POLİMER KİMYASI

Polimer nedir?

- Polimerler, kimyanın dev molekülleridir.
- Makromoleküller de denir.
- Polimer kelimesi, "çok" anlamına gelen Yunanca "poli" ve "parçalar" veya "tekrar eden birimler" anlamına gelen "mer" kelimelerinden oluşur.

Poli	mer
çok	tekrar eden birim

- Polimer: Polimerler, monomer adı verilen çok sayıda aynı veya farklı türde küçük molekülün, birbirleri arasında kimyasal bağ yaprak oluşturdukları yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküler yapılardır.

- Sadece bir monomerden sentezlenebildikleri gibi birden fazla monomerin birlikte kullanılmasıyla da sentezlenebilirler.
- Farklı molekül yapılarında, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde, farklı molekül kütlesinde olabilirler.
- Moleküler yapılarına bağlı olarak bazı reaksiyonlara yatkın olabilirler.
- Yapısal özelliklerine bağlı olarak plastikler, kauçuklar, iplikler ve reçineler grubunda yer alabilirler.

Avantajları ve Dezavantajları

Polimerin birçok avantajlı özelliği vardır:

- Hafif
- Güçlü ve dayanıklı
- Ucuz
- Üretimi kolay

Ne yazık ki, polimerler kolayca biyolojik olarak parçalanamaz ve büyük miktarlarda atık üretimine yol açarlar.

Plastikten yapılmış bir üründe geri dönüşüm sembolü varsa; bu geri dönüşüm logosunun içerisinde bir sayıda görebilirsiniz. Bu sayı plastik maddenin ne tür bir ham maddeden yapıldığı hakkında bilgi verir. Sayı plastik malzemenin nasıl geri dönüştürülebileceği hakkında bilgi verir. Sayılar 1 ile 7 arasında yer alır.

Polimerler günlük yaşamın neredeyse her alanına dahil edilmiştirler

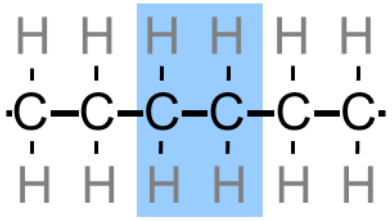
- Elektronik
- Sağlık
- Tekstil
- Hobi malzemeleri / Oyuncaklar
- Ev ürünleri
- Otomotiv
- Kozmetik

Polimerler, monomerlerin polimerizasyon adı verilen bir kimyasal reaksiyonla bağlanmasıyla oluşur.

$$nA \longrightarrow -(A\text{-}A\text{-}A\text{-}A\text{-}A\text{-}A)_n-$$

Monomerler — polimer zinciri

Tekrarlanan birim



Polyethylene (PE)

POLİMER BİLİMİNİN DOĞUŞU VE TARİHÇESİ

- Doğal polimerler bilhassa reçineler ve yapışkanlar çağlar boyunca canlılar tarafından çeşitli amaçlarla kullanılmışlardır. Amber (kehribar) ve doğal kauçuk çok eskiden bilinmektedir.

- 1770 yılında işaretleri sildiği için ilk defa silgi olarak doğal kauçuğun farkına varılmıştır.

- 20.yy'ın ilk başlarında organik kimyacılar bazı sentezleri yaparken ürünlerin yanında yüksek moleküllü bileşiklerin olabildiğini görmüşlerdir.

- Bu şekilde ilk sentezlenen polimerin 1860 yılında PEG olduğunu fark etmişlerdir ve yapısını aydınlatmışlardır.

- Makromolekül hipotezi ilk kez 1920’lerde Staudinger tarafından önerilmiştir. Kabul edilmesi 1930 ve 1953 yılında bundan dolayı Nobel ödülünü almıştır.

- 1929 ve 1931 yıllarında Carothers tarafından makromoleküller fikri yaygınlaştırılmıştır.

- 1937 yılında Flory ilk kez katılma polimerizasyonu reaksiyonu mekanizmasını açıklamıştır ve bundan dolayı 1974 yılında Nobel ödülünü almıştır.

İlk Endüstriyel Gelişmeler

- 1839 yılında kauçuk alanında Goodyear'ın vulkanizasyonu keşfi ile başlar ve doğal kauçuğun ilk kullanım alanları olarak silgi ve kauçuk eşyalarda kullanılmasıyla ilk ticari ürünler ortaya çıkmıştır.
- 1838 ve 1870'li yıllarda Hyatt tarafından selüloz türevleri (selüloz nitrat) ticarileştirilmiştir.
- 1865 yılında keşfedilen selüloz asetat, 1900 yılı başlarında ticarileştirilmiştir.
- 1907'de sentetik reçinelerin en eskisi fenol-formaldehit reçinesi Baekeland tarafından ticarileştirilmiştir.
- 1930-1937 yıllarında Staudinger ve Steinhafer polistireni,
- 1939'da Carothers poliamidlerden Nylon 6,6'yı,
- 1940'lı yıllarda ise Fax ve Martin polietileni,
- 1950' li yıllarda Kipping organosilikon bileşiklerini ilk ticari ürünler olarak üretmişlerdir.

Polimer Endüstrisinin Gelişiminde Rol Oynayan Temel Taşlar

1844 vulkanize kauçuk
1870 selüloz nitrat
1909 fenolik reçineler
1919 selüloz asetat
1927 akrilikler, alkidler
1929 tiyokol kauçuğu
1930 polistiren, stiren-bütadien kauçuğu
1931 PVC, polikloropren
1939 melaminler, dallanmış PE, naylonlar
1941 PTFE (teflon)
1946 ABS reçineleri
1947 epoksiler
1950 poliüretan
1956 lineer PE
1959 poliasetaller
1960 polikarbonatlar
1964 iyonomerler, poliimidler
1966 polifenilen oksitler ve aramidler

Polimer Kimyasında Genel Terimler

- Polimerizasyon: Polimerin oluşması için meydana gelen reaksiyondur.
- Oligomer: Dimer, trimer, tetramer gibi çok küçük mol kütleli polimerlere denir.
- Tekrarlanılan birim: Polimer molekülünü oluşturan birimler için kullanılır, ünite veya –mer de denir, köşeli parantez içerisinde n ile gösterilir.

Örneğin polietilen durumunda $-[-CH_2-]n-$

- Konfigürasyon: Bir molekülü oluşturan atomların kesin bir düzen içerisinde yerleşmesidir. Bu yerleşimlerde bir atom katılması veya kaybı olmaz. Bu düzenli yapı bağlar kırılmadan bozulmaz.
- Konformasyon: Bir molekülün uzaydaki dizilişidir. Başka bir deyişle; bağ kırılması olmadan atomları arasındaki bağlar etrafındaki dönme hareketleriyle alabileceği geometrik şekillerdir.

- Ana zincir: Polimer molekülünün bel kemiğini (back bone) veya iskeletini oluşturan birbirlerine bağlanmış atomlar kısmıdır. Ufak moleküller /yan gruplar/pendant gruplar/sübstitüentler bu bel kemiği etrafında bulunurlar.
- Yan gruplar/pendant gruplar/sübstitüentler: Polimer iskeleti olan ana zincire bağlı bulunan gruplardır. Bunlar bazen H, -CH3 vb. bir atom,ufak molekül veya sübstitüent olduğu gibi, daha büyük moleküller yani yan dal veya pendant gruplar olabilirler.
- Fonksiyonel grup: Reaksiyona girme yeteneğine sahip grup.
- Homozincir polimerler: Polimer molekülündeki ana zincir aynı atomun dizilişi ile oluşurlar.
- Heterozincir polimerler: Polimer molekülündeki ana zincir farklı atomların dizilişi ile oluşurlar.

- Polimerizasyon derecesi (D_P): Zincir başına düşen ortalama tekrarlanan birim sayısıdır. Parantez dışındaki n'in değerini gösterir. Örneğin n=100 ise 1 zincirin ortalama 100 adet tekrarlanan birimin birleşmesiyle oluştuğu anlaşılır.
- Serbest radikal: Çiftleşmemiş elektrona sahip, elektriksel olarak nötral olan molekül, R* veya R·şeklinde gösterilir
- Molekül kütlesi (ağırlığı): Polimerlerin ortalama mol kütlesi olup, polimer çözeltilerinin özelliklerinden bulunur. Hangi özelliğine göre tayin yapılırsa , bu yönteme göre adlandırılır ve ortalama şeklinde ifade edilir. Mn, Mw, Mv, ve Mz şeklinde 4 tiptir. Örneğin sayısal ortalama mol kütlesi Mn sayısal özelliklerine göre belirlenir.
- Yüksek /düşük polimer: Genel olarak mol kütlesi 10000-20000 'den daha küçük olanlar düşük polimer yüksek olanlar ise yüksek polimer olarak adlandırılırlar.

Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; doğada bulunuşlarına, molekül ağırlıklarına, kimyasal bileşimlerine, monomer ve zincir yapılarına, termal davranışlarına ve kristallik derecelerine göre sınıflara ayrılarak incelenebilmektedir.

Doğada Bulunmalarına Göre Sınıflandırma

a) **Doğal Polimerler:** Bitkiler, hayvanlar vb. doğal kaynaklardan doğrudan elde edilen polimerler bu kategoriye girer. Doğal kauçuk, yün, selüloz, protein doğal polimerlere örnek verilebilir. Bunlar faydalı hizmet ömürlerinin belirli bir süresinden sonra biyolojik olarak bozunur. Bu, bu polimer sınıfının en önemli özelliğidir. Ayrıca biyopolimerler olarak da adlandırılırlar.

b) **Yarı sentetik Polimerler:** Doğal polimerler bazen farklı uygulamalar için özelliklerini geliştirmek üzere kimyasal olarak modifiye edilir. Bu sentetik olarak modifiye edilmiş doğal polimerler, yarı sentetik polimerler olarak sınıflandırılır. Yarı sentetik polimerlere örnek olarak epoksitlenmiş doğal kauçuk, nitroselüloz, karbometoksi selüloz gösterilebilmektedir.

c) **Sentetik Polimerler**: Doğal polimerlerin aksine bu gruba ait polimerler, sentetik olarak kimyasal reaksiyonlarla elde edilirler. Bu polimer sınıfı tamamen insan yapımıdır ve sayıları çok büyüktür. Her geçen gün de artmaktadır. Sentetik polimerlere örnek olarak polietilen, polipropilen, fenol formaldehit reçinesi, naylon vb. polimerler örnek olarak gösterilebilmektedir.

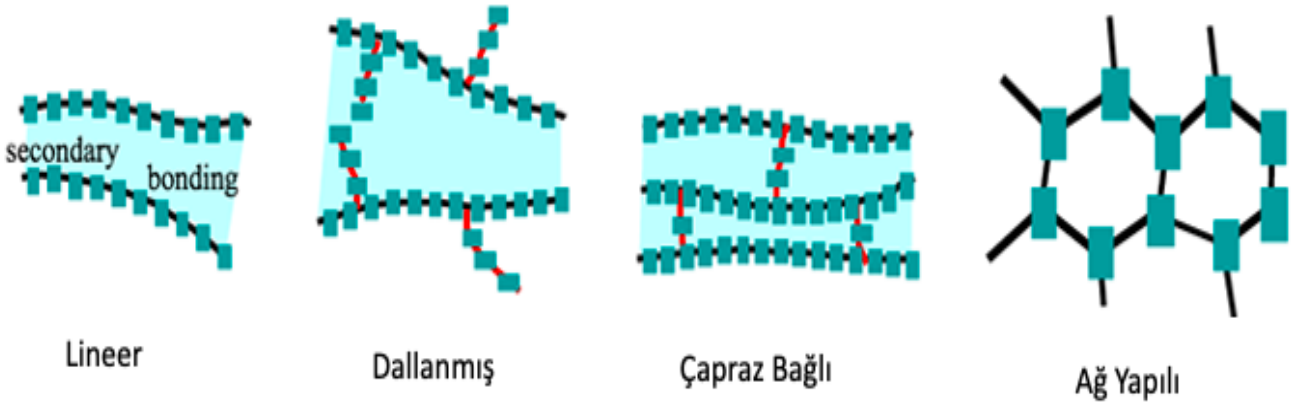
Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma

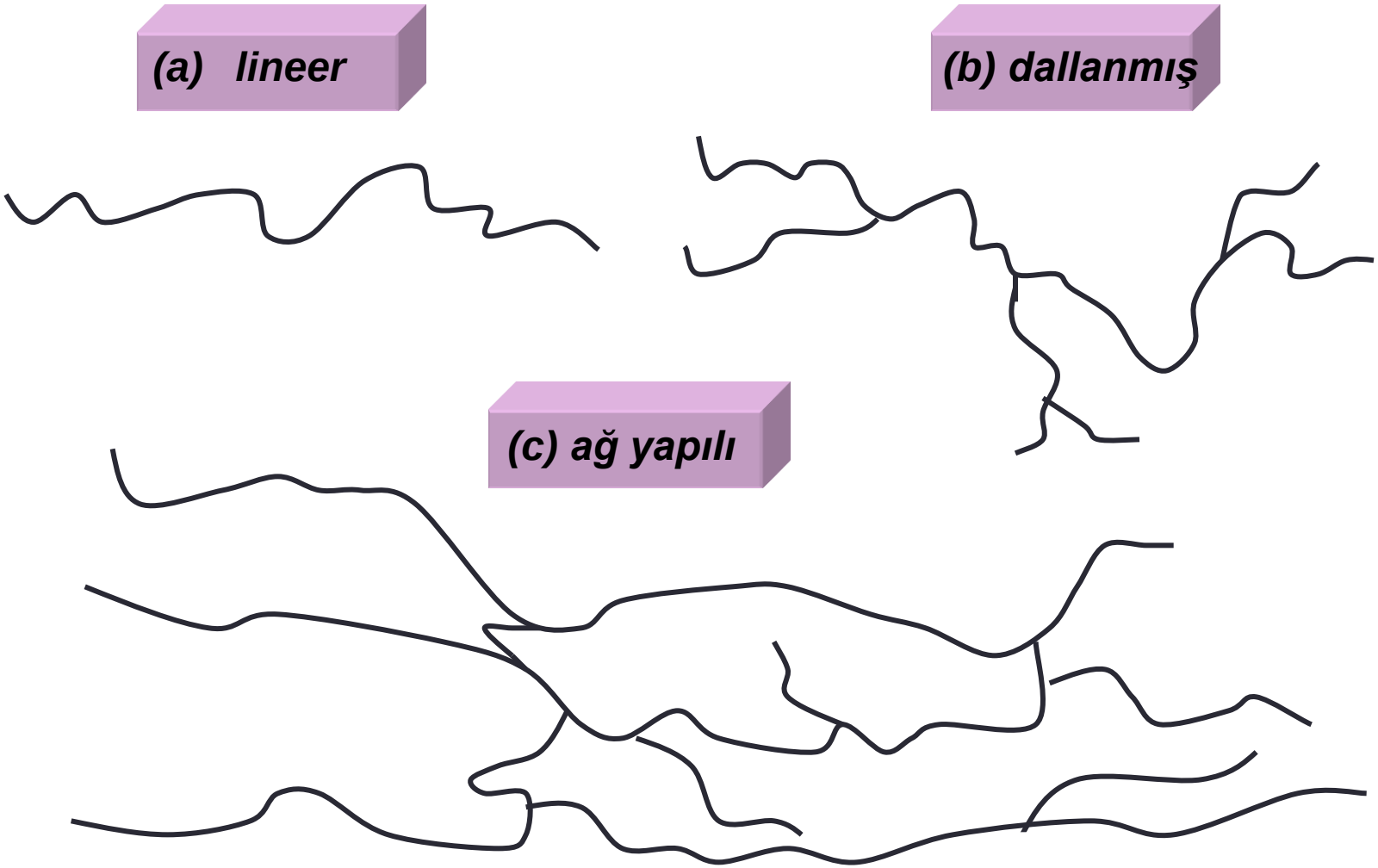
a) **Lineer Polimerler**: En basit polimer tipi lineer bir homopolimerdir, molekül zinciri doğrusal bir dizide düzenlenmiş özdeş birimlerden (uç gruplar hariç) oluşmuştur. Doğrusal bir zincir şeklinde sentezlenebilen bir polimer örneği polietilendir.

b) **Dallanmış Polimerler:** Doğrusal ve dallanmış yapıdaki polimerler arasındaki kimyasal yapıdaki fark oldukça küçüktür ve dallanma noktalarını oluşturan birimlere bağlıdır. Bununla birlikte, bu tür farklılıkların özellikler üzerinde derin bir etkisi olabilmektedir.

c) **Çapraz Bağlı Polimerler:** Dallanmalar ayrıca doğrusal polimer zincirleri alınarak ve kimyasal olarak birbirine bağlanarak da oluşturulabilir. Bu işleme çapraz bağlama denir ve çeşitli elastomerik malzeme türlerinin oluşturulması için çok önemlidir.

d) **Ağ Yapılı Polimerler:** Tüm zincirler çapraz bağlanma reaksiyonlarıyla birbirine bağlanırsa, bir ağ yapısı oluşmaktadır.




(a) lineer
(b) dallanmış
(c) ağ yapılı

Monomer Yapısına Göre Sınıflandırma

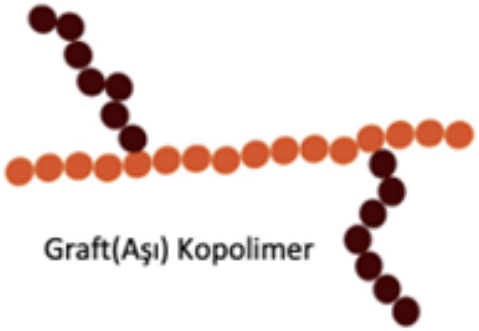
a) **Homopolimer:** Sadece tek bir tip tekrar eden monomer içeren bir polimer, homopolimer olarak adlandırılmaktadır. Saf haldeki polietilen homopolimerlere örnek olarak verilebilmektedir.

b) **Kopolimer:** İki veya daha fazla monomerden oluşan polimer bir kopolimer olarak bilinir. Kopolimer ardışık, rastgele, graft(aşı), blok şeklinde çeşitlere ayrılırlar.

Rastgele Kopolimer

Blok Kopolimer

Ardışık Kopolimer



Graft(Aşı) Kopolimer

Sentez Yöntemlerine Göre Sınıflandırma

a) Katılma Polimerizasyonu: Bu tip polimerler, monomer moleküllerinin tekrar tekrar eklenmesiyle oluşur. Polimer, monomerlerin çift veya üçlü bağlarla (doymamış bileşikler) polimerizasyonu ile oluşturulur. İlave polimerlerin deneysel formülleri her zaman monomerleriyle aynıdır.

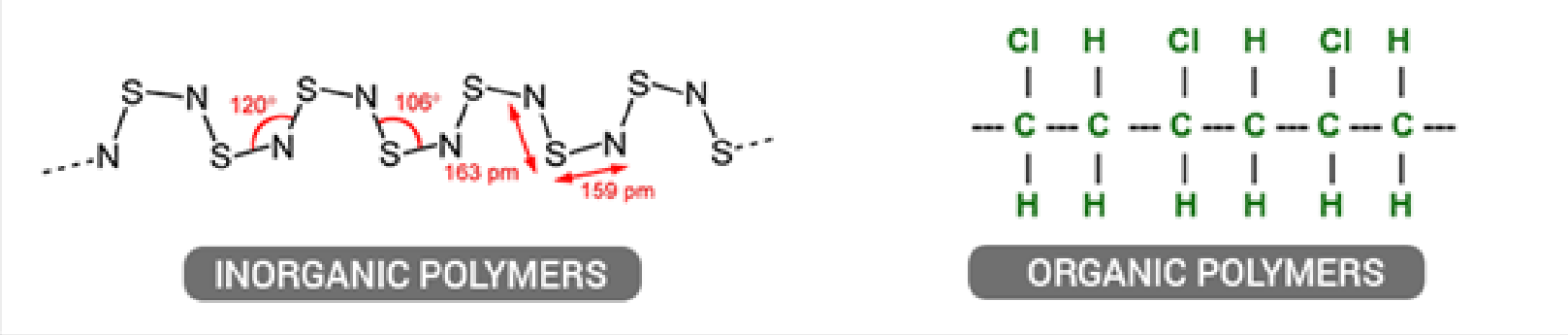
Örnek: etilen $n(CH_2 = CH_2)$; polietilen $-(CH_2- CH_2)_n-$.

b) Kondenzasyon Polimerizasyonu: İki tane monomerin reaksiyona girerek su, alkol, vb. gibi küçük moleküllerin açığa çıkması ile oluşan polimerlerdir. Örneğin, PET, naylon66.

Kimyasal Bileşenlerine Göre Sınıflandırma

a) Organik Polimerler: Yapılarında C,H,O,N ve halojen atomları(F,Cl,Br,I vb.) içeren polimerlerdir.

b) İnorganik Polimerler: Ana zincirde C atomu yerine, periyodik cetveldeki IV-VI grup elementlerini bulunduran polimerlerdir.



Isıya Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırma

a) Termoplastik Polimerler: Bu plastikler özelliklerinde önemli değişiklikler olmadan defalarca ısıtılarak yeniden şekillendirilebilirler. Bu plastiklerin çoğu birbirine kovalent bağlı (ortaklaşım bağı) çok uzun karbon atomları zincirlerine sahiptir. Bazen azot, oksijen ya da kükürt atomları da ana molekül zincirlerine kovalent bağ ile bağlanırlar.

b) Termoset Polimerler: Bu plastikler kalıcı bir biçimde şekillendirilip kimyasal bir tepkimeyle olgunlaştıktan veya sertleştikten sonra ısıtılarak yeniden yumuşatılamaz veya diğer (başka) bir şekle sokulamazlar. Ancak çok yüksek sıcaklıklara ısıtılınca bozunurlar. Dolayısıyla termoset plastikler yeniden üretim çevrimine girmezler yani diğer bir deyişle geri dönüşümleri yoktur. Isıl sert denmesinin nedeni, plastiğin kalıcı olarak şekillendirilebilmesi için ısıya ihtiyaç olması ve sertleştikten sonra ısı ile sertliğini kaybetmemesidir.

Mekanik Özelliklerine Göre Sınıflandırma:

a) Elastomer: Çekme uygulandığında yaklaşık olarak boylarının 5 katına kadar uzayabilen kuvvet kaldırıldığında eski boylarına dönebilen, elastiklik yani lastik/kauçuk özellikleri gösteren polimerlerdir.

b) Plastik: Plastikler, ısı uygulamasıyla kalıplanabilen, yüksek moleküler ağırlıklı, nispeten sert maddelerdir. Genellikle elastomerlerden çok daha güçlüleri vardır.

c) Lif: Lifler, esas olarak ikincil kuvvetlerden kaynaklanan oldukça kristalli bölgelerle karakterize edilen uzun zincirli polimerlerdir. Plastik ve elastomerlere göre çok daha düşük elastikiyete sahiptirler.

Polimerlerin Adlandırılması

Homopolimer:

Monomerin başına poli-eki koyularak parantez halinde yazılır

Örnek: monomer: vinil klorür ise

polimer: poli(vinil klorür)

Kopolimer:

Kullanılan monomerlerin arasına ko-, başına poli-eki koyularak yazılır

Örnek: monomerler: akrilamid ve akrilik asit

polimer: poli(akril amid-ko-akrilik asit)

Kopolimer aşı (graft) ise önce ana polimer araya -g- veya -aşı- yazılıp sonra aşılanan molekül yazılır.

Örnek:

ana polimer: nişasta ;

aşı yapılan molekül: akrilik asit veya poli(akrilik asit) ise

Nişasta-g-akrilik asit veya nişasta-g-poli(akrilik asit)

Adlandırmada polimerizasyon reaksiyonuna göre:

- katılma ise yukarıdaki gibi,
- kondenzasyon homopolimer ise yukarıdaki gibi,
- kondenzasyon kopolimer ise meydana gelen yapıya göre adlandırılır.

