

Mühendislik Fakültesi



Kimya Mühendisliği Bölümü

KMB322-Polimer Kimyası ve Teknolojisi

Dr. Öğr. Üyesi, İsa DEĞİRMENCI

Radikal Polimerizasyonu

KMB322-Polimer Kimyası ve Teknolojisi

Hafta-10



Radikal Polimerizasyonu

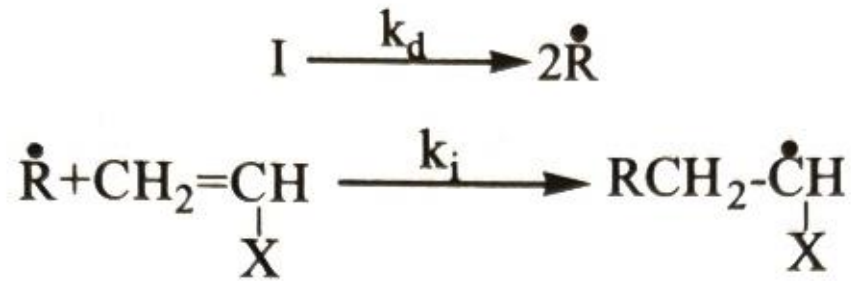
1-Başlama Aşaması

2-Zincir Büyüme Aşaması

3-Zincir Sonlanma Aşaması



1-Başlama Aşaması

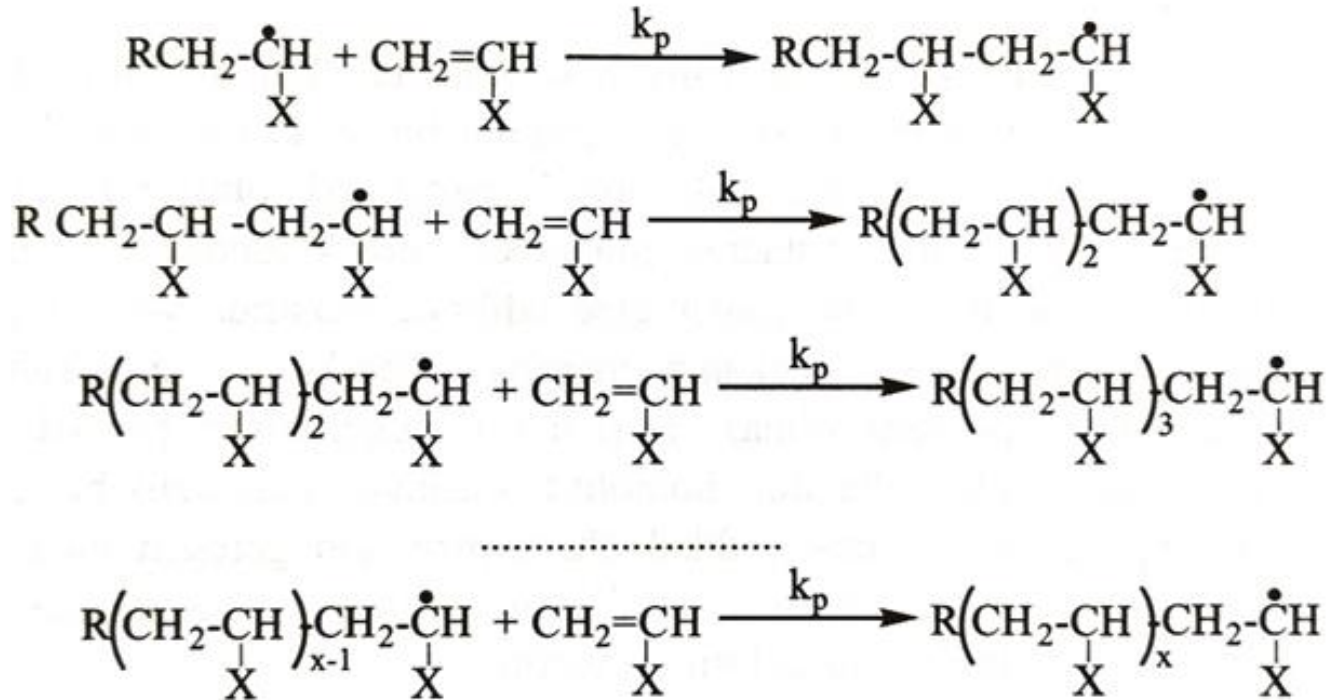


Bu aşamada, başlatıcı molekülü I parçalanarak serbest radikal meydana getirir.

Monomer bu radikal ile tepkimeye girerek aktif merkezi yani monomerik radikali oluşturur.



2-Zincir Büyüme Aşaması

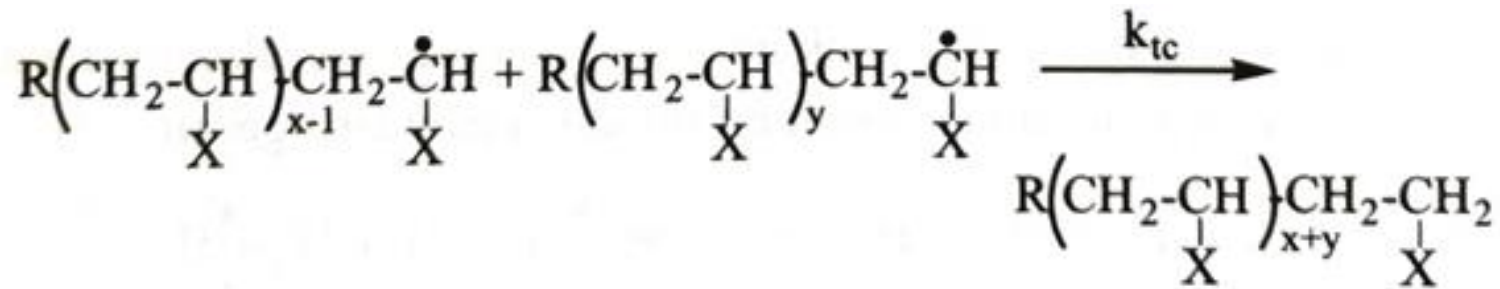


Monomerik radikale monomerler sırasıyla katılarak büyümekte olan polimer zincirleri meydana gelir.



