



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Polimerlerin ultr. ışık ile fotod.

Yüksek Lisans Tezi

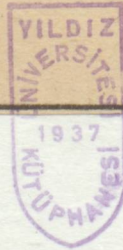
Nevin Yalçın

Ref
KMM
54
1988

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

H 361

Kot : 63
Alındığı Yer : Fen Bilimleri Enst.
Tarih : 11/12/1990
Fatura :
Fiatı : 11/12/1990
Ayniyat No : 1/28
Kayıt No : 47386
UDC : 54 378.2322
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



POLİMERLERİN ULTRAVİOLE IŞIK İLE FOTODEGREDASYONU

63

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSİ NEVİN YALÇIN

İSTANBUL 1988

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET

SUMMARY

1. GİRİŞ	1
2. KONU İLE İLGİLİ TEORİK BİLGİLER	
2.1. POLİMERLER	2
2.1.1. Genel Bilgi	2
2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması ve Polimerizasyon Mekanizmaları	2
2.1.3. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Çeşitleri	4
2.1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması	5
2.1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması	6
2.1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması	7
2.1.4. Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemleri	7
2.1.4.1. Sayı Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemleri	8
2.1.4.1.1. Son Grup Analiz Yöntemi	8
2.1.4.1.2. Buhar Basıncı Yöntemi	9
2.1.4.1.3. Termoelektrik Yöntem	10
2.1.4.1.4. Kriyoskopi	10
2.1.4.1.5. Ebüliyometri	10
2.1.4.1.6. Osmotik Basıncı	11
2.1.4.1.7. Buhar Basıncı Osmometresi	11
2.1.4.2. Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemleri	12
2.1.4.2.1. Işık Saçılması Yöntemi	12
2.1.4.2.2. Ultrasantrifüj Yöntemi	12
2.1.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemi	13
2.1.5. Polimerizasyon Teknikleri	15
2.1.5.1. Kütle Polimerizasyonu	16
2.1.5.2. Çözelti Polimerizasyonu	16
2.1.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	17
2.1.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	17
2.1.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu	18
2.1.6.1. Başlama	20
2.1.6.2. Çoğalma	21
2.1.6.3. Sonlanma	22
2.1.6.4. Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği	23
2.1.6.5. Benzoil Peroksit Başlatıcısının Bozunması	24
2.2. POLİMERLERİN BOZUNMASI	28
2.2.1. Bozunma Vasıtaları	28

2.2.2. Polimerlerin Bozunmasındaki Temel Reaksiyonlar. .	30
2.2.2.1. Bölünme	31
2.2.2.2. Depolimerizasyon.	33
2.2.2.2.1. Gelişigüzel Depolimerizasyon.	34
2.2.2.2.2. Zincir Depolimerizasyonu.	35
2.2.2.3. Çapraz Bağlanma	36
2.2.2.4. Bağ Değişiklikleri.	37
2.2.2.5. Yan Grup Değişiklikleri	38
2.3. POLİSTİREN	40
2.3.1. Genel Bilgiler.	40
2.3.2. Polistirenin Bozunması.	43
2.3.2.1. Termal Bozunma.	43
2.3.2.2. Termal Oksitleyici Bozunma.	44
2.3.2.3. Mekaniksel, Kesme ve Ultrasonik Bozunma	45
2.3.2.4. Fotodegradasyon	47
2.3.2.4.1. Radyasyonun Etkisi.	47
2.3.2.4.2. Fotodegradasyon İçin Genel Bilgiler	47
2.3.2.4.3. Polistirenin Fotodegradasyonu	48
3. DENEYSEL ÇALIŞMA, KULLANILAN CİHAZLAR VE BULGULAR . .	54
3.1. Başlangıç Maddeleri	54
3.2. Polistiren Hazırlanması	56
3.3. Polistirenin Molekül Ağırlığı Tayini	57
3.4. Polistiren Filmlerin Hazırlanması ve Aydınlatılmaları	61
3.5. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmeleri	66
3.5.1. Molekül Ağırlığının Başlatıcı Konsantrasyonu İle Değişimi	66
3.5.2. Aydınlatmadan Sonra Molekül Ağırlıklarının Zaman İle Değişimi.	67
3.5.3. Bozunma Yüzdeleri - Zaman Değişimi	70
3.5.4. Değişik Bozunma Yüzdeleri İçin Zaman İle Başlatıcı Yüzdesi Değişimleri	73
4. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR.	79
EKLER.	81
EK I. Stiren Monomerin Fiziksel Özellikleri	82
EK II. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığının Hesabında Kullanılan Sabitler	84
EK III. Molekül Ağırlıkları Hesabında Kullanılan Datalar ve Bulunan Sonuçlar.	85

ÖZGEÇMİŞ

TEŞEKKÜR

ÖZET

Bu çalışmada, polimerlerin ultraviyole ışık ile fotodegradasyonu araştırılmıştır. Örnek polimer olarak, uygun fiziksel özellikleri ve kararlılığı nedeniyle polistiren seçilmiştir. Polistiren, aynı zamanda önemli bir ticari maddedir.

Yarımca Petrokimya Kompleksinden (YARPET) alınan saf stiren - monomerden laboratuvarında, değişik oranda başlatıcılar eklenerek polistiren örnekleri hazırlanmıştır. Bu polistiren örneklerinden, ince filmler ($190 \pm 10 \mu$) bir cam yüzeye toluende çözülerek dökülmüşlerdir. Filmler bir yüksek basınç civa lambasından gelen ultraviyole ışığa 6 , 12 , 18 , 24 , 36 , 72 saat süre ile maruz bırakılmış ve sonra Ubel - Ohde viskozimetresi ile molekül ağırlıkları tayin edilmiştir.

Elde edilen molekül ağırlıkları ile çeşitli değişimler incelenmiş, bozunma yüzdeleri hesaplanmıştır.

SUMMARY

In this work, The photodegradation of polymers with ultraviolet light has been investigated. As an example of polymer, polystyren has been chosen because of it's useful physical properties and stability. Polystyren is also an important commercial material.

Pure styren - monomer has been taken from Yarimca Petrochemistry Complex (YARPET) and in the laboratory polystyren samples have been prepared adding initiator at different rates. From these polystyren samples thin films ($190 \pm 10 \mu$) have been cast from toluen solution on a glass surface. Films have been exposed to an ultraviolet light coming from a high pressure mercury lamp for the period of 6 , 12 , 18, 24 , 36 , 72 hours. Then their molecular weights have been determined with Ubel - Ohde capillary viscometer.

According to these molecular weights which are obtained, some different changes have been investigated and per cents of degradation have been calculated.

1. GİRİŞ

İlk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilen yapay polimerik maddeler, içinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında ise çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapıldı (2).

Bugün, dünyada tüm metallerden daha fazla polimer üretilmekte ve tüketilmekte olup, 30000 den fazla farklı polimer türü patentlenmiştir. Bunların büyük çoğunluğunda yapay polimerler oluşturmaktadır (5).

Geniş kullanım sahasına sahip bu maddelerde, kullanım sırasında ısı, mekanik, ışık, yüksek şiddetli ses ve oksidasyon gibi çeşitli etkilere maruz kaldıklarından bozunmalar oluşmaktadır (7). Bu bozunma reaksiyonları sonunda bir çok yan ürün ve monomer elde edilmekte, polimer özelliğini yitirerek yaşanmaktadır (8).

Bozunma vasıtaları arasında, güneş ışığının, görünür ve ultraviole bileşenlerinin yaşlandırmada önemli bir faktör olduğunun bulunması ile ticari plastiklerin ilk kullanıldığı günlerden bu yana polimerlerin fotodegradasyonu yoğun bir ilgi ile araştırılmıştır (9). Polimerlerin fotodegradasyona uğramamaları ve kararlı olmaları istenirken, çevre kirliliği açısından bozunmaları da istenir. Polimer artıklarının, güneş ışığı ile monomerlerine ve küçük molekülü yan ürünlere bozunmaları doğa tarafından absorblanmalarını kolaylaştıracaktır.

Sunulan çalışmada, polimerlerin ultraviole ışık ile fotodegradasyonu başlığı altında termoplastik bir polimer olan polistiren'in fotodegradasyonu incelenmiştir. Laboratuvarında değişik başlatıcı yüzde-leri ile hazırlanan polistirenler ve YARPET 'den alınan polistirenden filmler hazırlanmış ve bir yüksek basınç civa lambasından yayımlanan ultraviole ışığa maruz bırakılarak molekül ağırlıklarındaki değişimler gözlenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanılarak çeşitli değişimler incelenmiştir.

2.1. POLİMERLER

2.1.1. Genel Bilgi

Polimer maddelerin kimyası, fiziksel kimyası ve teknolojisi özellikle son 40 yıl içinde büyük bir gelişme göstermiştir. Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüz yılın başlarında elde edilmişlerdir. Bakalit-1910, Sentetik metil kauçuğu-1917, Polistiren-1930, Poli-etilen-1932, Nylon-1934, gibi (1). Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu ve bir arada genellikle kovalent bağlar ile tutuldukları varsayımı 1920 yılında Hermann Staudinger tarafından ileri sürüldü. Staudinger polistiren ve polioksimetilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. 1920 yıllarından sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemelerde bu gelişmeyi destekleyen en önemli etken olarak belirtilmelidir (2).

2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması ve Polimerizasyon Mekanizmaları

Sentetik polimerik maddeler Carothers'in (1940) yaptığı bir sınıflandırmaya göre kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri denilen iki bölüme ayrılırlar. Flory (1953) ise daha çok mekanizmalar üzerinde durarak bu tanımları değiştirmiştir. Adım (basamaklı) polimerizasyon reaksiyonları ve zincir polimerizasyon reaksiyonları terimleri onun tarafından verilmiştir (3).

Kondensasyon polimerleri kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak Adım Polimerizasyon Reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, 2 yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çok kez H_2O , NH_3 , CO_2 , $NaBr$, HCl , N_2 gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Kondensasyon polimerlerinin yapı ünite-

leri, üniteler arasındaki fonksiyonlu gruplar vasıtasıyla bağlanır ve reaksiyonlar bütün gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir.

Katılma polimerleri zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleriyle oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanmasıyla oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiriyle reaksiyona girer ve polimer molekülleri sonlanır (3).

Adım Polimerizasyonları ile zincir polimerizasyonlarının mekanizmaları arasında önemli ayrılıklar vardır.

Adım Polimerizasyonlarında,

- a) ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir,
- b) monomer daha reaksiyonun başında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda % 1'den az monomer kalır,
- c) reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar,
- d) yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir,
- e) reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında ise,

- a) monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda zincire tek tek katılırlar,
- b) monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır,
- c) makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir,
- d) reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez,
- e) reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az bir miktarda (incelenen örneğin 10^{-8} i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur (2),(3).

2.1.3. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Çeşitleri

Günümüzde, küçük moleküller için kullanılmış olan aynı tekniklerle polimerlerin molekül ağırlıklarının ölçülmesini molekül büyüklüğünün geçerli göstergesi olarak kabul ederiz. 1920 den önce bir çok kimyacı böyle büyük, kovalent bağlı yapıların olabileceğine inanmak için isteksizdi. Molekül ağırlıkları, kolloidal durumdaki daha küçük moleküllerin fiziksel birleşmesi yoluyla oluşan zahiri değerler olarak sayıldı. Belki, o zamanki deney koşulları bu bilim adamlarını tümüyle reddetmemizi engeller (4).

Staudinger den bu yana, adım ya da zincir reaksiyonu polimerizasyonu ile elde edilen polimerik ürünün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki kovalent yapıli moleküllerden oluştuğunu biliyoruz. Bir polimerin molekül ağırlığı sözünden, küçük molekülli bileşiklerinkinden bütünü deşik bir nicelik anlaşılmalıdır. Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojendir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitlimolekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur.

Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek

için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir (2).

2.1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması: ($\bar{M}_n$)

Molekül ağırlığı sayı ortalaması ($\bar{M}_n$), fonksiyonel grup analizi ve donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç (osmometri), buhar basıncı gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir.

$\bar{M}_n$ bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam w ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur. Bu tanımlamaya göre molekül ağırlığı sayı ortalaması,

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right)}$$

bağıntısı ile verilir. Burada, toplama $i=1$ 'den $i=\infty$ 'a kadar tüm moleküller katılır. N_i ise ağırlığı M_i olan moleküllerin sayısını gösterir. i merlerin mol kesrini (veya sayı kesrini) X_i ile gösterirsek, molekül ağırlığı sayı ortalaması için

$$\bar{M}_n = \sum X_i M_i$$

yazılabilir (2).

Molekül ağırlığı sayı ortalaması büyüklük veya şekline bakmaksızın birim polimer kütlelerinde bulunan moleküllerin toplam sayısını saymayı içerir ve düşük molekül ağırlıklı türlerin ağırlık fraksiyonlarındaki değişmelere çok duyarlıdır. (1).

2.1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması: ($\bar{M}_w$)

Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ($\bar{M}_w$), ışık saçılması, ultrasantrifüj ve sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \frac{\sum C_i M_i}{C} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

bağıntılarıyla verilir. Burada C_i ve W_i sırasıyla M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu ve ağırlık kesrini, C ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonunu (birim hacimde gram olarak) gösterir. Ayrıca, aşağıda ki bağıntılar yazılabilir (2):

$$w_i = \frac{C_i}{C}$$

$$C_i = N_i M_i$$

$$C = \sum C_i = \sum N_i M_i$$

Viskozite gibi önemli polimer özelliklerinin korelasyonunda $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ den daha kullanışlı bir parametredir (4). Daha yüksek ortalamalar, z_{ortalama} molekül ağırlığı

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3} = \frac{\sum w_i M_i^3}{\sum w_i M_i^2}$$

olarak tanımlanır. Bunlar $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ 'den daha az kullanılır (4). Ağırlık ve sayı ortalama molekül ağırlığı arasındaki fark dikkate değerdir. $\bar{M}_w$, monodispers sistem dışında $\bar{M}_n$ 'den daima büyüktür (3).

2.1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması: ($\bar{M}_v$)

Molekül ağırlığı viskozite ortalaması ($\bar{M}_v$) viskozite ölçmelerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntıyla tanımlanır:

$$\bar{M}_v = [\sum w_i M_i^a]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i^a} \right]^{1/a} \quad [\text{Schaeffgen 1948}]$$

Burada a , bir sabiti gösterir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalamasıyla viskozite ortalaması $a=1$ için eşittir ($\bar{M}_v = \bar{M}_w$). Bir çok polimerler için ise $\bar{M}_v$, $\bar{M}_w$ 'den % 10-20 aşağıdadır. Bu da a 'nın genellikle 0.5-0.9 arasında değerler almasından ileri gelir (3).

2.1.4. Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemleri

Molekül ağırlığı tayin yöntemleri nisbi (relatif) veya kesin (absolute) olabilir. Polimerlerin molekül ağırlıkları fonksiyonel grup analizi, kolligatif özelliklerin ölçümü, ışık yayınımlı, ultrasantrifüj veya seyreltilmiş çözelti viskozitesinin ölçümü gibi fiziksel veya kimyasal metodlarla tayin edilebilir. Sonuncusu dışında bütün bu metodlar kesin metodlardır. Molekül ağırlığı diğer bir metod vasıtasıyla kalibrasyona gerek göstermeksizin hesaplanabilir. Nisbi

metodlar ise molekül ağırlığının doğrudan ölçümünü vermez, kalibrasyon gerektirir (4),(1).

2.1.4.1. SAYI ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİN YÖNTEMLERİ

Yöntemler üç kategoride toplanır:

- Kimyasal Yöntemler
- Termodinamik Yöntemler
- Taşınım Yöntemleri.

KİMYASAL YÖNTEMLER

2.1.4.1.1. Son-Grup Analiz Yöntemi

Teknik, polimer analiz için sayılabilir bir son gruba sahipse kullanılabilir. Örneğin hidroksi asit esterinde standart NaOH ile basit bir titrasyon serbest karboksil gruplarının toplam sayısını verir. Bu yöntem ile sayı ortalama molekül ağırlığının hesaplanması için bileşiğin yapısının ve dolayısıyla molekül başına içerdiği reaktif grup sayısı r 'in bilinmesi gerekmektedir. q reaktanın gram olarak edivalent ağırlığını, g 'de tayinde kullanılan reaktanın gram miktarını gösterir ise $\bar{M}_n$,

$$\bar{M}_n = \frac{r \cdot q \cdot w}{g}$$

dır. Metod yüksek molekül ağırlığında duyarsız olur, çünkü son grupların fraksiyonu kesin ölçüm için çok küçük olur. $\bar{M}_n$ için pratik en üst limit 15000 g/mol civarındadır (3).

TERMODİNAMİK YÖNTEMLER

Son-Grup analizinde kullanılan kimyasal metodlar oldukça sınırlı olduğundan fiziksel ölçümlere yönelmek gerekmiştir. Sulu çözeltile-

rin kolligatif özelliklerine dayandırılan çeşitli teknikler kullanılır (1).

2.1.4.1.2. Buhar Basıncı Yöntemi

Bir solventin bir çözelti üzerindeki kısmi buhar basıncı (P_1), saf solventinkinden (P_1^0) daha düşüktür. Bu kantitatif eşitlik ideal hal için Raoult Kanunu olarak bilinir.

$$P_1 = P_1^0 \cdot \chi_1$$

χ_1 , solventin mol fraksiyonudur. Termodinamik yöntemlerde, her teknik saf solvent ve çözeltideki solvent arasında kurulan bir dengeyi ister. Bu nedenle bu özellikler solvent aktivitesi yoluyla tayin edilir ve Raoult Kanunu bu tayin yöntemlerinin hesaplanmalarında temel oluşturur (1).

Bu tekniğin bir diğer şekli izotermal destilasyondur. Polimerin bilinen molekül ağırlığı (M_s), (V) hacmindeki seyreltik çözeltisi içinde polimerin ağırlığı (W_s), molekül ağırlığı bilinmeyen polimerin ağırlığı (W_2), deney sonunda molekül ağırlığı bilinen polimere ait hacim okuması (V_s), diğer polimere ait hacim okuması (V_2) alınır ve bilinmeyen ($\bar{M}_n$)'i aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$\bar{M}_n = \frac{W_2}{V_2} \cdot \frac{M_s V_s}{W_s}$$

Deney her iki polimerin derecelendirilmiş bir H tüpünün ayaklarına konmasıyla yapılır. Sabit sıcaklıkta V_s ve V_2 hacimleri okunur.

2.1.4.1.3. Termoelektrik Yöntem

Bu yöntemde az miktarda solvent ve aynı solvent içerisindeki molekül ağırlığı bilinmeyen polimerin seyreltik çözeltisi solvent buharı ile doyurulmuş termostatlı bir bölüme yerleştirilmektedir. Solvent daha yüksek buhar basıncına sahip olduğundan, çözelti içinde yoğunlaşır ve yoğunlaşma ısısı çözelti temperaturunu artırır. Temperatur artışı çözelti içerisinde çözünen maddemol sayısı ile orantılıdır. Bundan faydalanarak sayı ortalama molekül ağırlığı hesaplanır.

2.1.4.1.4. Kriyoskopi

Bir çözeltinin donma noktasının düşmesinin büyüklüğü çözelti moleküllerinin kimyasal yapısına değil çözeltideki moleküllerin sayısına bağlıdır. Bu özellik çözeltinin molekül ağırlığını tayinde kullanılır. Kriyoskopide donma noktası düşmesinin ölçülmesi ile molekül ağırlığı hesaplanır. Bunun için,

ΔT_f donma noktası alçalması, ρ solventin yoğunluğu, ΔH_f solventin gram başına gizli erime ısısı, c g/cm³ olarak çözünen konsantrasyon olarak alınırsa eşitlik,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{c} = \frac{-R T^2}{\rho \Delta H_f} \cdot \frac{1}{M_n}$$

olur (3). M_n 'in kesin ölçüm sınırı 25000-30000 g/mol bölgesindedir(1).

2.1.4.1.5. Ebüliyometri

Kaynama noktası yükselmesine dayanan bu yöntemle, polimer çözeltisinin kaynama noktası ebüliyometre içinde saf solventinki ile doğrudan kıyaslanır (3).

ΔT_b kaynama noktası yükselmesi, ρ solventin yoğunluğu, ΔH_v solventin gram başına gizli buharlaşma ısısı, c g/cm³ olarak çözünen konsantrasyonu olarak alınırse eşitlik,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{R \cdot T^2}{\rho \Delta H_v} \cdot \frac{1}{\bar{M}_n}$$

olur. $\bar{M}_n = 30000$ g/mol civarında ölçüm yapılabilir (3).

2.1.4.1.6. Osmotik Basınç

Osmotik basınç kullanışlı bir ölçüm metodudur. Polimer çözeltisi ve saf solvent selofan gibi yarı geçirgen bir zarın karşıt taraflarına konulur. Zar, solventi geçirecek polimeri geçirmeyecek şekilde seçilir. Bazı düşük molekül ağırlıklarının dışında polimerin difüzyon hızı ihmal edilebilir. Osmotik basınç π , farklı konsantrasyonlarda ölçülür ve eşitlik

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

olarak verilir. Burada π (g/cm²) olarak osmotik basınçtır ve $h\rho'$ 'ya eşittir. h dengedeki likit seviyeleri arasındaki fark (cm), ρ solvent yoğunluğu (g/cm³), c konsantrasyon (g/cm³), T kesin temperatur (K), R gaz sabiti $8.48 \cdot 10^4$ (g.cm/mol.K) dir.

Molekül ağırlığı 10000 - 500000 g/mol arasında ise % 1 doğruluğunda ölçüm verir (1),(4).

TAŞINIM YÖNTEMLERİ

2.1.4.1.7. Buhar Basıncı Osmometresi

Buhar basıncı düşmesine dayanan bir teknik, buhar basıncı

osmometresi adını taşıyan, $\bar{M}_n$ 'in 50 - 25000 g/mol arası değerlerinin ölçümünde kullanışlı bir metoddur. Benzil, metil stearat gibi düşük molar kütle standartları kullanılarak kalibre edilen nisbi bir yöntemdir (1),(3).

2.1.4.2. AĞIRLIK ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİN YÖNTEMLERİ

2.1.4.2.1. Işık Saçılması Yöntemi

Eğer polimer molekülleri bir solventte çözülürse polimer tarafından saçılan ışık, solvent tarafından saçılan ışıktan bir hayli fazladır ve molekül ağırlığının kesin bir ölçümüdür. Ağırlık ortalama molekül ağırlığı $\bar{M}_w$, konsantrasyon ve toplam saçınımdan elde edilir:

$$\bar{M}_w = \frac{K}{H'C} = \frac{\sum H' C_i M_i}{H'C} = \frac{\sum C_i M_i}{C} = \sum w_i M_i$$

Burada C_i/C i komponentinin ağırlık fraksiyonu, $\bar{M}_w$ ağırlık ortalama molekül ağırlığı, H' incelenen özel sistem için polimer konsantrasyonu ile kırma indisindeki değişimleri ve geometrik faktörleri içeren toplu bir sabit, K ışık şiddeti faktörüdür.

Yöntemde ana sorun gelişmiş polimer partiküllerinin veya toz parçacıklarının uzaklaştırılmasıdır. Ultrasantrifüjle veya sinter cam filtreden süzülerek saflaştırılır. Metod molekül ağırlıkları 200 - 10000000 g/mol arasında olan polimerlere uygulanabilir (1),(4).

2.1.4.2.2. Ultrasantrifüj Yöntemi (Aşırı Hız)

Makroskobik partiküller yer çekimi altında bir likit içinde çökmeye bırakılırsa onların büyüklük ve ağırlığını tayin etmek mümkündür. Buradan hareketle 1925 de Svedberg, yüksek dönme hızlarında

üretileen büyük kuvvet alanlarına polimer çözeltilerini maruz bırakmak-
la bunu başardı. Klasik Svedberg hız teknesinde sedimantasyon sabiti s
ve difüzyon sabiti D , sonsuz seyreltik çözelti için bulunmuştur.

s 'nin k ortalaması D 'nin j ortalaması bulunduğunda molekül
ağırlığının kj ortalaması

$$\bar{M}_{kj} = \frac{R.T.S_k}{(1-V\rho).D_j}$$

olarak bulunur. Burada T çalışmanın yapıldığı mutlak temperatur, V çö-
zeltinin spesifik hacmi, ρ solvent yoğunluğu ve R gaz sabitidir. Tek-
nik, sentetik ve biyolojik makromoleküllere özellikle uygulanır. $\bar{M}_w$
ölçüm aralığı, 100 - 1000000 g/mol gibi geniş bir alandır (1),(4).

