

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOPOLİMERLERDE BENZETİM ÇALIŞMASI

DOKTORA TEZİ

Didem SÜNBÜL

Anabilim Dalı: FİZİK

Programı: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

KASIM 2007

KOPOLİMERLERDE BENZETİM ÇALIŞMASI

DOKTORA TEZİ
Didem SÜNBÜL
(509002153)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Temmuz 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Kasım 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet GİZ (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Nihat BERKER (K.Ü.)

Doç.Dr. Ferid SALEHLİ (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Oğuz OKAY (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Ferdane KARAMAN (Y.T.Ü.)

KASIM 2007

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde gösterdiği ilgi, destek ve yönlendirmelerinden dolayı değerli hocam Prof. Dr. Huceste Giz'e ve sınırlarımı olabildiğince tanıma ve geliştirme çabasında daima yanımda olan danışman hocam Prof. Dr. Ahmet Giz'e çok teşekkür ederim.

Bana her zaman destek olan zor süreçlerde paylaşımlarla birbirimize tutunmamız gerektiğini öğreten sevgili aileme, her koşulda yanımda olan ve inancını hiç yitirmeyen anneme ve İTÜ'ye geldiğimde ilgilerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Kasım 2007

Didem SÜNBÜL

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer	1
1.2. Yüksüz Polimer Çözeltileri	7
1.3. Polielektrolitler	11
1.4. Kopolimer – İstatistiksel Kopolimerleşme	14
2. SERBEST RADİKAL KOPOLİMERİZASYONU BÜYÜME ADIMI KİNETİĞİ	17
2.1. Son Birim Etkisi Modeli	17
2.1.1. Deneysel Kanıtlar ve Değerlendirme	20
2.2. Son Öncesi Birim Etkisi Modeli	28
2.3. Hesap Yöntemleri	32
2.4. Teorik Kısım	38
2.4.1. r_1 ve r_2 Monomer Reaktivlik Oranları	41
2.4.2. s_1 ve s_2 Radikal Reaktivlik Oranları	41
3. KOPOLİMERLERİN YAPI – FİZİKSEL ÖZELLİK İLİŞKİLERİ	43
4. BENZETİM DENEYLERİ	45
4.1. Benzetim Deneylerinden Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplanması	45
4.2. Benzetim Deneylerinden Radikal Reaktivlik Oranlarının Hesaplanması	50
5. GERÇEK DENEYLERDEN MONOMER VE RADİKAL REAKTİFLİK ORANLARININ HESAPLANMASI	57
5.1. Kompozisyon Kaymasının Kopolielektrolitin Yapısına ve Özelliklerine Etkileri	63
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69
KAYNAKLAR	72
EKLER	79
ÖZGEÇMİŞ	85

KISALTMALAR

QSS	: Kararlı hâl yaklaşımı (Quasi steady state)
EPE	: Açık son-öncesi etki (Explicit penultimate effect)
IPE	: Kapalı son-öncesi etki (Implicit penultimate effect)
NLLS	: Doğrusal olmayan en küçük kareler (Nonlinear least squares)
EVM	: Değişkenlerde hata yöntemi (Error-in-variables method)
ACOMP	: Kopolimerizasyonun otomatik ve sürekli olarak bilgisayarla izlenmesi (Automatic, continuous, on-line monitoring of copolymerization)
RS	: Dönen sektör (Rotating sector)
SIP	: Uzaysal aralıklı polimerizasyon (Spatially intermittent polymerization)
PLP	: Darbeli laser polimerizasyonu (Pulse laser polymerization)
NMR	: Nükleer manyetik rezonans (Nuclear magnetic resonans)
GPS	: Jel nüfuz kromatografisi (Gel permation chromatography)
NaSS	: Sodyum Stiren Sülfonat
Aam	: Akrilamit
NaCl	: Sodyum Klorür

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Büyüme hız sabiti $\langle k_p \rangle$ üzerinde son birim modelinin geçerliliği için sınanan sistemler [4].	29
Tablo 4.1 Farklı benzetim çalışmaları için algoritmayla hesaplanan radikal reaktiflik oranları [64].....	51

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1	: Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin yapısı [1]..... 2
Şekil 1.2	: Esnek bir polielektrolit örneği. Sodyum karşı iyonları ve polistiren sülfonat formülü (a) ve fiziksel tasviri (b)[9]. 11
Şekil 1.3	: Rastgele, istatistiksel, blok ve graft kopolimerlerin sembolik gösterimleri..... 15
Şekil 4.1	: $r_1(\text{gerçek}) = 5.0$ ve $r_2(\text{gerçek}) = 0.2$ olduğu durumda 1, 2, ve 3σ kontürlerini gösteren χ^2 grafiği [60]. 46
Şekil 4.2	: $r_1(\text{gerçek}) = 1.0$, $r_2(\text{gerçek}) = 0.8$ olduğu durumda 1, 2 and 3σ kontürlerinin gösteren χ^2 grafiği [60]. 47
Şekil 4.3	: $r_1(\text{gerçek}) = 0.5$, $r_2(\text{gerçek}) = 0.1$ olduğu durumda 1, 2 and 3σ kontürlerinin gösteren χ^2 grafiği [60]. 48
Şekil 4.4	: Benzetişim deney 1 için $[M_1]$ ve $[M_2]$ derişimleri dağılımı. Her iki gözlenebilir değişkenin başlangıç değerinin %1'i rastgele hata olarak eklenmiştir [60]. 49
Şekil 4.5	: Gerçek deney datasının saçılması [61]. 50
Şekil 4.6a	: Birinci kümedeki ayrı ayrı üç deneyin 2σ güvenilirlik düzeyleri. Reaktiflik oranları $r_1 = 0.5$, $r_2 = 0.2$, $s_1 = 0.3$ ve $s_2 = 0.4$ olup düzeyler $1/s_1$ ve $1/s_2$ 'nin fonksiyonu olarak çizilmiştir [64]. 53
Şekil 4.6b	: Birinci kümede üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64]. 54
Şekil 4.7	: $r_1 = 5.0$, $r_2 = 0.2$ ve $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.3$ olan ideal polimerizasyonu tasvir eden ikinci kümedeki üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64]. 54
Şekil 4.8	: $r_1 = 3.0$, $r_2 = 0.5$ ve $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.3$ olan ideal olmayan polimerizasyonu temsil eden üçüncü kümedeki üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64]. 55
Şekil 4.9	: $r_1 = 5.0$, $r_2 = 2.0$ ve $s_1 = 0.6$, $s_2 = 0.4$ olan dördüncü kümedeki üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64]. 56
Şekil 4.10	: $r_1 = 5.0$, $r_2 = 2.0$ ve $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.1$ olan beşinci deney kümesindeki üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64]. 56
Şekil 5.1	: Tuzda NaSS-Aam kopolimerizasyonunu monomer reaktiflik oranları, $r_{Aam} = 0.08 \pm 0.03$ ve $r_{NaSS} = 2.0 \pm 0.33$ [66]. 58
Şekil 5.2	: Suda NaSS-Aam kopolimerizasyonunda birinci kısmın monomer reaktiflik oranları, $r_{Aam} = 0.32 \pm 0.06$ ve $r_{NaSS} = 0.4 \pm 0.16$ [66]. 59

Şekil 5.3	: Suda NaSS-Aam kopolimerizasyonunda ikinci kısmın monomer reaktiflik oranları, $r_{Aam} = 0.2 \pm 0.01$ ve $r_{NaSS} = 9.0 \pm 0.6$ [66].	59
Şekil 5.4	: Tuzda NaSS-Aam kopolimerizasyonunda radikal reaktiflik oranları, $s_{Aam} = 0.3 \pm 0.14$ ve $s_{NaSS} = 0.26 \pm 0.006$	60
Şekil 5.5	: Tuzda NaSS – Aam kopolimerizasyonunda ortalama radikal reaktiflik oranı, $\bar{s} = 0.15 \pm 0.01$ [66].	60
Şekil 5.6	: Tuzlu çözeltide; (a)%25, (b)%50 NaSS ve Aam kopolimerinin toplam monomer derişiminin zamana göre grafiğı.	61
Şekil 5.7	: Tuzlu çözeltide; %25 NaSS ve Aam kopolimerinin toplam monomer derişiminin zamana göre eğrisi son birim etkisi ve IPE modellerine oturtularak elde edilen grafik.	62
Şekil 5.8	: Suda NaSS – Aam kopolimerizasyonunda ikinci kısmın ortalama radikal reaktiflik oranı, $\bar{s} = 0.12 \pm 0.04$ [66].	63
Şekil 5.9	: Kompozisyon kayması gözlenen bir kopolimerleşmede polimer çözeltisi tasviri.	64
Şekil 5.10	: Sudaki NaSS-Aam kopolimerizasyonunda monomerdeki ve polimere katılan malzemedeki NaSS kesrinin toplam dönüşüme göre grafiğı (Başlangıç kesri %50 NaSS olan deneydeki, NaSS kesri artı (+) ve polimerde NaSS kesri düz çizgilerle, başlangıç kesri %25 NaSS olan deneydekiler ise sırasıyla yıldız ve kesikli çizgilerle gösterilmiştir).	66
Şekil 5.11	: %50 NaSS deneyinin sonucunda oluşan malzeme için kompozisyon dağılımı.	67

SEMBOL LİSTESİ

k_d	: Başlatıcının açılma tepkimesinin hız sabiti
k_t	: Başlama basamağının hız sabiti
k_p	: Büyüme basamağı hız sabiti
k_{tc}	: Birleşmeyle sonlanma hız sabiti
k_{td}	: Orantısız sonlanma hız sabiti
$[R]$	: Polimer içindeki monomer birimi derişimi
$[M]$	: Monomer derişimi
$[R\bullet]$	: Toplam radikal derişimi
τ	: Ortalama Ömür
R_p	: Polimerizasyon Büyüme hızı
R_t	: Polimerizasyon sonlanma hızı
$\langle R^2 \rangle$	: Kare ortalama uçtan uca mesafe
$\langle R_G^2 \rangle$	: Jirasyon yarıçapı
l	: Kuhn uzunluğu
L_p	: Bellek uzunluğu
L	: Zincir uzunluğu
b	: Zincir üzerindeki iki yüklü birim arasındaki mesafe
v	: Dışlanmış hacim parametresi
R_F	: Flory yarıçapı
c^*	: Üst-üste gelme derişimi
c^{**}	: Yarı seyreltik ölçeğin üst limiti
k_{11} ve k_{22}	: Homopolimerizasyon hız sabiti
$k_{12}, k_{21}, k_{112}, k_{121}, k_{122}, k_{221}, k_{212}$ ve k_{211}	: Polimerizasyon hız sabiti
r_1 ve r_2	: Monomer reaktiflik oranları
F_1 ve F_2	: Ani olarak üretilen polimerin mol kompozisyonu
f_1 ve f_2	: Besleme monomerlerinin mol kompozisyonu
s_1 ve s_2	: Radikal reaktiflik oranları
α ve β	: Sonlanma hız sabitleri oranları
$\bar{s}$	: Ortalama reaktiflik oranı
λ_D	: Debye perdeleme uzunluğu
I	: İyonik kuvvet
n_i	: i türü iyonun derişimi

z_i	: i türü iyonun değeri
l_B	: Bjerrum uzunluğu
L_{pe}	: Elektrostatik bellek uzunluğu
L_{p0}	: Özgün bellek uzunluğu
F	: Polimere katılmakta olan malzemedeki monomer kesri
f	: Besleme monomer kesri
x	: Dönüşüm oranı
k	: Boltzman sabiti
T	: Sıcaklık
ϵ	: Dielektrik sabiti

KOPOLİMERLERDE BENZETİM ÇALIŞMASI

ÖZET

ACOMP (polimerizasyonun otomatik ve sürekli olarak bilgisayarla izlenmesi) tekniğinde, monomer ve polimer derişimleri sistemin iki bağımsız özelliğinin izlenmesiyle elde edilir. Burada kopolimerizasyon sistemlerinde, bu tür sürekli izleme verilerini kullanarak monomer reaktiflik oranlarının hesaplanmasında yeni bir değişkenlerde hata yöntemleri (EVM) geliştirildi. Ölçümlerden ve aletlerin kalibrasyonundan belirlenen monomer ve polimer derişimlerindeki hatalar göz önüne alınarak reaktiflik oranlarının ve bu oranlara karşılık gelen χ^2 değerlerinin elde edilişi gösterildi.

Kapalı son öncesi etkinin (implicit penultimate effect, IPE) gözleendiği kopolimerizasyon sistemlerinde, kopolimer kompozisyonundan belirlenen r_1 ve r_2 monomer reaktiflik oranlarına ek olarak, s_1 ve s_2 radikal reaktiflik oranları da reaksiyon kinetiğine etki etmektedir. Çalışmada ayrıca IPE sistemlerinde, aynı deneysel verileri kullanarak radikal reaktiflik oranlarını bulmak için ayrı bir EVM geliştirildi. Benzetim çalışmaları yapılarak, her iki monomer reaktiflik oranının da birden küçük olduğu durumda, bu yöntemle, kinetik verilerden her iki oranın da hesaplanabildiği gösterildi. Eğer sistem ideal duruma ($r_1 r_2 \cong 1$) yakınsa ya da her iki reaktiflik oranı da birden büyükse, yalnızca ortalama radikal reaktiflik oranı ($\bar{s}$) güvenilir olarak elde edilebildiği görüldü.

Bu çalışmada geliştirilen kuramsal model, Tulane üniversitesinde, A. Parıl'ın doktora çalışması çerçevesinde sodyum stiren sülfonat ve akrilamidin tuzlu ve tuzsuz sudaki kopolimerizasyonunun sürekli izlenmesiyle elde edilen verilere uygulandı. Veriler geliştirilen değişkenlerde hata yöntemiyle analiz edilerek monomer ve radikal reaktiflik oranları hesaplandı.

İncelenen tepkimedeki kompozisyon verisinin son-birim modeline (terminal model) uyduğu, ancak reaksiyon kinetiğinin güçlü bir IPE sergilediği gözleendi. Suda meydana gelen kopolimerizasyonda ve reaksiyonun NaSS kesrine göre %8-25 dönüşümündeki karakter değişiminin IPE modeli ile açıklanabildiği gösterildi.

Kopolimer kompozisyonunun evrimi üzerine reaktiflik oranların etkileri incelendi. Ayrıca kompozisyonun reaksiyon süresince evriliyor olmasının oluşan kopolimerik malzemenin fiziksel özelliklerine etkisi tartışıldı.

A STUDY SIMULATION IN COPOLYMERS

SUMMARY

In the ACOMP (automatic, continuous, on-line monitoring of polymerization) technique, monomer and polymer concentrations are measured by the monitoring of two independent properties of the system. Here a new error-in-variables method (EVM) was developed to estimate the monomer reactivity ratios in copolymerization systems. The reactivity ratios and the corresponding χ^2 values are found by taking into account errors in the monomer and polymer concentrations determined from measurements and from calibration of the instruments. All the error sources are taken into account and their effects are reflected in determining the confidence intervals of the reactivity ratios by the usual error propagation technique.

In copolymerization systems with implicit penultimate effect (IPE), there are two radical reactivity ratios, s_1 and s_2 , which influence the reaction kinetics in addition to the monomer reactivity ratios, r_1 and r_2 , which govern the copolymer composition. Here a separate EVM was developed to obtain these ratios from the same data. It is shown by simulation studies that the kinetic data allows both ratios to be found if both monomer reactivity ratios are less than one. If the system is near ideality ($r_1 r_2 \cong 1$) or if both reactivities are greater than one, only an average radical reactivity ratio, $\bar{s}$, can be reliably determined.

The theoretical models developed in this study are applied to data on the copolymerization of sodium styrene sulfonate and acrylamide in saline solution and in water obtained by A. Paril who performed the on-line monitoring experiments at Tulane University as part of his doctoral research. Data are analyzed by an error in variables method (EVM) developed for obtaining the reactivity ratios by on-line monitoring.

It is seen that the terminal model fits the composition data, however the reaction kinetics show significant IPE. It is shown that the copolymerization occurs in water and the NaSS fraction is at 8-25% conversion, the change of the character can be explained by the IPE model.

The effect of reactivity ratios on evolution of copolymer composition are examined. Also, the effect of evolution of composition during reaction on the physical properties of copolymeric material is discussed.

1. GİRİŞ

1.1 Polimer

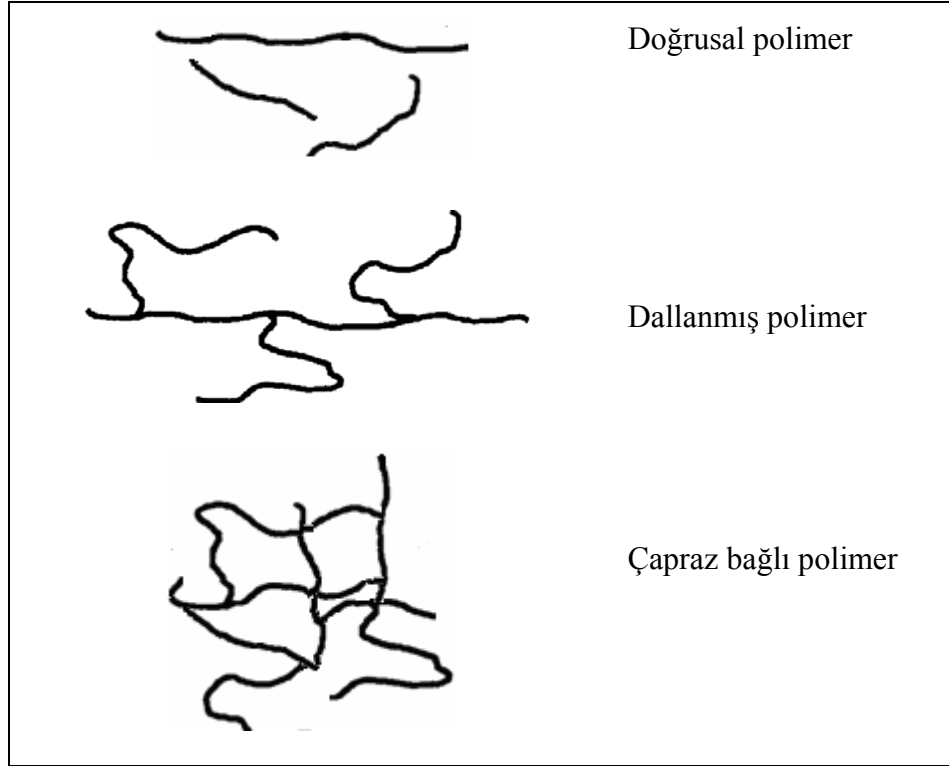
Polimerler doğal olarak bulunur ya da sentetik olarak üretilirler. Doğal polimerler sentetik polimerlere göre oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Sentetik lifler (fiberler), sentetik kauçuklar (elastomerler) ve plastikler endüstride çok geniş uygulama alanı bulan maddelerdir. Polimerlerin fiziksel ve mekanik özellikleri yapılarından kaynaklanır. Bu özellikler, sentez yöntemlerine ve yapılarına bağlı olarak değişim gösterir. Bu nedenle, bilim ve mühendislik alanlarında çalışanların ilgisini çeken malzemelerdir. Tıp, biyofizik, biyokimya ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Monomer adını verdiğimiz moleküller kovalent bağlarla birbirine bağlanarak polimerleri oluştururlar. Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Monomer biriminden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan tepkimelere polimerleşme denir.

Polimerler yapılarına göre doğrusal, dallanmış ve çapraz polimerler olarak sınıflandırılır. Ana zincirlerin üzerinde yalnızca yan grupların bulunduğu polimere doğrusal polimer denir. Şekil 1.1’de gösterilen doğrusal kopolimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir.

Ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirlerle kovalent bağlarla bağlanmış olan polimerlere dallanmış polimer denir (Şekil 1.1). Yan dalların üzerinde farklı dallar da olabilir. Monomer yapısının yan gruplarını içeren doğrusal polimerler dallanmış polimer değildir.

Polimer zincirlerin her birinin uç noktasının diğetine bağlanmasıyla çapraz bağli polimer elde edilir (Şekil 1.1). Polimer zincirleri farklı uzunlukta olmalı ve uygun monomerler kullanılmalıdır. Çapraz bağ sayısının yeterince fazla olması durumunda tüm zincirlerin birbirine bağli olduğu büyük bir molekül gibi davranan üç boyutlu polimer üretilir [1].



Şekil 1.1: Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağli polimerlerin yapısı [1].

Yalnızca bir monomer türünün polimerleşmesiyle elde edilen makro molekül, homopolimer olarak adlandırılır. İki tür monomer birimiyle kopolimer ve üç tür monomer birimiyle terpolimer elde edilir.

Katılma polimerleri, zincir tepkimeleri ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer molekülüne girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon, katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanmasıyla oluşur. Bu serbest radikal bir vinil bağli içeren monomerin ($CH_2 = CRR'$) çift bağli ile tepkimeye girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal ($CH_2 - CRR' \bullet$) verir. Birkaç

saniye içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır $\{CH_2 - CRR'\}_n$. Köşeli parantez içindeki birim yinelenmektedir. Buna yinelenen birim adı verilir. En sonunda iki serbest radikal birbiriyle tepkimeye girer ve polimer molekülü oluşur. Buna serbest radikal polimerleşmesi denir. Polimerleşmeyi üç basamakta inceleyebiliriz; açılma-başlama, büyüme ve sonlanma.

Başlama adımı; başlatıcının açılmasıyla



bir çift $I \bullet$ radikali meydana gelir. Burada k_d başlatıcının açılması tepkimesinin hız sabitidir ve diğer hız sabitlerine göre oldukça küçüktür. Başlama tepkimesi, $I \bullet$ radikali ile ilk monomerin katılmasıyla,



zincir başlatıcı R_1 radikali oluşmasını sağlar. Burada M bir monomer molekülünü, k_i başlama basamağının hız sabitini gösterir.

Büyüme adımı; başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer molekülünün katılmasıyla büyür. Büyüme tepkimesinde yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Aktif zincirlerin tepkime verme yeteneklerinin zincir büyüklüğünde bağımsız olduğu varsayılarak zincirlerin büyümesi,



($n = 1, 2, 3, \dots$) olmak üzere tepkime denklemiyle gösterilebilir. Burada k_p büyüme tepkimesi hız sabitidir. Büyüme tepkime hızı, kimyasal tepkimelerde rastlanan hızlara kıyasla büyüktür. Birçok monomerde k_p 'nin değeri $10^2 - 10^4 L/mol \cdot s$ düzeyindedir.

Sonlanma adımı; radikallerin birbirleri ile tepkime vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini bitirmeleri yönünde büyük

bir eğilim vardır. Sonlanma, radikaller arasındaki bir tepkimeyle, radikal merkezlerinin birbirini yok etmesi şeklinde oluşur.

Serbest radikal katılma polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılan başlatıcıların derişimleri monomer derişimininden çok küçüktür (kütlece %1 dolayında). Bu nedenle, aktif zincir ve başlatıcıdan oluşan serbest radikaller arasındaki sonlanma önemli değildir. Ayrıca başlatıcının derişimi düşürülerek bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı daha da azaltılabilir [2].

Birleşerek sonlanmada,



iki radikalin birbirine katılmasıyla meydana gelir. Burada k_{tc} birleşmeyle sonlanma hız sabitidir.

Orantısız sonlamada,



hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler boylarını korurlar. k_{td} , orantısız sonlanma tepkimesi hız sabitidir.

Sonlanma basmağı,



tepkimesi ile sonlanma hız sabiti $k_t = k_{tc} + k_{td}$ şeklinde tanımlanarak da gösterilebilir. Sonlanma hız sabitleri değerleri $10^6 - 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ mertebesinde olup büyüme tepkimelerinden çok daha büyüktür. Ancak tipik bir polimerizasyonda, herhangi bir anda, makro-radikalların derişimi çok küçük olduğundan radikal tepkimesi gerçekleşene kadar büyüyen zincire yüzlerce veya binlerce monomer katılabilir.

Birçok polimerizasyon sistemlerinde, polimerin molekül ağırlığının sonlanma tepkimelerinin dikkate alınması ile hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülür. Bunun nedeni büyümekte olan bir zincir radikalının aktifliğinin sistemde bulunan bir başka moleküle aktarılmasıdır. Zincir transferi denilen bu tip tepkimeler Flory tarafından saptanmıştır. Zincir transferi polimerizasyon ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da dışarıdan sisteme katılmış herhangi bir maddeye olabilir.

Bir çözücü molekülünün büyümekte olan bir zincir radikali ile tepkimeye girmesi sonucu oluşan çözücü radikalleri, monomer molekülleri ile çok hızlı tepkimeye girerek yeni bir polimer molekülünün büyümesine yol açarsa, bu duruma çözücüye zincir transferi denir. Bu durumda elde edilen polimerin molekül ağırlığı, çözücünün yapısına bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Polimerizasyon hızı ise sadece monomer derişiminden etkileneceğinden monomerin molar derişimi sabit tutulursa değişikliğe uğramaz. Bunun tersine, çözücü tepkimesinden elde edilen radikaller birbirleri ile birleşme yoluna giderlerse, önleyici ya da geciktirici rolü oynarlar. Zincir transfer tepkimesine yatkın olmayan bir çözücü ise yansız bir çözücüdür [2,3].

Başlama ve büyüme tepkimelerinde bir radikal yok olur bir başka radikal oluşur ve her iki tepkimede de ortamdaki toplam radikal derişimi değişmez. Başlama adımında radikal derişimi artar, sonlanma adımında ise radikaller harcanır. Yani radikal derişimi zamanın bir fonksiyonu olup, başlama, büyüme ve sonlanma adımına bağlıdır.

Kısa polimerler için başlamanın olduğu kadar sonlanmanın da büyüme hızı ve kopolimer yapısı üzerindeki etkisi ihmal edilemez. Fakat üretilen polimer yeterince uzunsa, bu sonlanma etkileri ihmal edilebilir.

Kinetik olarak bir tepkimede yer alan herhangi bir maddenin oluşma ya da harcanma hızı, o maddenin derişiminin birim hacim başına birim zamandaki değişimine eşittir.

Polimerizasyon hızı, $[M]$ monomer derişimini göstermek üzere monomerin harcanma hızı olarak tanımlanır ($R_p = -d[M]/dt$).

Başlama adımı büyüme adımına göre çok yavaş olduğundan, monomerlerin harcanmasının büyük kısmı büyüme adımıda meydana gelir. Böylece polimerizasyonun büyüme hızı, yalnızca büyüme adımıda tüketilen monomer gözönünde bulundurularak yazılabilir. R_p polimerizasyonun büyüme hızı, R_t de sonlanma hızı olmak üzere,

$$R_p = k_p [R\bullet][M] \quad (1.4a)$$

$$R_t = k_t [R\bullet]^2 \quad (1.4b)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $[R\bullet]$ toplam radikal derişimi, $[M]$ toplam monomer derişimini göstermektedir. k_p 'le gösterilen büyüme hızı, büyüme adımının mekanizmasına bağlıdır.

Monomerlerin derişimleri radikallerin derişimlerinden çok büyük olmasından dolayı monomerlerin derişimlerinin zaman göre değışimi radikal derişimlerinin zaman göre değışiminden oldukça büyüktür. Başlatıcı açılmaya başlayınca radikallerin derişimi önce hızla artar. Daha sonra sonlanma ve başlatıcı açılması tepkimeleri birbirlerini dengelerler. Denge sağlandıktan sonra da radikal derişimi azalan başlatıcı miktarına ve ortamın değışen özelliklerine bağlı olarak yavaş bir değışim gösterir. Ancak bu aşamada tipik zaman tepkime zamanıdır. Çok küçük olan radikal derişiminde uzun zamanda yavaşça gerçekleşen bu evrim sırasında bu derişimin türevleri ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu durumda radikallerin derişimleri sabit olarak alınabilir. Buna kararlı hâl yaklaşımı (quasi steady state approximation, QSS) denir. kararlı hâl koşullarında sadece toplam radikallerin değil, her tür radikalin zaman türevleri ayrı ayrı sıfır kabul edilir. Bu yaklaşım hesapları çok kolaylaştırır. Öte yandan birçok gerçek durum için modelin öngörümüleri bu yaklaşımın yapılmadığı kesin hesapla aynıdır. Gerçekte, kararlı hâl olmayan durumda çalışılarak üretilen kopolimerin zincir uzunluğu ve kompozisyonunun analizi ile kararlı hâl koşulunun sağlanıp sağlanmadığı görülebilir [4, 5].

Kararlı hâl yaklaşımında göre $R\bullet$ radikalleri polimerleşme süresince sabit alınır. Polimerleşme süresince başlatıcının çok az kısmı harcandığından başlatıcının

tepkime boyunca derişimini sabit alınabilir. R_i , başlama hızı bu durumda sonlanma hızına eşit olup,

$$R_i = k_t [M \bullet]^2 \quad (1.4c)$$

olarak yazılır. Buradan, $[I_2]$ başlatıcının derişimi olmak üzere R_p polimerizasyonun büyüme hızı,

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \left(\frac{R_i}{2} \right)^{1/2} [M] \quad (1.5)$$

ile gösterilir. Polimerizasyon hızının $k_p / \sqrt{k_t}$ oranı ve R_i başlama hızına dolayısıyla başlatıcının derişimine ($[I_2]$) bağlı olduğu görülür.

