

POLİMERLERİN SENTEZİ

Polimerizasyon termodinamiği monomerlerle polimerlerin arasındaki denge pozisyonunu belirler.

Termodinamikteki $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ifadesi polimerizasyon /depolimerizasyon davranışlarını anlamak için temel oluşturur. Bir kimyasal reaksiyonun (tepkimenin) sabit sıcaklıkta ve basınçta kendiliğinden olabilmesi için ΔG Gibbs serbest enerji değişiminin (-) olması gerekir ($\Delta G < 0$ olmalı). Bu eşitlikte ΔG ne zaman (-) olur:

1. $\Delta H \downarrow$ ve $T \cdot \Delta S \uparrow \rightarrow \Delta G < 0$
2. $\Delta H \uparrow$ ve $T \cdot \Delta S > \Delta H \rightarrow \Delta G < 0$
3. $\Delta H \downarrow$ ve $\Delta H > T \cdot \Delta S \downarrow \rightarrow \Delta G < 0$ olur.

Polimerizasyon reaksiyonları 3. duruma uyarlar. Yani; monomer \rightarrow polimer olurken entropi artar ve $\Delta S \downarrow$. Bu durumda polimerin oluşabilmesi için sistem yüksek enerjili durumdan alçak enerjili duruma geçmelidir. Başka bir ifade ile tüm polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir. Teorik olarak bütün polimer sentez tepkimeleri tersinir denge tepkimeleridir. Ancak; ΔH o kadar büyüktür ki denge sürekli polimer yönüne kayar.

Polimerizasyonun olması (Termodinamik olarak fizible olması) için Polimerizasyon Gibbs Serbest enerjisi $\Delta G_p < 0$ olmalıdır. Eğer $\Delta G_p > 0$ ise reaksiyon depolimerizasyon yönüne kayar.

Uygulamada:

1. Düşük sıcaklık polimerizasyonunda $T\Delta S_p$ küçük olması tercih edilir.
2. Yüksek sıcaklık polimerizasyonunda ise $T\Delta S_p$ büyük olması tercih edilir.

Polimerler sentez yöntemine göre iki grup altında incelenebilir.

- Basamak (kondenzasyon) polimerizasyonu
- Zincir katılma polimerizasyonu

Katılma reaksiyonu ile elde edilen polimerlere “katılma polimerleri” ve kondensasyon tepkimesi ile elde edilen polimerlere de “kondensasyon polimerleri” denir.

ZİNCİR KATILMA POLİMERİZASYONU

Bu türde genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincirini oluştururlar. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu;

A. Serbest radikaller

B. İyonlar (anyonlar ve katyonlar)

C. Koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürürler.

Katılma (Zincir) polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0.1 sn gibi) yüksek molekül ağırlığına ($10^5 - 10^7$ gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zaman ilerledikçe



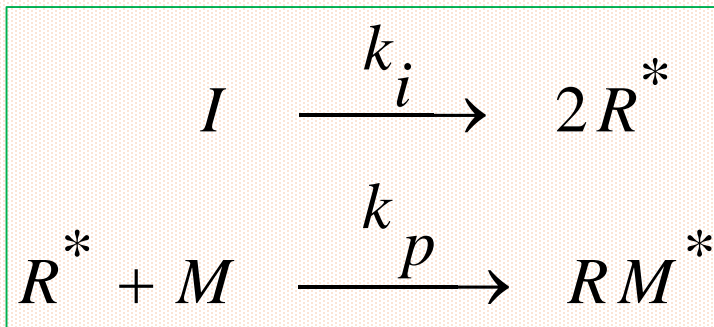
dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

A. Serbest Radikaller Üzerinden Yürüyen Zincir Katılma Polimerizasyonu

Serbest radikal üzerinden yürüyen polimerizasyonun başlıca üç aşaması vardır:

a. Başlama Aşaması: Bu aşamada, monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yollarla (UV, X-ışını) aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem sisteme dışardan başlatıcı ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolayca parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Başlatıcı olarak;

- Anorganik ve organik peroksitler
- Diazo bileşikleri
- Redoks başlatıcılar kullanılır.



