

## METİL METAKRİLATIN SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA BAŞLANGIÇ, İLERLEME VE BİTİM SAFHALARINDAKİ HIZ SABİTLERİNİN BELİRLENMESİ

Behzat ALTURAL

İ.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, KAYSERİ

### ÖZET

Sabit sıcaklıkta metil metakrilatın (MMA) azo-bis-izobutyronitril (AIBN) ile başlatılan polimerizasyon reaksiyonunda başlangıç, ilerleme ve bitim safhaları hız sabitlerinin zamana katalizör ve monomer konsantrasyonlarına bağlılığı araştırıldı. Polimerizasyon reaksiyonunun başlangıç, ilerleme ve bitim safhaları hız sabitlerinin ve 3, 6 ve 8 saatlik reaksiyon sürelerindeki polimerizasyon derecesinin belirlenmesinde kullanılabilen eşitlikler bulundu. Elde edilen sonuçlara göre, çözeltili polimerizasyonunun bir değerlendirilmesi yapıldı.

### DETERMINATION OF INITIATION, PROPAGATION AND TERMINATION RATE CONSTANTS FOR METHYL METHACRYLATE IN FREE RADICAL POLYMERIZATION

#### SUMMARY

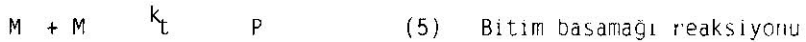
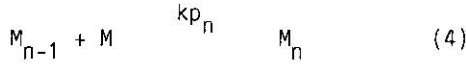
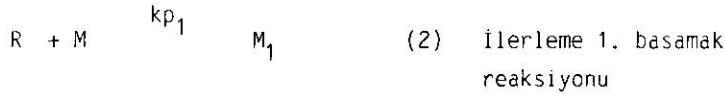
At a constant temperature, the dependence of the initiation, propagation and termination rate constants of the polymerization reaction on the time and the concentrations of catalyst and monomer in the polymerization reactions of methyl methacrylate (MMA) initiated by azo-bis-isobutyronitril (AIBN) has been investigated. The equations has been obtained for the determination of the initiation, propagation and termination rate constants, and of the polymerization degree for 3, 6 and 8 hours. In the light of the results the solution polymerization has been evaluated.

### 1. GİRİŞ

Polimetil metakrilat (PMMA), şeffaflığı, boyutsal sağlamlığı, hafifliği, havaya ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olması yönüyle tanınmış bir plastik [ 1 ] olmasından dolayı MMA'nın polimerizasyon reaksiyonları ile ilgili olarak pek çok araştırmalar yapılmıştır [ 2, 10 ] . MMA'nın serbest radikal polimerizasyon kinetiği [ 11 ] üzerinde yapılan çalışmalarda, çözeltilerde oluşturulan normal polimerizasyon kinetiğinden sapmalar olduğu rapor edilmiştir [ 6 ] . Bu gözlenen sapmalar : a) Başlangıç reaksiyon hızındaki artışa [ 12 ] , b) Bitim reaksiyon hızı sabitinin küçül-

mesine [ 13, 14 ] c) ilerleme hız sabitinin büyümesine [ 15, 16 ] ve d) önemli radikal bitim reaksiyonundaki artışa [3] bağlı olduğu şeklinde açıklanmıştır.

MMA'nın A1BN ile başlatılan polimerizasyon reaksiyonunun başlangıç basamağında A1BN termal bozunmaya uğramakta ve 2-siyano-2-propil başlatıcı radikalini oluşturmaktadır [ 17, 18 ] . Bu çalışmada başlatıcı radikalın oluşma reaksiyonu, PMMA'nın oluşmasında başlangıç reaksiyonu olarak alınmış ve başlatıcı radikalın monomerle monomer radikali oluşturması reaksiyonu da ilerleme 1. adım reaksiyonu olarak tanımlanmıştır. Ayrıca polimerizasyon bitim reaksiyonunun [ 7 ] monomer radikallerinin birbirleriyle etkileşerek sonuçlandığı kabul edilmiştir. Yapılan bu tanım ve kabullerle polimerizasyon reaksiyon hız denklemlerine yeni yorumlar getirilmiştir. MMA'nın A1BN ile polimerizasyon reaksiyonu mekanizması, aşağıdaki şekilde ele alınmıştır ;