2-Zincir Sonlanma Aşaması

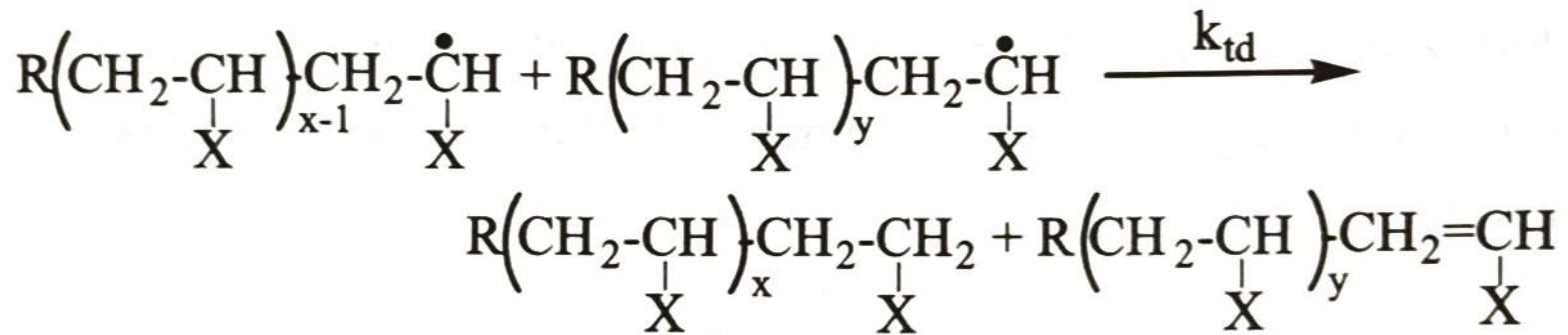
Sonlanma «Kafa-Kafaya sonlanma» ve «Orantısız sonlanma» ile gerçekleşmektedir.



Kafa-Kafaya sonlanmada (birleşerek sonlanma) makro radikaller birleşerek radikal özelliklerini kaybeder ve iki makro radikalden tek bir büyük zincir oluşmaktadır.



Orantısız sonlanmada iki makro radikalden birinden diğerine bir hidrojen atomunun transfer edilmesi ile radikal özelliklerinin kaybolması sonucunda iki polimer zinciri elde edilir.



Hidrojen atomunun transfer edilmesi ile sonlanma zincir transferi tepkimeleri ile de mümkündür. Bu tepkimenin zincir transferi konu başlığı altında incelenmesi gerekir.



Başlama Aşaması

1-Isı ile Başlama

2-Fotokimyasal Başlama

3-Yüksek enerjili ışınlar ile Başlama

4-Kimyasal Başlatıcılar ile Başlama

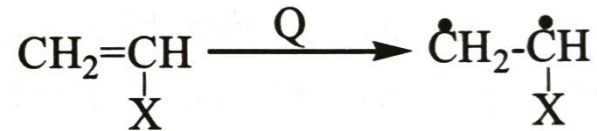
5-Redoks Tepkimeleri ile Başlama



Başlama Aşaması

1-Isı ile Başlama

Herhangi bir başlatıcı kullanılmaksızın ortamın ısıtılmasıyla monomerler birbirleri ile tepkimeye girmektedirler.



Monomer üzerinde pi bağının kırılması



pi bağı kırılmış monomerin diğer bir monomer ile tepkimeye girmesi

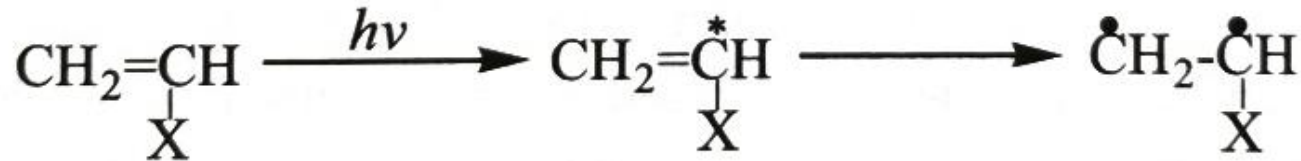


Başlama Aşaması

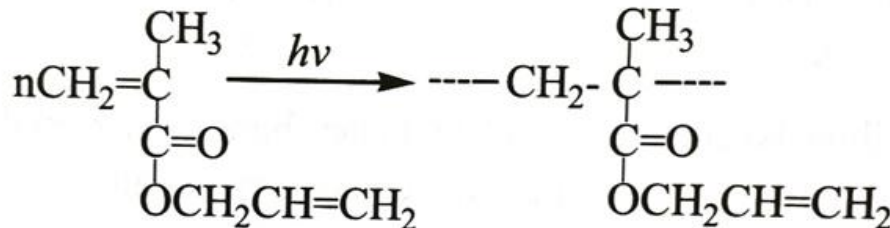
2-Fotokimyasal Başlama

Herhangi bir başlatıcı kullanılmaksızın monomerler görünür bölgede yada UV bölgesinde ışınlar maruz bırakılarak Pi bağlarının homolitik kırılması gerçekleştirilmektedir.

Homolitik olarak bağın kırılması için uygun dalga boyunda foton ile monomer önce uyarılır. Kırılma ondan sonra gerçekleşir.



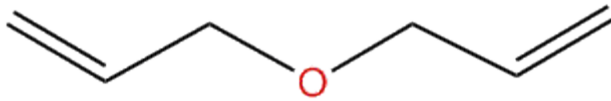
Alil metakrilat



Başlama Aşaması

3-Yüksek enerjili ile Başlama

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikal zincir polimerleşmesinde, uyarılma α -, β -, γ - ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibariyle fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Bu uyarılma yönteminin üstünlükleri, polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenilen fazda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleşmesi çok zor olan bazı monomerlerin bu yöntemle kolayca polimerleştirilebilmesidir. Örneğin, allil alkol, onun eter ve esterleri nitriller vb monomerler yüksek enerjili ışınlar ile kolayca polimerleştirilebilir.



Alil eter

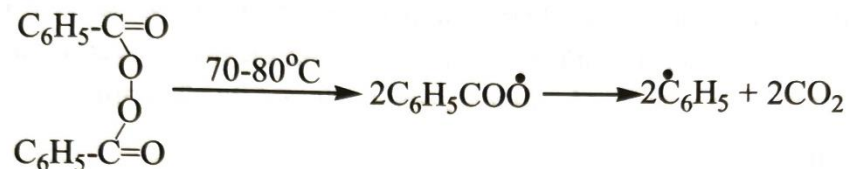


Alil alkol

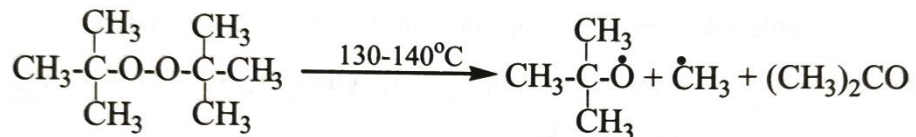


4-Kimyasal Başlatıcılar ile Başlama

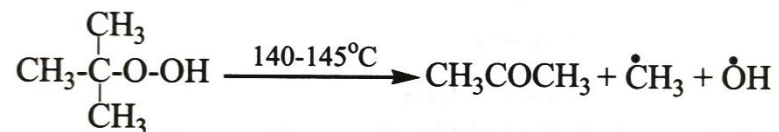
Benzoil peroksit:



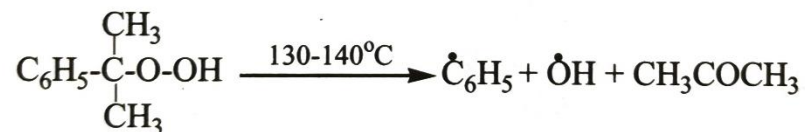
Ter- butil peroksit:



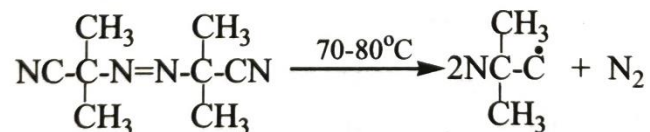
Ter- butil hidroperoksit:



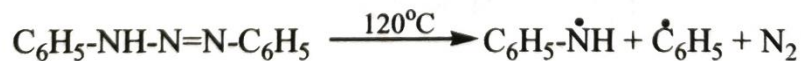
İzopropilbenzen hidroperoksit:



Azobisizobutironitril (AZBN) :



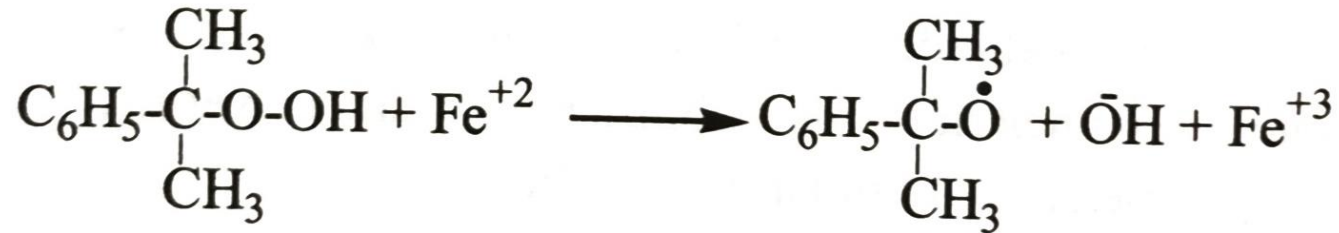
Diazoaminobenzen :



Başlatıcı Adı	Kimyasal Formülü	M _A ,g/mol	T _e ,°C	T _k ,°C	T _{par} ,°C
Benzoil peroksit	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O} \end{array}$	242	-	108	70-80
Ter-butil peroksit	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	146	109	-	135-145
Ter-butil hidroperoksit	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90	-	-	140-145
İzopropilbenzen hidroperoksit	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	152	60	-	130-140
Azobisisobutironitril AZBN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{NC}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CN} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	164	-	103	65-75
Diazoaminobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	197	-	96-98	120-130
Potasyum persülfat	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O}=\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OK} \quad \text{OK} \end{array}$	270	-	100	40-50

Başlama Aşaması

5-Redoks Tepkimeleri ile Başlama

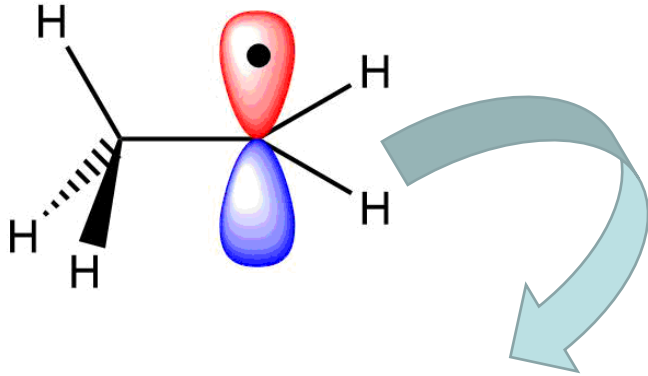
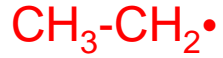


Hidrojen peroksit Fe^{+2} Sistemi:

