer sentezinde; öğütme yolu ile polimer üzerinde radikal oluşturulur. Ortamda bulunan monomer bu radikal üzerinden ilerleyerek blok kopolimer meydana gelir. Bu yolla genellikle graft kopolimerler elde edilmektedir<sup>3</sup>.



Uv ve  $\gamma$ -ışınlandırma yöntemleri ile de polimer üzerinde radikal oluşturulabilir. Ortamda bulunan monomer bu radikal üzerinden polimerleşerek blok kopolimer elde edilebilir<sup>4</sup>. Son yıllarda ultrasonik dalga ile de radikal oluşumu üzerinden blok kopolimerler sentezlenebilmektedir<sup>5</sup>.

Anyonik yolla blok kopolimer sentezi ilk defa 1956 yılında Szwarc ve arkadaşları tarafından başarıyla gerçekleştirildi<sup>6</sup>. Önce sodyum naftalen, stiren ile anyonik yolla polimerleştirildi. Anyonik polistiril zinciri halen daha yeni monomer katmaya yatkın olduğundan üzerine izopren monomeri ilavesi ile blok kopolimer vermek üzere polimerleştirilir. Stiren-b-izopren makromolekülü de halen daha polimerizasyona yatkın olduğundan stiren ilavesi ile ABA tipi blok kopolimerler elde edilir. Bu yolla çok temiz blok kopolimer sentezi mümkündür. Fakat her monomer bu yolla polimerleşmez.



Büyüyen zincir anyonu polimeri çöktürürken çöktürücüden bir proton kopararak sonlanır.

Katyonik yolla blok kopolimerler  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  katalizörleri ile (su, alkol gibi kokatalizörler yanında) yaşayan katyonik polimerlerin oluşumu üzerinden elde edilirler<sup>7</sup>. İkinci bir monomer olarak genellikle tetrahidrofuran, 1,3-dioksalan, etilenoksit, stiren, 3,3-bis (klorometil) oksasiklobütan monomerleri kullanılır.

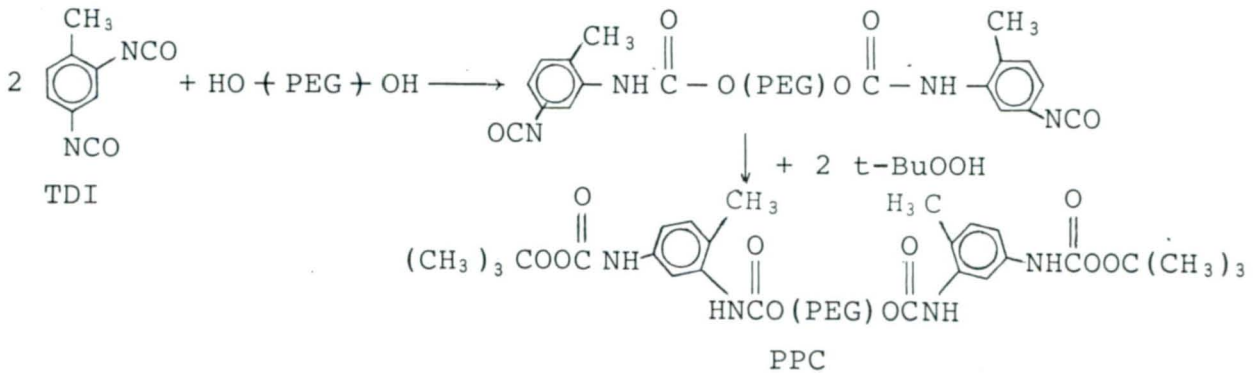


Ziegler-Natta yönteminde monomerler beraberce katılıp, serbest radikalik yöntemdeki gibi reaktiflik oranlarına bağlı olarak blok kopolimerler elde edilir. Bu yolla çoğunlukla stereo-regüler etilen-propilen blok kopolimerleri elde edilmektedir<sup>8</sup>.

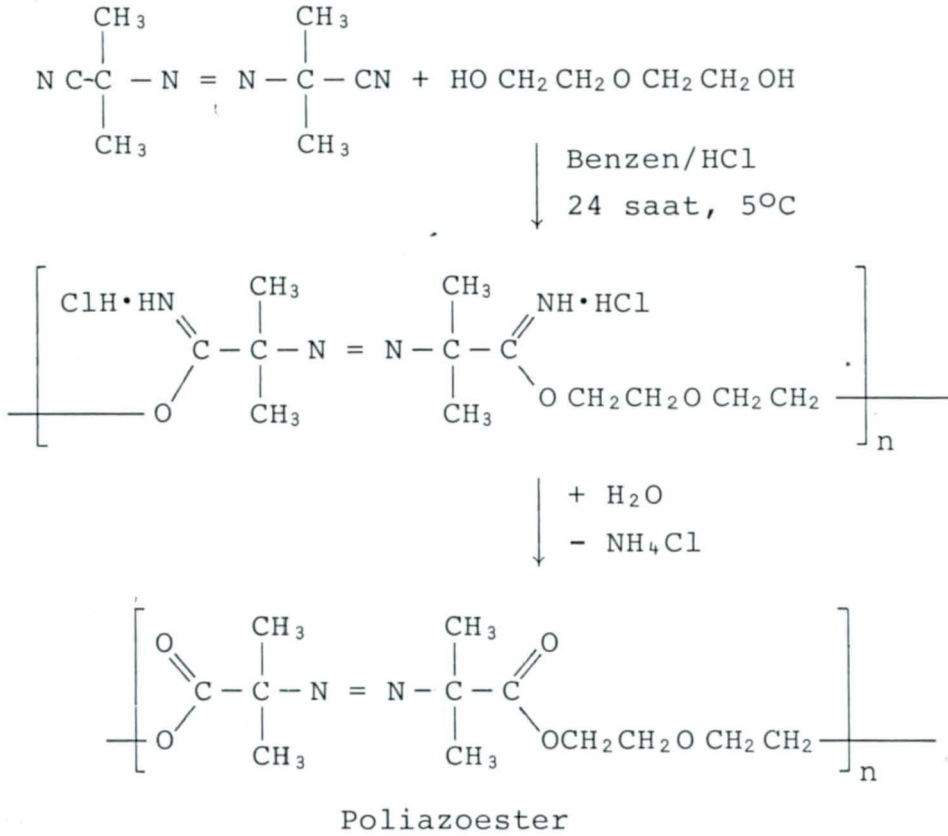
Kondenzasyon polimerizasyonu yöntemi ile blok kopolimer sentezi hidroksil, amino, izosyanat, karboksilli asit ve asit klorürü uçlu fonksiyonlu gruplar içeren farklı polimerlerin kondensasyonu şeklindedir. Bu yöntem ile elde edilen blok kopolimerler diğer yöntemler gibi oldukça temizdir. Genellikle polieterler, poliesterler, poliamidler gibi polimerler bu yolla polimerleştirilerek blok kopolimerler hazırlanır<sup>9-11</sup>.

Serbest radikal yolla blok kopolimer sentezinde çoğunlukla polimerik peroksi karbamatlar<sup>12-15</sup>, poliazo başlatıcılar<sup>16-19</sup>, oligo peroksitler<sup>20-24</sup> ve azoperoksi esterler<sup>25-28</sup> başlatıcı olarak kullanılırlar. Bir monomer önce bu tür başlatıcılarla polimerleştirilir. Elde edilen polimerler halen daha bozunmadan kalan ve ısı veya ışık ile serbest radikal üretebilen azo veya peroksi grupları içerdiklerinden bu polimerlere aktif polimerler denilir. Aktif polimerler ikinci bir monomerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılarak blok kopolimer elde edilir.

Polimerikperoksi karbamatlar ilk defa Tobolsky ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Diizosyanat uçlu polietilenglikol, polipropilen glikoller, t-Butilhidroperoksitle reaksiyona sokularak polimerik peroksi karbamatlar sentezlenebilir.

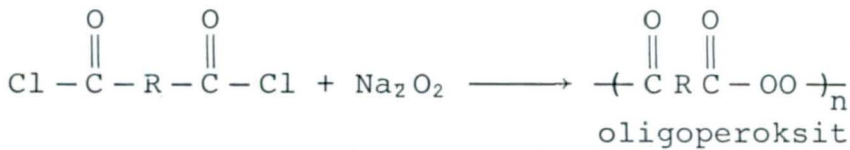


W.Heitz ve arkadaşları, azobisizobutironitril ile poli-  
etilen glikollerin kuru HCl sokarak poliazoesterler ve mono-  
merik azo esterler elde ettiler.

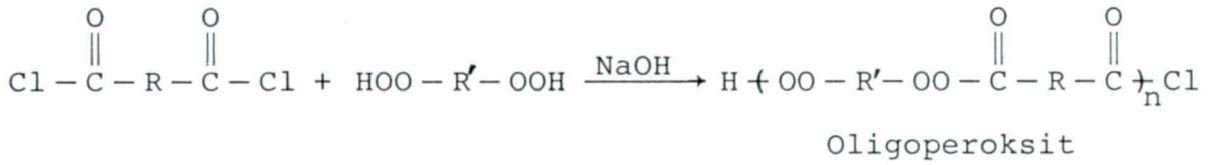
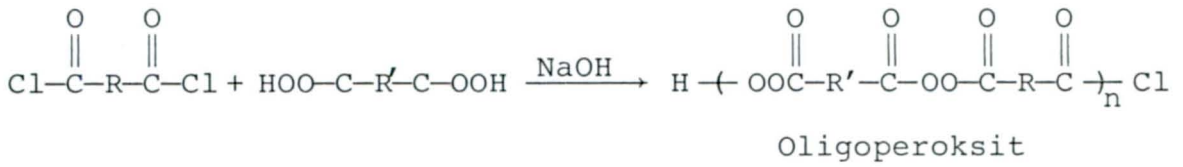


Monomerik azoesterler de azo katalizörü ve etilen gli-  
kolün 1:2 oranında reaksiyona sokulmasından elde edilir.