Yukarıda verilen denklemlerde R : başlatıcıyı (A1BN), R : başlatıcı radikalını, M : Monomeri (MMA), M : monomer radikalını P : Polimeri (PMMA),  $k_i$  : başlangıç reaksiyonu hız sabitini,  $kp_1$ ,  $kp_2$  ve  $kp_n$  sırasıyla ilerleme 1. basamak, ilerleme 2. basamak ve ilerleme n. basamak reaksiyon hız sabitlerini ve  $k_t$  : bitim reaksiyonu hız sabitini göstermektedir.

Bu çalışmada MMA'nın serbest radikal polimerizasyon reaksiyonunun başlangıç, ilerleme ve bitim safhaları reaksiyonu hız sabitlerini veren

bağıntılar elde edilmiş ve yapılan deney sonuçlarından [ 19 ] faydalanılarak bu hız sabitlerinin sayısal değerleri bulunmuştur. Ayrıca, PMMA'nın polimerizasyon derecesinin [ 6, 20 ] 3, 6 ve 8 saatlik sürelerdeki sayısal değerleri de hesaplanmış ve kinetik açıdan tartışılmıştır.

## 2. TEORİK KISIM

### A- PMMA Reaksiyon Hız Denklemleri

#### Katalizör Hız Denklemi

Başlangıç basamağı reaksiyonu (1) için hız denklemi

$$\frac{d[R]}{dt} = k_i [R] \quad (2)$$

yazılır. Bu denklem çözüldüğünde

$$[R] = [R_c] e^{-k_i t} \quad (6)$$

eşitliği elde edilir.

#### Monomer Radikali Hız Denklemi

Denge durumunda başlangıç reaksiyon hızı, bitim reaksiyon hızına eşit olduğundan aşağıdaki (7) denklemi yazılabilir.

$$-\frac{d[R]}{dt} = -\frac{d[M]}{dt} \quad (7)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_t [M]^2 \quad (8)$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_i [R] \quad (2)$$

(2) ve (8) denklemleri (7) denkleminde birleştirilirse

$$k_i [R] = k_t [M]^2 \quad (9)$$

denklemini yazılır. Buradan

$$[M] = \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [R]^{1/2} \quad (10)$$

denklemini bulunur.

### Katalizör Radikali Hız Denklemi

(1) ve (2) reaksiyonlarından R 'nin hız denklemi yazılırsa

$$-\frac{d[R]}{dt} = -2k_i [R] + kp_1 [R][M] \quad (11)$$

Denge durumunda  $\frac{d[R]}{dt} = 0$  alınır ve (11) denkleminde [R] değeri hesaplanırsa, (12) denklemi elde edilir.

$$[R] = \frac{2k_i [R]}{kp_1 [M]} \quad (12)$$

### Monomer Hız Denklemi

İlerieme safhası reaksiyonları olan (2) - (4) denklemlerinden

$$-\frac{d[M]}{dt} = kp_1 [R][M] + kp_n [M][M] \quad (13)$$

Bu (13) denkleminde [M] ve [R] 'nin (10) ve (12) denklemlerindeki değerleri konursa

$$-\frac{d[M]}{dt} = 2k_i [R] + kp_n \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [M][R]^{1/2} \quad (14)$$

$$[R] < 1$$

alındığında

$$[R]^{1/2} > [R] \quad (15)$$

Denklemini elde edilir. Bu durumda (14) denkleminde R terimi ihmal edilerek

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [M][R]^{1/2} \quad (16)$$

(16) denkleminde düzenleme yapılır ve R'nin (6) denklemindeki değeri yerine konarak

$$\frac{d[M]}{[M]} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [R_0]^{1/2} e^{-k_i t/2} dt \quad (17)$$

Bu diferansiyel denklemin  $[M_0]$ ,  $[M]$  ve 0, t aralıklarında integrasyonu ile

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = 2k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [R_0]^{1/2} (e^{-k_i t/2} - 1) \quad (18)$$

denklemini elde edilir. Bu denkleminde ;

$$2k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [R_0]^{1/2} = \alpha \quad (\text{sabit})$$

alındığında

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = (e^{-k_i t/2} - 1) \quad (19)$$

denklemini bulunur.