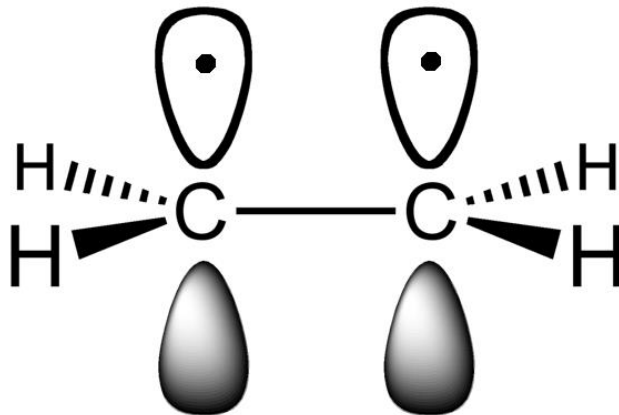


Radikalin Monomere Katılma tepkimesi

Etil Radikali



Etilen
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



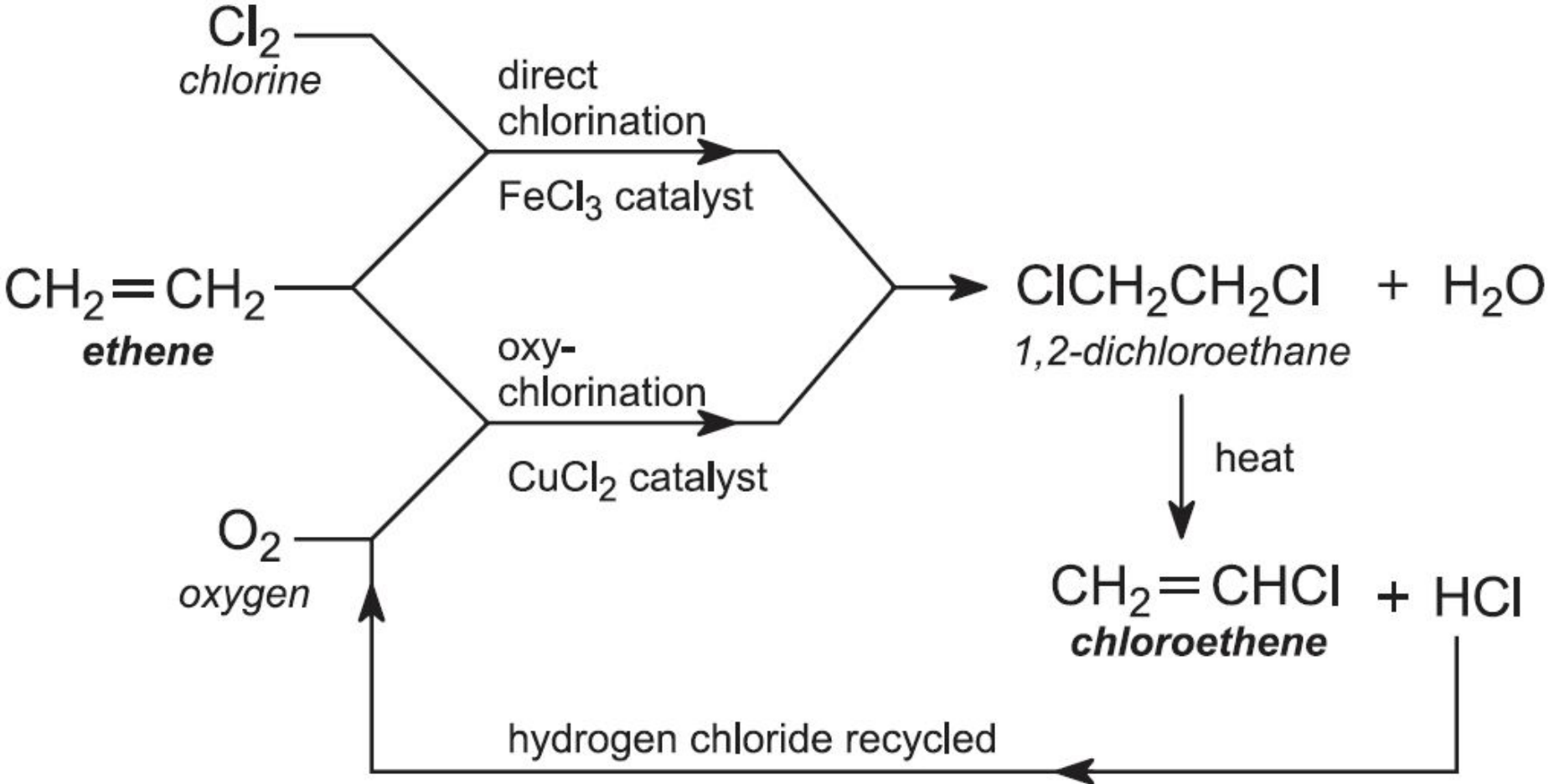
Bütil Radikali



Radikal Polimerizasyonu Örnekleri

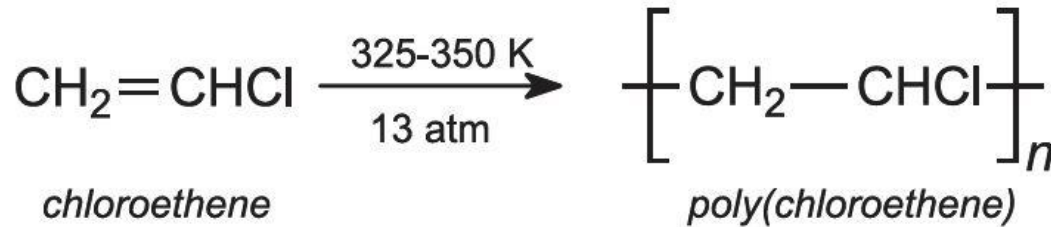


Polivinilklorür (PVC)

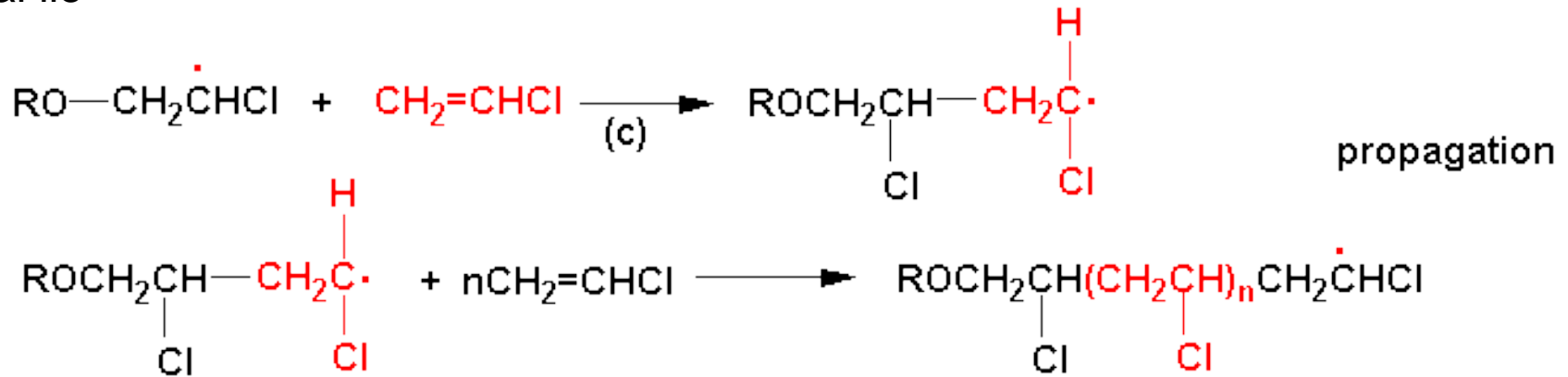


Polivinilklorür (PVC)

Isı ile



Radikal ile

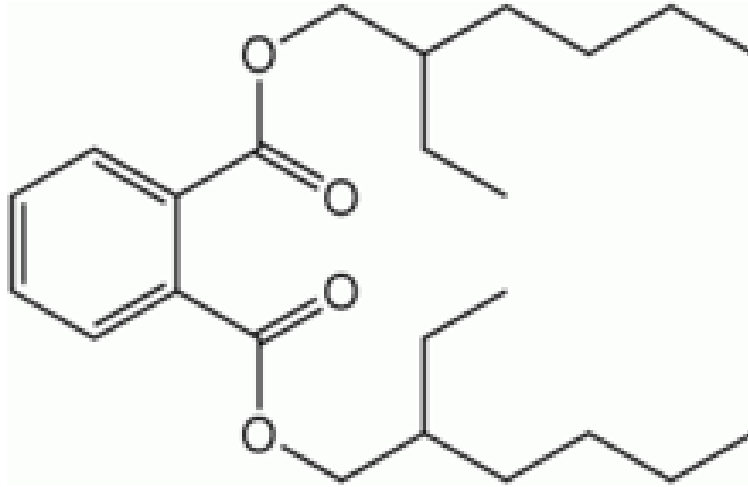


1872'de Eugen Baumann (Alaman) tarafından kazara bulundu.

1926'da Goodrich Comany PVC'ye plastikleştiriciler katarak ticari ürün haline getirmeyi başardı.