1.2 Yüksüz Polimer Çözeltileri

Polimer çözeltilerinde, yinelenen birimler birbirine yaklaştığında yalnızca bu iki büyüklük arasında itici bir F kuvveti ve yinelenen birimlerle çözücü etkileşiminden kaynaklanan F' kuvveti vardır. Bu kuvvetlerin büyüklüğü monomerler arasındaki uzaklığa, ozmotik basınç ve sıcaklık kadar her bir monomerin kimyasına bağlıdır. Sıvı bir çözücü yardımıyla polimer zincirleriyle seyreltik bir çözelti hazırlandığında, her monomer diğer monomerlerle olduğu kadar çözücü molekülleriyle de etkileşime şansına sahiptir. Eğer monomer çözücü teması monomer monomer temasına tercih ediliyorsa bu çözücü polimer gözönüne alındığında iyi çözücü olarak, tersi durumda ise zayıf çözücü olarak adlandırılır.

İyi çözücüde yinelenen birim-çözücü etkileşimi bu çiftleri ayırır, bu durumda F' kuvveti, F gibi itici olmalıdır. Zayıf çözücülerde ise, F' çekicidir. Çözücü türü ya da çözücü sıcaklığı değiştirilerek zayıf hale gelen çözücülerde çekici F' kuvveti, itici F tarafından ya da yok olur ya da baskı altına alınır. Bu durumda $F' + F$ net kuvveti (ortalama kuvvet olarak adlandırılır) ya sıfır ya da negatif olur.

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafındaki dönme hareketiyle alabileceği her türlü geometrik düzenlemeyi kapsar. Doğrusal polimer zincirleri, iki tür uç konformasyon olan tam uzamış ve tam bükülmüş hal arasında sonsuz sayıdaki rastgele bükülmüş geometrilerde bulunurlar. Polimer sisteminin fiziğiyle ilgilenildiğinde, değerlendirmeler verilen koşullar altında polimer çözeltilerinin konformasyonlarının üzerinden alınan ortalamadır. Fiziksel özellikler açısından, ortalamalar öncelikle net etkileşim kuvvetlerinin büyüklüğüne ve zincirdeki yinelenen birim sayısına bağlıdır [6].

Bir zincir boyunca dizilmiş, birçok bağ ile birbirlerinden ayrı duran olan yinelenen birimler birbirlerine yaklaştıklarında etkileşime girerler. Bu etkileşime sterik etki sebep olur. Bunlar komşu birimler arasında olup kısa erişimli etkileşimlerdir.

Esnek polimer zincirleri çözeltide çok farklı sayıda konformasyonu olacağından, bu polimerlerin büyüklüğü ve şekli yalnızca istatistiksel olarak tanımlanabilir. Bir zincirin büyüklüğünü tanımlayabilecek nicelikler; kare ortalama uçtan uca mesafe $\langle R^2 \rangle$ ve jirasyon yarıçapı $\langle R_G^2 \rangle$ 'dir. Bu büyüklüklerin ortalamalarını almak için, bir zincir konformasyonunun istatistiksel ağırlığını veren konformasyonel dağılım fonksiyonu bilinmelidir. Bağ uzunluğu a olan N tane bağ içeren ideal ya da gauss zincirlerden oluşmuş bir sistemi tanımlayacak uzunluklar $\langle R^2 \rangle = 6\langle R_G^2 \rangle = Na^2$ ile ifade edilir. Gauss zincirleri gerçek polimerlerin yerel yapısını tümüyle doğru tanımlayamaz, fakat polimer polimer ve polimer çözücü etkileşimlerinin dengelendiği sıcaklık olan θ sıcaklığında, büyük ölçekteki özellikleri doğru tanımlarını verir. Etkin bağ uzunluğunu polimerin rijidliğinin bir ölçüsü olup, bunu tanımlayan çeşitli parametreler bulunmaktadır. Bu amaçla Kuhn istatistiksel yinelenen birim uzunluğu (l) tanımladı. Her Kuhn uzunluğu içinde bulunan birimler etrafında zincir serbestçe dönemez, ancak bu uzunluğun uçlarındaki birimler etrafında zincir serbestçe dönebilmektedir. Burada, $R_{\max}$ zincirin uçtan uca maksimum uzunluğu olmak üzere Kuhn uzunluğu aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$l = \langle R^2 \rangle / R_{\max} \quad (1.6)$$

Bellek uzunluğu L_p (persistence distance) herhangi bağı üzerine diğer bütün bağların izdüşümlerinin toplamıdır. Bu uzunluk bilindiğinde, zincirin statik özellikleri belirlenebilir. Zincir uzunluğu, L olmak üzere $L/L_p \gg 1$ ise daha esnek (Gauss yumak limiti), $L/L_p \ll 1$ ise daha rijid (rijid çubuk limiti) yapıya sahiptir bir polimer oluşur.

Polimerlerde, zincir boyunca dizilmiş yinelenen birimler arasındaki etkileşimler zincir üzerindeki birkaç komşusuyla sınırlıdır. Zincir boyunca birbirlerinden uzak olan, aralarında birçok bağ bulunan birimler genelde ayrı ayrı dururlar. Ancak zincirin rastgele hareketleri sonucu yeterince birbirine yaklaştıklarında etkileşime girerler. Belli bir hacime sahip olduklarından bu etkilerden dolayı zincir şişer. Bu gibi etkileşimlere sahip zincirin yumak büyüklüğü, ideal zincirden daha büyüktür. Bu etki dışlanmış hacim etkisidir. Dışlanmış hacim etkisi, aynı zincir üzerinde birbirinden oldukça uzaktaki ve farklı zincirler üzerindeki yinelenen birimler arasındaki uzun erişimli etkileşimleri içerir. Dışlanmış hacim etkisinin olduğu yerde şişme görülür ve şişme kontur uzunluğunun artması ile artar. Gerçek polimerlerde, dışlanmış hacim etkisi oldukça karmaşıktır. Bu etkileşimler Van der Waals çekimi içerir, bunlar polimerin yinelenen birimleri ve çözücü molekülleri arasında olduğu kadar, çözücü molekülleri ve zincirin yinelenen birimleri arasındaki etkileşimleri de içerir. Polimer konformasyonları ve böylece polimerlerin genel özellikleri yüksek derecedeki ikili, üçlü ve yüksek dereceden yinelenen birim kümelerinin formasyonu sonucu polimer zincirlerinde depolanan potansiyel enerjiden önemli ölçüde etkilenmektedir. Yine de, büyük ölçekteki özelliklerde etkileşimin detaylar gözönünde bulundurulmaz. Etkileşim potansiyeli $u(r)$ 'nin bilinmesi şartıyla, ideal olmayan gaz denklemi,

$$\nu = \int dr (1 - \exp(u(r)/kT)) \quad (1.7)$$

ile gösterilir ve çeşitli sıcaklıklar için dışlanmış hacim parametresidir. $\nu = 0$ olduğu sıcaklık, θ sıcaklığıdır, bu durumda zincir hemen hemen idealdir. $T = \theta$ sıcaklığının yakınında, $\tau = (T - \theta)/\theta$ olmak üzere ν yaklaşık olarak, $\nu = \nu_0 \tau$ olarak tanımlanır.

Dışlanmış hacim etkisini tam olarak hesaplamak olanaksızdır. En etkili yöntem de Gennes ilk olarak önerdiği yöntemidir. Bu yöntemde göre, V polimerin hacmi ve ν kritik üs (boyutu $d = 3$)

$$\nu = \begin{cases} 1/3 & T < \theta & V \propto N \\ 1/2 & T = \theta & V \propto N^{3/2} \\ 0,5888 & T > \theta & V \propto N^{7/4} \end{cases} \quad (1.8)$$

olmak üzere, bir polimerin ortalama büyüklüğü,

$$\langle R^2 \rangle^{1/2}, \langle R_g^2 \rangle^{1/2} \cong a N^\nu \quad (1.9)$$

ile elde edilir. θ sıcaklığında zincir ideal davranış sergiler. θ sıcaklığının yukarısında zincir şişer, altında ise polimer zinciri yumak halinden çökme durumuna geçer. a , polimerin kimyasal özelliklerine, dışlanmış hacim etkisi ve zincirin rijidliğine bağlıdır.

İyi çözücüdeki ($T > \theta$) polimer çözeltisi göz önüne alındığında, tüm derişim rejimi üç kısımda incelenir; seyreltik, yarı seyreltik ve derişik çözeltiler.

Seyreltik çözeltide, derişim polimer yumaklarının birbirinden ayrı durabilmesini sağlayacak kadar düşüktür. Farklı zincirler arasındaki etkileşmeler zayıftır, polimer öncelikle çözücü molekülleriyle etkileşir ve polimer çözeltileri polimer yumaklarının ideal olmayan gazı olarak tanımlanabilir.

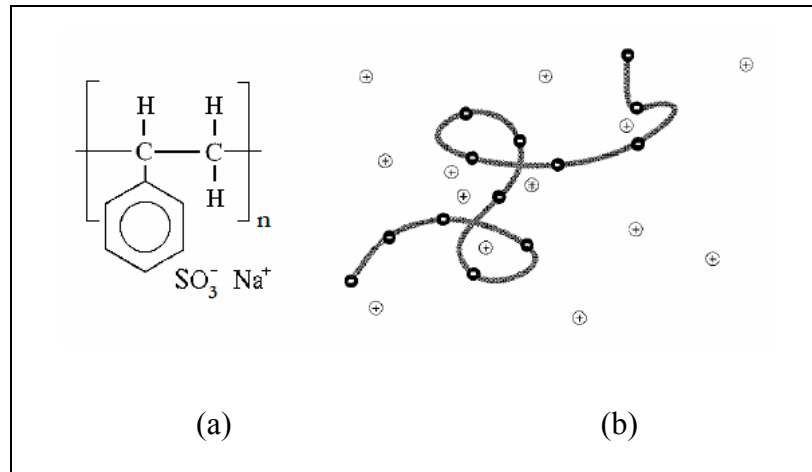
Polimerin derişimin artmasıyla polimer yumakları birbirine çok yaklaşır ve üst üste gelmeye başlar. Bundan dolayı zincirler arası etkileşmeler güçlüdür. Burada çözeltilinin tüm hacmi bu yumaklarla dolar. Bu durumda çözeltilinin toplam derişimi yumağın içindeki yerel derişimin değerine yaklaşır. Böylece üst-üste gelme derişimi, R_F Flory yarıçapı olmak üzere,

$$c > c^* \cong N / (R_F)^3 = a^{-3} N^{(1-3\nu)} \quad (1.10)$$

olarak yazılır. N sayısının artmasıyla dışlanmış hacim etkisinden dolayı zincir şişer c^* değeri küçülür. Bu derişimdeki çözeltiler yarı seyreltik çözeltiler olarak adlandırılır. Derişimdeki artışla üst-üste binme daha belirgin hale gelir. Yarı seyreltik ölçeğin üst limiti c^{**} olarak tanımlanır. Bu derişimin üzerindeki derişimlerde polimer zincirleri homojen olarak dağılır ve bu durumda dışlanmış hacim etkisi yoktur. Yarı-seyreltik ölçek genellikle $c^* < c^{**}$ ile tanımlanır. c^{**} değeri ise monomer sayısından bağımsızdır. Yarı-seyreltik çözeltilerin termodinamik özellikleri bu verileri kullanarak aynı derişime ulaşılmasıyla elde edilen ideal çözeltinin termodinamik özelliklerinden oldukça farklıdır. c^{**} 'ın yukarısında ise, çözelti derişik olarak adlandırılır [7].

1.3 Polielektrolitler

Polielektrolitler, polar çözücülerde yüklü polimer zincirlerine (makro-iyon) ve küçük karşı-iyonlarına ayrılarak iyonize olabilen grupları taşıyan polimerlerdir [8], şekil1.2'e bakınız. Proteinlerden başlayarak hayatın temelini oluşturan moleküllerin hepsi polielektrolit yapısındadır. Kişisel bakım ve temizlik malzemelerinde, su arıtılması, toprak iyileştirilmesi, mantolamada, biyoteknoloji, ilaç sanayinde, tekstil ve kâğıt endüstrisi gibi daha birçok endüstride yaygın olarak kullanılırlar.



Şekil 1.2: Esnek bir polielektrolit örneği. Sodyum karşı iyonları ve poli-stiren sülfonat formülü (a) ve fiziksel tasviri (b) [9].

Makro iyonların entropisi düşük, karşı iyonların entropisi yüksektir. Zincir geometrisinde, enerjinin minimum ve entropinin maksimum olma durumları arasındaki mücadele sonucunda polielektrolitler etrafında karşı iyon dengesi sağlanır. Bu durumu John A. Wheeler “Zincir iyonlara nereye gideceğini, iyonlar da zincire nasıl bir şekil alacağını söyler.” biçiminde ifade eder [9].

Polielektrolitlerin özellikleri hem polimerden hem de elektrolitlerden oldukça farklıdır. Uzun erişimli elektrostatik etkileşimlere sahiptir. Polimere bağlı iyonları çözeltide homojen olarak dağılmazlar. Aynı zincire bağlı olduklarından çözelti ne kadar seyrek olursa olsun bir arada bulunurlar. Bu da seyreltik polielektrolit çözeltilerinin heterojen olması sonucunu doğurur. Polielektrolitlerde, bükülerek birbirine yaklaşan zincir üstündeki yükler birbirini iteceğinden, bu elektrostatik dışlanmış hacim olarak adlandırılır, polimer zinciri yüksüz polimere göre daha çok şişer.

Polielektrolitlerin kullanımı da bu şişme etkisi yüzünden yaygındır. Gıda sanayinde ve su bazlı kimyasallarda kıvam arttırıcı olarak kullanım alanı bulmalarını sağlamıştır. Özellikle gıda sanayinde yenebilir polielektrolitler hemen her tür işlenmiş gıda da kullanılmaktadır. Bu kullanımda istenen viskoziteye en az malzeme ile ulaşılması önemlidir.

Polielektrolit çözeltiler; çözücü (genellikle su), poli iyonlar, karşı iyonlar (genellikle poli iyonlardaki iyonize olabilen grupların açılmasıyla oluşur), küçük moleküllerden ya da atomik iyonlardan oluşan düşük moleküler ağırlıklı tuzdan oluşmuştur. Sistemi tanımlarken sistemin bütün bileşenleri göz önüne alınmalıdır. Küçük iyonların yarıçapları Na^+ ya da Cl^- iyonları $0.1-0.2nm$, su molekülünün yarıçapı yaklaşık olarak $0.1nm$, poli-iyonları çapı moleküler ağırlığına bağlı olarak $5-80nm$ ve polielektrolit topakların çapı yaklaşık olarak $30-300nm$ arasındadır. Bu çözelti, parçacık boyutuna göre oldukça farklı bir dağılıma sahiptir. Polielektrolitlerde molekülün hacmi, düşük tuz derişiminden (düşük moleküler ağırlıklı tuzun molar derişimi $c \sim 1.10^{-6} M$ 'dır) yüksek tuz derişimine ($c_p \cong 1M$) giderken azalır. Bunun nedeni karşı iyonların yaptığı perdelemedir. Ortamdaki iyonlar arttıkça, iletkenlik te

artar. Poli iyonların diferansiyel kırılma indisi dn/dc , tipik yüksüz polimerler ve onların çözeltilerindeki hallerinden genellikle daha büyüktür [9].

Polielektrolitlerin çözelti özelliklerinin belirlenmesinde, polimer zincirinin kontür uzunluğu, bellek uzunluğu (persistence length), Bjerrum uzunluğu, kare ortalama uçtan uca mesafe ve jirasyon yarıçapı bilinmesi gereken büyüklüklerdir.

Sert zincirlerde bellek uzunluğu daha fazla yumuşaklarda ise daha azdır. Bu uzunluk bilindiğinde, zincirin statik özellikleri belirlenebilir. Zincir uzunluğu, L olmak üzere $L/L_p \gg 1$ ise daha esnek (Gauss yumak limiti), $L/L_p \ll 1$ ise daha rijid (rijid çubuk limiti) yapılı yapıda bir polimer söz konusudur. Elektrostatik bellek uzunluğu,

$$L_{pe} = (l_B \lambda_D^2) / (4b^2) \quad (1.11)$$

ifadesi ile verilir. Burada b zincir üzerindeki iki yüklü birim arasındaki mesafe, λ_D Debye perdeleme uzunluğu olup

$$\lambda_D = (\epsilon kT / 2e^2 I)^{1/2} \quad (1.12)$$

şeklinde tanımlanmıştır. İyonik kuvvet I , n_i i türü iyonun derişimi, z_i ise değeriği olmak üzere

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i \quad (1.13)$$

ifadesi ile tanımlanır. Perdelenmemiş iki elementer yük arasındaki Coulomb etkileşmesinin termal enerjiye (kT) eşit olduğu mesafeye Bjerrum uzunluğu denir. Bjerrum uzunluğu oda sıcaklığındaki suda $0.72nm$ 'dır. Polielektrolit etkiler yük yoğunluğuna bağlıdır. Doğrusal yük yoğunluğu bir Bjerrum uzunluğuna bir yüklü birimden daha fazla olursa çözeltideki karşı iyonlar poli iyon etrafında yoğunurlar (karşı iyon yoğunması) [10]. Bu etki zincirdeki net yük yoğunluğunu sınırlandırır. Monomer uzunluğu $0.25nm$ civarındadır. Bjerrum sınırı yaklaşık olarak zincirdeki her üç monomer biriminden birinin yüklü olmasına karşılık gelmektedir.

Zincirlerde her Bjerrum uzunluğuna bir yüklü birim olması halinde uçtan uca mesafe, jirasyon yarıçapı ve hidrodinamik hacim en büyük değerlerine ulaşır. Daha fazla yüklü birim bulunması, karşı iyon yoğunlaşması yüzünden bu özellikleri etkilemez. Karşı iyon yoğunlaşması hesaba katıldığında, iyonik kuvvetin zayıf olduğu durumlarda, bellek uzunluğuna elektrostatik katkı,

$$L_{pe} = \lambda_D^2 / (4l_B) \quad (1.14)$$

ifadesi ile verilir. Ancak iyonik kuvvetin fazla olduğu durumlarda elektrostatik bellek uzunluğu Debye perdeleme uzunluğu ile sınırlıdır.

$$L_{pe} \cong \lambda_D \quad (1.15)$$

Toplam bellek uzunluğu ise zincirin özgün bellek uzunluğu (intrinsic persistence length) ile elektrostatik katkının toplamıdır.

$$L_p = L_{po} + L_{pe} \quad (1.16)$$

Yüklü grupların bir Bjerrum uzunluğu aralığı ile yerleştirilmesi sonucunda, asgari iyonik monomer kullanımı ile en büyük hidrodinamik hacim elde edilir [7].

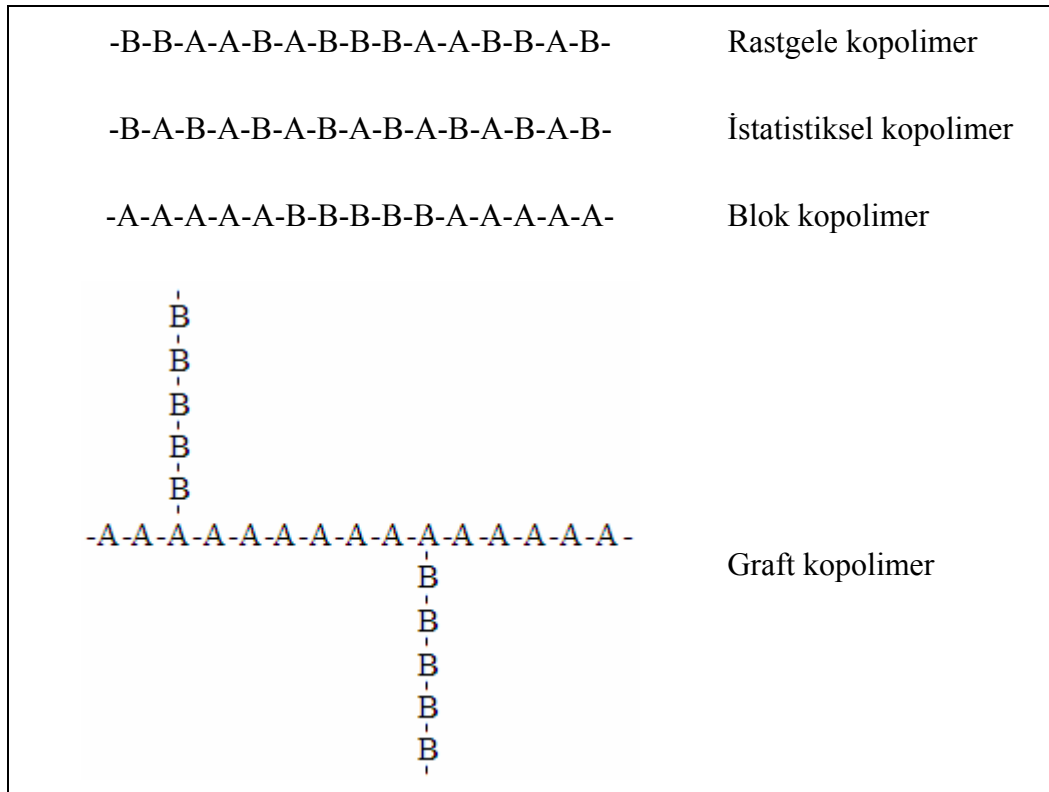
Polielektrolitler tek bir monomeri polimerleştirerek elde edilebildiği gibi birden fazla monomerden de üretilebilirler. Bu durumda oluşan malzemeye kopolielektrolit denir. Kopolielektrolitlerde her iki monomer de yüklü olabileceği gibi biri yüklü diğeri yüksüz de olabilir.

1.4 Kopolimer – İstatistiksel Kopolimerleşme

İki ya da daha fazla sayıda farklı monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanmasına kopolimerizasyon, böyle bir tepkimede elde edilen ürüne de kopolimer adı verilir. Kopolimerleşmenin olması için birbirine katılma tepkimesini gerçekleştirecek iki monomer bulunmalı ve uygun koşullar sağlanmalıdır. İki farklı A ve B monomerlerinin kopolimerleşmesinde, farklı yapılar elde edilir. Rastgele, istatistiksel, blok ve graft kopolimer olmak üzere dört ana başlıkta incelenir.

A ve B birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoksa rastgele kopolimer olarak adlandırılır. Sembolik gösterimi şekil 1.3'teki gibi olan bu kopolimer yapısı en sık görülen yapıdır. A ve B monomerleri kopolimerleşme esnasında şekil 1.3'te görüldüğü gibi bir A monomeri bir B monomeri gelerek sıralanırlarsa istatistiksel kopolimer olarak adlandırılırlar.

Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşur. Blok kopolimer, zincir üzerinde A ve B monomerlerinden oluşan sekansların birbirine bağlanmasıyla oluşur. Şekil 1.3'te gösterilen blok kopolimer üçlü'dür. Dördüncü kopolimer türü, bir ya da daha fazla B homopolimer bloklarının A homopolimerinin ana zincirine aşılmasıyla oluşan graft kopolimerdir [1].



Şekil 1.3: Rastgele, istatistiksel, blok ve graft kopolimerlerin sembolik gösterimleri.

Zincir polimerizasyonlarında; monomerlerin ve radikallerin reaktivliği üzerindeki bilgilerin çoğu kopolimerleşme sırasında oluşan tepkimelerinin incelemesinden elde edilmiştir. Özellikle kimyasal yapının reaktivlik üzerine etkisini anlamak için monomerlerin kopolimerleşme sırasındaki davranışların bilinmesi yararlı olur.

Monomerlerin başlatıcı yardımıyla, reaktivlik oranlarına göre birleşmeleriyle oluşan istatistiksel kopolimerleşme, üç kısımda incelenir. Bu kopolimerleşmede sisteminin başlama ve sonlanma adımları denklemleri sırasıyla denklem [1.1a – 1.1b] ve [1.3a – 1.3c] gibi ifade edilir. İlerleme adımında ise her iki monomerin katılma tepkimeleri bölüm (2.1.1 ve 2.1.2)’de incelenmiştir [11].

Kopolimerizasyonun büyüme ve sonlanma hızı sırasıyla (1.4a) ve (1.4b) homopolimerizasyon denklemlerine benzer formda yazılabilir. Burada, k_p yerine etkin sonlanma sabiti $\bar{k}_p$ ve k_t yerine etkin sonlanma sabiti $\bar{k}_t$ kullanılır. Büyüme adımının hızı bu durumda, Polimerizasyon hızı, etkin sonlanma ve büyüme hız sabitleri oranıyla $\bar{k}_p / \sqrt{\bar{k}_t}$ orantılıdır. Sonlanma adımı çeşitli türlerdeki radikaller arasındaki tepkimelerle ilgilidir ve radikalın bir türünün tercihli olarak sonlanması, sonlanma adımının mekanizmasına bağlıdır.

Monomerlerin birer fonksiyonlu grup taşıması durumunda oluşan polimerler doğrusal zincirler meydana getirir. Monomerlerden birinin veya her ikisinin, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grup taşıması durumunda kopolimerleşme çarpaz bağlı yapılar verir, buna çarpaz bağlı kopolimerleşme adı verilir [12-14].

2. SERBEST RADİKAL KOPOLİMERİZASYONU BÜYÜME ADIMI KİNETİĞİ

Kopolimerizasyon modelleriyle, polimerizasyona katılan monomerlerin besleme oranları ve karakteristik sabitlerin fonksiyonu olarak kopolimerizasyonun toplam büyüme hız katsayıları, ölü polimerin kompozisyonu ve sekans dağılımını belirlenir.

Bu modelleri türetmek için büyüme adımının hızını etkileyen faktörler ve oluşan yan tepkimelerle ilgili gerekli yaklaşımlar yapılır.

Kopolimerizasyonun toplam büyüme hızını ve ölü polimerin kompozisyonu ve sekans dağılımını modellemek için büyüme adımlarının her birinin kinetik olarak belirlenmesi gereklidir. Polimerizasyonun yapısı oldukça karmaşıktır ve ancak birçok kinetik denklemlerle modellenenir. Bu model birçok karakteristik parametre içerir. Tepkimelerin sayısını azaltmak için bazı yaklaşımlar yapılır.

Makro-radikallerin yeterince uzun olması durumunda, büyüme adımı hızının zincir uzunluğundan bağımsız kabul edilir. Bu durumda, farklı zincir uzunluklarındaki uzun radikallerin tepkimeleri kinetik olarak eşit olacaktır. Serbest radikal kopolimerizasyonunda başlama ve diğer kısa radikal adımları göz önünde bulundurulmayabilir. Yüksek polimerlerde, molekül ağırlığının 10^5 'den zincir uzunluğun da 10^3 tekrar biriminden fazla olması olağandır [11, 15].

2.1 Son Birim Etkisi Modeli

Terminal model olarak bilinen zincir-büyüme kopolimerizasyon modelinde, başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılmasıyla büyür. Bu radikallere yeni monomer molekülleri katılma hızının sadece radikal zincirlerinin sonundaki gruba bağlı olduğunu kabul edersek, büyüme adımı dört tepkimeden oluşur,



burada $R_1 \bullet$ ve $R_2 \bullet$ son birimlerine göre iki çeşit monomerin radikal zincirlerini, k_{11} son grubu $R_1 \bullet$ olan polimerik zincir radikalının M_1 monomeri ile tepkime veren büyüme hız sabitini, k_{12} son grubu $R_1 \bullet$ olan polimerik zincir radikalının M_2 monomeriyle tepkime veren büyüme hız sabitini gösterir. Benzer şekilde k_{21} ve k_{22}

büyüme tepkimesi hız sabitlerini göstermektedir olup k_{11} ve k_{22} homopolimerizasyon hız sabitleridir.

$R_1 \bullet$ radikalleri (1.1b), (2.1c) tepkimeleriyle oluşur, (1.3c) ve (2.1b) tepkimeleriyle yok olurlar. Kararlı hâl yaklaşımına göre yukarıda da belirtildiği gibi, bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olduğu kabul edilir. Zincirler uzun ise, başlama ve sonlanma aşamaları önemini yitireceğinden (1.1b) ve (1.3c) kinetik denklemlerinde kullanılmaz. Monomer tüketiminin en çok olduğu adım olan büyüme adımı temel alınarak, kopolimerizasyon kinetik denklemleri,

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_{11}[R_1 \bullet][M_1] - k_{21}[R_2 \bullet][M_1] \quad (2.2a)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_{12}[R_1 \bullet][M_2] - k_{22}[R_2 \bullet][M_2] \quad (2.2b)$$

$$\frac{d[R_1 \bullet]}{dt} = k_{21}[R_2 \bullet][M_1] - k_{12}[R_1 \bullet][M_2] = 0 \quad (2.2c)$$

$$\frac{d[R_2 \bullet]}{dt} = k_{12}[R_1 \bullet][M_2] - k_{21}[R_2 \bullet][M_1] = 0 \quad (2.2d)$$

ile oluşturulur. $[M_1]$ ve $[M_2]$ iki monomerin molar konsatrasyonu, $[R_1 \bullet]$ ve $[R_2 \bullet]$ son birimlere göre iki çeşit monomerin radikal zincirlerinin molar derişimlidir. Böylece yukarıdaki denklemlerden Mayo-Lewis kopolimerizasyon eşitliği elde edilir [16].

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (2.3)$$

Burada r_1 ve r_2 monomer reaktiflik oranları olup $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ve $r_2 = k_{22}/k_{21}$ olarak tanımlanır. Bu denklemlerin çıkarılmasında kararlı hâl yaklaşımından yararlanılmış olmakla birlikte, bu koşula dayanmayan istatistiksel yöntemlerle de aynı bağıntının elde edilebileceği gösterilmiştir [17]. Denklem (2.3), $F_1 = d[M_1]/(d[M_1] + d[M_2])$ ve $F_2 = 1 - F_1$ ani olarak üretilen polimerin mol kesirleri ve $f_1 = [M_1]/([M_1] + [M_2])$ ve $f_2 = 1 - f_1$ besleme monomerlerinin mol kesirleri olmak üzere,

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1(r_1 f_1 + f_2)}{f_2(r_2 f_2 + f_1)} \quad (2.3')$$

şeklinde de gösterilir. Bu eşitlik birçok sistemin kompozisyonunu iyi bir biçimde açıklar ve literatürde oldukça uzun bir r_1 , r_2 değerleri listesi vardır [11].

