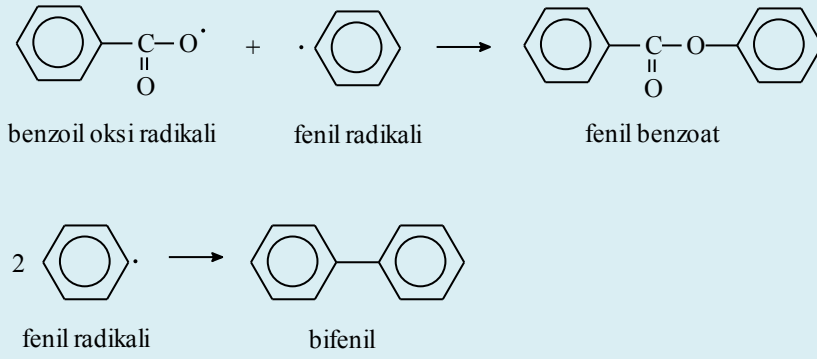


HAFTA-9

RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ

BAŞLATICI ETKİNLİĞİ (*f*)



monomerle etkileşim (polimerizasyonun başlaması, istenilen)
kafes etkisi altında kendi ikiziyle birleşme
bir başka başlatıcı molekülünden oluşan serbest radikalle birleşme
başlatıcı molekülüyle etkileşim
çözücü molekülüyle etkileşim
aktif polimer zinciriyle birleşme
ortamdaki bir molekülden radikal koparma

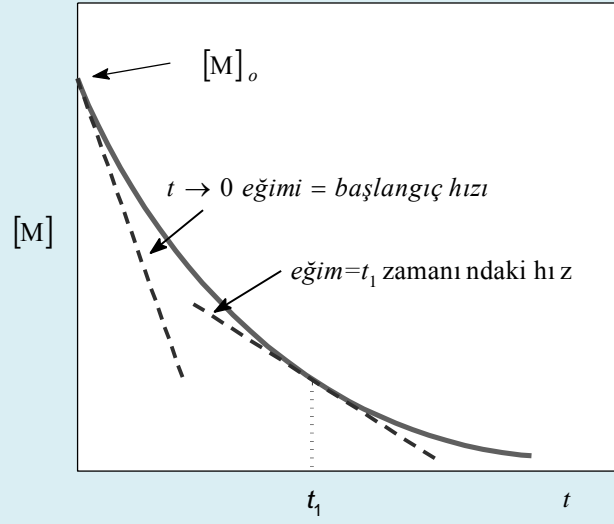
$$r_p = -\frac{d[M]}{dt}$$

DENEYSEL POLİMERİZASYON HIZI

$$r_p = -\frac{\Delta[M]}{\Delta t} = -\left(\frac{[M]_2 - [M]_1}{t_2 - t_1}\right) = \frac{[M]_1 - [M]_2}{t_2 - t_1}$$

$$r_{p\text{başlangıç}} = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{\text{başlangıç}} = \left(\frac{[M]_0 - [M]}{\Delta t}\right)_{\Delta t \rightarrow 0}$$

$$r_p \propto [M]$$



gravimetrik yöntem

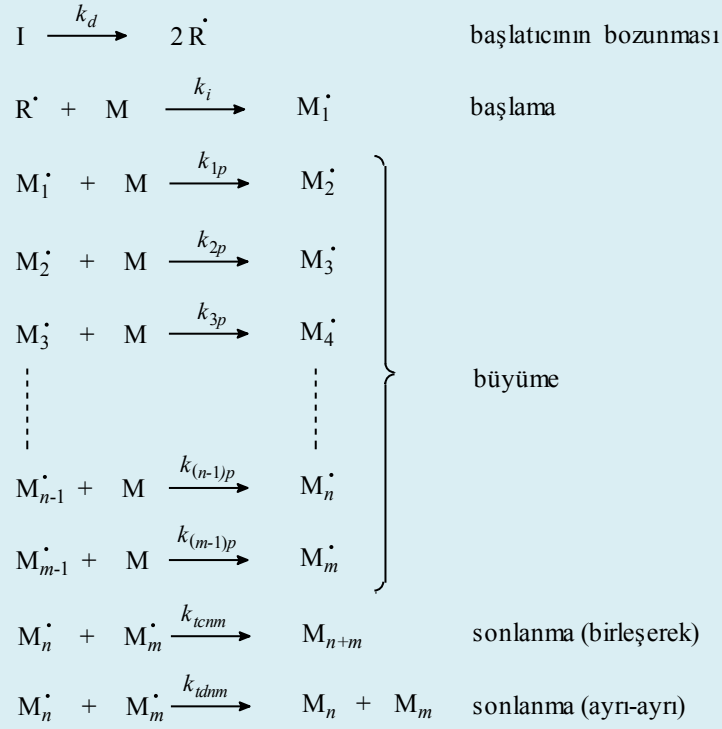


dilatometrik yöntem

$$\%D = \left(\frac{m_m^o - m_m}{m_m^o} \right) \times 100$$

$$r_p = \frac{\%D[M]_0}{100 t}$$

KURAMSAL POLİMERİZASYON HIZI



$$r_p = k_i [R\cdot] [M] + k_{1p} [M_1\cdot] [M] + k_{2p} [M_2\cdot] [M] + \dots \\
 \dots + k_{(n-1)p} [M_{n-1}\cdot] [M] + k_{(m-1)p} [M_{m-1}\cdot] [M]$$

$$r_p = k_i [R\cdot] [M] + [M] \sum_{i=1}^{\infty} k_{ip} [M_i\cdot]$$

$$r_p = [M] \sum_{i=1}^{\infty} k_{ip} [M_i\cdot]$$

$$r_p = k_p [M] \sum_{i=1}^{\infty} [M_i\cdot]$$

$$[O\cdot] = \sum [M_1\cdot] + [M_2\cdot] + \dots + [M_{n-1}\cdot] + k [M_{m-1}\cdot] = \sum_{i=1}^{\infty} [M_i\cdot]$$

$$r_p = k_p [M] [O\cdot]$$

kararlı-halde toplam polimerik radikal derişimi

$$2f k_d [I] = 2k_t [O\cdot]^2$$

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

polimerizasyon hızı

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

$$r_p = k_p \left(\frac{f k_d [\text{I}]_0}{k_t} \right)^{1/2} [\text{M}]$$