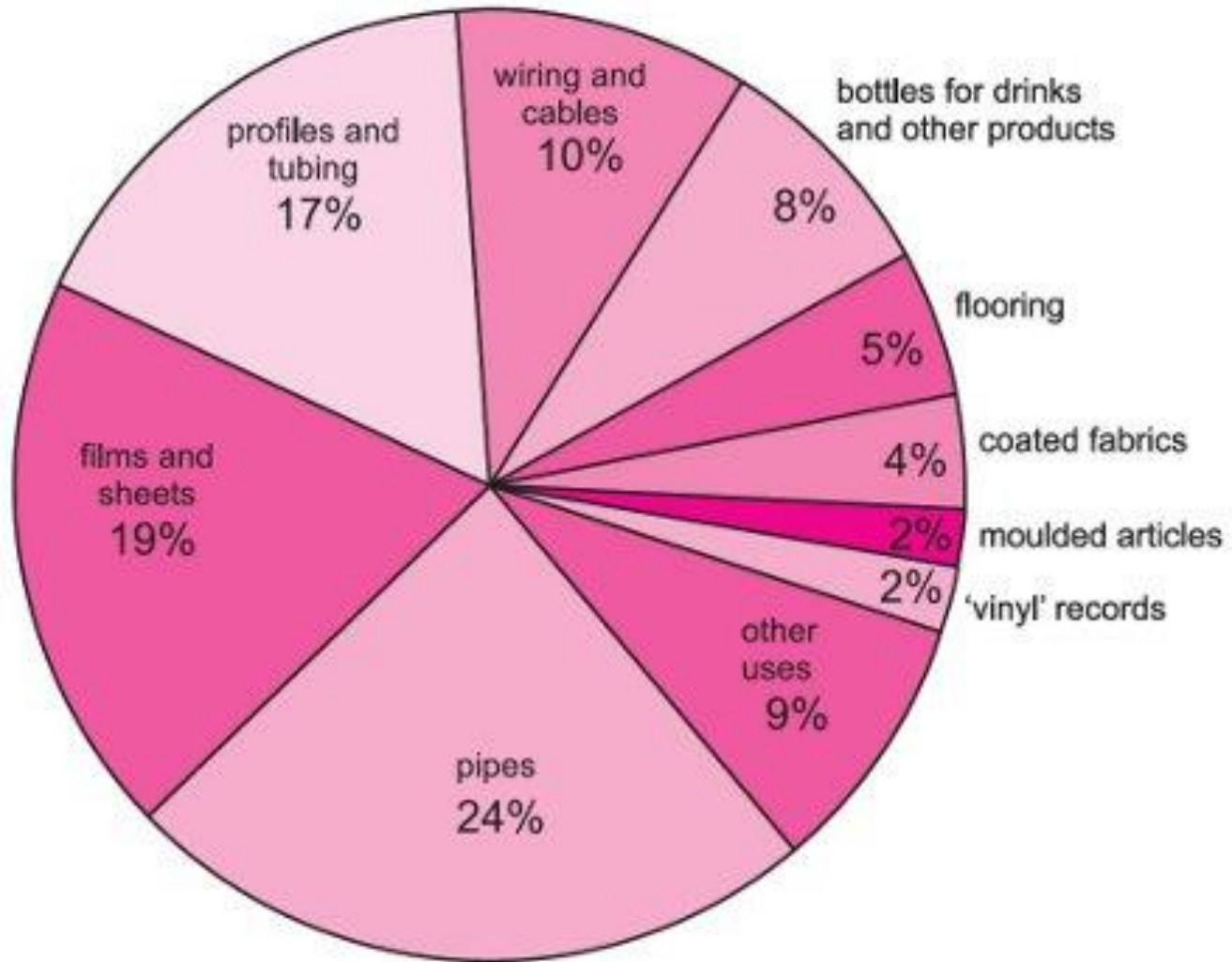


Plastikleştirici

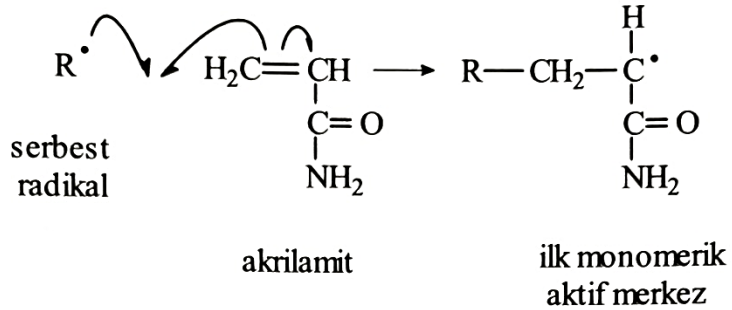


Bis(2-ethylhexyl) phthalate

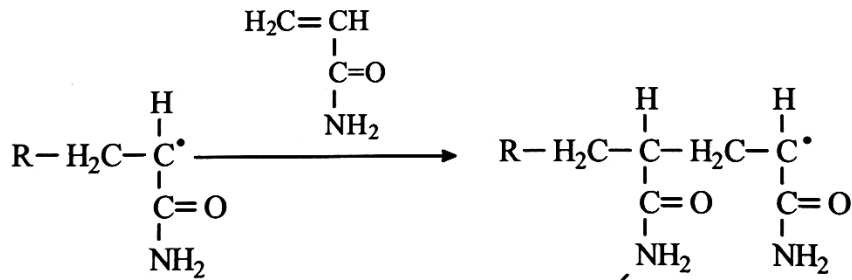
PVC Uygulama alanları



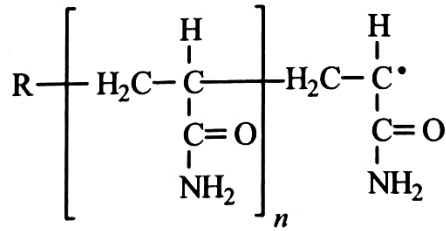
Poliakrilamit



Başlama



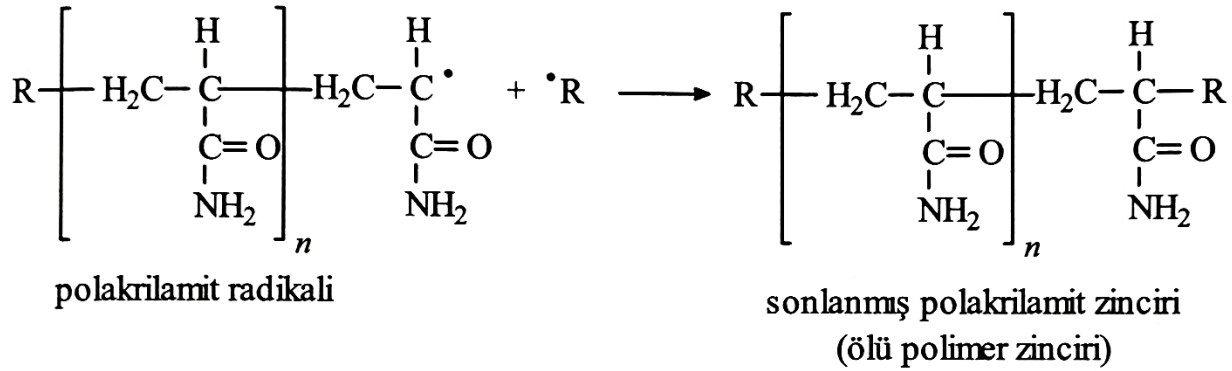
Büyüme

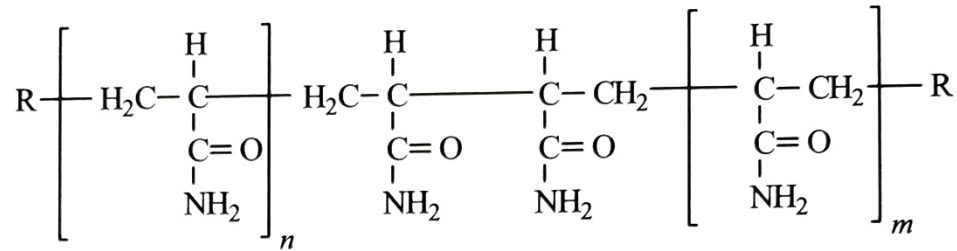


poliakrilamit radikali
(aktif veya canlı polimer zinciri)