### B- MMA'nın Zincir Radikal Polimerizasyonu Reaksiyon Hız Sabitleri

#### Başlangıç Reaksiyonu Hız Sabiti ( $k_i$ )

$$\frac{\ln \frac{[M_0]}{[M]}}{1 - e^{-k_i t/2}} = \alpha \quad (20)$$

denklemini (19) denkleminde yazılır. Reaksiyon başladıktan  $t_1$  zaman sonra monomer konsantrasyonu  $[M_1]$  ve  $t_2$  zaman sonra monomer konsantrasyonu  $[M_2]$  belirlenebilirse (20) denkleminde

$$\frac{\ln \frac{[M_0]}{[M_1]}}{1 - e^{-k_i t_1/2}} = \frac{\ln \frac{[M_0]}{[M_2]}}{1 - e^{-k_i t_2/2}} \quad (21)$$

(21) denklemini aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{\ln [M_0] / [M_1]}{\ln [M_0] / [M_2]} = \frac{1 - e^{-k_i t_2/2}}{1 - e^{-k_i t_1/2}} \quad (22)$$

(22) denkleminde  $[M_0]$ ,  $[M_1]$ ,  $[M_2]$ ,  $t_1$  ve  $t_2$  belirlendiği takdirde başlangıç reaksiyon sabiti bulunabilir.

#### İlerleme 1. Basamak Reaksiyonu Hız Sabiti ( $k_p$ )

Katalizör ve katalizör radikali konsantrasyonları arasında aşağıdaki (23) denklemini yazılabilir.

$$[R_0] - [R] = [R]/2 \quad (23)$$

Burada  $[R_0]$  katalizör başlangıç konsantrasyonu  $[R]$  ve  $[R]$  sırasıyla bir  $t$  zamanı sonunda reaksiyon ortamında bulunan katalizör ve katalizör radikali konsantrasyonudur.  $[R]/2$  değeri 1 mol katalizörden 2 mol katalizör radikali oluştuğunu göstermektedir.

(23) denkleminde  $[R]$  ve  $[R]$ 'nın (6) ve (12) denklemlerindeki yerlerine yazılır ve gerekli kısaltmalar yapılırsa,

$$1 - e^{-k_i t} = \frac{k_i e^{-k_i t}}{k p_1 [M]} \quad (24)$$

denklemi elde edilir. (24) denkleminde  $k p_1$  çekilirse (25) denklemi bulunur.

$$k p_1 = \frac{k_i}{[M] (e^{k_i t} - 1)} \quad (25)$$

$k_i$  değeri (22) denklemi yardımıyla hesaplanabildiğinden  $k p_1$  değeri (25) eşitliği yardımıyla bulunabilir.

### Bitim Reaksiyonu Hız Sabiti ( $k_t$ )

1. basamak reaksiyon hız sabiti  $k p_1$  den sonraki hız sabitinin hesaplanması aşağıda verilmiştir.  $t$  zamanı sonunda reaksiyon ortamındaki  $[R]$  miktarı (26) formülü ile tanımlanabilir.

$$2 ([R_0] - [R]) = [R] - [M] \quad (26)$$

(10) ve (12) denklemlerinden  $[M]$  ve  $[R]$  değerleri (26) denkleminde yerine konur ve düzenlenirse,

$$k_t = \frac{k_i e^{k_i t}}{4 [R_o] \left( \frac{k_i}{k p_1 [M]} + 1 - e^{k_i t} \right)^2} \quad (27)$$

denklemleri ile  $k_i$  ve  $p_1$ 'e bağlı olarak bitim reaksiyonu hız  $k_t$  elde edilir.

### İlerleme Reaksiyonu Hız Sabiti ( $k p_n$ )

(18) denklemleri yeniden yazılır ve  $k p_n$ 'e göre düzenlenirse

$$k p_n = \frac{\ln [M] / [M_o]}{2 (e^{-k_i t} - 1)} \left( \frac{k_t k_i}{[R_o]} \right)^{1/2} \quad (28)$$

denklemleri bulunur.

