



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Akrilik asit'in düşük mol.
ağırl. polim.

Yüksek Lisans Tezi

Nuray Tatlıdıl

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

361
94

81

**AKRİLİK ASİT'İN
DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIĞINDA POLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Nuray TATLIDİL

İstanbul — 1989

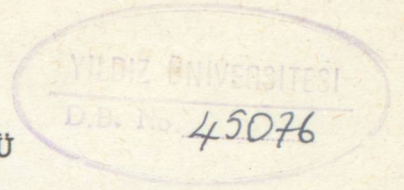
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

Kot : 94
Alındığı Yer : ... Fen Bilimleri Enst. ...
Tarih : 12/12/1990
Fatura :
Fiatı : 12.000 TL
Ayniyat No : 1/28
Kayıt No : 47417
UDC : 54 378.242
Ek :

T

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



AKRİLİK ASİT'İN
DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIĞINDA POLİMERİZASYONU

94

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Nuray TATLIDİL

İstanbul — 1989

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezi çalışmalarını için gerekli izni veren Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, çalışmalarım sırasında değerli yardımlarını esin-gemeyen tez yöneticim Doç. Dr. Abdülkadir KUYULU'ya teşekkür ederim.

Tüm öğrenim yaşamımda olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında da her tür yardım ve desteği sağlayan aileme de teşekkür ederim.

Ö Z E T

Bu çalışmada akrilik asit sulu çözeltilerde farklı pH larda polimerize edilmiştir. Parametre olarak pH kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenmiştir.

İlâveten, ürünün katı madde içeriğinin tayini ile polimerizasyon hızı izlenmiştir.

pH daki artış ile polimerizasyon hızının arttığı ancak 5,02-7,4 pH aralığında molekül ağırlığının azaldığı görülmüştür. pH = 1,98 de en yüksek molekül ağırlığındaki ürün elde edilmiştir. pH nın 7,4 olduğu halde ise molekül ağırlığı, en düşük değerini almıştır.

S U M M A R Y

In this work, acrylic acid was polymerized in aqueous solutions at different pH. Viscosity average molecular weight was determined using pH as the parameter.

In addition, rate of polymerization was followed by determining the solid content of the product.

It was seen that increase in pH increased the rate of polymerization but molecular weight decreased in the region of pH=5.02-7.4. The highest molecular weight was obtained at pH=1.98. At pH=7.4 molecular weight was found to be at its lowest value.

	<u>SAYFA</u>
2.4.1.4. Kriyoskopi	15
2.4.1.5. Ebüliyometri	16
2.4.1.6. Osmatik Basınç	16
2.4.2. Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemleri	17
2.4.2.1. Işık Saçılması Yöntemi.	17
2.4.2.2. Ultrasantrifüj Yöntemi	17
2.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemi.	18
2.5. Polimerizasyon Teknikleri	19
2.5.1. Kütle Polimerizasyonu	19
2.5.2. Çözelti Polimerizasyonu	20
2.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	20
2.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	21
3. POLİAKRİLİK ASİT	22
3.1. Polimerizasyon	22
3.1.1. Sulu Ortamda Polimerizasyon	22
3.1.2. Susuz Ortamda Polimerizasyon.	23
3.1.3. Polimerizasyon Hızının pH'a Bağımlılığı	23
3.2. Polimerin Özellikleri	24
3.2.1. Çözünürlük	24
3.2.2. Viskozite	25
3.2.3. Çökelme Sıcaklığı	27
3.2.4. Termal (Isısal) Özellikler.	28
3.3. Kullanıldığı Yerler.	29
4. DENEYSEL KISIM	30
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
4.2. Kullanılan Cihazlar	30
4.3. Akrilik Asitin Saflaştırılması.	32
4.4. Polimerizasyon İşlemi	32
4.5. Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Tayini . .	32

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	34
5.1. Çeşitli pH Değerlerinde % Katı Madde Tayini ve Polimerizasyonun % de Tamamlanması	34
5.2. Viskozite Ölçüm Değerleri ve Molekül Ağırlığı	36
5.3. Viskozite Ölçümlerinde, Çözücü Olarak Su Kullanıldığında İndirgenmiş Viskozitedeki Değişim	63
5.4. Sonuçların Değerlendirilmesi	64
KAYNAKLAR	67

ÇİZELGE LİSTESİ

58

SAYFA

Çizelge 3.2.1.1.	25°C de Poliakrilik Asitin Çözülebilir- liği	24
Çizelge 4.1.1.	Akrilik Asitin Özellikleri	30
Çizelge 5.1.1.	% Katı Madde	34
Çizelge 5.1.2.	Polimerizasyonun % Tamamlanması	35
Çizelge 5.2.7.2.	pH Değişimi ile Molekül Ağırlığındaki Değişim	60

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA</u>
Şekil 3.2.2.1. Polimetakrilik Asit Örnekleri İçin Nötürleşme İndirgenmiş Viskozitedeki Değişim .	26
Şekil 3.2.3.1. 1.5 N Sodyum Bromürde Çözölmüş Poli (Sodyum Akrilat) ın Kritik Çözölme Sıcaklığı	28
Şekil 5.1.1. Çeşitli pH Değerlerinde % Katı Madde-Zaman Eğrisi	35
Şekil 5.2.1.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=1.98)	36
Şekil 5.2.1.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=1.98)	37
Şekil 5.2.1.3. 180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=1.98)	38
Şekil 5.2.1.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=1.98)	39
Şekil 5.2.2.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.51)	40
Şekil 5.2.2.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.51)	41
Şekil 5.2.2.3. 180. (dak) de Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.51)	42
Şekil 5.2.2.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İrdirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.51)	43
Şekil 5.2.3.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.88)	44
Şekil 5.2.3.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.88)	45
Şekil 5.2.3.3. 180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.88)	46
Şekil 5.2.3.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.88)	47
Şekil 5.2.4.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=4.2)	48

Şekil 5.2.4.2.	120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=4.2)	49
Şekil 5.2.4.3.	180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=4.2)	50
Şekil 5.2.4.4.	240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=4.2)	51
Şekil 5.2.5.1.	60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=5.02)	52
Şekil 5.2.5.2.	120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=5.02)	53
Şekil 5.2.5.3.	180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=5.02)	54
Şekil 5.2.5.4.	240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=5.02)	55
Şekil 5.2.6.1.	60. (6ak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=7.4)	56
Şekil 5.2.6.2.	120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=7.4)	57
Şekil 5.2.6.3.	180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=7.4)	58
Şekil 5.2.6.4.	240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=7.4)	59
Şekil 5.2.7.1.	Zaman Değişimi İle Molekül Ağırlığındaki Değişim	61
Şekil 5.2.7.2.	pH Değişimi İle Molekül Ağırlığındaki Değişim	62
Şekil 5.3.1.	Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (Çözücü Su)	63

1. GİRİŞ

Sunulan çalışmada akrilik asitin çeşitli pH değerlerinde çözelti polimerizasyonu sonucu oluşan poliakrilik asitin molekül ağırlığı çeşitli pH değerlerinde incelenmiştir. Amaç düşük molekül ağırlıklı polimeri elde etmektir. Molekül ağırlığı, polimer sulu çözeltisinin viskozitesinin ölçülmesiyle Mark-Houwink-Sakura denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. Aynı zamanda polimerizasyon süresince katı madde yüzdeleri tayin edilmiştir.

Düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asitin eldesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Muenster, Alfred, Rohman, Micheol (Ger.) grubu, akrilik asitin polimerizasyonunu 120-200°C de basınç altında Me_2CHOH içinde gerçekleştirmiştir. Elde edilen polimer inorganik pigmentlerin dağılması ve kağıt yaprakların renklendirilmesinde kullanılmaktadır (1).

Gagne, Pierre (Rhone-Poulenc Industries S.A.) grubu, düşük molekül ağırlıklı (20.000 ve altı) poliakrilik asit yada tuzlarının kararlı çözeltilerini, asetik asitin bulunduğu sulu ortamdaki akrilik asitin katalitik polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Elde edilen polyakrilik asit çözeltileri, kağıt ve tekslilerin dayanıklılığının arttırılmasında ve derinin tabaklanmasında kullanılmaktadır (2).

Beres, Janusz, Bagdalska, Halina (Inst. Cierkiej Synt. Org. "Blachownia Sloska" Kedzierzyne, Pol.) grubu, polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ çözeltisine akrilik asitin eklenmesiyle molekül ağırlığı 20 000 altında polyakrilik asit elde etmişler ve viskozite arttırıcı olarak kullanmışlardır (3).

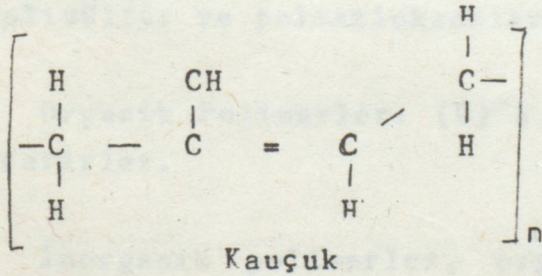
2. GENEL BİLGİ

2.1. POLİMERLER

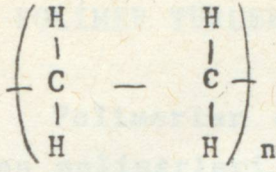
Yaşamın temel maddelerinden bir tanesi hiç kuşkusuz polimerlerdir. Metaller ve inorganik bileşikler dışında dünyamızda hemen herşey polimeriktir. Çok sayıda monomerin birbirine kimyasal bağlarla bağlanması neticesinde polimer molekülü oluşur. Polimer molekülünde yer alan monomer sayısının en az iki en çok sonsuz olabileceği açıktır. Genelde bu sayı 10^2-10^5 arasındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere "oligomer"; bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimere ise "makromolekül" denilmektedir.

Polimerleri, genel olarak doğal ve yapay diye iki kısma ayırmak mümkündür.

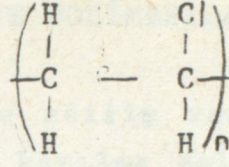
a) Doğal Polimerler: Selüloz, proteinler, nişasta, doğal kauçuk v.b.



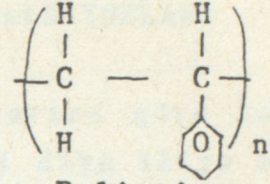
b) Yapay Polimerler: Polietilen, poliviniklorür, polistiren v.b. sayılabilir.



Polietilen



Polivinil klorür



Polistiren

Yapay ve doğal polimerler arasındaki tek fark, doğada bulunma veya bulunmama değildir. Bunun dışında, başlıca iki önemli fark dikkati çekmektedir. Öncelikle, doğanın oluşturduğu mükemmellikte polimer molekülleri, yapay olarak elde edilemezler. Doğanın oluşturduğu polimerlerde polimer molekülleri hep aynı büyüklüktedir. Moleküller saftır ve hiçbir yabancı atom ve grup içermezler. Oysa yapay polimerlerde, hemen her boy ve ebatta moleküller karışık olarak ele geçer. Moleküllerde yabancı atom ve gruplar genellikle bulunur, dallanmalar olur. Doğal polimerlerin özelliklerine, yapay polimerlerde, ancak çok özel ve genellikle ekonomik olmayan bazı yöntemlerle yaklaşılabilmektedir. Hemen hemen aynı büyüklükteki polimer moleküllerinin yer aldığı sistemler yapay olarak elde edilebilmektedir.

Polimerleri yapılarına göre de organik ve inorganik polimerler olarak ayırabiliriz.

İnorganik Polimerler: Molekül esas zincirinde (C) içermeyen ve (C)'a dayalı olmayan polimerlerdir. Grafit, elmas polisülfür ve polisiloksanlar bu grupta sayılabilir.

Organik Polimerler: (C)'a dayalıdır ve esas zincirde (C) içerirler.

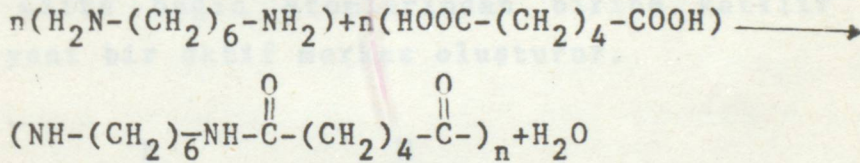
İnorganik polimerler, organiklere kıyasla, genelde daha dayanıklı ve serttirler. Sıcaklığa karşı dayanıklılığı ön plandadır (11).

2.2. POLİMER TÜRLERİ VE POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

Polimerler elde edilmiş reaksiyonlarına göre kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri diye ikiye ayrılmıştır. Bu fikri ilk kez Carothers (1929) ortaya atmıştır.

2.2.1. Kondensasyon Polimerizasyonu

Kondensasyon polimerleri kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denilmektedir. Reaksiyonlar iki veya daha fazla fonksiyonlu gruplar içeren moleküllerin kondensasyonla bağlanmaları sonucu oluşur. Reaksiyon sonunda çok kez su molekülü gibi küçük molekülün ayrıldığı görülür. Örnek olarak adipik asit ve hegzometilen diamın den Nylon 66 eldesi verilebilir.



Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir (11).

Kondensasyon polimerizasyonunun özellikleri aşağıda maddeler halinde özetlenebilir.

a) Polimer Molekülleri, moleküller arası reaksiyonun adım adım ilerlemesi sonucu gerçekleşir.

b) Monomer molekülleri birbiriyle veya herhangi bir büyüklükteki polimer molekülü ile reaksiyona girebilir. Polimer molekülleri tüm reaksiyon boyunca büyürler.