2.1.4.3. VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİN YÖNTEMİ

Polimer molekül ağırlığının tayininde çözelti viskozitesinin
kullanışlılığı Staudinger'in ilk çalışmasından (1930) bu yana kabul
edilmiştir. Çözelti viskozitesi esasında polimer moleküllerinin boyu-
tundaki genişlemenin bir ölçüsüdür. Ve lineer polimerlerin molekül
ağırlıkları ile çözelti viskozitesi arasında deneysel bir bağıntı ku-
rulmuştur. Ölçme işlemi basit ve viskozite-molekül ağırlığı bağıntısı-
nın kullanışlılığı büyük olduğundan viskozite ölçümü polimerin molekül
ağırlığı tayininde çok önemli bir vasıta oluşturur (3).

Bir sıvının viskozitesi onun akışa karşı olan direncinin gös-
tergesidir. Polimer biliminde kısmen ilgilenilen nokta; bir çözeltinin
veya çözücünün mutlak viskozitesi olmayıp çözülen polimer miktarı ile
viskozitenin artışıdır. Bundan dolayı kullanışlı ifade relatif visko-
zitedir. Relatif viskozite çözelti viskozitesi (η_s)'in solvent vis-
kozitesine (η_0) bölümü olarak tanımlanır. Boyutsuzdur.

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_o} \approx \frac{t}{t_o}$$

Burada t polimer çözeltisinin tayin edilen bir hacmi için bulunan akış zamanı, t_o solvent için bulunan akış zamanıdır.

Viskozite artışının bir diğer ölçümü, spesifik viskozite ile yapılır. Bu büyüklüklerde boyutsuzdur.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} \approx \frac{t - t_o}{t_o}$$

Viskozimetrede kullanılan önemli iki parametre η_{sp}/c ile gösterilen indirgenmiş (reduced) viskozite (η_{red}) ve $\ln \frac{\eta_r}{c}$ ile tanımlanan doğal (inherent) (η_{inh}) viskozitedir. Bir polimer çözeltisinin relatif viskozitesi konsantrasyona bağımlı olduğundan, en kullanışlı viskozite değeri η_{sp}/c veya $\ln \frac{\eta_r}{c}$ değerlerinin herhangi birinin sıfır konsantrasyona extrapolasyonu ile limitlenen değerdir. Bu büyüklük hakiki (intrinsic) viskozite sayısı $[\eta]$ olarak tanımlanmıştır.

$[\eta]$, $c=0$ extrapolasyonu nedeniyle konsantrasyondan bağımsızdır, fakat kullanılan solventin bir fonksiyonudur (3).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_s - \eta_o}{c \cdot \eta_o} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{c}$$

$[\eta]$ 'nin birimi relatif viskozite boyutsuz olduğundan c 'nin konsantrasyonuna bağlıdır. O da g/dl olarak tanımlanır.

Seyretilmiş çözelti viskozitesi genellikle Ostwald-Fenske veya Ubel-Ohde tip kapiler viskozimetrelerde ölçülür. Ubel-Ohde tipinde ölçüm, viskozimetredeki çözelti miktarından bağımsız olduğundan diğerine göre üstünlüğe sahiptir. Bir seri konsantrasyon ölçümü birbirini izleyen seyreltmeler yoluyla kolaylıkla yapılabilir.

Yüksek doğruluk için viskozite ölçümü en az $\pm 0.02^\circ\text{C}$ a ayarlanmış sabit temperatürlü banyo içinde yapılır. Akış zamanı, gözlenen data için uygulanan düzeltme ihtiyacını çok küçültmek gayesi ile uzun tutulur. $c=0$ extrapolasyonunda doğruluk için, çözelti konsantrasyonu relatif viskoziteyi 1.1 - 1.5 arasında verecek alanda sınırlandırılır (3). İntrinsic viskozite en genel olarak Mark-Houwink bağıntısından hesaplanır (4).

$$[\eta] = K.M^a$$

Intrinsic viskoziteyi veren bu ifadeden polimerlerin molekül ağırlığı bulunur.

$$M = \left[\frac{[\eta]}{K} \right]^{1/a}$$

Hesaplamada kullanılan K ve a sabitleri polimer cinsine, yapısına, çalışma sıcaklığına ve solvent cinsine bağlı olarak değişmektedir (4).

Hesaplamada kullanılan bazı K ve a değerleri solvent toluen için EK.II de verilmiştir.

2.1.5. Polimerizasyon Teknikleri

Başlangıç karışımının homojen ya da heterojen oluşuna göre homojen (kütle ve çözelti) ya da heterojen (emülsiyon ve süspansiyon) polimerizasyonlar incelenebilir (2). Polistiren polimer sistemin

fiziksel durumuna bağlı olarak bu dört ayrı tip proses ile üretilir.

2.1.5.1. Kütle Polimerizasyonu

Likid veya gaz monomerin seyreltilmeden polimerizasyonudur. Teknik ancak, reaksiyonların hafifce ekzotermik olması ve reaksiyonların çoğunun, karışımın viskozitesinin yükselmediği, başlangıçta oluştuğu durumlarda kullanılabilir. Böylece iyi bir karıştırma buna bağlı olarak iyi ısı transferi ve kabarcıkların uzaklaştırılması sağlanır(3).

Vinil monomerlerinde reaksiyon hayli ekzotermik olduğundan kütle polimerleşmeside gç olur. Dökümler dışında vinil monomerlerinin ticari üretiminde kütle polimerizasyonu nadiren kullanılır. Sistemin avantajı polimerin çok saf elde edilmesi ve czc bulundurma gereğinin olmamasıdır (5).

Endüstride stiren'in kütle polimerizasyonu ısı transferini denetlemek için iki aşamada yapılır, % 98-100 dönüşümlere ulaşılır. Sürekli bir işlemdir ve granüller elde edilir. Stiren'in yüksek polimerizasyon ısısı nedeniyle ticari olarak nadiren bu yolla polistren elde edilir (2).

2.1.5.2. Czelti Polimerizasyonu

Kontrol kolay olduğu gibi czcnn hareketi nedeni ile ısı transferi de kolaydır ve polimerleşme ısısı ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi nlenmiř olur. Fakat kullanılan czc, polimerik radikal ile transfere giriyorsa ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. O halde czcy seğerken zincir transfer sabitinin küçük olmasına dikkat edilmelidir (5).

Elde edilecek polimer daha çok çözelti şeklinde kullanılacak olmalıdır. Bunun nedeni, bir polimerden solventin uzaklaştırılmasının pratik açıdan hemen hemen olanaksızlığıdır (3).

2.1.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Polar olmayan bir çok monomerin polimerizasyonunda, sulu bir dispersiyonda yapılan polimerizasyon kütle ve çözelti polimerizasyonlarının önemli sakıncalarını önler. Monomer, sulu fazda 0.01 - 0.5 cm çapında damlacıklar halinde dağıtılır. Stabilizatör katılır ve mekanik karıştırma ile damlaların birleşmesi önlenir.

Süspansiyon polimerizasyonunda polimerizasyon başlatıcısı, monomer damlalarında çözünür. Her monomer damlası küçük bir kütle polimerizasyon sistemini andırır ve bu damlalarda kütle polimerizasyon kinetiği geçerlidir. Isı denetimi oldukça kolaydır. Ancak elde edilen polimerik ürünün yıkanıp kurutulması ve katkı maddelerinden arıtılması gerekir.

Stiren bu yöntemle polimerleştirilebilir. Stiren, su, stabilizatör, başlatıcı reaktöre beslenir. İki ya da daha fazla başlatıcı karışımı kullanılır. (Benzoil peroksit- tert.butil hidroperoksit gibi) Polimerizasyonun bitiminde polimer tanecikleri stabilizatörlerden yıkanarak ayrılır ve kurutulurlar. Elde edilen son ürüne bakarak inci ve tane polimerizasyonunda denir (2).

2.1.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Önceki metodlarda görülen reaksiyon ısısı uzaklaştırılması ve artık çözücü problemleri bu metodda yoktur. Ortamda monomer, su, suda çözünen başlatıcı sistemi ve emülgatör rolünü oynayan sentetik deter-

jan bulunur. Emülgatör miseller oluşturur ve monomerin bir kısmı bu misellerin içinde diffüzenir, diğer bir kısmı ufak damlacıklar halinde dispersiyona uğrar (3). Başlatıcıların termik bozunması sonucunda oluşan radikaller, suda çözünmüş pek az monomerle aktif bileşikler verir ve bunlarda misellerin içinde difüzenir. Misellerin içindeki monomer bittikçe depo gibi hareket eden damlacıklardan misellere yeniden bir difüzyon gerçekleşir. Bir müddet sonra miseller parçalanarak emülgatör polimer taneciklerinin yüzeyini kaplar ve stabil bir lateks oluşur. Partiküllerin boyu 0.1 - 1 μ kadardır.

Kütle veya süspansiyon polimerizasyonuna kıyasla daha yüksek dönüşümlerde, daha yüksek molekül ağırlığında polimerin oluşmasını sağlar (3).

Tablo 2.1.5.1'de Polistiren üretiminde kullanılan polimerizasyon tekniklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Eldeki bütün kaynaklar, polistirenin Ultraviole ışık ile bozunmasının incelenmesinde hazırlanan polimerin, genellikle termal veya serbest radikal polimerizasyonu (kütle) ile hazırlandığını bildirir. Bunun nedeni basitlik, berraklık, saflığın yüksek olması ve polimerizasyonda solvante gerek duyulmamasıdır.

2.1.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu

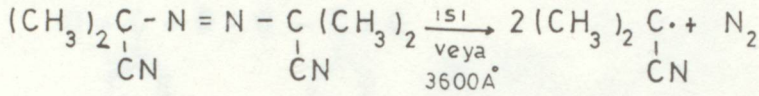
Yukarıda anlatılan polimerizasyon teknikleri radikal üreten katalizörler ve iyonik katalizörler ile gerçekleştirilebilir. Deney-sel olarak tesbit edilmiş olan aktif merkez türü üç tanedir: Bunlar katyon, anyon ve serbest radikaldir. Aktif tanecik monomerin π bağını açarak monomere bağlanır, böylece yeni bir aktif merkez oluşur. Oluşan her yeni aktif merkez bir öncekinden fazla bir " monomer birimi" taşır, tepkime böylece sürer gider.

Radikal zincir polimerizasyonunda monomer katan aktif merkezler

Tablo 2.1.5.1. Polistiren Üretiminde Polimerizasyon Teknikleri (7)

Metod	Polimerleşen Sistem	Avantajlar	Dezavantajlar	Maliyet Faktörleri
Kütle Polimerizasyonu	Saf stiren monomer	Basitlik Berraklık Mükemmel elektriksel özellikler	Zayıf ısı kontrolü Geniş molekül ağırlığı dağılımı	Polimerizasyon kapları
Çözelti Polimerizasyonu	Solventle seyreltilen stiren	Çok daha iyi temperatur kontrolü	Solvent molekül ağırlığı, ışıması ve hızı düşürür	Polimerin kurutulması Solventin geri kazanımı Polimerizasyon kapları
Süspansiyon Polimerizasyonu	Süspansiyon içindeki maddeyi korumak için stabilizatörlerle taşıyıcı olarak su ve hızlı polimerizasyon için bir veya daha fazla katalizör kullanılır	Polimerizasyon ısısı ile zorluk yok. Polimerizasyon için basit kazanlar	Stabilizatör ve sudan gelebilecek kirlenme Kasikli operasyon	Katalizörler Stabilizatörler Polimerin yıkanma ve kurutulması
Emülsiyon Polimerizasyonu	Son derece küçük partiküller vermek için emülgatörlerle taşıyıcı olarak su kullanılır	Hızlı reaksiyon, polimerizasyon ısısı ile zorluk yok Emülsiyon içinde hızla ilerleyen çoğu kopolimerizasyonlar diğer tekniklerle mümkün değildir Sürekli polimerizasyona uygulanır Latekslerin kullanışlılığı Polimerizasyon için basit kazanlar Polimer kütle polimerizasyonundan daha yüksek bükülme temperaturüne sahiptir (10°C)	Su ve emülgatörle polimerin buluşması Polimerde renk ve berraklık bozukluğu Geniş molekül ağırlığı dağılımı	Katalizörler Emülgatör ve stabilizatörler Koagülantlar Polimerin yıkanma ve kurutulması Kurutulan monomerin tanemendirilmesi (pelletler)
Sürekli Kütle/Çözelti Polimerizasyonu	Stiren monomeri reaktöre sürekli beslenir	Daha fazla uniform ürün Yüksek saflık Mükemmel renk	Yüksek viskozlu stiren polimerde taşımada mekaniksel problem İyi renk sağlanmada zorluk	Pahalı cihaz Cihazın birim hacmi başına düşük üretim hızı Pahalı cihaz
Çözelti Polimerizasyonu	Stiren ve diğer monomerler solventle seyreltilir	Stiren-Butadien gibi diğer metodlarla üretilmeyen kopolimerler üretilir Hızlı polimerizasyon	Solvent ve katalizör artıklarının kaldırılması Saflaştırma için yüksek duyarlılık	Solventin geri kazanımı ve resirkülasyonu Katalizörler Saflaştırma

serbest radikal karakterindedir (5). Bir çok organik reaksiyon bu "serbest radikal" denilen ve çiftleşmemiş elektron içeren ara ürünler üzerinden yürür. Bunlar çeşitli yollardan (ışınlandırma veya ısı etkisi gibi) oluşturulabilir. Örneğin 2,2' - azobisisobutironitril'in ayrışması:



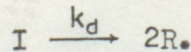
şeklindedir (3).

Stiren için başlatıcılar, Benzoil peroksit, Lauroil peroksit, t - Butil hidroperoksit, kümin hidroperoksit, 2,2' - azobisisobutironitril' dir (2). Yaklaşık 50°C ile 140°C arasında bu başlatıcıların parçalanma olayı belli bir hızla sürer (5).

Serbest radikal polimerizasyonu üç adımda gerçekleşir:

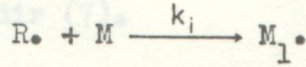
2.1.6.1. Başlama (Initiation)

Serbest radikaller vinil monomerlerinin bulunduğu bir ortamda üretilirse, radikal çifte bağla reaksiyona girer ve yeni bir radikal oluşur. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden oluşan radikal R. ile gösterilirse,



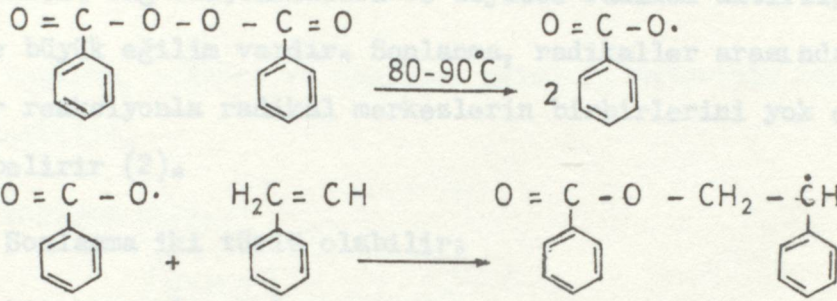
reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalın oluştuğunu gösterir. Burada k_d , ayrışma hız sabitidir.

Başlama reaksiyonu, R. radikale ilk monomer molekülünün katılması ile,



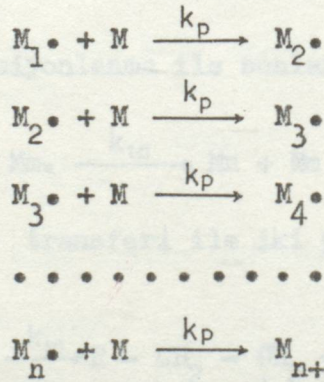
Zincir başlatıcı $M_1\cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar. Burada k_i , başlama basamağının hız sabitidir (2).

Benzoil peroksit örneğinde stiren'in başlama reaksiyonu şöyledir (7):



2.1.6.2. Çoğalma (Propagation)

Başlama basamağında oluşan zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi,



denklemleri ile gösterilebilir. k_p , çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir. Çok hızlı bir reaksiyondur (2).

60°C da stiren için $k_p = 176 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ ' dir. Molekül ağırlığının 2.5×10^6 olduğu polimer için büyüme zamanı 60°C da 16 saniye,

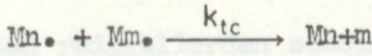
140°C da 0.13 saniyedir (7).

2.1.6.3. Sonlanma (Termination)

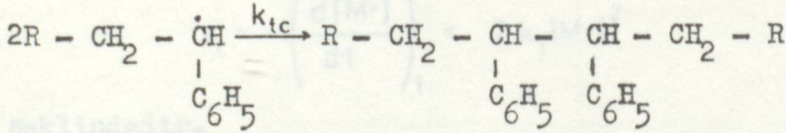
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleriyle reaksiyon vererek elektron - çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirme yönünde büyük eğilim vardır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir (2).

Sonlanma iki türlü olabilir:

1. Kombinasyon ile sonlanma

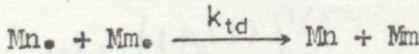


iki radikalın birbirine katılmasıdır. Stiren için,

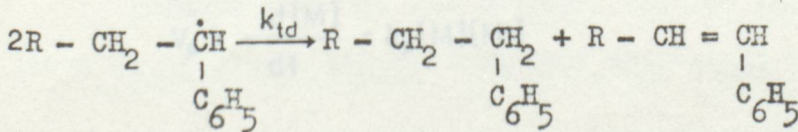


şeklindedir.

2. Disproporsiyonlanma ile sonlanma



Burada H transferi ile iki polimer molekülü oluşur. Stiren için,



şeklindedir (7).

Bevington tarafından 1954 yılında yapılan incelemeler, stiren polimerizasyonunda sonlanmanın başlıca kombinasyon ile sonlanma olduğunu

göstermiştir (2).

Serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanan polimerin bozunması bu üç adımın tersine çevrilmesi ile gerçekleşir. Adım adım monomer kaybı ile polimer bozunur.

2.1.6.4. Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği

Başlama, çoğalma ve sonlanma adımları matematik bağıntılarla belirlenebilir.

Başlama hızı,

$$V_i = \left(\frac{d[M\cdot]}{dt} \right)_i = 2 f k_d [I]$$

f : oluşan radikallerden zincir başlatabilenlerin yüzdesidir.

Sonlanma hızı,

$$V_t = - \left(\frac{d[M\cdot]}{dt} \right)_t = 2 k_t [M\cdot]^2$$

şeklindedir.

Birçok halde serbest radikallerin konsantrasyonu ($M\cdot$) reaksiyonun hemen başında serbest hale gelir. Bu durumda,

$$V_i = V_t$$

$$[M\cdot] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

olur. Çoğalma hızı toplam kaybolma hızına eşittir.

$$V_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M\cdot]$$

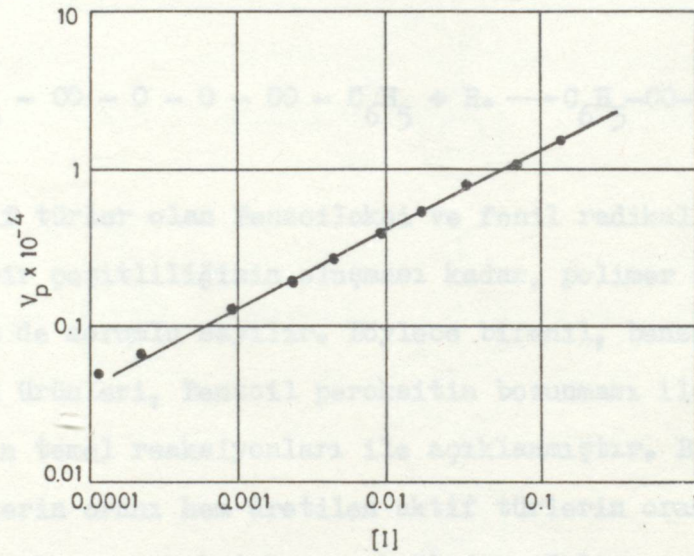
$$V_p = k_p \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} [M]$$

Eğer başlatıcının bozunma hız sabiti ve başlatıcı verimliliği

bilinirse hız sabitleri oranı toplam polimerizasyon hızı bağıntılarından bulunabilir (3).

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{2V_p^2}{V_i [M]^2}$$

Şekil 2.1.6.4.'de stiren için polimerizasyon hızı (V_p) nin başlatıcı konsantrasyonuna (I) bağıllılığı gösterilmiştir. (Mayo 1959) (3).



Şekil 2.1.6.4. Polimerizasyon hızı (V_p) nin başlatıcı konsantrasyonuna (I) bağıllılığı (Benzoil peroksitle - stiren).

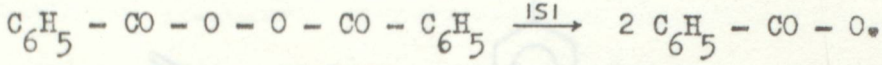
Bozunma kinetiği ise başlama, küçülme (depropagation), sonlanma ve ek olarak zincir transferi adımlarını içerir (3).

2.1.6.5. Benzoil Peroksit Başlatıcısının Bozunması

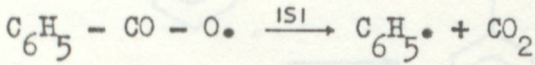
Benzoil peroksit en yaygın serbest radikal başlatıcılarından

biridir. Başlıca iki aktif türe, üç bozunma reaksiyonu vasıtasıyla ayrışır:

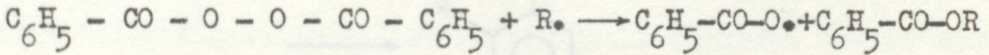
İlk bozunma



İkinci bozunma



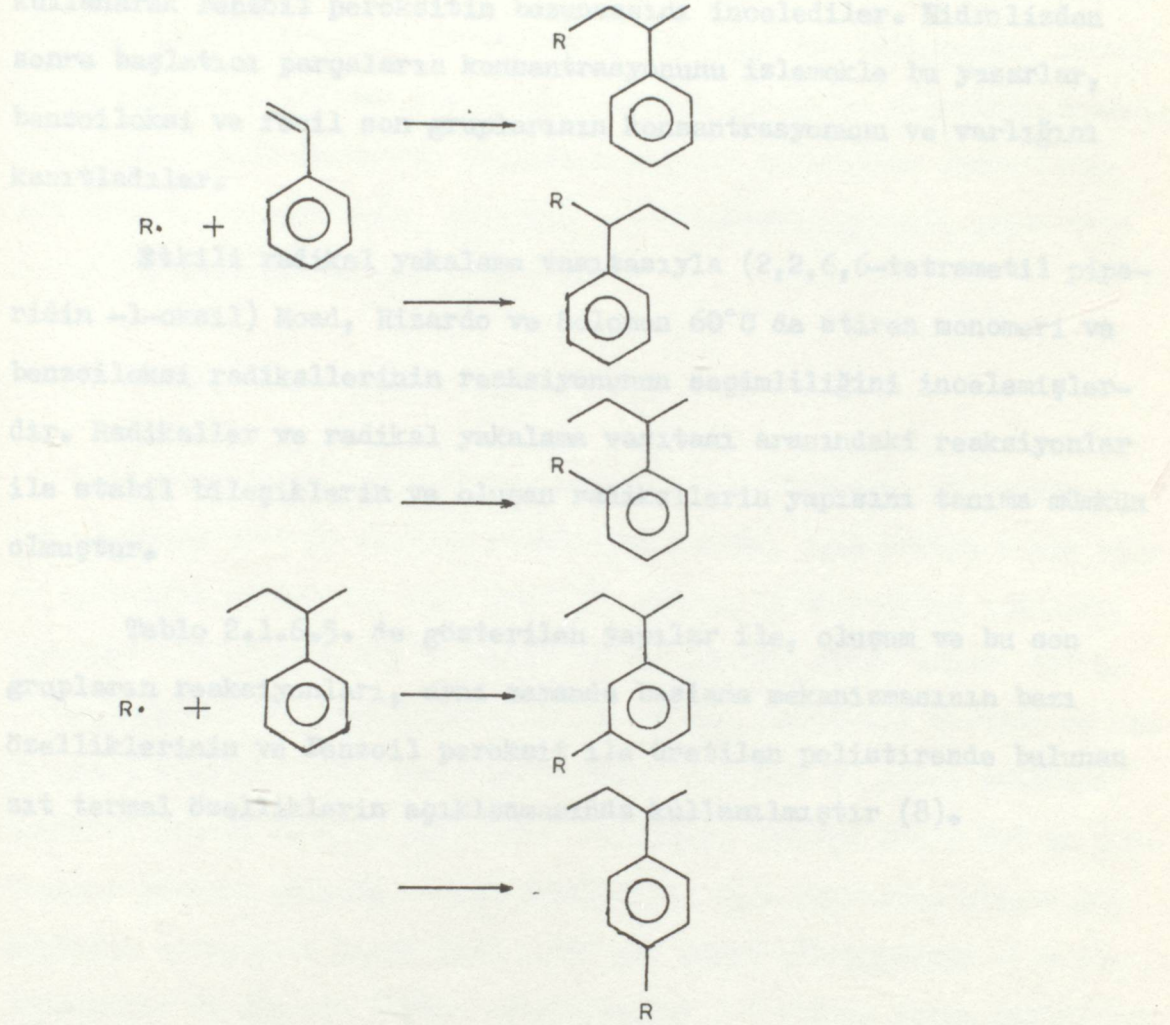
Yönlendirilen bozunma



Aktif türler olan Benzoiloksi ve fenil radikalleri yan ürünlerin geniş bir çeşitliliğinin oluşması kadar, polimer zincirlerin başlaması için de sorumlu sayılır. Böylece bifenil, benzoik asit ve fenil benzoat yan ürünleri, Benzoil peroksitin bozunması ile oluşan serbest radikallerin temel reaksiyonları ile açıklanmıştır. Başlatılan polimer zincirlerin oranı hem üretilen aktif türlerin oranına hem de oluşan reaksiyonların rekabet hızına bağlıdır. Polimer zincirlerin başlaması ile rekabet eden reaksiyonların tipi ve sıklığı temperaturün bir fonksiyonu olarak bilinir (8).

