



# POLİMER KİMYASI ARA SINAVI

06.08.2005

NO : AD SOYAD : İMZA :

1. Ağırlıkça %98 stiren ( $H_2C=CH\phi$ ), %2 divinil benzen ( $H_2C=CH\phi CH=CH_2$ ) kullanılarak çapraz bağlı polimer elde ediliyor. Reaksiyon sonucu tüm monomer tükenmiş ise divinil benzen birimleri arasındaki polistiren tekrarlanan birimlerinin ortalama sayısını hesaplayınız. Ortaya çıkabilecek yapıyı şekil çizerek gösteriniz.

2. Aşağıdaki veriler 30 °C de asetonda çözülmüş PMMA örnekleri için elde edilmiştir.  $K_m = 8.83 \times 10^{-5}$  ve  $a = 0.72$  olduğuna göre PMMA için  $\bar{M}_v$  değerini hesaplayınız.

C (g /100 mL)	0.275	0.344	0.896	1.199
$(\eta/\eta_0) - 1$	1.170	1.215	1.629	1.892

3. Süspansiyon polimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilen radikalik polimerizasyonda  $[M] = 1.0$  mol/L ve  $[I] = 2 \times 10^{-4}$  mol/L dir.

a. Reaksiyon %90 verimle sonuçlanmışsa polimerizasyon derecesinin ne kadar olmasını beklersiniz?  $f = 0.96$  olduğunu varsayın.

b. Boncukların büyüklüğü 2  $\mu m$  ise boncuk başına ne kadar zincir olmasını beklersiniz. monomerin mol tartısının 100 g/ mol, polimerin yoğunluğunun 1.04 g  $cm^3$  olduğunu varsayın.

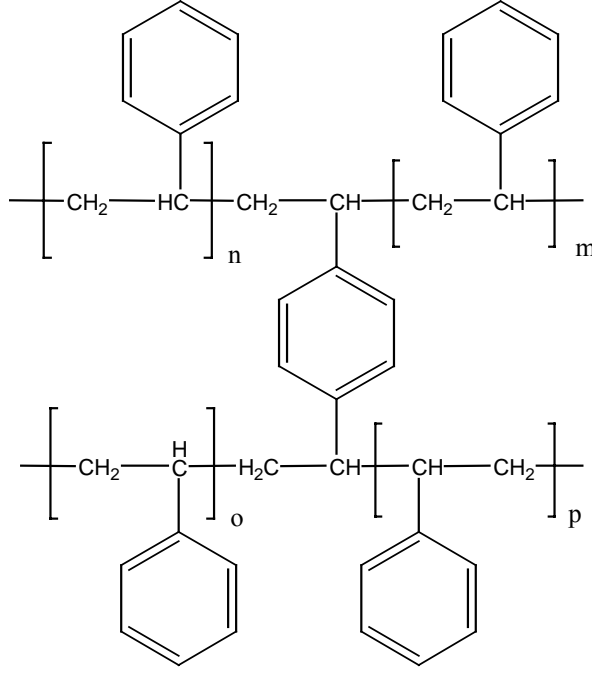
4. Stiren ve akrilonitrilin kopolimeri ticari olarak SAN olarak adlandırılır. Yaklaşık olarak %75 stiren ve %25 Akrilonitril içeren bileşim polimerleştirilirse ortaya çıkan polimerin bileşimi ne olur?  $r_{an} = 0.040$ ,  $r_s = 0.40$ ,  $d_{an} = 1.05$  g  $cm^{-3}$ ,  $d_s = 0.906$  g  $cm^{-3}$ .