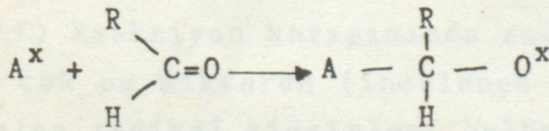
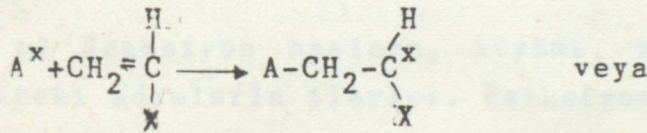
c) Monomer daha reaksiyonun başlangıcında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda %1 den az monomer kalır.

d) Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir.

e) Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur (6,11).

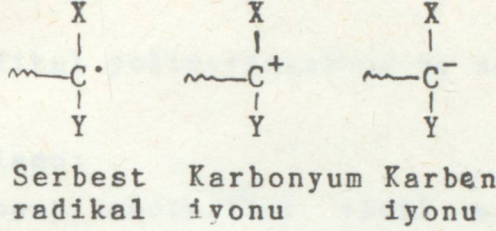
2.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda da kullanılacak monomerlerin en az iki fonksiyonlu grup içermesi gerekir. İki fonksiyonluluk, çift bağların açılması veya halkalı yapının açılması ile sağlanabilir. Zincir polimerleşmesinde yer alan en önemli fonksiyonlu gruplar karbon-karbon çift bağı, aldehit ve ketonlardaki karbon-oksijen çift bağıdır. Bu fonksiyonlu grupları içeren monomerlerin polimerleştirilmesinde, aktif merkez çifte bağı atomlarından birine katılır ve diğer atomda yeni bir aktif merkez oluşturur.



Burada x, aktif merkezi belirtmektedir. Aktif merkez, bir serbest radikal, katyon veya anyon olabilir. Serbest radikaller, genel olarak katalizör yada başlatıcı denilen bazı maddelerin parçalanması sonucu oluşurlar. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Kısa süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En

sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur (6,11).



Katılma polimerizasyonun özellikleri aşağıdaki maddelerle özetlenebilir.

a) Monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda zincire tek tek katılırlar.

b) Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır.

c) Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez.

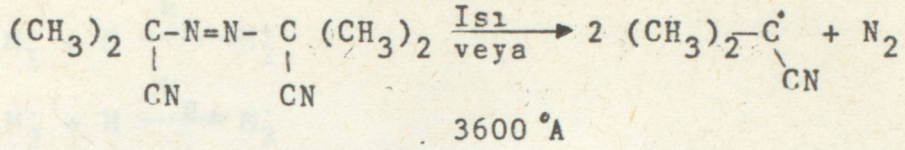
d) Reaksiyon çoğunlukla enerji, yüksek aktiviteli bir bileşik veya katalizör gibi dış etkilerle başlatılır.

e) Reaksiyon başlama, büyüme, sonlanma gibi farklı nitelikteki adımlarla ilerler. Reaksiyonların hızları birbirinden farklıdır.

f) Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin 10^{-8} kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

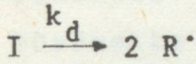
Birçok organik reaksiyonlar "serbest" radikal denilen ve çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ara maddeler üzerinden yürürler. Serbest radikaller, ışınlandırma ve ısı etkisiyle oluşturulabilirler. Örnek olarak 2.2'-azobisisobutironitril'in ayrışması verilebilir.



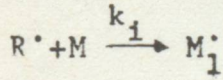
Serbest radikal polimerizasyonu üç adımda ilerler.

Başlama:

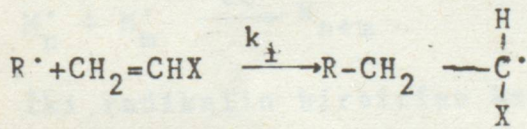
Serbest radikaller vinil monomerlerinin bulunduğu bir ortamda üretilirse, radikal çifte bağla. reaksiyona girer ve yeni bir radikal oluşur. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden meydana gelen radikal R[•] ile gösterilirse,



reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalın meydana geldiğini belirtir. Burada k_d ayrışma hız sabitidir. Başlama reaksiyonu, R[•] radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile,

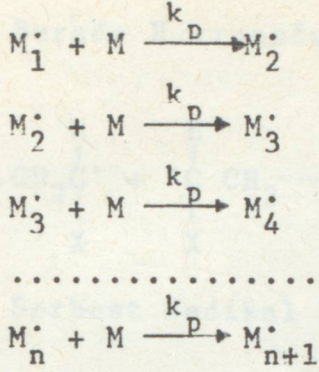


zincir başlatıcı M₁[•] radikalinin oluşmasını sağlar. M monomer molekülünü, k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir.



Çoğalma:

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



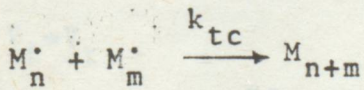
denklemleri ile gösterilebilir. k_p , çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir.

Sonlanma:

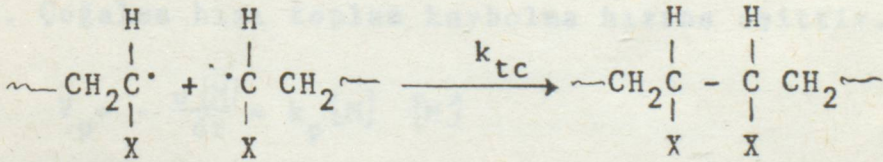
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbiriyle reaksiyon vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirme yönünde büyük eğilim vardır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirini yok etmesi biçiminde belirir (6).

Sonlanma iki türlü olabilir:

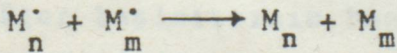
a) Kombinasyon ile sonlanma



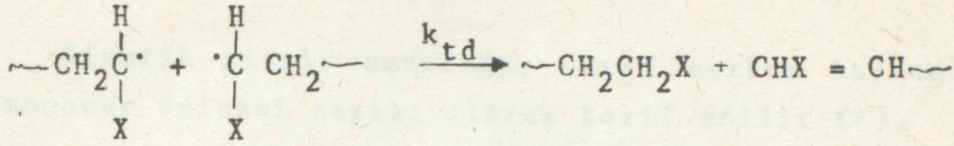
İki radikalın birbirine katılmasıdır.



b) Disproporsiyonlanma ile sonlanma



Burada H transferi ile iki polimler molekülü oluşur.



Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği

Başlama, çoğalma ve sonlanma adımları matematik bağıntılarla belirlenir.

Başlama hızı,

$$v_i = \left(\frac{d[M^*]}{dt}\right)_i = 2fk_d [I]$$

f: Oluşan radikallerden zincir başlatabilenlerin yüzdesidir.

Sonlanma hızı,

$$v_t = - \left(\frac{d[M^*]}{dt}\right)_i = 2k_t [M^*]^2$$

şeklindedir.

Birçok halde serbest radikallerin konsantrasyonu $[M^*]$ reaksiyonun hemen başında sabit hale gelir. Bu durumda,

$$v_i = v_t$$

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

olur. Çoğalma hızı toplam kaybolma hızına eşittir.

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M^*]$$

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

Eğer başlatıcının bozunma hız sabiti ve başlatıcı verimliliği bilinirse hız sabitleri oranı toplam polimerizasyon hızı bağıntılarından bulunabilir (5).

2.2.2.2. Kinetik Zincir Uzunluğu ve Polimerizasyon Derecesi (\overline{DP}_n) ile İlişkisi

Kinetik zincir uzunluğu, aktif merkez başına harcanan monomer ünitesi sayısı olarak tarif edilir (v).

$$v = \frac{\text{büyüme hızı}}{\text{başlama hızı}} = \frac{\text{büyüme hızı}}{\text{bitirme hızı}}$$

Kararlı halde $V_i = V_t$ dir. Bu durumda

$$v = \frac{V_p}{V_i} = \frac{V_p}{V_t}$$

$$v = \frac{V_p}{V_t} = \frac{k_p [M] [M^*]}{2 k_t [M^*]^2} \frac{k_p [M]}{2 k_t [M^*]}$$

$$V_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M^*]$$

$$[M^*] = \frac{V_p}{k_p [M]}$$

$$v = \frac{k_p [M] k_p [M]}{2 k_t \frac{V_p}{k_p [M]}} = \frac{k_p^2 [M]^2}{2 k_t \frac{V_p}{k_p [M]}}$$

Eğer bir başlatıcı kullanılmış ise,

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

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

Kinetik zincir uzunluklarından ortalama polimerizasyon derecesine geçilebilir. Yalnız bitirme reaksiyonunu bilmek gerekir. Bitirme çiftleşme ile oluyorsa, yani iki tane kinetik zincirden bir tek polimer molekülü meydana gelecektir (5).

$$\overline{DP}_n = 2v \text{ olur.}$$

Şayet bitirme disproporsiyonlaşma ile olursa iki adet kinetik zincirden iki adet polimer molekülü meydana gelecektir.

$$\overline{DP}_n = v \text{ olur.}$$

2.2.2.3. Anyonik Polimerizasyon

Genellikle anyonik polimerizasyonda sonlanma reaksiyonu bulunmaz. Çoğalma, monomerin bütünü tükeninceye kadar sürer. Çözeltiden bir proton yada bir başka pozitif iyon transferi söz konusu olmadığı için, monomer katmakta olan anyonik merkezler değişmeye uğramaz (9).

2.2.2.4. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda, başlama, büyüme ve sonlanma reaksiyonları mevcuttur. Başlatıcılar genellikle asidikdir. Bu bileşiklerin tümü kuvvetli elektron alıcıdır ve monomer, elektron verici olduğu zaman, özellikle etkili olurlar. Polimerizasyon, düşük sıcaklıklarda hızla ilerler(9).

2.3. MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI ÇEŞİTLERİ

Adım yada zincir polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik ürünün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki kovalent yapıli moleküllelerden oluştuğu bilinmektedir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllelerin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur.

Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir (6).

2.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (\bar{M}_n)

Donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. \bar{M}_n , bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam w ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur. Bu tanımlamaya göre, molekül ağırlığı sayı ortalaması

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{N_x}$$

bağıntısı ile verilir. Burada, toplama x=1'den x= ∞ 'a kadar bütün moleküller katılır. N_x ise ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısını gösterir. x-mer'lerin mol kesrini (veya sayı kesrini) χ_x ile gösterirsek, molekül ağırlığı sayı ortalaması için,

$$\bar{M}_n = \sum \chi_x M_x$$

yazılabilir.

2.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (\bar{M}_w)

Işığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x$$

bağıntıları ile verilir. Burada c_x ve w_x sırası ile M_x ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu ve ağırlık kesrini, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonunu (birim hacimde gram olarak) gösterir. Ayrıca, aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.

$$w_x = \frac{c_x}{c}$$

$$c_x = N_x M_x$$

$$c = \sum c_x = \sum N_x M_x$$

2.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (\bar{M}_v)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\bar{M}_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

Burada a, bir sabiti gösterir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması, a=1 için eşittir. Genellikle, a=0.5-0.9 arasında değerler aldığından, $\bar{M}_v < \bar{M}_w$ olur.

2.4. MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİN YÖNTEMLERİ

- Sayı Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemi
- Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemi
- Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemi

2.4.1. Sayı Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemleri

2.4.1.1. Son Grup Analiz Yöntemi

Teknik, polimer analiz için sayılabilir bir son gruba sahipse kullanılabilir. Örneğin hidroksi asit esterinde standart NaOH ile basit bir titrasyon serbest karboksil gruplarının toplam sayısını verir. Bu yöntem ile sayı ortalama molekül ağırlığının hesaplanması için bileşiğin yapısının ve dolayısıyla molekül başına içerdiği reaktif grup sayısı r'in bilinmesi gerekmektedir. q reaktanın gram olarak ekivalent ağırlığını, g' de tayinde kullanılan reaktanın gram miktarını gösterir ise $\bar{M}_n, (8)$.

$$\bar{M}_n = \frac{r \cdot q \cdot w}{g}$$

2.4.1.2. Buhar Basıncı Yöntemi

Bir çözücünün bir çözelti üzerindeki kısmi buhar basıncı (P_1), saf çözücününkinden (P_1^0) daha düşüktür. Bu kantitatif eşitlik ideal hal için Rault Kanunu olarak bilinir.

$$P_1 = P_1^0 X_1$$

X_1 , çözücünün mol fraksiyonudur. Termodinamik yöntemlerde, her teknik saf çözücü ve çözeltideki çözücü arasında kurulan bir dengeyi ister (8).

2.4.1.3. Termoelektrik Yöntem

Bu yöntemde az miktarda çözücü ve aynı çözücü içerisindeki molekül ağırlığı bilinmiyen polimerin seyreltik çözeltisi çözücü buharı ile duyurulmuş termostatlı bir bölüme yerleştirilmektedir.

Çözücü daha yüksek buhar basıncına sahip olduğundan, çözelti içinde yoğunlaşır ve yoğunlaşma ısısı çözelti sıcaklığını arttırır. Sıcaklık artışı çözelti içerisinde çözünen madde mol sayısı ile orantılıdır. Bundan faydalanarak sayı ortalama molekül ağırlığı hesaplanır (8).

2.4.1.4. Kriyoskopi

Bir çözeltinin donma noktasının düşmesinin büyüklüğü çözelti moleküllerinin kimyasal yapısına değil çözeltideki moleküllerin sayısına bağlıdır. Kriyoskopide donma noktası düşmesinin ölçülmesi ile molekül ağırlığı hesaplanır. Bunun için,

ΔT_f donma noktası alçalması, ρ çözücünün yoğunluğu, ΔH_f çözücünün gram başına gizli erime ısısı, c g/cm³ olarak çözünen konsantrasyonu olarak alınırsa eşitlik,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{c} = - \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \cdot \frac{1}{M_n} \quad \text{olur} \quad (8)$$

2.4.1.5. Ebüliyometri

Kaynama noktası yükselmesine dayanan bu yöntemle, polimer çözeltisinin kaynama noktası ebüliyometre içinde saf çözümününki ile doğrudan kıyaslanır.