Son gruplar olarak polimer moleküllerine bağlı Benzoil peroksit parçaları, monomer ve benzoiloksi ve fenil radikallerinin ürünleri olarak beklenebilir. Özellikle stiren polimerizasyonu durumlarında, son yıllardaki çalışmalar, ürünlerin çok büyük miktarlarda çeşitliliğinin, stiren molekülleri ile benzoiloksi ve fenil radikallerinin reaksiyonlarının bir sonucu olduğunu göstermiştir. Tablo 2.1.6.5. de gösterilen yapılar Benzoil peroksit ile başlatılan polistiren moleküllerinde tanımlanan son grupları gösterir.

Tablo 2.1.6.5. Stiren polimerizasyonlarının Benzoil peroksit başlatmasından sonuçlanan son gruplar (8)



Infrared spektroskopi gibi yöntemlerle polimer molekülü başına Benzoil peroksit parçalarının sayısı tayin edilebilir. İlk çalışmalarının birinde Pfann, Williams ve Mark Benzoil peroksit ile başlatılan polistiren'deki karbonil gruplarının varlığını Infrared spektroskopi ile incelemişlerdir. Onların çalışmaları polimer moleküllerinde bulunan başlatıcı parçalarının sayısının beklenen teoritik değerden büyük olduğunu göstermiştir (8). Böylece özellikle polimerizasyonun son devirleri boyunca oluşan başlatıcı radikallerin reaksiyona girerek önceden şekillenen polimer moleküllerine bağlandıkları bu yazarlar tara-

fından teklif edilmiştir. Bevington ve Brooks ¹⁴C la adlandırılan benzoil peroksidin üç tipi ile 60°C da sentezlenen polistirenler kullanarak Benzoil peroksitin bozunmasını incelediler. Hidrolizden sonra başlatıcı parçaların konsantrasyonunu izlemekle bu yazarlar, benzoiloksi ve fenil son gruplarının konsantrasyonunu ve varlığını kanıtladılar.

Etkili radikal yakalama vasıtasıyla (2,2,6,6-tetrametil piperidin -1-oksil) Moad, Rizado ve Solomon 60°C da stiren monomeri ve benzoiloksi radikallerinin reaksiyonunun seçimliliğini incelemişlerdir. Radikaller ve radikal yakalama vasıtası arasındaki reaksiyonlar ile stabil bileşiklerin ve oluşan radikallerin yapısını tanıma mümkün olmuştur.

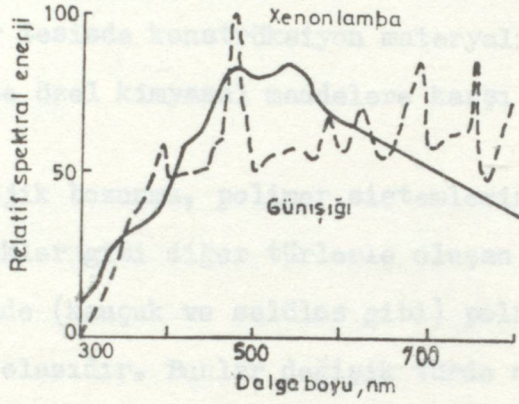
Tablo 2.1.6.5. de gösterilen yapılar ile, oluşum ve bu son grupların reaksiyonları, aynı zamanda başlama mekanizmasının bazı özelliklerinin ve Benzoil peroksit ile üretilen polistirende bulunan zıt termal özelliklerin açıklanmasında kullanılmıştır (8).

2.2. POLİMERLERİN BOZUNMASI

Bozunma (degradasyon), kullanıma sunulmuş bir maddede sonradan oluşan, özelliklerindeki istenilmeyen herhangi bir değişmedir. Lastiklerin aşınması, polimer sistemden herhangi bir yolla plastikleştiricilerin kaybı buna örnektir. Çeşitli vasıtalar tarafından sistemlerin bozunmasını önlemek için, spesifik reaksiyonlarla girişim yapan bazı stabilize ediciler katılabilir (4).

2.2.1. Bozunma Vasıtaları

Polimerlerde değişmeler oluşturan vasıtalar ısı, radyasyon, kimyasal maddeler ve mekanik enerjidir. Aşınma, açık havaya maruz kalma anlamında kullanılan bir terimdir. Aşınma boyunca güneş ışınları, infrared absorpsiyon ile toplanan ısıнын yaptığı kadar hasarı ultraviole radyasyonun absorpsiyonu ile de yapar. Atmosferik oksijen ve nem en genel kimyasal etkileri sağlar. Şekil 2.2.1.1. de güneş ışığının spektral enerji dağılım eğrisinden enerjinin çoğunun 380 - 800 nm arasındaki görünür bölgede olduğu görülebilir (4). Yeryüzüne ulaşan gün ışığının ultraviole kısmı (300 - 400 nm) güneş ultraviolesi diye adlandırılır ve güneşin toplam radyasyonunun % 6 sıdır. Ancak polimerler için en yıpratıcı kısımdır(6).Yüksek enerjinin ucunda yaklaşık 350 nm de Einstein başına enerji, polimerlerde bulunan bir takım kovalent bağların ayrışma enerjisine yaklaşmakta veya geçmektedir. (6.02×10^{23} fotona karşılık gelen enerjiye Einstein denir). Kuşkusuz gelen ışık iletilebilir, kırılıp yansıyabilir veya saçılabilir. Bununla beraber eğer ışık polimere lokal olarak absorblanırsa ayrışma genellikle hidrojen atomlarının kaybı ile, zincirde serbest radikallerin ayrılmasına neden olur. Ultraviole ışığı veya gama (γ) radyasyonu kullanılırsa, bu tür ayrışmalar çok daha fazla ihtimal dahiline girer. Penetrasyon (nüfuz etme) derinliği de yükselen frekansla birlikte artar.



Şekil 2.2.1.1. Spektral Enerji Dağılımı.

Güneş spektrumunun diğer ucundaki infrared ışınları, lokalize enerjiyi büyütmeden emebilir fakat sıcaklıkta genel bir artış olur. Laboratuvarda güneş ışığı spektrumu Şekil 2.2.1.1. de verilen Xenon Lamba ile elde edilebilir (4).

Hemen tüm maddeler oksijen ve su ile bozunmaya maruz kalırlar. Oksidasyon süreci önemlidir ve bir kaç gemelleme ile sonuca gidilebilecek nitelikte değildir. Oksidasyon tipik bir zincirleme süreçtir. Absorbe edilen oksijen miktarının gerçek ölçümü oksidasyon mekanizması çalışmalarında faydalıdır.

Nem, bazı katalitik türlerde çözücü veya plastikleştirici olarak rol oynar. Ultraviyole ışık ve oksijen nemliliğe bağlı olarak polimer üzerinde farklı etkilere sahiptir. Su ile olan diğer reaksiyon hidrolizdir. Ticari bazı ilk üretilen köpüklerinde üre, üretilen ve

alifatik ester gruplarının pH'ın 7 den büyük olduğu durumlarda oldukça kolaylıkla hidrolize edilebildiği bilinmiştir. Su bugün de polimerik yapıdaki hidrolize edilebilir gruplarla ilgilenildiğinde bir faktör olarak durur.

Kimyasal türlerin ve polimerik alt yapıların çokluğu nedeni ile tüm kimyasal bozunmalara toplu bir bakış olanaksızdır. Bir polimerden kimyasal bir tesisde konstrüksiyon materyali olarak bahsedildiğinde, bütün düşünce özel kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmasıdır.

Biyolojik bozunma, polimer sistemlerinde mantar, bakteri ve hayvanlar, böcekler gibi diğer türlerle oluşan değişimleri de kapsar. Doğal hallerinde (kauçuk ve selüloz gibi) polimerlerin biyolojik olarak bozunmaları olasıdır. Bunlar değişik türde mikroorganizmalar tarafından hazmedilebilirler. Bütün sentetik polimerler genellikle molekül ağırlıkları 5000 i aştığında bozunmaya dayanıklıdırlar. Poliesterler, poliamidler ve poliüretanlar içeren bazı heterozincir polimerler bazı mikroorganizmaların varlığı ile bozunabilirler. Bu bozunmada mikroorganizmalar katalizör olarak rol oynayan organizma tarafından üretilen enzimler ile, maddeyi bir gıda kaynağı olarak kullanırlar. Yıllardır polimer endüstrisi bu yüzden biyolojik dayanıklı maddelerin geliştirilmesini vurgulamıştır.

Polimer çözeltilerinde yüksek hızla karıştırma, türbülanslı akış ve ultrasonik ışımlarla polimer yapısında değişimler oluşur. Ağırlıklı açıklama, molekül ağırlığında düşüşün olmasıdır, çünkü radikallerin çözelti içinde tekrar kombinasyonuna izin verilmez (4).

2.2.2. Polimerlerin Bozunmasındaki Temel Reaksiyonlar

Genellikle lineer polimerleri göz önüne aldığımız için bozunmayı, polimerin temel zincirini veya polimerin yan zincirlerini etkileyenler olarak sınıflandırabiliriz.

Bazı bozucu etkiler şunlardır:

Bölünme	}	Temel zincir etkileri
Depolimerizasyon		
Çapraz bağlama		
Bağ değişiklikleri		
Yan grup değişiklikleri		

2.2.2.1. Bölünme

Zincir bölünmelerinde polimer molekülleri içinde gelişi güzel kırılmış bağlar bulunur. Her bir kırılmış bağ diğer bir molekülü oluşturur ve ortalama molekül ağırlığını düşürür. Bağın hassasiyeti büyük ölçüde moleküler büyüklüğe bağlı değildir. Poliesterin hidrolizi gelişigüzel bölünme prosesine iyi bir örnektir. Seyreltilmiş çözelti konsantrasyonu c (g/dl), poliesterin sayı ortalama polimerizasyon derecesi X_n ise sistemdeki ester bağlarının konsantrasyonu (ϕ) hesaplanabilir (4).

$$(\phi) = (N, \text{çözeltideki monomer birimlerinin konsantrasyonu} \\ - m, \text{polimer moleküllerinin konsantrasyonu})$$

$$(\phi) = N - m$$

$$N = \frac{C}{M_0}$$

$$m = \frac{N}{X_n}$$

M_0 , burada monomer biriminin molekül ağırlığıdır. Eğer zamanla bağların kaybolma (hidroliz) oranlarının $(\frac{-d(\phi)}{dt})$, bağ konsantrasyonu (ϕ) ile orantılı olduğu öngörülürse birinci dereceden bir ifade elde edilir.

$$-\frac{d(\phi)}{dt} = k(\phi) = k(N - m) = \frac{k c (1 - 1/X_n)}{M_0}$$

İkinci ve dördüncü terimlerin diferansiyelleri alınır,

$$-k \frac{d(\phi)}{dt} = \frac{k c}{M_0} \cdot \frac{d(1/X_n)}{dt}$$

olur. Burada $1/X_n \gg 1$ olduğundan, reaksiyon "yalancı - sıfırcı - de-receden" ve

$$\frac{c}{M_0} \cdot \frac{d(1/X_n)}{dt} = \frac{k \cdot c \cdot (1 - 1/X_n)}{M_0} = \frac{k c}{M_0}$$

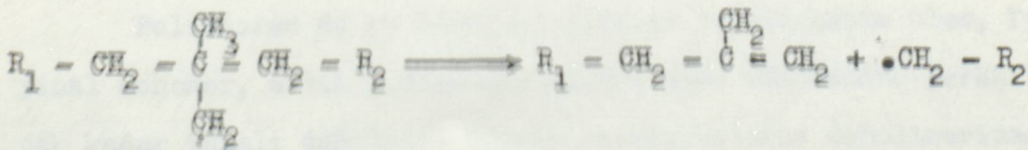
şeklini alır.

$t=0$ anında ve $X_n=(X_n)_0$ olarak başlatırsak, sayı ortalamalı polimeri-zasyon derecesi zamanın fonksiyonu olarak bulunabilir.

$$\frac{1}{X_n} - \frac{1}{(X_n)_0} = k t$$

Bağıntıların yalnızca $X_n \gg 1$ için geçerli olduğu unutulmamalıdır. Örne-ğin $(X_n)_0 = 1000$ olduğunda, her bir moleküldeki bir bağ kırılması X_n 'i 500 e indirir. Bununla birlikte, hidroliz edilebilir bağların sayısı % 0.1 azaltılmıştır.

Zincirde tamamen süstitüe edilmiş bir karbon içeren polimerler genellikle oksidasyonda veya ultraviöle veya gama radyasyonuna maruz bırakıldıklarında zincir bölünmesine uğrarlar. Bu poliizobutilen'de olduğu gibi çiftleşmemiş elektron yapıda bırakıldığında tekrar düzenleme olduğu içindir.

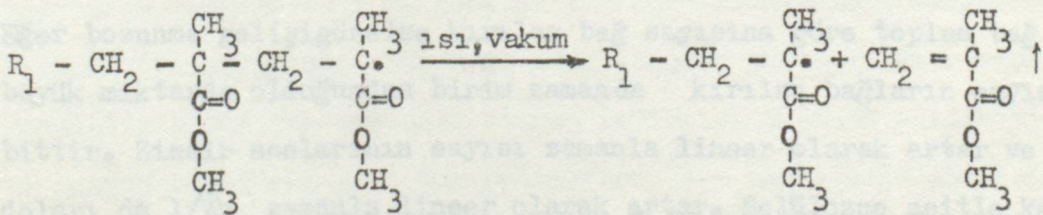


Zincir bölünmelerine elverişli bazı diğer yapılar, polipropilen, poliakrilamid ve polimetakrilatdır (4).

2.2.2.2. Depolimerizasyon

Bazı polimerler bir reaksiyondaki monomer birimlerinin adım adım kaybı ile bozunurlar. Bu polimerizasyon reaksiyonunun tersi demektir. Depolimerizasyon reaksiyonu, zincir polimerizasyonunun kinetik şeması, içine katılabilir. Normal sıcaklıklarda şema depolimerizasyon hız sabiti küçük olduğundan değişmez. Depolimerizasyonun aktivasyon enerjisi polimerizasyona göre oldukça yüksektir. ($E_{dp} = 10 - 26$ kCal/mol) Bununla birlikte bazı yüksek sıcaklıklarda polimerizasyon ve depolimerizasyon hızları eşit olur. Bu sıcaklığa (ceiling temperature) veya tavan sıcaklığı denir. Bunun üzerinde, 1 atm baskıdaki monomer varlığında polimer serbest radikalleri büyüyeceklerine depolimerize olurlar. Polistiren için tavan sıcaklığı 300°C dir (3).

Depolimerizasyonda molekül ağırlığını düşürür. Bazı sistemlerle monomerin kantitatif yenilenmesi hemen hemen mümkündür. Gerçekte depolimerizasyon, ekonomik olduğu sürece, artık polimerden monomerlerin geri kazanılmasında kullanılır. Örneğin metil metakrilat düşük basınç, yüksek sıcaklık ve bir serbest radikal kaynağı kullanılarak polimerden yüksek saflıkta ve iyi bir verimde geri kazanılabilir:



Poli(metil metakrilat)

Polistiren de bu koşullar altında depolimerize olur, fakat orijinal monomer, artık polimerden ticari elde edilmesine gerek bırakacak kadar pahalı değildir. İyonik reaksiyonlarda depolimerizasyonla

sonuçlanır (4). Adım reaksiyon ve zincir reaksiyon polimerizasyon tiplerine karşılık gelen iki genel polimer bozunma prosesi vardır.

2.2.2.2.1. Gelişigüzel Depolimerizasyon

Gelişigüzel depolimerizasyon, adım polimerizasyonuna karşılıktır. Burada, bir monomer birimi ile kıyaslandığında genellikle büyük olan kısımlar ayrılarak, zincir boyunca gelişigüzel noktalarda bölünme oluşur veya zincir kopar. Gelişigüzel depolimerizasyon ve zincir depolimerizasyonu birleşerek veya ayrı ayrı oluşabilir. O_2 , ozon, UV ışık veya başka vasıtalarla ve termal olarak başlatılabilir. Zincir içindeki zayıf bağlarda, zincir sonlarında veya gelişigüzel bir noktada oluşabilir. Gelişigüzel depolimerizasyon ilerlerken molekül ağırlığı hızla düşer (3).

Gelişigüzel depolimerizasyon kinetiği ve statik lineer adım polimerizasyon kinetiği ile aynı analogide sayılabilir. Eğer p, reaksiyon derecesi olarak önceden tanımlanırsa,

$$1 - p = \frac{\text{kırılan bağ sayısı}}{\text{Toplam bağ sayısı}}$$

bozunma derecesidir.

Eğer bozunma gelişigüzel ise kırılan bağ sayısına göre toplam bağ sayısı büyük miktarda olduğundan birim zamanda kırılan bağların sayısı sabittir. Zincir sonlarının sayısı zamanla lineer olarak artar ve bundan dolayı da $1/\bar{X}_n$ zamanla lineer olarak artar. Selülozun asitle kataliz edilmiş homojen bozulması bu tip bir bozunmadır.

Burada $\bar{X}_n$: sayı ortalama polimerizasyon derecesidir. Bir zincirdeki zayıf bağa hücumla başlayan gelişigüzel bozunma örneği,

izobutilen - izopren kopolimeri butil kauçuğunun ozonolizidir. Burada başlangıç hücumu izopren artıklarının çift bağlarıdır (3).

2.2.2.2.2. Zincir Depolimerizasyonu

Zincir depolimerizasyonu esasında zincir polimerizasyonunun tersi olan bir serbest radikal prosesidir. Bozunma başlangıcı, oksijen varlığındaki polimerizasyon sonucunda oluşan eter, peroksit bağları veya başlatıcı kısımlar ile zincir kusurlarından doğabilen zayıf bağlarda veya zincir sonunda oluşur. Tersiyer H atomunun hafifçe yüksek aktivitesi bozunma prosesinin başlamasını önlemede yeterli olabilir(3).

Polistiren burada orta bir davranış gösterir:

Küçülme reaksiyonu zincir tamamıyla parçalanmadan önce durdurulur.

Ters zincir polimerizasyonunun adımları başlama, küçülme (depropagation), terminasyon (sonlanma) ve zincir transferi adımlarını içerir. Burada önemli özellik zincir transfer adımında eklenmesidir. Transfer reaksiyonu muhtemelen polimerden bir hidrojen atomunun çıkarılması ile hızla oluşur. Hücum edilen zincir, bozunmanın hızla oluştuğu yükseltilmiş sıcaklıklarda bir veya daha fazla aktif olmayan kısım ve bir radikale parçalanmaya uygundur.

Bozunmanın yönünün tayininde önemli görünen iki faktör, küçülen radikalın reaktivitesi ve reaktif hidrojen atomlarının transfer için kullanılabilirliğidir. Düşük monomer oluşumu gösteren ve rezonans ile radikalın stabilize edildiği stiren istisnası dışında poliakrilatlar ve poliakrilonitril gibi tüm polimerler α - hidrojenlerini içerirler. Tam tersine, metakrilatlar zincir transferini olanaksız kılan α - metil grupları ve aktif radikal nedeniyle yüksek monomer oluşumu gösterir. Politetrafluoroetilen'de yüksek monomer kazancı verir. Çünkü kuvvetli C - F bağı transfere izin vermek için kolayca kırılmaz.

Hız sabitlerinin yanında sadece iki parametre kinetik analiz için önemlidir. Bunlar ζ transfer sabiti ve kinetik zincir uzunluğudur.

$$\zeta = \frac{\text{Transfer ihtimali}}{\text{Başlama ihtimali}} = \frac{k_{tr} (R.)}{k_i}$$

Kinetik zincir uzunluğu ise $(\frac{1}{\zeta}) - 1$ dir.

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{(\text{büyüme} + \text{sonlanma} + \text{transfer}) \text{ ihtimali}}{(\text{sonlanma} + \text{transfer}) \text{ ihtimali}}$$

Kinetik zincir uzunluğu yaklaşık olarak, depolimerizasyon tamamlandığında ortamdaki monomerin diğer buharlaşabilir kısımlara ağırlıkça oranı ile ölçülebilir. Hemen hemen hiç monomer üretilmeyen polietilende $\frac{1}{\zeta} \approx 1$ dir. Polistiren ve poliizobutilen de $\frac{1}{\zeta} \approx 4$, polimetil metakrilat da $\frac{1}{\zeta}$ en az 200 dür (3).

2.2.2.3. Çapraz Bağlanma

Polimerlerin zincir molekülleri arasında yeni kimyasal bağların oluşmasıdır. Çapraz bağlanma, yüksek sıcaklıkta kararlı boyutta kauçuk hazırlamada faydalı bir reaksiyon ise de malzeme kullanıma sunulduğunda bazı istenmeyen sonuçlar olabilir. Modüller çapraz bağlanma ile artar fakat enerji absorblama kapasitesi maksimumdan geçer ve sonra düşer. Kauçuk polimer sistem sonuçta gevrek olur. Polietilen, istenen ve istenmeyen çapraz bağlanmaya kaba bir örnek verir. Erimiş polimer (150°C) peroksit ile karıştırılabilir ve sertleşme sıcaklığının (205°C) üstüne çıkılsa bile ayrışmaz. Son ürün bir çapraz bağlı polimerdir ve bu yüksek sıcaklıkta elektriksel olarak yalıtımı mükemmel

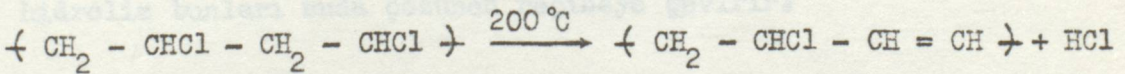
bir üründür. Çapraz bağlanma, gama radyasyonu veya yüksek enerjili elektron demeti ile de oluşturulabilir.

Film şeklindeki aynı polietilen, gün ışığında atmosferik oksijenin daha yavaş etkisine maruz kalır. Burada, polar gruplar veren oksijenin birleşmesi ve zincir bölünmeleri ile eşlik edilen çapraz bağlarda mevcuttur. Sonuç gevrek, kolaylıkla yırtılan, zayıf optik ve elektrik özelliğe sahip filmidir.

Havada 130°C da yaşlandırılmış polibutadien için ölçümler, pek çok bölünme ve sınırlandırılmış çapraz bağların 1 saate kadar oluşumunu göstermiştir. 10 saatten sonra ana reaksiyon çapraz bağlanmadır ve zincir bölünmesi hemen hemen durmuştur (4).

2.2.2.4. Bağ Değişiklikleri

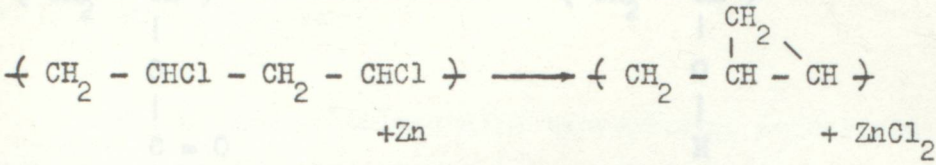
Bölünme ve çapraz bağlanma olmadan polimerin temel zincir yapısında değişimler olabilir. Stabilleştirici maddeler olmadan 200°C nin üzerine ısıtılan poli(vinil klorür) bir kaç dakika sonra bol miktarda HCl çıkarır. Böylece çapraz bağlanma ve bölünme olmadan bu polimere ısının ilk etkisi temel zincir yapısını değiştiren dehidrohalojenasyondur (4).