### C. MMA'nın Polimerizasyon Dereçesi (DP)

$$PD = \frac{\text{İlerleme Reaksiyon Hızı}}{\text{Bitim Reaksiyon Hızı}} \quad (29)$$

İlerleme Reaksiyon Hızı

$$k p_1 = [R] [M] + k p_n [M] [M] \quad (30)$$

Bitim Reaksiyon Hızı

$$k_t [M]^2 \quad (31)$$

(31) ve (32) değerleri (29) da yerine konursa ;

$$PD = \frac{k p_1 [R] [M] + k p_n [M] [M]}{k_t [M]^2} \quad (32)$$



(32) denkleminde  $k_p$ ,  $k_p$ 'den çok küçük olup ihmal edilirse (33) eşitliği elde edilir.

$$PD = \frac{k_p [M]}{k_t [M]} \quad (33)$$

$[M]$ 'nin (10) eşitliğindeki değeri (33) denkleminde yerine konursa aşağıdaki (34) denklemi elde edilir.

$$PD = \frac{k_p e^{k_i t/2} [M]}{(k_i k_t R_0)^{1/2}} \quad (34)$$

### 3. BULGULAR

Benzen çözeltisinde 1,86 mol/lt konsantrasyonundaki MMA,  $1,14 \times 10^{-2}$ ,  $0,57 \times 10^{-2}$  ve  $1,14 \times 10^{-3}$  mol/lt konsantrasyonlarındaki AIBN ve gene benzeri çözeltisinde 3,72 mol/lt konsantrasyonundaki MMA,  $2,28 \times 10^{-2}$  mol/lt konsantrasyonundaki AIBN ile reaksiyonlar başlatılarak polimerizasyon yapıldı. Polimerizasyonun başlangıç, ilerleme ve bitim reaksiyonlarının hız sabitleri ile PD'nin sayısal değerleri bu makalenin "Teorik Kısım" bölümünde elde edilen bağıntılar yardımıyla hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo-1'de verildi.

### 4. SONUÇ

Polimerleşme reaksiyonu hızının monomer ve katalizör konsantrasyonuna doğrudan doğruya bağlıdır [21]. (16) denkleminde reaksiyon ortamındaki monomer değişimi katalizör konsantrasyonunun kare kökü ile doğru orantılıdır.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left( \frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [M] [R]^{1/2} \quad (16)$$

Süre saat	[ M ] mol/lit	[ R <sub>0</sub> ] x 10 <sup>-2</sup> mol/lit	k <sub>1</sub> x 10 <sup>-2</sup>	kp <sub>1</sub> x 10 <sup>-2</sup>	kp <sub>n</sub> x 10 <sup>4</sup>	k <sub>t</sub> x 10 <sup>10</sup>	PD x 10 <sup>4</sup>
0	1,86	1,140					
3	1,54						664
			20,35	15,75	217,57	206	
6	1,34						784
8	1,16						832
0	1,86	0,570					-
3	1,68						2043
			49,02	8,70	73,08	65	
6	1,60						4060
8	1,52						6297
0	1,86	0,114					-
3	1,84		45,65	8,45	24,29	124	3818
6	1,83						7336
8	1,81						11770
0	3,72	2,280					-
3	2,06						2322
			60,40	5,72	96,37	14	
6	1,20						3347
8	0,80						4542

Tablo-1 : Başlangıç ilerleme ve bitim reaksiyonu hız sabitleri ile PD'nin sayısal değerleri

Bu durum ayrıca deneylerle gösterilmiştir. Çözelti polimerizasyonlarında nisbeten yüksek mol ağırlığında polimerler elde edebilmek için katalizör konsantrasyonunu mümkün olduğu kadar azaltmak ve polimerleşme süresini yine mümkün olduğu kadar uzatmak gerekmektedir.

MMA'nın zincir radikal çözelti polimeri polimerizasyonunun kinetik yönünden incelenmesi ile bulunan başlangıç  $k_1$  ve 1. adım ( $kp_1$ ) reaksiyonları hız sabitlerinin ilerleme ( $kp_n$ ) ve bitim ( $k_t$ ) reaksiyonları hız sabitlerinden çok düşük olduğu hesaplandı.  $kp_n$ 'nin  $kp_1$  den çok büyük olması (Tablo-1)  $kp_n$ 'nin ilerleme 1. adım reaksiyonu dışındaki ilerleme reaksiyonlarının toplam hız sabitini göstermesinden ve  $k_t$ 'nin de  $k_1$ ,  $kp_1$  ve

$k_p$ 'den büyük olmasının nedeni bitim reaksiyonunun ani olarak durmasındandır. Bir başka deyişle reaksiyon ortamındaki tüm radikallerin ani olarak nötürleşmesindedir.