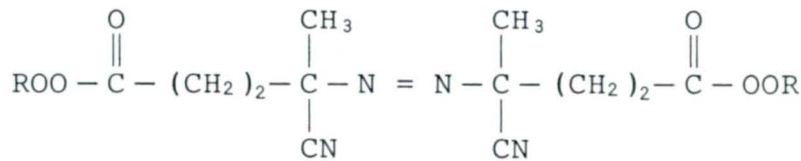
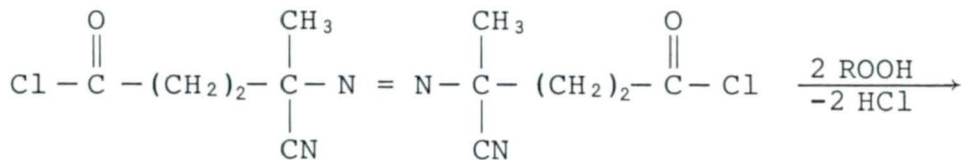
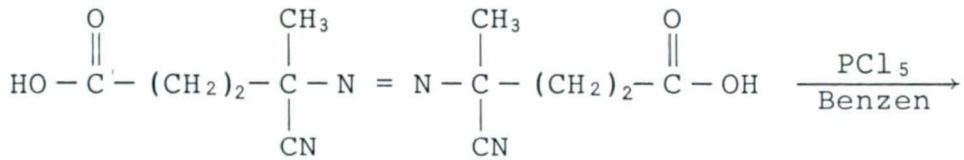
Oligoperoksitler süksinik, adipik, azelaik asit gibi di-  
karboksilli asit klorürleri ile sodyum peroksitin,



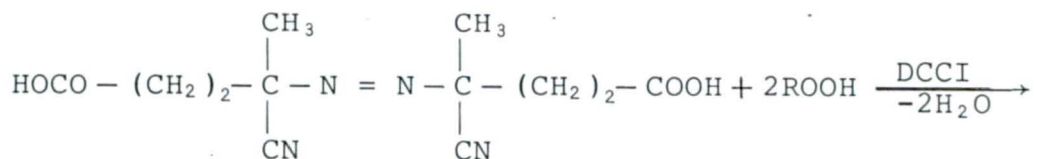
veya yine aynı dikarboksilli asitlerin diperasitleri veya di-  
hidroperoksitleri ile yüzeylerarası kondenzasyon reaksiyonla-  
rından elde edilirler.

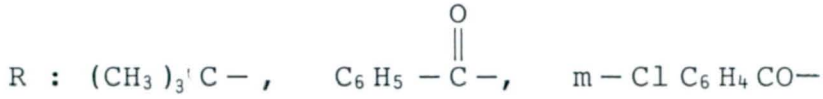
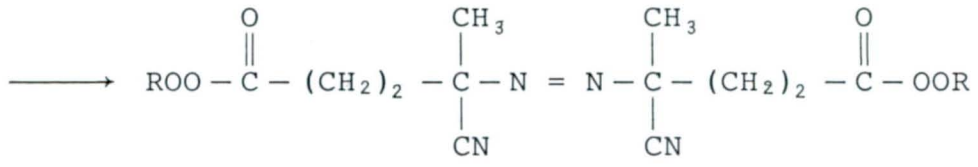


Molekülde hem peroksi, hem de azo gruplarını aynı anda içeren başlatıcıların sentezi son yıllarda üzerinde oldukça çok çalışılan konular arasına girmiştir. Bu amaçla genellikle azo katalizörünün (AIBN) türevleri çoğunlukla kullanılmaktadır. Böyle bir başlatıcı azobissyanopentanoil klorür ile t-butilhidroperoksidin reaksiyonundan elde edilebilir<sup>22</sup>.



veya





Piirma bu tür yani yapısında azo ve peroksi grupları bulunan başlatıcılarla blok kopolimer sentezinde önce tetraetilenpentamin kullanarak peroksi gruplarını bozundurdu ve bir monomeri polimerleştirdi. Elde edilen polimerler parçalanmaksızın kalan azo grupları içerdiği için aktif polimerler idi ve bunlar da yeni bir monomerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılıp blok kopolimerler elde edildi.

## B Ö L Ü M 2

### DENEYSEL KISIM

#### 2.1. Kullanılan Maddeler

##### Etilen glikol:

Merk A.G. ürünü idi. Alındığı gibi kullanıldı.

##### 2,2'-azo-bisizobutironitril:

Fluka A.G. ürünü idi. Mutlak alkolden kristallendirildi.

##### Adipoil klorür:

Fluka A.G. ürünü idi. Alındığı gibi kullanıldı.

##### Trietil amin:

Merk A.G. ürünü idi. Alındığı gibi kullanıldı.

##### t-Butil hidroperoksit:

Fluka A.G. ürünü idi. Susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulduktan sonra 17 mm Hg basınçta vakumda 35-37°C'de destillenen kısım alındı.

##### Stiren:

Fluka A.G. ürünü idi. % 10'luk NaOH çözeltisi ile çalkalandıktan sonra saf su ile yıkandı. Susuz CaCl<sub>2</sub> ile kurutulup, CaH<sub>2</sub> üzerinden vakumda destillendi.



Diklormetan:

Merk A.G. ürünü idi. CaH<sub>2</sub> üzerinden destillendi.

Çözücü ve çöktürücü olarak; petrol eteri ve izopropil alkol CaH<sub>2</sub> üzerinden, benzen metalik sodyum üzerinden destillenerek kullanıldı. Metanol, kloroform alındığı gibi kullanıldı.

## 2.2. Kullanılan Aletler

Yüksek vakum sistemi (Şekil 1):

Rotari vakum pompası, civa difüzyon pompası ve cam borular sisteminden olan bu sistem polimerizasyon tüplerinin içindeki havayı - sıvı azotla dondurmak suretiyle - boşaltmada kullanılmıştır. Elektronik vakum sayacı ile 10<sup>-3</sup> mm Hg'dan daha iyi vakum elde edilebiliyordu.

Vakumlu Etüv:

Dedeoğlu marka idi. Rotari, Edwards marka bir pompa ile beraber kullanılmaktaydı.

Ubbelohde Viskozimetresi:

Polimerlerin vistozite ölçümleri için Cannon No 1, C 542 model 20 ml kapasiteli bir ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Belli hacimdeki kloroformun 25°C'de akış süresi 44.6 saniye olarak bulundu.

Infrared Spektrofotometre:

Bu çalışmada Perkin Elmer yapımı 177 model grating IR spektrofotometresi kullanıldı. Alet 2.5-16 mikron dalga boyları arasında örneklerin spektrumlarını vermekte idi. 0.1 mm'lik NaCl hücreler ve NaCl pencereler yardımıyla IR spektrumları alındı.

Rotari Evaporatör:

Büchi marka R110 model evaporatör kullanıldı.

## 2.3. Deneylerin Yapılışı

## 2.3.1. KRİYOSKOPI DENEYLERİ

Molekül ağırlığı, buz konulan 500 ml'lik bir kristalizuar (A kabı), hava ceketli (B kabı), nümune tüpü (C kabı), karıştırıcı cam çubuk (D) ve (E) Beckmann termometresinden ibaret kriyoskopi düzeneği yardımıyla ölçüldü (Şekil 2).

Önce D karıştırıcısı ile beraber C nümune tüpünün darası alınır. İçine ağırlığı kesin olarak tartılarak 7 ml civarında benzen konur. Şekildeki düzenek uyarınca karıştırıcı mülayim bir şekilde karıştırılarak her dakikada bir sıcaklık düşüşü gözlenir. Bu işleme benzen tamamen donuncaya kadar devam edilir. Sıcaklıkla zaman arasında çizilen grafikte sıcaklığın sabit olduğu platodan saf benzenin donma noktası elde edilir. Daha sonra C kabına belirli bir miktar (200 mg civarında) nümune konularak aynı işlem tekrarlanır ve çözeltinin donma noktası okunur.  $\Delta t$  donma noktası alçalması bulunur. Bu defa belirli miktar nümune ilave edilerek yeni donma noktası alçalmaları elde edilir. Donma noktasındaki alçalmalarla çözünen madde miktarının (g), çözücü miktarına (G) oranı arasında grafik çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi okunarak;

$$\bar{M}_n = \frac{1000 \cdot K_{\text{benzen}}}{\text{eğim}}$$

bağıntısından  $\bar{M}_n$  hesaplanır. Burada  $K_{\text{benzen}} = 5.12$ 'dir.

### 2.3.2. POLİMERİZASYON DENEYLERİ

Önce ağız şilifli "pyrex" polimerizasyon tüplerine belirli miktar peroksiazo başlatıcısı konuldu. Yine üzerine belirli miktar monomer (stiren) ilave edildikten sonra yüksek vakum sistemine bağlandı ve sıvı azotla çözelti dondurularak polimerizasyon tüpü içerisindeki hava boşaltıldı. Sıvı azot polimerizasyon tüpünün altından çekilerek monomer ve başlatıcıdan ibaret çözelti eritildi. Böylece çözelti içerisinde kalmış olan hava da çözelti üzerindeki boşluğa alınmış oldu. Yeniden sıvı azotla dondurularak tekrar havası boşaltıldı. Bu işlem 3 defa tekrarlandıktan sonra polimerizasyon tüpü yüksek vakum sisteminden hamlaç alevi ile kesilerek alındı. 80°C'de belirli sürede yağ banyosunda polimerleşmeye uğratıldıktan sonra tüp kırılarak içindeki muhteva metanolde çöktürüldü. Pamuk şeklinde çökmüş olan polimer vakumlu etüvde 50°C'de kurutuldu. Tartıldı. Tartılan polimer miktarı, başlangıçtaki monomer miktarına oranlanarak % dönüşmesi hesaplandı. Polimerizasyon hızı;

$$R_p = \frac{\text{Dönüşüm} \times d_{\text{stiren}}^{80^\circ\text{C}}}{\text{Zaman (saniye)} \times M_{\text{stiren}}} \times 1000 \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplandı.

### 2.3.3. POLİMER ÇÖZELTİLERİN VİSKOZİTE ÖLÇMELERİ

Belirli bir polimer örneğinin 0.3 ile 1.0 g/100 ml arasında değişen bir seri değişik konsantrasyonlarda kloroform çözeltileri hazırlandı. Ubbelohde viskozimetresinde çözeltilerin belli hacimlerinin 25°C'de akış süreleri saptandı.  $\eta_0$ , saf kloroformun viskozitesi;  $\eta$ , çözeltinin viskozitesi;  $t_0$ , saf kloroformun belli bir hacminin akış süresi;  $t$ , çözeltinin belli bir hacminin akış süresi olmak üzere  $\eta_r$  relatif

viskozite için;

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (2.2)$$

bağıntısı yazılabilir. Ayrıca  $\eta_{sp}$  spesifik viskozite için;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (t - t_0) / t_0 \quad (2.3)$$

bağıntısı vardır. (2.3) bağıntısında viskozimetrede ölçülen akış süreleri yerine konarak her bir ayrı konsantrasyondaki çözelti için spesifik viskoziteler hesaplanır. Her bir çözeltinin spesifik viskozitesi o çözeltinin konsantrasyonuna (c) bölünerek  $\eta_{sp}/c$  değerleri bulunur.  $\eta_{sp}/c$  ile konsantrasyon (c) arasında çizilen grafik bir doğrudur. Bu doğrunun sıfır konsantrasyonuna ekstrapole edilmesiyle intrinsik viskozite  $[\eta]$  bulunur.

$$[\eta]_{c \rightarrow 0} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2.4)$$

Polimerlerin intrinsik viskoziteleri ve molekül ağırlıkları arasında;

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (2.5)$$

bağıntısı vardır. Burada K ve  $\alpha$  sabitlerdir, M polimerin molekül ağırlığıdır.