ΔT_b kaynama noktası yükselmesi, ρ çözücünün yoğunluğu, ΔH_v çözücünün gram başına gizli buharlaşma ısısı, c g/cm^3 olarak çözünen konsantrasyonu olarak alınırsa eşitlik,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \cdot \frac{1}{M_n} \text{ olur (8).}$$

2.4.1.6. Osmotik Basınç

Osmotik basınç kullanışlı bir ölçüm metodudur. Polimer çözeltisi ve saf çözücü salofan gibi yarı geçirgen bir zarın karşıt taraflarına konulur. Zar, çözücüye geçirecek polimeri geçirmeyecek şekilde seçilir. Bazı düşük molekül ağırlıklarının dışında polimerin difüzyon hızı ihmal edilebilir. Osmotik basınç Π , farklı konsantrasyonlarda ölçülür ve eşitlik

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n}$$

olarak verilir. Burada $\Pi(\text{g/cm}^2)$ olarak osmotik basınçtır ve $h \cdot \rho$ 'ye eşittir. h dengedeki likit seviyeleri arasındaki fark (cm), ρ çözücü yoğunluğu (g/cm^3), c konsantrasyon (g/cm^3), T mutlak sıcaklık (K), R gaz sabiti 8.48×10^4 (g.cm/mol K) dir (8).

2.4.2. Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemleri

2.4.2.1. Işık Saçılması Yöntemi

Eğer polimer molekülleri bir çözücüde çözülürse polimer tarafından saçılan ışık, çözücü tarafından saçılan ışıktan bir hayli fazladır ve molekül ağırlığının kesin bir ölçümüdür. Ağırlık ortalama molekül ağırlığı \bar{M}_w , konsantrasyon ve toplam saçınımdan elde edilir.

$$\bar{M}_w = \frac{K}{H'C} = \frac{\sum H'C_i M_i}{H'C} = \frac{\sum C_i M_i}{C} = \sum w_i M_i$$

C_i/C ; i komponentinin ağırlık fonksiyonu, \bar{M}_w ağırlık ortalama molekül ağırlığı, H' incelenen özel sistem için polimer konsantrasyonu ile kırma indisindeki değişimleri ve geometrik faktörleri içeren toplu bir sabit, K ışık şiddeti faktörüdür (8).

2.4.2.2. Ultrasantrifüj Yöntemi (Aşırı Hız)

Makroskobik partiküller yer çekimi altında bir likit içinde çökmeye bırakılırsa onların büyüklük ve ağırlığını tayin etmek mümkündür. 1925'de Svedberg, yüksek dönme hızlarında üretilen büyük kuvvet alanlarına polimer çözeltilerini maruz bırakmakla bunu başardı. Klasik Svedberg hız teknesinde sedimentasyon sabiti S ve difüzyon sabiti D , sonsuz seyreltik çözelti için bulunmuştur.

S 'nin k ortalaması D 'nin j ortalaması bulunduğunda molekül ağırlığının k_j ortalaması

$$\bar{M}_{kj} = \frac{RTS_k}{(1-V_p)D_j}$$

olarak bulunur. T çalışmanın yapıldığı mutlak sıcaklık, V çözeltinin spesifik hacmi, ρ çözücü yoğunluğu ve R gaz sabitidir. Teknik, sentetik ve biyolojik makromoleküllere uygulanır (8).

2.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemi

Bir sıvının viskozitesi, onun akışa karşı olan direncini gösterir. Polimer biliminde kısmen ilgilenilen nokta, bir çözeltinin veya çözücünün mutlak viskozitesi olmayıp, çözülen polimer miktarı ile viskozitenin artışıdır. Bundan dolayı polimer çözeltilerinin viskometresinde kullanışlı olan ifade, relatif viskozitedir. Relatif viskozite çözelti viskozitesinin (η_s) çözücü viskozitesine (η_o) bölümü şeklinde tarif edilebilir.

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_o}$$

Polimerin çözünmesiyle meydana gelen viskozite artışının bir diğer ölçümü spesifik viskozite ile yapılabilir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

Viskozitede kullanışlı olan iki ek büyüklük ise η_{sp}/c ile gösterilen indirgenmiş viskozite (η_{red}) ve $\ln \eta_r/c$ ile tanımlanan doğal viskozitedir. Bir polimer çözeltisinin relatif viskozitesi konsantrasyona bağımlı olduğundan, en kullanışlı viskozite değeri η_{sp}/c veya $\ln \eta_r/c$ değerinin herhangi birinin sıfır konsantrasyona ekstrapole edilmesiyle bulunan değerdir. Bu büyüklük hakiki (intrinsic) viskozite η olarak tanımlanmıştır. Relatif viskozite boyutsuz olduğu sürece η 'nin birimi konsantrasyon birimidir. Teklif edilen konsantrasyon birimi g/ml olmakla beraber g/dl birimi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sıvı karışımların viskozitesi genellikle Ostwald-Fenske veya Ubel-Ohde tip kapiler viskozimetrelerde ölçülür. Ubel-Ohde tipinde ölçüm, viskozimetredeki çözelti miktarlarından bağımsız olduğundan diğerine göre üstünlüğe sahiptir.

Polimerin molekül ağırlığının bulunması için Mark-Houwink-Sakura denklemi kullanılır.

$$M = \left[\frac{[\eta]}{K_A} \right]^{1/a}$$

Hesaplama da kullanılan K ve a sabitleri polimer cinsine, yapısına ve çalışma sıcaklığına, çözücü cinsine bağlı olarak değişmektedir (8).

2.5. POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ

Başlangıç karışımının homojen yada heterojen oluşuna göre homojen (kütle, çözelti) yada heterojen (emülsiyon ve süspansiyon) polimerizasyonlar incelenebilir (6).

2.5.1. Kütle (Blok) Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu monomerlerin doğrudan doğruya veya pek az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Kondensasyon (basamaklı) polimerizasyonuna uğratılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleşirler. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı pek az olup polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Kondensasyon polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı polimer reaksiyonun en son aşamalarına kadar oluşmaz. Bunun sonucu olarak, polimerizasyon süresince viskozite düşük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karıştırılması kolayca sağlanır. Kütle polimerizasyonunun kondensasyon polimerizasyonu için uygun olduğu söylenebilir.

Radikal polimerizasyonlarında kütle polimerizasyonu denetlemek güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar bir hayli ekzotermik olduğu gibi, aktifleşme enerjileri de büyüktür. Düşük konversiyonlarda bile viskozitenin büyümesi, karıştırılmayı güçleştireceği için sıcaklık denetimi kolay değildir (6).

2.5.2. Çözelti Polimerizasyonu

Polimerizasyon, monomer ve polimeri çözen bir çözücü içinde yapılır. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir (11).

Bu polimerizasyonda sorun, çözücünün polimerden ayrılmasının son derece zor olmasıdır. Eğer elde edilen polimer bir çözücü ile kullanılacaksa bu bir sorun yaratmaz.

Çözelti polimerizasyonunda dikkat edilecek husus çözücüye radikal transfer sabitinin uygun bir şekilde seçilmesidir. Yüksek bir transfer sabiti düşük molekül ağırlıklı polimerler verir. N-Vinilpirrolidon ve akrilik asit gibi polimerler sulu çözeltilerde kolayca polimerleştirilir (6).

2.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Polar olmayan bir monomerin polimerizasyonunda, sulu bir disporsiyonda yapılan polimerizasyon, blok ve çözelti polimerizasyonlarının önemli sakıncalarını önler. Monomer, sulu fazda 0.01-0.5 cm çapında damlacıklar halinde dağıtılır. Stabilizör katılır ve mekanik karıştırma ile damlacıkların birleşmesi önlenir.

Süspansiyon polimerizasyonunda polimerizasyon başlatıcısı monomer damlalarında çözünür. Her monomer damlası küçük bir polimerizasyon sistemini andırır. Isı denetimi oldukça kolaydır. Ancak, elde edilen polimerik ürünün, yıkanıp kurutulması ve katkı maddelerinden arıtılması gerekir (6).

2.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir yöntem sağlar. Bunun için, suda çözünmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağılması gerekir.

Emülsiyon yapıcı olarak ortama katılan maddeden gelen sakınca dışında, emülsiyon prosesinin öbür yöntemlerden belirgin üstünlükleri bulunur. Emülsiyon sistemi kolayca denetlenebilir. Polimerizasyon ısı kolayca alınabilir. Ortamın viskozitesi kütle ve çözelti polimerizasyonlarına göre oldukça düşüktür. Emülsiyon polimerizasyonu ürünleri, doğrudan doğruya, ya da gerekli bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir.

Diğer polimerizasyon yöntemlerinde polimerizasyon hızının büyümesi ile elde edilen polimerin molekül ağırlığının küçüldüğü bilinir. Emülsiyon polimerizasyonu yönteminde ise polimerizasyon hızını azaltmaksızın, elde edilen polimerin molekül ağırlığını büyütme olanağı bulunur (6).

3. POLİAKRİLİK ASİT

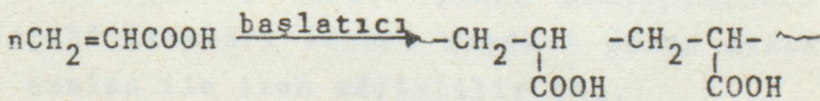
Akrilik asit ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) renksiz, keskin kokulu, zehirli cilt için aşındırıcı özelliğe sahip bir sıvıdır. Kolayca polimerize olur. Eter, alkol ve su ile karıştırılabilir. Kaynama noktası 140.9°C , erime noktası 12.1°C , yoğunluğu 20°C de 1.052 gr/cm^3 dür.

Akrilik asitin homopolimerleri suda çözülebilir. Bu çözünürlük pH, diğer eriyiklerin bulunması, hazırlama metodu, çapraz bağlanma ve dallanmanın derecesi, molekül ağırlık ile oldukça ilgilidir. Artan sıcaklık ile polyokrilik asitin çözünürlüğü artar.

Akrilik asit ısı, ışık v.b. dış etkenlerden etkilenecek polimerize olduğu için inhibitör yardımı ile korunabilir. Kullanılan inhibitörler mono metil eter hidrokinon (MEHQ), metilen mavisi, bakır ve bakır tuzlarıdır. İnhibitörsüz akrilik asitten yaklaşık 0.5-1 saat içinde faydalanılmıdır. Çünkü kontrol edilmemiş monomerlerin polimerizasyonu ile aşırı derecede sert ürünler oluşur. Polimerler kendi monomerlerinde çözünmezler. Böylece inhibitörsüz monomerlerden küçük miktarlarda hazırlanmalı ve çabuk yararlanılmalıdır. Akrilik asiti içeren polimerizasyon çalışmalarının doğruluğu için monomerlerin destilasyonu zorunludur (4,7,10).

3.1. Polimerizasyon

Akrilik asitin polimerizasyonu sulu ve susuz ortamda gerçekleşebilir (4).



3.1.1. Sulu Ortamda Polimerizasyon

Akrilik asitin sulu çözeltileri 90°C - 100°C arasında peroksidisülfat başlatıcısının hazır bulunması durumunda

polimerize olabilir. Polimerizasyon sıcaklığında polimerizasyon homojen kalır. Sulu çözeltilerinde %25 yada daha az konsantrasyonlarda polimerizasyon uygundur.

0-10°C arasında redoks başlatıcıları ile polimerizasyon da mümkündür. Ortamdaki oksijen başlatıcıyı etkisiz hale getirir. Reaksiyonun ilerlemesini sağlayacak nitrojen yada diğer inert gazlı cihaza gereksinim vardır. Polimerler sulu çözeltiler halinde kullanılabilir yada yaprak yaprak katılar halinde kurutulabilir (4).

3.1.2. Susuz Ortamda Polimerizasyon

Akrilik asit susuz ortamda polimerize olabilir, monomer için çözücü fakat polimer için çözücü olmayan benzen gibi başlatıcılar ile yapılabilir. Bu başlatıcılar benzoil peroksit, azoizobütironitril yada ışık olabilir (4).

3.1.3. Polimerizasyon Hızının pH'a Bağımlılığı

Akrilik asitin seyreltilmiş çözeltileri düşük pH'ta yüksek pH takinden daha hızlı polimerleşirler. Akrilik asitin polimerizasyon hızı pH 7 olana kadar azalır, sonra yavaşça yükselir. pH'ı 10 nun altında olan akrilik asite tuz eklenmesiyle, polimerizasyon hızı artar, fakat pH 11-12 arasında polimerizasyon hızı düşer. Sodyum ve potasyum tuzları eşit derecede etkilidirler. pH 6-7 arasında polimerizasyon hızının düşük olmasındaki sebep, anyon için olan polimerizasyon hızının iyonlaşmamış asit için olan polimerizasyon hızından daha yavaş olmasının sonucudur. pH 7 nin üzerinde hızın artış sebebi, benzer yüklü poliyonların karşılıklı birbirlerini itmeleri sonucu meydana gelen zincir sonlanmasındaki azalma ile izah edilebilir (4).

Polimerin akışkanlığı pH ile büyük değişiklik gösterir. Nötr yada alkali şartlarda zincirin (due to chain uncoiling) açılmasıyla maksimuma ulaşır.

3.2. POLİMERİN ÖZELLİKLERİ

3.2.1. Çözünürlük

Poliakrilik asit'in çapraz bağlanmasını önliyecek derecede hafif şartlar altında kurutulursa, bu polimer suda son derece çözülebilirdir. Eğer polimer, tamamen kurutulmuşsa, özellikle yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğü çok azalır.

Poliakrilik asit nemli havaya maruz bırakıldığı zaman nemi hızla absorbe eder.