Denklem (2.3)'in sol tarafındaki $d[M_1]/d[M_2]$ terimi, tepkimeye girmemiş monomer oranı $[M_1]/[M_2]$ olmak üzere, oluşan polimere giren iki monomerin oranını gösterir. Genel olarak bu iki oran farklı olacaktır. Bu nedenle tepkimenin büyümesi ile tepkimeye girmeyen monomerlerin oranı değişir ve meydana gelen kopolimerin bileşimi sürekli bir değişme gösterir.

Serbest radikal polimerizasyon yapısı, monomerlerin derişimleri ve reaktiflik oranlarına göre polimerin kompozisyonunu bilmemizi sağlar. Bu nedenle, reaktiflik oranlarına göre monomer derişimi oranının zamana göre değişimini inceleyelim:

$r_1 > 1 > r_2$ ise radikal zincirinin sonundaki iki tür de M_1 monomeri kapmak isteyecektir. Bu durumda M_1 monomeri M_2 monomerinden önce tükenecek ve $[M_1]/[M_2]$ 'nin zamana göre grafiği sıfıra gidecektir.

$r_1 > r_2 > 1$ ise $R_1 \bullet$ radikali ile biten zincirler M_1 monomeri, $R_2 \bullet$ radikaliyle biten zincirler M_2 monomeri kapmak isteyecektir. $[M_1]$ fazlaysa M_1 monomeri daha hızlı tükenecek, $[M_2]$ fazlaysa M_2 monomeri daha hızlı tükenecek $[M_1]/[M_2]$ 'nin zamana göre grafiği azeotropik nokta denen $(1-r_1)/(1-r_2)$ noktasında dengeye gelecek şekilde oluşacaktır.

$1 > r_1 > r_2$ ise $R_1 \bullet$ radikali ile biten zincirler M_2 monomeri, $R_2 \bullet$ radikaliyle biten zincirler M_1 monomeri kapmak isteyecektir. $[M_1]$ fazlaysa M_2 monomeri daha hızlı tükenecek, $[M_2]$ fazlaysa M_1 monomeri daha hızlı tükenecek $[M_1]/[M_2]$ 'nin zamana göre grafiği $(1-r_1)/(1-r_2)$ denge noktasından uzaklaşacak şekilde oluşacaktır.

2.1.1 Deneysel Kanıtlar ve Değerlendirme

Coote kopolimerizasyon kinetiğinde son birim modeli ve son öncesi etkileri değerlendirdiği incelemesinde son birim modelinin popüler olmasını şu şekilde açıklamaktadır.

“Kopolimer kompozisyonunun doğru olarak belirlenebildiği birçok sistemde sınanan son birim etkisi modeli uzun yıllar yaygın olarak kabul gördü. Son birim etkisi modelinden sapan sistemlerin bilinmesiyle daha yüksek dereceden modeller önerilerek bu gibi sistemler nadir rastlanan durumlar olarak değerlendirildi ve yine de son birim etkisi modeli kopolimerizasyon kinetiğinin temeli olarak kabul edildi. Bu modelin kopolimerizasyon sistemlerinin kompozisyonunu iyi tanımladığına dair yaygın kabule kanıt olarak, yayınlanmış bu modelden hesaplanan reaktivlik oranları ve model parametrelerini (Q-e gibi) öngörmek için deneysel sistemleri teorik olarak doğrulamaya ve geliştirmeye verilen ilgi gösterilebilir.”

Berger ve Kuntz ilk kez son birim modelini sınamakta kopolimer kompozisyonunu açıklayabilmesinin yeterli olmadığı problemini ortaya attılar [18]. Hill grubu [19] ve Fukuda grubu [11] son birim etkisi modelinin kopolimer kompozisyonunu açıklamadaki yeteneğinin, modelin sınanması için yeterli olmadığını gösterdiler. Son birim etkisi modelinin karakteristik parametreleri (monomer reaktivlik oranları) kompozisyon verisine modelin oturtulmasıyla hesaplandığına göre modeli ciddi olarak sınamak için, bu şekilde elde edilen parametreler bağımsız öngörülerde bulunmak için kullanılmalı ve bu bağımsız öngörüler deneysel verilerle sınanmalıdır.

Fukuda, son birim etkisi modelinin temel kavramının doğru olduğunu göstermeme nedenlerinde ilkinin; kompozisyonun, model ayırımında kullanılan parametrelere zayıf biçimde duyarlı olmasıdır. Kompozisyonun üzerine kurulu kinetik modelin doğrulanması olağanüstü tam ve ayrıntılı deneyler gerektirir olmasıdır. Bu gereksinimi yerine getirebilen veri sayısı oldukça azdır. Buna rağmen, daha önce de belirtildiği gibi sekans uzunluk dağılımı model-duyarlılığı daha fazladır, kompozisyon ve sekans dağılımının birleştirilmiş analizi ise iyi sonuçlar vermektedir.

Bir diğeri, sistemin kompozisyonu ve sekans dağılımı son birim etkisi modeliyle tutarlı olduğunu ispat edilse de, modelin genel düşüncesi hâlâ doğrulanamaz. Çünkü bazı son öncesi etkiler kompozisyonu etkilemeyip sadece tepkime hızlarında ortaya çıkarlar. Kopolimerizasyon sonlanma modelinde tepkime hızı büyüme hız sabiti,

$$-d[M]/dt = \bar{k}_p [R \bullet][M] \quad (2.4')$$

toplam büyüme hız eşitliğinde tanımlanır. Burada, $X = [M_1]/[M_2]$ iki monomer türünün derişimleri oranı olmak üzere $\bar{k}_p$ 'nin sonlanma ifadesi,

$$\bar{k}_p = \frac{k_{11}k_{22}(r_1X^2 + 2X + r_2)}{(X+1)(k_{22}r_1X + k_{11}r_2)} \quad (2.4)$$

ile verilir. Bu r_1 , r_2 olduğu kadar k_{11} , k_{22} 'nin de fonksiyonudur ve zamana açıkça bağıllık içeren “dinamik” parametredir. $\bar{k}_p$ 'yi belirlemek için kullanılan yöntemlerde

tüm kopolimerizasyon verilerini elde etmek için büyük bir uğraş verilmesi ve $\bar{k}_p$ ve $\bar{k}_t$ 'nin beraber belirlenmesinde çoğu kez geniş hata aralığı nedeniyle dikkatli deneyler gerektirmektedir.

Sekans dağılımı ve reaksiyon hızı bağımsız öngörülleri deneysel verilerle sınavacak türden bağımsız değişkenlerdendir. Yakın zamana kadar sekans dağılımının ölçülmesi zordu. Bu sekanslar karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (C-NMR) [19, 20] ile tanımlı sinyaller verirler. Spektroskopik sonuçlardan da kesirler bulunur.

Öte yandan büyüme hızı sadece büyüme adımına değil başlama ve sonlanma adımlarına da bağlı olduğundan büyüme hız sabitini elde etmek zorluklar içerir. Büyüme adımını yalıtarak bu sabitleri elde etmek için kararlı hâl koşulunun sağlanmaması durumundaki kinetiği inceleyen yöntem ve ardından dönen sektör (rotating sector, RS) yöntemi, bunun geliştirilmesiyle uzaysal aralıklı polimerizasyon (spatially intermittent polymerization, SIP) ve darbeli laser polimerizasyonu (pulse laser polymerization, PLP) yöntemleri geliştirilmiştir.

Kararlı hâl koşulunun sağlandığı polimerizasyonlarda büyüme hızı (R_p) $k_p / \sqrt{k_t}$ oranına, monomer derişim monomer derişimi harcanma hızının ölü polimer molekülünün oluşma hızına oranı olarak tanımlanan polimerizasyon derecesi (D.P.) ise k_p / k_t oranına bağlıdır. R_p , D.P., Φ (başlatıcı etkinliği) ve k_d açılma hız sabiti değerleri bilinmesine rağmen k_p ve k_t değerleri ayrı ayrı belirlenemez. Büyüme ve sonlanma hız sabitlerini ayrı ayrı belirlemek için kararlı hâl olmayan durumu kullanılır. Radikal derişiminin değişim hızı,

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = 2\Phi I_2 - 2k_t [R\bullet]^2 \quad (2.5)$$

ile gösterilir. Kararlı hâl koşulu sağlandığında ise,

$$2\Phi I_2 = 2k_t [R\bullet]_s^2 \quad (2.6)$$

(2.5) ve (2.6) denklemlerinden,

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = 2k_t \left([R\bullet]_s^2 - [R\bullet]^2 \right) \quad (2.7)$$

elde edilir. Bu ve diğer denklemlerdeki s indisi kararlı hâl koşulunun sağlandığı durumdaki miktarları gösterir. Herhangi bir durumdaki radikal derişiminin değışim hızı, kararlı hâl durumundaki sonlanma hızının o durumdaki sonlanma hızı arasındaki farktır. Bu durumda, kararlı hâl durumunda büyüyen bir radikalın ortalama ömrü olan τ_s parametresini tanımlamak gerekir. Ortalama ömür, kararlı hâl durumundaki radikal derişiminin sonlanma hızına oranı,

$$\tau_s = \frac{[M\bullet]_s}{2k_t [M\bullet]_s^2} \quad (2.8)$$

ile ifade edilir. Denklem (1.4a) denklem (2.8)'de yerine yazılırsa,

$$\tau_s = \frac{k_p [M]}{2k_t (R_p)_s} \quad (2.9)$$

elde edilir. Eğer τ_s biliniyorsa, (1.5) ve (2.9) denklemlerinden k_p ve k_t sabitleri ayrı ayrı hesaplanabilir. Denklem (2.7)'nin integralinin alınması ve denklem (2.9)'da yerine yazılması durumunda (ayrıca t_0 integral sabiti olup t_0 anında $[R\bullet] = 0$ ve t aydınlatma zamanı olmak üzere),

$$\tanh^{-1} \left(\frac{[R\bullet]}{[R\bullet]_s} \right) = \frac{(t - t_0)}{\tau_s} \quad (2.10)$$

ya da

$$\frac{[R\bullet]}{[R\bullet]_s} = \frac{(R_p)}{(R_p)_s} = \tanh^{-1} \left(\frac{t - t_0}{\tau_s} \right) \quad (2.10')$$

elde edilir. Bu durumda sisteme kesikli aydınlatma (art arda aydınlık ve karanlık) uygulandığında radikal derişimi sadece başlangıçta sıfırdır, daha sonra hiçbir zaman sıfır olmaz. Karanlık periyottan sonra gelen aydınlık periyodun başında radikal derişimi ($[R\bullet]_2$) sıfırdan büyük olur. Bundan dolayı denklem (2.10)

$$\frac{t_0}{\tau_s} = -\tanh^{-1}\left(\frac{[R\bullet]_2}{[R\bullet]_s}\right) \quad (2.11)$$

ile ifade edilir. $[R\bullet]_1$, t zamanındaki aydınlık periyottan sonraki radikal derişimi olmak üzere,

$$\tanh^{-1}\left(\frac{[R\bullet]_1}{[R\bullet]_s}\right) - \tanh^{-1}\left(\frac{[R\bullet]_2}{[R\bullet]_s}\right) = \frac{t}{\tau_s} \quad (2.12)$$

biçiminde yazılır. Işığı t zamanında kapattıktan sonra, karanlık periyot esnasında radikal derişimi,

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = -2k_t[R\bullet]^2 \quad (2.13)$$

azalmaya başlar. Bu eşitliğin integrali alınarak,

$$\frac{1}{[R\bullet]} - \frac{1}{[R\bullet]_1} = -2k_t t' \quad (2.14)$$

elde edilir. $[R\bullet]$ karanlık periyoda karşılık gelen t' zaman aralığından sonraki radikal derişimidir. Denklem (2.14) ve (2.9)'dan,

$$\frac{[R\bullet]_s}{[R\bullet]} - \frac{[R\bullet]_s}{[R\bullet]_1} = \frac{t'}{\tau_s} \quad (2.15)$$

ya da

$$\frac{(R_p)_s}{R_p} - \frac{(R_p)_s}{(R_p)_1} = \frac{t'}{\tau_s} \quad (2.15')$$

elde edilir. Denklem (2.15) ya da (2.15') kullanılması τ_s 'i belirleme yöntemlerinden biridir. Kararlı hâl koşulu altında polimerizasyon hızı sabit aydınlanma kullanarak gözlenir. Aydınlanma durdurularak karanlık periyot başladıktan sonra R_p hızı t' 'nün fonksiyonu olarak belirlenir. Denklem (2.15')'e göre $(R_p)_s/R_p$ 'nin t'/τ_s 'ye göre grafiğinin eğimi $1/\tau_s$ 'u verir. Bu teknikle τ_s 'i elde etmek, çok kısa sürede çok

yavaş tepkimeleri tam olarak ölçmek zor olmasına rağmen, Banford ve Hirooka [21] ve Stickler [22] bu konuda başarılı olmuşlardır. Diğer bir teknik ise kararlı hâl durumuna erişmeden önce polimerizasyonun aydınlık periyot esnasında izlenmesidir. Yüksek ışık şiddetine sahip lazer kaynakları, geleneksel ışık kaynaklarıyla karşılaştırıldığında darde hızının ve ışık şiddetinin daha iyi kontrol edilmesiyle her iki teknikle de daha kesin sonuçlara ulaşılmıştır.

τ_s 'i belirlemek için daha genel tekniklerden biri RS yöntemidir [23-26]. Bu yöntemde art arda gelen aydınlık ve karanlık periyotlar uygulanır. Dilimli bir disk yerleştirilerek diskin her bir turunda ışığın dörtte birinin geçmesini sağlayacak şekilde düzenlenmiştir. Bu durumda karanlık periyotta kalma süresi t' , aydınlık periyotta kalma süresi t 'nin oranı olan $r = 3$ 'tür. Diskin dönme süresi τ_s ile karşılaştırıldığında yeterince uzunsa, R_p aydınlık periyotta $(R_p)_s$ 'e eşittir, karanlık periyotta ise sıfırdır. Bu nedenle, radikal hızının kararlı hâl durumuna ulaşma süresi ve giderek sıfıra doğru azalma süresi sırasıyla t' ve t ile karşılaştırıldığında küçük olacaktır. Bir tam dönüşte polimerizasyonun ortalama hızının dörtte biri kararlı hâl durumunda olur, yani

$$\overline{R_p} = \frac{(R_p)_s}{4} \quad (2.16)$$

dir. Diske aydınlık periyotta kararlı hâl durumuna ulaşmayacak kadar hızlı bir tur attırılsa ortalama radikal derişimi $(R_p)_s/4$ değerinden daha büyük olur. Bu durumda karanlık periyot esnasında radikal derişiminde azalma sağlanmaz. Eğer disk çok daha hızlı çevrilirse $(R_p)_s/R_p$ 'nin t/τ_s 'ye göre derişimi hemen hemen sabit alınır. Sektörün dönmesinin çok ya da sonsuz hızda olması durumunda kararlı hâlde polimerizasyon hızı,

$$\frac{(\overline{R_p})_\infty}{(R_p)_s} = \frac{1}{(1+r)^{1/2}} \quad (2.17)$$

ile gösterilir. $r = 3$ olduğunda $1/2$ değerinde olur.

Her bir turdan sonra aydınlık periyodu sonunda (t) sabit bir $[R\bullet]_1$ radikal derişiminde, karanlık periyodun sonunda ($t' = rt$) sabit bir $[R\bullet]_2$ radikal derişiminde salınım yapar. Denklem (2.12) ve (2.15)'e uygulanırsa,

$$\tanh^{-1}\left(\frac{[R\bullet]_1}{[R\bullet]_s}\right) - \tanh^{-1}\left(\frac{[R\bullet]_2}{[R\bullet]_s}\right) = \frac{t}{\tau_s} \quad (2.18)$$

ve

$$\frac{[R\bullet]_s}{[R\bullet]_2} - \frac{[R\bullet]_s}{[R\bullet]_1} = \frac{rt}{\tau_s} \quad (2.18')$$

elde edilir. $[R\bullet]_1/[R\bullet]_s$ ve $[R\bullet]_2/[R\bullet]_s$ oranları r ve t verilen değerleri için (2.18) ve (2.18') denklemlerinden bulunur. Bir ya da birkaç turun üzerindeki ortalama radikal derişimi $\overline{[R\bullet]}$,

$$\overline{[R\bullet]}(t + rt) = \int_0^t [R\bullet] dt + \int_0^{t'} [R\bullet] dt' \quad (2.19)$$

olarak yazılır. Burada birinci integral denklem (2.18)'de (aydınlık periyot için), ikinci integral ise denklem (2.18')'de (karanlık periyot için) verilir. Denklem (2.19)'daki integralin çözümü ile,

$$\frac{\overline{[R\bullet]}}{[R\bullet]_s} = (r+1)^{-1} \left[1 + \frac{t}{\tau_s} \ln \left(\frac{[R\bullet]_1/[R\bullet]_2 + [R\bullet]_1/[R\bullet]_s}{1 + [R\bullet]_1/[R\bullet]_s} \right) \right] \quad (2.20)$$

(2.20), (2.18) ve (2.18') denklemleri kullanılarak sabit r değeri için $\overline{[R\bullet]}/[R\bullet]_s$ değeri t/τ_s 'nin fonksiyonu olarak hesaplanır. τ_s 'nin deneysel olarak belirlenmesi büyüme hız sabitlerini ayrı ayrı hesaplanmasına olanak verir.

SIP yöntemi [27, 28], RS yöntemiyle benzerlik göstermektedir. Cam tüp şeklindeki tepkime kabını etrafı ışığın geçmesi için dar, uzun ve periyodik aralıklarla yerleştirilmiş delikleri olan metal silindirle kaplanmıştır. Monomer tepkime kabına

pompalandığında, art arda karanlık ve aydınlık bölgelerde geçer. Buradaki radikal derişiminin hızı bu deliklerin genişliğine, delikler arasındaki mesafeye ve akış hızına bağlıdır. Bu yöntemle radikalın ömrü belirlenir. O'Driscoll ve Mahabadi tarafından incelenen matematiksel davranışı RS yönteminin tanımına benzerdir.

Olaj ve grubu [27] tarafından 80'lerin ortalarında geliştirilen PLP yöntemi, serbest radikal kopolimerleşme kinetiğinde büyüme hız sabitlerini (k_p) elde etmek için kullanılır. Monomer ve foto başlatıcının bulunduğu bir sistem lazer darbesine maruz bırakılır. Her lazer darbesi kısa radikaller üretir ve ikinci darbeye kadar bu radikaller büyür. Ardından gelen darbeye bu büyüyen zincirler sonlanır. $[M]$, monomer derişimi ve t , iki lazer darbesi arasındaki süre olmak üzere, sonlanan zincirlerin polimerizasyon derecesi (D.P.),

$$D.P. = k_p \cdot [M] \cdot t \quad (2.21)$$

olarak tanımlanır. Jel nüfuz kromatografisinden (gel permeation chromatography, GPS) ölçülen moleküler ağırlık dağılım grafiği eğrisinden polimerizasyon derecesi elde edilir. Böylece denklem (2.21)'dan k_p değeri hesaplanır. GPS ile hem dönüşüm hem de moleküler ağırlık dağılımı bulunur.

Çalışmalar sonunda ancak iki kopolimerizasyonda (metil metakrilat ile dodekil metakrilat ve metil metakrilat ile butil metakrilat) son birim etkisi modeli sınanmış ve hem kompozisyonu hem de kinetiği açıklamada yeterliliği görülmüştür. Bu az rastlanır bir durumdur. İncelenen malzemelerin çoğunda kopolimer kompozisyonunu doğru olarak veren monomer reaktiflik oranları ya sekans kesirlerini ya da daha genel bir durum olarak reaksiyon kinetiğini yanlış öngörmektedir.

Örneğin 1985'te Fukuda grubu [15] kompozisyon verisine uygun eğriye oturtulmasına rağmen, son birim etkisi modelinin stiren metil metakrilat serbest radikal kopolimerizasyonu için büyüme hız sabitlerini öngörmekte başarısız olduğunu ispatlamışlardır. Bu monomer çifti, hem kompozisyon hem de sekans kesirleri açısından son birim modeline uygunluk gösterdiği bilinen malzemelerdir. Tepkime kinetiğini açıklayamaması, modelin, kopolimer kompozisyonu ve sekans kesirlerini doğru vermesinin bile geçerliliğini kanıtlamakta yetersiz olduğunu

göstermektedir. Çeşitli kinetik çalışmalar, hemen hemen bütün durumlarda benzer davranışın sergilendiğini ortaya çıkarmıştır. Tipik serbest radikal kopolimerizasyon sistemlerinde ölçülen ve öngörülen tepkime hız değerleri arasındaki aykırılık çok büyüktür.

Reaksiyon kinetiğinin incelendiği bazı sistemler tablo 2.1’de görülmektedir [4]. Son birim etkisi modeli, tablo 2.1’de verilen örneklerden sadece beşinde son birim modeli tepkime kinetiğini açıklar, büyük çoğunluğunu ise açıklayamaz. Sonuç olarak, bu teknikler son birim etkisi modelindeki temel hataları ortaya çıkararak bu modelin kurulduğu klasik kavramların çoğunun değiştirilmesini sağlar.

Son birim modelinin, serbest radikal kopolimerizasyonunun kompozisyon ve hızını birlikte açıklamakta genel olarak başarısız olması nedeniyle daha yüksek dereceden modeller türetilmiştir. Son birim modeline alternatif olarak türetilen modeller, radikal kompleks (radical complex, RC) modeli, monomer kompleks katılma (monomer-complex participation, MCP) modeli, monomer kompleks ayrılma (monomer-complex-dissociation, MCD) modeli ve son-öncesi birim etkisi modeli (penultimate effect model) olarak adlandırılır [11].

2.2 Son Öncesi Birim Etkisi Modeli

Birçok tepkimede denklem (2.3) oluşan polimerin kompozisyonunu açıklayamaz. Son-öncesi birim etkisi modeli radikal zincirinin en son iki birimine göre yazılan tepkimelerden geliştirilmiştir. Bu modeldeki kopolimerizasyon kinetik denklemleri,

$$\frac{d[M_1]}{dt} = (-k_{111}[R_{11} \bullet] - k_{211}[R_{21} \bullet] - k_{121}[R_{12} \bullet] - k_{221}[R_{22} \bullet])[M_1] \quad (2.22a)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = (-k_{112}[R_{11} \bullet] - k_{212}[R_{21} \bullet] - k_{122}[R_{12} \bullet] - k_{222}[R_{22} \bullet])[M_2] \quad (2.22b)$$

$$\frac{d[R_{11} \bullet]}{dt} = k_{211}[R_{21} \bullet][M_1] - k_{112}[R_{11} \bullet][M_2] = 0 \quad (2.22c)$$

Tablo 2.1: Büyüme hız sabiti $\langle k_p \rangle$ üzerinde son birim modelinin geçerliliği için sınanan sistemler [4].

	Sıcaklık (°C)	Son öncesi birim etkisi modeli öngörüsü $\langle k_p \rangle$	Kaynakça
MMA/BMA	30	Var	Ito ve O'Driscoll [29]
MMA/DMA	30	Var	Ito ve O'Driscoll [29]
STY/MMA	40	Yok	Fukuda et al. [15]
PCS/MA	40	Yok	Ma et al.[30]
STY/MMA	40	Yok	Davis at al. [31]
MMA/MMA-d	25	Var	Olaj et al. [32]
STY/EMA	25, 55	Yok	Davis et al. [33]
STY/BMA	25, 55	Yok	Davis et al. [33]
STY/DMA	25	Yok	Davis et al. [33]
PMOS/STY	25	Var	Piton et al. [34]
PMOS/MMA	25	Yok	Piton et al. [34]
STY/MA	25, 50	Yok	Davis et al. [35]
STY/BA	25, 50	Yok	Davis et al. [35]
MMA/Vac	40	Yok	Ma et al. [36]
STY/EA	40	Yok	Ma et al.[37]
STY/AN	40	Yok	Ma et al. [38]
MMA/AN	40	Yok	Ma et al. [38]
STY/DEF	40	Yok	Ma et al. [38]
PBS/DBF	60	Yok	Sato et al. [39]
PBS/DBM	60	Yok	Sato et al. [40]
PCS/PMOS	40	Var	Coote and Davis [4]

STY: stiren, MMA: metil metakrilat, MMA-d: dötoryumlanmış(metil metakrilat), EMA: etil metakrilat, BMA: butil metakrilat, DMA: dodesil metakrilat, PCS: p-klorostiren, PBS: p-tert-butoksistiren, PMOS: p-metoksistiren, MA: metil akrilat, EA: etil akrilat, BA: butil akrilat, DEF: dietil fumurat, DBF: dibutil fumurat, DBM: dibutil maleat, CHMIm: sikoheksil maleimit, DBI: dibutil itakonot, AN: akrilonitril, Vac: vinil asetat.

$$\frac{d[R_{21} \bullet]}{dt} = -[R_{21} \bullet](k_{211}[M_1] + k_{212}[M_2]) + (k_{121}[R_{12} \bullet] + k_{221}[R_{22} \bullet])[M_1] = 0 \quad (2.22d)$$

$$\frac{d[R_{12} \bullet]}{dt} = -[R_{12} \bullet](k_{121}[M_1] + k_{122}[M_2]) + (k_{212}[R_{21} \bullet] + k_{112}[R_{11} \bullet])[M_2] = 0 \quad (2.22e)$$

$$\frac{d[R_{22} \bullet]}{dt} = k_{122}[R_{12} \bullet][M_2] - k_{221}[R_{22} \bullet][M_1] = 0 \quad (2.22f)$$

biçiminde yazılır. Burada $[R_{11} \bullet]$, $[R_{12} \bullet]$, $[R_{21} \bullet]$ ve $[R_{22} \bullet]$ son-öncesi ve son birimlerin dört olası kombinasyonlarının radikal zincirlerinin molar derişimleridir. Monomer reaktiflik oranları olarak bilinen bu dört oran, $r_{11} = k_{111}/k_{112}$, $r_{21} = k_{211}/k_{212}$, $r_{12} = k_{122}/k_{121}$ ve $r_{22} = k_{222}/k_{221}$ kopolimer kompozisyonunu etkiler. Radikal reaktiflik oranı olarak bilinen diğer iki oran, $s_1 = k_{211}/k_{111}$ ve $s_2 = k_{122}/k_{222}$, kompozisyona etki etmez, fakat tepkime hızını etkiler. $r_{21} \neq r_{11}$ ya da $r_{12} \neq r_{22}$ olduğu durumda son-öncesi etki kopolimerin kompozisyonunu da etkiler ve son-öncesi birim etkisi “açık” (explicit penultimate effect, EPE) olarak adlandırılır. $r_{21} = r_{11} = r_1$, $r_{12} = r_{22} = r_2$ ve $s_1 = s_2 = 1$ olduğu durumda bu model son birim etkisi modeline indirgenir.

Fukuda [15, 30-41] ve O’Driscoll [42, 43], EPE koşulunun olmadığı bir çok durumda, tepkime kinetiğinin hâlâ son öncesi etkiye bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Yani, denklem (2.3) kopolimer kompozisyonunu tanımlarken, denklem (2.4) tepkime hızını açıklamada yetersiz kalmaktadır.

Onlar, bu duruma sonlanma adımının sebep olmadığını belirtmişler, durumu son-öncesi birimin kinetik etkisine atfederek “kapalı son öncesi birim etkisi” (implicit penultimate effect, IPE) olarak adlandırmışlardır. Bu modelde serbest radikal polimerinin hem son hem son-öncesi birimi reaktifliği etkiler, seçiciliği ise yalnızca son birim etkiler. Yani, IPE koşulu altında, son birim etkisi modelindeki gibi $r_{11} = r_{21}$ ve $r_{22} = r_{12}$ yazılır, fakat s_1 ve s_2 birden farklıdır. Fukuda ve grubu [11] ile Coote ve Davis’in [4] makalelerinde IPE için deneysel ve teorik kanıtlar detaylı şekilde bulunmaktadır.

Tablo 2.1’de verilen malzemelerde son birim modelinin reaksiyon hızlarını öngörmede başarısız olması yeni modeller arayışına neden olmuştur. Önce kopolimerde sonlanma hız sabitlerinin farklı değerler aldığı düşünülmüş ise de bu görüş çok tutulmamıştır. Sonlanma adımı difüzyon kontrollü olduğundan sonlanma hız sabitlerinin çok değişken olması olası değildir. Öte yandan SIP ve PLP deneyleri ile büyüme adımının yalıtılması ve mutlak büyüme hız sabitlerinin ölçülebilmesi sayesinde reaksiyon kinetiğine esas etkinin bu adımdan kaynaklandığı görülmüştür. Kapalı son öncesi etki denen ve sadece kinetiği etkileyen, kopolimer kompozisyonunu ve sekans kesirlerini etkilemeyen bu davranış son öncesi birimin, radikalın seçiciliği değil fakat sadece kararlılığı üzerine etkisine atfedilmektedir [4]. Coote ve Davis’in çalışmasında oluşan kopolimerin kompozisyonunu doğru olarak belirlemesinin son birim modelinin geçerliliğini kanıtlamaya yetmediğini belirtmekte ve açık son birim öncesi etkilerin ancak polimerdeki üçlü ve beşli monomer dizilerinin sekans kesirlerinin incelenmesi ile ortaya çıkacağına işaret etmektedir [4]. Ancak dizi kesirlerinin doğru verilmesi sadece açık son öncesi etkinin (EPE) olmadığını gösterir. Kapalı son öncesi etki (IPE) sadece reaksiyon hızını etkilediği ve oluşan malzemenin yapısına etki etmediği için bu yöntemler ile incelenemez.