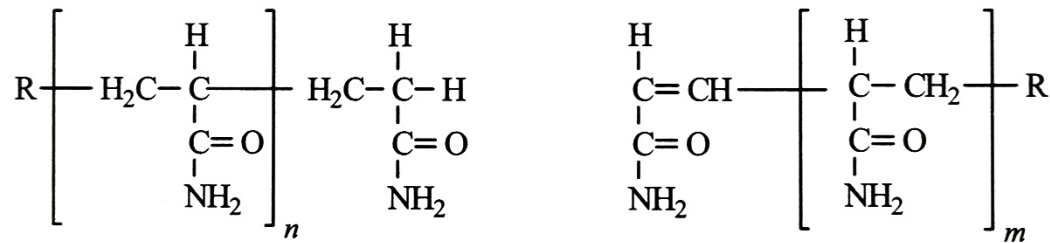
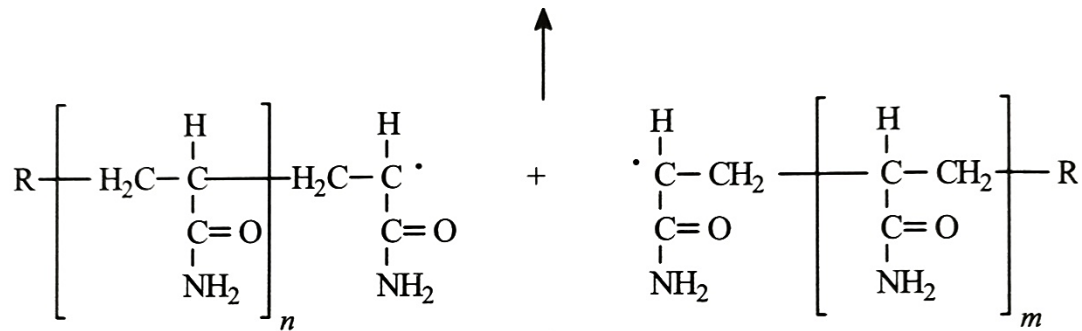


Sonlanma





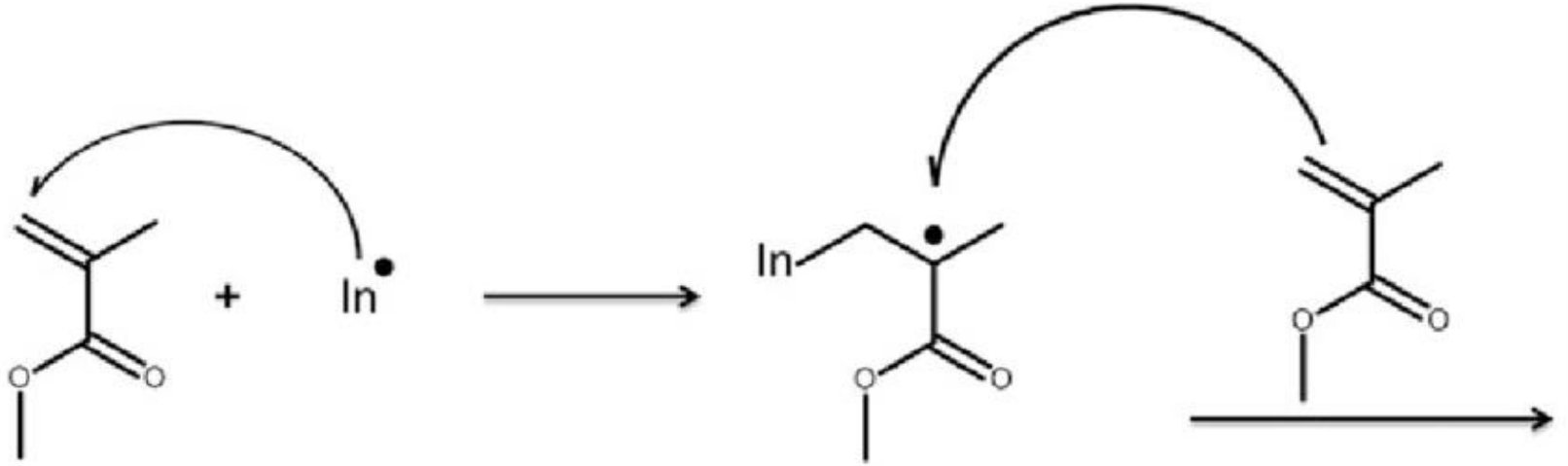
birleşerek sonlanma



ayrı-ayrı sonlanma

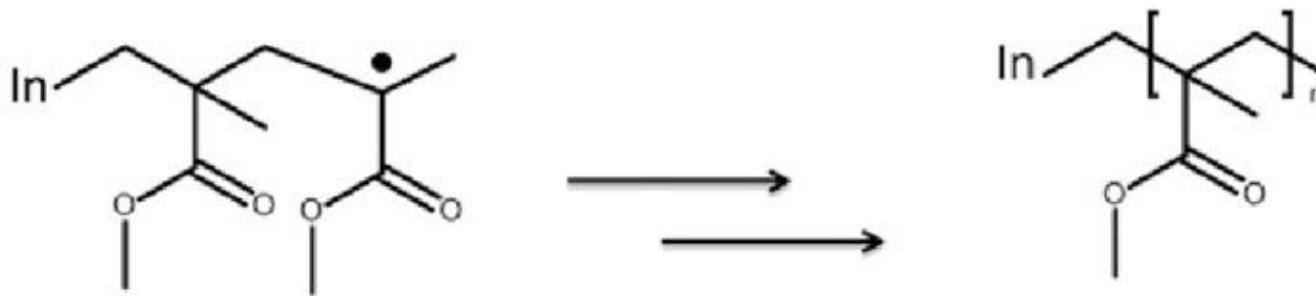
$$\frac{\text{birleşerek sonlanma olasılığı}}{\text{ayrı-ayrı sonlanma olasılığı}} = \frac{k_{tc}}{k_{td}} = \frac{A_{tc} e^{-E_{tc}/RT}}{A_{td} e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc}}{A_{td}} e^{(E_{td}-E_{tc})/RT}$$

Poli(metilmetakrilat) (PMMA)