Çizelge 3.2.1.1. çeşitli çözücüler içinde poliakrilik asitin çözünürlüğü üzerinde yapılan testlerin sonuçlarını verir. Bu testlerde polimerlerin 0.1-0.2 g ml 10 ml çözücüde ve 25°C de çözülür gibi tanımlanmıştır (4).

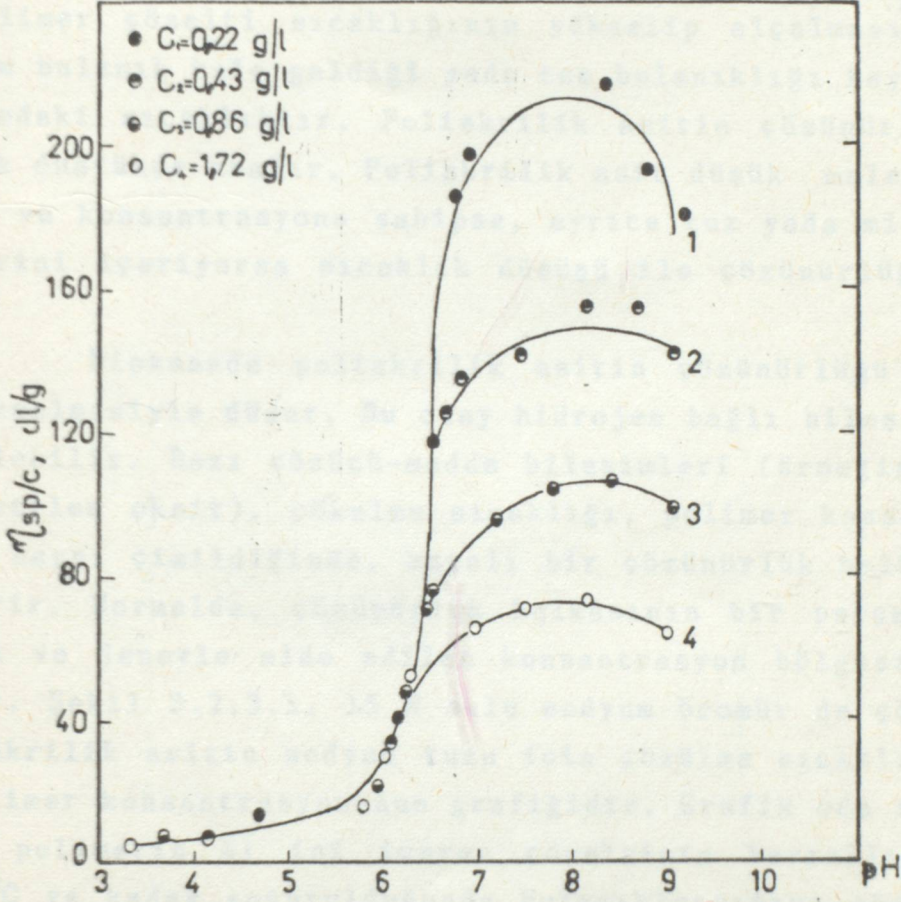
Çizelge 3.2.1.1. 25°C de poliakrilik asitin çözülebilirliği

<u>Çözücü</u>	<u>Poliakrilik asit</u>
Su	Çözülür
Dioksan	"
Etanol	"
Metanol	"
Aseton	Çözülmez
Benzen	"
Etil eter	"

3.2.2. Viskozite

Polyakrilik asit dioksan içinde çözündürüldüğünde ve asidin iyonlaşmadığı ortam var olduğu zaman indirgenmiş viskozite (η_{sp}/c), konsantrasyon ile doğru orantılı olarak değişir. Eğer polyakrilik asit dioksan yerine iyonlaşan çözücü, mesela su içinde çözündürülürse indirgenmiş viskozite seyreltme ile düşme yerine yükselir. İndirgenmiş viskozitenin seyreltme ile yükselmesi polyelektrolit etkisi ile açıklanabilir (Polyelektrolit: Konsantre çözelti içinde, her bir polimer molekülü sıkıca diğer polimer molekülleri ile çevrilidir ve ortam molekülün iç ve dışıyla aynıdır. Bununla beraber, çözelti seyreltildiği zaman moleküllerin genişlemesi ile biri diğerinden ayrılır). Polyelektrolit etkisi, ortama 1.1 tuzlarının (NaCl, KBr) 0.1-0.5 N konsantrasyona eklenmesi ile giderilebilir. Eğer polimerin molekül ağırlığı düşük ise küçük miktarlar kafi gelebilir.

Poliasitlerin sulu çözeltileri nötürleştirildiğinde, moleküller genişler. Bu sebepten, sodyum ve potasyum tuzlarının suda çözeltileri yüksek viskoziteye sahiptir. Nötürleşme esnasında, indirgenmiş viskozite %20 ile %50 nötürleşme arasında hızla yükselir, %70 civarında maksimum değerine ulaşır ve %80 nötürleşmeyi geçince, çözeltilde elektrolit içeriğinin yükselmesi sonucunda yavaşça düşmeye başlar. Nötürleşme sonucunda viskozitedeki değişme Şekil 3.2.2.1. de gösterilmiştir.



Şekil-3.2.2.1. Polimetakrilik asit örnekleri için nötürleşme ile indirgenmiş viskozitedeki değişim.(13).

Ayrıca, poliakrilik asitin çözüldüğü konsantre tuz çözeltinin de viskozite üzerinde etkisi vardır. Tuz konsantrasyonu arttıkça moleküler büzülür ve indirgenmiş viskozite düşer. Bu düşüş düşük tuz konsantrasyonlarında da görülür(4).

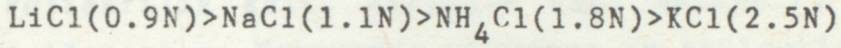
3.2.3. Çökelme Sıcaklığı

Akrilik asit polimerlerinin çözünürlüğü konsantrasyon, sıcaklık ve nötürleşmenin yayılması ile karmaşık bir tarzda değişir. Bu etkiler, çökelme yada kritik çözelti sıcaklığı, T_p , türünden düşünülebilir. Örneğin T_p sıcaklığı polimer çözelti sıcaklığının yükselip alçalmasına göre ya tam bulanık hale geldiği yada tam bulanıklığı kaybettiği durumdaki sıcaklıktır. Poliakrilik asitin çözünürlüğü sıcaklık düştükçe azalır. Poliakrilik asit düşük molekül ağırlığına ve konsantrasyona sahipse, ayrıca tuz yada mineral asitlerini içeriyorsa sıcaklık düşüşü ile çözünürlüğü azalmaz.

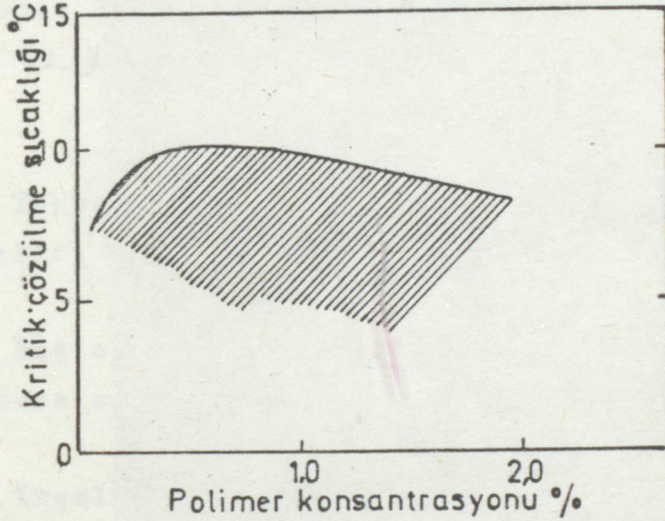
Dioksanda poliakrilik asitin çözünürlüğü sıcaklığın yükselmesiyle düşer. Bu olay hidrojen bağlı bileşiklerde görülebilir. Bazı çözücü-madde bileşimleri (örneğin su ve polietilen oksit), çökelme sıcaklığı, polimer konsantrasyonuna karşı çizildiğinde, kapalı bir çözünürlük halkasını gösterir. Normalde, çözünürlük halkasının bir parçası, sıcaklık ve deneyde elde edilen konsantrasyon bölgesinde gözlenir. Şekil 3.2.3.1. 15 N sulu sodyum bromür de çözülmüş poliakrilik asitin sodyum tuzu için çözülme sıcaklığına karşı polimer konsantrasyonunun grafiğidir. Grafik oda sıcaklığında polimerin %1 ini içeren çözeltinin berraklığını fakat 10°C ye kadar soğutulduğunda bulanıklaştığını gösterir. Çökelme görüldüğündeki sıcaklık çözeltinin üst kritik çözelti sıcaklığı diye adlandırılır. Bu çökelme tamamen tersine çevrilebilir. Sıcaklığın yükselmesinde çözelti tekrar berrak hale gelir. Grafikte maksimum (yada minimum) noktalarındaki sıcaklık değerleri üst (yada alt) kritik sıcaklık diye adlandırılır.

İlave olarak, düşük çözünürlük (örneğin, poliakrilik asitin sulu çözeltisindeki hidroklorik asit) üst kritik sıcaklığı yükseltir ve alt kritik sıcaklığı azaltır. 1-3 N konsantrasyon aralığında 1,1 tuzları oda sıcaklığında en az %1-0.2 polimer içeren çözeltilerde bulanıklığı oluşturan

kadar ilave edilir. Tuzların etkinlikleri azalan sırada şöyle gösterilebilir.



Örneğin, bir miktar 0.01 N hidrojen klorür içeren polyakrilik asit çözeltisine, 0-2.5 N sodyum klorür ilavesiyle meydana gelen çökeltme sıcaklığı 0-55°C aralığındadır (4).



Şekil-3.2.3.1. 1.5N sodyum bromür de çözülmüş poli(sodyum akrilat)in kritik çözülme sıcaklığı (14).

3.2.4. Termal (Isıl) Özellikler

Poliakrilik asit 200°C ye kadar vakum içinde ısıtıldığı zaman iki ayrı reaksiyon gözlenir. Reaksiyonlardan biri anhidropoliakrilik asiti oluşturmak için suyun küçük bir miktarını serbest bırakan depolimerizasyondur. Poliakrilik asit nitrojen içinde 10°C/dak oranında ısıtıldığında anhidrid oluşumu 250-260°C de başlar ve polimer çözülemez hale

gelir. Daha fazla ısıtmada anhidrid ayrılır. 400°C de bu ayrışma hızlanır.

Poliakrilik asit, kırılğan katı haldedir. Yoğurulup şekil verilemezler. Monomerde çözünmez ve polimerizasyon esnasında dış ısı kontrol edilse bile dökümleri biçimlenemez. Camsı geçiş temperaturü 106°C de dilatometrik ölçümlere dayanarak kaydedilmiştir (4).

3.3. KULLANILDIĞI YERLER

Polyakrilik asit, viskozite arttırıcı olarak, doğal yada yapay latekslerin kaplanmasında, plastik boyalar, tutkallar ve kağıt yapraklarının renklendirilmesinde kullanılır.

Tekstilde ipliğin dayanıklılığının arttırılmasında kullanılır. Naylon üzerinde başarısı denenmiştir.

Bağlayıcı olarak kullanılır. Örneğin seramik ısıtılmadan önce sağlamlaştırılır.

Kremler, losyonlar ve saç malzemeleri için kıvamlaştırıcı ve parlaticı olarak kullanılır.

Düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit, inorganik pigmentlerin dağılması, kağıt yapraklarının renklendirilmesi, kağıt ve tekstillerin dayanıklılığının arttırılmasında, derinin tabaklanmasında kullanılmaktadır (1,2,3,4).

4. DENEYSEL KISIM

4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Akrilik asit	: Rokril Kimyevi Maddeler Tic. ve Paz. A.Ş.
Amonyum persülfat	: Merc
Sodyum bromür	: Teknik
Sodyum hidroksit	: Merc

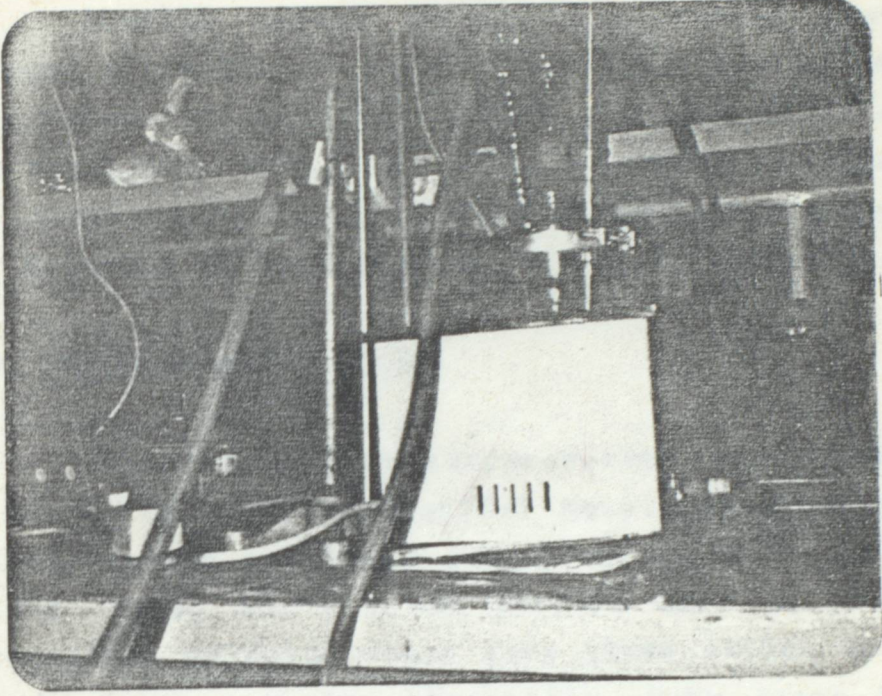
Rokril Kimyevi Maddeler Tic. ve Paz. A.Ş. den alınan akrilik asitin özellikleri Çizelge 4.1.1'de verilmiştir.