Poli(vinil klorür)

HCl'in ayrılmasından sonra kalan alil klorür yapısı doymuş maddeden daha fazla serbest radikal etkilerine hassastır. Arkasında aralıksız konjuge çift bağlar bırakarak zippering (fermuarlama) oluşur. Bu kalan yapı metal tuzları ve oksijenle oldukça reaktiftir. Zincir, çift bağların etrafında döndürülemediğinden çapraz bağın yokluğuna rağmen yapı sertleşmiştir. Poli(vinil klorür), çinko tozu içinde ısıtıldığında

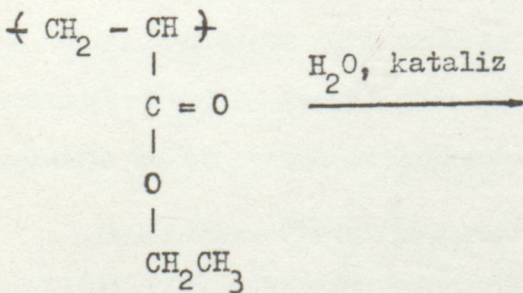
büyük oranda halkalı yapıya dönüşür.



Çoğu bozunma reaksiyonlarında olduğu gibi yapıdaki bu değişmeler bazen faydalı tatbikatlara uygulanır. Örneğin, ZnO ın varlığı ile dehidrohalojenasyonun indüksiyon periyodu UV ışık ile düşürülür. Bir fotoğraf kromoforlar gibi bozunmuş polimerler kullanarak, ışık etkisi ile oluşmuş gizli bir imaj, ısıtma ile tekrar basılabilir. Isıtma sırasında pozlandırılmış alanlar önce karanlıktır. Eğer film hızı oldukça yavaşsa oldukça güzel bir yarı tonlu imaj tekrar elde edilebilir(4).

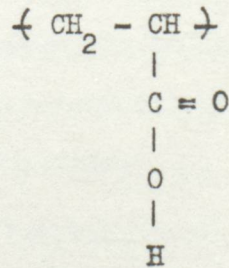
2.2.2.5. Yan Grup Değişiklikleri

Polimerdeki yan grup reaksiyonları zincir sertliğini veya molekül ağırlığını değiştirmeksizin oluşabilir. Çözünabilirlik, uyuşabilirlik, renk, mekanik ve elektriksel özelliklerindeki değişimler birer sonuç olabilir. Poli(etilakrilat) veya poli(vinil asetat) ın ana zincirleri örnek olarak, hidrolizden etkilenmezler. Fakat diğer taraftan hidroliz bunları suda çözünen reçineye çevirir.



Poli (etil akrilat)

Suda çözünmez



Poli (akrilik asit)

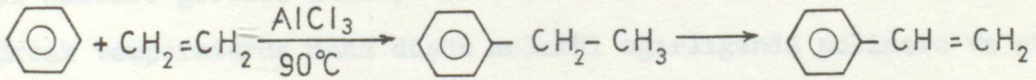
Suda çözünür

2.3. POLİSTİREN

2.3.1. Genel Bilgiler

Polistiren kalıplanabilen termoplastik maddelerin içinde en ucuz olanıdır. İstenilen bir çok özelliğe sahiptir. Temiz, saydam, kolaylıkla renklendirilen ve kolay işlenen bir maddedir. 100°C in üstünde yumuşar, mekanik ve termal özellikleri oldukça iyidir. Hafif kırıl-
gandır.

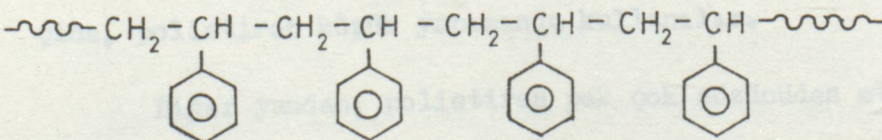
Polistiren'in monomeri olan stiren (feniletilen, vinilbenzen, styrol, cinnamene), benzen ve etilenden elde edilir. Bunun için benzen içinden basınç altında alüminyum klorür katalizörü yanında etilen gazı geçirilir. Meydana gelen etil benzen 600°C da demir veya magnezyum oksit katalizörü üzerinden geçirilerek dehidrojene edilirse, stiren elde edilir (5).



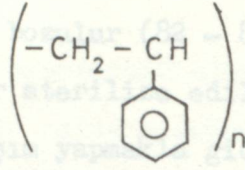
Divinil benzen ve fenil asetilen gibi yan ürünlerden rektifikasyonla temizlenir. Stiren monomerin fiziksel özelliklerine ait değerler EK I de verilmiştir (7).

Stiren, bilinen bütün metotlarla polimerize edilebilir. Eğer optik berraklık aranıyorsa kütle ve süspansiyon, renkli kalıplama tozları veya örtü maddeleri için emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonuna başvurulmaktadır. Metoda göre polimerin ortalama molekül ağırlığı değişmekte bu da birçok özellikleri etkilemektedir.

Polistiren lineer bir polimerdir. Yapısı,



veya



şeklinde dir.

Ticari ürün ataktik ve bu yüzden amorf dur. İzotaktik polistiren de üretilebilir. Ama camsı geçiş sıcaklığı (80°C civarında) ve kristalin erime sıcaklığı (240°C civarında) dışındaki özelliklerde küçük dezavantajlara sahiptir ve ticari olarak uygun değildir.

Çoğu polimerler gibi bir dereceye kadar kimyasal maddelere inerttir. Alkalilere, halojenli asitlere, oksitleyici ve indirgeyici maddelere oldukça dayanıklıdır. Dumanlı nitrik asitle nitrolanabilir. 100°C da derişik H_2SO_4 ile sülfolanır. Böylece suda çözünebilir iyon değıştirici reçine olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda gerek temel zincire gerekse halkaya klor ve brom süstitüe edilebilir. Yine yüksek sıcaklıkta daha düşük moleköl ağırlığında polimere ve stirene kolaylıkla parçalanır, parçalanan ürünün yaklaşık yarısı stirendir. Polistiren ısıtıldığı zaman karakteristik stiren kokusunun duyulması ile tanınır. Renk, saydamlık ve buna benzer optik özellikleri çok iyidir. Kırma indisi çok yüksek olduğundan optik parçalar yapımında kullanılabilmektedir.

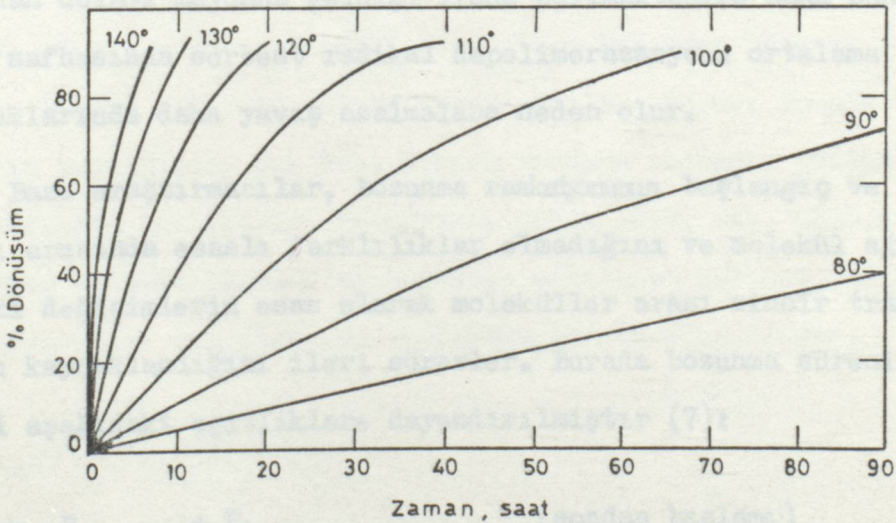
Polistiren kolaylıkla işlenebilir. Kararlılığı ve enjeksiyon kalıplama şartları altındaki akışı bu teknik için onu ideal polimer yapar. Polistiren iyi elektrik yalıtıcısıdır ve mukavemet gerilimi 8000 psi'a ulaşır. Başlıca, kalıplanmış plastik eşya, sinema filmle ri, elektrik yalıtıcısı, sentetik kauçuk için kopolimer, sentetik reçine, polistiren köpük yapımında kullanılır.

Diğer yandan, polistiren pek çok çözücünden etkilenir. Havada dış etkenlere pek dayanıklı değildir. Rengi sararır ve çatlaklar

oluşur. Polistiren malzeme kolay kırılır, yumuşama sıcaklığının üstünde kolaylıkla bozulur (82 - 88°C). Bu duruma göre polistirenden yapılan malzemeler sterilize edilemezler. Bu etkilerin çoğu kopolimerizasyonla ve karışım yapmakla giderilebilir. Örneğin, UV ışık absorblayıcılarının eklenmesi polistirenin ışığa dayanıklılığını arttırır.

Polistirenin istenilen özelliklerinde olumsuz bir değişme yapmaksızın sıcaklık ve darbelere karşı dayanıklılığını arttırmak için başka monomerlerle kopolimeri yapılır. Bu amaçla kullanılan monomerler zincire polar gruplar katacak türde olmalıdır. Polar grupların moleküller arası karşılıklı çekimi polimeri daha dayanıklı yapar. Akrilonitril ($\text{CH} = \text{CHCN}$), fumaronitril (Trans $\text{NCHC} = \text{CHCN}$), 2,5 diklor stiren divinil bileşikleri (divinil benzen, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$, vinil etil benzen), metil metakrilat, butadien kopolimer yapılan monomerlerdendir (5),(3).

Stiren ısıtma ile polimerize olur. Çok az bazı vinil monomerleri bu davranışı gösterebilirler. Şekil 2.3.1.1. muhtelif sıcaklıklarda zamanın fonksiyonu olarak stiren polimerizasyonunun derecesini gösterir (7).



Şekil 2.3.1.1. Zamanın fonksiyonu olarak muhtelif sıcaklıklarda Stirenin polistirene dönüşümü (7).

2.3.2. Polistirenin Bozunması

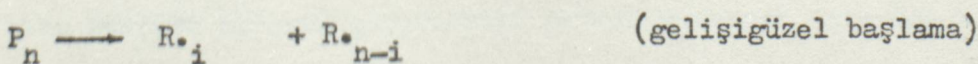
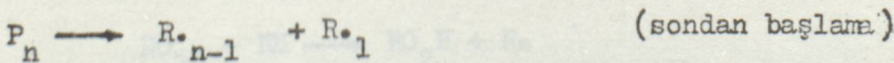
Yüksek ekzotermik oluşum ısısı polistirenin doğal olarak reaktif olmayan bir madde olduğunu gösterir. Stiren plastiklerinin dikkate değer ticari gelişimi kısmen bu kararlılığın bir sonucudur. Bu bölümde polistirenin ayrışmasına neden olan vasıtalar incelenecektir (7).

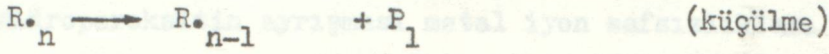
2.3.2.1. Termal Bozunma

330 - 380 °C sıcaklık ve yüksek vakum altında dikkatlice hazırlanmış polistirenin pirolizi, % 43 uçucu madde (başlıca stirenden oluşmuştur) ve % 57 artık madde verir. Uçucu fraksiyon, kütle spektrometresi ile % 41 stiren ve % 2 tolüen olarak bulunmuştur. Artık madde ise dimer, trimer, tetramer ve molekül ağırlıkları buharlaşmanın derecesine bağlı olarak değişen yüksek polimerlerden oluşmaktadır (7).

Değişik molekül ağırlıklarına sahip çeşitli örneklerde ilk % 5-10 luk ağırlık kaybı esnasında benzer şekilde artığın molekül tartısında hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Artığın molekül ağırlığındaki bu hızlı düşüşün sebebinin polistiren zincirlerinde zayıf halkaların varlığından dolayı meydana geldiği ifade edilmektedir. Daha sonraki reaksiyon safhasında serbest radikal depolimerazasyonu ortalama zincir uzunluklarında daha yavaş azalmalara neden olur.

Bazı araştırmacılar, bozunma reaksiyonunun başlangıç ve sonuç safhaları arasında esaslı farklılıklar olmadığını ve molekül ağırlığındaki değişimlerin esas olarak moleküller arası zincir transferlerinden kaynaklandığını ileri sürerler. Burada bozunma sürecinin teorik modeli aşağıdaki eşitliklere dayandırılmıştır (7):





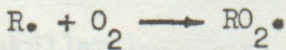
Bu tip model deneysel gözlemleri korumada çok başarılı ise de, zayıf halka tezini savunanlarca ikna edici görülmemiştir.

Bozunmanın, oksijen varlığında gerçekleştirilen polimerizasyon esnasında oluşan zayıf bağlarda zincirlerin bölünmesinden ileri geldiği belirtilmiştir. Polistiren zincirindeki C - C bağlarının kırıldığı dikkate alındığında zayıf bağ teorisi deneysel sonuçlar tarafından desteklenmemektedir.

Deneysel sonuçlarla uyum içinde olan ve polistirenin termal bozunması ile ilgili olan daha makul bir mekanizma da vardır (7).

2.3.2.2. Termal Oksitleyici Bozunma

Polistirenin inert atmosfer altındaki pirolizi genellikle, temel olarak yüksek vakum altındaki oluşumlara benzeyen bozunma örnekleri verir. Burada sıklıkla ikinci parçalanmalar oluşur. Bununla birlikte, havanın varlığında, çok daha yüksek bozunma oranları gözlenmiştir. Polistirenin oksitleyici bozunması, oranı ışık, ısı, oksijen konsantrasyonu ve safsızlıklardan kuvvetle etkilenen serbest radikal zincir reaksiyonudur. Ana ilerleme reaksiyonu iki adımdan oluşur:



Hidroperoksitin ayrışması metal iyon safsızlıkları ile katalizlenir ve bu, zincir reaksiyonunun kendisi ile beraber, polimer oksidasyon proseslerinin otokatalitik niteliğinden sorumludur. Termal olarak oksitlenmiş polistirenin infrared analizi, keton, esterler veya peroksitler ve eter veya hidroksi gruplarının varlığını göstermiştir. Uçucu ürünlerin büyük bir kısmı su, karbondioksit, karbon monoksit, hidrojen, stiren, dimetil benzen ve etil, propil, butil alkol içerir. Artık, yüksek oranda çapraz bağlıdır (7).

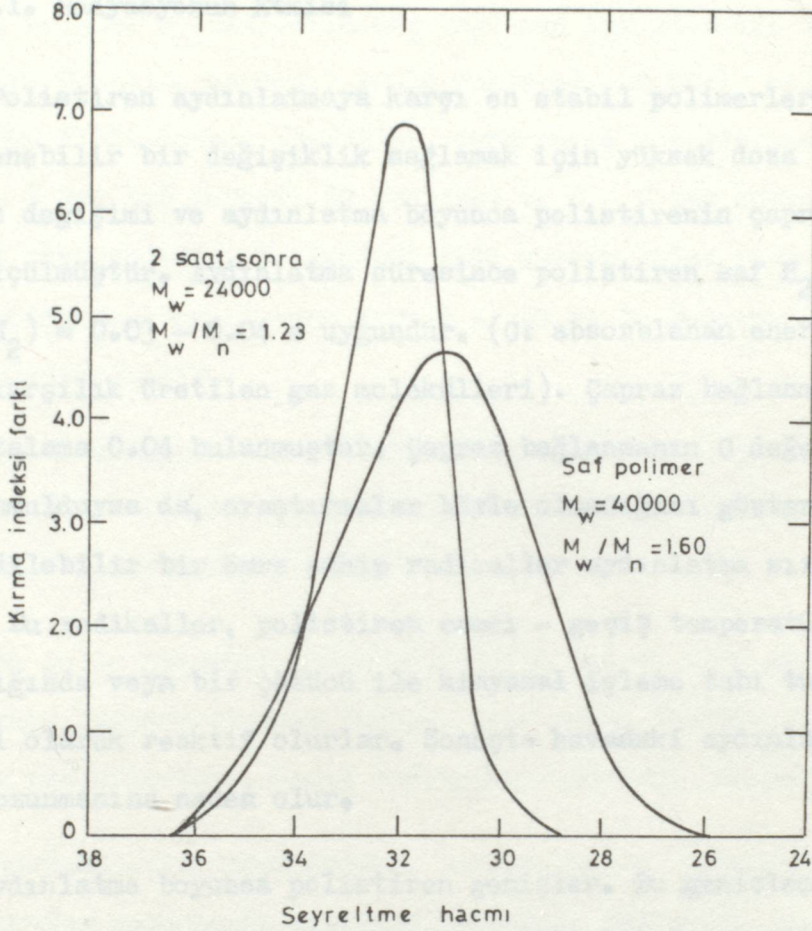
2.3.2.3. Mekaniksel, Kesme ve Ultrasonik Bozunma

Bu tip bozunmalar kimyasal yapıya daha az bağlıdır ve moleküllerin aşırı kuvvetlerle parçalara bölünmesi olarak düşünülebilir. Katı veya lastiksi fazlarda ve çözeltide polistirene yüksek kesme alanları uygulanarak bağ eşitliği yapılabilir. Stiren polimerleri için bu konuda çok az bilgi vardır. Katı polistiren likid azot temperaturünde, titreşen küreli değirmende radikal toplayıcıların varlığında bozunmaya uğratıldığında, kısaltılan zincir uzunluğunun lineer molekülleri elde edilir. Seyreltilmiş çözeltilerde maksimum bozunma, düşük sıcaklıklardaki zayıf çözücülerde elde edilir. Ortalama molekül ağırlığı değişimlerinden başka, polimerin molekül ağırlığı dağılımı ciddi değişikliklere maruz kalır (7).

Bu analizler için jel nüfuz kromatografisi kullanılmış ve ham kromatogramlar bulunmuştur. Aynı cihaz içinde düşük molekül ağırlıklı polistiren ($\bar{M}_w = 40000$) 2 saat tutulduğunda molekül ağırlığı dağılımında önemli ölçüde daralma olur. Burada açıkça görülür ki, yalnızca büyük moleküller bozunur.

Ultrasonik radyasyon ile polistirenin bozunması da rapor edilmiştir. Serbest radikal parçalarını ortaya çıkarmak için 2:2 - difenil-1-

pikrilhidrazil kullanılarak, temel zincir bağı başına bozunma hızı doğrudan polimerizasyon derecesine oranlanmıştır.



Şekil 2.2.4.4.1. Titreşen küreli değirmende darbe ile düşük molekül ağırlıklı polistirenin bozunması (7).

Son zamanlarda çok dar molekül ağırlığı dağılımı ile polistiren bozmak için kullanılmıştır. Dağılımın zamana bağlılığı (jel nüfuz kromatografisi ile), molekül merkezinin yanındaki ayrıcalıklı bağ kırılmasını açıkça göstermiştir.

Polimer bozunmasına ek olarak, çok yüksek kesme şartları uygulanmışsa polistirenin çapraz bağlı hale geldiği rapor edilmiştir. Yüksek basınçlardaki (50000 Atm) plastik deformasyon polistiren bir jel üretir (7).

2.3.2.4. Fotodegradasyon

2.3.2.4.1. Radyasyonun Etkisi

Polistiren aydınlatmaya karşı en stabil polimerlerden biridir ve gözlenebilir bir değişiklik sağlamak için yüksek doza ihtiyaç vardır. Gaz değişimi ve aydınlatma boyunca polistirenin çapraz bağlanma oranı ölçülmüştür. Aydınlatma süresince polistiren saf H_2 çıkarır, ilk ürün $G(H_2) = 0.03 - 0.04$ e uygundur. (G: absorblanan enerjinin her 100 eV una karşılık üretilen gaz molekülleri). Çapraz bağlanma için G değeri ortalama 0.04 bulunmuştur. Çapraz bağlanmanın G değerine bağlı olduğu umulduysa da, araştırmalar böyle olmadığını göstermiştir (7). Kabul edilebilir bir ömre sahip radikaller aydınlatma sırasında üretilirler. Bu radikaller, polistiren camsı - geçiş temperaturu üzerinde ısıtıldığında veya bir çözücü ile kimyasal işleme tabi tutulduğunda kimyasal olarak reaktif olurlar. Sonuçta havadaki aydınlatma polistirenin bozunmasına neden olur,

Aydınlatma boyunca polistiren genişler. Bu genişleme aynı zamanda oluşan termal genişlemeden ayrıdır. Aydınlatılmış polistirenin mekanik özelliklerinin değişmediği oysa darbelere dayanıklı polistirenin özelliklerinde önemli bir değişme olduğu rapor edilmiştir (7).

2.3.2.4.2. Fotodegradasyon İçin Genel Bilgiler

Güneş ışığının görünür ve ultraviole bileşenlerinin yaşlandırma ve aşındırmada önemli bir faktör olduğunun bulunması ile ticari plastiklerin ilk günlerinden beri polimerlerin fotodegradasyonuna sürekli bir ilgi vardır (9). Fotodegradasyona neden olan görünür ve ultraviole ışığın yanında yüksek enerji radyasyonunda önemlidir. Yüksek enerji radyasyonunun geniş kuantumu fotodegradasyondaki düşük enerjili, görünen ve ultraviole ışığın içerdiği kuantumdan daha az seçici bir yolla, mo-

leküllere çarparak parçalara böler. Bu, süpriz bir durum değildir, çünkü sözü edilen ve doymamış yapı tarafından absorblanan bu ikinci kuantum, polimer moleküllerindeki bağların kuvvetlerine denk bir mertebededir. Örneğin, karbonil grubu yaklaşık 100 kCal/mol'e karşılık gelen 2800 Å bölgesinde absorblar, oysa çevre koşullarına da bağlı olarak, C - C tek bağ kuvveti 80 kCal/mol ve C - H bağ kuvveti 80 - 100 kCal/mol civarındadır. Beklendiği gibi yüzeye gelen radyasyonun dalga boyu küçüldükçe, bazundurucu kuvvet artar ve bu kuantum enerjisinin de artmış olmasındandır.

Eşik seviyesinin genellikle 3000 - 4000 Å (90 - 70 kCal/mol) arasında gözlenmesi ve bunun üzerinde de fotodegradasyonun olmaması şaşılabacak bir durum değildir (9).

Bu yolla kimyasal bağlar kırıldığı zaman, önce serbest radikaller oluşur. Radyasyonu emen bağlar, daha sonra kırılan bağlar ve radikallerin reaksiyonları, hepsi malzemenin kimyasal yapısına bağlıdır.

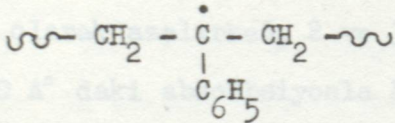
Radikallerin maruz kaldığı bazı durumlar ve bütün bozunma süreci çalışmaların malzemenin fiziksel haline de bağlıdır. Primer radikallerin çözelti veya eriyikte bulundukları duruma ilişkin proses kesinlikle, reaksiyonun katı bir polimer filmde olması durumundan farklıdır. Örneğin, poli (metil metakrilat) eriyik iken monomere bozunurken ince bir film şeklinde, önemli uçucu maddeler çıkarmadan hızlı bir zincir bölünmesine maruz kalır (9).

2.3.2.4.3. Polistiren'in Fotodegradasyonu

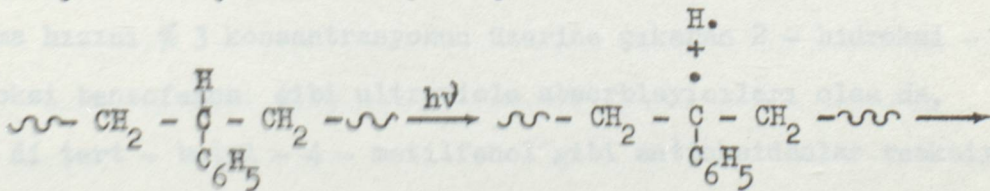
Polistiren, oksijenin olmadığı bir ortamda 3650 Å daki radyasyondan etkilenmez, fakat biraz altındaki dalga boylarında fotolitik ayrışma eşiği vardır ve 2537 Å da radyasyon kuvvetli bir şekilde aktiftir. Üç tür iyi tanımlanmış etki belirlenmiştir: Gaz çıkışı,

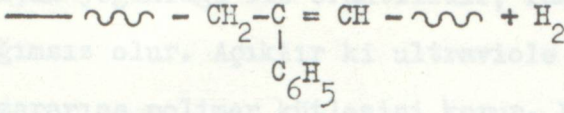
çözünürlüğün azalması ve renk bozunması (9).