IPE altında tepkime hızı,

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_{111}}{r_1} \frac{(r_1 X + 1)((r_1 X + 1)X + (X + r_2))}{(X + 1)(r_1 X^2 + (1/s_1 + Z/s_2)X + r_2 Z)} [R\bullet] [M] \quad (2.23)$$

$[R\bullet] = [R_{11}\bullet] + [R_{12}\bullet] + [R_{21}\bullet] + [R_{22}\bullet]$ radikallerin toplam derişimi,
 $Z = (k_{111}r_2 / k_{222}r_1)Y$ ve $Y = (r_1 X + 1)/(X + r_2)$ ’dir.

Toplam radikal derişimin, $[R\bullet] = 2k_d[I_2]/\sqrt{\bar{k}_t}$ başlatıcının derişimine ($[I_2]$), başlatıcının açılma hız sabitine (k_d) ve etkin sonlanma hız sabitine ($\bar{k}_t$) bağlı olması nedeniyle (2.23) denklemi bu oranları elde etmek için doğrudan kullanılamaz. $[I_2]$ ve k_d deneylerde sabit olarak alınabilir ve bu sebeple tepkime hız oranlarını etkilemezler. Yine de, sonlanma adımı komonomer karışımının kompozisyonuna bağlıdır. Böylece QSS deneylerinde ölçülebilir nicelik $\bar{\omega} = \bar{k}_p / \sqrt{\bar{k}_t}$ ’dir.

Sabit $\bar{\omega}$, monomerler için ω_1 ve ω_2 'ye göre,

$$\bar{\omega} = \frac{Y(XY + 1)(X + r_2)^2 / \sqrt{\beta}}{(X + 1) \left(\left(r_1 X + \frac{1}{s_1} \right) \frac{r_1 X}{\omega_1 \sqrt{\alpha}} + \left(\frac{X}{s_2} + r_2 \right) \frac{r_2 Y}{\omega_2} \right)} \quad (2.24)$$

yazılabilir. Burada $\alpha = k_{t1} / k_{t2}$ ve $\beta = \bar{k}_t / k_{t2}$ sonlanma hız sabitleri oranlarıdır. Genel olarak sonlanmanın difüzyon kontrollü ve hızın makro-radikallerin sonlanma biriminden bağımsız olduğu kabul edilir. Fakat makro-radikallerin mobilitesi kompozisyona bağlıdır. Bu nedenle, $\bar{k}_t$ makro-radikallerin kompozisyonuna ve dolayısıyla monomerlerin oranlarına bağlıdır. Fukuda [11] etkin sonlanma hızı deneylerini birçok modelle karşılaştırmıştır. Bu dört modelde $\bar{k}_t$ kopolimer kompozisyonu ve bir zincirin uç birimi olarak $R_1 \bullet$ ve $R_2 \bullet$ bulunma olasılığıyla ağırlıklandırılmış aritmetik ve harmonik ortalamaları alınır. Kompozisyona $\bar{k}_t$ 'nin tam bağıllığı hâlâ tartışılmasına rağmen, Fukuda tarafından verilen deneysel sonuçlar $\bar{k}_t$ 'nin iki homopolimerin sonlanma hızı sabitleri k_{t1} ve k_{t2} arasında olduğunu göstermektedir.

2.3 Hesap Yöntemleri

Mayo Lewis eşitliğindeki (2.3) reaktiflik oranları r_1 ve r_2 'nin hesaplanması için birkaç farklı komonomer besleme kompozisyonundan deneysel olarak elde edilen polimere giren monomer oranlarının belirlenmesi ile bu eşitliğin diferansiyel formunun karşılaştırılması gerekir. Diferansiyel formun kullanıldığı durumlarda kopolimerizasyonun düşük dönüşümlerinde hata en aza indirilir. Kopolimer kompozisyonu, kopolimerin analizinden hesaplandığı gibi dolaylı olarak komonomer besleme kompozisyonundan da hesaplanır. Kopolimerin analiz edilmesinde *UV* spektrofotometre, diferansiyel refraktometre, nükleer magnetik rezonans spektroskopisi gibi teknikler kullanılır. Komonomer besleme kompozisyonu yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ya da gaz kromatografisi (GC) ile analiz edilir. Komonomer kompozisyonunun analiz edilmesinde kullanılan teknikler, kopolimer

kompozisyonunun analizinde kullanılan tekniklerden daha hassas sonuçlar verir. Ancak komonomer beslenme kompozisyonundan kopolimer beslenme kompozisyonunu elde etmek için büyük sayılar arasındaki küçük farkları ölçmek gerekir.

Kopolimer kompozisyonun verisinden monomer reaktiflik oranlarının elde edilmesinde çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerin bazılarında, kopolimer kompozisyon denklemi (2.3) tekrar düzenlenerek monomer reaktiflikleri doğrusal bir forma getirilir:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \right) - 1 \right) \quad (2.25)$$

Herhangi bir deneyde, kopolimer ve komonomer besleme kompozisyonu kullanılarak r_2 monomer reaktiflik oranının r_1 monomer reaktiflik oranına göre grafiği çizilerek herbir deney için doğrusal bir çizgi elde edilir. Farklı besleme kompozisyonları için elde edilen çizgilerin kesiştiği nokta en iyi r_1 ve r_2 monomer reaktiflik oranlarının değerlerini verir. Kesişim noktasında gözlenen varyasyonlar matematiksel çözümünün sınırlamalarında ve kompozisyon verisindeki deneysel hatalardan kaynaklanır. Ayrıca kompozisyon verisine grafik analizi yerine doğrusal en küçük kareler yöntemi de uygulanır.

Mayo Lewis denklemi (2.3)'te $d[M_1]/d[M_2]$ oranı düşük dönüşümlerde kopolimer bileşenlerinin derişim oranına karşılık gelir. $d[M_1]/d[M_2] = y$ $[M_1]/[M_2] = x$ ise, denklem (2.3) Fineman ve Ross [44] tarafından doğrusal hale getirilmiştir. Bunlar;

$$G = r_1 F - r_2 \quad (2.26)$$

ve/veya

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1 \quad (2.26')$$

yukarıda verilen (2.26) ve (2.26') denklemlerindeki gibi ifade edilir. Burada $G = x(y-1)/y$, $F = x^2/y$, $x = [M_1]/[M_2]$ ve $y = d[M_1]/d[M_2]$ 'dir. G 'nin Y 'ye göre grafiği çizilir denklem (2.26)'daki düz çizginin eğimi r_1 kayım ise r_2 'yi verirken denklem (2.26')daki eğim r_2 kayım r_1 'i verir.

Tidwell ve Mortimer'in [45] işaret ettiği gibi Fineman Ross eşitliğinde uç deneysel durumlarda elde edilen veriler (denklem (2.6)'da oldukça düşük $[M_2]$ ve (2.26')da oldukça düşük $[M_1]$ monomer derişimi) en düşük kareler yöntemi ile hesaplanan doğrunun eğimi üzerine büyük etkisi olur, hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri ise keyfi faktörlere bağlıdır. Denklem (2.26) ve (2.26')dan hesaplanan değerler arasında oldukça belirgin bir fark görülür. Grafik ile r_1 ve r_2 'nin belirlenmesi sırasında görülen durumda buna benzerdir.

Bütün veri noktalarını eşit olarak ağırlıklandırmak ve Kelen Tudös [46] doğrusal yöntemi iyileştirmek için denklem (2.26)'a pozitif sabit bir sayı yerleştirir. Bu durumda (2.26) eşitliği,

$$\eta = \left[r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.27)$$

biçiminde yazılır. Burada,

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad (2.28)$$

ve

$$\xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (2.29)$$

olarak verilir. y , ortalama bir değer olduğundan $\bar{x} = [M_1]/[M_2]$ monomer derişimleri oranı da ortalama değer olarak alınır. Bu durumda (2.3) denkleminde

kalan kısım z ile ifade edilirse denklemin integralinden,

$$z = \frac{\log(1 - \xi_1)}{\log(1 - \xi_2)} \quad (2.30)$$

elde edilir. Burada $\xi_1 = 1 - ([M_1]/[M_1]^0)$ ve $\xi_2 = 1 - ([M_2]/[M_2]^0)$ monomer dönüşümleridir. Monomer derişimleri oranı ve polimere giren monomer derişimleri oranını ortalama değeri olarak alınması durumunda $F = (\bar{x})^2/Y$ ve $G = \bar{x}(y-1)/y$ olarak yazılır. Buradan F 'nin sırasıyla en büyük F_M ve en küçük F_m değeri hesaplanır. Keyfi sabit, $\alpha = \sqrt{F_m F_M}$ olarak belirlenir. Denklem (2.27)'de η 'nin ξ 'ye göre grafiğinde doğrusal bir çizgi elde edilir. $\xi = 0$ ve $\xi = 1$ alınarak ekstrapolasyon uygulanırsa kesim noktaları $\eta = -r_2/\alpha$ ve $\eta = r_1$ olarak elde edilir. Böylece, deneysel veriler grafik üzerinde simetrik olarak dağılır. Doğrusal denklemden elde edilen bağımsız değerler güvenilir değildir. Grafiği deneyin başlangıcındaki veriler yönetir.

Kopolimerizasyon tepkimeleri dönüşüm yüzdesinin artışına karşı monomer oranı bir kayma gösterir ve daha aktif monomer tükenir. Tepkime oranları bu kayma göz önünde tutularak hesaplanır. Finemann - Ross ve Kelen - Tüdös'ün kullandığı doğrusal yöntemler bu kayma etkisini hesaba katmakta yetersiz kalır.

O'Driscoll, German, Van Herk ve diğerleri doğrusal olmayan en küçük kareler (nonlinear least squares, NLLS) yöntemini kullanarak bu yöntemdeki hesaplardaki ölçümlerin her birinin üzerindeki hatalar gözönünde bulundurulur [24-26, 47-53].

NLLS kompozisyon verisinin analiz edilmesi istatistiksel yöntemlerinden biridir. Kopolimerizasyon eşitliğinin diferansiyel formu kullanıldığında deney esnasında kompozisyon besleme verisinin değişmediği kabul edilir, fakat bu doğru değildir. Kopolimerizasyonun integre edilmiş şekli kullanılması bu tür sınırlandırmaları ortadan kaldırır. Kopolimer kompozisyonu ya da besleme kompozisyonunda ki değişim ölçülür ve sonuçlar Kopolimerizasyon eşitliğinin integre edilmiş Skeist [23]

analitik denklemine oturtulur. Sayısal işlemler kullanılarak r_1 ve r_2 'nin en iyi değerleri hesaplanır. Bu hesaplamalarda Skeist'in analitik denklemi kullanılır.

Doğrusal olmayan yöntemlerde deneysel eğriye oturtma işlemlerinde, her ölçümdeki kısmi türevleri ve zincir kurallarından yararlanan standart hata teknikleriyle üretilir. Bu yöntemler, hata dağılımı yalnızca birinci türevlerde kullanıldığından hata yapısını bozar, ancak bu bozulma doğrusal yöntemlere göre daha azdır. NLLS yöntemlerinde genellikle polimerdeki monomer oranı olmak üzere, yalnızca ölçülen bir değişkendeki hatalar kullanılmaktadır.

Daha sonra değişkenlerde hata yöntemi (error-in-variable method, EVM) olarak adlandırılan yönteme göre, son birim etkisi göz önünde bulundurularak üretilen kopolimerizasyon denklemindeki r_2 monomer reaktivlik oranı, x monomer kesri ve y polimerdeki monomer kesriyle ilişkilendirilmiş değişkenler olmak üzere $r_2 = f(x, y)$ şeklindeki bir çözüme verileri oturtmak için $Q = r_2 - f(x, y) = 0$ şeklinde yazılır. Her bir deneydeki veri sayısı (i) üzerinden toplam alınır, $\chi^2 = \sum_i WQ^2$. Ağırlık fonksiyonu, $W = 1/Var(Q)$ olarak verilir. EVM'de [25, 24] her üç ölçülen miktardaki hatalar göz önünde bulundurulur; bunlar başlangıç monomer kesri, son monomer kesri ya da polimerdeki iki monomerin kesri oranları ve dönüşüm oranıdır.

German ve Heikens [47] tarafından geliştirilen ardışık örnekleme yönteminde tepkime ortamından periyodik olarak örnek çekilir ve bu yöntem etilen ve vinilasetatin gaz fazındaki kopolimerizasyonu analiz edilir. Bu yöntemle elde edilen kopolimerizasyon verileri Skeist [23] tarafından verilen kopolimerizasyon eşitliğinin analitik çözümüne deneysel verileri oturtarak reaktivlik oranları elde edilir. Bu yöntemle monomer derişimlerinden reaktivlik oranlarına giden hata ötelemesi tanımlanır, fakat gözlenen değişkenlerin gerçek ölçümlerinden, monomer derişimlerine giden hata dağılımı vermezler.

Florenzano, Reed ve grubu kopolimerizasyonun otomatik ve sürekli olarak bilgisayarla izlenmesi (ACOMP) olarak adlandırdıkları bir teknikte, otomatik karıştırma pompasıyla tepkime ortamında saf çözücü ile seyreltilerek kararlı akış

örneklerinden çekilir. Seyreltilmiş çözelti, diferansiyel refraktometre, morötesi spektrofotometrik dedektör, viskozimetre ve çok açılı ışık saçılma ünitesinden geçirilir. ACOMP vinil pirolidon [26], akrilamit [54] ve üretan oluşumunu [55] çalışmalarına uygulanmıştır.

Tepkimeye giren monomerlerin tükenme hızı ve derişimleri ile ilgili birçok veri elde edilebilen sürekli izleme tekniğiyle her bir deneyden, en fazla bilgi elde edilebileceği açıkça görülür. ACOMP sürekli toplanan verileri değerlendirdiğinden tepkime kinetiğinde oluşan her türlü değışiklikleri değerlendirme olanağı verir.

Sürekli olarak kopolimerizasyon tepkimesinin izlenmesiyle elde edilen verilerden reaktiflik oranlarının bulunması için son zamanlardaki bazı yöntemler Shaikh, Chattopadhyay ve Puskas [56], Van den Brink ve grubu [57] ile Hua ve Dubé [58]'nin spektroskopik yöntemleridir. Othman, Fevotte and McKenna [59] terpolimerizasyon için bir sürekli izleme yöntemi geliştirmişlerdir.

Burada, sürekli izleme tekniğiyle monomer reaktiflik oranlarının elde edilmesi için EVM türü bir hesaplama yöntemi ve monomer reaktiflik oranları bilinen kopolimerizasyonda, zamanın fonksiyonu olarak her iki monomerin derişimini veren aynı sürekli izleme verilerini kullanarak radikal reaktiflik oranlarını elde etmek için ayrı bir EVM geliştirildi. Bu hesaplama yöntemlerine göre, modern yöntemlerin çoğunda olduğu gibi bütün ölçülmüş miktarlardaki varyansa göre reaktiflik oranları hesaplandı.

Polimerden alınan örneklerin iki bağımsız özelliğinin değışiminin izlenmesiyle iki monomer dönüşümü için iki eşitlik elde edildi. Monomer ve polimer oluşumdaki herbir türün monomer birimlerinin toplam derişimleri sabittir. Böylece, iki ölçüm sonucu ve iki bilinen toplamla, iki monomer ve polimerin derişimini zamanın fonksiyonu olarak elde edildi.

Reed grubu geliştirdiğimiz bu tekniği kullanarak, stiren metal-metakrilat kopolimerizasyonu izlemiş ve reaktiflik oranlarını elde etmişlerdir [60, 61]. Sürekli izleme yöntemleri her iki monomerin derişimlerinin zamanın fonksiyonu olarak değışimlerini verir. Bu yöntemlerde her bir deneyden birçok veri noktaları elde

edildiğinden, yalnızca üç ya da dört tepkime monomer reaktivlik oranlarının elde etmek için yeterlidir.

Deneysel veriler kopolimer eşitliğinin analitik çözüme oturtulduğunda, her bir χ^2 hesabı için deneysel noktaların sayısı kadar teorik olarak monomer derişiminin hesaplanması gerekir. Sayısal çözüme oturtulursa, her deney için kopolimer eşitliğinin integrasyonu yapılmalıdır. Birçok yöntemde her deneyde bir nokta elde edilir. ACOMP yönteminde her deneyde hangi sıklıkla veri kayıt ettiğimize bağlı olarak yüzlerce veya binlerce nokta elde edilebilir. Bu verileri sayısal çözüme oturtmak için kopolimer eşitliğinin integrasyonu bu noktaların sayısı kadar yapılır, ancak bu yöntemle χ^2 haritasını hesaplamak PIII sınıf bilgisayarda yalnızca birkaç dakika almaktadır. Bu sebeple, bilgisayarın verimliliği, önemli bir faktör değildir.

Diğer taraftan, kopolimer eşitliğinin analitik çözümü kullanıldığında değişken dönüşümleri yapmak gerekmektedir. Bu dönüşümler, yüksek dereceli türev içeren terimlerin önemli olduğu koşullarda hata yapısını bozarlar. Sayısal çözümler kullanıldığında dönüşümlerden ve buna bağlı olarak oluşan hata yapısındaki bozulmalardan sakınılabılır.

2.4 Teorik Kısım

$[M_1]$, $[M_2]$ ve $[R_1]$, $[R_2]$ sırasıyla iki monomerin derişimi ve polimerdeki monomer birimlerine karşılık gelen molar derişimler olarak adlandırırsak, tepkime esnasındaki herhangi bir zamanda,

$$[M_1] + [R_1] = [M_1]_0 \quad (2.31a)$$

$$[M_2] + [R_2] = [M_2]_0 \quad (2.31b)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada $[M_1]_0$ ve $[M_2]_0$ başlangıçtaki monomer derişimleridir.

Bu eşitlikler çözeltinin yoğunluğu tepkime sırasında sabit kalıyorsa geçerlidir. Bu koşul ancak seyreltik çözelti polimerizasyonu olduğunda sağlanır. Eğer

polimerizasyon yüksek derişimine yapılıyorsa, tepkime ortamının yoğunluğundaki artış önemli hale gelir. Bu durumda denklemler aşağıdaki eşitliklerle yerdeğıştirir,

$$[M_1] + [R_1] = [M_1]_0 \rho / \rho_0 \quad (2.31a')$$

$$[M_2] + [R_2] = [M_2]_0 \rho / \rho_0 \quad (2.31b')$$

Burada ρ ve ρ_0 sırasıyla ölçüm zamanında ve tepkimenin başlangıcında çözeltinin yoğunluklarıdır. Tepkime sürekli olarak izlendiğı için, önceki ölçüm zamanında herbir monomerin dönüşümü bilinmektedir. Böylece, yoğunluktaki düzeltme monomerin ve polimerin yoğunluklarından kolaylıkla hesaplanabilir. Alternatif olarak, ref.[61]'da verilen analitik ifade kullanılabilir.

Herbir monomerin dönüşümünü bulmak için iki bağımsız ölçüm elde edilmelidir. Bu ölçümler iki farklı dalga boyunda UV spektrofotometre, diferansiyel refraktometre, flüoresans gibi polimerizasyon büyümesine bağılı olarak monomerlerin diğer özelliklerinin ölçülmesi olabilir. Her iki sinyal de polimerizasyon esnasında değışmelidir. Burada denklemler UV ve RI için yazılmıştır, ancak yöntem geneldir ve tepkimede izlenen herhangi iki özellik kullanılabilir. Polimerizasyon ilerlerken, sistemin UV absorbansı belirgin bir şekilde düşer. Benzer şekilde, polimerin diferansiyel kırıcılık indisi RI monomere göre daha büyük değeri alır. Böylece bir çok monomer çifti için UV ve RI ölçümleri iki bağımsız değışken elde etmemizi sağlar.

U_{M_1} ve U_{M_2} iki monomerin, U_{R_1} ve U_{R_2} polimerdeki monomer birimlerinin, U_I başlatıcının UV absorpsiyon katsayısı ise,

$$U_{M_1}[M_1] + U_{M_2}[M_2] + U_{R_1}[R_1] + U_{R_2}[R_2] + U_I[I] = UV_{sinyal} - UV_{çözücü} \quad (2.31c)$$

yazılır. Burada $[I]$ başlangıç derişimidir.

Benzer şekilde, diğer izlenen sinyalden elde edilen eşitlik R_{M_1} ve R_{M_2} iki monomerin, R_{R_1} ve R_{R_2} polimerdeki monomer birimlerinin, R_I başlatıcının RI refraktif indisi olmak üzere,

$$R_{M_1}[M_1] + R_{M_2}[M_2] + R_{R_1}[R_1] + R_{R_2}[R_2] + R_I[I] = RI_{sinyal} - RI_{\text{çözücü}} \quad (2.31d)$$

yazılır. UV_{sinyal} ve RI_{sinyal} ölçüm zamanında dedektörden ölçülen sinyallerdir. $UV_{\text{çözücü}}$ ve $RI_{\text{çözücü}}$ saf çözücü pompalandığında ortalama zaman aralığı üzerinden dedektörden okunan değerdir. U^+ ve R^+ 'yi,

$$U^+ = UV_{sinyal} - UV_{\text{çözücü}} - U_I[I] - U_{R_1}[M_1]_0 - U_{R_2}[M_2]_0 \quad (2.31e)$$

$$R^+ = RI_{sinyal} - RI_{\text{çözücü}} - R_I[I] - R_{R_1}[M_1]_0 - R_{R_2}[M_2]_0 \quad (2.31f)$$

olarak tanımlayalım. (2.31a)-(2.31d) denklemlerinden iki monomerin derişimi,

$$[M_1] = ((\Delta R_{M_2})U^+ - (\Delta U_{M_2})R^+) / \det \quad (2.32a)$$

$$[M_2] = ((\Delta U_{M_1})R^+ - (\Delta R_{M_1})U^+) / \det \quad (2.32b)$$

olarak yazılabilir. Burada determinant, $\det$, Δ terimi monomer ve ona karşılık gelen polimer değerleri arasındaki ilişki sabitleri arasındaki fark olmak üzere,

$$\det = \Delta U_{M_1} \Delta R_{M_2} - \Delta U_{M_2} \Delta R_{M_1} \quad (2.32c)$$

yazılabilir. M_1 monomeri için,

$$\Delta U_{M_1} = U_{M_1} - U_{R_1} \quad (2.32d)$$

olarak bu fark tanımlanır. Diğer Δ terimleri de, ΔU_{M_2} , ΔR_{M_1} ve ΔR_{M_2} benzer şekilde tanımlanır.

Determinantın sıfır olduğu durumda (2.31c) ve (2.31d) denklemleri lineer bağımlı olduğu, determinatın $\Delta U_{M_1} \Delta R_{M_2} + \Delta U_{M_2} \Delta R_{M_1}$ ifadesinden küçük olması durumunda sonuçlardaki hata giderek büyüyeceği gözönünde bulundurulmalıdır.

2.4.1 r_1 ve r_2 Monomer Reaktiflik Oranları

Deneysel sonuçlar kullanılarak $[M_1]$, $[M_2]$ 'nin fonksiyonu olarak grafik çizilir ve sonuçlar (2.3) denkleminin çözümüyle karşılaştırılır [62].

Denklem (2.3)'in $[M_1] = f([M_2], [M_1]_0, [M_2]_0)$ şeklindeki bir çözümüne verileri oturtmak için,

$$Q = [M_1] - f([M_2], [M_1]_0, [M_2]_0) = 0 \quad (2.33)$$

şeklinde yazarak, j indisi deney numarasını, i indisi ise o deneyden alınan verinin numarasını göstermek üzere bütün deneylerdeki her veri üzerinden toplam alarak,

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{n(\text{exp})} \sum_{i=1}^{n(\text{data})} W_{ij} Q_{ij}^2 \quad (2.34a)$$

fonksiyonu minimize edilir. Burada W_{ij} ;

$$W_{ij} = (Var(Q_{ij}))^{-1} \quad (2.34b)$$

ile ifade edilen ağırlık fonksiyonudur.

Bütün ölçülmüş değerler ve bütün kalibrasyon etkenlerindeki beklenen hatalara göre bu varyansın türetilmesi Ek1'de verilmiştir.

2.4.2 s_1 ve s_2 Radikal Reaktiflik Oranları

Dönüşümün zamana göre grafiğindeki veriler denklem (2.24) eğrisine oturtulur. Radikal reaktiflik oranları olan s_1 ve s_2 'yi elde etmek için denklem (2.24)'ü kullanarak yukarıdaki prosedüre benzer şekilde radikal reaktiflik oranları elde edilir. $[m]_{the} = f(t, [M_1]_0, [M_2]_0, \omega_1, \omega_2, r_1, r_2, s_1, s_2)$ biçimindeki çözümüne verileri oturtmak amacıyla,

$$Q = [m] - f(t, [M_1]_0, [M_2]_0, \omega_1, \omega_2, r_1, r_2, s_1, s_2) = 0 \quad (2.35)$$

şeklinde yazılır. Burada, $[m]_{the}$ başlangıç derişimlerinde ve zamanında verilen teorik deneyler, $[M_1]_0$ ve $[M_2]_0$ iki monomerin başlangıç derişimleridir. ω_1 ve ω_2 homopolimerizasyon tepkimelerinden elde edilir. Monomer reaktiflik oranları r_1 ve r_2 yukarıda belirtildiğı gibi, elde edilerek burada kullanılır. Bu yöntemde radikal reaktiflik oranlarının elde edilmesi deneysel olarak ek bir yük getirmez.

Bu parametreler kümesine karşılık gelen, j indisi deney numarasını, i indisi ise o deneyden alınan verinin numarasını göstermek üzere bütün deneylerdeki her veri üzerinden toplam alarak, χ^2 değeri (2.34a) türü bir χ^2 denkleminde (2.35)'de verilen Q fonksiyonu kullanılarak her bir s_1 , s_2 çiftine karşı gelen χ^2 değeri bulunur. Parametre aralığı taranarak χ^2 minimize edilir.

Zamandan bağımsız kompozisyon verisinden ($[M_1]$ 'in $[M_2]$ 'ye göre grafiğı) r_1 ve r_2 parametrelerinin, kinetik veriden ($[m]$ 'nin zamana göre grafiğı) s_1 ve s_2 'nin elde edilmesi işlemi iki bağımsız aşamada gerçekleştirildiğı için, tek bir eğriye oturtma işleminden dört tane parametre belirlenmesinin sakıncaları ortadan kalkar [4].

Tepkime hızı radikal reaktiflik oranına zayıf biçimde bağılıdır. İki parametrenin saptanması deneysel verideki saçılmalar nedeniyle belirsizlikle sonuçlanabilir. Bu nedenle, bu durumlarda bir tek ortalama $\bar{s}$ kullanılması önerilmiştir [11]. $\bar{s}$ elde etmek için iki parametre taraması yerine, $s_1 = s_2 = s$ değeri üzerinden tek parametre taraması yapılır.

Burada önerilen yöntem, radikal reaktiflik oranlarını, ayrıca özel deney yapmaksızın, sadece monomer reaktiflik oranlarını bulmakta kullanılan sürekli izleme deneylerinin verilerini kullanarak elde etmektedir. Bir anlamda, bu parametreler monomer reaktiflik oranları için yapılan deneylerin bir “yan ürünü” olarak elde edilmektedir. Geleneksel yöntemlerde ise radikal reaktiflik oranları çok özel ekipman gerektiren deneylerle bulunur [10, 11, 30, 41].

Bütün ölçülen nicelikler ve kalibrasyon etkenlerindeki beklenen hatalara göre bu varyasyondaki türetmeler Ek2'de verilmiştir.

3. KOPOLİMERLERİN YAPI – FİZİKSEL ÖZELLİK İLİŞKİLERİ

Daha önce de belirtildiği gibi kopolimerlerin fiziksel özellikleri yapılarından kaynaklanır. Örneğin $-R_1R_2-$ türü bir polimerde $-R_1R_1R_1-$ ya da $-R_2R_2R_2-$ türü sekansların oluşması malzemenin hem çözeltideki hem de saf haldeki özelliklerini etkiler. Monomerlerden biri daha rijid bir yapıya sahip olduğunda jirasyon yarıçapı gibi çözelti özellikleri ve kırılgenlik, süneklik gibi malzeme özellikleri de bu kimyasal yapıya bağılıdır. Belli bir besleme kompozisyonunda, bu yapının nasıl oluşacağı tepkime hız sabitlerinin oranlarına bağılıdır. Stokastik serbest radikal kopolimerizasyonunda yapı, monomerlerin reaktiflikleri ve derişimlerine bağılı olarak zincire katılmaları ile oluşur. Zincir üzerinde sert ve yumuşak birimlerin bulunuşu ve tekrarlanmaları polimerin sertlik, kırılgenlik, süneklik gibi fiziksel özelliklerini belirler. Polimerin dönme yarıçapı gibi konformasyonel çözelti özellikleri de aynı şekilde yapısından kaynaklanır.

Polielektrolit çözeltilerde, zincir üzerinde bulunan yüklü gruplarda dolayı dışlanmış hacim etkisi hem sterik etki hem de üst üste gelen yüklü grupların birbirini itmesiyle artar. Ne kadar seyreltilse de heterojen yapısını korur. Polimerleşme meydana gelirken iyonik kuvvet değışir. Ayrıca tuzun başlangıç derişimine bağılı olarak ta iyonik kuvvet değışir. Tuzun çözeltideki molar derişimi arttıkça, ortamın iletkenliğı artar ve ekranlama uzunluğı azalır. Bu da, yüklü polimerlerin, zincire daha kolay yaklaşıp, bağlanmalarını sağlar.

Bu nedenle, bu çalışmada aynı deneysel verilerden yararlanarak hem kopolimer bileşimini kontrol eden monomer reaktiflik oranlarını hem de tepkime kinetiğini kontrol eden radikal reaktiflik oranlarını veren bir yöntem geliştirilerek, bu koşullarda besleme kompozisyonu sürekli değışken zincir ve sekans uzunluk dağılımlarının evrimleri incelenir.

