

METİL METAKRİLATIN AZOBİSİZOBUTİRİTRİL İLE BAŞLATILAN POLİMERİZASYONU

Behzat ALTURAL

E.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, KAYSERİ

ÖZET

Polimer molekül ağırlığının zamana, katalizör ve monomer konsantrasyonlarına bağıllığı araştırıldı. Monomer, metil metakrilat (MMA), %20 ve %40 (V/V) benzen çözeltilerinde katalizör azobisizobutironitril (AIBN) ile 60°C'de 3,6 ve 8 saatlik sürelerde polimerleştirildi. Meydana gelen polimetil metakrilatın (PMMA) molekül ağırlığı Ostwald Viskozimetresi, reaksiyona girmeyen MMA (% doymamışlık olarak) ise iyodometri metodu ile belirlendi. Sonuçlar reaksiyon kinetiği açısından tartışıldı.

POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY AZOBISISOBUTYRONITRILE

SUMMARY

The dependence of polymer molecular weight has been investigated as a function of time and concentrations of catalyst and monomer. Monomer, methyl methacrylate (MMA) has been polymerized in 20% and 40% (V/V) benzen solutions for 3,6 and 8 hours by the aid of azobisisobutyronitrile (AIBN) catalyst at 60°C. The molecular weight of the unreacted MMA (as unsaturatedness %) has been determined by Ostwald viscosimeter. The results were discussed from the point of view of the reaction kinetics.

1- GİRİŞ

MMA'nın serbest radikal polimerizasyonuna ortamın temperaturünün, zamanın, çözücülerin, monomer konsantrasyonunun ve katalizörlerin cins ve konsantrasyonlarının etkisini anlamaya yönelik pek çok araştırma yapılmıştır [1-6]. Simetrik ve simetrik olmayan organik peroksitler [7,8] ve azo bileşikleri [9] ile başlatılan polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör cinsi ve konsantrasyonunun çok önemli olduğu ortaya çıkmış ve değişik görüşler ileri sürülmüştür [9,10] .

Bu çalışmada, sabit sıcaklık ve nötral çözücü ortamında iki farklı konsantrasyondaki MMA'nın polimerleştirilmesinde, zamanın ve kullanılan AIBN kato-

lizörünün konsantrasyonunun PMMA oluşumuna etkileri incelenmiştir.

2- MALZEME VE METODLAR

Teknik saflıkta elde edilen monomer (MMA), azot atmosferinde uygulanan vakum destilasyonu ile saflaştırıldı. Başlatıcı AIBN asetonda tekrar kristallendirildi ve yaklaşık 5°C 'de saklandı.

MMA'nın %20 ve %40 (V/V) benzer çözeltileri hazırlandı. $60 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlı bir su banyosu içine yerleştirilmiş, üzerine geri soğutucusu ve karıştırıcısı olan 250 ml'lik iki boyunlu bir cam balon reaksiyon kabı olarak kullanıldı. Belirli zaman aralıklarıyla (3,6 ve 8 saatlik sürelerde) reaksiyon kabından enjektörle numune çekilerek oluşan polimerin mol ağırlığı belirlendi ve polimerleşme yüzdesi ölçümü yapıldı.

Polimer Mol Ağırlığının Belirlenmesi:

Reaksiyon kabından alınan örnekteki PMMA, etil alkol ile çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve benzendeki çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan polimer çözeltilerinin özgül (η_s) viskoziteleri Ostwald viskozimetresi kullanılarak belirlendi. η_s/C ve C arasında çizilen grafikten $C \rightarrow 0$ noktasında η_s/C değeri olan $[\eta]$ (intrinsik viskozite) bulundu.

Bundan sonra $[\eta] = KM^{\alpha}$ bağıntısı [11] kullanılarak polimerin mol ağırlığı belirlendi. Bu bağıntıdaki K ve α çözelti ve viskozimetreye bağlı sabitler olup, sırasıyla $0,55 \times 10^{-4}$ ve 0,72 olarak alındı [12].

Polimerleşme Yüzdesi Ölçümü:

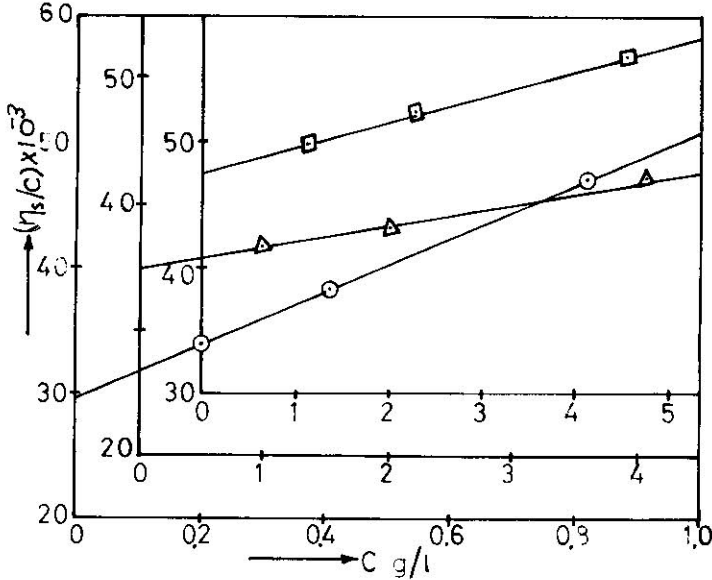
Bu polimerleşme reaksiyonunda polimerleşmeye katılmayan monomer miktarının belirlenmesinde MMA'daki çifte bağın bromlanması metodu [12] kullanıldı. Reaksiyon karışımından alınan 5 ml'lik örnek 250 ml'lik geniş ağızlı bir erlene kondu. Tuz-buz karışımında soğutulan örnek üzerine yeterli miktarda brom ilave edildi. Monomere bağlanmayan fazla bromu tutmak için ortama %40'lık KI çözeltisi ilave edildi. Bu durumda açığa çıkan iyot, nişasta belirteci varlığında $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titre edildi. % Doymamışlık aşağıdaki formül yardımıyla belirlendi.

$$\% \text{ Doymamışlık} = (N_1V_2 - N_2V_1)M/20W$$

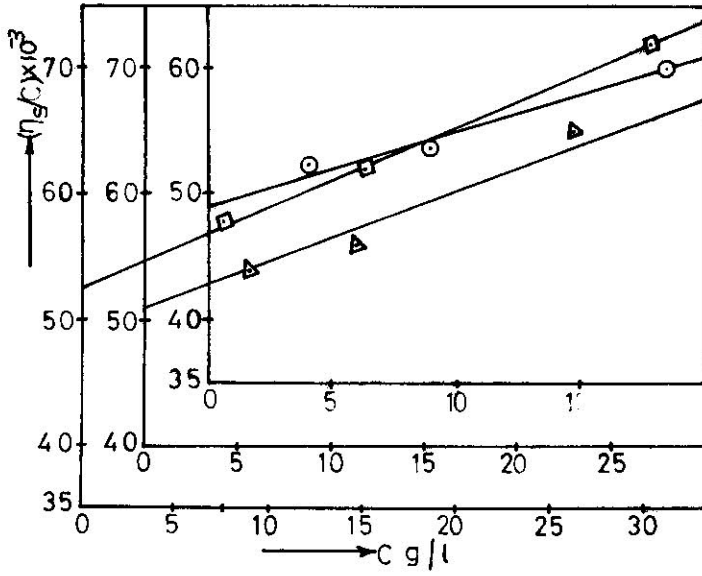
Bu formülde N_1 ve V_1 sırasıyla brom çözeltisinin normalitesi ve hacmi, N_2 ve V_2 sırasıyla $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin normalitesi ve hacmi, M ve W sırasıyla MMA'nın mol ağırlığı ve gram cinsinden ağırlığıdır.

3- BULGULAR

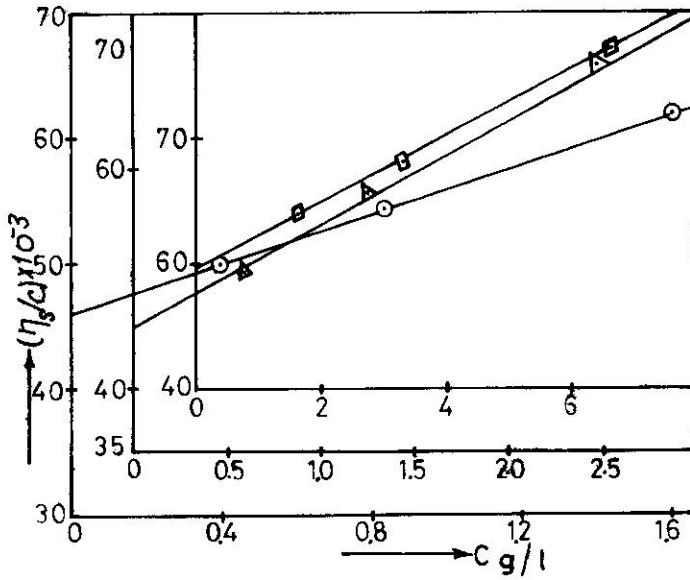
%20 (V/V) benzen çözeltisindeki MMA'nın %1 ve %0,5 (W/V) benzen çözeltisindeki MMA'nın %1 (W/V) AIBN ile başlatılan polimerleştirme reaksiyonlarında 3, 6 ve 8 saatlik sürelerde oluşan PMMA'nın Ostwald viskozimetresi yardımıyla bulunan η_s değerleri ile çizilen Şekil: 1, 2 ve 3'deki grafikler yardımıyla bulunan intrinsik viskozite $[\eta]$ değerlerinden hesaplanan PMMA mol ağırlıkları Tablo: 1'de verilmiştir. Ayrıca %20 ve %40'luk benzen çözeltilerindeki MMA'nın AIBN ile polimerleştirilmesinde iyodometri ile belirlenen % doymamışlık değerleri Tablo: 2'de gösterilmektedir.