Polistiren için <sup>30</sup>; 25°C ve CHCl<sub>3</sub>'da

$$\log \bar{P}_n = \frac{\log [\eta]}{0.76} + 2.822 \quad (2.6)$$

bağıntısından polimerizasyon derecesi sayı ortalaması ( $\bar{P}_n$ ) hesaplandı. Polimerizasyon derecesi sayı ortalamasınının, monomerin molekül ağırlığıyla çarpılmasıyla polimerlerin molekül ağırlığı bulundu.



2.3.4. PEROKSİJEN ANALİZİ<sup>31</sup>

250 ml'lik şilifli bir erlene 0.1 g civarında peroksi-azoester tartıldı. Üzerine 50 ml izopropil alkol, 10 ml asetik asit ve 1 ml doygun KI çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 5 dakika kaynatıldı. Sonra geri soğutucu saf su ile yıkanarak çeperlerinde kalmış olabilecek olan iyot bulaşıkları da erlen içine alındı. Erlenin ağzı kapatılıp musluk suyu ile soğutulduktan sonra 0.1N sodyumtiyosulfat çözeltisi ile titre edildi. Aşağıdaki formülden % peroksijen hesaplandı.

$$\% \text{ peroksijen} = \frac{S \times 0.1 \times 16}{1000 \times T} \times 100 \quad (2.7)$$

Burada S, sarfedilen 0.1N tiyosülfat çözeltisi hacmi (ml), T örneğin tartılan miktarı (g) dır.

Peroksiazoester başlatıcısı için kaynatma süresi 5 dakika olarak tutulurken, polimer örneklerde peroksijen analizi yapıldığında bu süre 10 dakika alınmalıdır.

## B Ö L Ü M 3

### DENEY SONUÇLARI

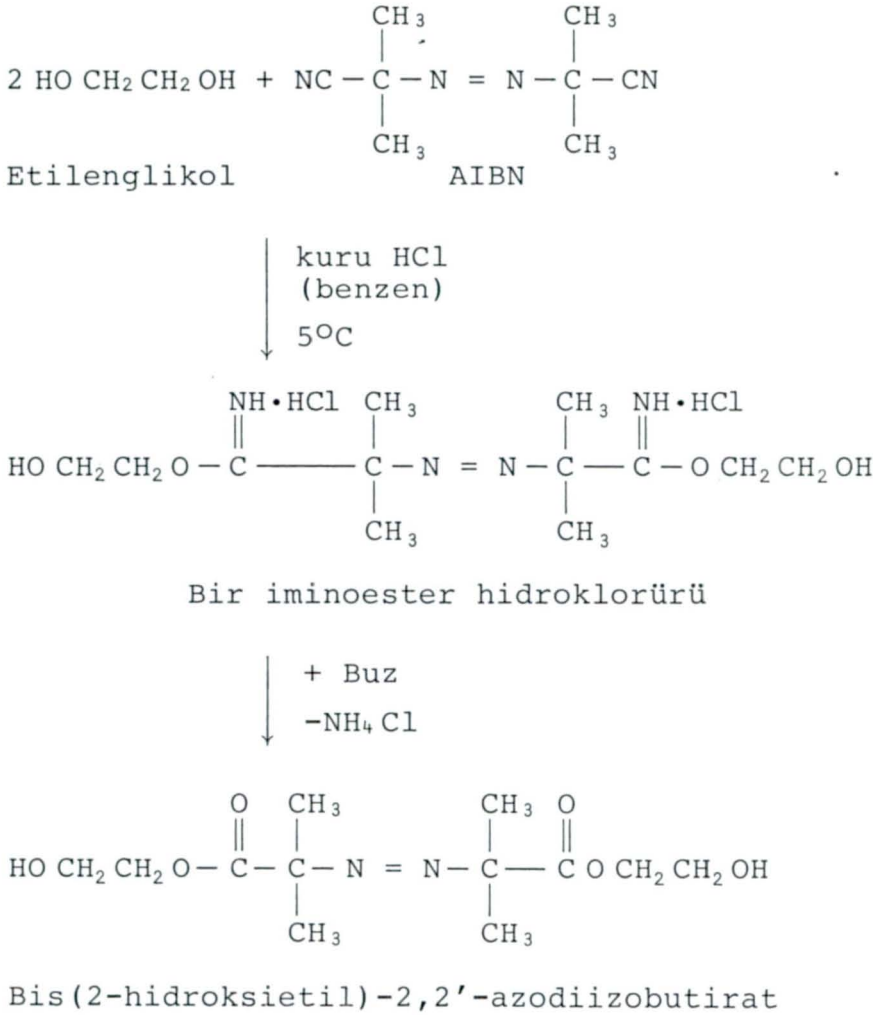
Bu çalışmada yeni bir blok kopolimer başlatıcısının sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. Yapısında azo ve peroksijen grupları bulunduğu için serbest radikalik yolla blok kopolimer sentezinde kullanılabilirliği incelendi. Bu amaçla Walter Heitz ve arkadaşlarının elde ettiği bis(2-hidroksietil)-2,2'-azodiizobutirat, laboratuvarında yeniden hazırlanarak, önce adipoil klorürle sonra t-butilhidroperoksit ile reaksiyona sokuldu ve böylece yeni bir peroksiazoester sentezlenmiş oldu. Bu başlatıcının molekül ağırlığı ve peroksijen miktarı belirlenerek karakterizasyonu yapıldı. Ayrıca reaksiyonların her adımında IR spektrumları çekilerek reaksiyonların tamamlandığı gözlemlendi.

Bu çalışmada, ayrıca, aynı reaksiyon yürüyüşü takip edilerek adipoil klorür yerine tereftaloil klorür kullanılarak da bis[2-(t-butilperoksi-tereftaloil)-etil]-2,2'-azodiizobutirat peroksiazoesteri sentez edildi. Açık kırmızı renkli kristaller halinde elde edilen bu peroksiazoester, 145°C'de bozunuyordu. Peroksijen miktarı % 8.22 (teorik: % 8.76) olarak bulundu. Oda sıcaklığında klorlu hidrokarbon çözücülerde çözünüyor, benzen ve bu sınıftan çözücülerde çözünmüyordu.

#### 3.1. Bis-(2-hidroksietil)-2,2'-azodiizobutiratın Sentezi

49.00 g (0.3 mol) azobisizobutinonitril (AIBN) ile 600 ml (10 mol) etilenglikol, 300 ml benzen ile karıştırıldı. Bu ka-

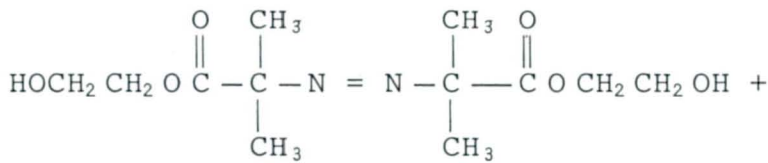
rışım 5°C'de, kuru HCl akımında 3 gün süreyle karıştırıldı (Şekil 3). Ele geçen iminoesterhidroklorürü üzerine 10 g buz ilave edilerek hidroliz edildi. Bis(2-hidroksietil)-2,2'-azodiizobutiratın benzen çözeltisi doygun NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle yıkanıp MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulduktan sonra çözücü rotari evaporatörde uçuruldu. Birkaç kere petroleterinden çöktürüp vakumda kurutuldu. Reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir.



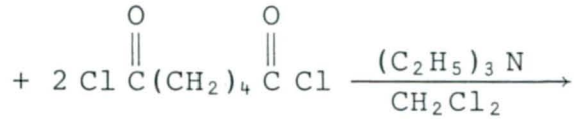
### 3.2. Peroksiazoester Başlatıcısının Sentezi

5.80 g (20 mmol) azoester, 5.0 ml (50 mmol) trietilamin, 15 ml CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> çözeltisi, dıştan tuz-buz karışımı ile soğutulan

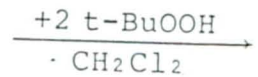
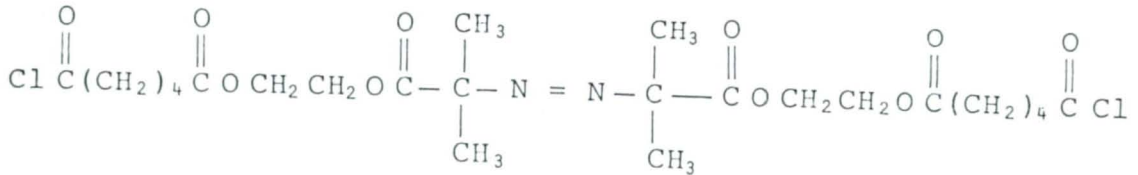
5.8 ml (40 mmol) adipoil klorürün 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'deki çözeltisine damlatıldı. Reaksiyonun tamamlanması için 4 saat karıştırıldı. Oluşan çökelti süzülerek uzaklaştırıldı. Sarı renkli çözelti şilifli bir balona aktarıldı ve dıştan tuz-buz karışımı ile soğutuldu. Üzerine 4.50 g (50 mmol) trietilaminin 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'deki çözeltisi damlatıldı. 4 saat karıştırma işlemine devam edildi. Kahverenkli çökelti süzülüp, uzaklaştırıldı. Sarı renkli çözelti 2 M HCl çözeltisine döküldü. Organik tabaka ayrıldı. 2 M HCl ve su ile yıkandı. Susuz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulup çözücü vakumda, oda sıcaklığında uçuruldu ve ürün tartıldı. Verim %60 olarak bulundu. Reaksiyon adımları aşağıdaki gibi gösterilebilir.



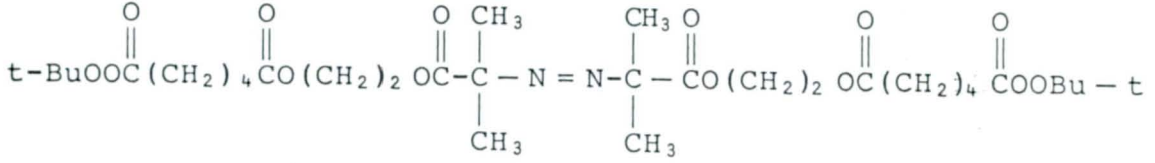
Bis(2-hidroksietil)-2,2'-azodiizobutirat



Adipoilklorür







Bis[2-(t-bütil-peroksi-adipoil)-etilen]-2,2'-azodiizobutirat  
(Peroksiazoester)

### 3.3. Peroksiazoester ile Stirenin Polimerizasyonu

Peroksiazoester ile stirenin polimerizasyonu sabit konsantrasyondan ( 0.2000 g başlatıcı / 5 g stiren) yüksek dönüşümlere kadar, değişik konsantrasyonlarda düşük dönüşümlü olmak üzere iki şekilde yapılmıştır.

#### 3.3.1. STİRENİN YÜKSEK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYONU

80°C'de stirenin yüksek dönüşümlerdeki polimerizasyon sonuçları, Şekil 4'te grafik halinde gösterilmiştir. Bu grafikte genel polimerizasyon kanununa uygun olarak polimerizasyon süresi arttıkça oluşan polimer miktarının da arttığı açıkça görülmektedir.