Yüklü monomerlerin zincirlerdeki yoğunluğu, dağılımı bunu etkileyecek ve reaktiflik oranlarına göre aynı oranda yüklü monomer içeren polimerlerde (örneğin 1 yüklü birime 2-3 yüksüz birim) eğer kompozisyon kayması yoksa karşı iyon yoğunlaşması olmayacak ama kompozisyon kayması sonucu zincirlerin bazılarında %50'den fazla yüklü yinelenen birim olması durumunda bu zincirlerde yoğunlaşma (karşı-iyon yoğunlaşması) görülecektir. Bu da malzemenin çözelti ve diğer fiziksel özelliklerini etkileyecektir. Bu durum göz önüne alınarak, çeşitli dağılımların kopolielektrolitlerde çözelti özellikleri üzerindeki etkileri incelenir.

4. BENZETİM DENEYLERİ

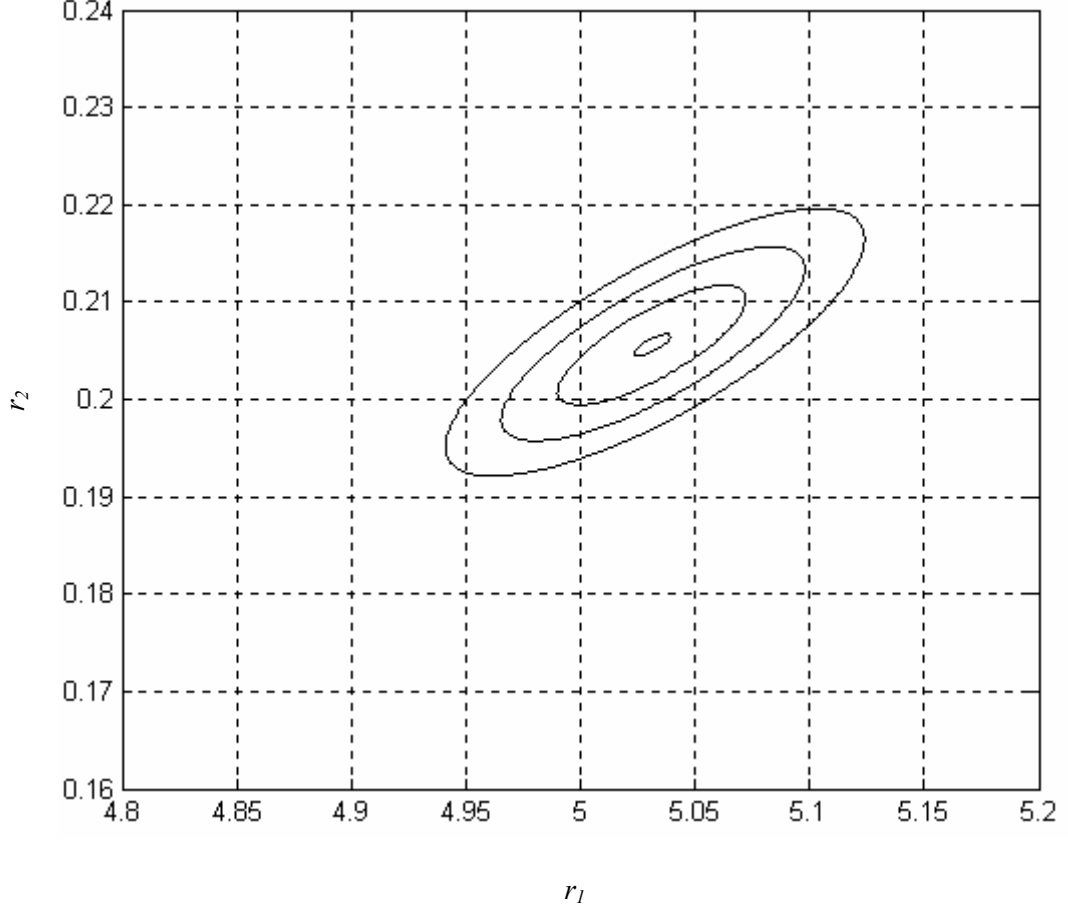
4.1 Benzetim Deneylerinden Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplanması

Benzetimler, “gerçek” reaktivlik oranları (r_1 , r_2) kümesinin seçilmesi ve üç başlangıç kompozisyonu (M_1 monomerinin %75, 50, ve 25) oluşturulur. Kopolimerdeki iki monomer türünü ve monomer birimlerine karşılık gelen derişimleri elde etmek için kinetik denklemleri [denklem(2.2a)-(2.2d)] sayısal olarak dördüncü derece Runge-Kutta yöntemle [63] sabit zaman adımında integre edilir. Bütün benzetim deneyleri %90 dönüşümde durdurulur. Sabit zaman adımını tercih edilmesinin sebebi, sürekli izleme esnasında veri sabit zaman aralığında üretilir. “deneysel” UV ve RI sinyalleri (2.31c) ve (2.31d) denklemlerinden belirlenir ve rastgele hata her bir sinyale eklenir. Rastgele gürültü sinyalin başlangıç değerinin sabit bir yüzdesidir (%1).

Benzetim deneylerindeki örnekler monomer reaktivlik oranlarına dayalı olarak kopolimerin genel üç karakteristik durumunu ($r_1 > 1 > r_2$, $r_1 > r_2 > 1$ ve $1 > r_1 > r_2$) kapsayacak şekilde seçilmiştir.

Örnek 1, $r_1 = 5.0$ ve $r_2 = 0.2$ olduğu ideal kopolimerleşmedir. Reaktivlik oranlarının oldukça farklı olduğu ideal kopolimerleşmede kompozisyonda çok büyük sapmalar meydana gelir. Bu durum kompozisyondaki sapmaları gözönünde bulundurmeyen yöntemler için zorluklar ortaya çıkarırlar. Bu örnek için UV katsayıları $U_{M_1} = 0.1$, $U_{M_2} = 0.8$ ve $U_{R_1} = U_{R_2} = 0$ ve RI katsayıları ise $R_{M_1} = 0.3$, $R_{M_2} = 0.2$, $R_{R_1} = 0.4$ ve $R_{R_2} = 0.25$ seçilmiştir. χ^2 haritası şekil 4.1’de verilmiştir. 1σ elipsinin merkezi $r_1 = 5.031$, $r_2 = 0.205$ olup, eksenler üzerindeki izdüşümüyle elde edilen hata çizgileri r_1 için ± 0.041 ve r_2 için ± 0.006 ’dir. Her üç durum için seçilmiş kompozisyonlarda başlangıçtaki aktif monomerin tükenme hızının daha da artmasına

sebebi olduğu dikkate alınmalıdır. Bu iyi olmayan “deneysel planlamaya” rağmen iyi sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.1: $r_1(\text{gerçek}) = 5.0$ ve $r_2(\text{gerçek}) = 0.2$ olduğu durumda 1, 2, ve 3σ kontürlerini gösteren χ^2 grafiği [60].

Örnek 2’de reaktiflik oranlarının bire yakın olduğu $r_1 = 1.0$ ve $r_2 = 0.8$ durum incelenmiştir. Bu örnekte UV katsayıları, $U_{M_1} = 0.1$, $U_{M_2} = 0.2$, $U_{R_1} = U_{R_2} = 0$ ve RI katsayıları ise $R_{M_1} = 0.3$, $R_{M_2} = 0.2$, $R_{R_1} = 0.35$ ve $R_{R_2} = 0.25$ seçilmiştir.

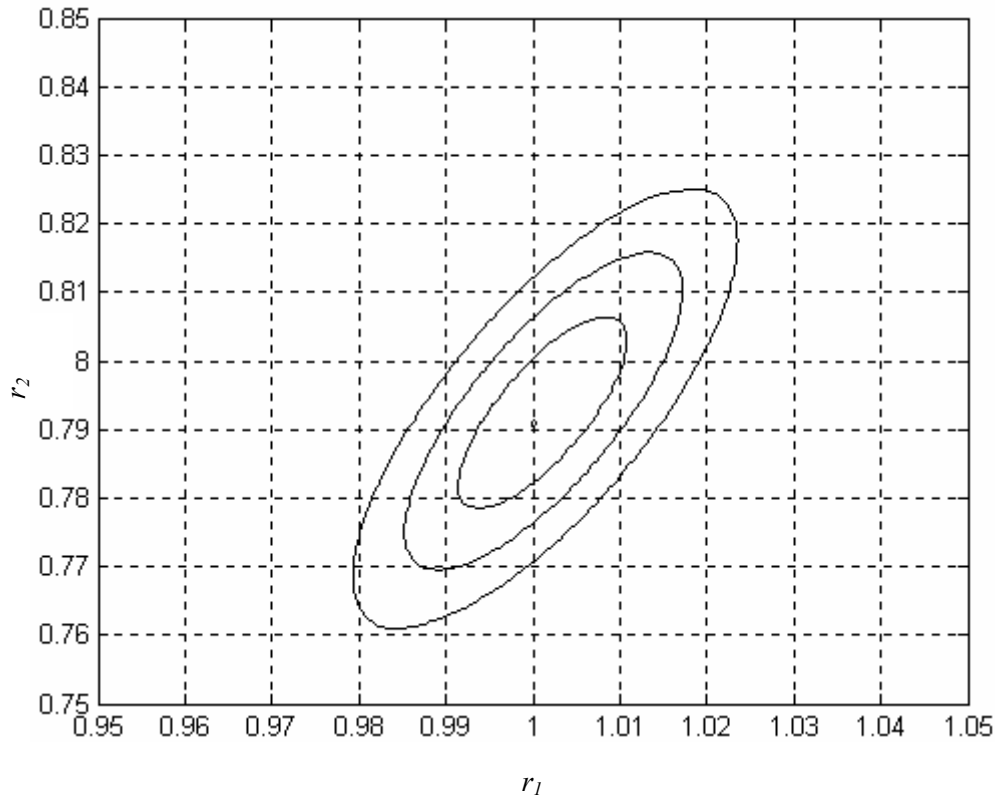
Kopolimerizasyon denkleminin EVM de genellikle kullanılan Skeist çözümü,

$$1 - P_n = \left(\frac{f_1}{(f_1)_0} \right)^{\frac{r_2}{1-r_2}} \left(\frac{f_2}{(f_2)_0} \right)^{\frac{r_1}{1-r_1}} \left(\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right)^{\frac{(1-r_1)r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}} \quad (4.1)$$

P_n polimerizasyon derecesi, $f_1 = 1 - f_2 = ([M_1]/([M_1] + [M_2]))$ $[M_1]$ monomerinin mol kesri ve $\delta = (1 - r_2)/(2 - r_1 - r_2)$ olmak üzere, Mayo tarafından verilen eşitlik;

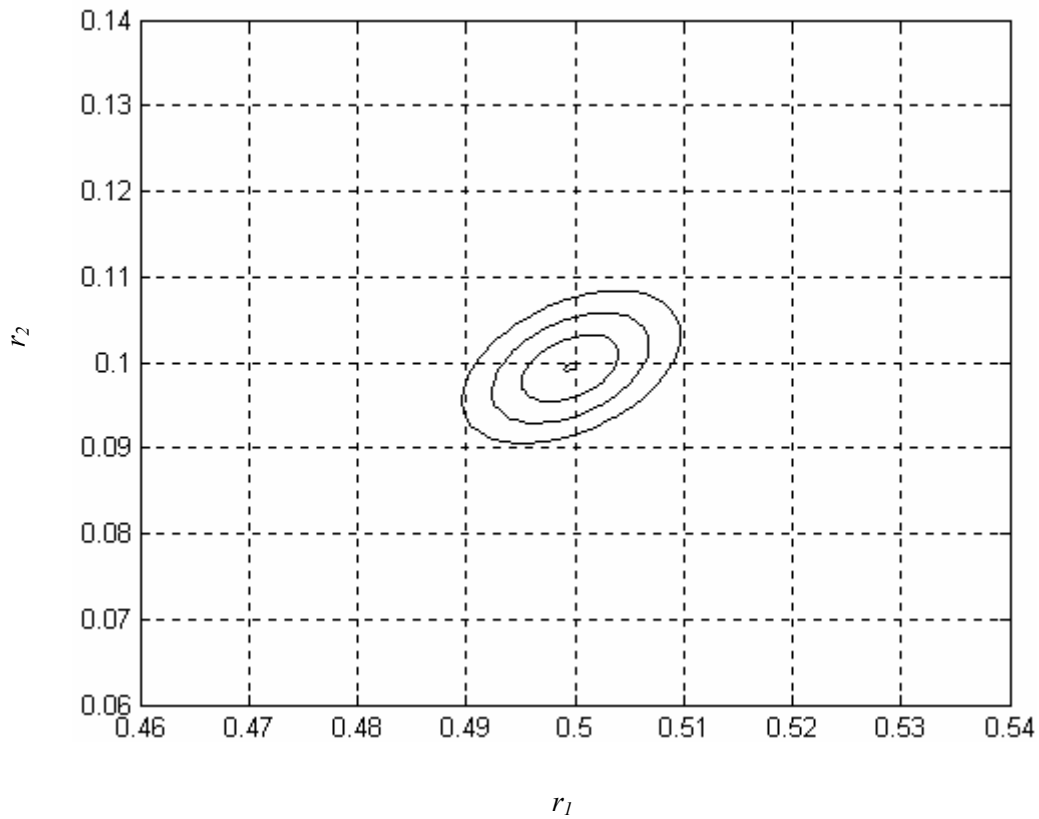
$$\ln x_2 = r_2 \ln x_1 + \frac{1 - r_1 r_2}{1 - r_1} \ln \left[\frac{(1 - r_2)x_2 - (1 - r_1)x_2 x}{(1 - r_2)x_2 - (1 - r_1)x_1 x} \right] \quad \text{ile ifade edilir. Burada}$$

$x_1 = [M_1]/[M_1]_0$, $x_2 = [M_2]/[M_2]_0$ ve $x_1 = [M_1]_0/[M_2]_0$, reaktivlik oranlarından birinin bire eşit olması durumunda tekil noktalara sahiptir. Bir ya da her iki oran bire yakın olduğunda, yöntem tekil noktaların sebep olduğu hata yapısındaki sapmalar üzerine kurulacağından dolayı çözüm vermezler. Çalışmada anlatılan yöntemle çizilen χ^2 haritası şekil 4.2'de verilmiştir. 1σ elipsinin merkezi $r_1 = 1.001$, $r_2 = 0.793$; eksenler üzerindeki izdüşümünden elde edilen hata barları r_1 için ± 0.010 ve r_2 için ± 0.014 'tür. Sayısal çözüm üzerine kurulmuş bu metod reaktivliklerin bu menzilden zarar görecekt biçimde etkilenmediğini göstermektedir.



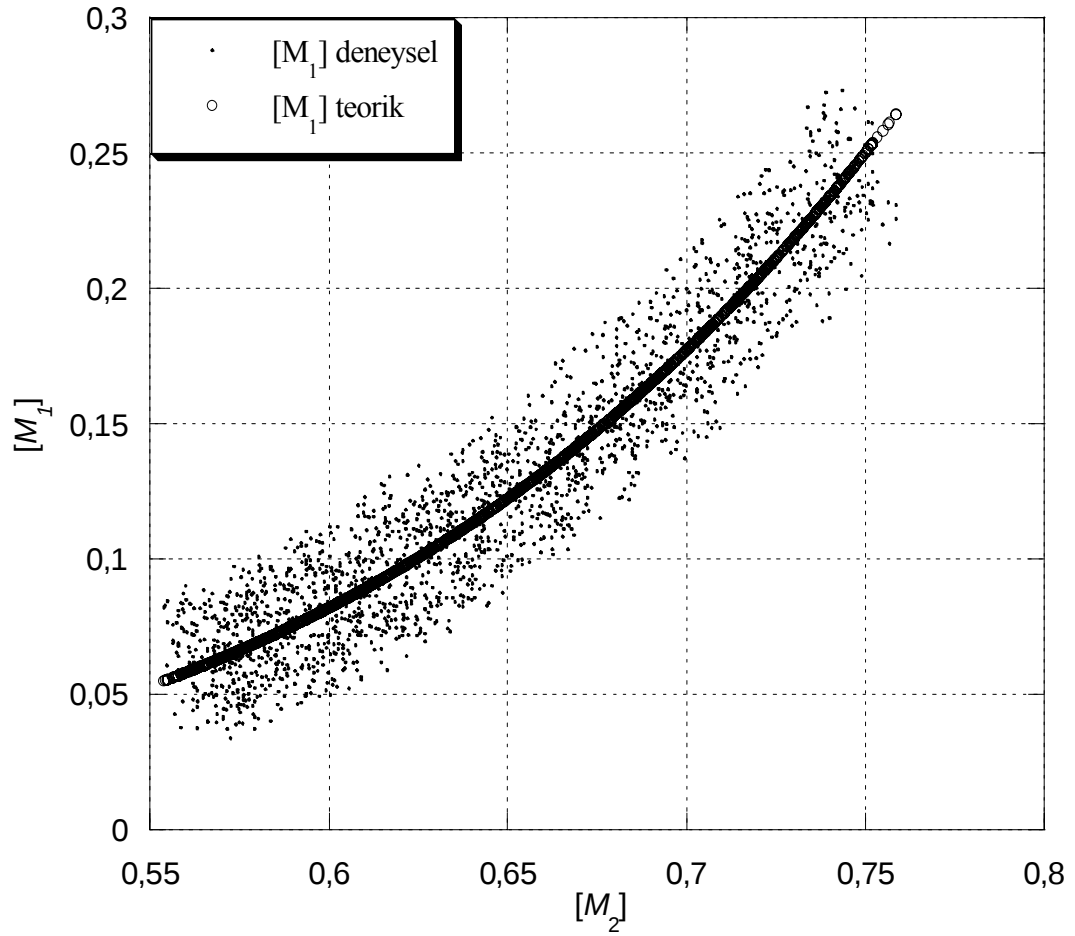
Şekil 4.2: $r_1(\text{gerçek}) = 1.0$, $r_2(\text{gerçek}) = 0.8$ olduğu durumda 1, 2 and 3 σ kontürlerinin gösteren χ^2 grafiği [60].

Örnek 3'te her iki monomer reaktiflik oranının da birden küçük ve bir monomer reaktiflik oranının da sıfıra yakın olduğu durum seçilmiştir, $r_1 = 0.5$ ve $r_2 = 0.1$. Bu koşullar altında, daha az aktif monomeri sıfırdan ayırtetmek zordur. Azeotropik orandan daha az miktarda monomer tüketildiğinde bu gibi sistemlerde tepkimenin son safhalarında kompozisyonda hızlı bir değişme görülür. Bu örnekte UV katsayıları, $U_{M_1} = 0.1$, $U_{M_2} = 0.2$, $U_{R_1} = U_{R_2} = 0$, ve RI katsayıları ise $R_{M_1} = 0.3$, $R_{M_2} = 0.2$, $R_{R_1} = 0.35$ ve $R_{R_2} = 0.25$ seçilmiştir. χ^2 haritası şekil 4.3'te verilmiştir. 1σ elipsinin merkezi $r_1 = 0.500$, $r_2 = 0.099$; eksenler üzerindeki izdüşümünden elde edilen hata barları r_1 için ± 0.0045 ve r_2 için ± 0.004 'tür.

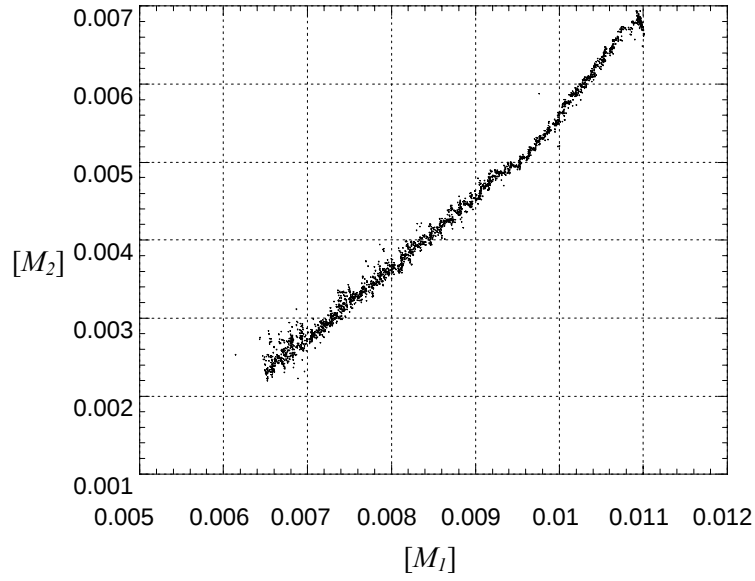


Şekil 4.3: $r_1(\text{gerçek}) = 0.5$, $r_2(\text{gerçek}) = 0.1$ olduğu durumda 1, 2 and 3 σ kontürlerinin gösteren χ^2 grafiği [60].

Değişkenlere eklenen rastgele hatalar gerçekte derişimdeki belirsizlikten çok daha büyük olduğunu belirtmek gerekmektedir. Şekil 4.4'te gösterilen grafik örnek 1'den “deneysel” UV ve RI değerlerinden gözlemlenebilir değişkenlere %1 oranında rastgele hata eklenerek derişimler için hesaplanmıştır. Çatalgil-Giz ve grubu [61] bu yöntemi stiren ve metil metakrilat kopolimerizasyonuna uygulayarak elde ettikleri şekil 4.5'teki grafikte görülmekte olduğu gibi, gerçek deneylerdeki veri saçılması daha az olacaktır.



Şekil 4.4: Benzetişim deney 1 için $[M_1]$ ve $[M_2]$ derişimleri dağılımı. Her iki gözlenebilir değişkenin başlangıç değerinin %1'i rastgele hata olarak eklenmiştir [60].



Şekil 4.5: Gerçek deney datasının saçılması [61].

4.2 Benzetim Deneylerinden Radikal Reaktivlik Oranlarının Hesaplanması

Benzetim deneylerinin her birinde kinetik denklemleri M_1 monomerinin %25, %50 ve %75 üç başlangıç kompozisyonunda 4 dereceden Runge-Kutta yöntemiyle [63] sayısal olarak çözülmüştür. UV ve RI sabitleri $U_{M_1} = 0.1$, $U_{M_2} = 0.8$, $U_{R_1} = U_{R_2} = 0$ ve $R_{M_1} = 0.3$, $R_{M_2} = 0.2$, $R_{R_1} = 0.4$, $R_{R_2} = 0.25$ olarak seçilmiştir. Ölçülen niceliklerin sinyalleri hesaplanmış ve gözlenebilir sinyallere %1 gürültü eklenmiştir. Sonlanma hız sabiti makro-radikallerin kompozisyonuyla doğrusal olarak değiştiği kabul edilmiştir, $\bar{k}_t = F_{R_1} k_{tM_1} + F_{R_2} k_{tM_2}$. Burada $F_{R_1} = 1 - F_{R_2} = XY/(1 + XY)$ makro radikallerdeki R_1 birimlerinin kesridir. Bu yaklaşımla, $\beta = (XY\alpha + 1)/(XY + 1)$ 'dir.

QSS sürekli izleme deneylerinde yalnızca $\bar{\omega}$ gözlenebilir, hesaplanan reaktivlik oranlarının üzerindeki ihmal edilen etkiyi bulmak için sonlanma hız sabitinin varyasyonu gözönüne alınmaksızın veri analizi yapılır.

Benzetim setleri deneysel koşulları geniş çeşitlilikte sergilemek amacıyla seçilmiştir. Tablo 4.1'de seçilen benzetim setlerinden elde edilen ayrı ayrı ve ortalama reaktivlik oranları görülmektedir.

Tablo 4.1 Farklı benzetim çalışmaları için algoritmayla hesaplanan radikal reaktiflik oranları [64].

Sim	r_1	r_2	s_1 (kullanılan)	s_2 (kullanılan)	α	s_1 (hesap)	s_2 (hesap)	$\bar{s}$ (hesap)
1	0.5	0.2	0.3	0.4	1	0.30	0.40	
2	0.5	0.5	0.6	0.4	1	0.69	0.37	
3	0.5	0.5	0.4	0.3	1	0.44	0.27	
4	0.5	1.0	0.6	0.8	1	0.62	0.78	
5	1.5	0.2	0.3	0.5	1	0.31	0.44	
6	5.0	0.2	0.2	0.3	1	---	---	0.22
7	3.0	0.5	0.2	0.3	1	0.21	0.29	
8	1.5	2.0	1.2	1.4	1	1.2	1.4	1.38
9	5.0	2.0	0.6	0.4	1	0.59	0.41	0.52
10	5.0	2.0	0.2	0.1	1	0.19	0.10	0.14
11	0.5	0.2	0.3	0.4	2	0.32	0.41	
12	0.5	0.2	0.3	0.4	4	0.33	0.35	
13	0.5	0.5	0.6	0.4	2	0.58	0.39	
14	0.5	0.5	0.6	0.4	4	0.60	0.30	
15	1.5	2.0	1.2	1.4	2	1.22	1.12	1.26
16	1.5	2.0	1.2	1.4	4	0.80	1.70	1.03
17	5.0	2.0	0.6	0.4	2	---	---	0.52
18	5.0	2.0	0.6	0.4	4	---	---	0.52
19	5.0	2.0	0.2	0.1	2	---	---	0.13
20	5.0	2.0	0.2	0.1	4	---	---	0.13

4 ve 5. sütunlar benzetimde kullanılan s değerlerini, 7 ve 8. sütunlar algoritma ile bulunan değerleri gösterir. En son sütun ise ortalama $\bar{s}$ 'yi gösterir. İlk üç takımda her iki reaktiflikler de birden küçüktür. Diğer dört takımda reaktiflik oranının biri birden büyük ve diğeri ise birden küçük olup ideal kopolimerizasyon da dâhildir. Üçüncü grupta (8-10 satırları) her iki reaktiflikte birden büyüktür. Tüm bu gruplardaki her iki sonlanma hız sabitinin eşit olduğu kabul edilir.

Sonlanma etkisi en son grupta (11-20 satırları) incelenmiştir. Yukarıdaki örneklerin birçoğu da sonlanma hız sabiti oranının $\alpha = k_{t1}/k_{t2}$, $\alpha = 2$ ve $\alpha = 4$ olduğu durum için tekrarlanmıştır.

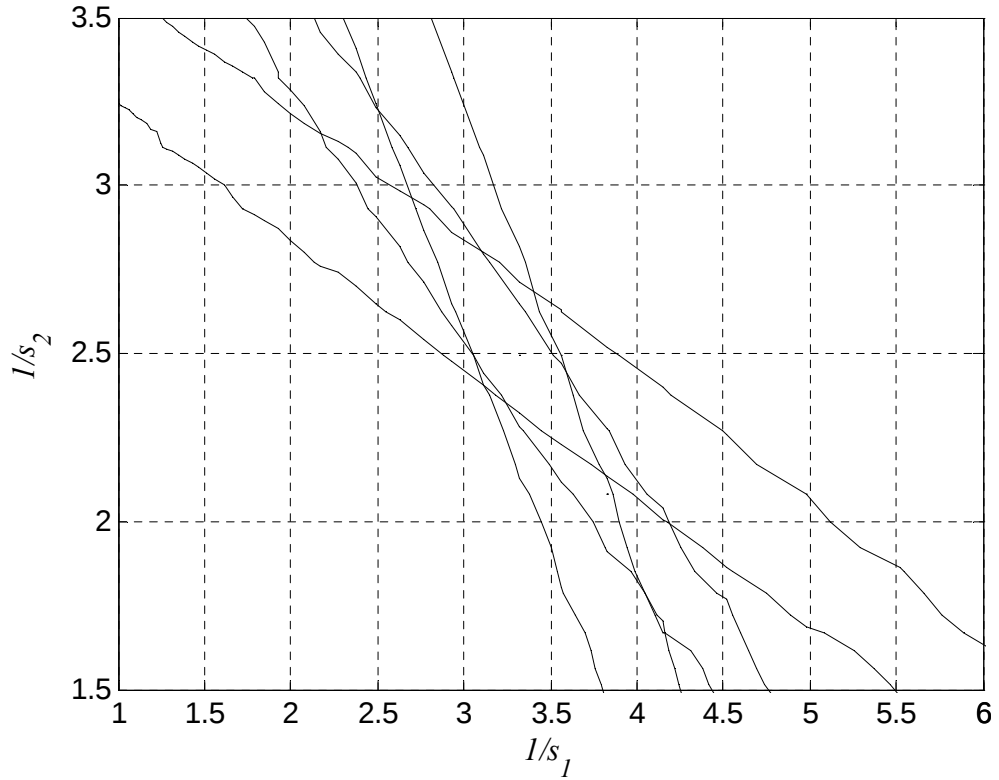
$r_1 = 0.5$ ve $r_2 = 0.2$ olduğu 11 - 12 satırlarındaki ve $r_1 = 0.5$ ve $r_2 = 0.5$ olduğu 13 - 14 satırlarındaki deney takımlarının her ikisinde birden ayrı ayrı radikal reaktiflik oranları $\alpha = 4$ için bile makul surette tam olarak elde edilebilir. Bir ya da her iki r değerinin birden büyük olduğu (15 – 20 satırları) durumda algoritmayla bulunan ayrı s değerleri α ile değişir ya da hiçbir değer saptanamaz. Yine de her durumda $\bar{s}$ 'ler doğru şekilde hesaplanabilir.