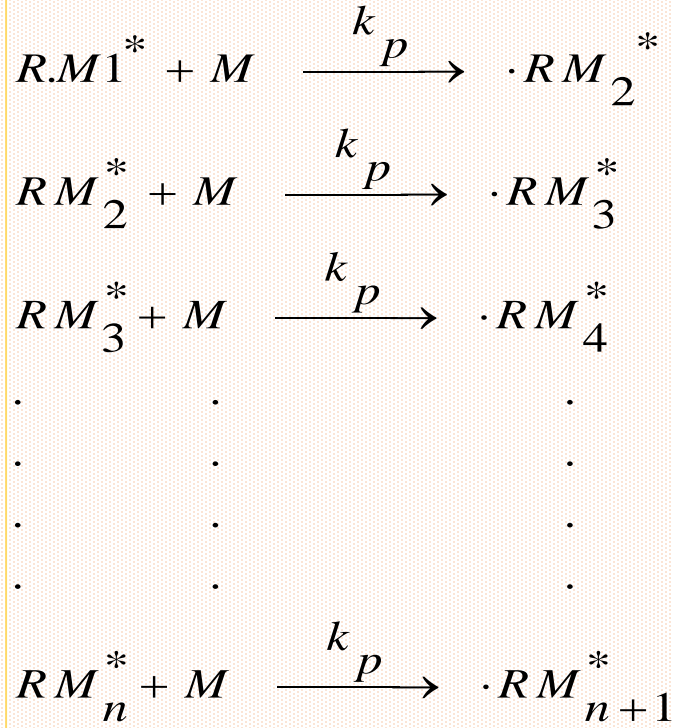
I : Baslatıcı

R^* : Baslatıcı Radikali

M : Monomer

M^* : Monomer Radikali

b. Üreme Basamağı :

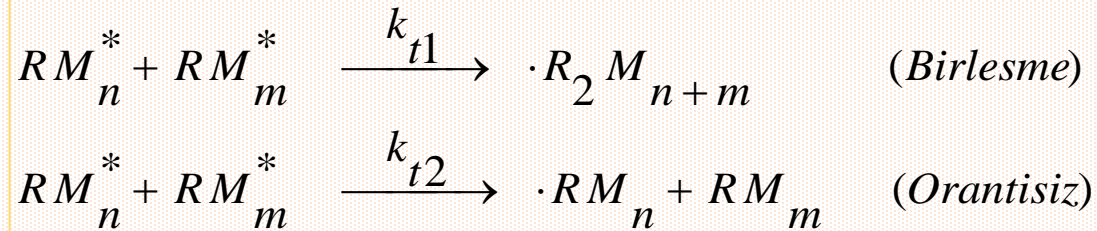


c. Sonlanma Basamağı : Bir radikal polimerizasyonda her iki sonlanma da olabilir.

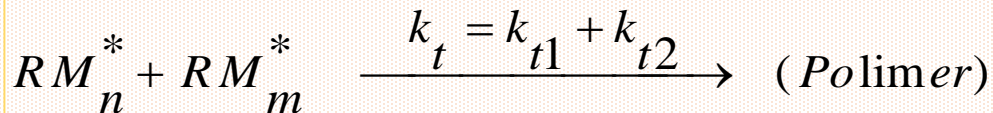
Stiren → %100 Birleşme

PMMA → % 58 Orantısız

% 42 Birleşme



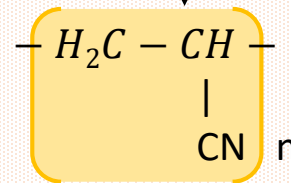
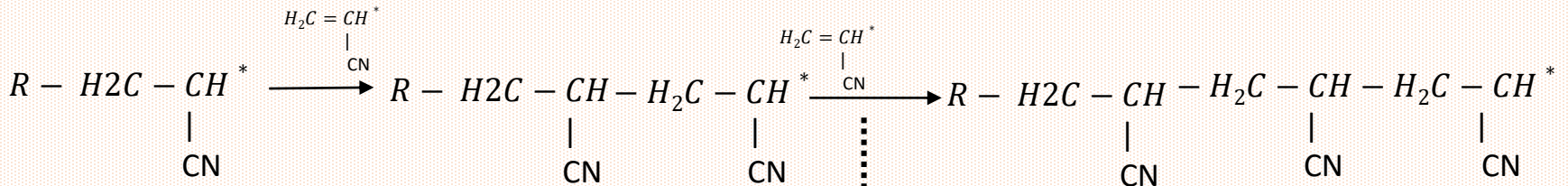
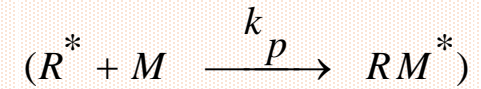
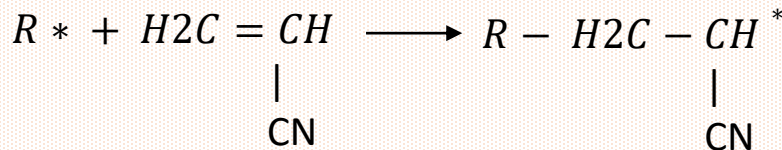
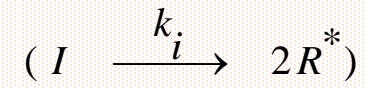
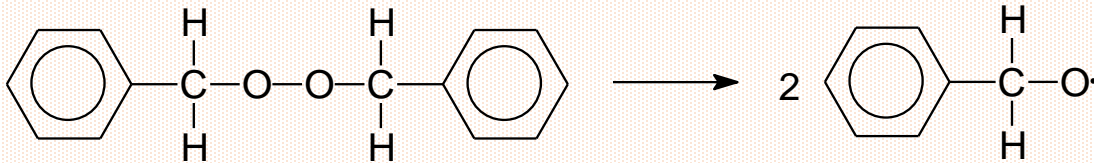
İki sonlanma
birlikte olursa;