Bu deneyle ilgili veriler Tablo 1'de topluca gösterilmektedir. 1 numaralı deney düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen polimerizasyon sonuçlarını vermektedir. Burada literatüre uygun olarak I. Piirma<sup>28</sup>'nin belirttiği gibi, azo grupları öncelikle parçalanarak polistiren oluşmuş ve peroksit grupları da bozunmaksızın kalmıştır. Aktif polimerlerde yüksek oranda peroksijen gözlenmesi bu teorinin doğruluğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 1'de ayrıca zaman arttıkça oluşan polimer miktarının artışının yanında molekül ağırlığının da zamanla arttığı gözlenmektedir.

### 3.3.2. STİRENİN DÜŞÜK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYONU

Başlatıcı ile ilgili bazı kinetik sabitleri bulmak için stirenin, peroksiazoester ile %15'ten düşük dönüşümlerde polimerizasyonu gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 2'de toplanmıştır.

Başlatıcı konsantrasyonu  $1.33 \times 10^{-3}$  mol/L ile  $218,60 \times 10^{-3}$  mol/L arasında değişmekte ve yüzde dönüşümler de belirli polimerizasyon süreleri için %15 ve altında kalmaktadır.

Tablonun son bölümünde aktif polimerlerde peroksijen miktarları verilmiştir. Aktif polimerin halen daha peroksijen grupları içermesi nedeniyle yeni bir vinil monomerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilmesi ve böylece blok kopolimerlerin elde edilebileceği anlaşılır. Bu sonuçlardan başlangıçta kullanılan ve bu çalışmada sentez edilen peroksiazoesterin serbest radikal yolla blok kopolimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılabilmesi ortaya konulmuş olmaktadır.

Stirenin düşük dönüşümlü polimerizasyonundan peroksiazoester başlatıcısına ait deneysel hız sabiti ve başlatıcıya transfer sabitleri de hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 3'te topluca diğer bazı genel polimerizasyon başlatıcılarınıninkilerle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. K deneysel hız sabiti (1.6) bağıntısı uyarınca  $[M] [I]^{1/2}$  ile  $R_p$  arasında çizilen grafiğin eğiminden (Şekil 5)  $K = 2.24 \times 10^{-4}$  olarak hesaplanmıştır.

(1.12) bağıntısına göre  $R_p$ ,  $1/\bar{P}_n$  arasında çizilen grafi-

ğın (Şekil 6) bir eğri olması başlatıcıya zincir transferi olduğunu göstermektedir. Başlatıcıya zincir transferi sabitinin elde edilmesi için çizilen  $R_p^2/K^2 [M]^3$  'ye karşı,  $1/\bar{P}_n - C_M - A R_p/[M]^2$  (Şekil 7) grafiğinin eğiminden de  $C_I = 0.83$  olarak bulunmuştur. Tablo 3 incelendiğinde bu çalışmada elde edilen peroksiazoesterin başlatıcıya zincir transferinin oldukça yüksek bulunduğu göze çarpmaktadır. Kinetik inceleme sonuçlarının değerlendirilmesinde  $\bar{P}_n$  değeri olarak viskozite ölçümlerinden elde edilen  $\bar{P}_V$  değerleri alınmıştır. Heterojenlik indisinin elde edilen polistiren örneklerinde bire yakın olduğu kabul edilerek  $\bar{P}_n$  yerine  $\bar{P}_V$  değerleri alınmış ve hesaplar bu kabule göre yapılmıştır. Ayrıca gözlenen ikinci bir nokta, bu çalışmada elde edilen peroksiazoester başlatıcısının K deneysel hız sabitinin diğer genel polimerizasyon başlatıcıları arasında oluşudur. Buna göre bu başlatıcı, örneğin benzoil peroksit gibi etkin bir serbest radikal başlatıcısı olarak da kullanılabilir.

## B Ö L Ü M 4

### SONUÇ

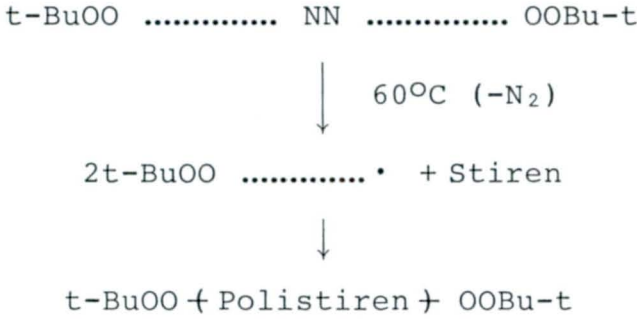
Oda sıcaklığında ve hatta daha düşük sıcaklıklarda kondenzasyon reaksiyonlarının geliştirilmesiyle çok fonksiyonlu blok kopolimer başlatıcılarının sentezine son yollarda literatürde sıkça rastlanmaktadır. Bu reaksiyonlardan; alkollerle nitrillerin kuru HCl akımında iminoesterhidroklorürlerine dönüşmesi (Pinner Sentezi), karboksilli asit klorürleri ile alkol veya aminlerin ester veya amidlere dönüşmesi reaksiyonları 0-5°C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden peroksi ve azo gibi grupları içeren maddelerin sentezi mümkün olur. Bu çalışmada elde edilen sarı renkli, viskoz sıvı peroksiazoester, bis(2-hidroksietil)-2,2'-azodiizobutiratın birinci adımda adipoil klorürle, ikinci adımda da t-butilhidroperoksit ile reaksiyonundan elde edilmiştir. 2,2'-azobizisobutironitriden başlayarak her adımda oluşan maddelerin IR spektrumları (Şekil 8.a, b, c, d)'de verilmiştir. Şekil 8.a'da 2250 cm<sup>-1</sup> deki -CN pikinin Pinner reaksiyonu sonucunda kaybolduğu ve 1750 cm<sup>-1</sup> 'de C=O pikine dönüştüğü Şekil 8.b'deki IR spektrumunda açıkça görülmekte ve reaksiyonun tamamlandığı anlaşılmaktadır. Şekil 8.d'de son viskoz sıvı peroksiazoesterin IR spektrumunda (Şekil 8.b) 3460 cm<sup>-1</sup> 'deki -OH pikinin tamamen kaybolduğu görülmektedir.

Peroksiazoesterin karakterizasyonu molekül ağırlığı tayini ve peroksijen analizi ile yapılmıştır. Bulunan değerler:

	<u>Teorik</u>	<u>Bulunan</u>
$\bar{M}_n$	690 g/mol	650 g/mol
%00	9.15	8.80



Bu başlatıcı ile düşük sıcaklıkta stiren polimerizasyonunda azo grubunun öncelikle bozunarak uçlarında peroksi grupları bulunan polistiren zincirlerinin oluştuğu anlaşılmaktadır. Bunun için yapılan deneyde (Tablo 1'de 1 no.lu deney), 60°C'deki stiren polimerizasyonunda oldukça yüksek oranda peroksijen grubu içeren aktif polistiren elde edildiği gözlenmiş ve buradan peroksiazooester başlatıcısının öncelikle azo grubunun parçalanarak radikal ürettiği ve uçlarında peroksit grupları bulunan aktif polistirenlerin oluştuğu sonucu ortaya çıkmıştır<sup>28</sup>:



Bu şekilde peroksi grubu içeren polimerler aktif polimerler olarak bilinirler ve bir başka monomerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilirler. Böylece blok kopolimerler elde edilebilir. Bu çalışmada sentez edilen peroksiazooester başlatıcısının blok kopolimer başlatıcısı olarak başarıyla kullanılabileceği söylenebilir.

80°C'de stirenin düşük dönüşümlü kütle polimerizasyonu sonucunda elde edilen polistirenlerin peroksijen grupları içerdiği bulunmuştur (Tablo 2). 80°C'de kısa polimerizasyon sürelerinde de önce çoğunlukla azo grupları parçalanarak polimerleşme gerçekleşir.

Kütle polimerizasyon sonuçlarından peroksiazoo başlatıcısına ait bazı kinetik bulgular da elde edilmiştir. Bazı genel başlatıcılarla, elde edilen bu bulguların karşılaştırması tablo halinde toplanmıştır (Tablo 3). Genellikle gözlenen

başlatıcıya zincir transferi bu çalışmada elde edilmiş olan peroksiazoester başlatıcısında da görülmektedir. Bu arada deneysel hız sabiti  $K = 2.24 \times 10^{-4}$  olarak bulunmuş ve buradan peroksiazoesterin endüstriyel çapta kullanılan serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları; benzoil peroksit ile, 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hekzan arasında bir etkin polimerizasyon başlatıcısı olduğunu ortaya koyar.

Ayrıca peroksiazoester başlatıcısının sonuç olarak, aktif polimerler üzerinden yürüyen, uygun bir blok kopolimerizasyon başlatıcısı olduğu ortaya konulmaktadır.

TABLO 1. PEROKSİAZOESTER İLE STİRENİN YÜKSEK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYONU.

No.	Başlatıcı I (g)	Stiren M (g)	Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	Polimerizasyon süresi (dak.)	% D	$[\eta]$ (dl/g)	$R_p \times 10^5$ (mol/L.sn.)	Aktif polimerde %00
1	0.2000	4.7195	60	120	7.96	-	8.03	0.43
2	0.2000	4.5991	80	25	7.06	0.30	38.46	-
3	0.2000	4.4907	80	50	14.28	0.20	38.89	-
4	0.2000	4.5738	80	82	20.97	0.30	34.83	-
5	0.2000	4.8530	80	100	23.40	0.32	31.87	-
6	0.2000	4.9298	80	152	30.79	0.33	27.58	-
7	0.2000	5.0410	80	231	46.17	0.37	27.22	-
8	0.2000	4.8540	80	320	53.14	0.39	22.62	-
9	0.2000	5.0584	80	480	66.21	0.58	18.78	-
10	0.2000	4.8660	80	600	76.50	-	17.36	-
11	0.2000	4.6590	80	780	87.50	0.70	15.27	-
12	0.2000	4.6120	80	980	100.00	0.82	13.89	-