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = 2k_p \left( \frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [R_0]^{1/2} (-1 + e^{-k_i t/2}) \quad (18)$$

denkleminde hız sabitleri ve  $R_0$ 'nın Tablo-1'deki değerleri yerine konur ve düzenlenirse aşağıdaki (35) denklemi elde edilir.

$$\log \frac{[M_0]}{[M]} = 0,18528 (1 - e^{-0,24886 t}) \quad (35)$$

(35) denklemi çözelti ortamındaki MMA değişimini göstermektedir. Bu denklemde  $t \rightarrow \infty$  olursa.

$$\log \frac{[M_0]}{[M]} = 0,18538 \quad (36)$$

denklemini elde edilir. (36) denklemi çözülürse

$$\frac{[M_0]}{[M]} = 1532 \quad (37)$$

bulunur.

Buradan polimerleşme reaksiyonu süresi ne kadar uzatılırsa uzatılsın ortamdaki MMA'nın hepsini polimerleştirmek mümkün olmayacağı sonucuna varılır. Kütle polimerizasyonunda [1, 20] meydana gelen reaksiyon ısısının ortamdaki uzaklaştırılması güçlüğü nedeniyle bu ısıdan dolayı yüksek mol ağırlığında polimerlerin elde edilemeyişi önemli bir mahsur olarak bilinirken, çözelti polimerizasyonunda da ortamdaki tüm monomerlerin polimerleşmemeleri gene önemli bir sakınca olarak karşımıza çıkar.

#### KAYNAKLAR

1. F.W. Billmeyer, Jr., Textbook of Polymer Science, 2nd Ed. Bölüm-14, Wiley-Interscience, New York (1971).
2. G.M. Burnett ve L.D. Loan, Trans. Faraday Soc., 51, 295 (1959).
3. C.H. Bamford, A.D. Jenkins ve R. Johnston, Trans. Faraday Soc, 55, 1451 (1959).
4. G.M. Burnett ve H.W. Melville, Discuss. Faraday Soc., 2, 3222 (1947),
5. A. Conix ve G. Smets, J. Polym. Sci., 10, 525 (1953).
6. P. Ghosh ve G. MUKHOPADYAY, J. Polym. Sci., 18, 283-293 (1980).
7. H.K. Mahabadi ve K.F.O' Driscoli, J. Macromol. Sci-Chem., A11 (5), 967-76 (1977).
8. R.P. Chaplin ve S. Yaddehige, J. Macromol. Sci-Chem., A14(1), 23-31 (1980).
9. G. Lohr ve G.V. Schulz, Eur. Poly. J., 10, 121 (1974).
10. P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 241-253 (1937).
11. M.S. Kharash, H. Eugelmann ve F.R. Mayo, J. Org. Chem., 2, 288 (1937).
12. A.V. Tobolsky ve L.R. Matlack, J. Polym. Sci., 55, 49 (1961).
13. G.M. Burnett, W.S. Dailey ve J.M. Pearson, Trans. Faraday Soc., 61, 1261 (1965).
14. A.M. North ve G.A. Reed, Trans, Faraday Soc., 57, 859 (1961).
15. C.H. Bamford ve S. Burmby, Makromol. Chem., 105-122 (1967).
16. G. Bonta', G.M. Bianca ve S. Russo, J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 71 (8), 1727 (1975).
17. H.P. Waits ve G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 80, 5313 (1964).
18. M. Talat - Erben ve S. Bywater, J.Am. Chem. Soc., 77, 3710 (1955).
19. B. Altural, E.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 1, 193-1999 (1985).
20. R.W. Lenz, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Böl-11, Interscience Publishers New York (1967).
21. M.A. Naylor ve F.W. Billmeyer, Jr., J. Am. Chem. Soc., 75, 2181-2185 (1953).