Şekil-1: MMA'nın %20 (V/V) benzen çözeltisinde %1 (W/V) AIBN ile \odot :3 saatlik, Δ :6 saatlik ve \square :8 saatlik polimerleşmede C'ye karşı η_s/C değerleri



Şekil-2: MMA'nın %40 (V/V) benzen çözeltisinde %1 (W/V) AIBN ile ○:3 saatlik, △:6 saatlik ve □:3 saatlik polimerleşmede C'ye karşı η_{sp}/C değerleri



Şekil-3: MMA'nın %20 (V/V) benzen çözeltisinde %0.5 (W/V) AIBN ile ○:3 saatlik, △:6 saatlik ve □:8 saatlik polimerleşmede C'ye karşı η_{sp}/C değerleri

Polimerleşme süresi (saat)	% MMA Konsant-rasyonu (V/V)	% AIBN Konsant-rasyonu (W/V)	$\eta_s \times 10^{-3}$	PMMA Mol Ağırlığı
3	20	1	29.5	6100
6	20	1	35.0	7800
8	20	1	47.5	11900
3	20	0.5	46	11400
6	20	0.5	47.4	11900
8	20	0.5	59.5	15900
3	40	1	49	12500
6	40	1	51	13200
8	40	1	52.5	13700

Tablo-1

Polimerleşme süresi (saat)	% MMA Konsant-rasyonu (V/V)	% AIBN Konsant-rasyonu (W/V)	% Doyma-mışlık	MMA Konsant-rasyonu mol/l
0	20	-	99.6	1.86
3	20	1	82.9	1.54
6	20	1	70.1	1.34
8	20	1	62.1	1.16
3	20	0.5	88.3	1.68
6	20	0.5	86.1	1.60
8	20	0.5	81.3	1.52
3	20	0.1	99.1	1.84
6	20	0.1	98.0	1.83
8	20	0.1	97.5	1.81
0	40	0.1	99.9	3.72
3	40	1	55.1	2.06
6	40	1	29.1	1.20
8	40	1	24.0	0.89

Tablo-2

4- SONUÇ

MMA'nın benzendeki çözeltisinde sabit sıcaklıkta katalizör, monomer konsantrasyonları ve reaksiyon süresinin değiştirilmesiyle oluşturulan polimerleştirilmesinde meydana gelen polimerin ortalama mol ağırlığı düşük seviyede (12000 g/mol civarında) kalmıştır.

Böylece, kütle polimerizasyonuna [13] nazaran çözeltideki katalizör ile monomer radikallerinin birim zamanda monomerlerle karşılaşma ihtimalinin az olması nedeniyle, polimerleşme hızının düşük olacağı gerçeği deneyle de gösterilmiş olmaktadır.

% 20 (V/V) konsantrasyonundaki MMA ile çalışılarak yapılan denemelerde katalizör konsantrasyonu %1 (W/V)'den %0.5 (W/V)'e değiştirildiğinde 8 saat sonunda meydana gelen polimerin mol ağırlığının 11900 g/mol'den 15900 g/mol'e değiştiği ve katalizör konsantrasyonunun %0.1 (W/V)'e düşürülmesinde 8 saat sonunda oluşan PMMA'nın alkolle çöktürülemediği gözlemlendi. Buradan katalizör konsantrasyonu belirli bir değer altına düşmesi durumunda reaksiyon hızında dikkate değer bir azalma olduğu anlaşıldı. Bu durum ayrıca % doymamışlık kontrolü ile de doğrulandı.

KAYNAKLAR

- 1- P.Ghosh ve G.Mukhopadhyay, J.Polym.Sci., 18, 283-93 (1980)
- 2- G.M.Burnett ve L.D. Loan, Trans.Faraday Soc., 51, 219 (1955)
- 3- C.H.Bamford, A.D. Jenkins ve R.Johnstone, Trans.Faraday Soc., 55, 1451 (1959)
- 4- H.K.Mahabadi ve K.F. O'Driscoll, J.Macromol.Sci.Chem.,A11 (S) 1967-7/ (1977)
- 5- G.M.Burnett ve H.W.Melville, Discuss.Faraday Soc., 2, 322 (1947)
- 6- M.M.Zafar, Macromol.Chem., 157, 219 (1972)
- 7- D.G.Dochnet ve O.L Mageli, Mod.Plastics, 36, 135-42 (1959)
- 8- K.Nozaki ve P.D.Barlett, J.Am.Chem.Soc., 68, 1686 (1946)

- 9- C.H.Bamford, A.D. Jenkins ve R.Johstone, Trans.Faraday Soc., 58, 1212 (1962)
- 10- L.M. Arnett, J.Am.Chem. Soc., 74, 2027 (1952)
- 11- T.G.Fox, J.B.Kinsinger, H.F.Mason ve E.M. Shuele, Polymer, 3, 71 (1962)
- 12- R.W. Lenz, OrqanicChemistry of Synthetic High Polymers, Interscience, New York (1967)
- 13- G.F. D'Alelio, Experimental Plastics and Synthetic Resins, John Wiley Sons. inc. New York (1946)