**Sınav Süresi 90 Dakikadır.**

**BAŞARILAR**

## YANITLAR

**YANIT 1 :** Polimerizasyon sonucunda ağ yapılı polimer oluşabilir. Yapısı aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

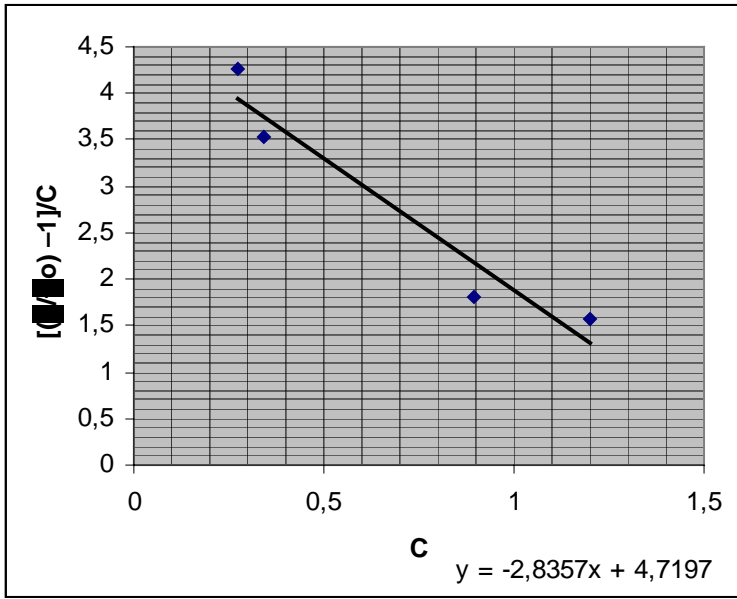


Buradaki  $n$ ,  $m$ ,  $o$ ,  $p$  değerleri birbirinden farklıdır. Çapraz bağlayıcı DVB yapı içinde aynı zincirleri veya farklı zincirleri bağlayabilir. Ortalama bir sayı belirlenmesi demek DVB-DVB arasındaki Stiren moleküllerinin ortalama sayısının değeri demektir. Ağırlıkça % 98 Stiren, %2 divinil benzen kullanılmışsa, Stirenin mol tartısı  $104 \text{ g mol}^{-1}$ , DVB mol tartısı  $130 \text{ g mol}^{-1}$  dir. 100 g karışım alınmışsa 98 g ( $98 \text{ g}/104 \text{ g mol}^{-1} = 0.9423 \text{ mol}$ ) stiren 2 g ( $2 \text{ g}/130 \text{ g mol}^{-1} = 0.01539 \text{ mol}$ ) DVB alınmış demektir. Bunun anlamı herbir DVB monomeri için ;  $(0.9423 \text{ mol}) / (0.01539 \text{ mol}) = 61$  Stiren monomer kullanılmış demektir. Yukarıdaki formüldeki  $n$ ,  $m$ ,  $o$ ,  $p$  lar için ortalama değer 61 demektir.

**YANIT 2 :**  $\lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{(\eta/\eta_0) - 1}{C} \right) = [\eta]$  olduğundan, ayrıca  $[\eta] = K_m \bar{M}_v^a$  olduğundan;

C (g /100 mL)	0.275	0.344	0.896	1.199
$(\eta/\eta_0) - 1$	1.170	1.215	1.629	1.892
$[(\eta/\eta_0) - 1]/C$	4.2545	3.5320	1.8181	1.5780

Verilerinden aşağıdaki grafik elde edilebilir.



Grafığın  $C \rightarrow 0$  için  $[\eta] = 4.7197$  değeri elde edilir.  $4.7197 = (8.83 \times 10^{-5}) \bar{M}_v^{0.72}$  yazılabilir.

Buradan  $\bar{M}_v = 3700 \text{ kg mol}^{-1}$  olarak hesaplanabilir.