Örnek:

monomerler : adipik asit ve hekzametilen diamin ise

poli(hekzametilen adipamid)

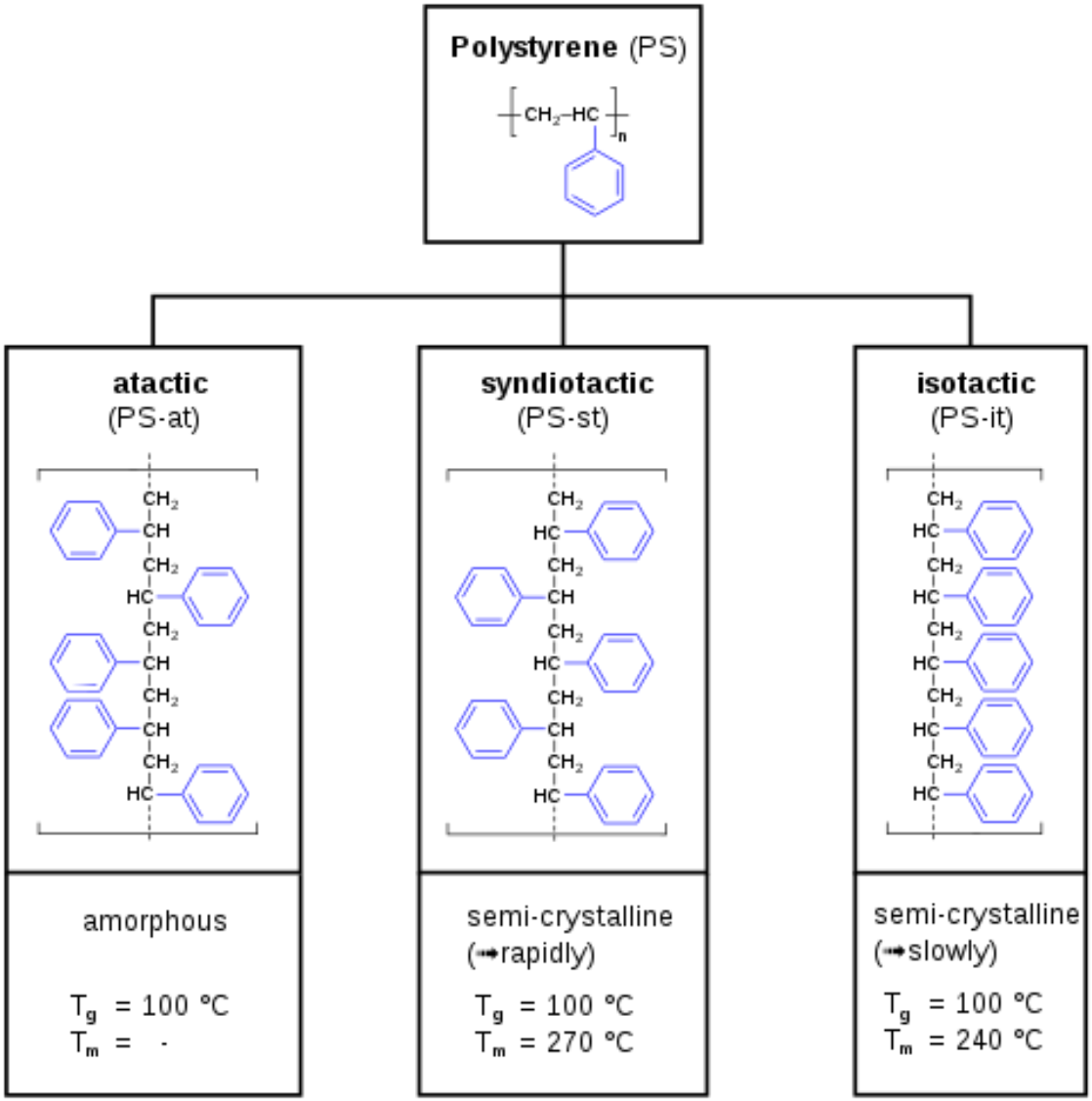
Taktisite

CH2=CHR yapısındaki vinil monomerlerden elde edilen polimerlerde –R yan gruplarının zincir boyunca diziliş biçimi farklı olabilmektedir. –R yan gruplarının konumuna bağlı olarak sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimer yapıları ortaya çıkar. Bu tür düzenlemelere taktisite adı verilir.

izotaktik – bütün R grupları zincirin aynı tarafındadır.

sindiyotaktik – R grupları zincirin zıt taraflarında sırayla konumlanır

atactic – R grupları rastgele konumlanmıştır

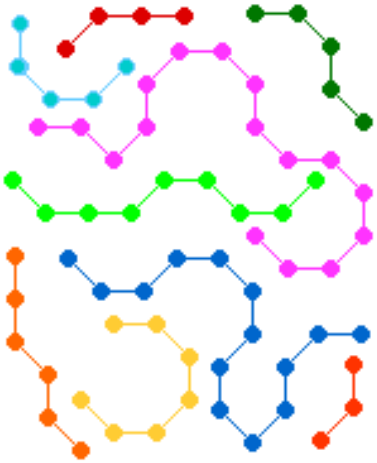


MOLEKÜL AĞIRLIĞI

- Molekül ağırlığı, *M:* Bir mol zincirin kütlesi.

Düşük *M*

Yüksek *M*



Bir polimerdeki tüm zincirler aynı uzunlukta değildir - yani, moleküler ağırlıkların bir dağılımı vardır

Polimerlerin çoğu polidisperstir— birden fazla zincir uzunluğu içerirler — yani, moleküler ağırlıkların bir dağılımı vardır

Molekül Ağırlığı Dağılımı

- Polimerlerin molekül ağırlığından söz ederken bir molekül için belli bir ağırlık değerinden söz edilmeyip her zaman ortalama bir ağırlık değerinden söz edilir. Bunun sebebi polimeri oluşturan moleküllerin aynı zincir uzunluğunda olmadığı, dolayısıyla farklı molekül ağırlıklı zincirlerin polimeri oluşturduğundan dolayı ortalama bir değer alınarak molekül ağırlığı ifade edilir.

- Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının yanında molekül ağırlığı dağılımı da önemlidir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı polimer malzemenin özelliklerini etkilemesi ve doğrudan kullanım yerini belirlemesi açısından önem arz etmektedir.

Polimerlerde genellikle molekül ağırlığının artması ile polimer yapısında griftlik (iç içe girme) ve moleküller arası çekim kuvvetleri artmaktadır Bu durum polimerin

- *Mekanik*
- *Isıl*
- *İşlenebilirlik*
- *Elektriksel*
- *Optik*
- *Kimyasal özelliklerinde* önemli oranda değişikliklere neden olmaktadır.

Hem işlenebilirlik hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari bir polimerin ortalama molekül ağırlığı aralığı 10000-1000000 arasında olmaktadır.

Molekül Ağırlığı Dağılımı

- Polimerlerin ortalama molekül ağırlığını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiş olup bunlarla ilgili dört adet ortalama molekül ağırlığı tanımları bulunmaktadır. Her yöntem ve tanım aynı ortalama molekül ağırlığını vermez. Bu değerler birbirine yakın olsa da çoğunlukla birbirinden farklıdır. Bu tanımlar:

1) Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n)
2) Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w)
3) Viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v)
4) Z-ortalama molekül ağırlığı (M_z)

1) Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (M_n)

M_n değeri polimerdeki her boydaki zincirlerin sayısına dayanarak hesaplanır. Belli boydaki molekül **i** ile gösterilirse **N_i** de **i** ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı, **M_i** de molekül ağırlığını göstermek üzere, M_n aşağıdaki eşitlikle bulunabilir.

$$\overline{M}_n = \frac{Polimerin\ Toplam\ Agirligi}{Moleküllerin\ Toplam\ Sayisi} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} Mi.Ni}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni}$$

2) Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (M_w)

- M_w değeri polimerdeki fraksiyonun ağırlık kesrine dayanarak hesaplanır. Belli boydaki molekül **i** ile gösterilirse **w_i** de **i** ile gösterilen belli boydaki moleküllerin ağırlık kesri, **M_i** de molekül ağırlığını göstermek üzere, M_w aşağıdaki eşitlikle bulunabilir.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.M^2i}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.Mi} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} wi.Mi}{\sum_{i=1}^{\infty} wi}$$

3) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (M_v)

- M_v değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir. Burada **α** zincir şekline göre değişen bir sabittir.

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.M^{1+a}i}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.Mi} \right)^{1/a}$$

Mark-Houwink Bağıntısı $[\eta] = K_\eta \, M_\eta^{\alpha}$

4) Z- Ortalama Molekül Ağırlığı (M_z)

- Belli boydaki molekül **i** ile gösterilirse **N_i** de **i** ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı, **M_i** de molekül ağırlığını göstermek üzere, M_z aşağıdaki eşitlikle bulunabilir.

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.M^3 i}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.M^2 i}$$

PDI: Polydispersity index

The molecular weight distribution, or polydispersity index, is the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

or heterogeneity index

The polydispersity index of a monodisperse polymer is 1.00.

The polydispersity index increases as the polymer distribution broadens.

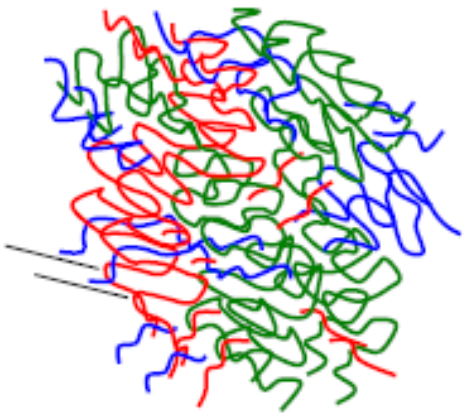
Polidispersite (Heterojenlik İndisi)

- Bir polimerin moleküler ağırlık dağılımını ifade etmek için Polidispersite ve Heterojenlik indisi kullanılmaktadır. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı polidispersite arttıkça dağılımda genişlemektedir. Polimer zincirlerinin uzunlukları birbirine eşitise buna monopispers polimer denilmektedir.

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Polimer	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ Aralığı
Teorik olarak monodispers polimer	1.000
Gerçek Monodispers "yaşayan" polimerler	1.01-1.05
Katılma polimeri, birleşmeyle sonlanma	1.5
Katılma polimeri, orantısız sonlanma veya kondensasyon polimeri	2.0
Yüksek dönüşüme uğramış vinil polimerleri	2-5
Koordinasyon polimerizasyonu ile hazırlanmış katılma polimerleri	8-30
Dallanmış polimerler	20-50

Örnek:



Here are:
10 chains of 100 molecular weight
20 chains of 500 molecular weight
40 chains of 1000 molecular weight
5 chains of 10000 molecular weight

Find M_n, M_w, polydispersity index:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \qquad \overline{M}_n = \frac{(10\cdot 100)+(20\cdot 500)+(40\cdot 1000)+(5\cdot 10000)}{10+20+40+5} = 1347$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \qquad \overline{M}_w = \frac{(10\cdot 100^2)+(20\cdot 500^2)+(40\cdot 1000^2)+(5\cdot 10000^2)}{(10\cdot 100)+(20\cdot 500)+(40\cdot 1000)+(5\cdot 10000)} = 5390$$

$$\text{Polydispersity} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}} \approx 4$$

Örnek : Bir polimer örneğinde 9 molekülünün Molekül ağırlığı 30,000 Da ve 5 molekülünüm ise 50,000 Da olduğu tespit edilmiştir. Buna göre Mn, Mw ve Mz değerlerini hesaplayınız.

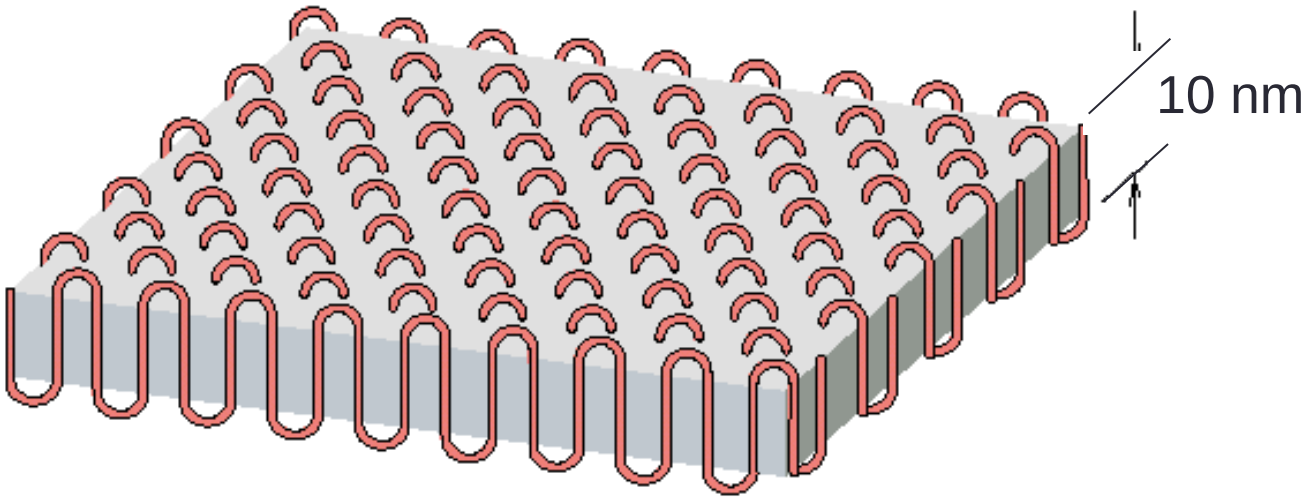
Average	Definition	Methods of Determination
$\overline{M}_n$	$\dfrac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$	Osmotic pressure, colligative properties, end group analysis
$\overline{M}_w$	$\dfrac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$	Light scattering, sedimentation velocity
$\overline{M}_z$	$\dfrac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$	Sedimentation equilibrium
$\overline{M}_v$	$\left(\dfrac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i}\right)^{1/a}$	Intrinsic viscosity (a is characteristic of a system and lies between 0.5 and 1.0)

Polimerlerin Kristal Yapıları

- Katı polimerler, fiziksel durumları veya morfolojileri bakımından sıradan, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden farklılık gösterir.
- Küçük moleküllü maddelere benzer şekilde, tamamen kristal yapıdaki bir polimerde de tüm polimer zincirlerinin belli geometride paketlenmesi gerekir.
- Polimer zincirlerinin iriliği göz önüne alınırsa böyle bir düzenlenmenin kolay olmayacağı açıktır. Bu nedenle, özel koşullarda polimerlerin tek kristalleri hazırlanabilse de günlük kullanımdaki polimerler tam kristal değil, genelde yarı-kristaldirler.
- Çoğu polimer, aynı anda hem kristal hem de amorf katıların özelliklerini gösterirler.
- Kristalin ve amorf terimleri, sırasıyla düzenli ve düzensiz polimer bölgelerini belirtmek için kullanılır. Farklı polimerler, farklı derecelerde kristal davranış gösterirler.
- Bilinen polimerler, yüksek kristalliğe sahip olanlardan amorf olanlara kadar bir malzeme yelpazesi oluşturur. Yarı kristalin terimi, kısmen kristalin olan polimerleri belirtmek için kullanılır. Tamamen kristalin polimerlere nadiren rastlanır.