Hidrojen yegane uçucu üründür. Hidrojene ait kuantum absorblanan her foton başına 4.3×10^{-2} molekül olarak verilmiştir. Hidrojen üretilmesinde ilk adım C - H bağlarının bölünmesi olmalıdır, keza 2537 Å kuantum önce benzen halkaları vasıtasıyla emilir, daha sonra ayrışma bağlarına transfer edilir. Polistirende üç tip C - H bağı vardır: Benzen halkası içindikiler, zincirdeki sekonder ve tersiyer bağlar (9). Bu üç tip bağın ayrışma enerjileri : Benzen halkası içindikilerin 104 kCal/mol, sekonder zincir bağlarının 76 kCal/mol, tersiyer zincir bağlarının 71 kCal/mol dür. Tersiyer C - H bağları moleküldeki en zayıf bağlardır ve indirgenecektir. 2537 Å kuantumlu enerji (112 kCal/mol) bu bağların hepsini kırmaya yeterlidir (11). Tersiyer bağlar en zayıf olanıdır ve gücü bu çevre koşullarında, benzen halkası yanındaki sonuç radikalince verilen rezonans kararlılığı tarafından daha da azaltılır. Böylece tersiyer C - H bağı bölünmesi baskın olur.

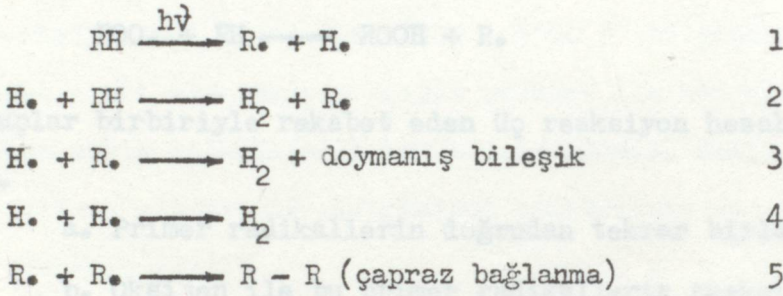


Hidrojen molekülleri hidrojen atomlarının çiftler halinde birleşimi ile veya polimer yapıdan H atomlarının ayrılması ile şekillendirilebilir. Her iki durumda da bir hidrojen molekülünce iki zincir radikali oluşturulur ve bunların çiftler halinde kombinasyonu, oluşacak çapraz bağlar için bir nedendir. Radikal merkeze bitişik C atomundan bir H atomunun ayrılması kuvvetle muhtemeldir ve sonuçta benzen halkasıyla birleşmede bir doymamışlık olacaktır.





Fotolize edilmiş polimerlerdeki konjuge yapıların varlığı spektral kanıtlarla desteklenmiştir (9). Mekanizma aşağıdaki denklemlerde özetlenebilir. Burada RH polimeri göstermektedir.

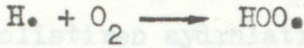
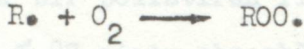


2 ve 4 denklemleri tamamen H atomlarının hareketliliğine bağlıdır. Eğer azot varlığı ile hareketlilik azaltılırsa, polimerden gaz fazına kaçan H atomları engellenebilir ve böylece 4 reaksiyonunun önemi bağıl olarak azalırken, 2 ve 3 reaksiyonları önem kazanır. Gerçekten, 2400 Å daki absorpsiyonla ölçüm yaparak doymamışlığın gelişme hızı gösterilebilir. Bu da azot basıncı ile artmaktadır (9).

H₂ üretim hızının ışık yoğunluğu ile orantılı olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Mekanizma, ayrıca çapraz bağlanmanın H₂ gelişimi ile uyacağını önerir (11).

Oksijen varlığında fotodegradasyon çapraz bağlanmaya ilaveten zincir bölünmesi ile de sonuçlanır. Özellikle, 2537 Å daki yoğun çalışmalarda önemli uçucu ürünler karbondioksit ve sudur. Oksijen absorblanma hızını % 3 konsantrasyonun üzerine çıkaran 2 - hidroksi - 4 - metoksi benzofenon gibi ultraviyole absorblayıcıları olsa da, 2,6 di tert - butyl - 4 - metilfenol gibi antioksidanlar reaksiyonda etkili değildir (7). Oksijen absorblanması hızı yüksek oksijen basın-

cında ışık yoğunluğu ile orantılıdır, fakat düşük basınçta yoğunluktan bağımsız olur. Açıktır ki ultraviole absorblayıcıları yüzey tabakanın zararına polimer kütlesini korur. Başlangıçta oluşan radikaller oksijenle reaksiyona girer. (10).



Sonuçlar birbiriyle rekabet eden üç reaksiyon hesaba katılarak açıklanır.

- Primer radikallerin doğrudan tekrar birleşmesi
- Oksijen ile bu primer radikallerin reaksiyonu
- Hidrojen atomlarının difüzyonu

Radyasyonun dalga boyu fotooksidasyon reaksiyonunun yapısını tayinde önemlidir. Açık havadaki uygulamalarda zararlı dalga boyu 3185 Å° dur. Karboksil bileşikleri gibi bazı diğer kromoforların güneş ışığı ile oluşan bozunmadan sorumlu oldukları açıktır (7).

Polistirenin oksidasyon hızı başlama radyasyonunun dalga boyuna çok duyarlıdır. 2537 Å°, 3650 Å° a göre 40 kere etkindir (10). Polistiren in fotoliz ve fotooksidasyonu radyasyonun dalga boyuna duyarlıdır. Tek renkli ışık kullanmak bu çeşit çalışmada uygun değildir. Özel ilgi alanı, polimere etkilemek için yeterince yüksek enerjili ve kısa fakat hava tarafından kuvvetle absorblanandan daha uzun dalga boylarında, yakın ultraviole alanında uzanır.

3650 Å° ve daha uzun dalga uzunluğundaki radyasyonla, 2537 Å° dalga uzunluğundaki radyasyonun etkilerini kıyaslama olanağı bulunmuştur (10). Grassie ve Weir in kullandıkları Hanovia Chromatolite Lambanın (düşük basınç Hg lambası) dışarı verilen kuantumu 1849 Å°

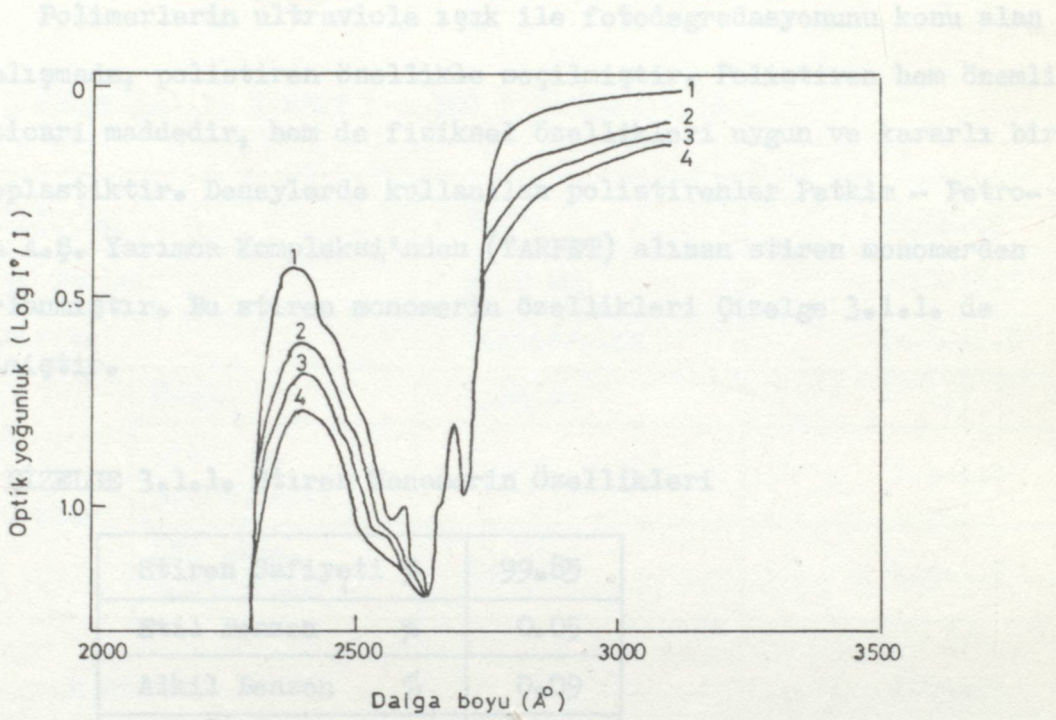
için % 8.4, 2537 Å için % 84 ve geri kalanı daha uzun dalga boylarındadır. Yine bu ikilinin kullandıkları Osram 125 W M.B. (orta basınç Hg lambası) ise 3650 Å da % 15, 3663 Å da % 15 ve % 60 daha uzun dalga boylarında kuantum verir (10).

Tipik bir polistiren filmin, ultraviyole absorpsiyon spektrumunu 2537 Å un % 87 sinin absorblandığını gösterir. Buradan 2537 Å radyasyonun polistiren aydınlatılmasında etkin olduğu anlaşılır. Absorpsiyondaki artış hızı 2300 - 3500 Å bölgesinde hızlıdır. 2400 Å bölgesindeki absorpsiyon benzen halkası ile konjugasyondaki C = C çift bağına sahip bileşiklerin karakteristiğidir. Şekil 2.3.2.4.3. polistiren filmin ultraviyole absorpsiyon spektrumunu ve aydınlatmanın etkisini gösterir (11).

Endüstriyel olarak, polistiren yaşlanmasının en önemli belirtisi sarı renklenmenin artmasıdır. Bu değişmez bir şekilde oksidasyona bağlanabilir, çünkü bütün yaşlandırma sürecinde renklerin gelişimi oksidasyonun diğer kanıtları ile paralel gider, bu kanıtlar prensip olarak yaşlandırılmış malzemedeki oksijen içeren yapıların varlığına dayanan spektroskopik kanıtlardır. Bununla birlikte, Grassie ve Weir vakumda hızlı bir şekilde renklendirmenin olduğunu ve azot ile de olayın hızlandırıldığını göstermeyi başarmışlardır. Ve yine bu araştırmacılar, oksijenlendirilmiş kromoforlardan başka kimyasal yapılara dayanarak sarı rengin izahını başarmışlardır (9).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA, KULLANILAN CİHAZLAR VE NİJCULAR

3.1. Başlangıç Maddeleri



Şekil 2.3.2.4.3. Polistiren filmin (0.0044 mm) Ultraviyole absorpsiyonuna aydınlatmanın etkisi (11).

1. Aydınlatılmadan
2. 60 dakika aydınlatmadan sonra
3. 120 dakika aydınlatmadan sonra
4. 180 dakika aydınlatmadan sonra

3. DENEYSEL ÇALIŞMA, KULLANILAN CİHAZLAR VE BULGULAR

3.1. Başlangıç Maddeleri

Polimerlerin ultraviyole ışık ile fotodegradasyonunu konu alan bu çalışmada, polistiren özellikle seçilmiştir. Polistiren hem önemli bir ticari maddedir, hem de fiziksel özellikleri uygun ve kararlı bir termoplastiktir. Deneylerde kullanılan polistirenler Petkim - Petrokimya A.Ş. Yarımca Kompleksi'nden (YARPET) alınan stiren monomerden hazırlanmıştır. Bu stiren monomerin özellikleri Çizelge 3.1.1. de verilmiştir.

ÇİZELGE 3.1.1. Stiren Monomerin Özellikleri

Stiren Safiyeti %	99.85
Etil Benzen %	0.05
Alkil Benzen %	0.09
TBC , ppm	7
Polimer Miktarı %	0.00

Laboratuvarıda hazırlanan polistirenlerle kıyas maddesi olması açısından yine YARPET üretimi, YARPET K - 500 adlı polistiren de bu kurumdan hazır olarak alınmıştır. YARPET K - 500, stiren monomerinin süspansiyon polimerizasyon prosesi ile hazırlanan bir polistirendir. YARPET K - 500 e ait özellikler çizelge 3.1.2. de verilmiştir.

Deneylerde solvent olarak toluen kullanılmıştır. Kullanılan toluen Merck firmasının mamülü olup tamamen saftır.

Kütle polimerizasyonu ile hazırlanan polistirenler de yine analitik saflıkta Benzoil Peroksit başlatıcı olarak kullanılmıştır. YARPET den alınan polistirenden inhibitörü uzaklaştırmak için kullanılan NaOH ve Na_2SO_4 maddeleride Merck firması ürünü saf maddelerdir.

3.2. Polistiren Hazırlanması

YARPET'den alınan stiren monomerdan inhibitörü uzaklaştırarak için, stiren monomer % 5 lik NaOH çözeltisi ile bir ayırma hunisinde 3 - 5 kez yıkanmıştır. Olagan kırmızı renk son yıkama sırasında kaybolmuş ve berrak, hafif krem rengi stiren, daha biraz Na SO₄ konsantrasyonu ile pH nötrale olana kadar çekilmiştir.

ÇİZELGE 3.1.2. YARPET K - 500 ' ün Özellikleri

ÖZELLİKLER		BİRİM	DEĞERLER
Erime İndisi		9/10 dak	10.2-11.7
Viskozite		Centistokes	12.1-12.8
İzod Darbe Mukavemeti	Hemen	Kgcm/cm	1.7
	-14°C de bekletilmiş	Kgcm/cm	1.1-1.4
	Oda temp. bekletilmiş	Kgcm/cm	1.4-1.7
Vicat yumuşama noktası		°C	100-101
Ağırlıkla Bükülme Temp.		°C	85-86
Gerilme	Kopma direnci	Kg/cm ²	375-398
	Gerilme Modülü _{10⁴}	Kg/cm ²	2.1-2.5
Bükülme	Bükülme direnci	Kg/cm ²	768-828
	Bükülme Modülü _{10⁴}	Kg/cm ²	3.0-3.2
Uçucu Maddeler %		% Ağırlık	0.2-0.3

3.2. Polistiren Hazırlanması

YARPET'den alınan stiren monomerden inhibitörü uzaklaştırmak için, stiren monomer % 5 lik NaOH çözeltisi ile bir ayırma hunisinde 3 - 5 kez yıkanmıştır. Oluşan kırmızı renk son yıkama sırasında kaybolmuş ve berrak, hafif krem rengi stiren, içine biraz Na_2SO_4 konmuş su ile pH nötral olana kadar çalkalanmıştır.

Hazırlanan bu stirenden alınan 45 g lık 6 örnek 60 ml lik cam tüplere konulmuş, üzerlerine sırası ile, 1.0, 0.75, 0.50, 0.25, 0.10, 0.00 g benzoil peroksit katalizörü eklenmiştir. İlk 5 örnek 50°C daki etüvde 6 gün, 6. örnek ise polimerizasyonun tamamlanması için 12 gün bekletilmiştir (12).

Stirenin polimerizasyon hızı, 50°C den daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyonun oluşturulması ile gözle görülebilecek derecede arttırılabilir fakat molekül ağırlığında azalma olur. Bu nedenle denemelerde polimerizasyon sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir. Başlatıcı konsantrasyonunu yarısına ya da daha azına indirmekle, yavaş bir hız ama önemli derecede büyük bir molekül ağırlığı verilen sıcaklıkta elde edilir. Stirenin kütle polimerizasyonunda benzoil peroksit başlatıcı kullanmak gereklidir. Diğer peroksit veya azo-tip katalizörler kullanılabilir. Teknikler esas olarak benzoil peroksit için tanımlanan ile aynı olmakla beraber, tedbir olarak eklenen bazı azo bileşikler düşük sıcaklıklarda serbest radikalleri üretmeye doğru daha fazla aktiftir (12).

Bu bekleme periyodunun sonunda polimerler tüpler kırılarak solid bir tıpa şeklinde ele geçmiştir. Bunlar şeffaf, beyaza yakın krem renkli maddelerdir.

3.3. Polistiren'in Molekül Ağırlığı Tayini

Hazırlanan altı ayrı polistirenden, oldukça katı maddeler olduklarından, matkapla örnekler alınmıştır. YARPET örneği ise 0.3 - 0.5 cm uzunlukta küçük silindirler şeklinde olduğundan doğrudan kullanılmıştır.

Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayininde örnek belirlenen konsantrasyonun sağlanması için belli tartımda alınır. Toluen'de çözülür. Çözelti konsantrasyonu relatif viskozitenin 1.1 - 1.5 arasında olmasını sağlayacak şekilde seçilir (3).

Hazırlanan çözeltiden 25 ml alınarak Ubel - Ohde viskozimetre sine bir pipet yardımıyla konulur. Bu esnada karıştırıcı ve ısıtıcı sistem çalıştırılarak banyo sıcaklığının sabit ve 30°C da tutulması sağlanır. Deneyler esnasında bu şartları, Termomiks denilen kontakt termometreli ve su sirkülasyonu ile karıştırma yapan bir cihaz sağlamıştır. Ubel - Ohde viskozimetresinin geniş çaplı olan borusuna bir lastik armut takılır ve havalandırma borusu parmakla kapatılır. Lastik armut sıkılarak çözelti seviyesinin üst işaret çizgisinin üzerindeki kısma kadar çıkması sağlanır. Parmak çekilerek çözelti serbest düşmeye bırakılır. Sıvı seviyesi üstteki işaret çizgisine geldiğinde zaman ölçülme başlanır ve alttaki işaret çizgisine kadar devam edilir.

Bu işlemden sonra 1 ml toluen eklenerek çözelti konsantrasyonu düşürülür ve aynı şekilde farklı bir zaman bulunur. Bu işlem tekrarlanarak değişik konsantrasyonlara karşılık farklı zamanlar bulunur. Ölçülen bu süreler saf toluen'in akış zamanına bölünerek relatif viskoziteler bulunur.

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_o}$$

Spesifik viskoziteler ise ,

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

formülü ile hesaplanır. Bulunan 6 - 10 kadar η_{sp} değerinin konsantrasyonlara bölünmesi ile η_{sp}/c oranları oluşturulur. Burada c, g/dl cinsindendir. η_{sp}/c ile c arasında grafik çizilir. Doğrulara lineer regresyon uygulanarak, konsantrasyon sıfıra ekstrapole edilir. Elde edilen viskozite değeri intrinsic viskozitedir

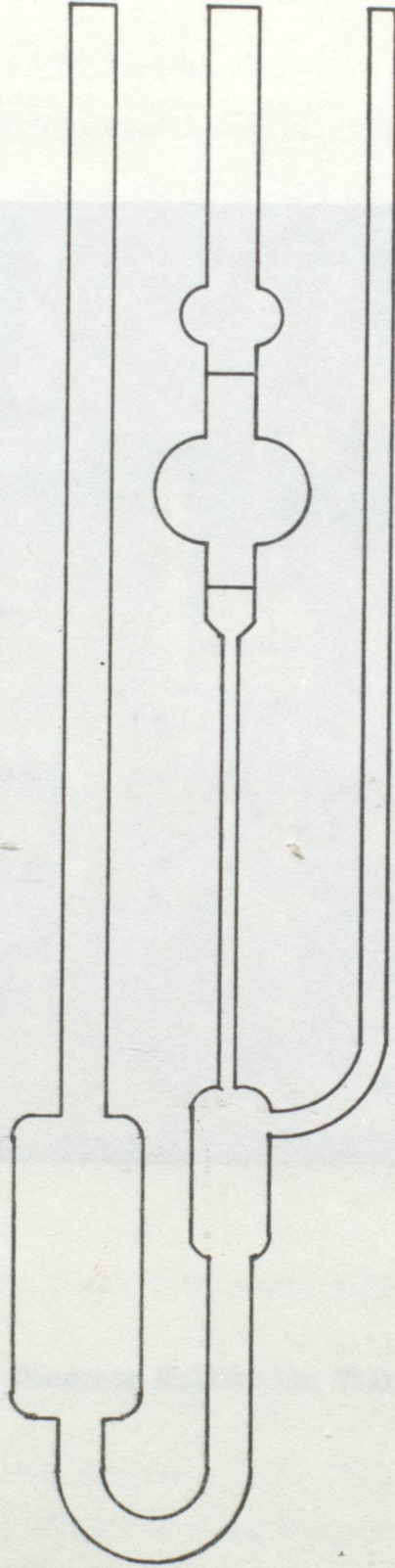
Intrinsic viskozitenin değeri Mark - Houwink denkleminde yerine konularak polimerin molekül ağırlığı hesaplanır. ($[\eta]$)

$$M = \left[\frac{[\eta]}{K} \right]^{1/a}$$

- Hazırlanan polistirenlerin ve YARPET örneğinin molekül ağırlıkları çizelge 3.3.1. de toplu olarak verilmiştir.
- Deneyde kullanılan Ubel - Ohde viskozimetresi şekil 3.3.1. de çizilmiştir.
- Denemede kullanılan sistem Resim 3.3.1. de gösterilmiştir.
- Hesaplamalarda kullanılan K ve a sabitleri EK II'de verilmiştir.

ÇİZELGE 3.3.1. Polistirenlerin Molekül Ağırlıkları

POLİSTİREN CİNSİ	MOLEKÜL AĞIRLIKLARI
YARPET K - 500	158379.04
ÖRNEK 1	62131.698
ÖRNEK 2	75793.116
ÖRNEK 3	169263.70
ÖRNEK 4	228965.05
ÖRNEK 5	484043.90
ÖRNEK 6	1440604.30



ŞEKİL 3.3.1. UREL - OHDE Viskozimetresi

3.4. Polistiren Filmlerin Hazırlanması ve Ayırtılması

Polistirenin Ultraviyole ışık ile fotodegradasyonunu incelemek için mevcut polimerlerden filmler üretilmiştir. Aynı film kalınlıkları-
nı elde edilmek için 1.5 g. tartılan örnekler 25 ml. toluen, 25 ml. etanol,
gazları 9.

solventin

çıkartılması

edilmiştir.

Gage (30)

kullanılır.

21

3.0 cm. gaz

ruştur.

tir. Film

Deneyler

bir taraf

edilmiştir.

terir. Bu

neat etil

ipilmiştir.

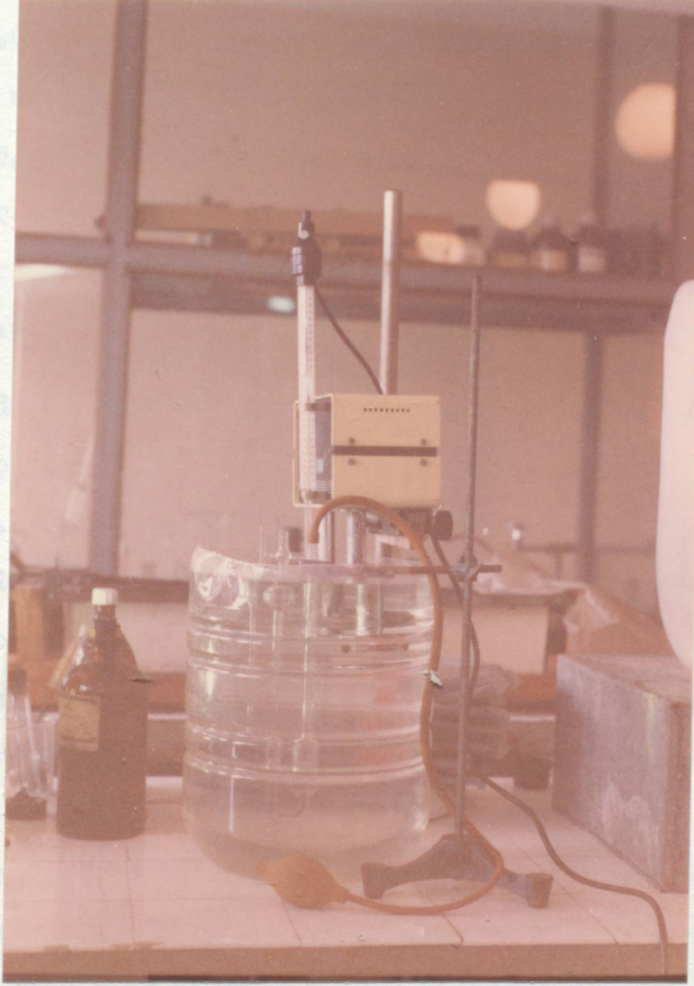
tir (17).

kontrollere

tonda kısıtlanmıştır.

olarak alınmıştır.