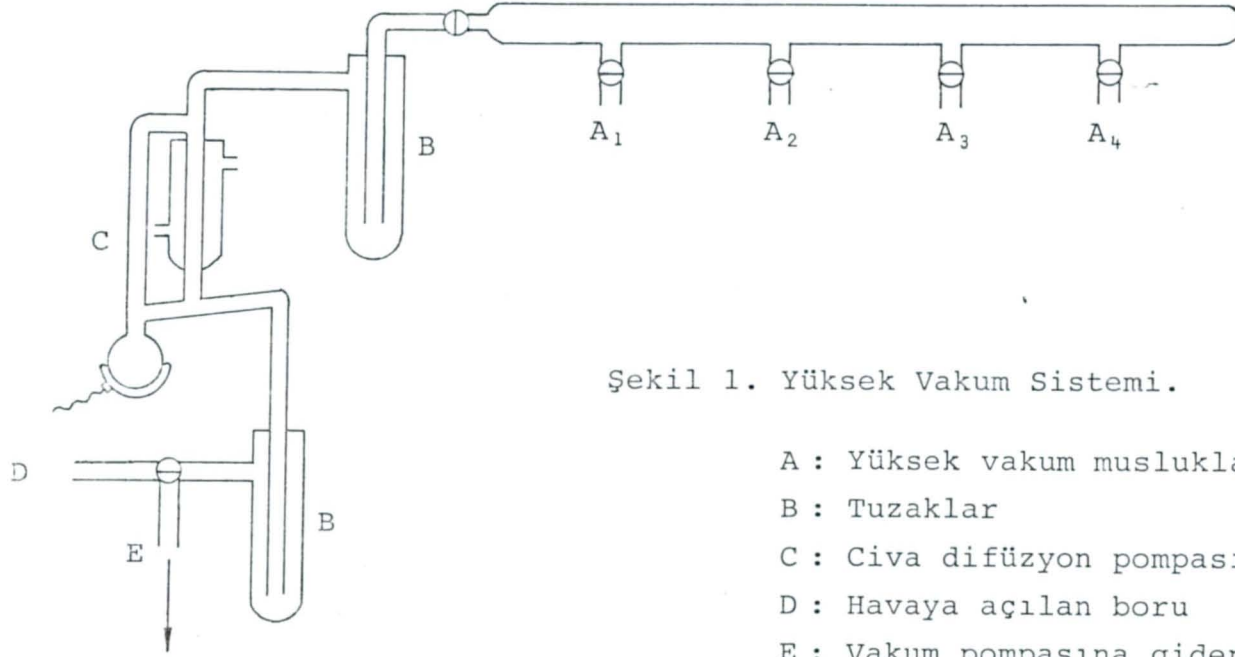
TABLO 2. 80°C'DE PEROKSIAZOESTER İLE STİRENİN DÜŞÜK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYONU

No.	$[I] \times 10^3$ (mol/L)	Polimerizasyon süresi (dak.)	% D	$R_p \times 10^5$ (mol/L.sn.)	$[\eta]$ (dl/g)	$\bar{P}_n$	Aktif Polimerde %00
1	1.33	158	5.34	4.60	1.46	1099	-
2	2.73	130	8.13	8.52	1.32	961	-
3	5.22	110	9.04	11.19	1.08	735	-
4	13.13	90	11.52	17.43	0.48	253	-
5	26.23	60	12.99	29.48	0.34	160	-
6	39.56	50	11.40	31.05	0.35	166	0.26
7	51.94	45	11.58	35.04	0.31	154	-
8	75.46	40	13.12	44.67	0.21	87	0.48
9	140.80	30	13.17	59.79	0.13	45	0.54
10	152.40	30	15.21	69.05	0.09	31	-
11	213.70	30	15.72	71.36	0.11	37	-
12	218.60	20	9.02	61.42	0.15	57	0.47



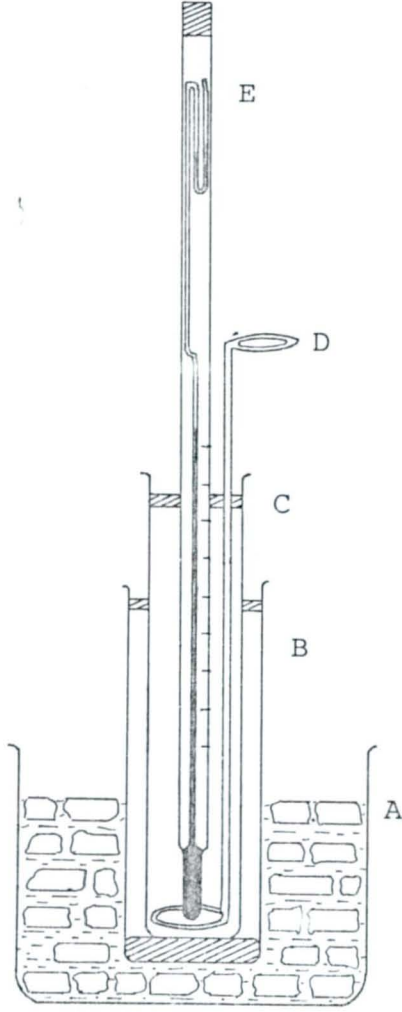
TABLO 3. STİRENİN KÜTLE POLİMERİZASYONU İÇİN BAZI BAŞLATICILARA AİT SABİTLER

Başlatıcı	K (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	C <sub>I</sub>	Referans
Benzoil peroksit	3.32 × 10 <sup>-4</sup>	0.01	29
Luperox 2.5 - 2.5	0.73 × 10 <sup>-4</sup>	0.26	29
Peroksiazoester	2.24 × 10 <sup>-4</sup>	0.83	Bu çalışma



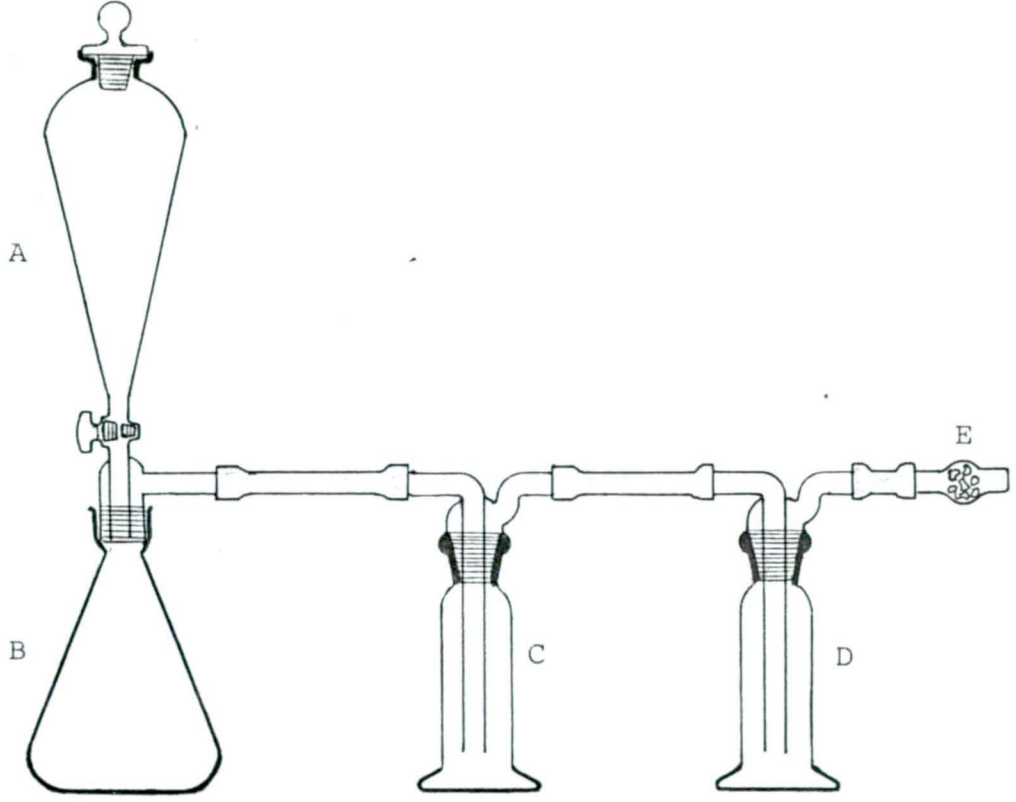
Şekil 1. Yüksek Vakum Sistemi.

- A : Yüksek vakum muslukları
- B : Tuzaklar
- C : Civa difüzyon pompası
- D : Havaya açılan boru
- E : Vakum pompasına giden boru



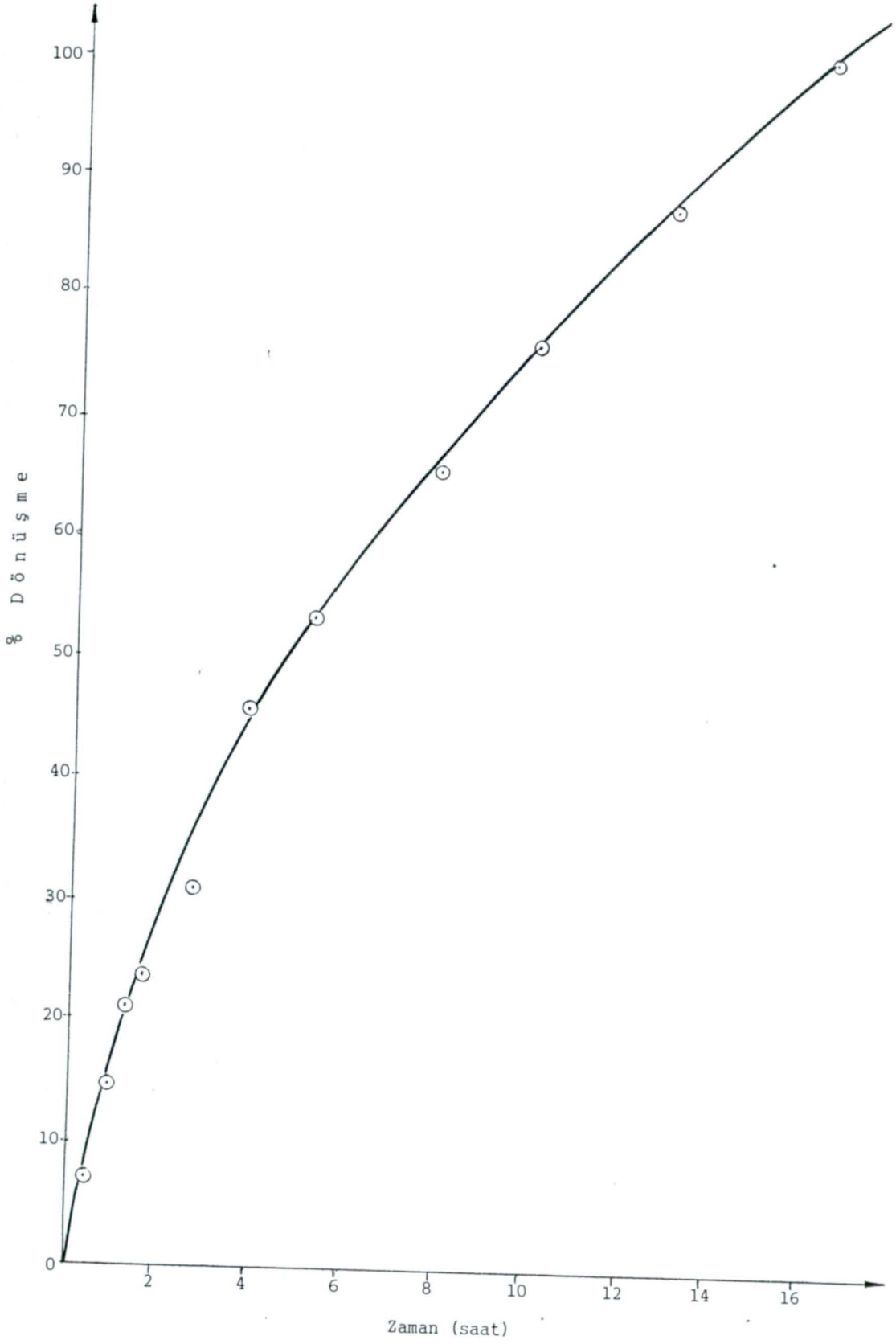
Şekil 2. Kriyoskopi düzeneği.