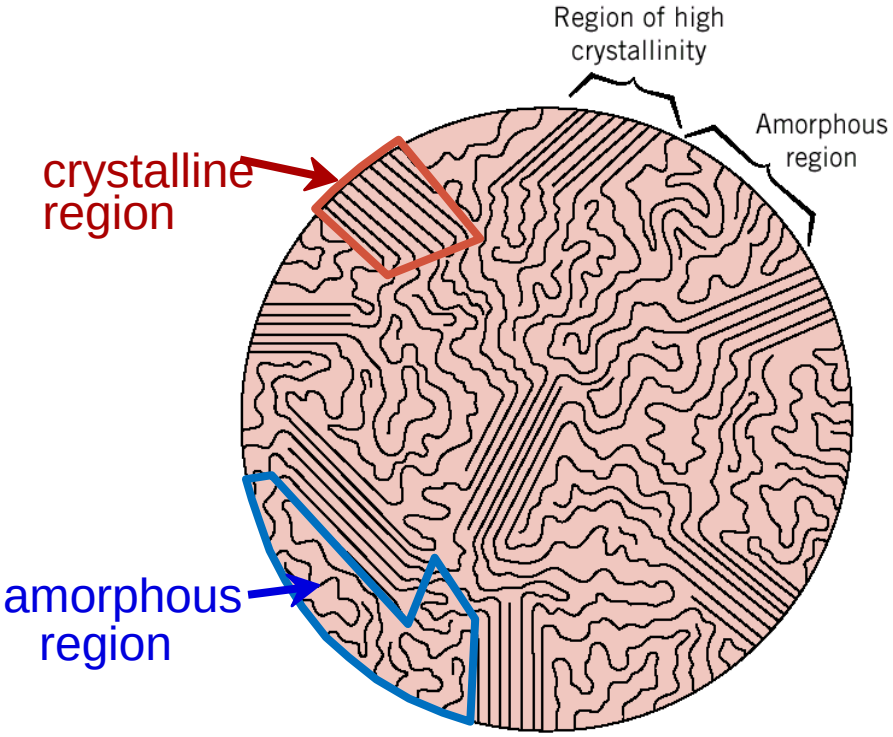
Katlanmış Zincir Modeli

- Katlanmış zincirli teorisi, 1950'lerde, lamel olarak adlandırılan, yaklaşık 1000 nm x 10 nm ölçülerinde ince tabakalar biçimindeki polimer tek kristallerinin polimer çözeltilerinden yetiştirilmesiyle ortaya çıkmıştır. Polimer molekülleri 10 nm'den çok daha uzun olduğu için, polimer moleküllerinin kristalizasyon sürecinde akordeon benzeri bir şekilde ileri geri katlandıkları varsayılır.



Adapted from Fig. 14.12, *Callister & Rethwisch 8e.*

Saçaklı Misel Teorisi



- Saçaklı misel modelinde ise, bir polimer zincirinin birden fazla amorf veya kristal bölgeye katkıda bulunabileceği önerilmiştir. Amorf ve kristal kısımlar arasında keskin sınırlar yoktur.

Kristallenmeyi Etkileyen Faktörler

İri olmaları nedeniyle polimer moleküllerinin belli bir düzende biraraya gelerek kristal yapı vermeleri zordur. Ayrıca, kimyasal yapı ve zincir şekli gibi polimer özellikleri de kristallenmeyi etkiler. Polimerlerin kristallenmeye eğilimleri genel olarak,

i) *Ana zincir yapısı*

ii) *Zincirler arası etkileşim*

iii) *Dallanma*

iv) *Yan grup*

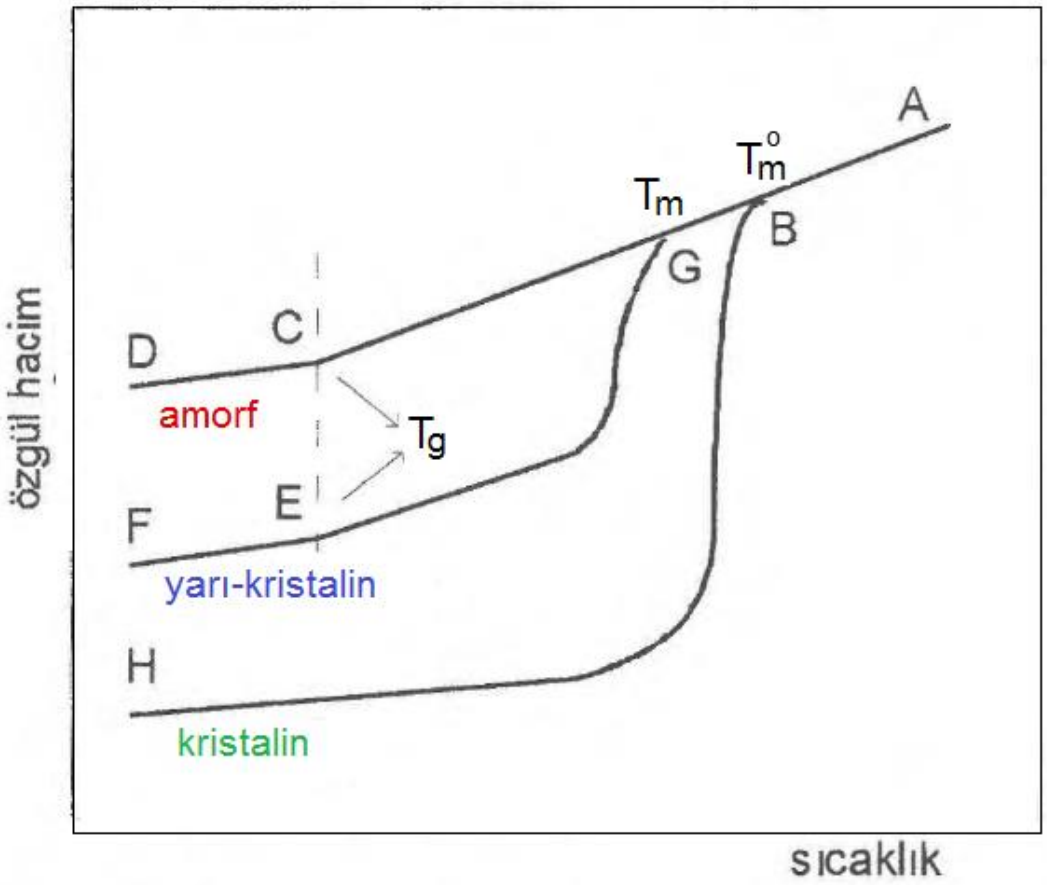
v) *Taktisite*

etkenleri göz önüne alınarak değerlendirilebilir.

- Kristal polimerlerin amorf polimerlere göre bazı üstünlükleri vardır.
- Kristallik, polimerlerin sertliğini arttırır, sıcaklık değişimlerinden az etkilenmesini sağlar, kimyasallara karşı direnç kazandırır. Bu nedenle çoğu kez polimerde kristal oranının yüksek olması istenir.
- Kristallik, polimere sözü edilen iyi özellikleri kazandırırken polimeri daha kırılgan yapar.

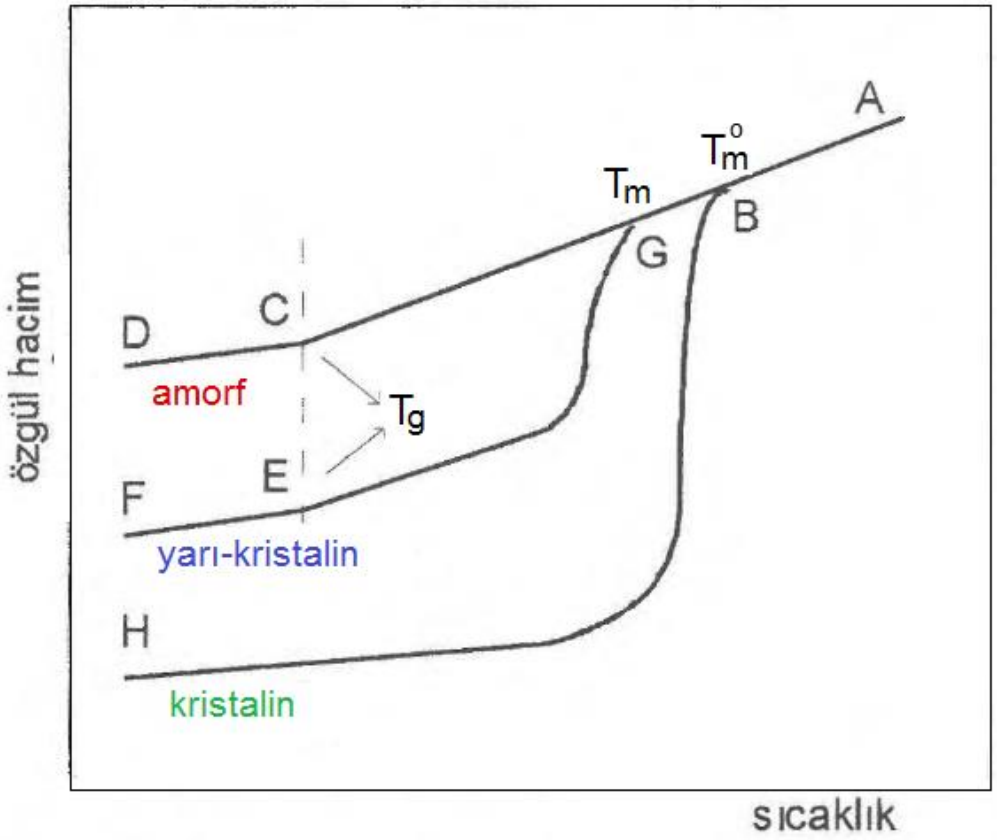
Isıl Özellikler

- Yeterince düşük sıcaklıklarda doğrusal ve az oranda çapraz bağ içeren polimerler kırılgan, sert katı haldedirler. Sıcaklığın arttırılmasına bağlı olarak bu tür polimerler bazı ısıl geçişler gösterir ve bu ısıl geçişlere bağlı olarak polimer davranışı da değişir. Polimerlerdeki ısıl geçiş noktaları, sıcaklığa karşı özgül hacim, kırma indisi, yoğunluk ve entalpideki değişim izlenerek belirlenebilir.