Örnek: Poliakrilonitril zincir polimerizasyonu mekanizması

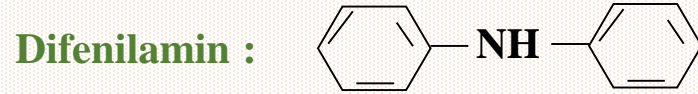
Monomer : Akrilonitrilin Bz_2O_2 başlatıcı ile

Başlatıcı : Benzoil peroksit (Bz_2O_2)



Poliakrilonitril Polimeri

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir veya durdurulabilir. Bu maddelere “**inhibitör**” denir. Özellikle monomerlerin saklanmasıyla etkili olan bu maddelere örnek olarak:

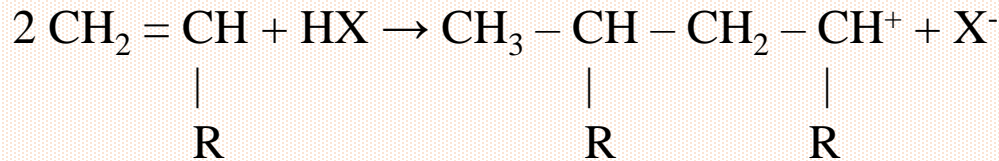


Oksijen birçok serbest radikal polimerizasyonunda inhibitör olarak yer alır. Bu yüzden polimerizasyon esnasında O₂ tamamen uzaklaştırılmalı veya inert atmosferde yapılmalıdır.

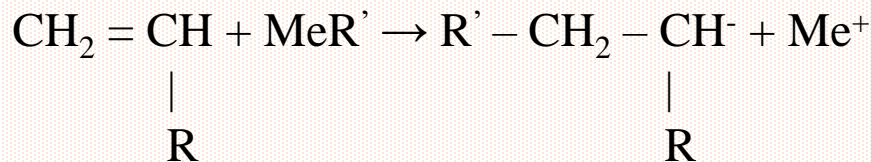
B. İyonlar Üzerinden Yürüyen Zincir Katılma Polimerizasyonu

İyonlar üzerinden yürüyen zincir katılma polimerizasyonuna iyonik polimerizasyonda denir. İyonik polimerizasyon, zincir büyümesinde artı veya eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu polimerizasyon türüdür. İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Tepkimeler radikal polimerizasyona göre son derece hızlıdır. Tepkime hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için -100 °C veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır. Katyonik ve anyonik olabilen iyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır.

Katyonik: Halojenli asitler, Friedel Crafts katalizörleri (AlCl₃)