Şekil 4.6a her iki reaktiflik oranının birden küçük olduğu durumda ($r_1 = 0.5$, $r_2 = 0.2$, $s_1 = 0.3$, $s_2 = 0.4$) ayrı deneylerin herbiri için χ^2 haritasının $1/s_1$, $1/s_2$ düzlemindeki 2σ düzeylerini gösterir. Parametrelerin “doğru” değerleriyle kesişen kabul edilebilir bölge uzun ve dar vadi biçimindedir. Şekil 4.6b s_1 , s_2 düzlemindeki bu deneylerin sonuçlarını birleştiren 1, 2 ve 3σ düzeylerini gösterir. Kabul edilebilir bölge doğru değerlerin merkezinin etrafında ve 2σ bölgesinin boyutu s_1 için ± 0.06 ve s_2 için ± 0.02 'dir.

Şekil 4.7, $r_1 = 5.0$, $r_2 = 0.2$, $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.3$ olduğu ideal kopolimerizasyonun düzey haritasını gösterir. Bu durumda denklem (2.24)'nın basitleştirilmiş tepkime hızı,

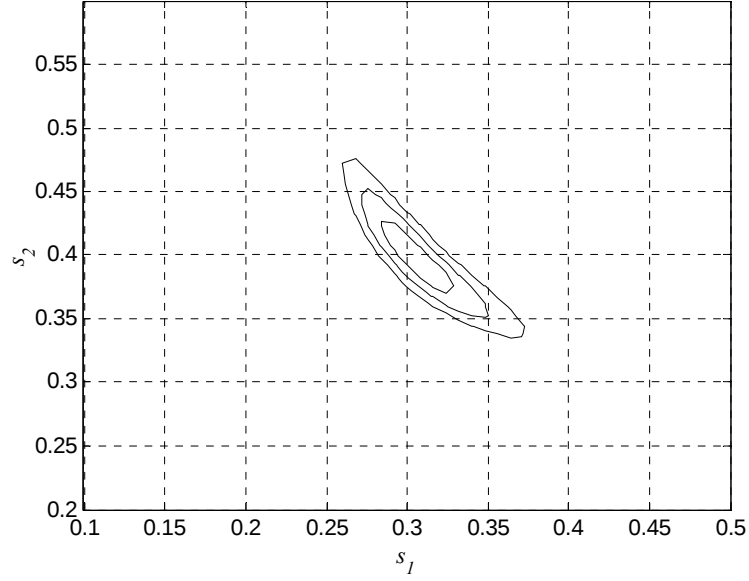
$$\bar{\omega} = \frac{(r_1 X + 1)^3 / \sqrt{\beta}}{r_1 (X + 1) \left(\frac{(r_1 X)^2}{\omega_1 \sqrt{\alpha}} + \left(\frac{r_1}{\omega_1 s_1 \sqrt{\alpha}} + \frac{1}{s_2 \omega_2} \right) X + \frac{1}{r_1 \omega_2} \right)} \quad (4.2)$$

ile verilir. Polimerizasyon hızı yalnızca $\left(\frac{r_1}{\omega_1 s_1 \sqrt{\alpha}} + \frac{1}{s_2 \omega_2} \right)$ gibi bir kombinasyonla s_1 ve s_2 'ye bağlıdır. Vadiler kesişmek yerine üst-üste biner, böylece birleşen düzey haritaları dar ve uzun vadiler verir. Bu vadiler $1/s_1$, $1/s_2$ düzleminde doğrusal ve s_1 , s_2 düzleminde de hiperboliktir. Bu durumda s_1 ve s_2 arasında yalnızca bir tek doğrusal olmayan bağıntı elde edilebilir. Tablo 4.1'de ortalama $\bar{s}$ gerçek s_1 ve s_2 arasında bulunur.

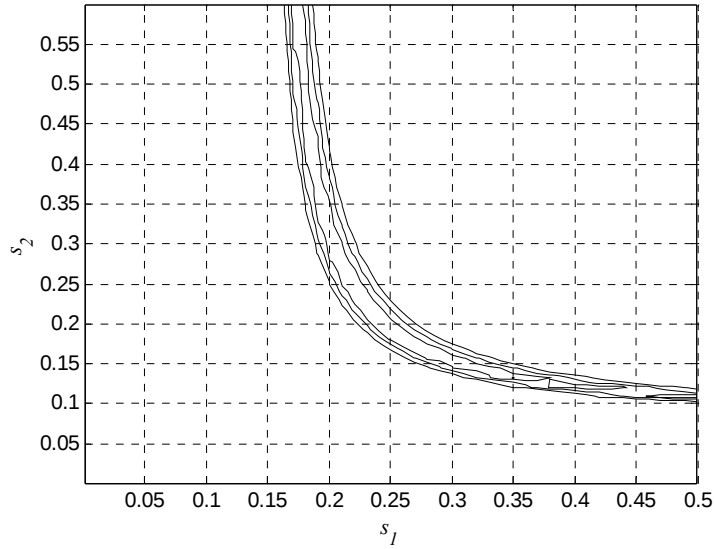


Şekil 4.6a: Birinci kümedeki ayrı ayrı üç deneyin 2σ güvenilirlik düzeyleri. Reaktiflik oranları $r_1 = 0.5$, $r_2 = 0.2$, $s_1 = 0.3$ ve $s_2 = 0.4$ olup düzeyler $1/s_1$ ve $1/s_2$ 'nin fonksiyonu olarak çizilmiştir [64].

Şekil 4.8, ideal olmayan polimerizasyon için ($r_1 \gg r_2$) $r_1 = 3.0$, $r_2 = 0.5$ ve $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.3$ olduğu durumu gösterir. Reaktiflik oranlarının çarpımı, $r_1 r_2 = 1.5$ 'dir. Bu durumda vadiler tamamıyla üst üste gelmez, fakat kabul edilebilir bölge hâlâ $1/s_1$, $1/s_2$ düzleminde uzamış elips ve s_1 , s_2 düzleminde ise uzun vadi şeklindedir.

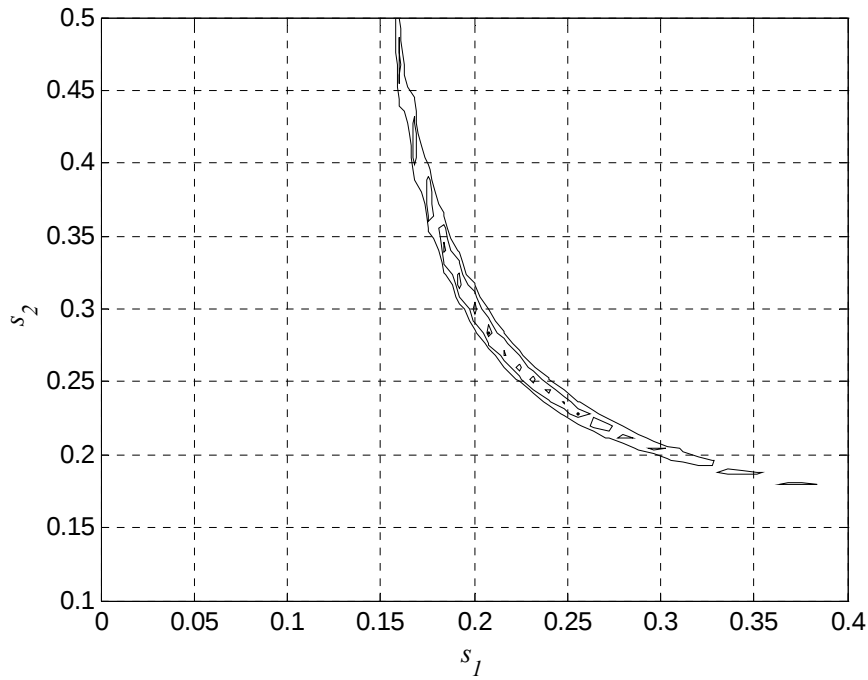


Şekil 4.6b: Birinci kümede üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64].



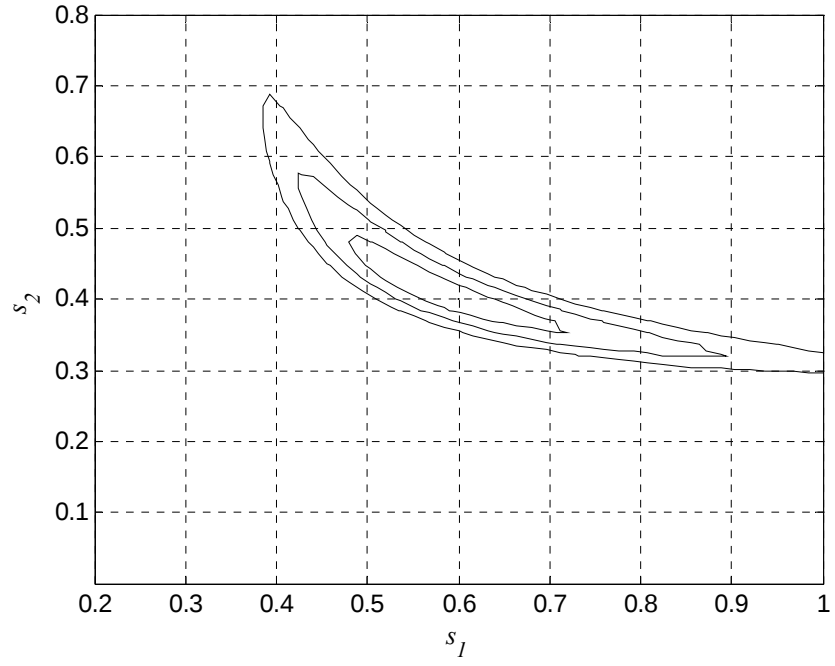
Şekil 4.7: $r_1 = 5.0$, $r_2 = 0.2$ ve $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.3$ olan ideal polimerizasyonu tasvir eden ikinci kümedeki üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64].

Şekil 4.9 her iki reaktiflik oranının da birden büyük olduğu $r_1 = 5.0$, $r_2 = 2.0$ ve $s_1 = 0.6$, $s_2 = 0.4$ durumu gösterir. Her iki son öncesi sabiti de belirlenir. Kopolimer bir kaç $-R_1R_2-$ gruplarına göre $-R_1-$ ve $-R_2-$ bloklarından oluşmuştur. Sonuç olarak tepkime hızındaki küçük değişimler kapalı son öncesi birim model sabitlerinde büyük değişimlere karşılık gelir ve kabul edilir bölge her iki reaktiflik oranının birden küçük olduğu durumdan daha büyüktür ($\Delta s_1 = \pm 0.2$, $\Delta s_2 = \pm 0.1$).

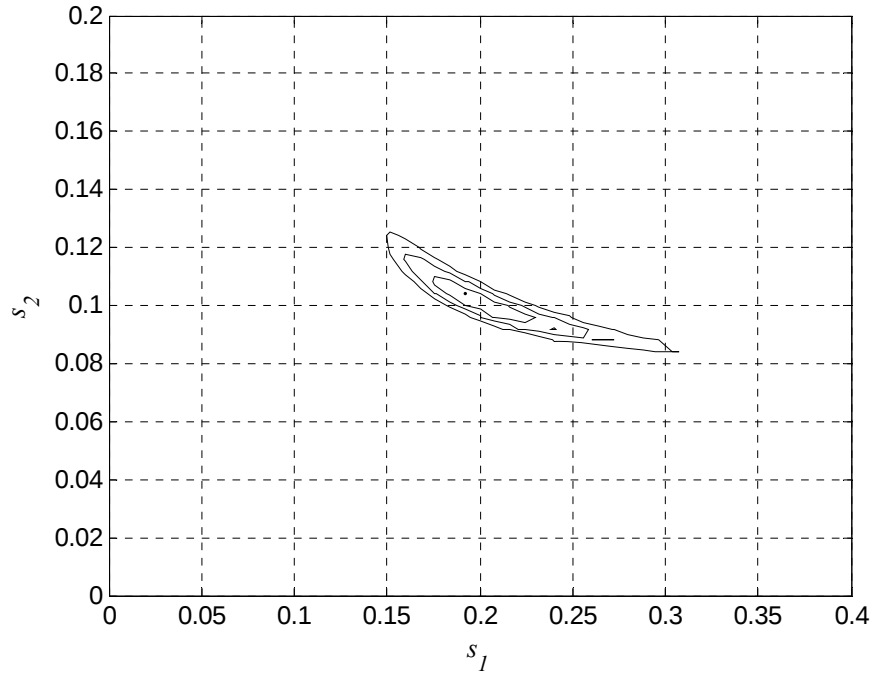


Şekil 4.8: $r_1 = 3.0$, $r_2 = 0.5$ ve $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.3$ olan ideal olmayan polimerizasyonu temsil eden üçüncü kümedeki üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64].

Denklem (2.23) IPE tepkime hızının $1/s_1$ ve $1/s_2$ bağlı olduğunu gösterir, burada radikal reaktiflik oranlarının değerinin küçülmesiyle hız üzerindeki değişimlerinin etkisi büyür. Şekil 4.10, şekil 4.9'daki aynı monomer reaktiflik oranlarını içerir, fakat radikal reaktiflik oranları $s_1 = 0.2$ ve $s_2 = 0.1$ olarak alınmıştır. Kabul edilebilir bölge şekil 4.9'e göre küçülmüştür ($\Delta s_1 = \pm 0.05$, $\Delta s_2 = \pm 0.03$).



Şekil 4.9: $r_1 = 5.0$, $r_2 = 2.0$ ve $s_1 = 0.6$, $s_2 = 0.4$ olan dördüncü kümedeki üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64].



Şekil 4.10: $r_1 = 5.0$, $r_2 = 2.0$ ve $s_1 = 0.2$, $s_2 = 0.1$ olan beşinci deney kümesindeki üç deneyin birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri [64].

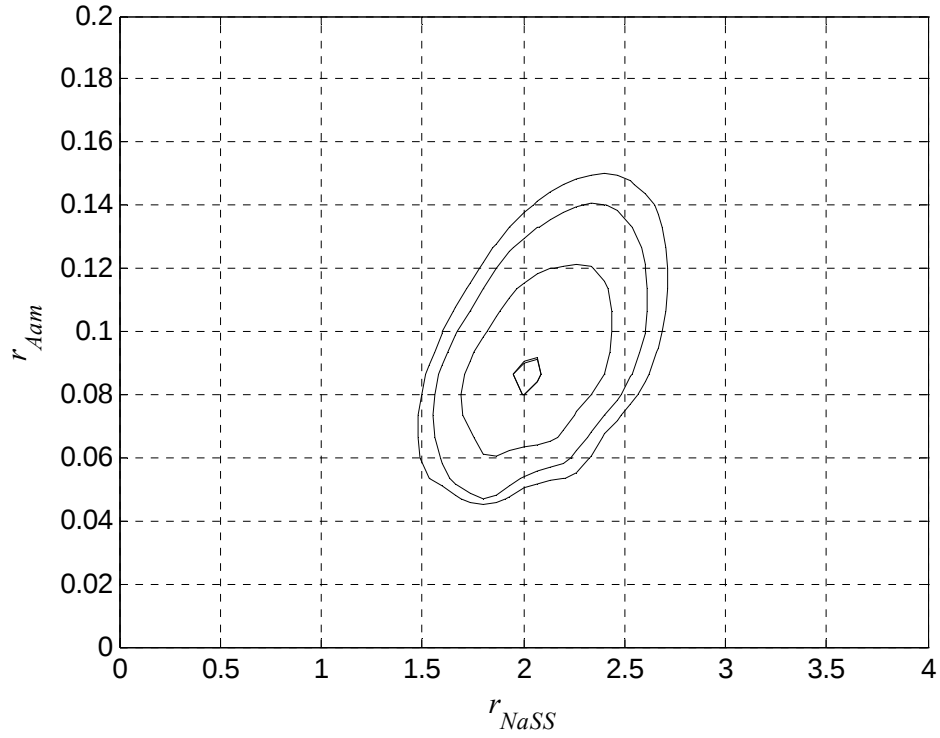
5. GERÇEK DENEYLERDEN MONOMER VE RADİKAL REAKTİFLİK ORANLARININ HESAPLANMASI

Monomer ve radikal reaktivlik oranlarının hesaplanması için geliştirilen yöntemler A. Parıl'ın doktora çalışması çerçevesinde Tulane Üniversitesi Fizik Bölümünde Prof. W. F. Reed'in laboratuvarında gerçekleştirdiği Sodyum stiren sülfonat (NaSS) ve Akrilamid'nin (Aam) tuzlu (0.1M NaCl - Sodyum Klorür) ve tuzsuz çözeltilerde polimerleşme deneylerine uygulanır.

Besleme kompozisyonundaki kayma, monomer reaktif oranları hakkında bilgi verir. Bu bilgi yukarıda anlatılan yöntemle incelenmeden bile oranların kabaca tahmin edilmesine olanak verir. Bu kaba tahminler χ^2 taramasının parametre uzayının hangi bölgesinde yapılmasının uygun olacağını gösterir.

Tuzda, monomer reaktivlik oranları belirlenirken, değişik yüzdelere alınmış NaSS ve Aam monomerlerinin kopolimerizasyonunun ayrı ayrı güvenilirlik kontürleri çizildiğinde bunlar hemen hemen aynı noktada kesişir. Bunun sebebi, iyonik kuvveti belirleyen 0.1M NaCl olması ve bu durum NaSS'nin oluşturduğu iyonik kuvveti gölgede bırakmasıdır. Bu durumda, Monomer reaktivlik oranları $r_{Aam} = 0.08 \pm 0.03$ ve $r_{NaSS} = 2.0 \pm 0.33$ 'dir (Şekil 5.1).

Sudaki tepkimelerde ise, monomer reaktivlik oranlarını hesaplamak için dönüşüm yüzdesine karşı çizilen monomer oranındaki eğrinin karakteri reaksiyonun belli bir aşamasında ani bir değişim göstermektedir [65, 66]. Bu değişim noktasını köşe olarak adlandıırırsak, veriler köşeden önce ve sonra olmak üzere iki bölgede incelendi. Köşeden öncede elde edilen güvenilirlik kontürleri aynı noktada kesişmemektedir. Deney koşullarına ve NaSS derişimine bağlı olarak her deneydeki iyonik kuvvet değişik olması bu sonuca yol açmıştır. Ayrıca, deney esnasındaki dönüşümle birlikte de iyonik kuvvet değişmektedir.

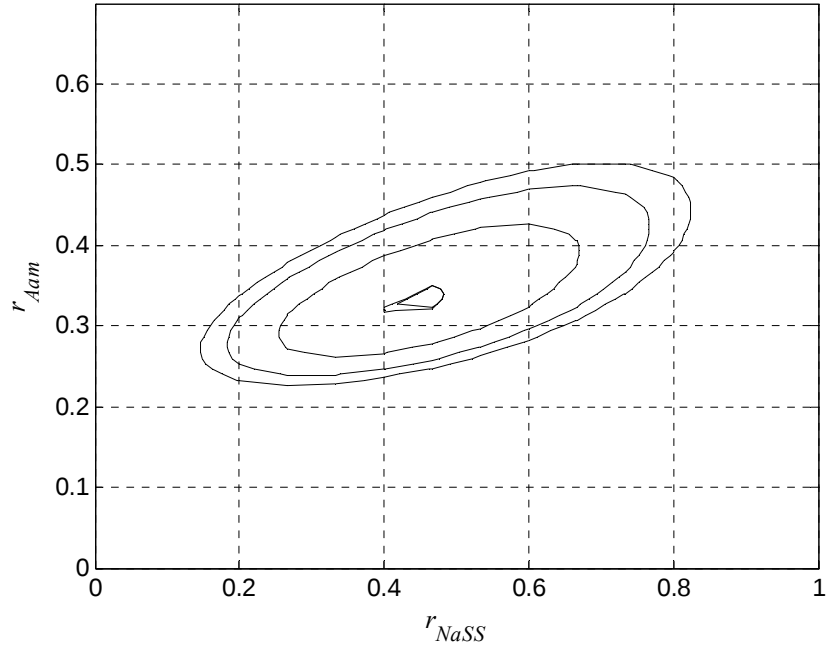


Şekil 5.1: Tuzda NaSS-Aam kopolimerizasyonunu monomer reaktiflik oranları, $r_{Aam} = 0.08 \pm 0.03$ ve $r_{NaSS} = 2.0 \pm 0.33$ [66].

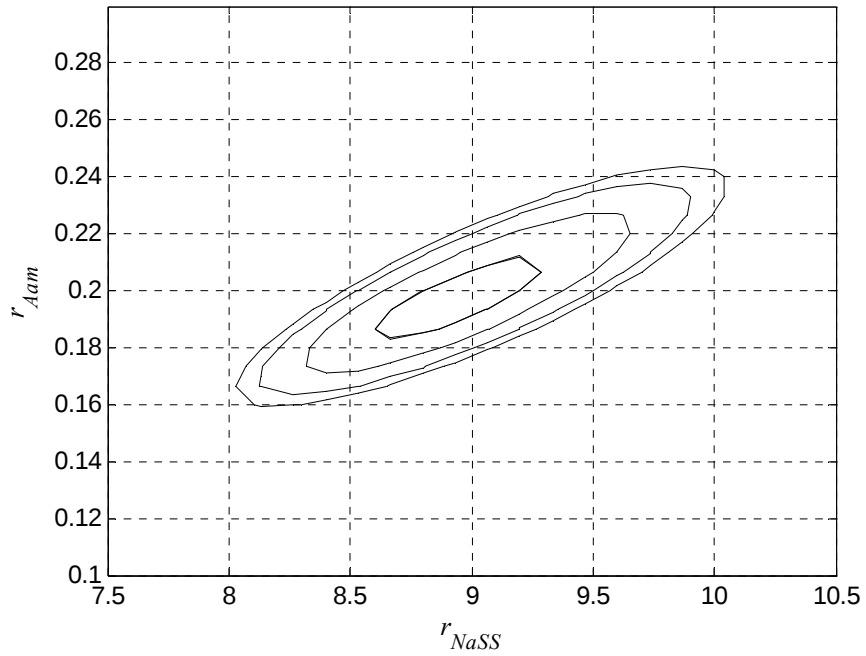
Sudaki NaSS – Aam kopolimerizasyonunda, ortalama üzerinden elde edilen birleştirilmiş güvenilirlik düzeyleri ilk kısım için $r_{Aam} = 0.32 \pm 0.06$ ve $r_{NaSS} = 0.4 \pm 0.16$ (Şekil 5.2), ikinci kısımdaki $r_{Aam} = 0.2 \pm 0.01$ ve $r_{NaSS} = 9.0 \pm 0.6$ (Şekil 5.3) olarak hesaplandı. Bu ilginç davranış sonuçlar kısmında tartışıldı.

Radikal reaktiflik oranlarının birden çok küçük olmaları halinde, sonuçlar IPE ile tanımlanır.

Tuzlu çözeltide, radikal reaktiflik oranları $s_{Aam} = 0.3 \pm 0.14$ ve $s_{NaSS} = 0.26 \pm 0.006$ (şekil 5.4) ile bulunur. Aam'nin monomer reaktiflik oranı NaSS ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Bu nedenle tepkime hızı s_{Aam} 'ye duyarlı değildir. Bu nedenle s_{Aam} 'nin varyasyonu s_{NaSS} 'den büyüktür.

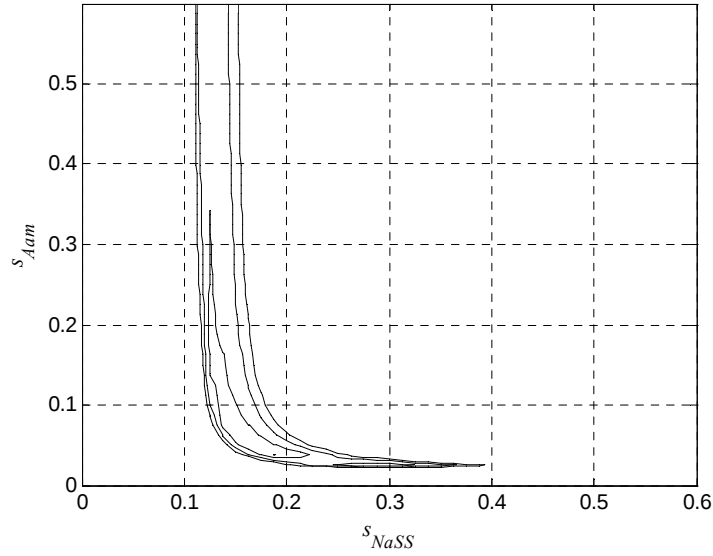


Şekil 5.2: Suda NaSS-Aam kopolimerizasyonunda birinci kısmın monomer reaktivlik oranları, $r_{Aam} = 0.32 \pm 0.06$ ve $r_{NaSS} = 0.4 \pm 0.16$ [66].

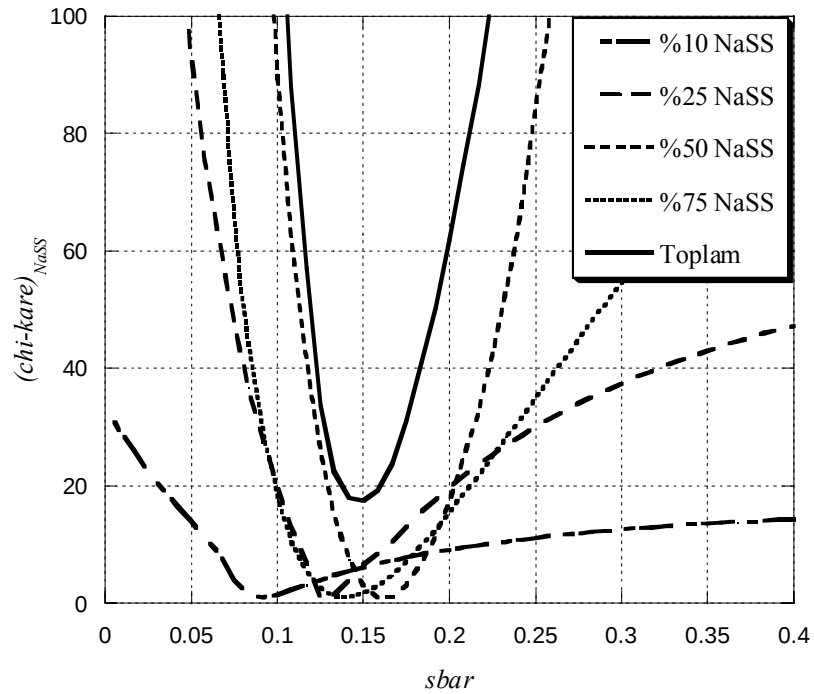


Şekil 5.3: Suda NaSS-Aam kopolimerizasyonunda ikinci kısmın monomer reaktivlik oranları, $r_{Aam} = 0.2 \pm 0.01$ ve $r_{NaSS} = 9.0 \pm 0.6$ [66].

Fukuda'nın önerisine uyarak [11], bir radikal reaktivlik oranı arandığında tepkime kinetiği tuzda ortalama $\bar{s} = 0.15 \pm 0.01$ (Şekil 5.5) değeriyle iyi biçimde tanımlanır.

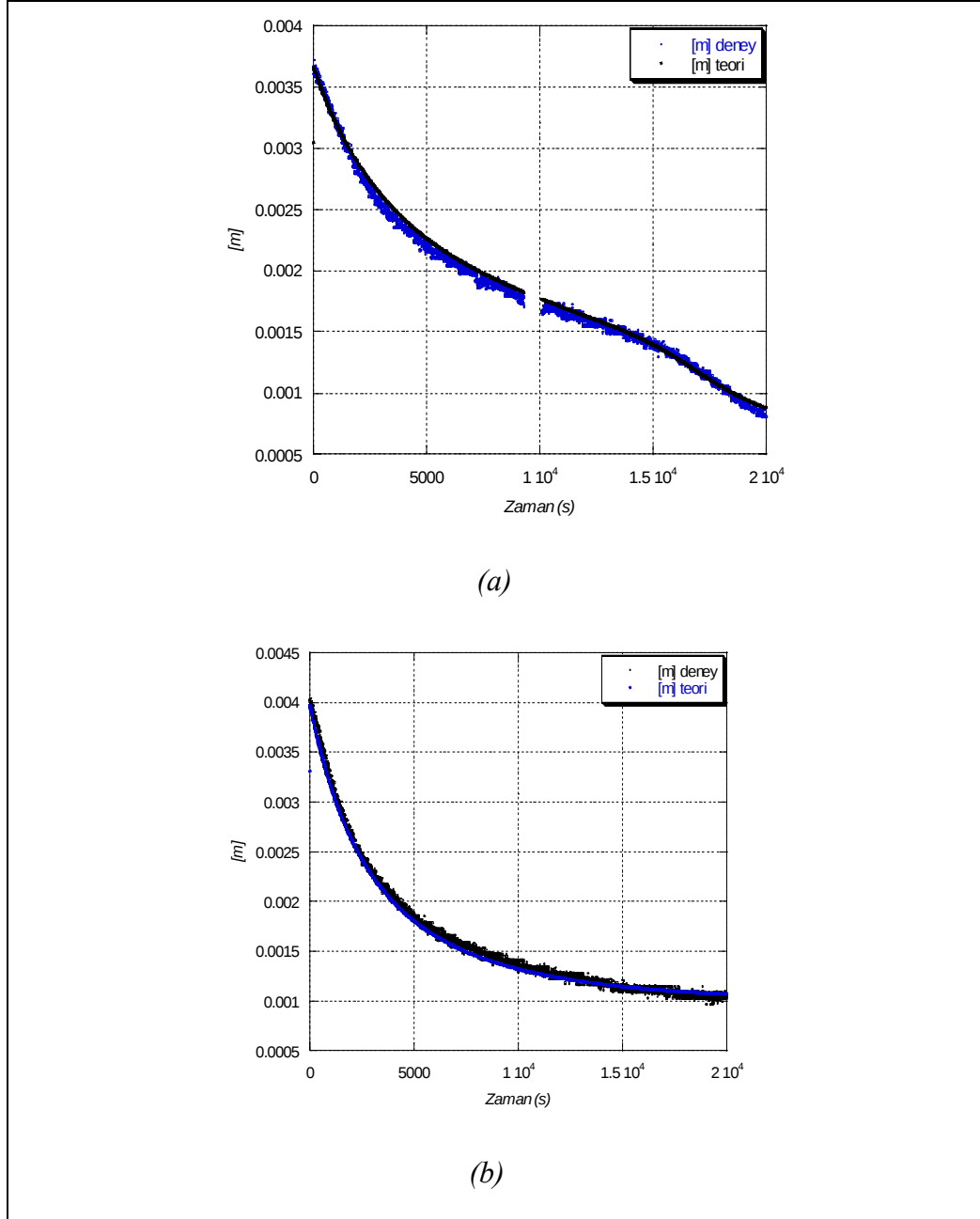


Şekil 5.4: Tuzda NaSS-Aam kopolimerizasyonunda radikal reaktivlik oranları, $s_{Aam} = 0.3 \pm 0.14$ ve $s_{NaSS} = 0.26 \pm 0.006$.