Çizelge-4.1.1. Akrilik Asitin Özellikleri.

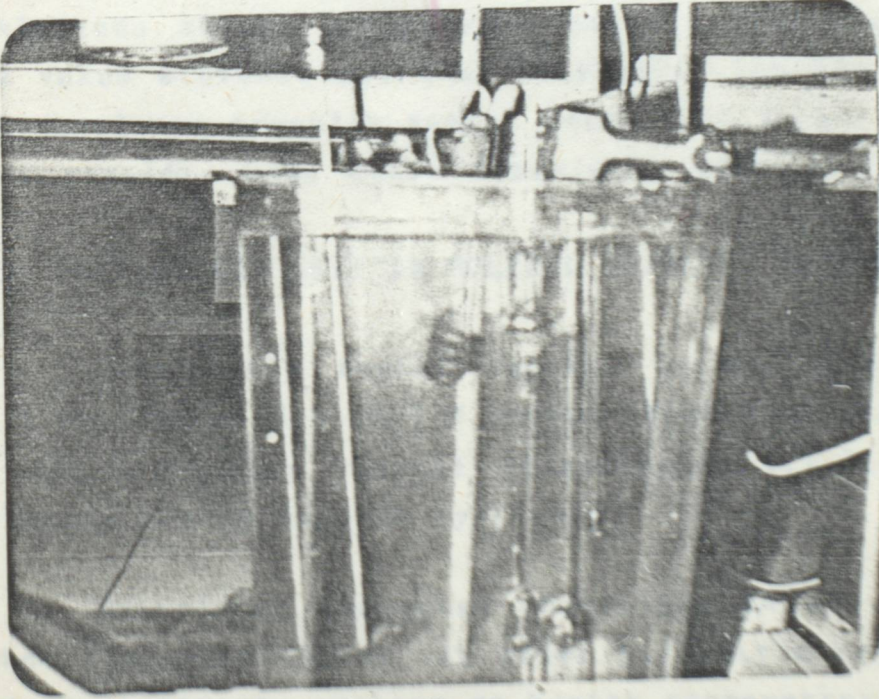
Akrilik Asit	%98
Asetik asit+Propionik asit	%1
Su içeriği	%0.2
İnhibitör (M.E.H.Q)	180-220 ppm
Renk (APHA)	50
Özgül ağırlık (25°C)	1.043-1.047
Donma noktası	11-13.5°C

4.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Polimerizasyon reaktörü
pH metre
Sabit sıcaklığa ayarlanan termostat



Resim 4.2.1. Denemede Kullanılan
Reaktör



Resim 4.2.2. Denemede Kullanılan
Viskozimetri Sistemi

4.3. AKRİLİK ASİTİN SAFLAŞTIRILMASI

Akrilik asitin saflaştırılmasındaki amaç içersinde bulunan inhibitör ve diğer safsızlıklardan ayırmaktır. Claisen balonu bir ısıtıcı içersine yerleştirildikten sonra vakum uygulandı. İstenilen vakum (30 mmHg) ayarlandıktan sonra ısıtıcı ısıtılmaya başlanarak saflaştırma işlemi yapıldı. Sıcaklık 45°C ye ulaştığında madde geçişi başladı.

4.4. POLİMERİZASYON İŞLEMİ

Polimerizasyonun gerçekleştiği reaktör içersine 90g su ve 0.2 g amonyum persülfat konularak ısıtmaya başlandı. Polimerizasyon işleminin gerçekleştiği 85°C sabit sıcaklığa geldiği zaman 10.43 g saf akrilik asit ve nötrölestirmek istediğimiz nötralizasyona göre ilave edilen sodyum hidroksit karışımı reaktöre boşaltıldı. Daha sonra karışımın pH değeri ölçüldü. Ortamdaki oksijen başlatıcıyı etkisiz hale getirebileceği için de reaktörden devamlı olarak azot gazı geçirildi. İşlem 4-4.5 saat devam etti. Çeşitli zaman aralıklarında alınan örneklerden belirli miktarlarda tartılarak vakum etüvünde uçucular uzaklaştırıldı (50°C-300 mmHg). Etüvden alınan örnekler tekrar tartılarak % katı madde tayinleri yapıldı. Daha sonra örneklerin viskoziteleri ölçüldü.

4.5. POLİAKRİLİK ASİT'İN MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİNİ

Katı madde tayini yapılan örnek, viskozite ölçümü için seçilen çözücü (0.5 M sodyum bromür) de çözüldü. Çözelti konsantrasyonu relatif viskozitenin 1.1-1.5 değerleri arasında olacak şekilde ayarlandı.

Hazırlanan konsantre çözeltiden 14 ml alınarak Ubelahde viskozimetresine bir pipet yardımıyla koyuldu. Bu esnada karıştırıcı, ısıtıcı ve kontak termometreyi içeren sistem çalıştırılarak banyo sıcaklığının sabit 25°C de tutulması sağlandı. Ubelohde viskozimetresinin geniş çaplı borusuna

bir puar takıldı ve havalandırma borusu parmak yardımıyla kapatıldı. Puar sıkılarak polimer çözeltisinin üst işaret çizgisinin üzerine kadar çıkması sağlandı. Parmak ve puar çekilerek çözelti serbest düşmeye bırakıldı. Sıvı üst işareti geçerken kronometre çalıştırıldı. Alt işareti geçerken durdurularak iki işaret arasındaki akış süresi tespit edildi. Bu işlemden sonra 1 ml 0.5 M sodyum bromür eklenerek çözelti konsantrasyonu düşürülerek farklı zaman bulundu. Bu işlem tekrarlanarak değişik konsantrasyonlara karşılık zamanlar bulundu. Saf çözücünün akış zamanında ölçülerek 2.4.3 deki denklemler kullanılarak molekül ağırlığı hesaplandı.

25°C de sodyum bromür-poliakrilik asit karışımı için K ve a sabitleri,

$$\frac{K}{50.6 \times 10^{-5}} = \frac{a}{0.656} \quad \text{dır} \quad (12)$$

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

5.1. ÇEŞİTLİ pH DEĞERLERİNDE POLİMERİN % KATI MADDE ve POLİMERİZASYONUN %' DE TAMAMLANMASI

Çeşitli pH değerlerindeki polimerin % katı madde tayinleri Çizelge 5.1.1'de verilmiştir.

$$\% \text{ katı madde} = \frac{\text{madde miktarı (g)}}{\text{çözelti miktarı (g)}} \times 100$$

Çizelge-5.1.1. % Katı Madde.

pH	t (dak)			
	60	120	180	240
1.98	4.737	4.746	5.009	4.9
3.51	3.0375	3.9154	7.5666	10.57
3.88	5.8666	6.0146	6.9711	8.7086
4.20	8.0362	8.719	9.7936	15.36
5.02	16.61	19.68	26.28	29.72
7.40	14.36	15.20	15.08	16.49

% katı madde tayininde reaksiyona girmemiş monomerin etüvde uzaklaşıp uzaklaşmadığını kontrol amacıyla; 18 gr su, 2.086 g akrilik asit, 0.04 gr amonyum persülfat karışımı, 300 mmHg basınç, 50°C sıcaklık altında uçucular uzaklaşana kadar etüvde bırakılmıştır. Sonuçta monomerin tamamının uzaklaştığı görülmüştür.

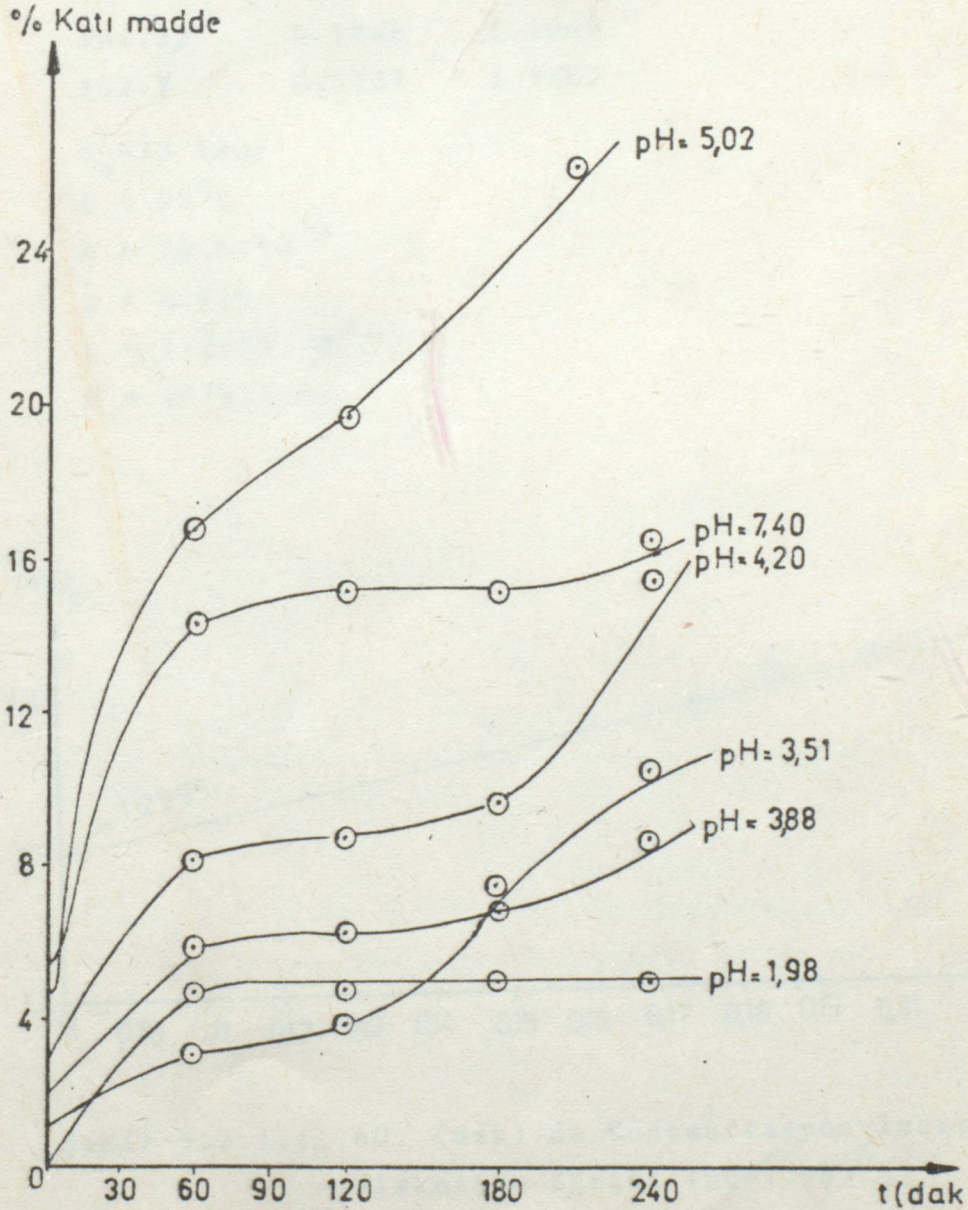
Polimerizasyonun 30,60 ve 90. dakikalarda % kaç tamamlandığı hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler çizelge 5.1.2 de verilmiştir. 30, 60 ve 90. dakikalardaki % katı madde miktarları Şekil 5.1.1 den okunmuştur. Örneğin pH=1.98 olduğunda polimerizasyonun % tamamlanması şöyle hesaplanır.

% 10.56 katı %100 tamamlanmada

% 3.8 katı x x=35.97

Çizelge-5.1.2. Polimerizasyonun % de Tamamlanması

pH	Polimerizasyonun % de Tamamlanması		
	30.dak	60.dak	90.dak
1.98	35.97	44.5	47.35
3.51	19.86	25.9	29.36
3.88	30.20	46.10	49.28
4.20	46.22	63.17	66.25
5.02	92.41	115.17	126.9
7.40	72.37	95.4	98.02



Şekil 5.1.1. Çeşitli pH Değerlerinde % Katı Madde-Zaman Eğrisi

5.2. VİSKOZİTE ÖLÇÜM DEĞERLERİ VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI

Deney No:1

10.43 g akrilik asit

90 g su

0.2 g amonyum persülfat

T=85°C

pH=1.98

60. dak. daki örnek için,

<u>t (sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
108.1	0.211	1.4332
106.2	0.1969	1.4195
104.52	0.1846	1.4045
102.9	0.1737	1.3803

$t_0 = 83$ (sn)

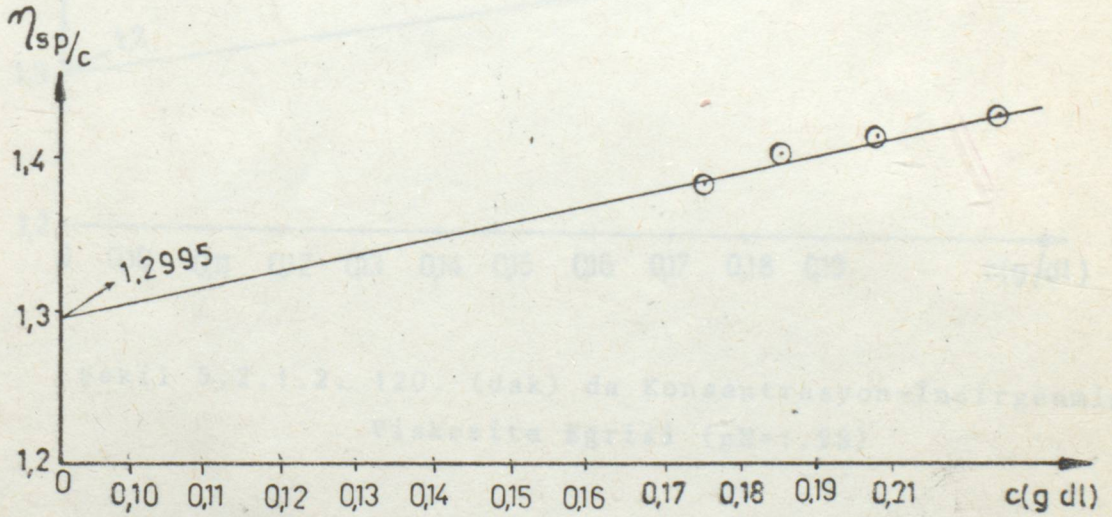
T = 25°C

K = 50.6×10^{-5}

a = 0.656

$\eta = 1.2995$ (dl/gr)