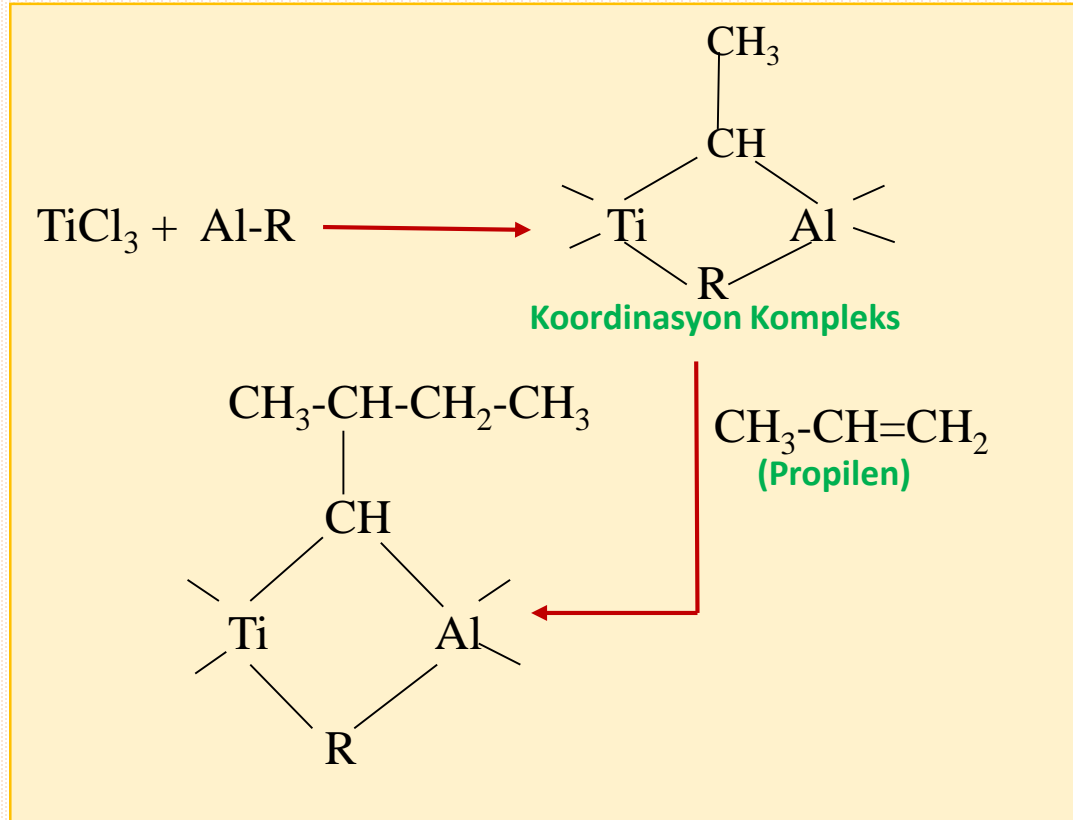
Anyonik: Bazik katalizörler kullanılır. Bunlar: metallerin alkileri (bütil lityum gibi), arilleri (sodyum naftalid gibi), hidroksitleri, siyanürleri vb. dir.



C. Koordinasyon Kompleks Sistemlerle Yürüyen Zincir Katılma Polimerizasyonu

Koordinasyon kompleks sistemler üzerinde yürüyen zincir katılma polimerizasyonuna koordinasyon kompleks polimerizasyon da denir. Bu polimerizasyonla, serbest radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilemeyen polimerler çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir. Ziegler katalizörü kullanan propilenin polimerizasyonu bir koordinasyon kompleks polimerizasyonuna önemli bir örnektir.

Bu prosesin prosesinin başlama basamağı:



Zincir (katılma) polimerizasyonunun hangi mekanizma ile yapılacağı monomerine göre değişebilmektedir. Bazı monomerler sadece bir mekanizmada polimerleşirken bazı monomerler ise tüm mekanizmalarda polimerleşebilmektedir. Aşağıda bazı polimerlerin polimerizasyon mekanizmaları verilmiştir.

MONOMER	Serbest Radikal	İyonik		Koordinasyon Kompleks
		Anyonik	Katyonik	
Etilen	+	-	+	+
Propilen	-	-	-	+
Stiren	+	+	+	+
İzobütan	-	-	+	-
İzopren	+	+	-	+
Vinil Klorür	+	-	-	+
Tetrafloretilen	+	-	-	+
Ankilonitril	+	+	-	+

Not: Bu ders notlarının hazırlanmasında aşağıdaki kaynaklardan yararlanılmış olup ticari bir amaç gütmemektedir. Ticari olarak kullanılamaz.

1. Saçak, M., Polimer Teknolojisi, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.
2. Billmeyer F. W., Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons, 1984.
3. Piřkin E., Polimer Teknolojisine Giriř, İnkilap Kitapevi,1984
4. Saçak, M. Lif ve Elyaf Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2002.
5. Saçak, M. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2002.
6. Baysal, B. Polimer Kimyası, ODTÜ Yayınları, 1994.
7. Bađda E., Polimer Kimyası, 1976.