- A : Kristalizuvar
- B : Hava ceketı
- C : Nümune tüpü
- D : Karıştırıcı cam çubuk
- E : Beckmann Termometresi



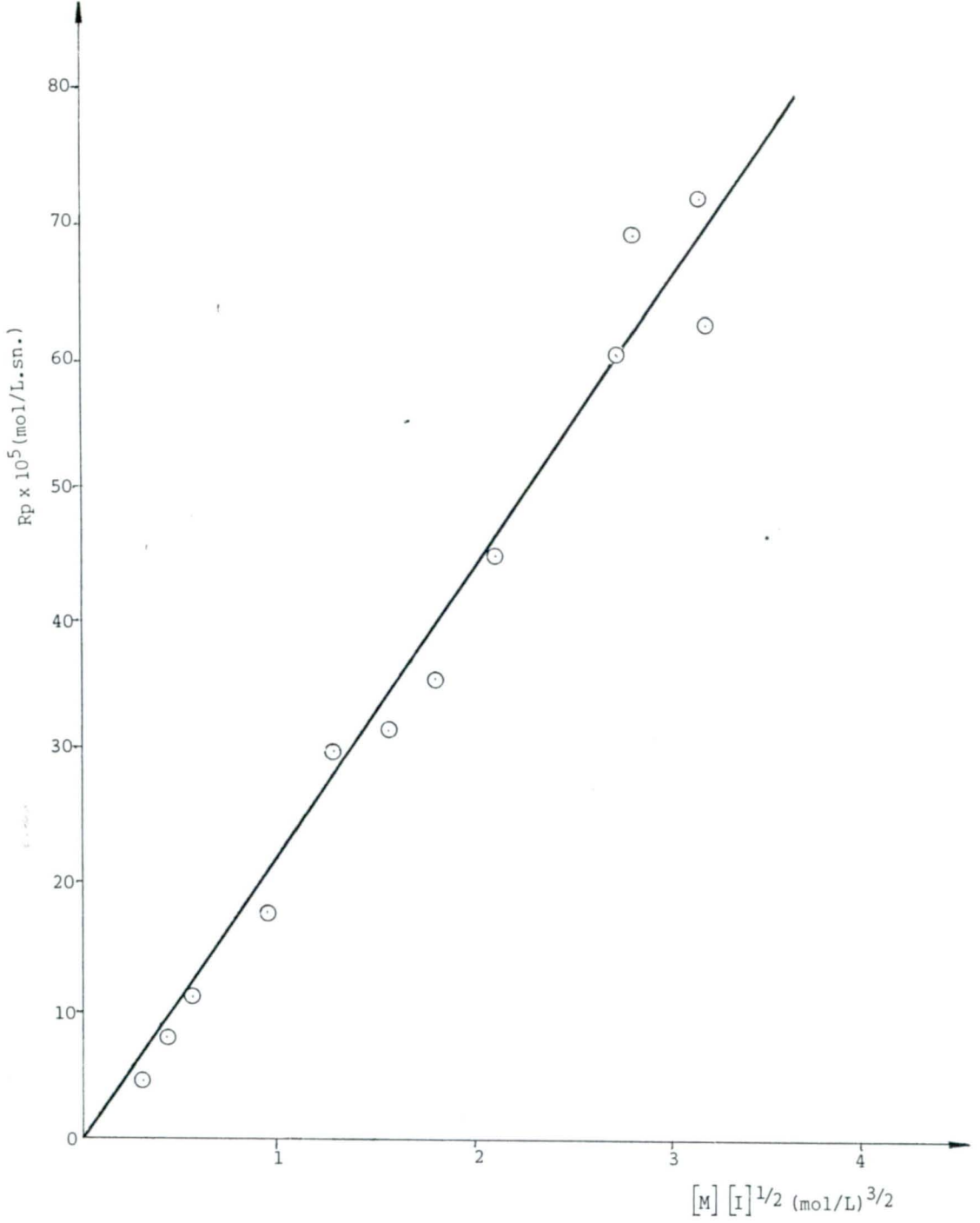
Şekil 3. Kuru HCl gazı elde etme düzeneği.

- A :  $H_2SO_4$
- B :  $NH_4Cl$
- C :  $H_2SO_4$
- D : Karışım
- E :  $CaCl_2$  tüpü

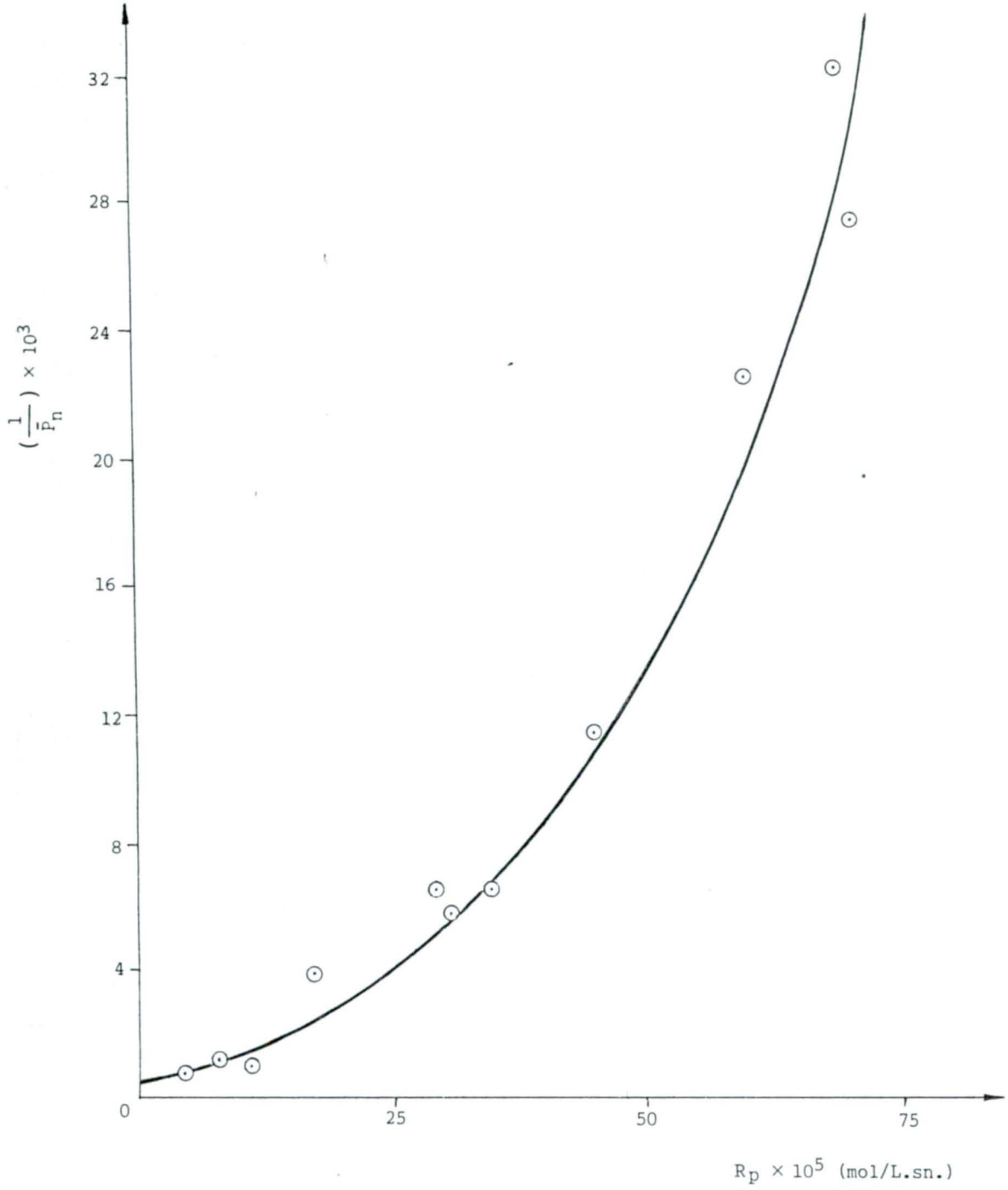


Şekil 4. Stirenin peroksiazoester ile kütle polimerizasyonu.