Metil metakrilat

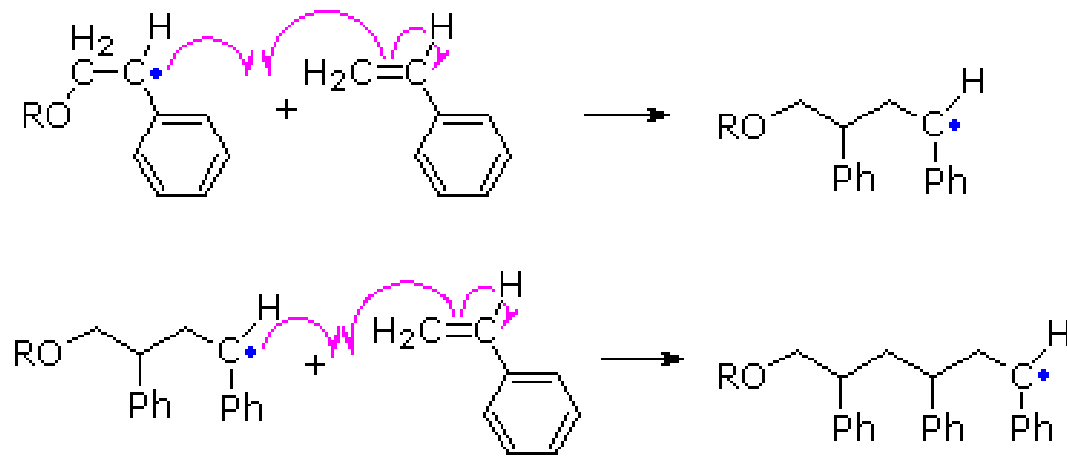
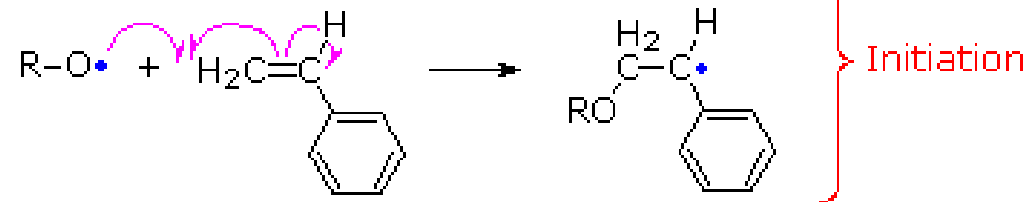
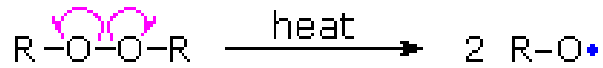
Monomerik radikal



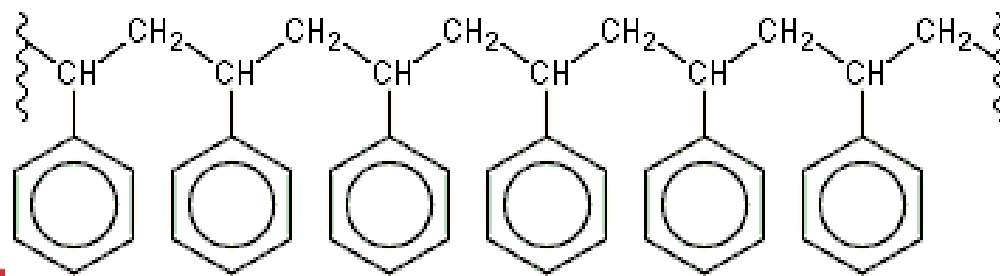
Büyümekte olan PMMA

PMMA

Polistiren (PS, PSt)