Ubel



RESİM 3.3.1. Denemede Kullanılan Viskozimetre Düzenegi

Ultraviyole

Give Bahar

nifi bu alanda

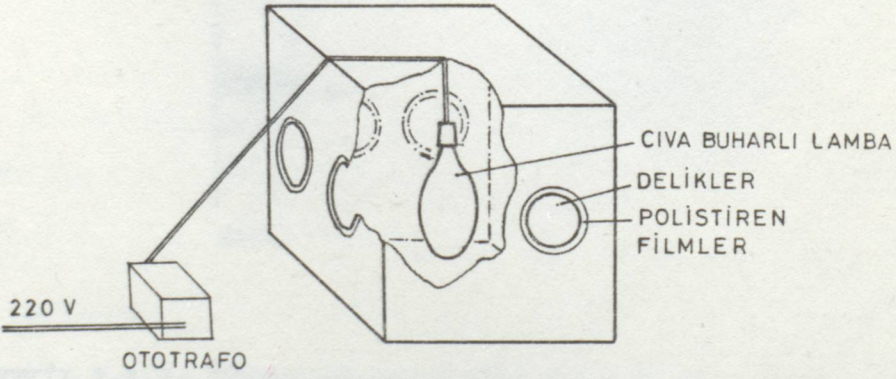
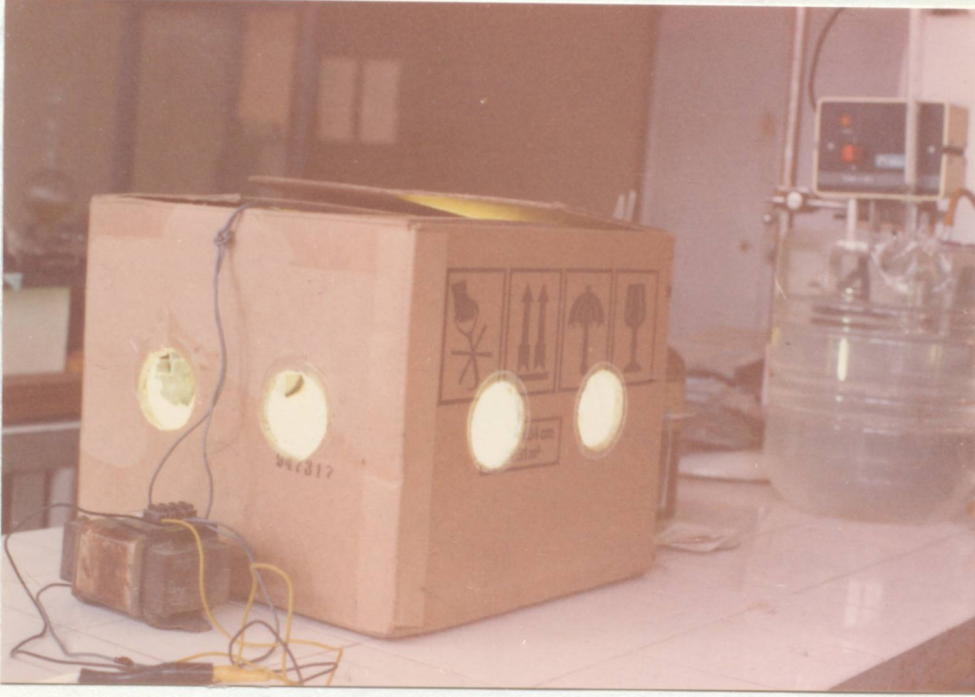
bulunmaktadır.

3.4. Polistiren Filimlerin Hazırlanması ve Aydınlatılmaları

Polistirenin Ultravirole ışık ile fotodegradasyonunu incelemek için mevcut polimerlerden filmler dökülmüştür. Aynı film kalınlıklarını elde edebilmek için 1.5 g tartılan örnekler 20 ml toluende çözülmüş, çapları 9.0 cm olan petri kaplarına dökülmüştür. Oda sıcaklığında solventin uçması için bırakılmıştır. 3 günde kuruyan filmler kaplardan çıkarılmış, kalınlıkları $190 \pm 10 \mu$ arasında değişen filmler elde edilmiştir. Film kalınlıkları Neo - Derm, Mitutoyo, Coating Thickness Gages (Series 179) ile ölçülmüştür. Kontrol için Mitutoyo - Pasimetre kullanılmıştır. Şeffaf, düzgün yüzeyli filmler elde edilmiştir.

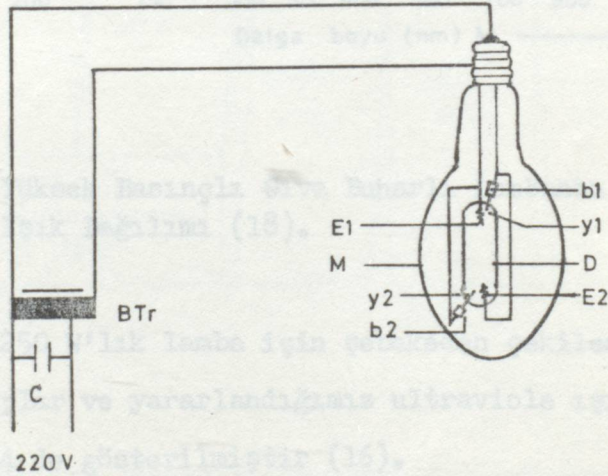
Elde edilen filmler, üzerine filmlerin monte edilebilmesi için 8.0 cm çapında delikler açılmış olan bir kutudaki deliklere tutturulmuştur. Kutunun ortasına ultravirole ışık sağlayan lamba sarıktırılmıştır. Filmler ile lamba arası uzaklık 15.0 cm olarak belirlenmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmışsa da, kutunun içerisine konulan bir termometre ile kutu içi sıcaklığının 45°C ' a yükseldiği tespit edilmiştir. Şekil 3.4.1. denemede kullanılan aydınlatma düzenini gösterir. Bu şekilde hazırlanan düzenekte filmler 6, 12, 18, 24, 36 ve 72 saat süre ile aydınlatılmışlardır. Ultravirole kabinde 75 saatlik ışınlamanın, dışarıdaki 1 senelik ışınlamaya denk olduğu kaydedilmiştir (17). Amaçlanan sürenin bitiminde alınan filmler, belirlenen konsantrasyonu verecek ağırlığı sağlamaları için, hesaplanan kare boyunda kesilmişlerdir. Burada stirenin yoğunluğu $d=0.906 \text{ g/cm}^3$ (20°C) olarak alınmıştır. Kare şeklindeki bu filmler toluende çözülerek, Ubel - Ohde Viskozimetresi ile molekül ağırlıkları tayin edilmiştir.

Ultravirole ışık kaynağı olarak Philips 250 Watt Yüksek Basıncılı Civa Buharlı Lamba kullanılmıştır. Değişik tip lambaların kullanılabilirdiği bu alanda sağlayabildiğimiz lamba, kaynak 14'e dayanılarak kullanılmıştır.



ŞEKİL 3.4.1. Denemede Kullanılan Aydınlatma Düzenneği.

Yüksek basınçlı civa buharlı lambalarda deşarj tüpü çeperinin temperaturü 800°C'a yükseldiğinden ve basınç da 20 atmosfere ulaştığından deşarj hücresinin bu zorlamalara dayanacak nitelikte olması gerekir (15). Bu nedenle deşarj hücresi kuvarz'dır. Parlamayı alçak bir gerilimle sağlamak üzere, deşarj tüpünde ana elektrotlardan birinin veya ikisinin yakınlarına yardımcı elektrot yerleştirilir. Tüpün içinde buhar basıncını sağlayacak miktarda civa habbecikleri ve ilk parlamayı kolaylaştıracak Ne + Ar karışımı bulunur. Tüp, korunmak amacıyla elipsoid bir muhafazanın içine konur. Tüpün içi normal çalışmada basıncı 1 atm'e yükselecek şekilde azotla doldurulur. Muhafaza saydam veya opal (ışık yayıcı) olarak yapılır. Böyle bir lambanın yapısı ve beslenmesi şekil 3.4.2. de verilmiştir (15).

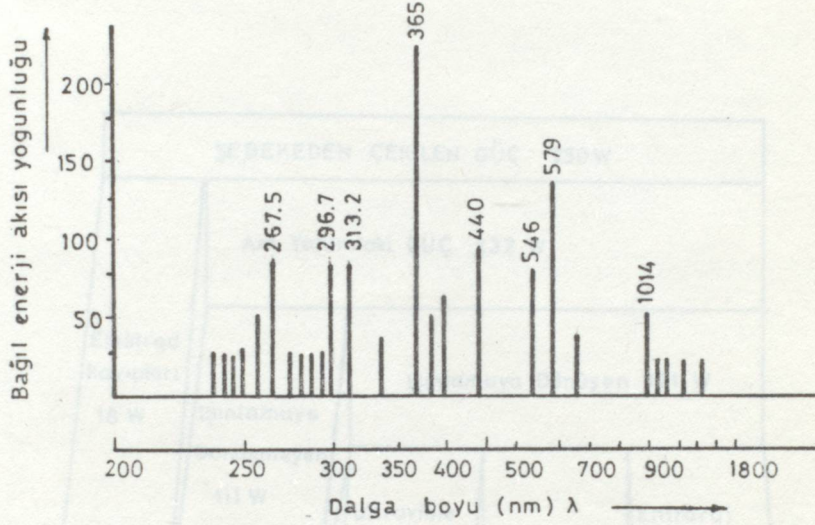


ŞEKİL 3.4.2. Yüksek basınçlı civa buharlı bir lambanın yapısı ve beslenme şeması (15).

D:deşarj tüpü, M:muhafaza, E₁,E₂:ana, y₁,y₂:yardımcı elektrotlar, b₁,b₂: yardımcı deşarj balastı görevini yapan dirençler, BTr: ototransformatör, C:Kondansatör

Lamba, rejim halinde iken yayımlanan ışığın spektrumu belirgin çizgilerden başka, alçak şiddette sürekli bir ışınlamayda içerir.

Şekil 3.4.3. de yüksek basınçlı civa buharlı bir lambanın spektral ışık dağılımı görülmektedir (18).



ŞEKİL 3.4.3. Yüksek Basınçlı Civa Buharlı Lambanın Spektral Işık Dağılımı (18).

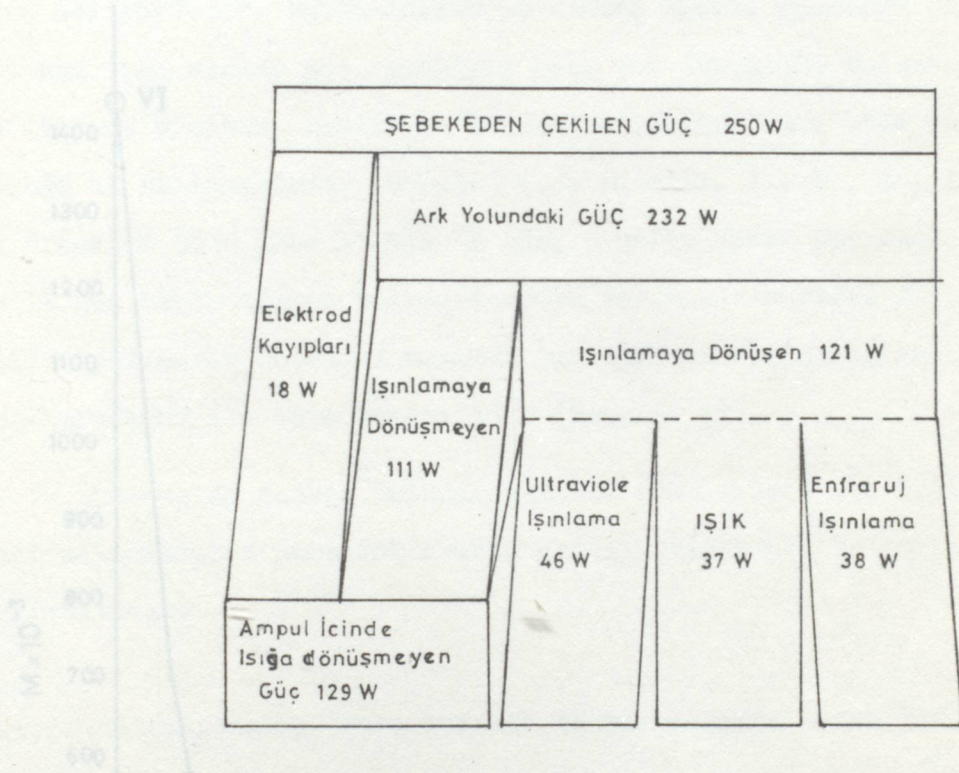
Kullanılan 250 W'lık lamba için şebekeden çekilen gücün ışıığa dönüşümündeki kayıplar ve yararlandığımız ultraviyole ışınlamanın gücü de Şekil 3.4.4 de gösterilmiştir (16).

Lambanın spektral ışık dağılımından en şiddetli ışınlamanın 365 nm civarında olduğu görülmektedir. Bu dalga boyu yakın ultraviyole alanında yer alır ve kullandığımız lambanın amacımıza uygun olduğunu gösterir.

3.5. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmeleri

Yukarıdaki kısımlarda anlatıldığı gibi hazırlanan ve aydınlatılan polietilen filmlerin hesaplanan molekül ağırlıkları EK III. de bilgisayar çıktıları halinde verilmiştir. Elde edilen bu verilerden yararlanılarak çeşitli değişimler incelenmiştir.

3.5.1. Molekül Ağırlığının Bağlatıcı Konsantrasyonu İle Değişimi



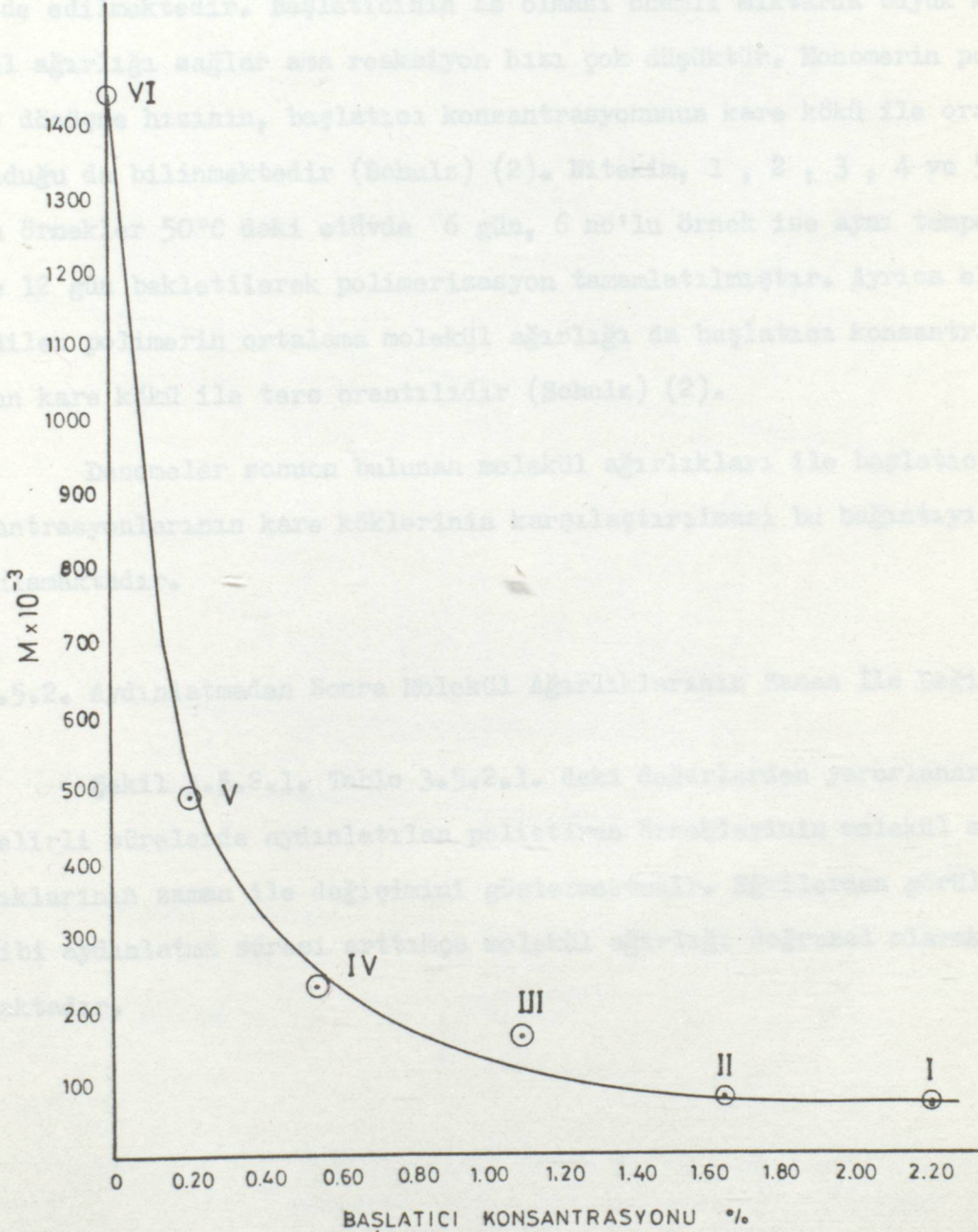
ŞEKİL 3.4.4. Yüksek Basıncılı Civa Buharlı Lambalarda Şebekeden Çekilen Gücün Işığa Dönüşümündeki Kayıplar (16). (250 W'lık Lamba İçin)

ŞEKİL 3.5.1.1. Molekül Ağırlığının Bağlatıcı Konsantrasyonu İle Değişimi

3.5. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmeleri

Yukarıdaki kısımlarda anlatıldığı gibi hazırlanan ve aydınlatılan polistiren filmlerin hesaplanan molekül ağırlıkları EK III. de bilgisayar çıktıları halinde verilmiştir. Elde edilen bu verilerden yararlanılarak çeşitli değişimler incelenmiştir.

3.5.1. Molekül Ağırlığının Başlatıcı Konsantrasyonu İle Değişimi



ŞEKİL 3.5.1.1. Molekül Ağırlığının Başlatıcı Konsantrasyonu İle Değişimi

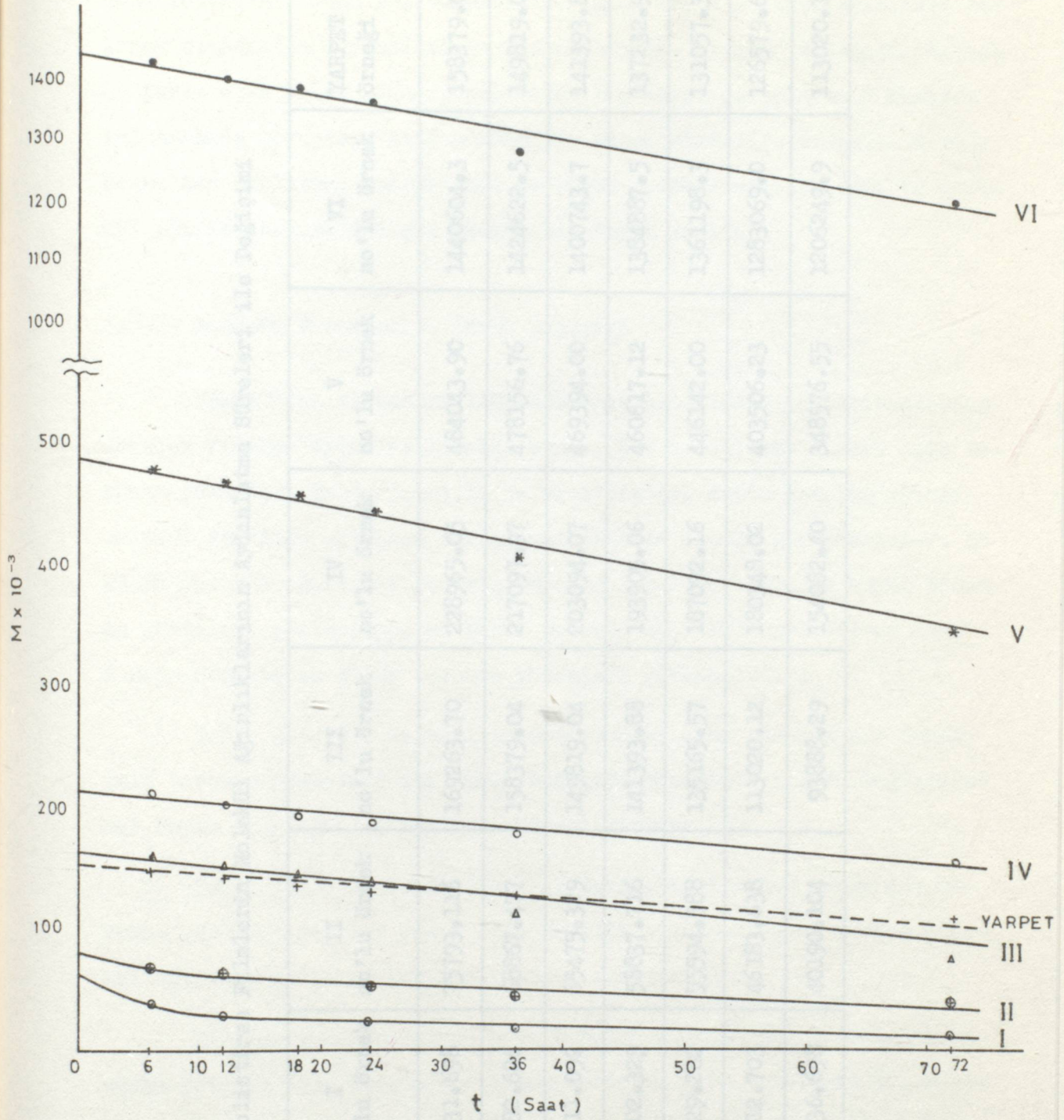
Şekil 3.5.1.1. de % 2.22 , 1.66 , 1.11 , 0.55 , 0.22 , 0.00 başlatıcı miktarları ile hazırlanan polistiren örneklerinin molekül ağırlıklarının başlatıcı konsantrasyonu ile değişimi gösterilmiştir. Eğriden molekül ağırlığının başlatıcı konsantrasyonuna bağlılığının ters orantılı olduğu görülmektedir. Başlatıcı yüzdesi arttıkça molekül ağırlığı düşmekte, başlatıcı yokluğunda çok büyük bir molekül ağırlığı elde edilmektedir. Başlatıcının az olması önemli miktarda büyük molekül ağırlığı sağlar ama reaksiyon hızı çok düşüktür. Monomerin polimere dönüşme hızının, başlatıcı konsantrasyonunun kare kökü ile orantılı olduğu da bilinmektedir (Schulz) (2). Nitekim, 1 , 2 , 3 , 4 ve 5 no'lu örnekler 50°C daki etüvde 6 gün, 6 no'lu örnek ise aynı sıcaklıkta 12 gün bekletilerek polimerizasyon tamamlanmıştır. Ayrıca elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığı da başlatıcı konsantrasyonunun kare kökü ile ters orantılıdır (Schulz) (2).

Denemeler sonucu bulunan molekül ağırlıkları ile başlatıcı konsantrasyonlarının kare köklerinin karşılaştırılması bu bağıntıyı doğrulamaktadır.

3.5.2. Aydınlatmadan Sonra Molekül Ağırlıklarının Zaman İle Değişimi

Şekil 3.5.2.1. Tablo 3.5.2.1. deki değerlerden yararlanarak, belirli sürelerde aydınlatılan polistiren örneklerinin molekül ağırlıklarının zaman ile değişimini göstermektedir. Eğrilerden görüldüğü gibi aydınlatma süresi arttıkça molekül ağırlığı doğrusal olarak azalmaktadır.

ŞEKİL 3.5.2.1. Aydınlatmadan Sonra Polistiren Örneklerinin Molekül Ağırlıklarının Zaman İle Değişimi



ŞEKİL 3.5.2.1. Aydınlatmadan Sonra Polistiren Örneklerinin Molekül ağırlıklarının Zaman İle Değişimi

Tablo 3.5.2.1.1. Polistiren Filmlerin Molekül Ağırlıklarının Aydınlatma Süreleri ile Değişimi

Aydınlatma Süreleri (saat)	I no'lu örnek	II no'lu örnek	III no'lu örnek	IV no'lu örnek	V no'lu örnek	VI no'lu örnek	YARPET örneği
0	62131.698	75793.116	169263.70	228965.05	484043.90	1440604.3	158379.04
6	37282.626	68867.477	158379.04	217097.97	478156.76	1424622.5	149819.04
12	27611.092	65475.329	149819.04	203094.07	469394.00	1400743.7	141393.88
18	25002.329	58837.716	141393.88	193905.06	460617.12	1384887.5	137232.93
24	21229.282	55594.588	135165.57	187092.16	446142.00	1361198.3	131057.35
36	18812.703	46183.638	113020.12	180348.02	403506.23	1283069.0	126579.61
72	14236.698	40190.104	93888.29	154082.40	348576.55	1206249.9	113020.12

Yalnızca 1 no lu örnekteki azalmanın ilk 6 saat aydınlatma sonunda daha belirgin olduğu gözlenmektedir. Bunun küçük molekül ağırlıklı bir örnek olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Ayrıca Başlatıcı yüzdesi en fazla olan örnek olması, polimerde başlatıcı parçalarının fazlaca bulunmasında bozunmayı hızlandıran bir etken olabilir. Örneğin 6 nolu örnek hem başlatıcı içermez hem de büyük molekül ağırlıklıdır ve molekül ağırlıklarındaki düşüş düzgün bir doğru verir.