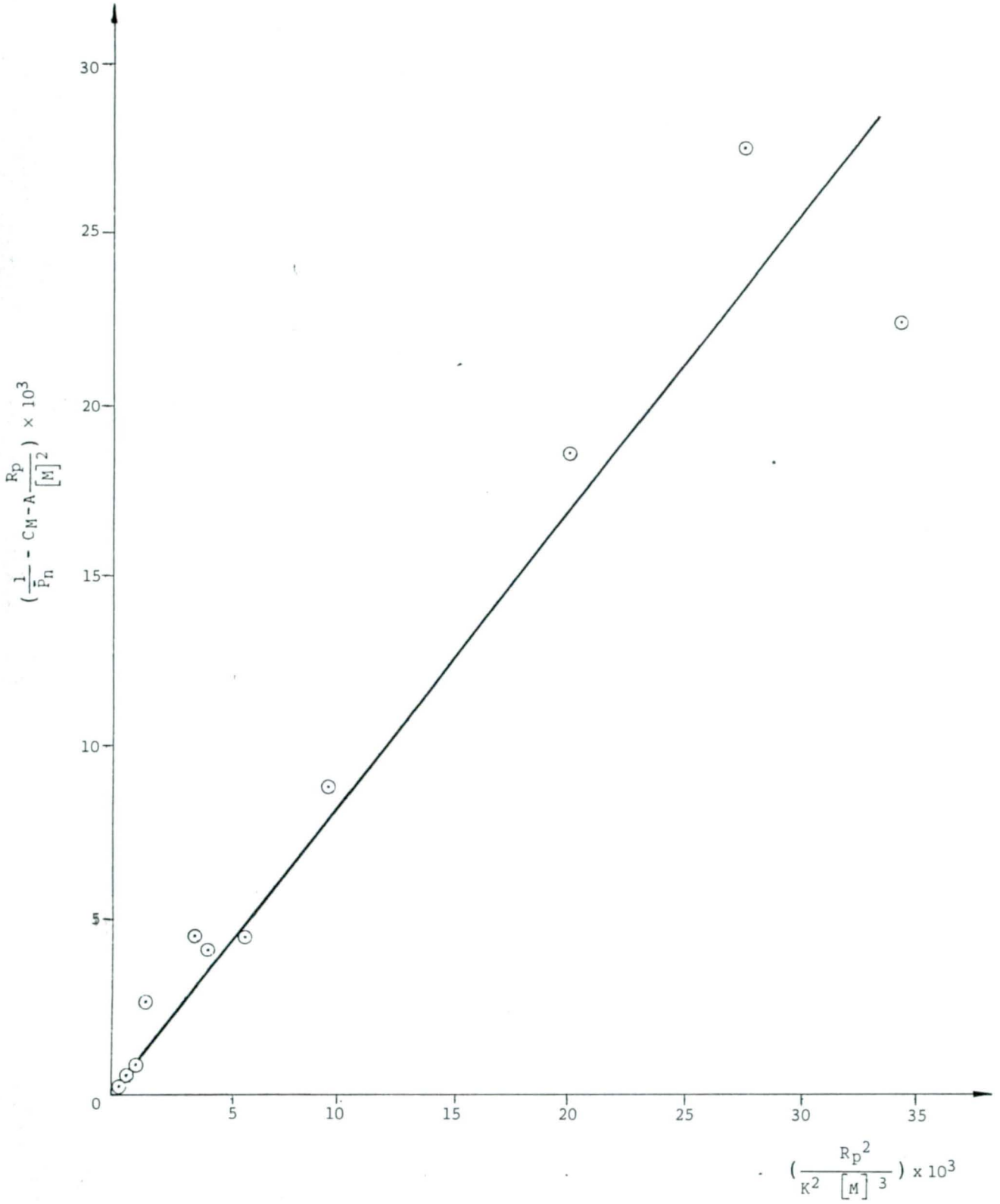




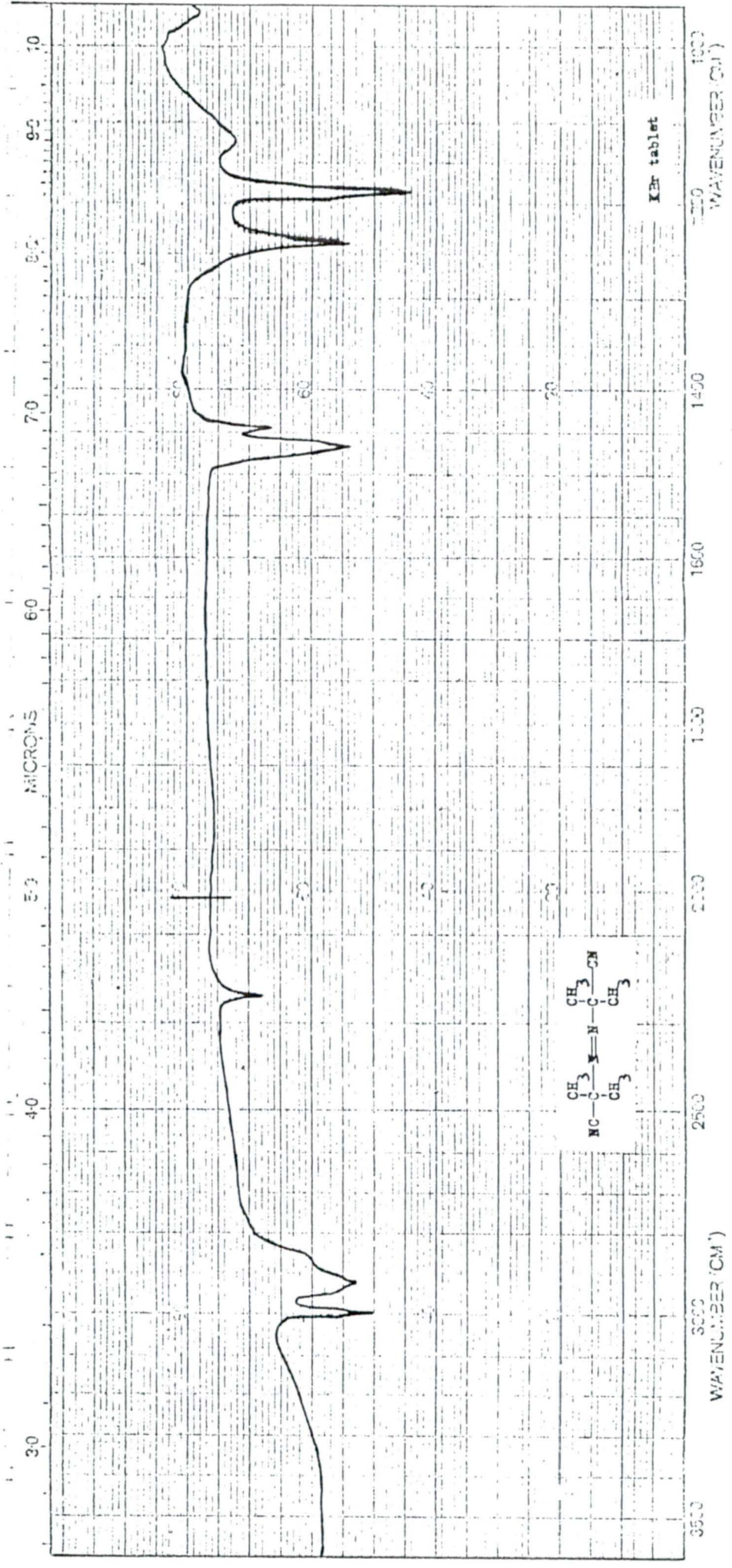
Şekil 5. Stirenin peroksiazoesterle düşük dönüşümlü kütle polimerizasyonu için  $[M] [I]^{1/2}$  ye karşı  $R_p^2$  grafiği.



Şekil 6. Stirenin peroksiazoesterle düşük dönüşümlü kütle polimerizasyonu için  $R_p$ 'ye karşı  $1/\bar{P}_n$  grafiği.

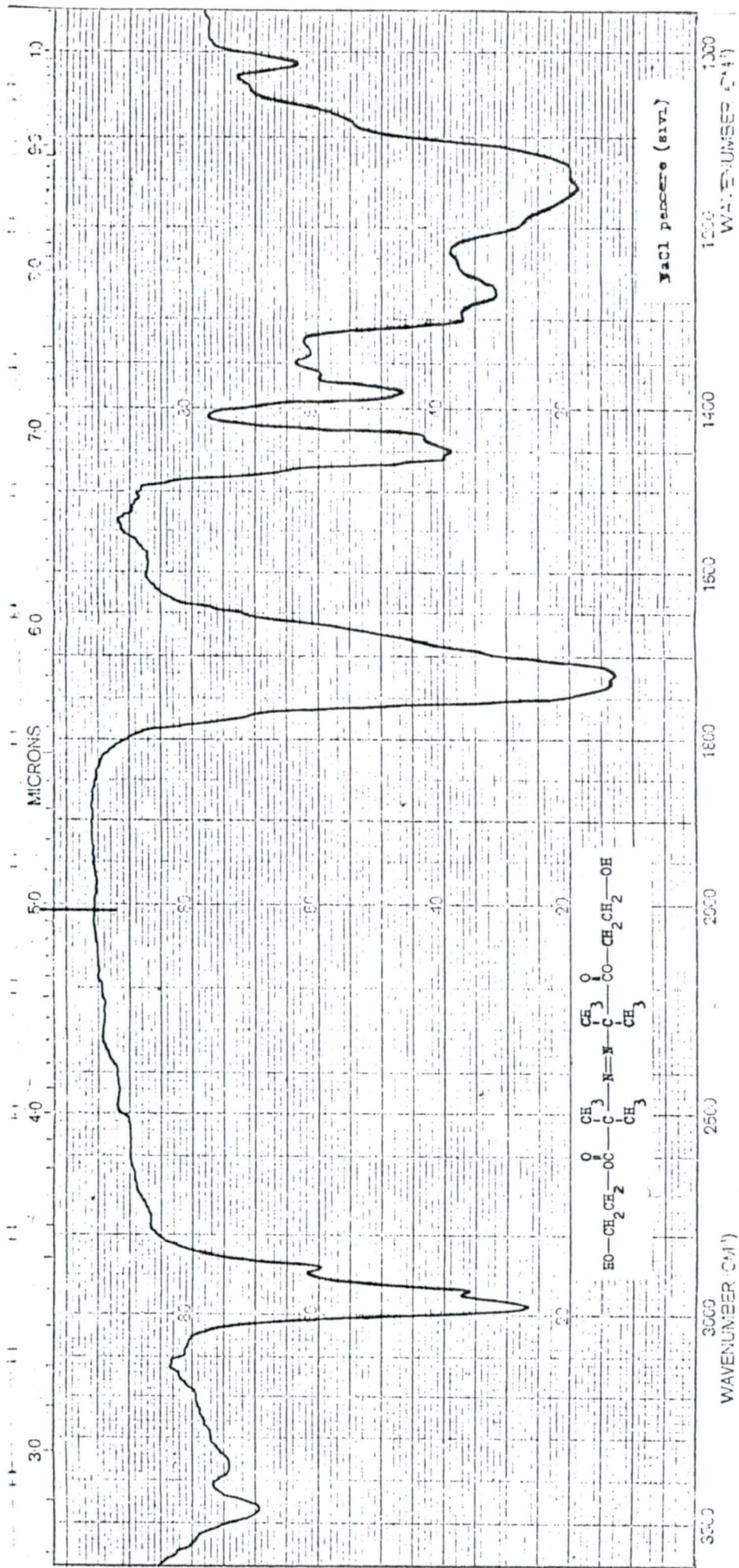


Şekil 7. Peroksiazoesterle başlatılmış Stirenin polimeri-  
zasyonu için  $(R_p^2 / K^2 [M]^3)$ 'ye karşı  $(\frac{1}{\bar{P}_n} - C_M - \frac{A}{R_p})$   
grafiği.