a growing polystyrene chain



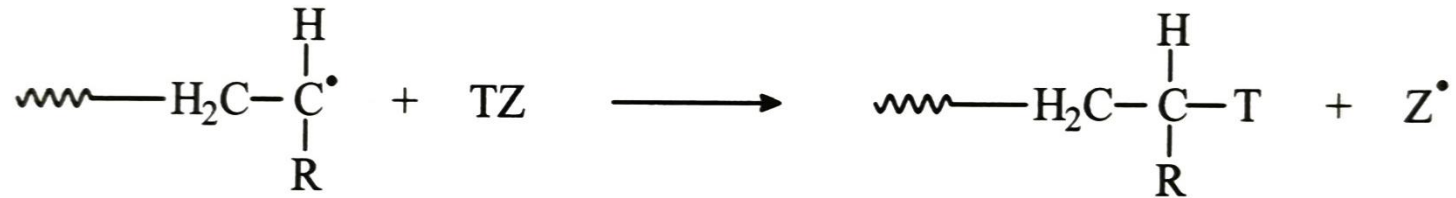
polystyrene



MP MR POLYSTYRENE



Zincir Transferi Tepkimesi

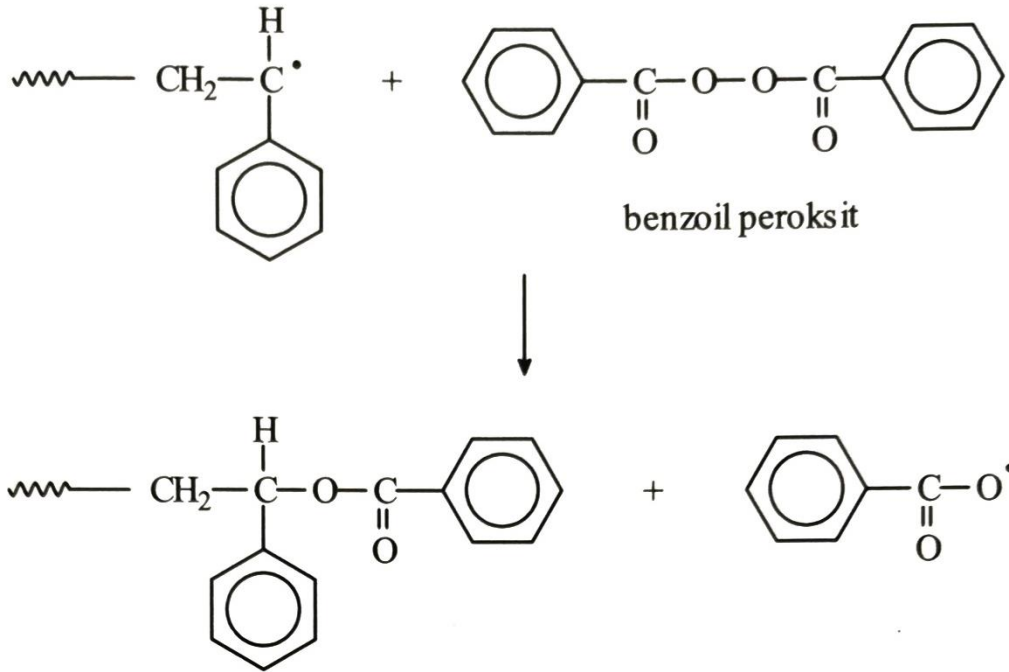


zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi

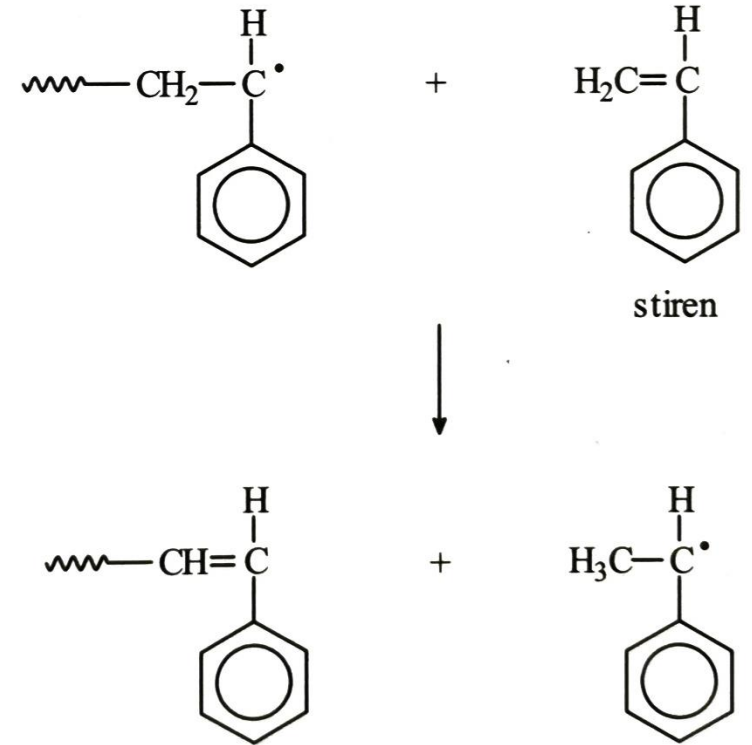


Zincir Transferi Tepkimeleri

Başlatıcıya transfer

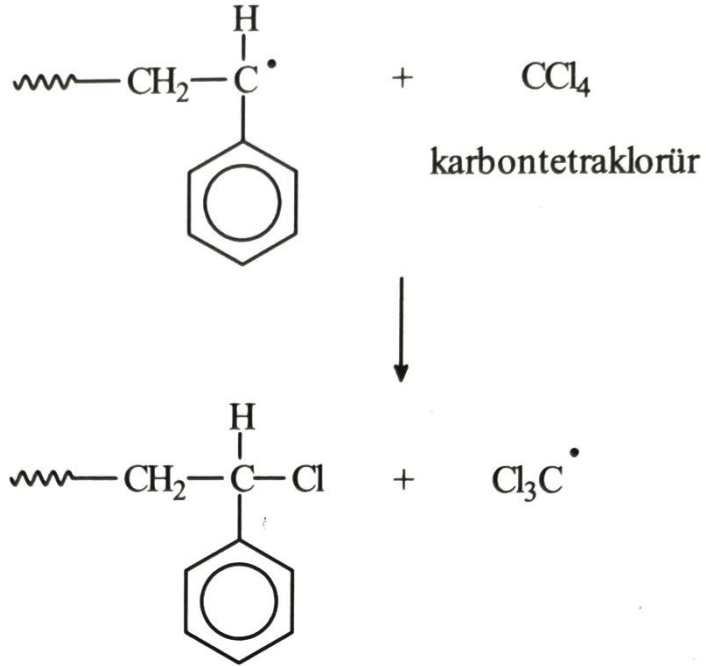


Monomere transfer

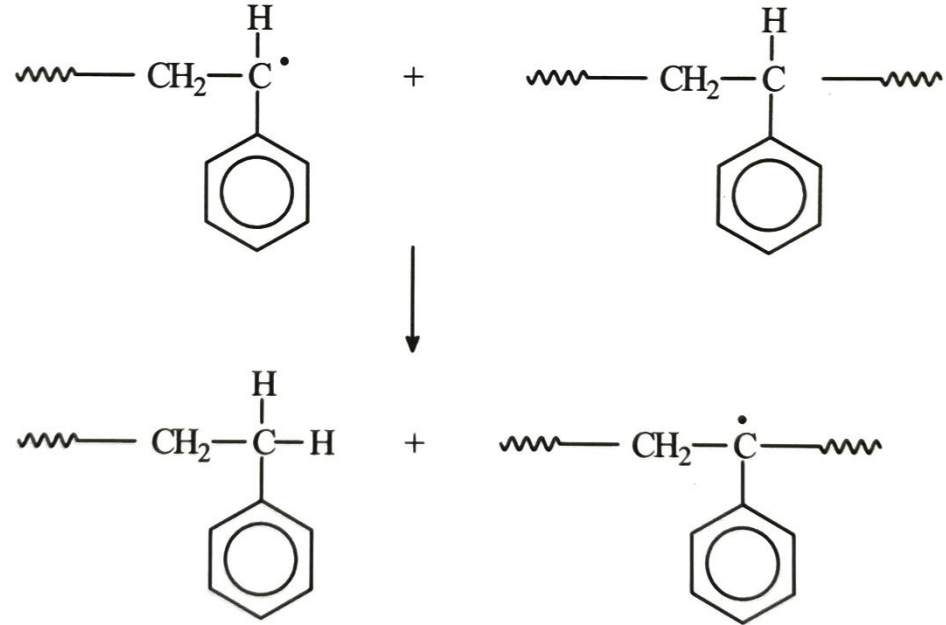


Zincir Transferi Tepkimeleri

Çözücüye transfer

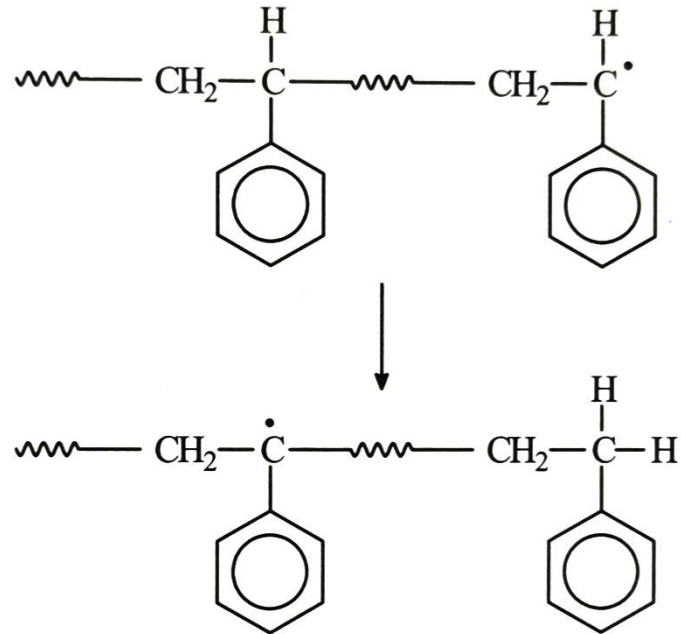


Diğer zincire transfer



Zincir Transferi Tepkimeleri

Kendi üzerine transfer



Polietilende dallanmanın sebebi