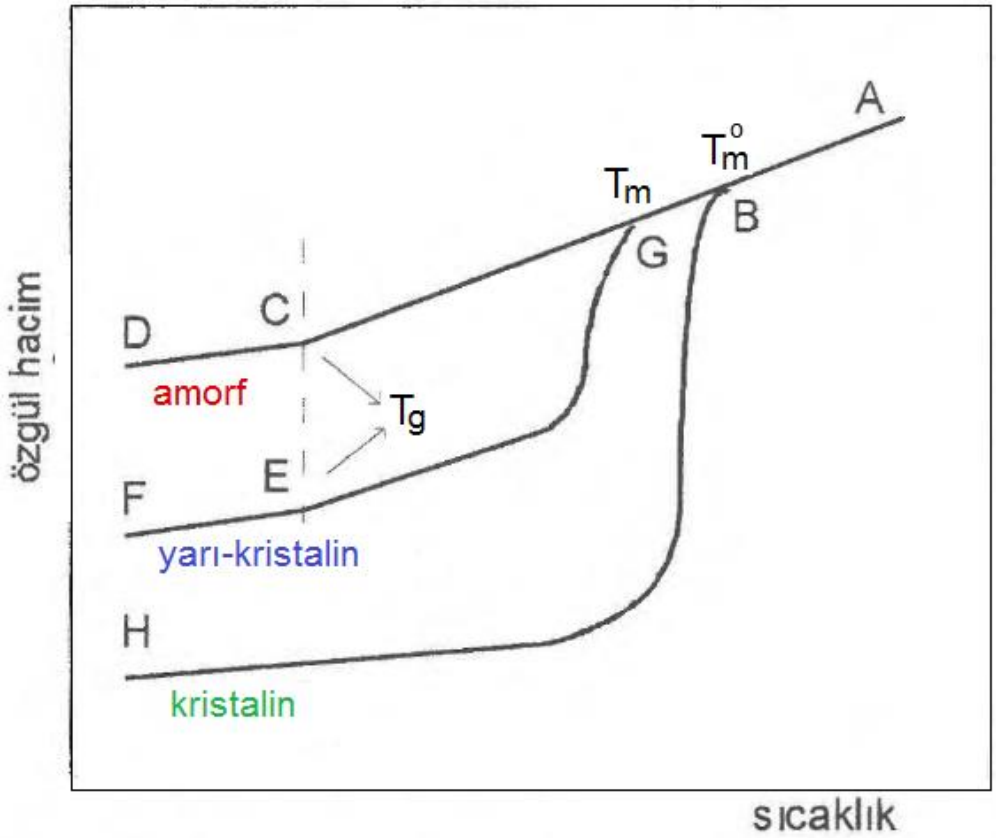


- **Amorf yapı:** Tamamen amorf yapıdaki bir polimer örneğinde polimer zincirleri şekilde verildiği gibi rastgele düzenlenmiş biçimdedir. Değişik boylarda kesilmiş ip parçalarının karışmış hali bu yapıya model olabilir. Bu tür polimerlerin sıcaklık-hacim değişimi A-D eğrisi gibidir. C-D bölgesinde polimer camsı bir davranış içindedir ve kırılgandır. Bu bölgede sıcaklığın arttırılmasıyla örneğin hacmi düşük düzeyde artar.

- Isıtılmaya devam edilirse amorf örnek, camsı geçiş sıcaklığı denilen **T_g** noktası geçildiğinde yumuşar ve kauçuğumsu bir hal alır. Bu noktada polimer davranışında belirgin değişiklikler gözlenir.
- Kırılgan davranışlı örnek, esnek ve kolayca deforme olabilen bir davranışa geçer. Bunun nedeni T_g altında eğilme bükülme hareketleri yapamayan polimer zincirlerinin Tg, üzerinde bu tür hareketleri yapma yeteneği kazanmasıdır. Ancak polimer zincirleri hala bağımsız hareket yeteneği kazanamadıkları için akma gözlenmez. Sıcaklığın C-A boyunca arttırılması sırasında polimer kauçuğumsu özellikten sıvı hale kadar uzanan bir davranış yelpazesi gösterir.



- **Kristalin Yapı:** Tam-kristalin polimerlerin sıcaklık-hacim ilişkisi H-B-A eğrisi gibidir ve yalnızca erime noktası ($T_m°$) gösterirler. Polimer zincirleri üç boyutlu bir kristalin yapı içerisinde belli düzende yer alırlar ve erime noktasına kadar bu zincirlerde belirgin bir hareketlilik gözlenmez. Erime noktasına ulaşıldığında küçük moleküllü kristallerde olduğu gibi, örnek akma yeteneği kazanarak sıvı hale geçer. Erime noktası üzerinde polimer örneği oldukça viskoz bir sıvı halindedir ve sıcaklık arttıkça viskozite düşerek daha akıcı hale geçer (B-A eğrisi).



- **Yarı-kristalin Yapı:** Günlük hayatta değişik amaçlar için kullanılan polimerler kristalin ve amorf yapıları birlikte içerirler. Ancak amorf ve kristalin kısımların birbirlerine oranı polimerden polimere değişebilir. Yarı-kristalin polimerler olarak tanımlanan bu tür polimerlerin sıcaklık-hacim davranışları F-E-G-A eğrisini izler, hem T_g hem de T_e değerine sahiptirler. F-E arasında camsı karakterdeki örnek E-G bölgesinde kauçuğumsu, esnek davranış gösterir ve G noktasında erir.

Aynı polimer türü için tam-kristalin yapının erime noktası ($T_m°$), yarı-kristalin yapının erime noktasına (T_m) göre biraz daha büyüktür. Yarı-kristalin bir polimer örneği çok değişik uzunlukta polimer zincirleri ve kristal kusurları bulunan değişik boyutlarda kristaller içerebilir. Bu özellikler erime noktasını düşürücü etki yapar ve yarı-kristalin polimerlerin küçük moleküllü bileşikler gibi belli bir sıcaklıkta değil bir sıcaklık aralığında erimelerine neden olur. Deneysel yolla elde edilen T_m ve T_g değerleri polimer örneğinin ısıl geçmişine yakından bağlıdır ve örneğin hazırlanış biçimi ısıl geçiş değerlerini etkiler.

- Isıl geçiş değerleri polimerlerin kullanım yerlerini belirleme de önemlidir. Erime noktası ütüleme sıcaklığından (yaklaşık 200°C) düşük olan bir polimerden üretilecek liflerin ütülenebilir bir kumaş yapımında kullanılması olanaksızdır. Camsı geçiş sıcaklığı bulunduğumuz sıcaklıktan düşük olan bir polimerden sert biçimlenmiş malzemeler yapılamayacağı gibi, camsı geçiş sıcaklığı bulunduğumuz sıcaklıktan yüksek olan bir polimerden de poşetler gibi eğilip-bükülme özelliği aranan malzemeler yapılamaz.

Çizelge 1.7 Bazı katılma polimerlerinin camsı geçiş (T_c) ve erime sıcaklıkları (T_m)

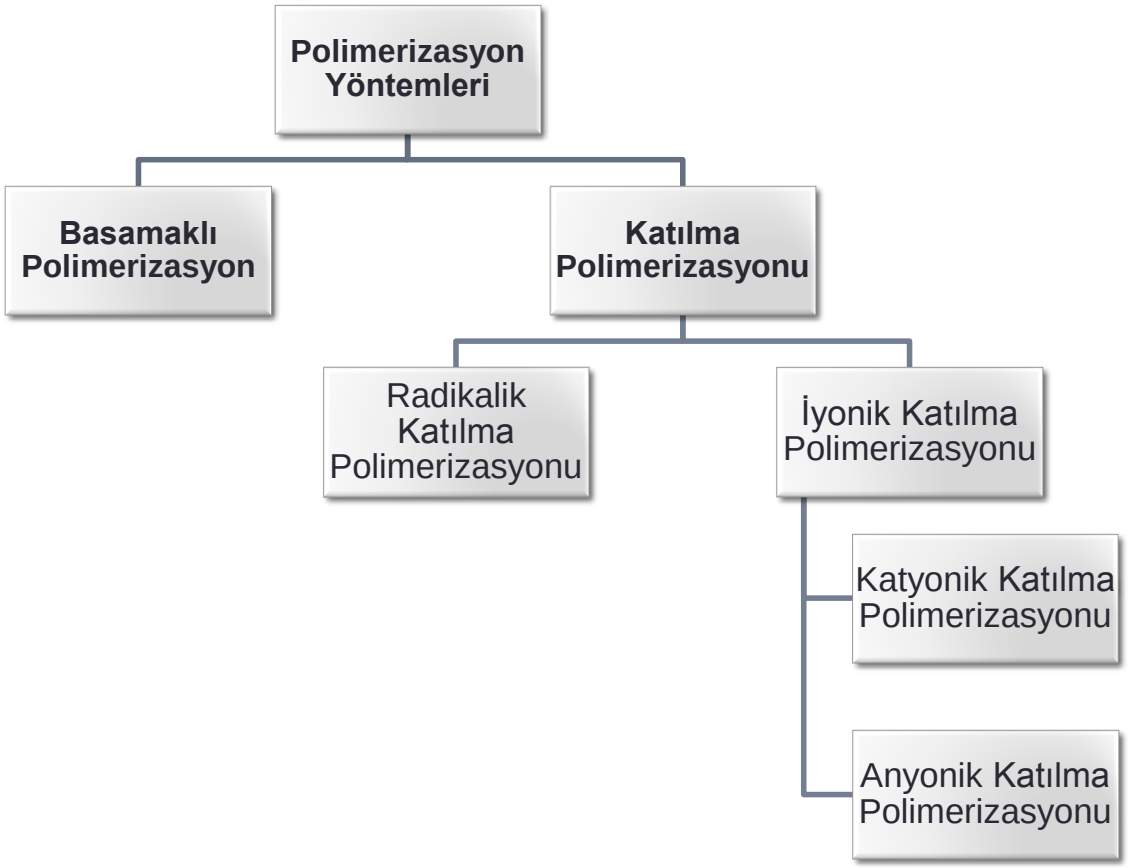
Polimer	T_c(°C)	T_e(°C)
polistiren(izotaktik)	100	240
poli(metil metakrilat)(sindiyotaktik)	126	200
poly(cis-1,4-izopren)	-67	36
poli(trans-1,4-izopren)	-68	74
poliakrilonitril	85	317
poli(hekzametilen adipat)	45	267
polietilen (yüksek yoğunluklu)	-20	141
polietilen (düşük yoğunluklu)	-107	95
poli(etilen teraftalat)	69	267

T_g ve T_m belirlenmesinde kullanılan çeşitli yöntemler:

- Dilatometrik yöntem (specific volume)
- Vicat testi
- Dinamik mekanik analiz
- Geniş-hatlı NMR
- Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) (en çok kullanılan)

POLİMERLERİN SENTEZİ

- 1929'da W. H. Carothers polimerlerin, katılma polimerlerizasyonu ve kondenzasyon polimerlerizasyonu olmak üzere iki şekilde sentezlendiğini belirtmiştir.



Basamaklı Polimerizasyon

- Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler.
- Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür.
- Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş , uzun bir zaman aralığında artar.
- Basamaklı polimerizasyon kondenzasyon , katılma polimerizasyonu ise Diels-Alder ve Friedel-Crafts tepkimeleri gibi organik tepkimelerle gerçekleşebilir. Bunlar içerisinde kondenzasyon, basamaklı polimerizasyon için en uygundur.

- Kondenzasyon tepkimeleri –OH, -NH2, -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir.
- Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler, ayrılan küçük molekül çoğu kez sudur.
- Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir.
- Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktadan ard arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur.

Monomer + monomer → dimer

Dimer + monomer → trimer

Dimer + dimer → tetramer

Trimer + monomer → tetramer

Trimer + dimer → pentamer

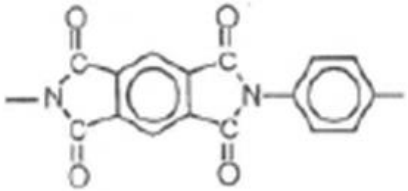
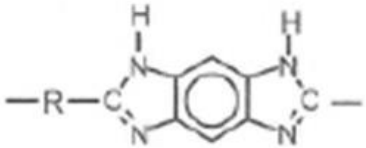
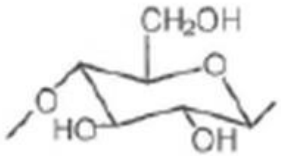
Trimer + trimer → hexamer

↓ ↓

n-mer + n-mer → (n+m)-mer

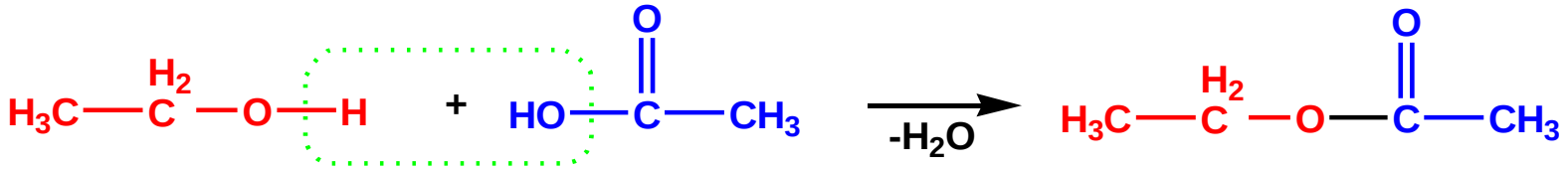
Bazı basamaklı polimerler ve yinelenen birimleri

polimer	yinelenen birim
poliester	$-O-R_1-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$
polikarbonat	$-O-R-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$
poliamit	$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R_1-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH-R_2-NH-$
poliüretan	$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-R_1-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH-R_2-NH-$
üre-formaldehit	$-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH-CH_2-O-$
fenol-formaldehit	$-CH_2-C_6H_4-CH_2-O-$
poliasetal	$-O-R_1-O-CHR_2-$
polianhidrit	$-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$