Şekil 5.5: Tuzda NaSS – Aam kopolimerizasyonunda ortalama radikal reaktivlik oranı, $\bar{s} = 0.15 \pm 0.01$ [66].

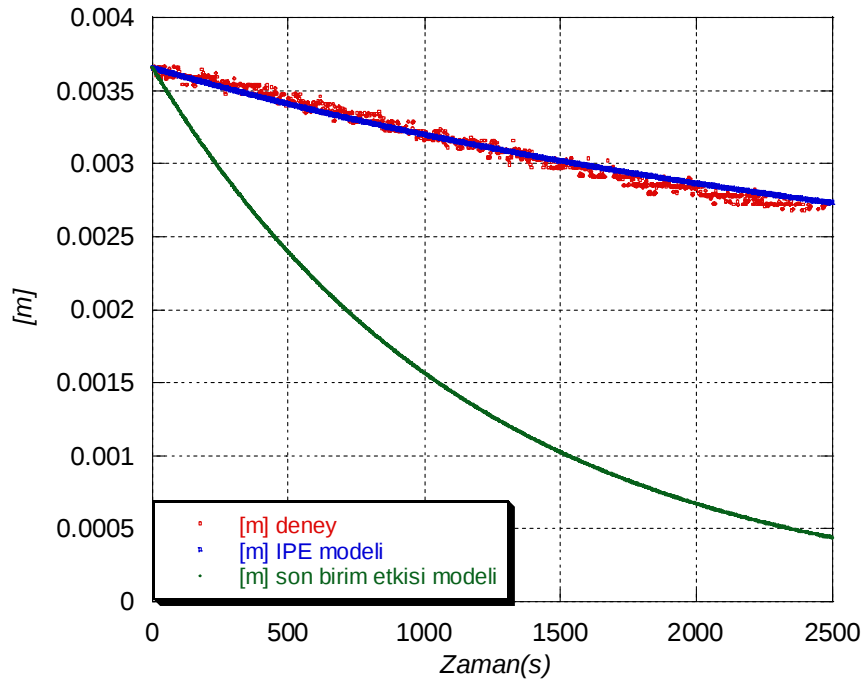
% 25 ve 50 NaSS tuz çözeltisinde monomer derişiminin zamana göre grafiği, homopolimerizasyon deney sonuçlarına göre elde edilen tepkimenin büyüme hız sabiti ve başlatıcı tükenme zamanını kullanarak çizilen teorik eğriler şekil 5.6'de görölmektedir.



Şekil 5.6: Tuzlu çözeltide; (a)%25, (b)%50 NaSS ve Aam kopolimerinin toplam monomer derişiminin zamana göre grafiği.

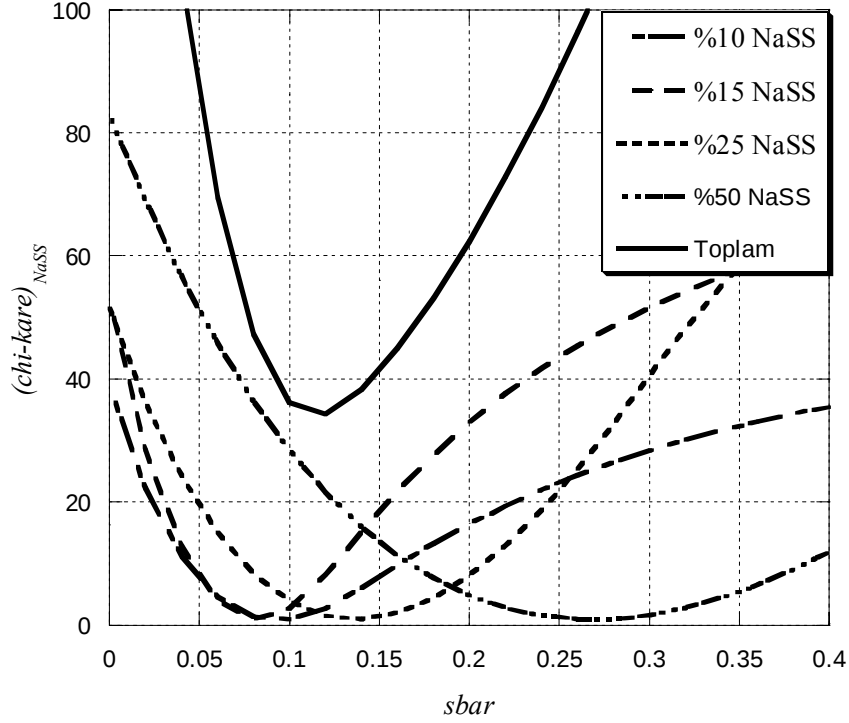
Şekil 5.7a grafiği %25 NaSS tuz çözeltisinde monomer derişiminin zamana göre değişimi, deneylerin IPE tepkime kinetiğine iyi bir biçimde uyduğunu gösterir. Deneylerin orta kısmında, (3000 - 8000s arasında) tepkimenin yavaşlaması başlatıcının tükenmesinden kaynaklanır. Deneyin son kısmında gözlenen ivmelenme NaSS'nin tükenmesine ve IPE'nin ortadan kalkmasına karşılık gelir. Şekil 5.7b'de gösterilen %50 NaSS deneyinde NaSS tükenmediğinden yeniden hızlanma olmaz.

Bu çalışmada kapalı son öncesi birim etkisi modeli kullanılır. Şekil 5.7'de son birim etkisi ve IPE modeline %25 NaSS ve %85 Aam kopolimerinin toplam monomer derişiminin zamana göre grafiğinin oturtulmasıyla elde edilen grafik görülür. IPE modelinin tepkime kinetiğine uyduğu gözlenirken, son birim etkisi modelinin tepkime kinetiğini aykırı davrandığı gözlenir.



Şekil 5.7: Tuzlu çözeltide; %25 NaSS ve Aam kopolimerinin toplam monomer derişiminin zamana göre eğrisi son birim etkisi ve IPE modellerine oturtularak elde edilen grafik.

Sudaki Aam – NaSS kopolimerizasyonunda, birinci ve ikinci kısımdaki ortalama radikal reaktiflik oranı $\bar{s} = 0.12 \pm 0.04$ (Şekil 5.8) olarak bulunmuştur.



Şekil 5.8: Suda NaSS – Aam kopolimerizasyonunda ikinci kısmın ortalama radikal reaktiflik oranı, $\bar{s} = 0.12 \pm 0.04$ [66].

5.1 Kompozisyon Kaymasının Kopolielektrolitin Yapısına ve Özelliklerine Etkileri

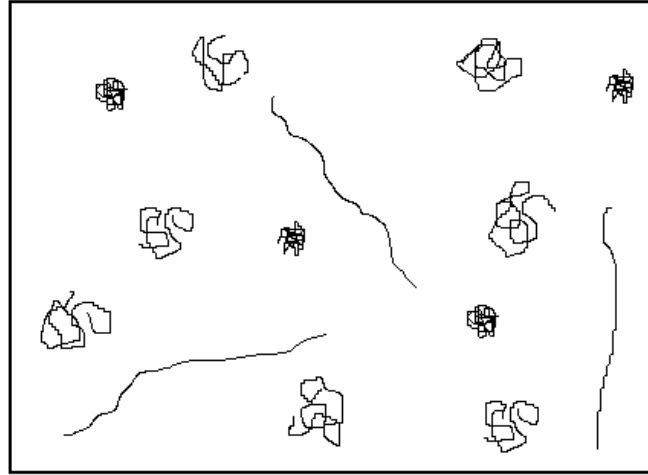
Polielektrolitler tek bir monomeri polimerleştirerek elde edilebildiği gibi birden fazla monomerden de üretilebilirler. Bu durumda oluşan malzemeye kopolielektrolit denir. Kopolielektrolitlerde her iki monomer de yüklü olabileceği gibi biri yüklü diğeri yüksüz de olabilir. Kopolielektrolitlerin fiziksel özellikleri de doğal olarak kompozisyonlarından kaynaklanır.

Malzemenin kompozisyonu reaksiyon koşullarına bağlıdır. Bu koşullar ise reaksiyon sırasında sürekli değişmektedir. (Örneğin monomerlerin derişimleri azalmakta, oranları değişmekte ve ürün derişimi ile viskozite artmaktadır.) Bu değişen

koşullarda yapılan üretimin sonucu olarak da, erken ve geç üretilen malzemenin yapıları ve fiziksel özellikleri farklılık gösterebilmektedir.

İstatistiksel zincir kopolimerleşmesinde oluşan malzemenin yapısı hem besleme kompozisyonuna hem de monomerlerin reaktifliklerine bağlıdır. Monomerlerden birinin diğerinden çok daha aktif olduğu reaksiyonlarda aktif monomer hızla tükendiğinden reaksiyon kabındaki oranı reaksiyon boyunca azalır, oluşan kopolimerin bileşimi de reaksiyon süresince değişir. Kompozisyon kayması denen bu etki reaksiyon süresince üretilcek kopolimerin fiziksel özelliklerinin de değişmesine yol açar.

Eğer aktif monomer reaksiyon bitmeden tamamen tükenir ise reaksiyonun son kısmında homopolimer elde edilir. Yüklü monomer daha aktif ise ilk o tükeneneceğinden reaksiyonun son kısmında yüksüz polimerler oluşur. Sentezlenen malzeme yüklü, az yüklü ve yüksüz zincirlerin karışımıdır. Yüksüz zincirler kapalı yumaklar, az yüklü olanlar daha açık yumaklar halinde ve sadece çok yük taşıyan zincirler maksimum açıklıkta (tuzsuz ortamda rijid çubuk konformasyonunda) bulunurlar (Şekil 5.9).



Şekil 5.9: Kompozisyon kayması gözlenen bir kopolimerleşmede polimer çözeltisi tasviri.

Kompozisyon kayması yok ya da az miktarda ise kompozisyonu oluşturan zincirlerde yüklü ve yüksüz birimler zincir üzerinde rasgele dağılırlar ancak bu rasgele dağılım sabit bir ortalama etrafında dağılımdır. Yukarıda belirtilen,

ortalamanın da sürekli kayıyor olduğu duruma göre daha az saçılma gösterir. Tüm malzemenin Bjerrum limitinin biraz üstünde yük içermesi halinde elde edilen malzemenin viskozitesi de olabilecek en büyük değeri alır.

Reaktiflik oranları kullanılmaksızın, doğrudan monomer kompozisyonu ve dönüşüm verilerinden herhangi bir anda polimere giren malzemenin kompozisyonu,

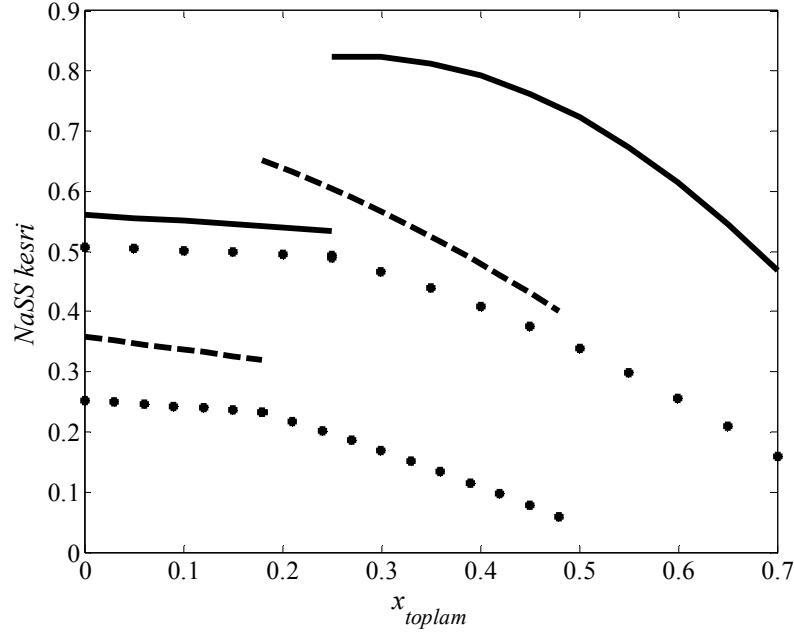
$$F_a = f_a - (1-x) \frac{df_a}{dx} \quad (5.1)$$

şeklinde verilir [67]. Burada F_a polimere katılmakta olan malzemedeki a monomeri (burada NaSS) kesri, f_a , o anda monomerdeki a monomeri kesri ve x de dönüşümdür. F_a ve f_a 'nın birbirlerine eşit olmaları halinde, yani polimere ani olarak katılan malzemenin bileşimi o andaki monomer karışımınıninkine eşit ise kalan malzemenin kompozisyonu kaymaz, F_a büyük ise kalan malzemedeki a monomeri kesri azalır. Polimere x kadar malzeme katıldığında, a monomeri $x F_a$, b monomeri de $x(1-F_a)$ kadar azalmaktadır. Bu esnada ortamda $f_a(1-x)$ kadar a monomeri ve $(1-f_a)(1-x)$ kadar da b monomeri bulunduğundan kompozisyondaki kayma denklem (5.1) ile verilir.

İncelenen deneyde monomer derişimleri izlenmiş, polimer derişimleri denklem (5.1)'den elde edilmiştir. Bu nedenle, denklemde f_a ve df_a/dx bilinen F_a ise bilinmeyendir. Denklemin doğrudan deneysel verilere uygulanması, içerdiği türev terimi verilerdeki saçılmayı arttırdığından, uygun değildir. Veriler önce bir fonksiyona oturtulmuş daha sonra denklem (5.1) bu fonksiyona uygulanmıştır. İlk kısımdaki veriler için doğrusal, son kısımdaki veriler için de kuadratik fonksiyonlar kullanılmıştır.

Şekil 5.10'de başlangıç kesri %50 NaSS olan deneyde dönüşüme bağlı olarak monomerdeki NaSS kesri (+) işaretleri ile ve polimere katılan malzemedeki NaSS kesri de düz çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız ve kesikli çizgiler de başlangıç kesri %25 NaSS olan deneyde, monomer ve polimerdeki NaSS kesrini dönüşüme göre

vermektedir. Polimere giren NaSS kesri her iki deneyde de deneyin karakter değiştirdiği noktada aniden artmakta, daha sonra da yüklü malzemenin oranı monomerde azaldıkça polimere katılan malzemede de azalmaktadır.

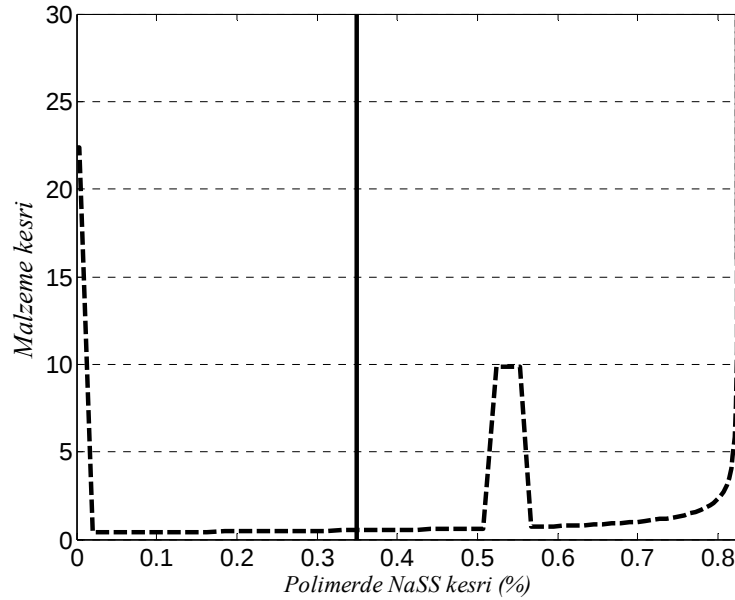


Şekil 5.10: Sudaki NaSS-Aam kopolimerizsyonunda monomerdeki ve polimere katılan malzemedeki NaSS kesrinin toplam dönüşüme göre grafiği (Başlangıç kesri %50 NaSS olan deneydeki, NaSS kesri artı (+) ve polimerde NaSS kesri düz çizgilerle, başlangıç kesri %25 NaSS olan deneydekiler ise sırasıyla yıldız ve kesikli çizgilerle gösterilmiştir).

NaSS deneyinde ise %18 dönüşüme karşı gelmektedir. Her iki deneyde de benzer davranışın olması bu köşe oluşumunun deneysel hatalardan kaynaklanmayıp gerçek bir etki olduğuna işaret etmektedir. Bu aşamada monomerlerden hiçbirisi tükenmemiş, hatta kompozisyonda ciddi bir kayma oluşmamıştır. Bu nedenle olayın c^* derişimine ulaşılmasından kaynaklanması en büyük olasılıktır. Her ne kadar seyreltik çözeltide çalışılıyor ise de polielektrolit zincirler çok açık konformasyonlar aldıklarından tepkimenin bu aşamasında tüm hacmin zincir yumakları ile dolduğu c^* derişimine ulaşmış olması mümkündür. Dönüşüm daha arttığında yüklü yumaklar yüklü monomeri elektrostatik olarak itemezler, bunun sonucunda iyonik monomer gerçek (intrinsic) reaktivlik değerlerine ulaşırlar.

Daha az (%25) iyonik malzeme içeren polimerde bu noktaya daha erken varılması iki sebepten kaynaklanır. Her iki durumda da üretilen polimer Bjerrum limitinde ya da limitin üstünde yük içerdiğinden, karşı iyon yoğunlaşması dikkate alındığında, zincirlerdeki net yük yoğunluğu takriben aynıdır. Ancak %25 yüklü monomer kullanıldığında, toplam iyon derişimi daha azdır. Bu nedenle de Debye ekranlama uzunluğu daha fazla olup elektrostatik dışlanmış hacim ve elektrostatik bellek uzunlukları daha fazladır.

Veriler %25 ve %50 başlangıç NaSS kesri ile üretilen polielektrolitin şekil 5.10'de gösterilen türden heterojen yapıya sahip olacağını göstermektedir. Şekil 5.11'te %50 NaSS deneyinin sonucunda oluşan malzemenin kompozisyon dağılım grafiğı verilmiştir. Dağılım, şekil 5.10'daki ani kompozisyonun dönüşüm üzerinden sayısal olarak integre edilmesi ile elde edilmiştir. Grafik tüm kopolimer içinde belli bir kompozisyona sahip olan malzemenin kesrini içerdiği NaSS kesrinin fonksiyonu olarak vermektedir. Düşey eksen toplam malzeme bire normalize olacak şekilde seçilmiştir. Gerçek kompozisyon dağılımı, şekilde verilen dağılımın ortalama polimerizasyon derecesine karşı gelen bir Gauss eğrisi ile konvolusyonudur. Ancak bu konvolusyon nicel bir fark yaratmaz.



Şekil 5.11: %50 NaSS deneyinin sonucunda oluşan malzeme için kompozisyon dağılımı.

Grafikte, üretilen malzemenin üç farklı kompozisyonda yığılma yaptığını görülmektedir; erken üretilen ve %50-60 yüklü birim içeren kısım, tepkimenin karakter değiştirmesinden hemen sonra üretilen ve %80-85 yüklü birim içeren kısım ve tepkimenin en sonunda üretilen yüksüz homopolimer. Reaksiyon karakter değiştirdikten sonra üretilen malzemede ise kompozisyon kayması yüzünden yüklü birimlerin oranı %80'lerden 0'a doğru sürekli olarak düşmektedir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kompozisyon kayması erken üretilen polimerlerde %50'nin üzerinde yüklü gurup bulunması ve tepkimenin son aşamalarında sadece yüksüz homopolimer üretilmesine yol açmaktadır. Bu da polielektrolitik malzemenin bir kısmında karşı iyon yoğunlaşmasına, bir kısmında ise zincirlerde çok az yük olduğundan ya da hiç yük olmadığından zincirlerin dışlanmış hacimlerine ve bellek uzunluklarına elektrostatik katkı olmaması ve yumakların çok daha tıkHz olmaları sonucunu doğurmaktadır. Şekil 5.9'daki gibi moleküllerin çubuk şekli ile kapalı yumaklar arası birçok konformasyon içermeleri malzemenin viskozite gibi özelliklerini olumsuz etkiler. Bu nedenle özellikle polielektrolit malzemelerde fiziksel özelliklerin belirlenmesinde monomer ve radikal reaktiflik oranları gibi parametreler önemli rol oynar.

Kopolimerizasyon tepkimelerinin sürekli izlenmesi tepkime kinetiğinin araştırılması için güçlü bir tekniktir. Bu veriler yalnızca r_1 ve r_2 monomer reaktiflik oranlarını elde etmek için kullanılmaz, aynı zamanda kapalı son öncesi birim etkisinin s_1 ve s_2 radikal reaktiflik oranlarının hesaplanmasını da sağlar.

Reaktiflik oranlarının tespit edilmesinde, iki monomerin dönüşümünün farklı olduğu tepkimelerde iki bağımsız ve gözlemlenebilir değişkenin olması gereklidir. Diğer taraftan, denklem (2.9)'da determinantın küçük ve sifira eşit olduğu durumda, hata adımı giderek büyüyeceği için reaktiflik oranları belirlenmesindeki belirsizlik artar.

Bu çalışmada ilk olarak sürekli izleme deneylerinden monomer reaktiflik oranlarını belirlemek için bir EVM geliştirilmiş ve farklı koşullarda yapılan benzetim deneyleri ile sınanmıştır.

Önerilen metot, başlangıç kompozisyonları farklı seçilmiş birkaç tepkimeyle kopolimerizasyon sırasındaki reaktiflik oranlarını belirlemek için güvenilirdir. Veri sürekli olarak alınabildiği için, herhangi bir noktada tepkimeyi durdurma gerekliliği

yoktur. Hatalar uygun şekilde değerlendirildiğinde monomerlerden biri tükendikten sonra elde edilen faydasız verileri atmak bile gerekli değildir. Bu veriler ihmal edilebilir ağırlıkta olduğundan deney sonuçlarını etkilemezler. Birkaç deneyle reaktiflik oranları elde edileceğinden ve oluşan polimeri çöktürmek gerekmediğinden, sürekli izleme yöntemi reaktiflik oranlarının belirlenmesinde çok etkili ve yararlıdır.

Bu yöntem Tulane üniversitesinde yapılan butil asetat çözücüsünde metil metakrilat ve stiren kopolimerizasyon çözeltisinde monomer reaktiflik oranlarının bulunmasında kullanılmıştır [61].

İkinci olarak IPE koşullarında radikal reaktiflik oranlarını belirlemek için ayrı bir EVM geliştirilmiş ve gerçek deney verilerine uygulanarak ortalama radikal reaktiflik oranı belirlenmiştir.

Radikal reaktiflik oranlarının elde edilmesinde, her iki monomer reaktiflik oranının birden küçük olması durumunda yöntem güvenilir değerler verir. Sonuçlar sonlanma hızlarındaki değişimlere karşı duyarlı değildir. Sistem ideale ($r_1 r_2 \cong 1$) yakın olduğu durumda ya da her iki monomer reaktiflik oranının birden büyük olduğu durumda yalnızca bir $\bar{s}$ değeri güvenilir biçimde belirlenir. Ayrı s_1 , s_2 değerleri sonlanma hızındaki değişimlere karşı duyarlıdır, fakat $\bar{s}$ ortalama değeri bu değişimlere karşı duyarlı olmadığından yöntem güvenilirdir. Zaten klasik yöntemlerde de ortalama reaktiflik oranı daha güvenilir olarak bulunmaktadır. Fukuda da bu nedenle bu ortalama değerin kullanılmasını önermiştir.

Geliştirilen yöntem gerçek verilere uygulanarak, ACOMP yöntemiyle izlenen NaSS-Aam polielektrolit kopolimerlerinin monomer reaktiflik oranları ve IPE koşullarındaki ortalama radikal reaktiflik oranı $\bar{s}$ hesaplanmıştır.

Tepkimenin ilerleyişinin son öncesi etkiyi de hesaba katarak modellenmesi, bütün tepkimelerde, deneysel verilerle neredeyse tamamen üst üste oturmaktadır. Bu da yöntemin sağlıklı olduğunun kanıtıdır.

Ayrıca monomer reaktiflik oranlarının birbirlerinden çok farklı olması sonucunda oluşan kompozisyon kaymasının polielektrolitlerde çözelti özellikleri üzerine etkisi tartışılmıştır.

Kompozisyondaki kaymaya bağlı olarak; kopolimerin statik özelliğini belirlememizi sağlayan L_p uzunluğu oluşan kopolimerde belli bir değere değil bir dağılıma sahiptir. Bu uzunluğun değişim göstermesinin sonucu olarak da polimer zincirlerinin hidrodinamik hacimleri de sadece molekül ağırlığına değil aynı zamanda içerdiği yüklü monomer kesrine de bağlı olmakta ve yüklü monomer kesrine bağlı olarak değişmektedir.

Kopolimerin vizkozitesi bu etkiler sonucunda kompozisyon kaymasına bağlı olarak içerdiği moleküllerin ağırlıklı ortalaması ile belirlenir.

Malzemede sadece Bjerrum limiti üstünde yüklenmiş zincirler rijit çubuk konfigürasyonu olarak viskoziteye maksimum katkı sağlarken az yüklü zincirler açık yumaklar halinde ve tepkimenin son aşamalarında üretilen yüksüz zincirler daha tıkHz yumaklar halinde bulunurlar. Bu nedenle viskoziteye katkıları daha azdır.

Deneylerde başlangıç monomer derişimi aynıdır. Molekül ağırlıkları da takriben aynı olmuştur. Sapmanın %25 yüklü monomer içeren deneyde daha erken olması uçtan uca mesafenin ve dolayısı ile bellek uzunluğunun az yük içeren polimerde daha fazla olduğu demektir. Yükün az olması Debye ekranlama uzunluğunun daha fazla olmasına yol açar. Deney koşullarında, ekranlama uzunluğunun, bellek uzunluğunu belirlemede temel etmen olduğunu gösteren bu sonuç viskozimetre deneyleri ile sınanmalıdır.

Yüklü monomerlerin reaktiflik oranlarının ortam pH'ı ile değiştiğı, literatürde gösterilmiştir [68-70]. Kompozisyon kaymasından kaçınabilmek mümkün olduğu takdirde istenilen özelliklere sahip ve tüm ürünün viskoziteye azami katkı verdiği malzemelerin üretimi gerçekleşecektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Odian, G.**, 1991. Principles of polymerization, New York: Wiley-Interscience Publication, ISBN:0-417-61020-8.
- [2] **Baysal, B.**, 1994. Polimer kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara-Türkiye.
- [3] **Saçak, M.**, 2002. Polimer kimyası, Basım: Gazi Kitabevi, ISBN: 975-8640- 27-5.
- [4] **Coote, M.L., and Davis, T.P.**, The mechanism of the propagation step in free-radical copolymerization. 1999. *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1217-1251.
- [5] **Tirrell, D. A., Pearce E. M., Sawamoto M., and Amis E. J.**, c1997. A half-century of the Journal of polymer science, New York: Wiley-Interscience Publication, ISBN:0471178241.
- [6] **Fujita, H.**, 1990. Polymer solutions, Studies in polymer science 9, Elsevier, ISBN:0-444-88339-8.
- [7] **Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötz, J., Philipp, B., Seidel, Ch., and Stscherbina, D.**, 1994. Polyelectrolytes, Hanser, ISBN: 3-446-17127-4.
- [8] **Barat, J. L., and Joanny J. F.**, 1996. Theory of polyelectrolyte solutions. In: Prigogine I, Rice SA, eds. Advances in Chemical Physics. Vol. 94. New York: John Wiley.
- [9] **Radeva, T.**, 2001. Physical chemistry of polyelectrolytes, Surfactant Science Series, **99**, Marcel Dekker, ISBN: 0-8247-0463-0.
- [10] **Manning, G.S.**, 1969. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties. Journal of Chemical Physics, 51, 924-933.
- [11] **Fukuda, T., Kubo, K. and Ma, Y.-D.**, 1992. Kinetics of Free Radikal Copolymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 875-916.
- [12] **Zhu, S. and Hamielec', A.E.**, 1993. Modeling of Free-Radical Polymerization with Cross-Linking: Monoradical Assumption and Stationary-State Hypothesis, *Macromolecules*, **26**, 3131-3136.