M = 157615.98



Şekil 5.2.1.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=1.98)

120. dak. daki örnek için

t (sn)	c (g/dl)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
107.3	0.2078	1.409
105.23	0.1933	1.3856
103.6	0.1812	1.37
102.35	0.1705	1.3673

$$t_o = 83 \text{ (sn)}$$

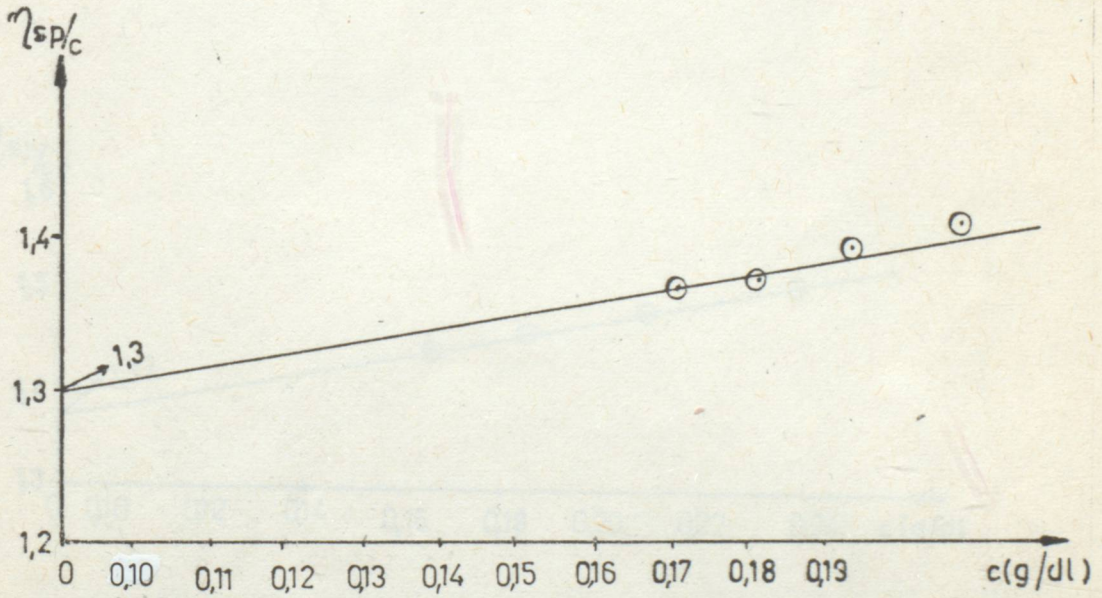
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 1.3 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 157\,708.44$$



Şekil 5.2.1.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=1.98)

180. dak. daki örnek için,

<u>t (sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
112.84	0.2381	1.5099
108.65	0.2081	1.4855
105.42	0.185	1.4602
102.89	0.1665	1.4395

$$t_0 = 83 \text{ sn}$$

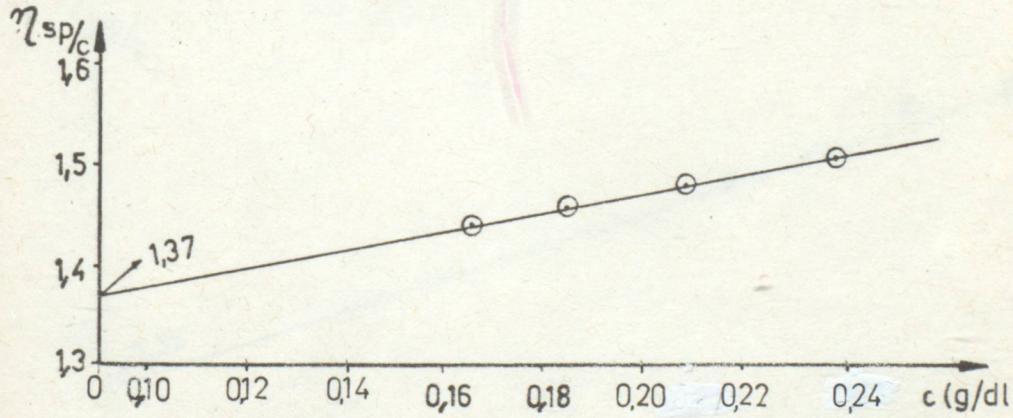
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 1.37 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 170\ 834.78$$



Şekil 5.2.1.3. 180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=1.98)

240. dak. daki örnek için,

$t(\text{sn})$	$c(\text{g/dl})$	η_{sp}/c
110	0.21	1.5491
107.95	0.196	1.5336
105.87	0.1837	1.5002
104.32	0.1729	1.4851

$$t_0 = 83 \text{ sn.}$$

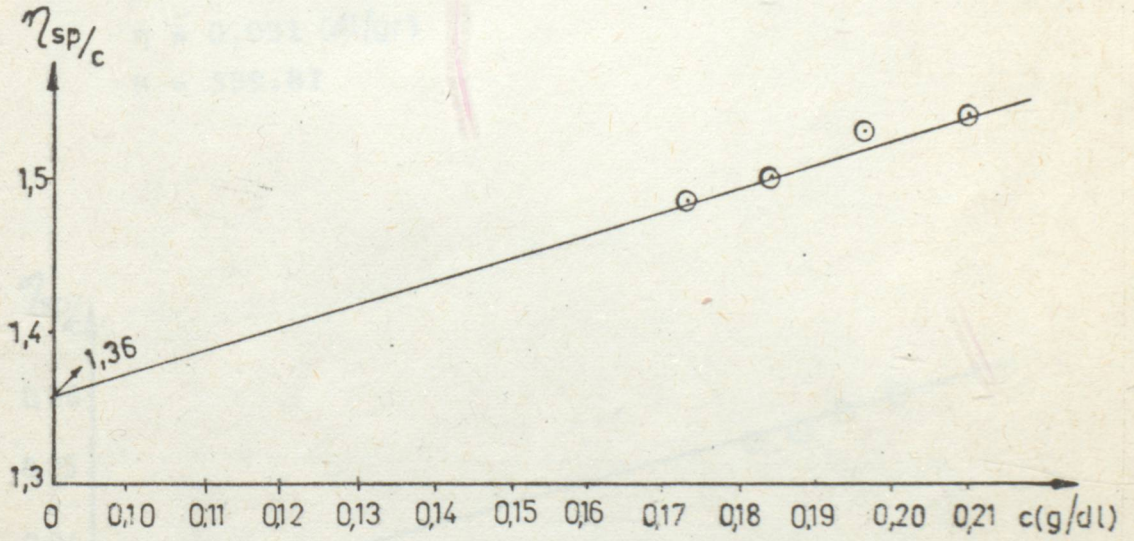
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$\kappa = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$n = 1.36 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 168\ 937.56$$



Şekil 5.2.1.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=1.98)

Deney No:2

10.43 g akrilik asit

90 g su

0.2 g amonyum persülfat

1.1588 g NaOH (%20 nötralizasyon için)

pH = 3.51

T = 85°C

60.dak. daki örnek için

<u>t (sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
88	1.0645	0.0599
87.7	0.9935	0.057
87.2	0.9314	0.0543
86.85	0.8766	0.053

$t_o = 83$ (sn)

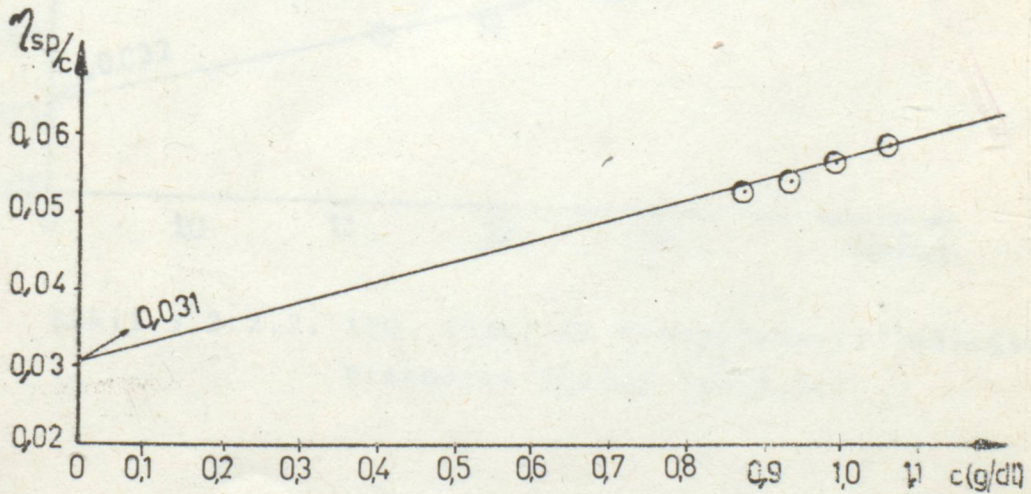
T = 25°C

K = 50.6×10^{-5}

a = 0.656

$\eta = 0.031$ (dl/gr)

M = 539.81



Şekil 5.2.2.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.51)

120. dak. daki örnek için

t (sn)	c (g/dl)	η_{sp}^c
89	1.3605	0.0531
88.16	1.2698	0.049
87.45	1.1904	0.045
86.81	1.1204	0.041

$t_0 = 83$ sn.

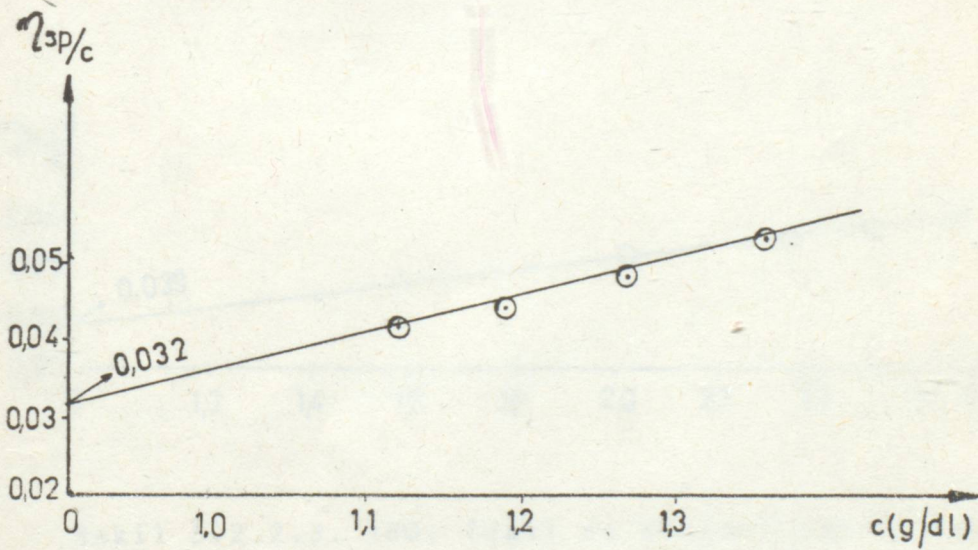
$T = 25^\circ\text{C}$

$K = 50.6 \times 10^{-5}$

$a = 0.656$

$\eta = 0.032$ (dl/gr)

$M = 556.44$



Şekil 5.2.2.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.51)

180. dak. daki örnek için,

$t(\text{sn})$	$c(\text{g/dl})$	η_{sp}/c
96.40	2.6924	0.06
95.13	2.5129	0.0582
93.95	2.3558	0.056
92.56	2.2172	0.052

$$t_o = 83 \text{ sn.}$$

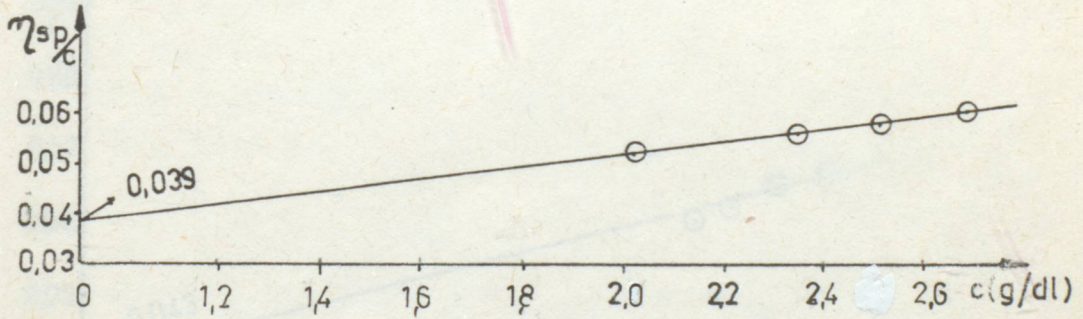
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.039 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 752.30$$



Şekil 5.2.2.3. 180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.51)

240. dak. daki örnek için,

t (sn)	c (g/dl)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
88.56	0.986	0.068
88.1	0.9202	0.066
87.54	0.8627	0.0635
87.11	0.812	0.061

$$t_0 = 83 \text{ sn.}$$

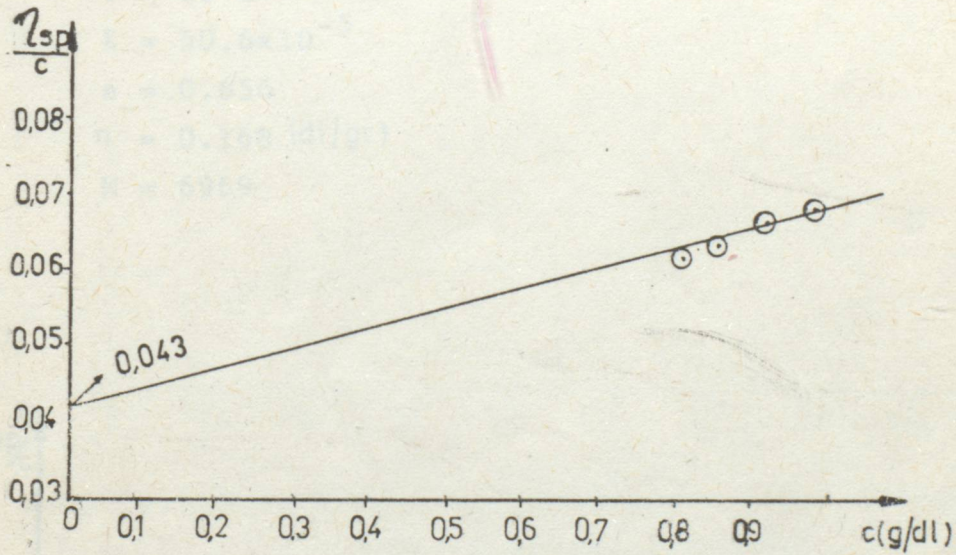
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.043 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 873.038$$



Şekil 5.2.2.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.51)

Deney No:3.