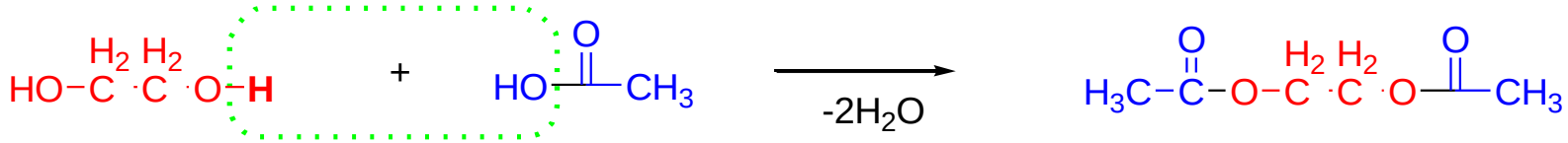
polimer	yinelenen birim
polimit	
poliarilen	
polieter	$-O-R-$
polibenzimidazol	
poisiloksan	$-SiR_1R_2-O-$
selüloz	

1) Poliesterler

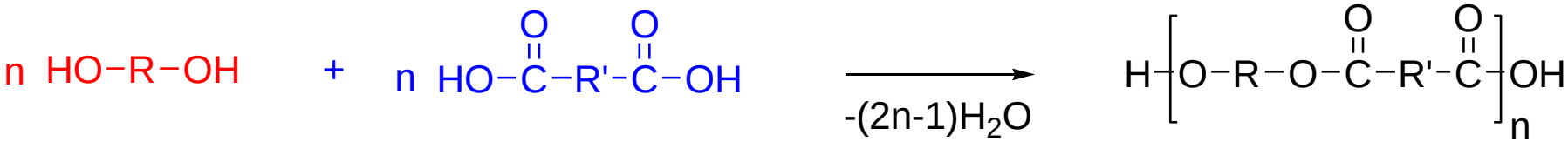
- Polyesterleri sentezlemek için çeşitli reaktan ve işlem koşulları kombinasyonları mevcuttur.
- Polyesterler, bir diasitin bir diol ile doğrudan esterleştirilmesi veya bir hidroksi karboksilik asitin kendi kendine kondenzasyonu yoluyla üretilebilirler.
- Polyesterlerin sentezlenmesi için karboksil fonksiyonel gruplar, diasitler, asit anhidritler, diasit klorürler veya dimetil esterler kullanılarak sağlanabilir.



Etanol Asetik Asit Etil Asetat



Etilen glikol Asetik Asit Etilen glikol diasetat

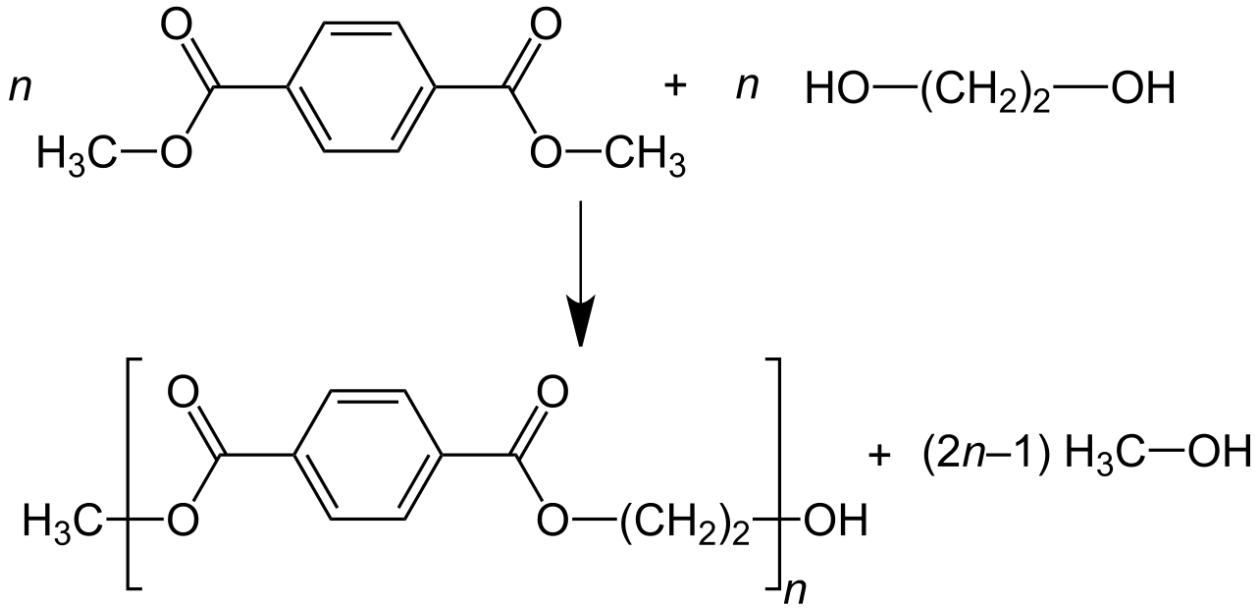


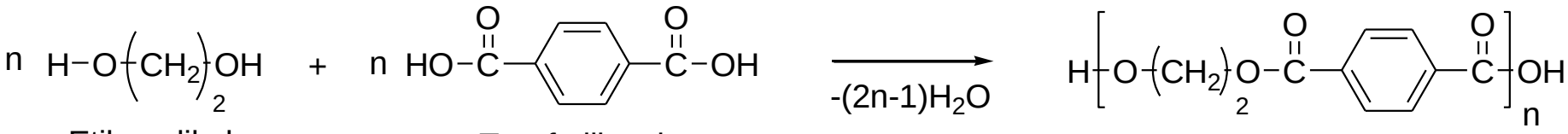
diol dikarboksilik asit poliester

Poli(etilen teraftalat) (PET)

dimethyl teraftalate

etilen glikol





Etilen glikol

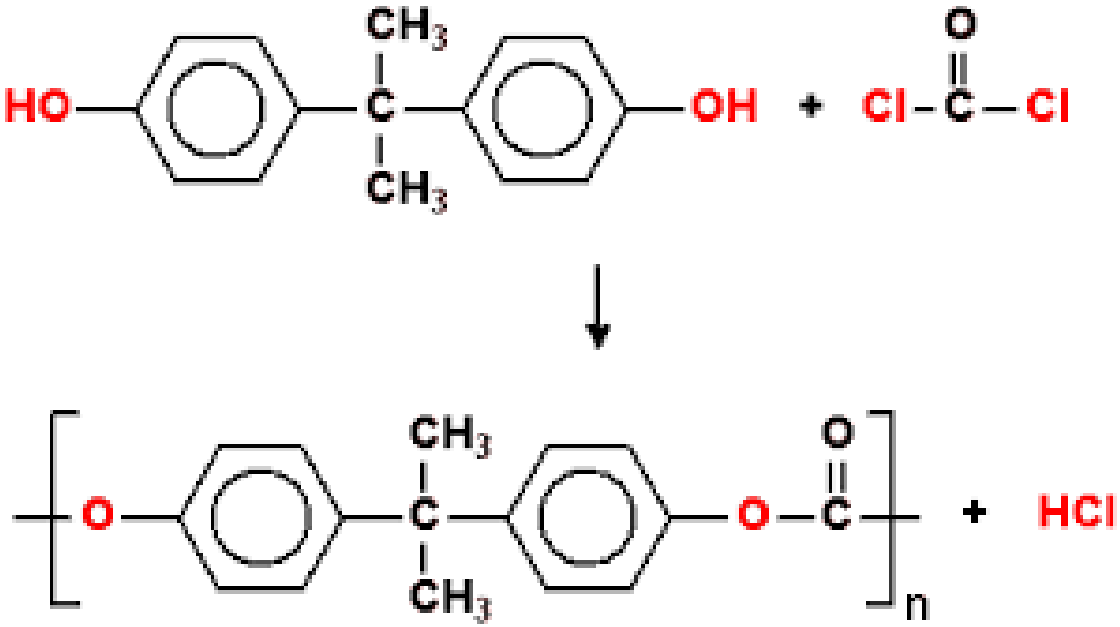
Teraftalik asit

Poli(etilen teraftalat)
(PET)
poliester

- Polietilen tereftalat (PET), termoplastikler arasında kondenzasyon metoduyla üretilen, zayıf asit ve bazlara ve çoğu çözücülere karşı dayanımı olduğu kadar, sağlamlık, sertlik, parlaklık ve yüksek darbe dayanımı gibi özellikleriyle de üstündür.
- Meşrubat, yiyecek ve içecek kapları yapımında yaygın olarak kullanılır.
- Isıl işlenmesine bağlı olarak, amorf(şeffaf) ve yarı kristal (opak ve beyaz) malzeme olarak mevcuttur.

2) Polikarbonatlar

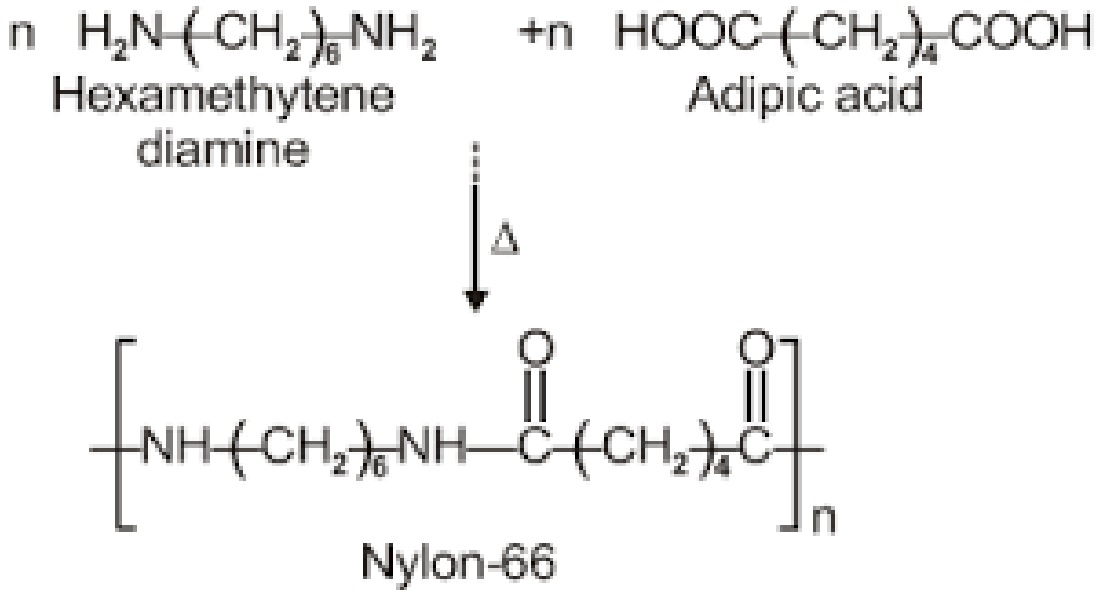
- Polikarbonatlar, karbonik asidin polyesterleridir. En önemli ticari polikarbonat 2,20-bis (4-hidroksifenil) propan (bisfenol A) bazlı olandır.



- Polikarbonat, endüstri ve laboratuvarlarda olduğu kadar ev eşyalarında da yaygın kullanılır. Bankalar ve bazı binalarda kırılmayan veya ışığı yansıtan pencereler gibi yerlerde koruma amaçlı parçaların yapımında kullanılır .
- Polikarbonatdan yapılan diğer ürünler arasında gözlük ve güneş gözlüğü camları, CD (kompakt disk), otomobil far camları sayılabilir.
- Ayrıca tek veya çift yüzeyi UV koruyucu madde kaplı polikarbonat levhalar tek cidarlı (solid) ve iki veya daha fazla cidarlı (multiwall) gözenekli levhalar halinde muhtelif renk, kalınlık, özellik ve ebatlarda imal edilerek yapı sektöründe her türlü açıklıkların kapatılmasında kullanılabilen (ışıklık, tonoz, tüp geçit, kubbe vb.) esnek bir kaplama malzemesidir. İyi ısı izolasyonu ve mukavemeti nedeniyle seralarda cam ve naylona alternatif olarak kullanılmaktadır. Yine sağlamlığı göz önünde bulundurularak, zırhlı araçların özellikle camlarında, yardımcı malzemeler olmakla birlikte, katı polikarbonat malzemeden fazlasıyla yararlanılır.