3.5.3. Bozunma Yüzdeleri - Zaman Değişimi

YARPET'den alınan ve laboratuvarında hazırlanan polistirenlerden dökülen filmler aydınlatıldıktan sonra, her aydınlatma süresi için bozunma yüzdeleri Tablo 3.5.3.1. de verilmiştir. Tablo incelendiğinde molekül ağırlığı arttıkça bozunmanın daha az olduğu görülmektedir. En küçük molekül ağırlıklı polistiren olan 1 nolu örnekte en büyük bozunma yüzdeleri gözlenirken en büyük molekül ağırlıklı polistiren olan 6 nolu örnekte en düşük bozunma yüzdeleri gözlenmiştir.

Tablo 3.5.3.1. de verilen değerlerden aynı zamanda her örnek için bozunma yüzdeleri ile zaman değişimi gözlenebilir. Bu değişimler her örnek için eğriler halinde gösterilmiştir.

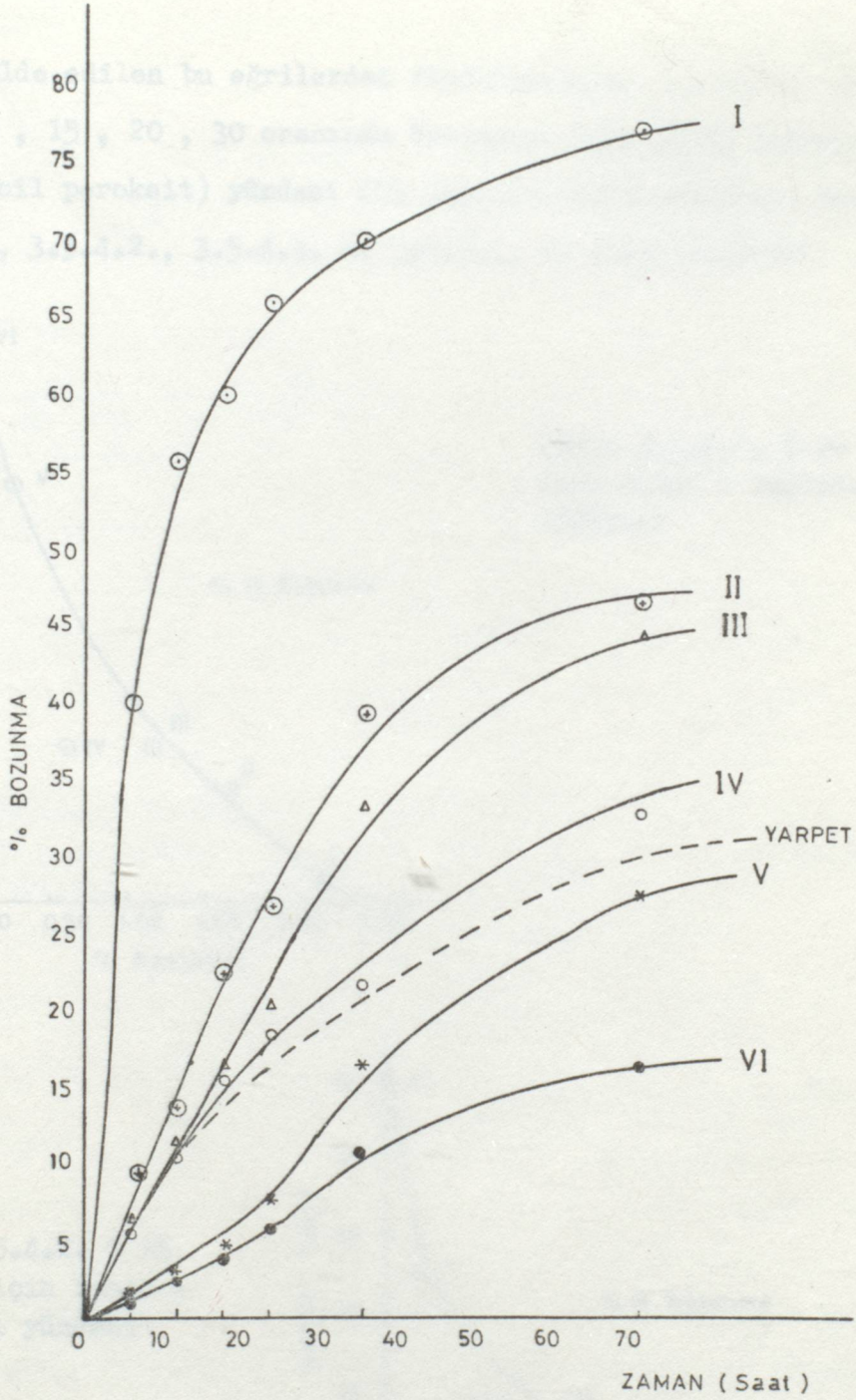
Şekil 3.5.3.1. bu eğrileri gösterir. Eğrilerden zaman ile bozunma yüzdelerinin her örnek için arttığı görülmektedir. Ayrıca molekül ağırlığı arttıkça bozunma yüzdesi azalmaktadır.

Eğriler incelendiğinde 5 ve 6 noların dışındaki örneklerde bozunma yüzdesi daha düzgün bir artış verirken 5 ve 6 nolar 36. saate kadar, kendi son bozunma yüzdelere göre düzgün ve hızlı bir artış vardır. Ondan sonra eğrilerin şekli diğer örneklerle benzemektedir. Molekül ağırlığı dağılımı yapılsaydı bu farklılığın nedeni görülebilirdi.

Tablo 3.5.3.1. Polistiren Filmlerin Aydınlatma Sürelerinden Sonra Bozunma Yüzdeleri

Örnek	6 saat sonunda % bozunma	12 saat sonunda % bozunma	18 saat sonunda % bozunma	24 saat sonunda % bozunma	36 saat sonunda % bozunma	72 saat sonunda % bozunma
1	39.99	55.56	59.76	65.83	69.72	77.09
2	9.14	13.61	22.37	26.65	39.07	46.97
3	6.43	11.49	16.46	20.14	33.23	44.53
4	5.80	11.29	15.31	18.29	21.23	32.70
5	1.22	3.03	4.84	7.83	16.64	27.99
6	1.11	2.77	3.87	5.51	10.94	16.27
YARPET	5.40	10.72	13.35	17.25	20.08	28.64

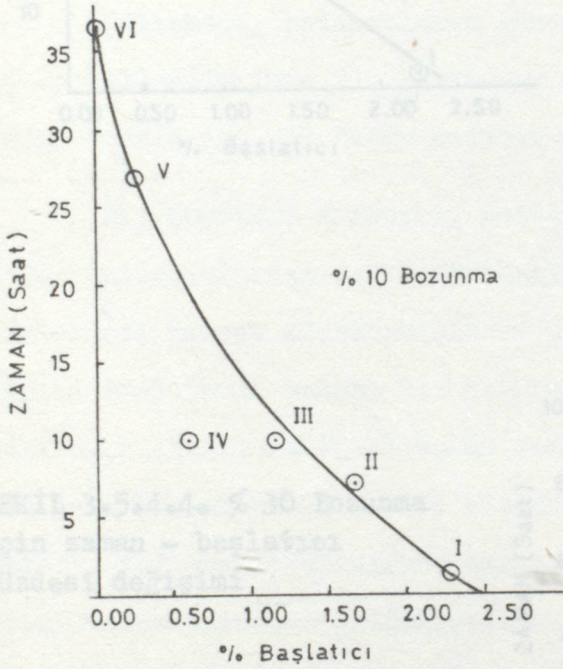
3.5.4. Değişik Boyutlu Örnekler İçin Zaman İçin Değişim



ŞEKİL 3.5.3.1. Polistiren Örnekleri İçin % Bozunma - Zaman Değişimi

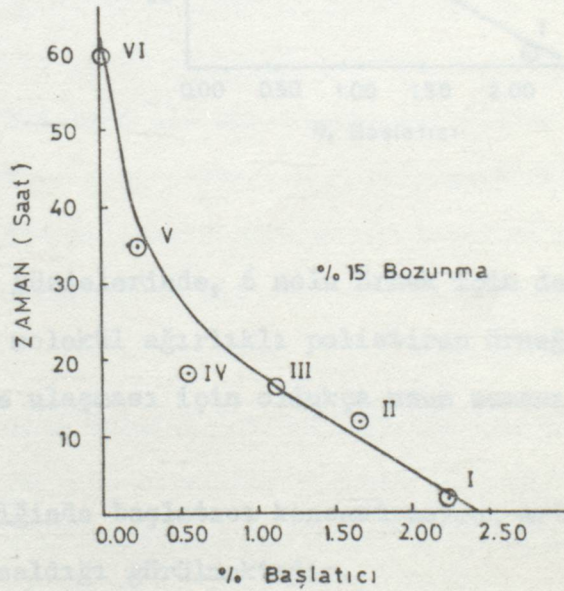
3.5.4. Değişik Bozunma Yüzdeleri İçin Zaman ile Başlatıcı Yüzdesi Değişimleri

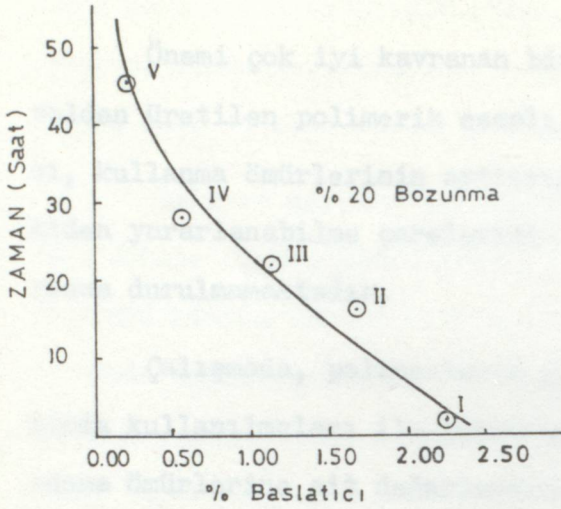
Elde edilen bu eğrilerden faydalanılarak polistiren örneklerinin % 10 , 15 , 20 , 30 oranında bozunması için geçen sürenin başlatıcı (Benzoil peroksit) yüzdesi ile değişimi incelenmiştir. Bunlar Şekil 3.5.4.1., 3.5.4.2., 3.5.4.3. ve 3.5.4.4. de gösterilmiştir.



ŞEKİL 3.5.4.1. % 10 Bozunma için zaman - başlatıcı yüzdesi değişimi

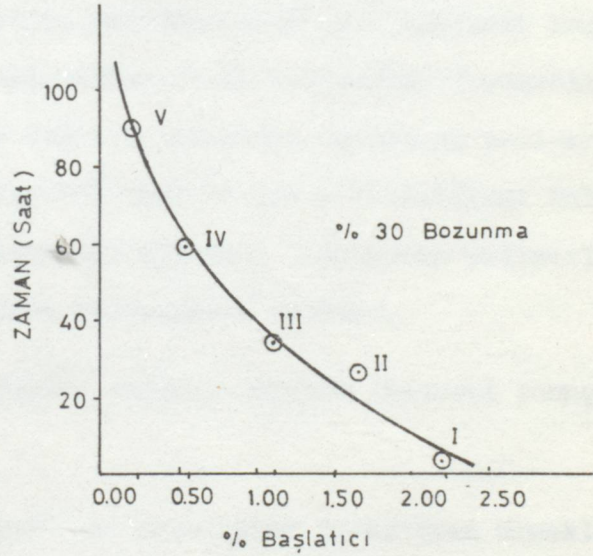
ŞEKİL 3.5.4.2. % 15 Bozunma için zaman - başlatıcı yüzdesi değişimi





ŞEKİL 3.5.4.3. % 20 Bozunma için zaman - başlatıcı yüzdesi değişimi

ŞEKİL 3.5.4.4. % 30 Bozunma için zaman - başlatıcı yüzdesi değişimi



% 20 ve % 30 Bozunma yüzdelерinde, 6 nolu örnek için değеr elde edilememiştir. Bu en büyük molekül ağırlıklı polistiren örneğinin, bahsedilen bozunma yüzdelерine ulaşması için oldukça uzun zamana gerek vardır.

Değişimler incelendiğinde başlatıcı konsantrasyonu arttıkça bozunma için geçen sürenin azaldığı görülmektedir.

4. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

Önemi çok iyi kavranan bir madde olmasına rağmen, ülkemizde petrolden üretilen polimerik esaslı ürünlerin özelliklerinin geliştirilmesi, kullanma ömürlerinin arttırılması ve kullanılmış polimerlerden yeniden yararlanabilme çarelerinin araştırılması konuları üzerinde yeterince durulmamaktadır.

Çalışmada, polimerlerin güneş ışığına maruz kaldıkları bir ortamda kullanılmaları ile bozunmaya uğramaları incelenerek bunların kullanma ömürlerine ait değerlendirme yapma olanağı bulunmuştur.

Dış şartlara dayanıklı maddeler olan polimerler, paketlenme ve diğer kullanışlardan sonra atıldıklarında boyutları oldukça büyük çevre kirlenmesi sorunu oluşturmuşlardır. Her seferinde yeni hammadde kaynaklarını zorluyarak sadece bir kere kullanılacak polimerler üretmenin yanı sıra, kullanılmış fakat henüz fazlaca bozunmaya uğramamış polimerlerden yararlanmak hem ekonomik olacaktır hem de çevre kirliliğini önleyecektir. Kullanılış sırasında bozunmaya uğraması istenmeyen polimerlerin artık madde durumuna geldiklerinde bozunmaları istenir.

Yürütülen deneysel çalışmalar sonunda varılan bilimsel sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

Değişik başlatıcı yüzdeleri ile hazırlanan polistiren örneklerin molekül ağırlıkları, başlatıcı konsantrasyonu azaldıkça artmaktadır. Nitekim Schulz, bu bağıntının polimerin ortalama molekül ağırlığının başlatıcı konsantrasyonunun kare kökü ile ters orantılı olduğunu belirtmiştir (2).

Deneyler sonucu bulunan molekül ağırlıkları ile başlatıcı konsantrasyonlarının kare köklerinin karşılaştırılması bu bağıntıyı doğrulamıştır. Molekül ağırlıkları arttıkça başlatıcı konsantrasyonlarının kare köklerinin tersi de artmaktadır.

Monomerin polimere dönüşme hızı başlatıcı konsantrasyonunun kare kökü ile orantılıdır (Schulz) (2). Bu bağıntıyı destekleyen gözlemler, denemeler sırasında başlatıcı konsantrasyonu yüksek olan örneklerin daha kısa sürede polimerleşmesidir.

Belirli süreler bir yüksek basınç civa lambasından yayımlanan ultraviole ışıkla aydınlatılan polistiren filmlerin molekül ağırlıkları, aydınlatma süresi arttıkça azalmaktadır. Şekil 3.5.2.1. de doğrular halinde değişim gösterilmiştir. Zaman ile molekül ağırlığındaki düşüşler, küçük molekül ağırlıklı örneklerde ilk saatlerde daha belirgin iken büyük molekül ağırlıklı örneklerde düzgün bir doğru vermiştir. En küçük molekül ağırlıklı 1 nolu örnek Tablo 3.5.2.1. den görüleceği gibi ilk 6 saatte 62131.698 den 37282.626 değerine düşerken, molekül ağırlığında % 39.99 kadar bir azalma olmuştur. En büyük molekül ağırlıklı örnek olan 6 nolu örnek ise ilk 6 saatte 1440604.3 den 1424622.5 değerine düşmüş ve molekül ağırlığı % 1.11 kadar azalmıştır. En uzun aydınlatma süresi olan 72 saat sonunda 1 nolu örneğin molekül ağırlığı 62131.698 den 14236.698 değerine, 6 nolu örneğin molekül ağırlığı ise, 1440604.3 den 1206249.9 değerine düşmüştür. Bunlar için molekül ağırlığındaki azalma 1 nolu örnek için % 77.09, 6 nolu örnek için % 16.27 dir. Bu değerlerden düşük molekül ağırlıklı örneklerin ultraviole ışığa karşı daha az dayanıklı oldukları sonucu çıkarılabilir. Orta molekül ağırlıklarındaki örnekler olan 2 , 3 , 4 , 5 ve YARPET örneklerinde ilk 6 saat sonunda molekül ağırlıkları 68867.477, 158379.04, 217097.97, 478156.76, 149819.04 değerlerine düşerken, molekül ağırlıklarındaki azalma % 9.34, 6.43, 5.8, 1.22, 5.40 değerlerinde olmuştur. Azalma yüzdeleri 1 nolu örnekteki gibi büyük değildir. 72 saat sonunda ise aynı örneklerin molekül ağırlıkları yine Tablo 3.5.2.1. den görüldüğü gibi sırası ile 40190.104, 93888.286, 154082.40, 348576.55, 113020.12 değerlerine düşmüş ve molekül ağırlığı azalmaları ise % 46.97, 44.53, 32.70, 27.99, 28.64 gibi orta değerlerde olmuştur.

Molekül ağırlığı düşüşlerinden her bir örnek için hesaplanan bozunma yüzdeleri, molekül ağırlığı arttıkça bozunmanın daha az olduğunu göstermektedir. Tablo 3.5.3.1. den görüldüğü gibi en küçük molekül ağırlıklı örnek olan 1 no için en büyük bozunma yüzdeleri, en büyük molekül ağırlıklı örnek olan 6 no için en küçük bozunma yüzdeleri görülmüştür. Bu sonuç, molekül ağırlığı ile polistirenin kararlılığının arttığını gösterir.

Şekil 3.5.3.1. den görüldüğü gibi bozunma yüzdelerinin zaman ile arttığı da gözlenmiştir. Bu artış küçük molekül ağırlıklı örnek olan 1 no da en fazla, diğerlerinde daha azdır. 6, 12, 18, 24, 36, 72 saatlik aydınlatma süreleri için tüm örneklerin bozunma yüzdeleri hesaplanmış ve Tablo 3.5.3.1. de verilmiştir. Ultraviole ışık ile 75 saatlik bir aydınlatmanın bir yıl güneş ışığına maruz kalmakla eş değeri olduğu bilindiğinden (17), bu denemeler sırasında kullanılan 72 saatlik aydınlatma sonucu elde edilen değerler, yaklaşık bir yıl sonunda polistirenlerdeki bozunma miktarlarını bize gösterir. Bu durumda, en küçük molekül ağırlıklı polistiren örneği olan 1 no lu örnek, 72 saat sonunda 62131.698 molekül ağırlığından 14236.698 değerine düşerken % 77.09 oranında bozunmaya uğramış, 6 no lu en büyük molekül ağırlıklı örnek aynı sürede 1440604.3 den 1206249.9 değerine düşerek % 16.27 oranında bozunmaya uğramıştır. Ara molekül ağırlıklarında ise bozunma yüzdeleri % 46.27, 44.53, 32.70, 27.99 gibi değerler alarak bozunmanın en çok yarı yarıya ulaştığını göstermiştir. Bu değerler güneş ışığına maruz kalan polistirenlerde zaman geçtikçe artan bozulmalardan dolayı yaşlanmanın çok belirginleşeceğini gösterir.

Belli bozunma yüzdeleri için geçen süre, başlatıcı konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. % 10, 15, 20, 30 bozunma yüzdeleri için zaman - başlatıcı yüzdeleri değişimlerini gösteren eğriler şekil 3.5.4.1., 3.5.4.2., 3.5.4.3., 3.5.4.4. de verilerek bu azalma gösterilmiştir.

Başlatıcı konsantrasyonu artışının bozunmayı etkileyen bir faktör olduğu görülmektedir. Son gruplar olarak polimer moleküllerine bağlanan başlatıcı (Benzoil peroksit) parçalarının sayısının beklenen teorik değerden büyük olduğunu Pfann, Williams ve Mark'ın çalışmalarını göstermiştir (8). Bu fazla parçacıkların polistirenin kararlılığını bozan bir etki göstermesi beklenebilir. Denemelerde ise, 1 no lu en düşük molekül ağırlıklı polistiren örneği en fazla başlatıcı konsantrasyonuna (% 2.22) sahiptir ve en büyük bozunma yüzdeleri de bu örnekte görülmüştür. Başlatıcısız olarak termal polimerizasyon ile hazırlanan 6 no lu en büyük molekül ağırlıklı polistiren örneği ise en düşük bozunma yüzdelerini göstermiştir.

Bozunmanın, molekül ağırlığı azaldıkça arttığını başlatıcı konsantrasyonu arttıkça da arttığını gözlemledik. Bozunmanın nedeni ayrıca ya doğrudan molekül ağırlığına ve örneğin yapısına (zincir uzunluğu gibi) bağlıdır ya da polimerizasyon sırasında kullanılan başlatıcı cinsine bağlıdır. Bu iki faktörden hangisinin daha etkin olduğunu belirlemek için aynı polimerizasyon derecesinde ve molekül ağırlığı dağılımında ürün veren değişik başlatıcılarla da aynı tür denemelerin yapılması gerekirdi. Farklı başlatıcılarla aynı molekül ağırlıkları ve aynı bozunma yüzdeleri elde edilirse, bozunmanın başlatıcı cinsine değil molekül ağırlığına bağlı olduğu söylenebilirdi. Ancak bu imkanlarımız ölçüsünde daha ileriki bir çalışmanın konusu olabilecektir.

Yapılan denemeler sırasında ve sonuçlar değerlendirilirken bazı faktörlerinde incelenmesinin gerektiği ortaya çıkmıştır. Bunun için aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

Bozunmanın molekül ağırlığına ve başlatıcı cinsine bağlılığının ayırt edilebilmesi için farklı başlatıcılarla aynı tür deneyler yapılabilir.

Bozunmanın ne ölçüde önlenebileceğinin tesbiti için ultraviyole absorblayıcıları katılarak hazırlanan polimerlerle deneyler yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Cowie, J.M.G., Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Intertext Books Company Limited, London, 1973.
2. Baysal, B., Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları, Cilt 1, Ankara, 1981.
3. Billmeyer, F.W., Jr., Textbook of Polymer Science, Second Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1971.
4. Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems, Second Edition, Mc Graw - Hill, 1983.
5. Tumka, Temel ve Uygulamalı Polimer, (Polimer Yaz Okulu Ders Notları), Editör: G.Akova, Ankara, 1984.
6. Sevinç, V., Polimerlerin Fotodegradasyonu, S.D.M.M.A. Dergisi, Sakarya, 1979.
7. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 13, Inter Science Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.
8. Rubio, L.H.G., N.Ro and Patel, L.D., Ultraviolet Analysis of Benzoyl Peroxide Initiated Styrene Polymerizations and Copolymerizations. 1, Macromolecules, Volume 17, No. 10, 1998 - 2005, 1984.
9. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 4, Inter Science Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc. New York, 1976.
10. Grassie, N. and Weir, N.A., The Photooxidation of Polymers. I. Experimental Methods, Journal of Applied Polymer Science, Volume 9, PP. 963 - 974, 1965.
11. Grassie, N. and Weir, N.A., The Photooxidation of Polymers. II. Photolysis of Polystyrene, Journal of Applied Polymer Science, Volume 9, PP. 975 - 986, 1965.
12. Sorenson, W.R., Campbell, T.W., Preparative Methods of Polymer Chemistry, Second Edition, New York, 1968.
13. Bandrup, J., Immergut, E.H., Polymer Handbook, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc., New York.
14. Photodegradable Resin Compositons, Abstract - Volume 83, 115700 J, Japan, 1975.

15. Eskenazi, M., Işık Kaynakları, Kaynak - Elektroteknik Araç Gereç Sanayii Dergisi, 10 - 30, Eylül - 1984.
16. Demirdeş, H., Aydınlatmada Enerji Tasarrufu, Kaynak - Elektroteknik Araç Gereç Sanayii Dergisi, 28 - 37, Ekim - 1984.
17. Sevinç, V., Muhtelif Polietilen - Polipropilen Karışımlarının Degredasyonu, Doçentlik Tezi, S.D.M.M.A., 1978.
18. Özkaya, M., Aydınlatma Tekniği, İ.T.Ü. Matbaası Gümüşsuyu, 1972.

E Y L E R

EK I. Stiren Monomerin Fiziksel Özellikleri (7).