10.43 g akrilik asit

90 g su

0.2 g amonyum persülfat

2.3177 g sodyum hidroksit (%40 nötralizasyon için)

pH = 3.88

T = 85°C

60. dak. daki örnek için,

<u>t(sn)</u>	<u>(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
99.95	1.064	0.192
98.7	0.993	0.1905
97.48	0.931	0.1875
96.6	0.8762	0.187

$t_o = 83$ sn

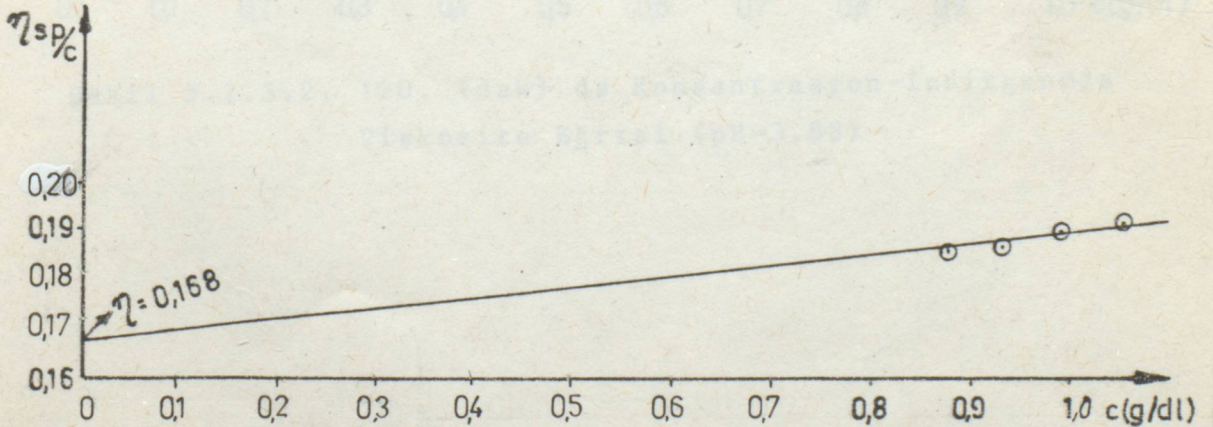
T = 25°C

K = 50.6×10^{-5}

a = 0.656

$\eta = 0.168$ (dl/gr)

M = 6969



Şekil 5.2.3.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.88)

120. dak. daki örnek için,

<u>t(sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
101.7	1.099	0.2058
99.89	1.0257	0.1985
98.7	0.9616	0.1968
97.57	0.9050	0.1914

$$t_o = 83 \text{ sn}$$

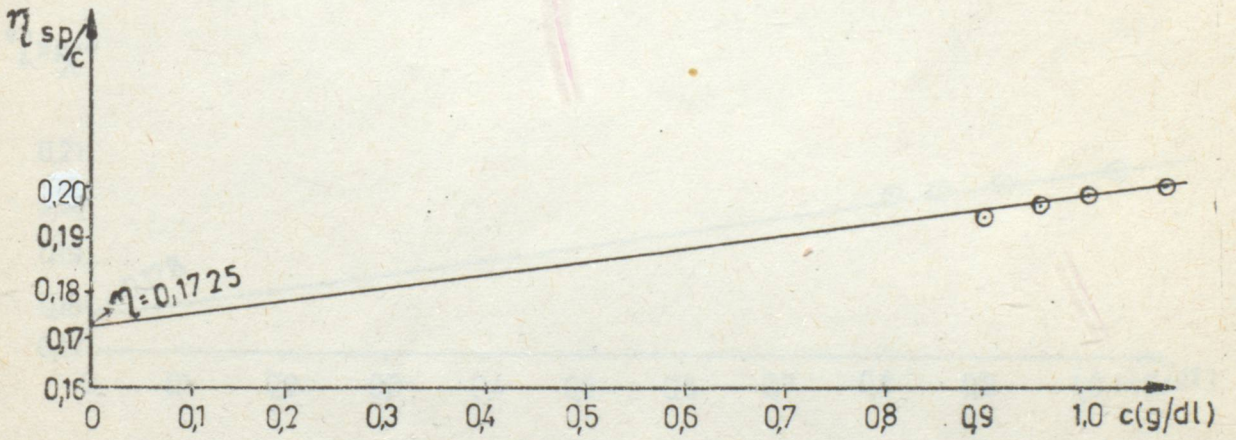
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.1725 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 7256$$



Şekil 5.2.3.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.88)

180. dak. daki örnek için,

$t(\text{sn})$	$c(\text{g/dl})$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
100.04	0.992	0.207
98.73	0.925	0.2064
97.67	0.8675	0.205
96.7	0.8164	0.2025

$$t_0 = 83 \text{ sn}$$

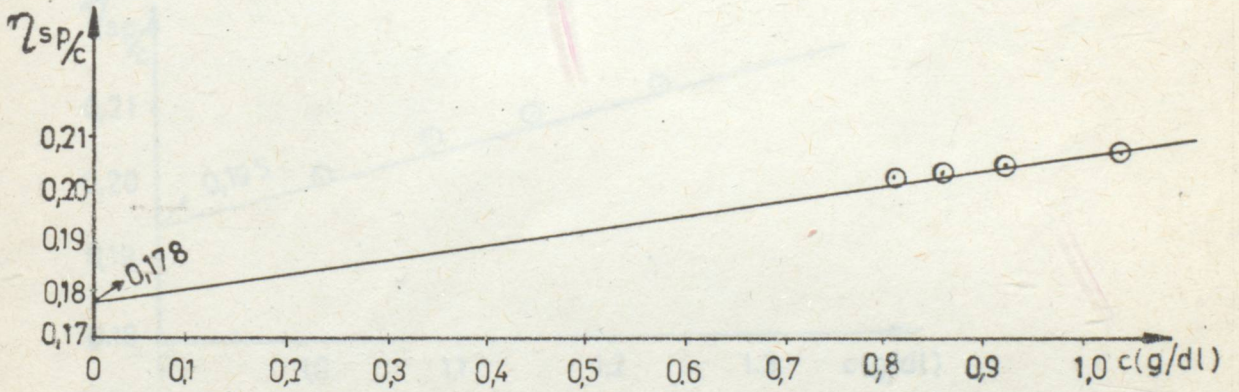
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$n = 0.178 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 7612$$

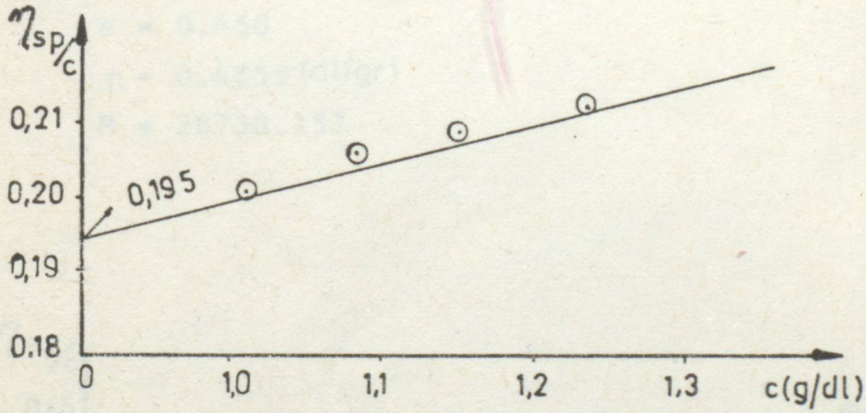


Şekil 5.2.3.3. 180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.88)

240. dak. daki örnek için,

<u>t (sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
104.82	1.2375	0.2125
103	1.155	0.2086
101.57	1.0828	0.2067
100	1.0191	0.2009

$t_0 = 83$ sn
 $T = 25^\circ\text{C}$
 $K = 50.6 \times 10^{-5}$
 $a = 0.656$
 $\eta = 0.195$ (dl/gr)
 $M = 8747$



Şekil 5.2.3.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=3.88)

Deney No:4

10.43 g akrilik asit

90 g su

0.2 g amonyum persülfat

2.79 g sodyum hidroksit (%50 nötralizasyon için)

pH=4.2

T=85°C

60. dak. daki örnek için,

<u>t(sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
111.6	0.77	0.4475
107.85	0.6741	0.4441
105	0.5992	0.4423
102.7	0.5392	0.44

$t_o = 83$ sn

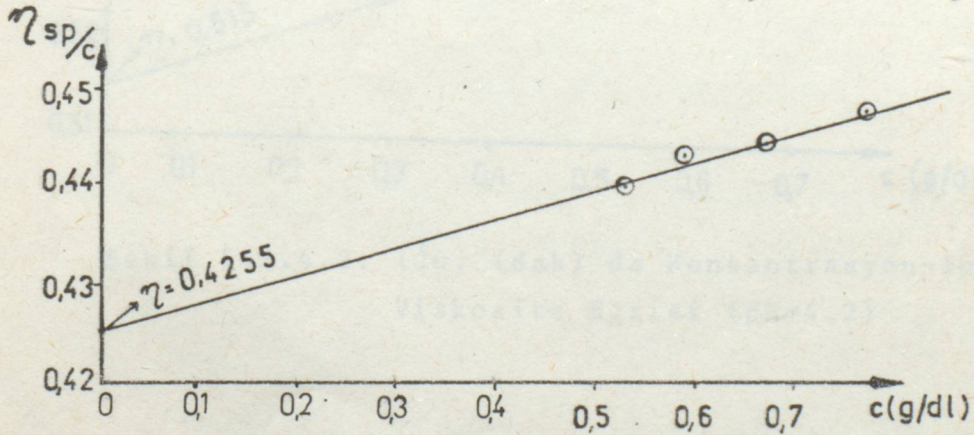
T = 25°C

K = 50.6×10^{-5}

a = 0.656

$\eta = 0.4255$ (dl/gr)

M = 28738.157



Şekil 5.2.4.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=4.2)

120. dak. daki örnek için,

<u>t (sn)</u>	<u>c (g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
116.35	0.745	0.5395
112	0.6518	0.5360
108.65	0.5794	0.5333
106.05	0.5215	0.5325

$$t_0 = 83 \text{ sn}$$

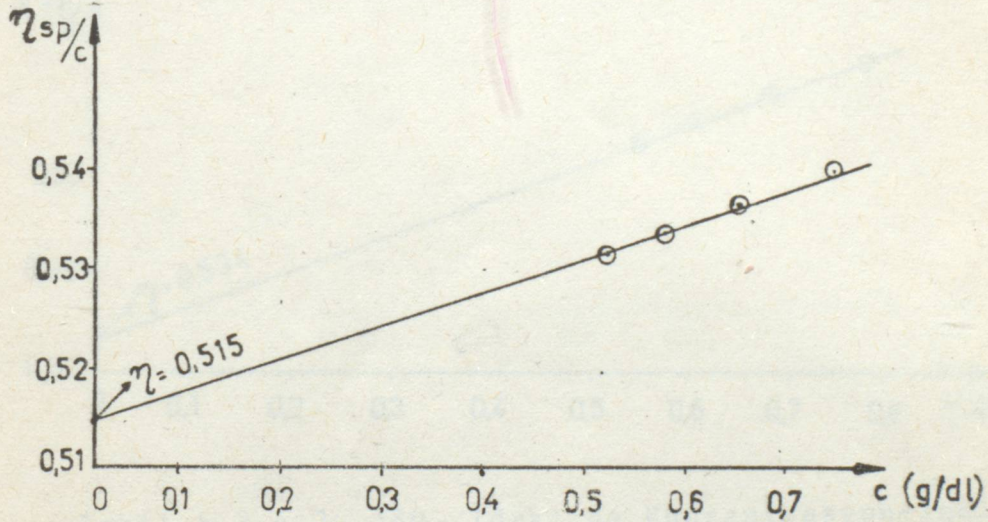
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.515 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 38445.237$$



Şekil 5.2.4.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=4.2)