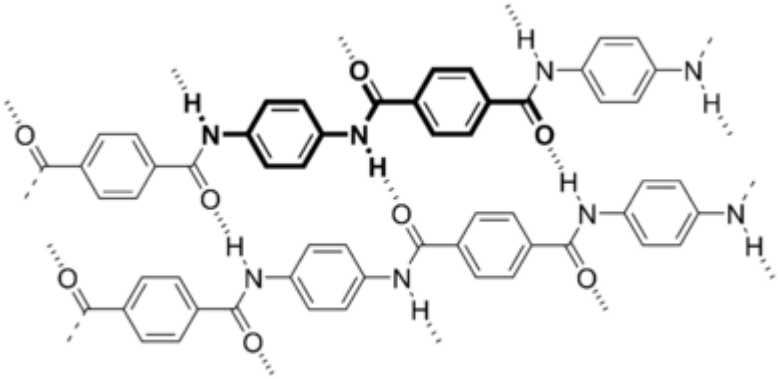
3) Poliamitler

- Birkaç farklı polimerizasyon reaksiyonunun mümkün olmasına rağmen, poliamitler genellikle bir diasitin bir diamin ile doğrudan amidasyonu veya amino asidin kendi kendine amidasyonu ile üretilir.



- Poliamitlerin doğal ve sentetik örnekleri mevcuttur.
- En yaygın, doğada bulunan örnekleri polipeptit ve proteinlerdir, örneğin ipek, yün.
- Yapay, sentetik polyamitlere örnek olarak naylon, kevlar verilebilir.
- Sentetik poliamitler tekstil, otomotiv sektörü, mutfak eşyaları ve spor giysilerinde dayanıklılıklarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

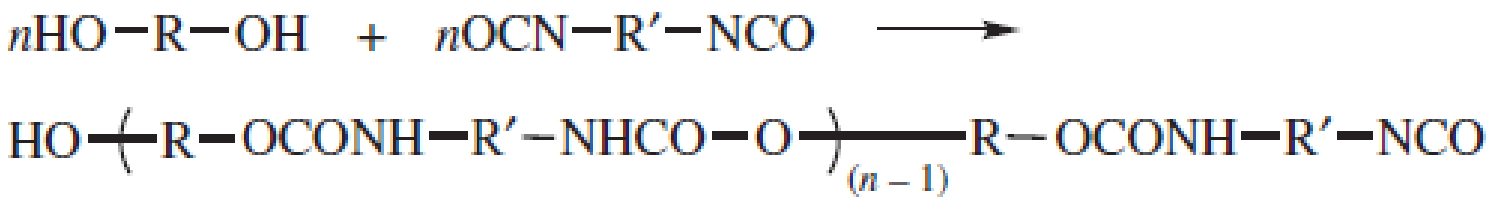
Kevlar



- Kevlar çok hafif karbon kökenli çok sağlam liflerden oluşan bir malzemedir. Çok yüksek çekme gerilimine dayanabilen liflerden oluşan ipliksi bir yapıdadır. Dokunabilir, kumaş haline getirilebilir, kesilebilir ve dikilebilir.
- Kelvar, çelik yelek, miğfer, paraşüt ipi, yol bisikleti, lastiklerde, fiber veya data kabloları için ek sağlamlık sağlayan halat veya gemileri bağlamak için kullanılan hafif halatlar, uçak kanatları, itfaiyeci üniformaları yapımında kullanılır.

4) Poliüretanlar

- Poliüretanların sentezi genellikle izosiyanatların ve alkollerin reaksiyonu ile karbamat (üretan) bağlarının oluşumı yolula gerçekleşir.

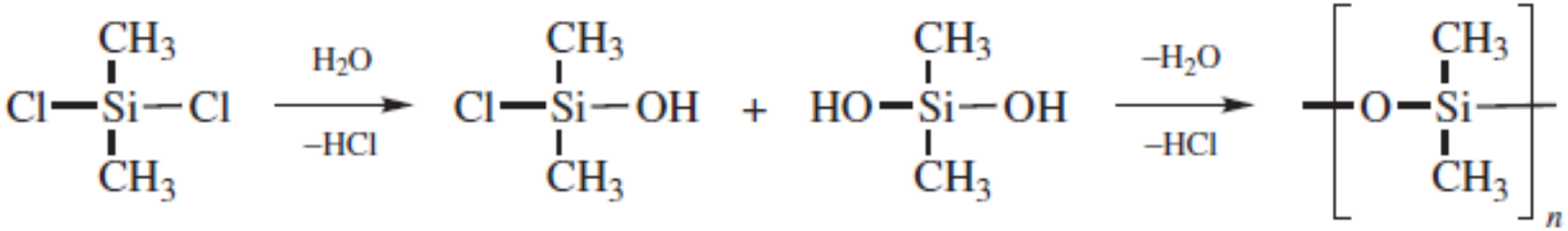


- Poliüretan Köpükler: Esnek poliüretan köpüklerin üretiminde genellikle kasıtlı olarak su eklenir. İzosiyanat grupları, karbondioksit oluşumu ile polimer zincirinde üre bağlantıları oluşturmak için su ile reaksiyona girer. Karbondioksit, nihai ürünün köpüklü yapısını oluşturmak için şişirici madde olarak işlev görür.

- Günümüzde poliüretanların esnek köpükler (süngerler), esnek ve şişmeyen yapıdaki elastomerler, yapıştırıcılar, kaplamalar, hem elastomer hem köpük yapısını içinde barındıran integral ürünler, rijit köpükler (yalıtım malzemeleri), rijit ve şişmeyen yapıdaki tahta taklidi ürünler gibi uygulamaları mevcuttur.
- Günlük hayatta giydiğimiz ayakkabının tabanı olarak, oturduğumuz koltuklarda ve yattığımız yataklarda sünger ve suni deri olarak, aynaların ve koltukların süslemelerinde tahta taklidi olarak, buzdolaplarının ve termosifonların yalıtım malzemesi olarak, arabaların konsolu ve direksiyonu olarak, fabrikaların ve soğuk odaların duvarlarını ve çatılarını kaplayan paneller olarak poliüretan oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler.

5) Polisiloksanlar

- Silikon olarak da adlandırılan polisiloksanlar, geniş bir sıcaklık aralığında (-100 ila 250°C) tutulan alışılmadık bir özellik kombinasyonuna sahiptir. Düşük Tg değeri (-127 ^{o}C) nedeniyle düşük sıcaklıklarda çok iyi esnekliğine sahiptirler.



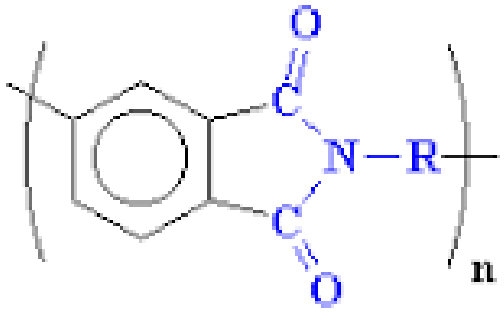
Kullanım Alanları

- İnşaat sektörü
- Seramik sanayii
- Metal işlemeciliği,
- korozyon korunması
- Boya ve vernik sanayii
- Tekstil sanayii
- Deterjanlar
- Kağıt ve ambalaj sanayii
- Yapıştırıcı üretimi
- Deri ve mobilya sanayi
- Elektronik ve elektroteknik sanayi
- Plastik ve kauçuk işlemeciliği
- Sporda kullanılan her türlü araç ve gereç yapımı
- Dış cephe kaplamacılığı
- Kozmetik ve ilaç sanayii
- Medikal malzeme üretimi
- Hava ve uzay taşımacılığı

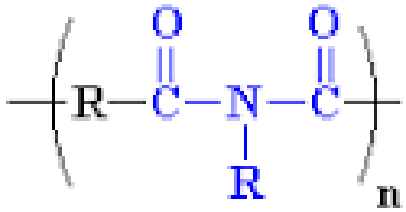
- Polisiloksanlar genel oksidatif ve termal bozunmaya karşı oldukça dirençli, kararlı bileşiklerdir. Özellikle -50°C ile +70°C sıcaklık aralığında elastik ve mekaniksel özelliklerini korurlar.
- Bunlar hem ısıya hem de soğuğa karşı dayanıklıdırlar. Si-O iskeleti bu sınıf polimerlere yani siloksanlara termal kararlılık kazandırır. Bu özellik sayesinde siloksan polimerleri ısı transfer vasıtaları ve yüksek performanslı elastomerler olarak, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılırlar.

6) Polimitler

- Poliimitler, yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahip çoğunlukla amorf malzemelerdir.
- Poliimitlerin organik çözücülere direnci oldukça iyidir.
- Poliimitler, PET'e ve naylon 6,6'ya kıyasla asidik ortamlara karşı daha iyi oksidasyon direnci ve hidrolitik stabilite gösterirler.



aromatic heterocyclic polyimide



linear polyimide

Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

- Bu polimerizasyon türünde monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincir yapısını oluşturur.
- Bu polimerizasyona örnek olarak monomerleri doymamış organik bileşikler olan polietilen, poli(metil metakrilat), polistiren, poliakrilonitril, poli(vinil klorür) ve diğer bazı önemli polimerler katılma tepkimeleri ile sentezlenmektedir.
- Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu da denilmektedir.
- Zincir polimerizasyonu; serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden gerçekleşebilir. Serbest radikaller dışardan yapılan termal, katalitik ve fotokimyasal etkilerle ya doğrudan monomer moleküllerinden ya da başlatıcı olarak kullanılan organik peroksit ve azo bileşiklerinin ayrışmasından ortaya çıkmaktadır.

- Etilen ve stiren gibi çift bağ içeren yani olefinik monomerler katılma ile polimerleşmektedir. Vinil monomerlerinin katılma ile polimerleşmesi basit olarak

$$nCH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{C}H \rightarrow \left[CH_2\text{-}\underset{\underset{R}{|}}{C}H \right]_n$$

şeklinde gösterilebilir. R grubu H olduğunda monomer etilen, polimer ise polietilen olur. Katılma polimerlerindeki bir -mer içinde monomerdeki atomların hepsi bulunmaktadır.

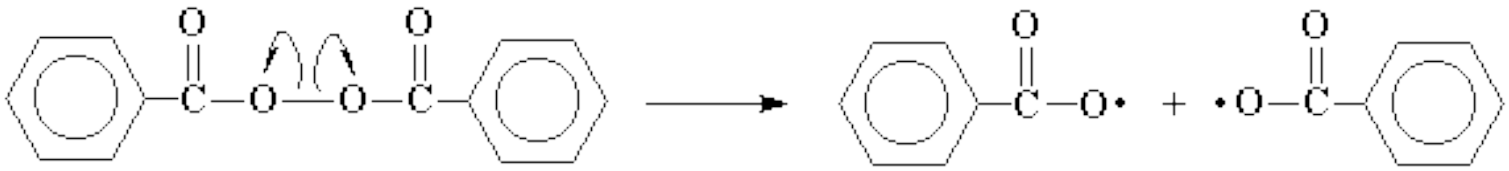
Radikal Polimerizasyonu

- Radikal mekanizmaya göre yürüyen katılma (zincir) polimerizasyonu üç basamakta gerçekleşir.

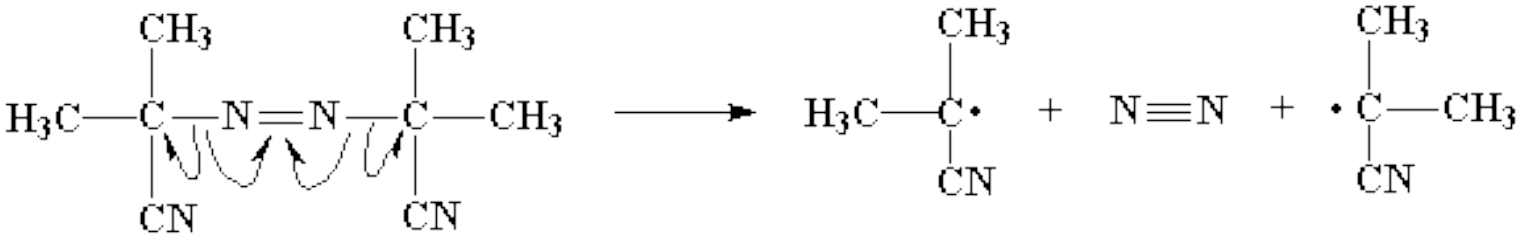
1) Başlama Basamağı

- Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür.
- Bu basamak başlangıç aktivitesinin oluşturulduğu bir basamak gibi düşünülebilir.
- Bu basamağın gerçekleştirilmesi için izlenen en yaygın yöntem sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir.

- Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler ve diazo bileşikleri veya redoks başlatıcıları kullanılır. Başlatıcılara örnek olarak benzoil peroksit verilebilir. Bu organik peroksit 60ºC-90ºC sıcaklık aralığında aşağıdaki reaksiyona göre kolaylıkla parçalanarak radikal oluşur.



benzoil peroksit



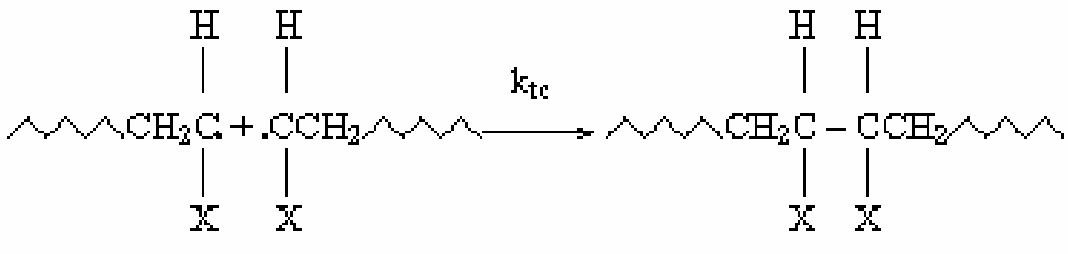
2,2'-azobisizobutyronitrile (AIBN)

2) Çoğalma (İlerleme) Basamağı

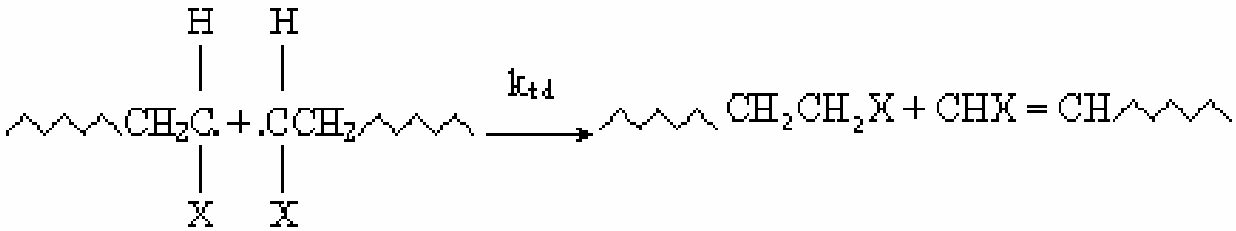
- Başlama basamağında oluşan zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.

3) Sonlanma Basamağı

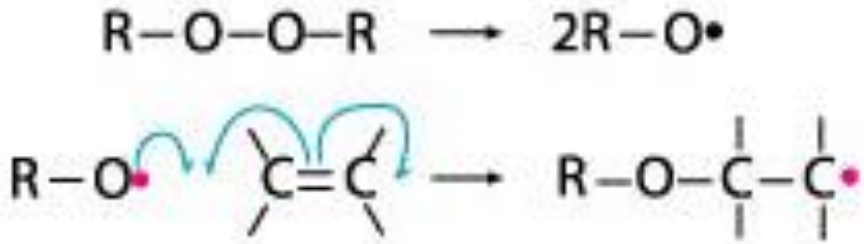
- Büyümekte olan polimer zincirlerinin çoğalması bir noktada durur. Burada aktif uçlar pasifleşerek yapıyı kararlı hale getirirler ve polimerleşme tamamlanır. Sonlanma basamağı iki türlü olabilir.
- Birleşme ile sonlanma: İki radikalin birbirine katılmasıdır.



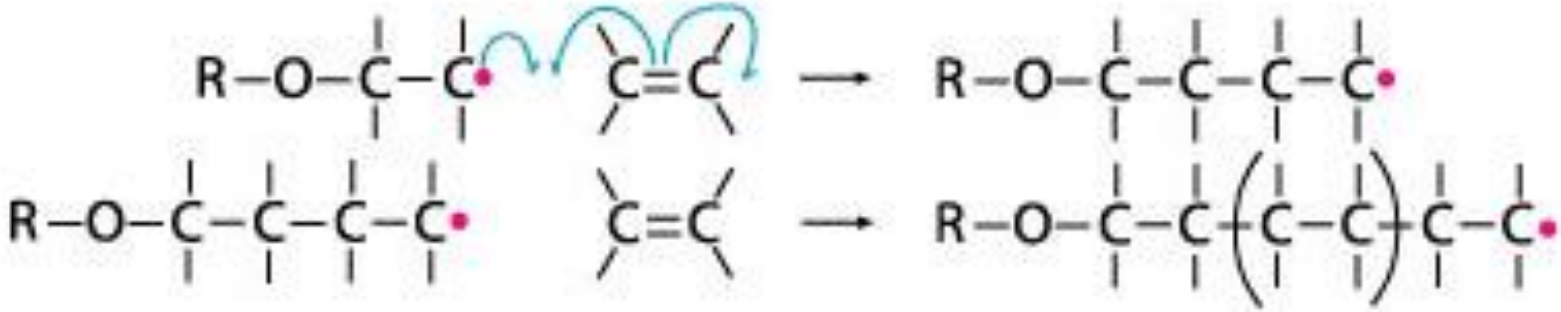
- Orantısız sonlanma: Burada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü oluşur. Bu moleküllerden birinde doymuş, ötekinde ise doymamış son gruplar vardır.



Başlama:



Çoğalma:



Sonlanma:

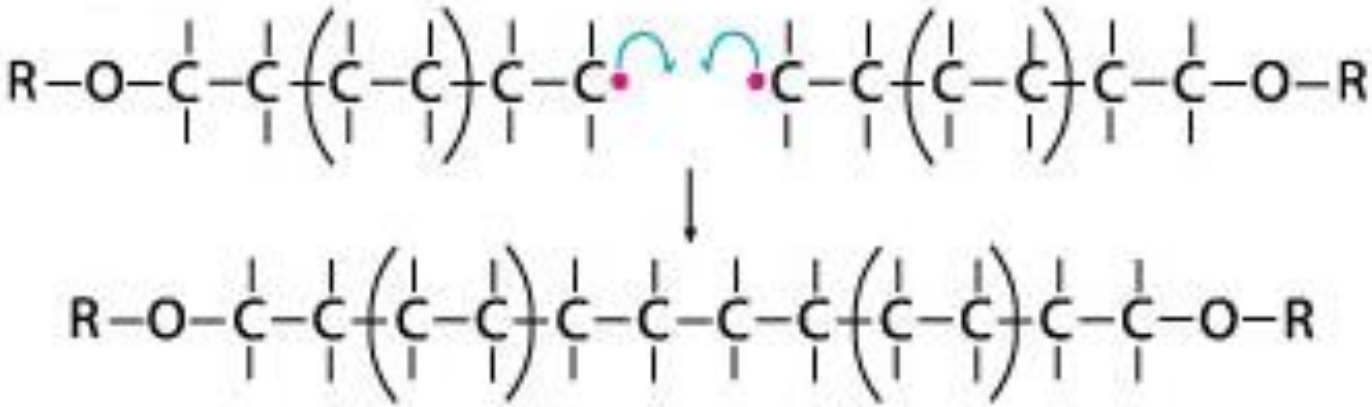
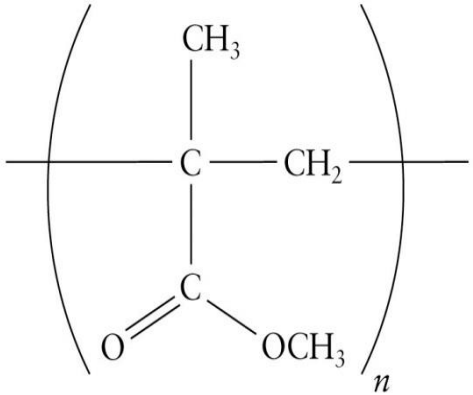


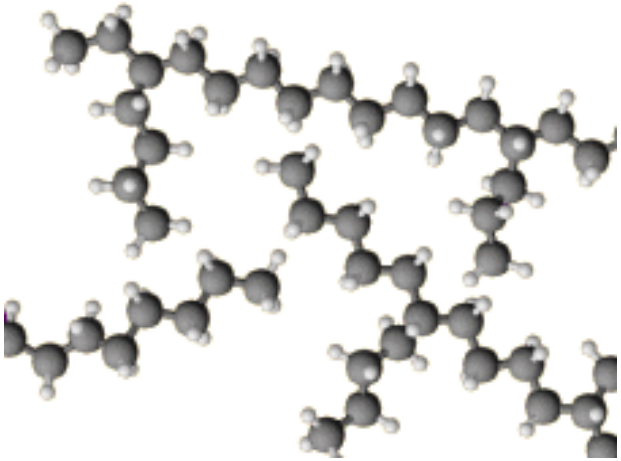
TABLE 19.2 Common Addition Polymers

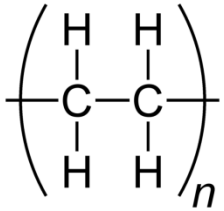
Monomer name	Formula	Polymer formula	Common name
ethene*	$CH_2{=}CH_2$	$-(CH_2-CH_2)_n-$	polyethylene
vinyl chloride	$CHCl{=}CH_2$	$-(CHCl-CH_2)_n-$	polyvinyl chloride
styrene	$CH(C_6H_5){=}CH_2$	$-(CH(C_6H_5)-CH_2)_n-$	polystyrene
acrylonitrile	$CH(CN){=}CH_2$	$-(CH(CN)-CH_2)_n-$	Orlon, Acrilan
propene*	$CH(CH_3){=}CH_2$	$-(CH(CH_3)-CH_2)_n-$	polypropylene
methyl methacrylate	$CH_3OOCC(CH_3)C{=}CH_2$		Plexiglas, Lucite
tetrafluoroethene*	$CF_2{=}CF_2$	$-(CF_2-CF_2)_n-$	Teflon, PTFE†

*The suffix *-ene* is replaced by *-ylene* in the common names of these compounds, hence the names of the corresponding polymers.
†PTFE, polytetrafluoroethylene.

Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

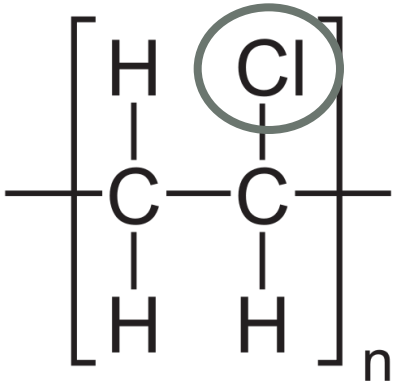
Chain Length: 1000 - 2000



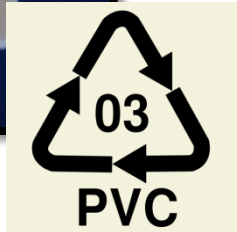


PVC – (Polivinil Klorür)

Zincir Uzunluğu: 4,000 – 5,000



More Polar → Stronger Bonding



Basamaklı polimerizasyon	Katılma polimerizasyonu
Ortamda bulunan herhangi iki molekül tepkimeye girerek polimer zincirini büyütür	Sadece aktif polimer zincirlerine polimer katılmasıyla polimer zincirleri büyür
Tepkimenin başlangıcında monomerler tükenir	Tepkimenin sonlarına doğru dahi ortamda monomer bulunabilir (Monomer derişimi yavaş yavaş azalır)
Tepkime prosesi esnasında benzer adımlar gerçekleşir	Tepkime mekanizmasının farklı basamaklarında farklı adımlar gerçekleşir (örneğin. başlama, ilerleme, sonlanma, ve zincir transferi gibi)
Polimerin ortalama molekül kütlesi yavaşça artar. Ancak tepkimenin sonlarına doğru yüksek molekül kütleli polimerler elde edilebilir.	Daha polimerizasyonun başlangıcında yüksek molekül kütleli zincir yapılarına ulaşılır ve polimerizasyon esnasında yaklaşık olarak sabit kalır.
Polimerizasyon bitse de zincir uçları hala aktiftir çünkü zincir sonlarında fonksiyonel gruplar bulunmaktadır.	Sonlanma gerçekleştiğinde artık polimer zinciri aktif değildir.
Başlatıcıya ihtiyaç duyulmaz	Başlatıcı gerekmektedir.
Polimerizasyon esnasında ortamda her büyüklükte polimer zinciri vardır	Polimerizasyon esnasında ortamda, monomer, yüksek molekül kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler vardır

Kaynaklar

- Saçak, M., Polimer Teknolojisi, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.
- Pişkin E., Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Kitapevi,1984
- Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2002.
- Baysal, B., Polimer Kimyası, ODTÜ Yayınları, 1994.