Özellik	Değer
kaynama noktası, 760 mm Hg'da, °C	145.0
donma noktası, °C	-30.6
alev noktası, °F, Tag açık kap	94.0
cleveland açık kap	88.0
yanma noktası, °F, Tag açık kap	94.0
cleveland açık kap	94.0
tutuşma temperaturü, °F	914.0
havada patlama limitleri, %	1.1-6.1
buhar basıncı, Antoine eşitliği $\log_{10} P(\text{mmHg}) = 6.95711 - \frac{1445.58}{209.43 + T \text{ } ^\circ\text{C}}$	
kritik basınç, P_c , atm	37.6
kritik temperatur, T_c , °C	369.0
kritik hacim, V_c , cm ³ /g	3.55
kırma indeksi, n_D	
15 °C da	1.5494
20 °C da	1.5497
25 °C da	1.5439
30 °C da	1.5410
35 °C da	1.5382
viskozite, cP	
0 °C da	1.040
20 °C da	0.763
40 °C da	0.586
60 °C da	0.470
80 °C da	0.385
100 °C da	0.326
120 °C da	0.278
140 °C da	0.243
yüzey gerilimi, dyn/cm	
0 °C da	31.80
20 °C da	30.86
40 °C da	29.93
60 °C da	29.01
80 °C da	28.08
100 °C da	27.15
120 °C da	26.23
140 °C da	25.30
yoğunluk, g/cm ³	
0 °C da	0.9237

Özellik	Değer
10 °C da	0.9148
20 °C da	0.9059
30 °C da	0.8970
40 °C da	0.8880
60 °C da	0.8702
80 °C da	0.8524
100 °C da	0.8346
150 °C da	0.7900
spesifik ısı, likid, cal/g °C	
0 °C da	0.3910
20 °C da	0.4039
40 °C da	0.4178
60 °C da	0.4329
80 °C da	0.4510
100 °C da	0.4739
120 °C da	0.5029
140 °C da	0.5349
spesifik ısı, Cp, buhar, 25 °C da, cal/g °C	0.2818
gizli buharlaşma ısı, Hv, cal/g	
25 °C da	102.4
145 °C da	84.69
yanma ısı, sabit basınçta gaz,	
25 °C da, Hc, kcal/mol	1018.83
oluşum ısı, likid, 25 °C da, Hf, kcal/mol	35.22
polimerizasyon ısı, kcal/mol	17.8
Q değeri	1.0
e değeri	-0.8
polimerizasyonda volumetrik büzülme, %	17.0
küçük genleşme katsayısı, °C başına	
20 °C da	$9,710 \cdot 10^{-4}$
30 °C da	$9,805 \cdot 10^{-4}$
40 °C da	$9,902 \cdot 10^{-4}$
çözünürlük, 25 °C da, %	
H ₂ O içinde monomer	0.032
monomer içinde H ₂ O	0.070
solvent uygunluğu	
aseton, karbon tetraklorür,	∞
benzen, eter,	
n-heptan, etanol	

EK II. VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞININ HESABINDA
KULLANILAN SABİTLER (13).

Polistiren Tipi	Temperatür (°C)	$K \times 10^5$ dL/g	a	M.A.Sınırı $M \times 10^{-4}$
ATAKTİK	20	4.16	0.788	4-137
"	25	17.00	0.690	1-160
"	25	7.50	0.750	12-280
"	25	13.40	0.710	7-150
"	25	7.54	0.783	5-80
"	25	44.0	6.650	0.5-4.5
"	25	11.80	0.720	10-53
"	30	9.20	0.720	4-146
"	30	12.00	0.710	40-370
"	30	11.00	0.725	8-85
"	34	9.70	0.733	8-80
"	34	11.50	0.720	10-53
"	45	11.40	0.720	10-53
AT-ANYONİK	20	11.20	0.720	3-24
"	25	9.77	0.730	1-104
"	25	34.50	0.620	0.4-230
"	30.3	10.40	0.730	2.6-50
İZOTAKTİK	25	17.00	0.690	0.3-165
"	30	11.00	0.725	3-37
"	30	9.30	0.720	15-71

GİRİŞ

YARPET

BİRİNCİ

İKİNCİ

DATALAR

T (sec)

53.6

53.3

53.03

52.8

52.51

EK - III

MOLEKÜL AĞIRLIKLARI HESABINDA

KULLANILAN DATALAR VE BULUNAN

SONUÇLAR

Gelişme Derecesi: $\alpha = 70$

Polistiren - tip: Alkyl

Her Çözeltide Alış Veriş

Molekül Ağırlığında Kullanılan

 $\eta = 9,2 \cdot 10^{-3}$ $\lambda = 0,720$ Molekül Ağırlığı: $M_w = 10000$ $P^* = .51$ Molekül Ağırlığı: $M_w = 10000$

ORNEK : YARPET , K-500 , ORIJINAL.

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[η_{sp}/c]
53.6	.2083	.58252
53.3	.20028	.57451
53.03	.19289	.56669
52.8	.18601	.56235
52.61	.17955	.56044
52.4	.17351	.55463

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .51$

Molekül Ağırlığı : 158379.1

ORNEK : YARPET , FILM (1) , t = 6 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[⁰ sp/c]
53.2	.2083	.54234
52.8	.20028	.53273
52.71	.19289	.53253
52.53	.18601	.53198
52.35	.17955	.53015
52.19	.17351	.52931

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .49$

Film Kalınlığı , μ : 185

Molekül Ağırlığı : 149819.1

ORNEK : YARPET , FILM (2) , t = 12 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[^o sp/c]
53.1	.2083	.5323
52.79	.20028	.52124
52.6	.19289	.52059
52.42	.18601	.51961
52.25	.17955	.51849
52.1	.17351	.51846

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .47$

Film Kalınlığı , μ : 189

Molekül Ağırlığı : 141393.9

ORNEK : YARPET , FILM (3) , t = 18 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[ⁿ sp/c]
52.9	.2083	.51222
52.7	.20028	.51184
52.51	.19289	.51084
52.34	.18601	.51061
52.18	.17955	.51034
52	.17351	.5064

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .46$

Film Kalınlığı , μ : 194.3

Molekül Ağırlığı : 137232.9

ORNEK : YARPET , FILM (4) , t = 24 Saat

DATALAR :

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[⁰ sp/c]
52.8	.2083	.50217
52.6	.20028	.50139
52.42	.19289	.50108
52.25	.18601	.50049
52.07	.17955	.49753
51.9	.17351	.49435

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .445$

Film Kalınlığı , μ : 192.5

Molekül Ağırlığı : 131057.4

ORNEK : YARPET , FILM (5) , t = 36 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[η_{sp}/c]
52.75	.2083	.49715
52.55	.20028	.49617
52.37	.19289	.49565
52.22	.18601	.49487
52	.17955	.48937
52.8	.17351	.48229

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .434$

Film Kalınlığı , μ : 191.3

Molekül Ağırlığı : 126579.6

ORNEK : YARPET , FILM (6) , t = 72 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[ⁿ sp/c]
52.5	.2083	.47204
52.34	.20028	.47005
52.1	.19289	.46637
51.9	.18601	.46413
51.75	.17955	.46024
51.6	.17351	.45817

Başlatıcı X si : 2.22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

K = $9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

[ⁿ] = .4

Film Kalınlığı , μ : 185.3

Molekül Ağırlığı : 113020.1

ORNEK : 1

FILM (1)

1 = 8 Sant

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
51.2	.2083	.34148
51.05	.20028	.33948
50.9	.19289	.33622
50.77	.18601	.33404
50.66	.17955	.33324
50.5	.17351	.32555

Başlatıcı % si : 2.22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .26$

Film Kalınlığı , μ : 187.8

Molekül Ağırlığı : 62131.7

ORNEK : 1 , FILM (1) , t = 6 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [°sp/c]
50.8	.2083	.3013
50.51	.20028	.28308
50.36	.19289	.27765
50.12	.18601	.26093
50.02	.17955	.25867
49.93	.17351	.25682

Başlatıcı % si : 2.22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .18$

Film Kalınlığı , μ : 197.5

Molekül Ağırlığı : 37282.63

ORNEK : 1 , FILM (2) , t = 12 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
50.51	.2083	.27218
50.32	.20028	.26323
50.12	.19289	.25162
49.93	.18601	.23956
49.83	.17955	.23653
49.74	.17351	.23391

Başlatıcı % si : 2.22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .145$

Film Kalınlığı , μ : 186.6

Molekül Ağırlığı : 27611.09

ORNEK : 1 , FILM (3) , t = 18 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
50.32	.2083	.25309
50.11	.20028	.24129
49.97	.19289	.23535
49.88	.18601	.23393
49.79	.17955	.23187
49.7	.17351	.22909

Başlatıcı % si : 2.22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .135$

Film Kalınlığı , μ : 192

Molekül Ağırlığı : 25002.33

ORNEK : 1 , FILM (4) , t = 24 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
50.12	.2083	.23301
49.93	.20028	.22249
49.83	.19289	.22017
49.7	.18601	.21369
49.61	.17955	.21089
49.5	.17351	.20497

Başlatıcı % si : 2.22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .12$

Film Kalınlığı , μ : 195.2

Molekül Ağırlığı : 21229.28

ORNEK : 1 , FILM (5) , t = 36 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [$^{\circ}$ sp/c]
49.92	.2083	.21292
49.83	.20028	.21208
49.75	.19289	.21149
49.6	.18601	.20245
49.52	.17955	.2004
49.44	.17351	.19774

Başlatıcı % si : 2.22

Çalışma Sıcaklığı , $^{\circ}$ C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

K = $9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

[$^{\circ}$] = .11

Film Kalınlığı , μ : 181.4

Molekül Ağırlığı : 18812.7

ORNEK : 1 , FILM (6) , t = 72 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[n_{sp}/c]
49.83	.2083	.20388
49.7	.20028	.19847
49.62	.19289	.19739
49.5	.18601	.19119
49.42	.17955	.18876
49.25	.17351	.17483

Başlatıcı % si : 2.22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 0.09$

Film Kalınlığı , μ : 187.2

Molekül Ağırlığı : 14236.7

ORNEK : 2

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
51.45	.2083	.36658
51.3	.20028	.36559
51.12	.19289	.36008
51	.18601	.3599
50.82	.17955	.35188
50.7	.17351	.34965

Başlatıcı % si : 1.66

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .3$

Molekül Ağırlığı : 75793.12

ORNEK : 2 , FILM (1) , t = 6 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[ⁿ sp/c]
51.36	.2083	.35755
51.2	.20028	.35515
51.05	.19289	.35249
50.92	.18601	.35091
50.8	.17955	.34955
50.68	.17351	.34724

Başlatıcı % si : 1.66

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 0,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .28$

Film Kalınlığı , μ : 193.7

Molekül Ağırlığı : 68867.48

ORNEK : 2 , FILM (2) , t = 12 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [$^{\circ}$ sp/c]
51.25	.2083	.34649
51.1	.20028	.34471
50.95	.19289	.34164
50.83	.18601	.34022
50.7	.17955	.33789
50.55	.17351	.33157

Başlatıcı % si : 1.66

Çalışma Sıcaklığı , $^{\circ}$ C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

K = $9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

[$^{\circ}$] = .27

Film Kalınlığı , μ : 183.1

Molekül Ağırlığı : 65475.33

ORNEK : 2 , FILM (3) , t = 18 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
51.1	.2083	.33143
50.95	.20028	.32904
50.8	.19289	.32537
50.69	.18601	.32504
50.58	.17955	.32158
50.4	.17351	.31349

Başlatıcı % si : 1.66

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .25$

Film Kalınlığı , μ : 200.2

Molekül Ağırlığı : 58837.72

ORNEK : 2 , FILM (4) , t = 24 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[^o sp/c]
50.9	.2083	.31135
50.75	.20028	.30815
50.62	.19289	.30585
50.5	.18601	.30366
50.4	.17955	.30294
50.25	.17351	.2954

Başlatıcı % si : 1.66

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

K = $9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

[^o] = .24

Film Kalınlığı , μ : 195

Molekül Ağırlığı : 55594.6

ORNEK : 2 , FILM (5) , t = 36 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[η_{sp}/c]
50.84	.2083	.30532
50.7	.20028	.30292
50.5	.19289	.29284
50.4	.18601	.29242
50.25	.17955	.28546
50.1	.17351	.27733

Başlatıcı % si : 1.66

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = -0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .21$

Film Kalınlığı , μ : 188.8

Molekül Ağırlığı : 46183.64

ORNEK : 2 , FILM (6) , t = 72 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [$^{\circ}$ sp/c]
50.78	.2083	.29929
50.6	.20028	.29248
50.48	.19289	.29067
50.3	.18601	.28117
50.2	.17955	.27964
50	.17351	.26526

Başlatıcı % si : 1.66

Çalışma Sıcaklığı , $^{\circ}$ C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .19$

Film Kalınlığı , μ : 190.5

Molekül Ağırlığı : 40190.11

ORNEK : 3

FILM (3)

t = 8 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[η_{sp}/c]
53.54	.2083	.57649
53.31	.20028	.57555
53.1	.19289	.57482
52.9	.18601	.57359
52.7	.17955	.57092
52.5	.17351	.56669

Başlatıcı % si : 1.11

Çalışma Sıcaklığı . °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

 $K = 9.2 \cdot 10^{-5}$ $a = 0.720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

 $[\eta] = .535$ Filo Kalınlığı λ : 200

Molekül Ağırlığı : 169263.7

ORNEK : 3 , FILM (1) , t = 6 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
53.35	.2083	.55741
53.1	.20028	.55362
52.9	.19289	.55313
52.7	.18601	.5511
52.51	.17955	.54879
52.34	.17351	.54739

Başlatıcı % si : 1.11

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9.2.10^{-5}$

$a = 0.720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .51$

Film Kalınlığı , μ : 200

Molekül Ağırlığı : 158379.1

ORNEK : 3 , FILM (2) , t = 12 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [°sp/c]
53.15	.2083	.53732
52.9	.20028	.53273
52.7	.19289	.53145
52.52	.18601	.53085
52.33	.17955	.52782
52.16	.17351	.52569

Başlatıcı % si : 1.11

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .49$

Film Kalınlığı , μ : 198.9

Molekül Ağırlığı : 149819.1

ORNEK : 3 , FILM (3) , t = 18 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [°sp/c]
52.98	.2083	.52025
52.76	.20028	.51810
52.55	.19289	.51518
52.38	.18601	.51511
52.2	.17955	.51267
52.04	.17351	.51123

Başlatıcı % si : 1.11

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9.2.10^{-5}$

a = 0.720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .47$

Film Kalınlığı , μ : 192.8

Molekül Ağırlığı : 141393.9

ORNEK : 3 . FILM (4) . t = 24 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
52.7	.2083	.49213
52.5	.20028	.49094
52.3	.19289	.48806
52.1	.18601	.48367
51.94	.17955	.48238
51.78	.17351	.47987

Başlatıcı % si : 1.11

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .455$

Film Kalınlığı , μ : 198.7

Molekül Ağırlığı : 135165.6

ORNEK : 3 , FILM (5) , t = 36 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[η_{sp}/c]
52.25	.2083	.44693
52.02	.20028	.44081
51.82	.19289	.436
51.67	.18601	.43526
51.53	.17955	.4346
51.36	.17351	.42924

Başlatıcı % si : 1.11

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .4$

Film Kalınlığı , μ : 190.4

Molekül Ağırlığı : 113020.1

ORNEK : 3 , FILM (6) , t = 72 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[η_{sp}/c]
51.75	.2083	.39672
51.52	.20028	.38858
51.37	.19289	.38719
51.24	.18601	.38689
51.1	.17955	.3845
50.97	.17321	.38221

Başlatıcı % si : 1.11

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .35$

Film Kalınlığı , μ : 189.4

Molekül Ağırlığı : 93888.29

ORNEK : 4

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [$^{\circ}$ sp/c]
54.8	.2083	.70304
54.5	.20028	.69985
54.2	.19289	.69413
53.95	.18601	.69169
53.73	.17955	.69094
53.52	.17351	.68967

Başlatıcı % si : .55

Çalışma Sıcaklığı , $^{\circ}$ C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .665$

Molekül Ağırlığı : 228965.1

ORNEK : 4 , FILM (1) , t = 6 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[$^{\circ}$ sp/c]
54.6	.2083	.68295
54.25	.20028	.67374
54	.19289	.67244
53.77	.18601	.67144
53.55	.17955	.66997
53.3	.17351	.66314

Başlatıcı % si : .55

Çalışma Sıcaklığı , $^{\circ}$ C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .64$

Film Kalınlığı , μ : 181.4

Molekül Ağırlığı : 217098

ORNEK : 4 , FILM (2) , t = 12 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
54.32	.2083	.65483
54.04	.20028	.65181
53.79	.19289	.64966
53.55	.18601	.6467
53.3	.17955	.64084
53.1	.17351	.63903

Başlatıcı % si : .55

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .61$

Film Kalınlığı , μ : 194.2

Molekül Ağırlığı : 203094.1

ORNEK : 4 , FILM (3) , t = 18 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[θ_{sp}/c]
54.2	.2083	.64278
53.92	.20028	.63927
53.68	.19289	.63719
53.45	.18601	.63545
53.22	.17955	.63152
53	.17351	.62697

Başlatıcı % si : .55

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .59$

Film Kalınlığı , μ : 187.1

Molekül Ağırlığı : 193905.1

ORNEK : 4 , FILM (4) , t = 24 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
54.1	.2083	.63273
53.8	.20028	.62674
53.56	.19289	.62471
53.37	.18601	.62456
53.15	.17955	.62336
52.9	.17351	.61492

Başlatıcı % si : .55

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .575$

Film Kalınlığı , μ : 200

Molekül Ağırlığı : 187092.2

ORNEK : 4 , FILM (5) , t = 36 Saat

DATAI.AR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[ⁿ sp/c]
53.89	.2083	.61165
53.64	.20028	.61002
53.41	.19289	.60845
53.19	.18601	.60621
53	.17955	.60588
52.8	.17351	.60286

Başlatıcı % si : .55

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

[ⁿ] = .56

Film Kalınlığı , μ : 196.5

Molekül Ağırlığı : 180348

ORNEK : 4 , FILM (6) , t = 72 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[ⁿ sp/c]
53.56	.2083	.5785
53.22	.20028	.56615
53	.19289	.56398
52.8	.18601	.56235
52.62	.17955	.5616
52.44	.17351	.55945

Başlatıcı % si : .55

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = .5$

Film Kalınlığı , μ : 199

Molekül Ağırlığı : 154082.4

ORNEK : 5

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
60.28	.2083	1.25342
59.78	.20028	1.25138
59.27	.19289	1.24401
58.78	.18601	1.23492
58.32	.17955	1.22575
57.9	.17351	1.21778

Başlatıcı % si : .22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 1.14$

Molekül Ağırlığı : 484043.9

ORNEK : 5 , FILM (1) , t = 6 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[ⁿ sp/c]
59.9	.2083	1.21525
59.42	.20028	1.21378
58.98	.19289	1.21256
58.52	.18601	1.20567
58.12	.17955	1.20245
57.75	.17351	1.19969

Başlatıcı % si : .22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 1.13$

Film Kalınlığı , μ : 190.4

Molekül Ağırlığı : 478156.8

ORNEK : 5 , FILM (2) , t = 12 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
59.72	.2083	1.19718
59.2	.20028	1.1908
58.73	.19289	1.18545
58.32	.18601	1.18318
57.9	.17955	1.17681
57.52	.17351	1.17196

Başlatıcı % si : .22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 1.115$

Film Kalınlığı , μ : 188.2

Molekül Ağırlığı : 469394

ORNEK : 5 , FILM (3) , t = 18 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
59.34	.2083	1.15901
58.83	.20028	1.15215
58.42	.19289	1.15118
58.02	.18601	1.14944
57.6	.17955	1.14186
57.26	.17351	1.14061

Başlatıcı % si : .22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

K = $9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

[η] = 1.1

Film Kalınlığı , μ : 198.3

Molekül Ağırlığı : 460617.2

ORNEK : 5 , FILM (4) , t = 24 Saat

DATA LAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[η_{sp}/c]
59.28	.2083	1.14294
58.72	.20028	1.14066
58.3	.19289	1.13881
57.86	.18601	1.13144
57.48	.17955	1.12788
57.1	.17351	1.12132

Başlatıcı % si : .22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 1,075$

Film Kalınlığı , μ : 200.2

Molekül Ağırlığı : 446142

ORNEK : 5 , FILM (5) , t = 36 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
59.02	.2083	1.12687
58.5	.20028	1.11176
58.05	.19289	1.11169
57.5	.18601	1.09096
57.13	.17955	1.08709
56.75	.17351	1.07912

Başlatıcı % si : .22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 1$

Film Kalınlığı , μ : 193.5

Molekül Ağırlığı : 403506.2

ORNEK : 5 , FILM (6) , t = 72 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[ⁿ _{sp} /c]
58.42	.2083	1.06661
57.95	.20028	1.06023
57.4	.19289	1.04119
57.05	.18601	1.04034
56.7	.17955	1.03699
56.3	.17351	1.02486

Başlatıcı % si : .22

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

K = 9,2.10⁻⁵

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

[ⁿ] = .9

Film Kalınlığı , μ : 187.7

Molekül Ağırlığı : 348576.6

ORNEK : 6

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
73.92	.2083	2.62335
72.9	.20028	2.62185
71.95	.19289	2.61927
71.05	.18601	2.61492
70.15	.17955	2.60414
69.29	.17351	2.59109

Başlatıcı % si : 0

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 2.5$

Molekül Ağırlığı : 1440604

ORNEK : 6 , FILM (1) , t = 6 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
73.52	.2083	2.58317
72.5	.20028	2.58007
71.55	.19289	2.57588
70.66001	.18601	2.57106
69.75	.17955	2.55753
68.89	.17351	2.54287

Başlatıcı % si : 0

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 2.48$

Film Kalınlığı , μ : 190.2

Molekül Ağırlığı : 1424623

ORNEK : 6 , FILM (2) , t = 12 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [n_{sp}/c]
73.3	.2083	2.56108
72.28	.20028	2.55709
71.33	.19289	2.55202
70.43	.18601	2.54519
69.53	.17955	2.53189
68.67	.17351	2.51634

Başlatıcı % si : 0

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 2.45$

Film Kalınlığı , μ : 187.9

Molekül Ağırlığı : 1400744

ORNEK : 6 , FILM (3) , t = 18 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[ⁿ sp/c]
72.91001	.2083	2.5219
71.89	.20028	2.51635
70.94	.19289	2.50972
70.05	.18601	2.50245
69.14	.17955	2.48646
68.28	.17351	2.46932

Başlatıcı % si : 0

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

a = 0,720

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 2.43$

Film Kalınlığı , μ : 191.2

Molekül Ağırlığı : 1384888

ORNEK : 6 , FILM (4) , t = 24 Saat.

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y[η_{sp}/c]
72.69	.2083	2.49981
71.67	.20028	2.49337
70.72	.19289	2.48586
69.83	.18601	2.4777
68.92	.17955	2.46082
68.06	.17351	2.44279

Başlatıcı % si : 0

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = -0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 2.4$

Film Kalınlığı , μ : 195.5

Molekül Ağırlığı : 1361198

ORNEK : 6 , FILM (5) , t = 36 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [η_{sp}/c]
72.53	.2083	2.48374
71.51	.20028	2.47666
70.56	.19289	2.46851
69.67	.18601	2.45971
68.76	.17955	2.44218
67.9	.17351	2.4235

Başlatıcı % si : 0

Çalışma Sıcaklığı , °C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 2.3$

Film Kalınlığı , μ : 185.3

Molekül Ağırlığı : 1283069

ORNEK : 6 , FILM (6) , t = 72 Saat

DATALAR

T [sec]	X [C(g/dl)]	y [$^{\circ}$ sp/c]
71.88	.2083	2.41846
70.86	.20028	2.40876
69.91001	.19289	2.39801
69.02	.18601	2.38661
68.11	.17955	2.36645
67.25	.17351	2.34513

Başlatıcı % si : 0

Çalışma Sıcaklığı , $^{\circ}$ C : 30

Polistiren Tipi : Ataktik

Saf Çözücünün Akış Zamanı , sec : 47.8

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler :

$K = 9,2 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,720$

Molekül Ağırlığı Sınırı : 40000 - 1460000

$[\eta] = 2.2$

Film Kalınlığı , μ : 190.5

Molekül Ağırlığı : 1206250

ÖZGEÇMİŞ

1958 yılında Adapazarı'nda doğup ilk ve orta tahsilimi orada tamamladım. Lisans eğitimimi İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yaparak 1982 yılında mezun oldum. 1985 - 1986 yılında Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimine başladım. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

TEŞEKKÜR

Tez ile ilgili çalışmalarda değerli yardımlarını gördüğüm, İstanbul Üniversitesi'nden Sayın Yrd.Doç.Dr.Saadet ÖZGÜMÜŞ'e, İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünden Sayın Doç. Vahdettin SEVİNÇ'e, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümünden Eşim Sayın Araştırma Görevlisi Mehmet Ali YALÇIN'a, tezimi daktilo eden Sayın İsmail Hakkı ÇOMAKLI'ya ve bana bu konuyu vererek, her aşamada destek sağlayan tez yöneticisi Hocam Sayın Doç.Dr. Abdülkadir KUYULU'ya teşekkür ederim.