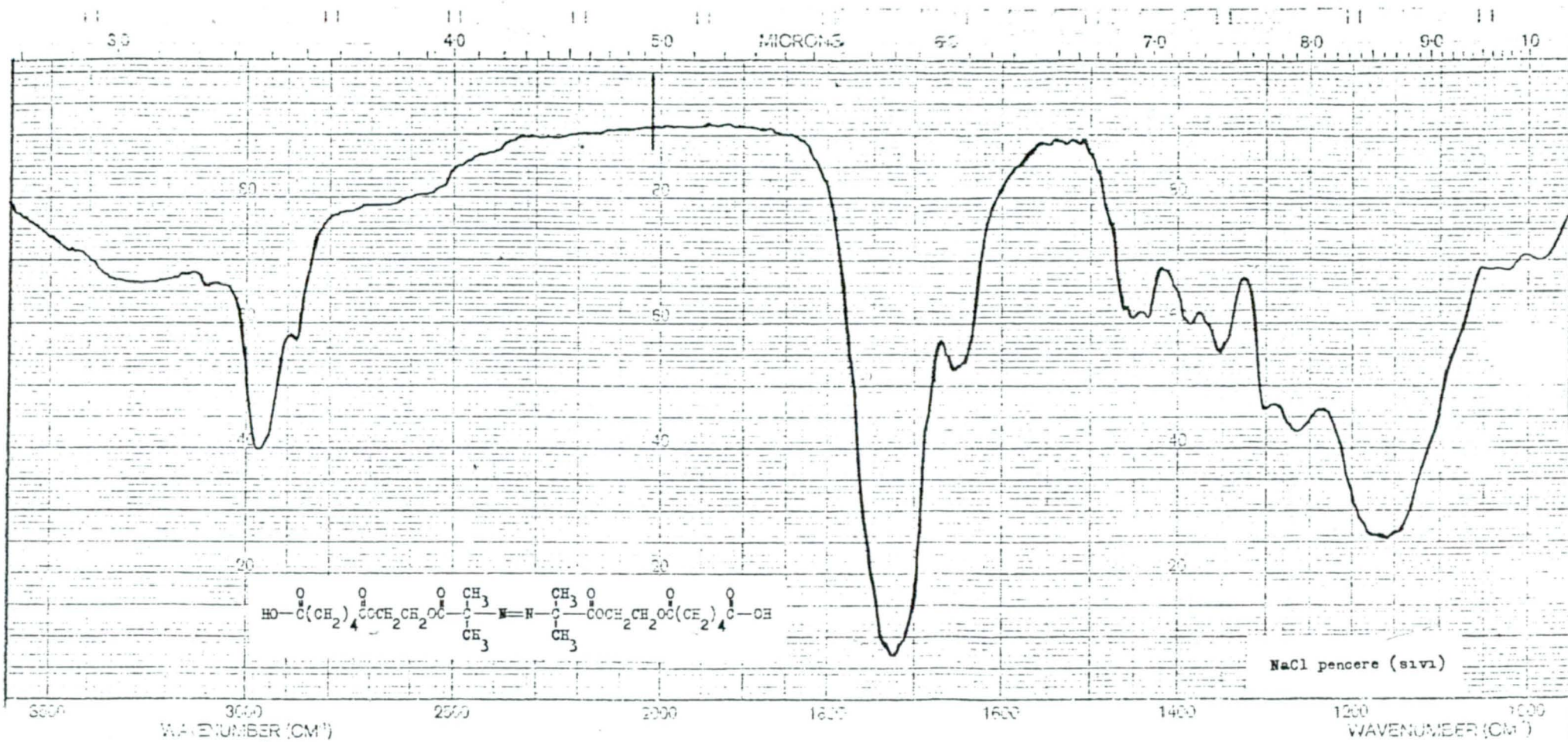
Şekil 8.a. AIBN'in IR spektrumu.



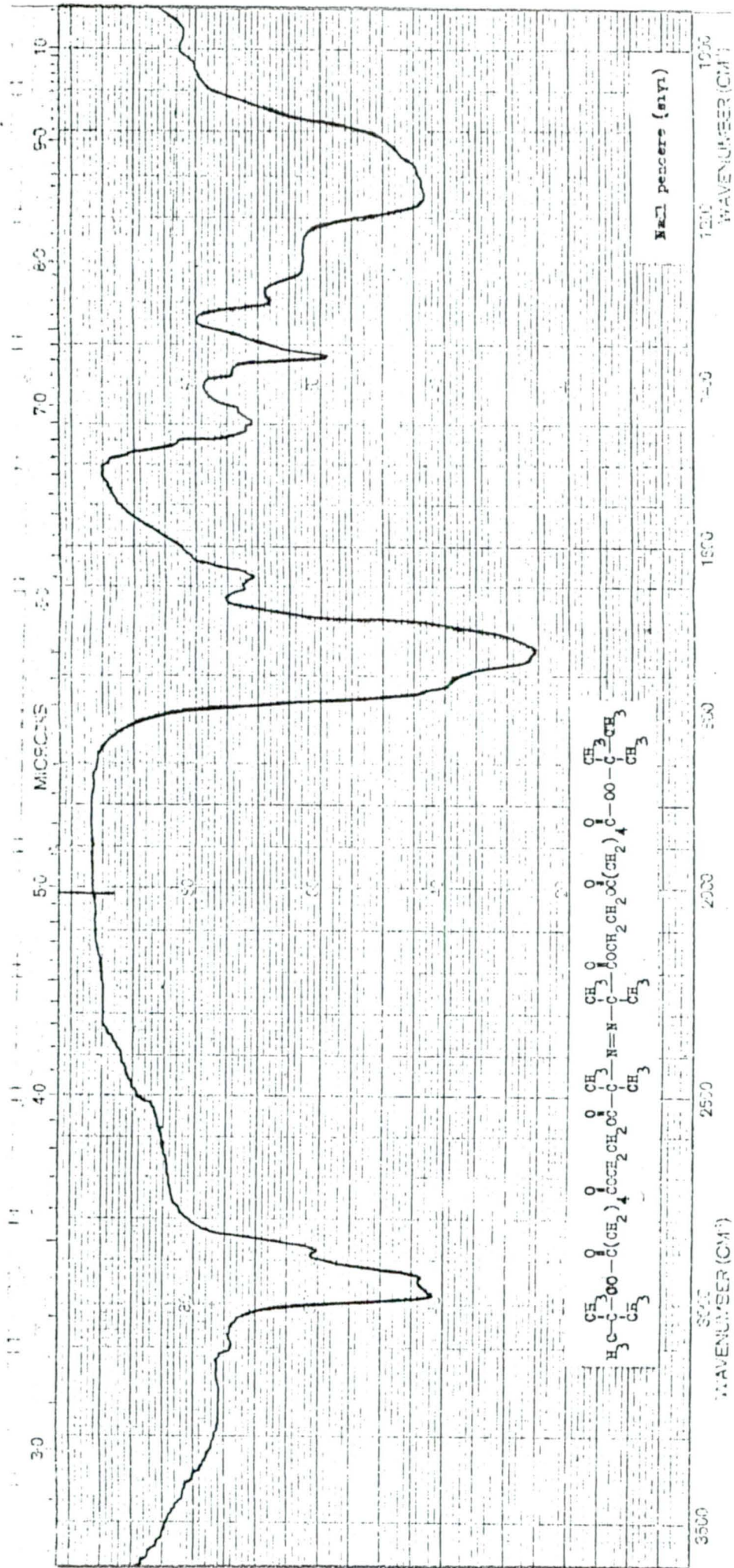


Şekil 8.b. Azoesterin IR spektrumu.





Şekil 8.c. Karboksilli asit uçlu azoesterin IR spektrumu.



Şekil 8.d. Peroksiazooesterin IR spektrumu.



## B Ö L Ü M 5

### KAYNAKLAR

1. B.M.Baysal "Polimer Kimyası", ODTÜ Ankara (1981) S:16 ve S:69.
2. Y.Fırat "Kopolimerleşme", G.Akovalı (Ed.) "Temel ve Uygulamalı Polimer", TUMKA Ankara (1984) S:189.
3. R.J.Ceresa (Ed.), "Block and Graft Copolymerization", Wiley, London (1976) S:274.
4. S.Kılıç, B.M.Baysal, J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. 19, 3047 (1981).
5. C.Keçinang, S.Ye, L.Huibin, and X.XI, J.Macromol.Sci. Chem., A 22(4), 455 (1985).
6. M.Szwarc, M.Levy, R.Milkovich, J.Am.Chem.Soc. 78, 2656 (1956).
7. D.C.Allport, W.H.Janes (Eds.), "Block Copolymers", Applied Science, London (1973) S:354.
8. D.C.Allport, W.H.Janes (Eds.), "Block Copolymers", Applied Science, London (1973) S:113.
9. Y.Imai, M.Kajiyama, S.Ogatta, and M.Kakimoto, Polymer J. 16, No.3, 267 (1984).
10. S.C.Shit, and S.Maiti, J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed. 24, 383 (1986).

11. A.Ueda, Y.Hidaka, and S.Nagai, *Kobunshi Robunshu*, 36(2), 123 (1979).
12. B.Hazer and B.M.Baysal, *Polymer*, 27, 961 (1986).
13. A.V.Tobolsky and A.Rembaum, *J.Appl.Polym.Sci.* 8, 307 (1964).
14. E.H.Orhan, İ.Yılğör and B.M.Baysal, *Polymer*, 18, 286 (1977).
15. B.M.Baysal, W.I.Short and A.V.Tobolsky, *J.Polym.Sci.*, Part A-1, 10, 909 (1972).
16. R.Walz, B.Bömer, and W.Heitz, *Makromol. Chem.* 178, 2527 (1977).
17. C.Oppenheimer and W.Heitz, *Angew.Makromol. Chem.* 98, 167 (1981).
18. A.Ueda, S.Nagai, *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.* 22, 1783 (1984).
19. H.Yürük, A.B.Özdemir, B.M.Baysal, *J.Appl.Polym.Sci.* 31, 2171 (1986).
20. B.Hazer, *J.Polym.Sci.* (1986) (Yayına gönderildi).
21. H.S.Tsvetkov, E.S.Beletskaya, *Ukrayna Khim.Zh.*, 29, 1072 (1963).
22. N.S.Tsvetkov, and R.F.Markovskaya, *Vysokomol.Soed.* 7, No.1, 169 (1965).
23. Yu.L.Zherebin, S.S.Ivanchev, and N.M.Domerava, *Vysokomol. Soed. A* 16, 4, 893 (1974).
24. Yu.L.Zherebin, S.S.Ivanchev, and V.I.Galibei, *Zh.Organ. Khimii* 7, 1660 (1971).

25. B.Hazer, *Angew.Makromol.Chem.* 129, 31-41 (1985).
26. S.Dimitriu, A.S.Shaikh, E.Comanita, and Cr.Simionescu, *Eur.Polym.J.* 19, No.3, 263 (1983).
27. B.Z.Gunesin and I.Piirma, *J.Appl.Pol.Sci.* 26, 3103 (1981).
28. I.Piirma and L.H.Chou, *J.Appl.Polym.Sci.* 24, 2051 (1979).
29. B.M.Baysal, E.Bayramlı, H.Yürük, B.Hazer, *Makromol.Chem.* 186, 1269 (1985).
30. J.Brandrup and E.H.Immergut (Eds.) "Polymer Handbook", Interscience, N.Y. (1975) pp IV-17.
31. A.V.Tobolsky and R.B.Mesrobrain, "Organic Peroxides", s. 53, Wiley, New York (1954).



## ÖZGEÇMİŞ

1963 Yılında Trabzon'un Maçka İlçesinde doğdum. İlk, orta ve lise tahsilimi Trabzon'da tamamladım. 1980'de Karadeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. 1983-84 döneminde bu bölümden Kimyager olarak mezun oldum. Aynı yıl açılan araştırma görevliliği imtihanını kazandım. 1984 yılından beri Kimya Bölümü Fizikokimya Ana Bilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.