### YANIT 3 :

- Polimerizasyon için  $[M] = 1.0 \text{ mol/L}$  ve  $[I] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , olduğundan, reaksiyon %90 ile gerçekleştiği için ve  $f = 0.96$  olduğundan; 1 L çözelti için 0.9 mol monomer ve  $(2 \times 10^{-4}) \times 0.96$  mol başlatıcı kullanılmış demektir. Radikalik polimerizasyonda herbir başlatıcı molekülünün 2 molekül radikal tür oluşturduğu düşünülürse ortamdaki 0.9 mol monomer için  $2 \times (2 \times 10^{-4}) \times 0.96$  mol radikal veya aktif merkez düşmüş demektir ( $f = 0.96$  olduğundan). Bu nedenle kinetik zincir uzunluğu  $0.9 / [2 \times (2 \times 10^{-4}) \times 0.96] = 2340$  tir. Reaksiyon orantısız sonlanma ile meydana gelmişse polimerizasyon derecesi kinetik zincir uzunluğu kadar 2340, eğer birleşmeyle sonlanmışsa kinetik zincir uzunluğunun 2 katı 4680 dir.
- Monomerin mol tartısı  $100 \text{ g mol}^{-1}$  ise; polimerin mol tartısı polimerizasyon orantısız sonlanma ile meydana gelmişse  $234 \text{ kg mol}^{-1}$ , birleşmeyle sonlanmışsa  $468 \text{ kg mol}^{-1}$  dir. Zincirlerin ortalama ağırlıkları ise orantısız sonlanmaya göre  $234000 / 6.02 \times 10^{23} = 3.89 \times 10^{-19} \text{ g molekül}^{-1}$  ve birleşmeyle sonlanmaya göre  $468000 / 6.02 \times 10^{23} = 7.77 \times 10^{-19} \text{ g molekül}^{-1}$  dir.

Bir boncuğun hacmi  $4\pi(R/2)^3$  olduğundan;  $4\pi(2 \times 10^{-4} \text{ cm}/2)^3 = 1.26 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$  tür. Polimerin yoğunluğu  $1.04 \text{ g cm}^{-3}$  olduğundan bir boncuğun kütlesi  $1.31 \times 10^{-11} \text{ g}$  dir. Böylece bir boncuk içerisinde molekül sayısı polimerizasyon orantısız sonlanma ile gerçekleşmişse  $(1.31 \times 10^{-11} \text{ g boncuk}^{-1}) / (3.89 \times 10^{-19} \text{ g molekül}^{-1}) = 3.36 \times 10^7 \text{ molekül boncuk}^{-1}$ , birleşmeyle sonlanmışsa  $(1.31 \times 10^{-11} \text{ g boncuk}^{-1}) / (7.77 \times 10^{-19} \text{ g molekül}^{-1}) = 1.68 \times 10^7 \text{ molekül boncuk}^{-1}$  dir.

#### YANIT 4 :

100 g karışım alındığı düşünülürse;

75 g ( $75 \text{ g} / 0.906 \text{ g cm}^{-3} = 82.78 \text{ cm}^3$  veya  $75 \text{ g} / 104 \text{ g mol}^{-1} = 0.721 \text{ mol}$ ) stiren,

25 g ( $25 \text{ g} / 1.05 \text{ g cm}^{-3} = 23.81 \text{ cm}^3$  veya  $25 \text{ g} / 53 \text{ g mol}^{-1} = 0.472 \text{ mol}$ ) akrilonitril alınmış demektir.

İkisinin karıştırma sırasında hacim azalmasına uğramadığı düşünülürse konsantrasyonları sırasıyla;

$$[M]_{AN} = (0.472 \text{ mol akrilonitril}) / [(82.78 + 23.81) \times 10^{-3} \text{ L}] = 4.428 \text{ mol akrilonitril L}^{-1}$$

$$[M]_S = (0.721 \text{ mol stiren}) / [(82.78 + 23.81) \times 10^{-3} \text{ L}] = 6.764 \text{ mol stiren L}^{-1} \text{ dir.}$$

Kopolimerizasyon eşitliğine göre;

$$\frac{d[M]_{AC}}{d[M]_S} = \frac{[M]_{AC}}{[M]_S} \left( \frac{r_{AC}[M]_{AC} + [M]_S}{r_S[M]_S + [M]_{AC}} \right)$$

$$\frac{d[M]_{AN}}{d[M]_S} = \frac{(4.428 \text{ mol L}^{-1})}{(6.764 \text{ mol L}^{-1})} \left( \frac{(0.040)(4.428 \text{ mol L}^{-1}) + (6.764 \text{ mol L}^{-1})}{(0.40)(6.764 \text{ mol L}^{-1}) + (4.428 \text{ mol L}^{-1})} \right) = 0.637$$

Polimer içerisinde her 1 mol stiren birimine karşı 0,637 mol akrilonitril birimi bulunur demektir.