- [13] **Tobita, H.**, 1993. Kinetics of Network Formation in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization, *Macromolecules*, **26**, 5427-5435.
- [14] **Hamielec, A.E., Gloor, P.E. and Zhu, S.**, 1991. Kinetics of Free Radical Modification of Polyolefins in Extruders - Chain Scission, Crosslinking and Grafting, *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 611-618.
- [15] **Fukuda, T., Ma, Y.-D. and Inagi, H.**, 1985. Free-radical copolymerization. 3. Determination of rate constants of propagation and termination for styrene/methyl methacrylate system. A critical test of terminal-model kinetics, *Macromolecules*, **18**, 17-26.
- [16] **Mayo, F.R. and Lewis, F.M.**, 1944. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594-1601.
- [17] **Mark, H., Immergut, B., Immergut, E.H., Ham, G.E.(ed.)**, 1964. Copolymerization, pp.695-843, Interscience Publishers, John Willey, Inc., New York.
- [18] **Berger, M. and Kuntz I.**, 1964. The distinction between terminal and penultimate copolymerization models, *J Polym Sci, Part A*, **2**, 1687-1692.
- [19] **Hill, D.J.T., O'Donnell J.H., and O'Sullivan P.W.**, 1982. Analysis of the mechanism of copolymerization of styrene and acrylonitrile, *Macromolecules*, **15**, 960-966.
- [20] **Barron, P.F., Hill, J.T., O'Donnel, J.H. and O'Sullivan, P.W.**, 1984. Applications of DEPT experiments to the carbon-13 NMR of copolymers: poly(styrene-co-maleic anhydride) and poly(styrene-co-acrylonitrile), *Macromolecules*, **17**, 1967-1972.
- [21] **Bamford, C.H. and Hirooka M.**, 1984. Studies of absolute rate coefficients in alternating copolymerization by observation of pre- and after-effects, *Polymer*, **25**, 1791-1799.
- [22] **Stickler, M.**, 1979. Experimental Techniques in Free Radical Polymerization Kinetics, *Makromol Chem. Macromol. Symp.*, **10/11**, 17-69.
- [23] **Skeist, I.**, 1946. Copolymerization: the Composition Distribution Curve, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1781 -1784.
- [24] **Meyer, V.E. and Lowry, G.G.**, 1965. Integral and differential binary copolymerization equations, *J. Pol. Sci. Part A*, **3**, 2843-2851.

- [25] **Van der Meer, R., Linssen, H.N. and German, A.L.**, 1978. Improved methods of estimating monomer reactivity ratios in copolymerization by considering experimental errors in both variables, *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2915-2930.
- [26] **Chee, K.K. and Ng, S.C.**, 1986. Estimation of monomer reactivity ratios by the error-in-variable method, *Macromolecules*, **19**, 2779-2787.
- [27] **Olaj, O.F., Bitai, I. and Gleixner, G.**, 1985. The laser flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free radical polymerization, 1. Outline of method and first results, *Makromol. Chem.*, **186**, 2569-2580
- [28] **O'Driscoll, K.F. and Mahabadi H.K.**, Spatially intermittent polymerization. 1976. *J. Polym. Sci., polym. Chem. Ed.*, **14**, 869-881.
- [29] **Ito, K. And O'Driscoll, K.F.**, 1979. The termination reaction in free radical copolymerization. I. Methyl methacrylate and butyl- or dodecyl methacrylate, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, **17**, 3913-3920.
- [30] **Ma, Y.-D., Fukuda, T. and Inagiki, H.**, 1985. Free-radical copolymerization. 4. Rate constants of propagation and termination for p-chlorostyrene/methyl acrylate system, *Macromolecules*, **18**, 26-31.
- [31] **Davis TP, O'Driscoll KF, Piton MC, Winnik MA.**, 1989. Determination of propagation rate constants for the copolymerization of methymethacrylate and styrene using a pulsed laser technique, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **27**, 181-195.
- [32] **Olaj, O.F. and Schnoll-Bitai, I.**, 1990. The Laser-Flash-Initiated Polymerization as a Tool of Evaluating (Individual) Kinetic Constants of Free Radical Polymerization, 7.The Copolymerization System $^1\text{H}_8$ -Methyl methacrylate — $^2\text{H}_8$ -Methyl methacrylate, *Makromol Chem Rapid Commun*, **11**:459-467.
- [33] **Coote, M.L., Zammit, M.D., Willett, G.D. and Davis T.P.**, 1997. Pulsed-Laser Copolymerization Of Styrene And Methyl Methacrylate - Revisited. 1.Pulsed-Laser Polymerization Study, *Macromolecules*, **30**, 8182-8190.
- [34] **Piton, M.C., Winnik, M.A., Davis, T.P. and O'Driscoll, K.F.**, 1990. Copolymerization Kinetics of 4-Methoxystyrene with Methyl Methacrylate and 4-Methoxystyrene with Styrene: A Test of the Penultimate Model, *J. Polym. Sci Polym. Chem.*, **28**, 2097-2106.
- [35] **Davis, T.P., O'Driscoll, K.F., Piton, M.C. and Winnik, M.A.**, 1991. Copolymerization Propagation kinetics of styrene with Alkyl-Acrylates, *Polymer international* , **24**, 65-70 .

- [36] **Ma, Y.-D., Won, Y.-C., Kubo, K. and Fukuda, T.**, 1993. Propagation and Termination Processes in the Free-Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate, *Macromolecules*, **26**, 6766-6775.
- [37] **Ma, Y.-D., Kim, D.-S., Kubo, K. ve Fukuda, T.**, 1994. Propagation and Termination Processes in Free Radical Copolymerization of Styrene and Ethyl Acrylate, *Polymer* **35**, 1375-1381.
- [38] **Fukuda, T., Ide, N. and Ma, Y.-D.**, 1996. Propagation and Termination Processes in Free Radical Copolymerization, *Macromol. Symp.*, **111**, 305-315.
- [39] **Sato T, Shimooka S, Seno M, Tanaka H.**, 1994. Radical polymerization of ortho-formylphenyl crotonate involving intramolecular hydrogen-abstraction, *Macromol Chem Phys* **195**, 833-841.
- [40] **Sato, T., Kitajima, T., Seno, M., Hayashi, Y.**, 1998. Kinetic and ESR studies on radical copolymerization of p-tert-butoxystyrene and di-n-butyl maleate in benzene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1449-1455.
- [41] **Fukuda, T., Kubo, K., Ma, Y.-D., and Inagi, H.**, 1987. Free-Radical Copolymerization V. Rate Constants of Propagation and Termination for a Styrene/Methyl Methacrylate/Toluene System, *Polym. J.* **19**, 523-530.
- [42] **Davis, T.P., O'Driscoll, K.F., Piton, M.C., Winnik, M.A.**, 1990. Copolymerization propagation kinetics of styrene with alkyl methacrylates *Macromolecules*, **23**, 2113 -2119.
- [43] **Jenkins, A.D. and O'Driscoll, K.F.**, 1995. The penultimate unit effect in radical copolymerization , *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1189-1190. [17] **Florenzano, F.H., Strelitzki, R. and Reed, W.F.**, 1998. Absolute, On-Line Monitoring of Molar Mass during Polymerization Reactions, *Macromolecules*, **31**, 7226-7238.
- [44] **Finemann, M. and Ross, S.D.**, 1950. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259-262.
- [45] **Tidwell, P.W. and Mortimer, G.A.**, 1965. An improved method of calculating copolymerization reactivity ratios, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 369-387.
- [46] **Kelen, T., Tüdös, F., Turcsányi, B. and Kennedy, J.P.**, 1977. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. IV. A comprehensive and critical reexamination of carbocationic copolymerization data, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 3047-3074.

- [47] **German, A. L. and Heikens, D.**, 1971. Copolymerization of ethylene and vinyl acetate at low pressure: Determination of the kinetics by sequential sampling, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **9**, 2225-2232.
- [48] **Benhken, D.W.**, 1964. Estimation of copolymer reactivity ratios: An example of nonlinear estimation, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 645-668.
- [49] **McFarlane, R., Reilly, P.M. and O'Driscoll, K.F.**, 1980. Comparison of the precision of estimation of copolymerization reactivity ratios by current methods, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 251-257.
- [50] **Patino-Leal, H., Reilly, P.M. and O'Driscoll, K.F.**, 1980. On the estimation of reactivity ratios, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 219-227.
- [51] **Dube, M., Sanayei, R.A., Penlidis, A., O'Driscoll, K.F. and Reilly, P.M.**, 1991. A microcomputer program for estimation of copolymerization reactivity ratios, *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem. Ed.*, **29**, 703-708.
- [52] **van Herk, A.M.**, 1995. Least-squares fitting by visualization of the sum squares space (CS), *J. Chem. Educ.*, **72**, 138-140.
- [53] **van Herk, A.M. and Dröge, T.**, 1997. Nonlinear least squares fitting applied to copolymerization modeling, *Macromol. Theory and Simul.*, **6**, 1263-1276. [17] **Florenzano, F.H., Strelitzki, R. and Reed, W.F.**, 1998. Absolute, On-Line Monitoring of Molar Mass during Polymerization Reactions, *Macromolecules*, **31**, 7226-7238.
- [54] **Giz, A., Çatalgil-Giz, H., Brousseau, J.-L., Alb, A.M. And Reed, W.F.**, 2001. Kinetics and Mechanisms of Acrylamide Polymerization from Absolute, Online Monitoring of Polymerization Reaction, *Macromolecules*, **34**, 1180-1191.
- [55] **Çatalgil-Giz, H., Giz, A., Alb, A. and Reed, W.F.**, 2001. Absolute online monitoring of a stepwise polymerization reaction: Polyurethane synthesis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2070-2077.
- [56] **Shaikh, S., Chattopadhyay, S. and Puskas, J.E.**, 2002. *Abst. of Pap. of Am. Chem. Soc.*, **223**, 322-329.
- [57] **van den Brink, M., Pepers, M., van Herk and A.M., German, A.L.**, 2001. On-Line Monitoring and Composition Control of the Emulsion Copolymerization of VeoVA 9 and Butly Acrylate by Raman Spectroscopy, *Polym. Reaction Eng.*, **9**, 101-133.
- [58] **Hua, H., and Dubé ,M.A.**, 2002. On-line Monitoring of Emulsion Homo- and Copolymerizatio Using ATR-FTIR Spectroscopy, *Polym. Reaction Eng.*, **10**, 21-40.

- [59] **Othman, N., Févotte, G. and McKenna, T.F.**, 2001. On-Line Monitoring of Emulsion Terpolymerization Processes, *Polym. Reaction Eng.*, **9**, 271-297.
- [60] **Sünbül, D., Çatalgil-Giz, H., Reed, W. and Giz, A.**, 2004. An Error-in-Variables Method for Determining Reactivity Ratios by On-Line Monitoring of Copolymerization Reactions, *Macromol. Theory Simul.*, **13**, 162-168.
- [61] **Çatalgil-Giz, H., Giz, A., Alb, A.M., Öncül Koç A. and Reed, W.F.**, 2002. Online Monitoring of Composition, Sequence Length, and Molecular Weight Distributions during Free Radical Copolymerization, and Subsequent Determination of Reactivity Ratios, *Macromolecules*, **35**, 6557-6571.
- [62] **Giz, A.T.**, 1998. An error-in-variables method for use when the reactivity ratios in copolymerization are close to one, *Macromol. Theory and Simul.*, **7**, 391-397.
- [63] **Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Wetterling, W.T.**, 1986. Numerical Recipes, pp. 550, Cambridge University Press.
- [64] **Sünbül, D. and Giz, A.T.**, 2006. An error in variables method for determining the implicit penultimate copolymerization ratios by on-line monitoring of reactions., *Macromol Theory. Simul*, **15**, 311-320.
- [65] **Paril, A., Sünbül, D., Alb, A. M., Reed, W. F., Giz, A. T. and Çatalgil-Giz, H.**, Influence of Polyelectrolytic Interactions and Implicit Penultimate Effect on the Copolymerization Kinetics of 4-Vinylbenzenesulfonic Acid Sodium Salt and Acrylamide (Yayına sunuldu).
- [66] **Paril, A.**, Kinetics Investigation in Hopolymerization and Copolymerization Reactions in Aqueous Media, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (Hazırlık aşamasında).
- [67] **Paril, A., Alb, A., M., Giz, A., T. and Çatalgil-Giz, H.**, 2007. Effect of medium pH on the reactivity ratios in acrylamide acrylic acid copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 968-974.
- [68] **Rintoul, I. and Wandrey, C.**, 2005. Polymerization of ionic monomers in polar solvents: kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide / acrylic acid, *Polymer*, **46**, 4525-4532.
- [69] **Rintoul, I. and Wandrey, C.**, 2005. Approach to predict copolymer compositions in case of variable monomer reactivity, *Macromolecules*, **38**, 8108-8115.

- [70] **Parıl, A., Alb, A., M., Giz, A., T. ve Çatalgil-Giz, H.,** 2007. Effect of medium pH on the reactivity ratios in acrylamide acrylic acid copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 968-974.

EKLER

EK1

Standart hata üretme kurallarına göre, bağımsız bir değişkenin varyansı, V , yalnızca onun standart sapmasıdır.

$$Var(V) = (\delta V)^2 \quad (\text{E1.1})$$

Bağımlı bir değişkenin varyansı ise,

$$Var(U) = \left(\frac{dU}{dV} \right)^2 Var(V) \quad (\text{E1.2})$$

olarak belirtilir. Bağımsız iki değişkenin kovaryansı sıfırdır. U ve V iki bağımlı değişken ve her ikisinde Y değişkeninin bir fonksiyonu olduğu durumda,

$$cov ar(U, V) = \left(\frac{dU}{dY} \frac{dV}{dY} \right) Var(Y) \quad (\text{E1.3})$$

U ve V 'nin kovaryansıdır. Hata terimleri ölçümlerden, kullanılan çözücünden ve kalibrasyon sabitlerinden kaynaklanır. Böylece iki monomer derişimlerinin varyansları ve onların kovaryansları verilmiştir:

$$Var(Q) = Var([M_1]) + Var([X]) - 2Covar([M_1], X) \quad (\text{E1.4a})$$

$$\begin{aligned} Var(X) = & \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]} \right)^2 Var([M_2]) + \left(\frac{\partial X}{\partial [M_1]_0} \right)^2 \delta([M_1]_0)^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]_0} \right)^2 \delta([M_2]_0)^2 + \\ & 2 \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial [M_1]_0} \right) Covar([M_2], [M_1]_0) + \\ & 2 \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]_0} \right) Covar([M_2], [M_2]_0) \end{aligned} \quad (\text{E1.4b})$$

$$\begin{aligned} Covar([M_1], X) = & \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]} \right) Covar([M_1], [M_2]) + \left(\frac{\partial X}{\partial [M_1]_0} \right) Covar([M_1], [M_1]_0) + \\ & \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]_0} \right) Covar([M_1], [M_2]_0) \end{aligned} \quad (\text{E1.4c})$$

$$\begin{aligned}
Var([M_1]) = & \left\{ (U^+)^2 Var(\Delta R_{M_1}) + (R^+)^2 Var(\Delta U_{M_2}) + [M_1]^2 Var(\det) \right. \\
& (\Delta R_{M_2})^2 Var(U^+) + (\Delta U_{M_2})^2 Var(R^+) - 2U^+ \Delta U_{M_2} Covar(\Delta R_{M_2}, R^+) - \\
& 2R^+ \Delta R_{M_2} Covar(\Delta U_{M_2}, U^+) - 2\Delta R_{M_2} \Delta U_{M_2} Covar(R^+, U^+) - \\
& 2[M_1] (U^+ Covar(\Delta R_{M_2}, \det) - R^+ Covar(\Delta U_{M_2}, \det)) + \\
& \left. 2[M_1] (\Delta U_{M_2} Covar(R^+, \det) - \Delta R_{M_2} Covar(U^+, \det)) \right\} / \det^2
\end{aligned} \tag{E1.4d}$$

$$\begin{aligned}
Var([M_2]) = & \left\{ (U^+)^2 Var(\Delta R_{M_1}) + (R^+)^2 Var(\Delta U_{M_1}) + [M_2]^2 Var(\det) + \right. \\
& (\Delta R_{M_1})^2 Var(U^+) + (\Delta U_{M_1})^2 Var(R^+) - 2U^+ \Delta U_{M_1} Covar(\Delta R_{M_1}, R^+) - \\
& 2R^+ \Delta R_{M_1} Covar(\Delta U_{M_1}, U^+) - 2\Delta R_{M_1} \Delta U_{M_1} Covar(R^+, U^+) + \\
& 2[M_2] (U^+ Covar(\Delta R_{M_1}, \det) - R^+ Covar(\Delta U_{M_1}, \det)) - \\
& \left. 2[M_2] (\Delta U_{M_1} Covar(R^+, \det) - \Delta R_{M_1} Covar(U^+, \det)) \right\} / \det^2
\end{aligned} \tag{E1.4e}$$

$$\begin{aligned}
Covar([M_1], [M_2]) = & \left\{ -\Delta R_{M_2} \Delta R_{M_1} Var(U^+) - \Delta U_{M_2} \Delta U_{M_1} Var(R^+) + \right. \\
& U^+ (\Delta U_{M_1} Covar(\Delta R_{M_2}, R^+) + \Delta U_{M_2} Covar(\Delta R_{M_1}, R^+)) + \\
& U^+ ([M_1] Covar(\Delta R_1, \det) - [M_2] Covar(\Delta R_2, \det)) + \\
& R^+ (\Delta R_{M_1} Covar(\Delta U_{M_2}, U^+) + \Delta R_{M_2} Covar(\Delta U_{M_1}, U^+)) + \\
& R^+ ([M_1] Covar(\Delta R_1, \det) - [M_2] Covar(\Delta R_2, \det)) + \\
& [M_1][M_2] Var(\det) + (\Delta R_1 \Delta U_2 - \Delta R_2 \Delta U_1) Covar(U^+, R^+) + \\
& ([M_1] \Delta R_{M_1} - [M_2] \Delta R_{M_2}) Covar(U^+, \det) - \\
& \left. ([M_1] \Delta U_{M_1} - [M_2] \Delta U_{M_2}) Covar(R^+, \det) \right\} / \det^2
\end{aligned} \tag{E1.4f}$$

$$Covar([M_1]_b, [M_1]_0) = (\Delta U_{M_2} \cdot R_{R_1} - \Delta R_{M_2} \cdot U_{R_1}) \delta([M_1]_0)^2 / \det \tag{E1.4g}$$

$$Covar([M_1]_b, [M_2]_0) = (\Delta U_{M_2} \cdot R_{R_2} - \Delta R_{M_2} \cdot U_{R_2}) \delta([M_2]_0)^2 / \det \tag{E1.4h}$$

$$Covar([M_2]_b, [M_1]_0) = (\Delta U_{M_1} \cdot R_{R_1} - \Delta R_{M_1} \cdot U_{R_1}) \delta([M_1]_0)^2 / \det \tag{E1.4i}$$

$$Covar([M_2]_0, [M_2]_0) = (\Delta U_{M_1} R_{R_2} - \Delta R_{M_1} U_{R_2}) \delta([M_1]_0)^2 / \det \quad (\text{E1.4j})$$

burada

$$Var(\Delta U_{M_1}) = \delta(U_{M_1})^2 + \delta(U_{R_1})^2 \quad (\text{E1.5a})$$

$$Var(\Delta U_{M_2}) = \delta(U_{M_2})^2 + \delta(U_{R_2})^2 \quad (\text{E1.5b})$$

$$Var(\Delta R_{M_1}) = \delta(R_{M_1})^2 + \delta(R_{R_1})^2 \quad (\text{E1.5c})$$

$$Var(\Delta R_{M_2}) = \delta(R_{M_2})^2 + \delta(R_{R_2})^2 \quad (\text{E1.5d})$$

diğer varyanslar ve kovaryanslar,

$$Var(\det) = (\Delta R_{M_2})^2 Var(\Delta U_{M_1}) + (\Delta R_{M_1})^2 Var(\Delta U_{M_2}) + (\Delta U_{M_2})^2 Var(\Delta R_{M_1}) + (\Delta U_{M_1})^2 Var(\Delta R_{M_2}) \quad (\text{E1.5e})$$

$$Var(U^+) = \delta(UV_{sinval})^2 + \delta(UV_{\zeta\ddot{z}ü\ddot{c}ü})^2 + [I]^2 \delta(U_I)^2 + [M_1]_0^2 \delta(U_{R_1})^2 + [M_2]_0^2 \delta(U_{R_2})^2 + U_I^2 \delta([I])^2 + U_{R_1}^2 \delta([M_1]_0)^2 + U_{R_2}^2 \delta([M_2]_0)^2 \quad (\text{E1.5f})$$

$$Var(R^+) = \delta(RI_{sinval})^2 + \delta(RI_{\zeta\ddot{z}ü\ddot{c}ü})^2 + [I]^2 \delta(R_I)^2 + [M_1]_0^2 \delta(R_{R_1})^2 + [M_2]_0^2 \delta(R_{R_2})^2 + U_I^2 \delta([I])^2 + U_{R_1}^2 \delta([M_1]_0)^2 + U_{R_2}^2 \delta([M_2]_0)^2 \quad (\text{E1.5g})$$

$$Covar(\Delta U_{M_1}, U^+) = [M_1]_0 \delta(U_{R_1})^2 \quad (\text{E1.5h})$$

$$Covar(\Delta U_{M_2}, U^+) = [M_2]_0 \delta(U_{R_2})^2 \quad (\text{E1.5i})$$

$$Covar(\Delta R_{M_1}, R^+) = [M_1]_0 \delta(U_{R_1})^2 \quad (\text{E1.5j})$$

$$Covar(\Delta R_{M_2}, R^+) = [M_2]_0 \delta(U_{R_2})^2 \quad (\text{E1.5k})$$

$$Covar(U^+, R^+) = U_I R_I \delta([I])^2 + U_{R_1} R_{R_1} \delta([M_1]_0)^2 + U_{R_2} R_{R_2} \delta([M_2]_0)^2 \quad (\text{E1.5l})$$

$$Covar(\det, \Delta U_{M_1}) = \Delta R_{M_2} Var(\Delta U_{M_1}) \quad (\text{E1.5n})$$

$$Covar(\det, \Delta U_{M_2}) = -\Delta R_{M_1} Var(\Delta U_{M_2}) \quad (\text{E1.5o})$$

$$Covar(\det, \Delta R_{M_1}) = -\Delta U_{M_2} Var(\Delta R_{M_1}) \quad (\text{E1.5p})$$

$$Covar(\det, \Delta R_{M_2}) = \Delta U_{M_1} Var(\Delta R_{M_2}) \quad (\text{E1.5r})$$

biçiminde ifade edilir.

EK2

Standart hata üretme kurallarına göre, bağımsız bir değişkenin varyansı, V , denklem (E1.1)'de gösterildiği gibi yalnızca onun standart sapmasıdır. Bağımlı bir değişkenin varyansı ise, denklem (E1.2)'deki gibi yazılır. Bağımsız iki değişkenin kovaryansı sıfırdır. U ve V iki bağımlı değişken ve her ikisinde Y değişkeninin bir fonksiyonu olduğu durumda, denklem (E1.3) U ve V 'nin kovaryansıdır. Hata terimleri ölçümlerden, kullanılan çözücülerden ve kalibrasyon sabitlerinden kaynaklanır. Böylece iki monomer derişimlerinin varyansları ve onların kovaryansları verilmiştir:

$$Var(Q) = Var([m]) + Var(X) - 2Covar([m], X) \quad (\text{E2.1a})$$

$$Var(m) = Var([M_1]) + Var([M_2]) \quad (\text{E2.1b})$$

$$\begin{aligned} Var(X) = & \left(\frac{\partial X}{\partial [M_1]_0} \right)^2 Var([M_1]) + \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]_0} \right)^2 Var([M_2]_0) + \\ & \left(\frac{\partial X}{\partial k_1} \right)^2 Var(k_1) + \left(\frac{\partial X}{\partial k_2} \right)^2 Var(k_2) + \left(\frac{\partial X}{\partial r_1} \right)^2 Var(r_1) + \\ & \left(\frac{\partial X}{\partial r_2} \right)^2 Var(r_2) + 2 \left(\frac{\partial X}{\partial [M_1]_0} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]_0} \right) Covar([M_1]_0, [M_2]_0) + \\ & 2 \left(\frac{\partial X}{\partial r_1} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial r_2} \right) Covar(r_1, r_2) \end{aligned} \quad (\text{E2.1c})$$

$$\begin{aligned} Covar([M_1], X) = & \left(\frac{\partial X}{\partial [M_1]_0} \right)^2 Var([M_1]_0) + \left(\frac{\partial X}{\partial [M_2]_0} \right)^2 Var([M_2]_0) + \\ & \left(\frac{\partial X}{\partial k_1} \right)^2 Var(k_1) + \left(\frac{\partial X}{\partial k_2} \right)^2 Var(k_2) + \left(\frac{\partial X}{\partial r_1} \right)^2 Var(r_1) + \\ & \left(\frac{\partial X}{\partial r_2} \right)^2 Var(r_2) \end{aligned} \quad (\text{E2.1d})$$

$$\begin{aligned}
Var([M_1]) = & \left\{ (U^+)^2 Var(\Delta R_{M_2}) + (R^+)^2 Var(\Delta U_{M_2}) + (\Delta R_{M_2})^2 Var(U^+) + \right. \\
& (\Delta U_{M_2})^2 Var(R^+) + ([M_1])^2 Var(\det) - 2(\Delta U_{M_2})(U^+) Covar(\Delta R_{M_2}, R^+) - \\
& 2(R^+) Covar(U^+, \Delta U_{M_2}) - (\Delta R_{M_2}) Covar(U^+, R^+) + 2([M_1])(U^+) \\
& Covar(\Delta R_{M_2}, \det) - (\Delta R_{M_2}) Covar(U^+, \det) + R^+ Covar(\Delta U_{M_2}, \det) + \\
& \left. (\Delta U_{M_2}) Covar(R^+, \det) \right\} / \det^2 \quad (\text{E2.1e})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Var([M_2]) = & \left\{ (U^+)^2 Var(\Delta R_{M_1}) + (R^+)^2 Var(\Delta U_{M_1}) + (\Delta R_{M_1})^2 Var(U^+) + \right. \\
& (\Delta U_{M_1})^2 Var(R^+) + ([M_2])^2 Var(\det) - 2(\Delta U_{M_2})(U^+) Covar(\Delta R_{M_2}, R^+) - \\
& 2(U^+)([M_2]) Covar(\Delta U_{M_1}, \det) - 2(\Delta U_{M_1})(R^+) Covar(U^+, \Delta U_{M_1}) - \\
& 2(\Delta U_{M_1})(\Delta R_{M_1}) Covar(U^+, R^+) - 2(\Delta U_{M_1})([M_2]) Covar(U^+, \det) + \\
& \left. 2(R^+)([M_2]) Covar(\Delta U_{M_1}, \det) - 2(\Delta U_{M_1})([M_2]) Covar(R^+, \det) \right\} / \det^2 \quad (\text{E2.1f})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Var([m]) = & \left\{ -(\Delta R_{M_2})(\Delta R_{M_1}) Var(U^+) - (\Delta U_{M_2})(\Delta U_{M_1}) Var(R^+) + \right. \\
& ([M_1])([M_2]) Var(\det) - (U^+)(\Delta R_{M_1}) Covar(\Delta R_{M_2}, U^+) + \\
& (U^+)(R^+) Covar(\Delta R_{M_2}, \Delta U_{M_1}) - (U^+)([M_2]) Covar(\Delta R_{M_2}, \det) + \\
& (\Delta R_{M_2})(R^+) Covar(U^+, \Delta U_{M_1}) + (\Delta R_{M_2})(\Delta U_{M_1}) Covar(U^+, R^+) - \\
& (\Delta R_{M_2})([M_2]) Covar(U^+, \det) + (R^+)(U^+) Covar(\Delta U_{M_2}, \Delta R_{M_1}) + \\
& (R^+)(\Delta R_{M_1}) Covar(\Delta U_{M_2}, U^+) + (R^+)([M_2]) Covar(\Delta U_{M_2}, \det) + \\
& (\Delta U_{M_2})(U^+) Covar(R^+, \Delta R_{M_1}) + (\Delta R_{M_2})(\Delta R_{M_1}) Covar(R^+, U^+) - \\
& (\Delta U_{M_2})([M_2]) Covar(R^+, \det) + ([M_1])(U^+) Covar(\det, \Delta R_{M_1}) + \\
& ([M_1])(\Delta R_{M_1}) Covar(\det, U^+) + ([M_1])(\Delta R_{M_1}) Covar(\det, \Delta R_{M_1}) - \\
& \left. ([M_1])(\Delta U_{M_1}) Covar(R^+, \det) \right\} / \det^2 \quad (\text{E2.1g})
\end{aligned}$$

Diğer kovaryanslar denklem (E1.4g) ve (E1.4j)'de yazıldığı gibidir. Buradaki varyanslar denklem (E1.5a) ve (E1.5d) gösterilmiştir. Diğer varyans ve kovaryanslar ise denklem (E1.5e) ve (E1.5r) yazıldığı gibi ifade edilir.

Homopolimerizasyon hız sabitleri k_1 ve k_2 ayrı ayrı deneylerle belirlendiğinden, diğer değişkenlerle kovaryansları yoktur. Bu çalışmada sabit olarak kullanılan reaktivlik oranları $d[M_1]$ 'nin $d[M_2]$ 'ye göre verilerinin analizinden elde edilir. α ve β 'yı sırasıyla hata elipsinin büyük ve küçük eksenleri, büyük eksen ve r_1 eksenini arasındaki açıyı θ alırsak, r_1 ve r_2 'nin varyansları elipsin gözönüne alınan eksenleri üzerindeki izdüşümüdür ve $Covar(r_1, r_2) = \sin(2\theta)((\Delta\alpha)^2 - (\Delta\beta)^2)/2$ 'dir.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Diyarbakır'da doğdu. 1989 yılında Erenköy Kız Lisesi'ni bitirdi. İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü'nden 1995 yılında mezun olduktan sonra, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı ve Temmuz 2000 yılında mezun oldu. Eylül 2000 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliğinde Doktora Programına başladı. Eylül 1995 tarihinden beri Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı çeşitli liselerde Fizik Öğretmeni olarak çalışmaktadır.