180. dak. daki örnek için,

t (sn)	c (g/dl)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
125	0.7857	0.6440
119.06	0.6875	0.6317
114.45	0.6111	0.62
110.95	0.55	0.6123

$$t_0 = 83 \text{ sn}$$

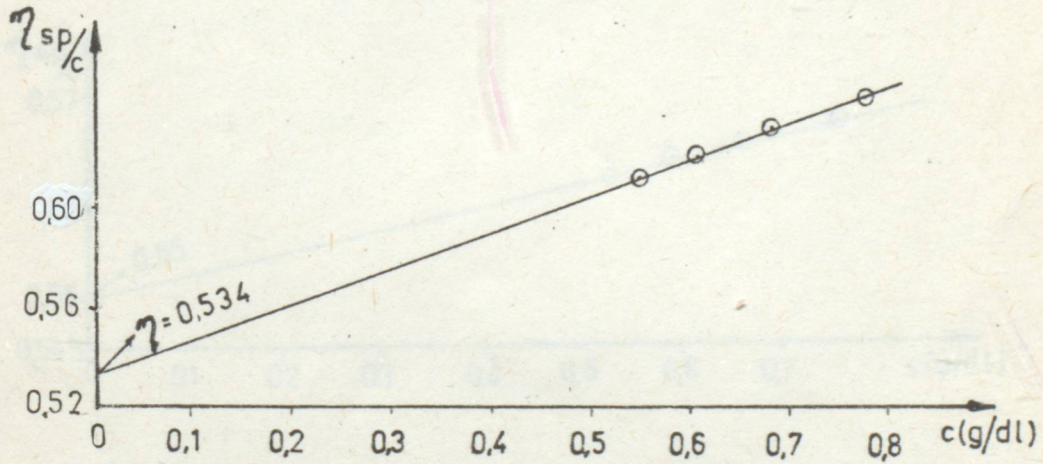
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.534 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 40\,628.178$$



Sekil 5.2.4.3. 180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=4.2)

240. dak. daki örnek için,

<u>t (sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
118.83	0.7601	0.5679
114.2	0.6651	0.5651
110.7	0.5912	0.5645
107.8	0.5321	0.5620

$$t_o = 83 \text{ sn}$$

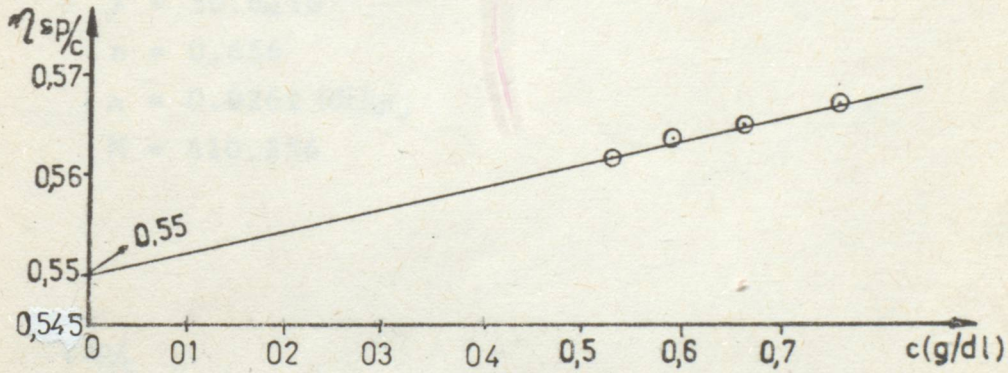
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.55 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 42\,498.364$$



Şekil 5.2.4.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi (pH=4.2)

Deney No:5.

10.43 g akrilik asit

90 g su

0.2 g amonyum persülfat

4.6355 g sodyum hidroksit (%80 nötralizasyon için)

pH = 5.02

T = 85°C

60. dak. daki örnek için,

<u>t (sn)</u>	<u>c (g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
96	4.324	0.0362
94.92	4.03587	0.0356
93.8	3.7835	0.0343
93	3.5609	0.034

$t_0 = 83$ sn

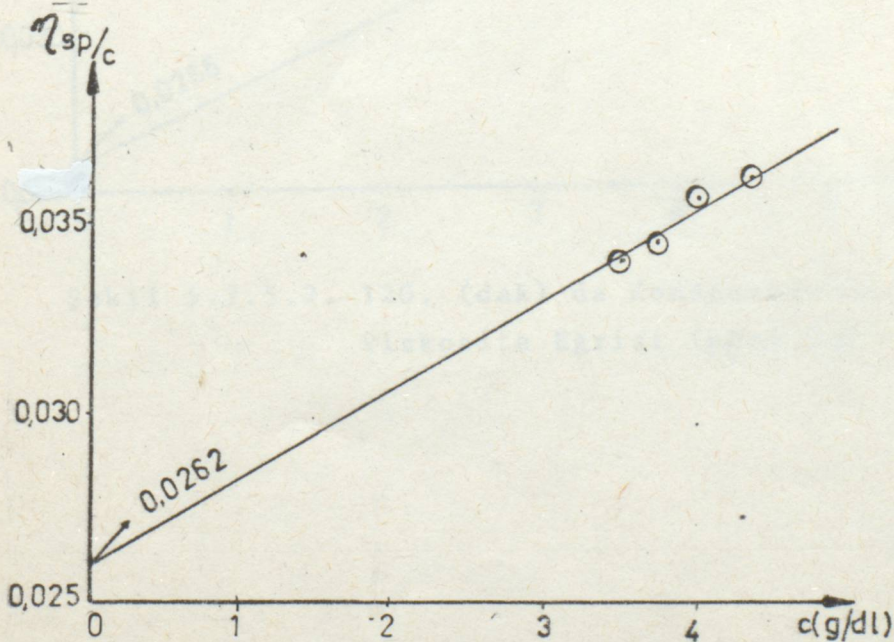
T = 25°C

$K = 50.6 \times 10^{-5}$

a = 0.656

$\eta = 0.0262$ (dl/gr)

M = 410.236



Sekil 5.2.5.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş

120. dak. daki örnek için

<u>t(sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
98.8	5.2386	0.0363
97.57	4.9112	0.0353
96.48	4.6223	0.035
95.55	4.3655	0.0346

$$t_0 = 83 \text{ sn}$$

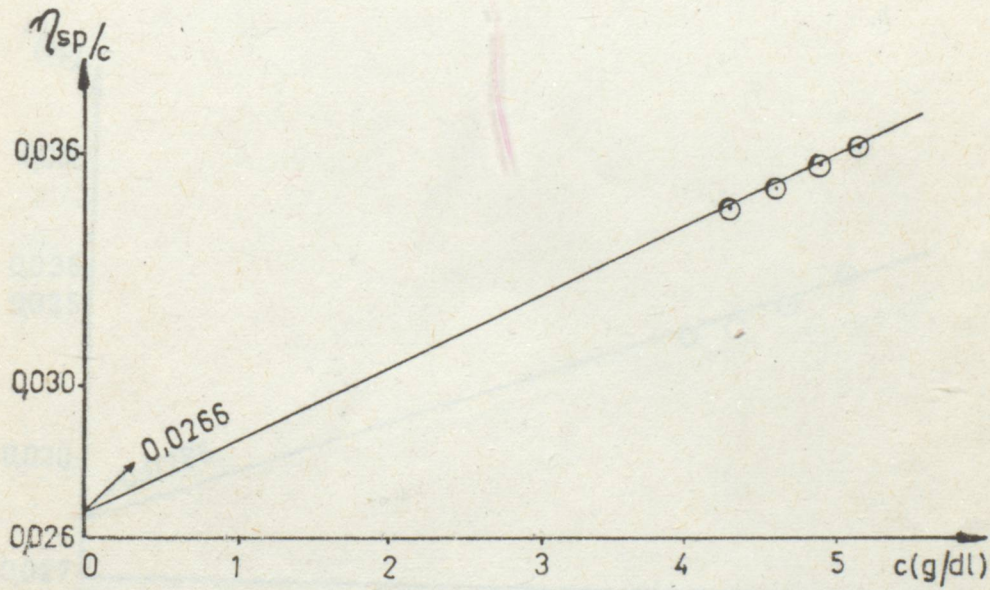
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.0266 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 419.82$$



Şekil 5.2.5.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=5.02)

180. dak. daki örnek için,

$t(\text{sn})$	$c(\text{g/dl})$	η_{sp}/c
98.2	5.0436	0.0363
96.8	4.628	0.0359
95.69	4.3706	0.035
94.75	4.0975	0.0346

$$t_0 = 83 \text{ sn}$$

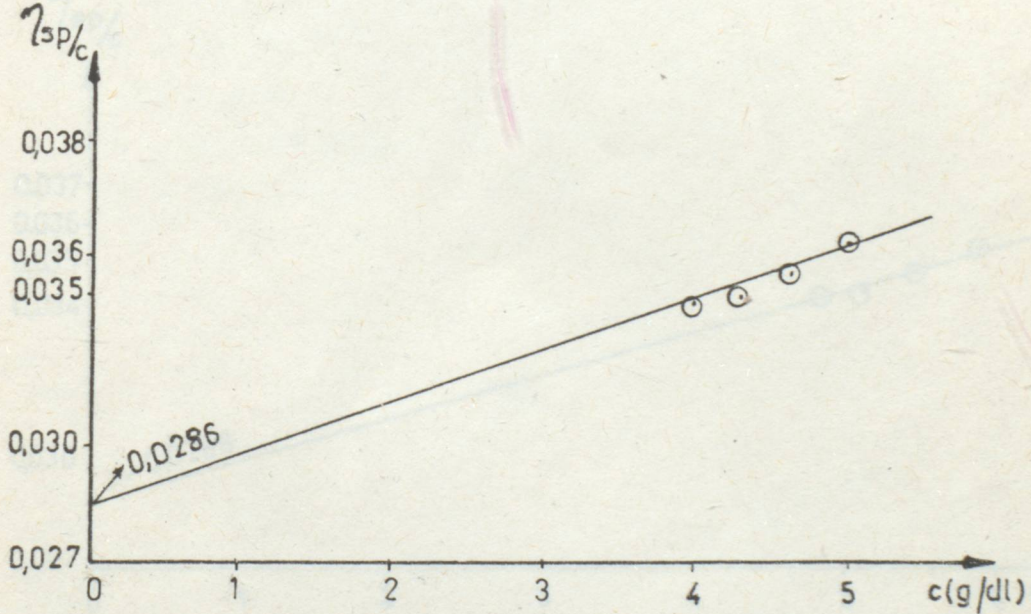
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.0286 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 473.88$$



Şekil 5.2.5.3. 180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=5.02)

240. dak. daki örnek için,

t (sn)	c (g/dl)	η_{sp}/c
100.2	5.865	0.0354
98.8	5.4984	0.0346
97.7	5.175	0.0342
96.8	4.8875	0.034

$$t_o = 83 \text{ sn}$$

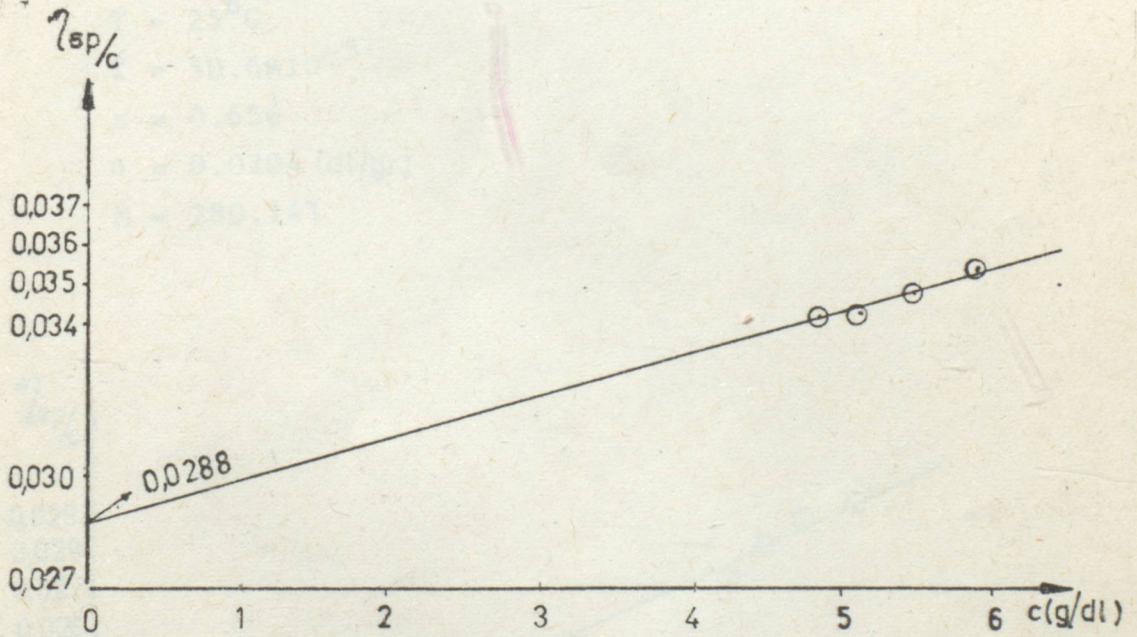
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.0288 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 468.88$$



Şekil 5.2.5.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=5.02)

Deney No:6.

10.43 g akrilik asit

90 g su

0.2 g amonyum persülfat

5.5 g sodyum hidroksit (%100 nötralizasyon için)

pH = 7.40

T = 85°C

60. dak. daki örnek için,

$t(\text{sn})$	$c(\text{g/dl})$	η_{sp}/c
95.06	5.0062	0.029
94.2	4.7117	0.0286
93.35	4.45	0.028
92.45	4.2157	0.0269

$t_o = 83 \text{ sn}$

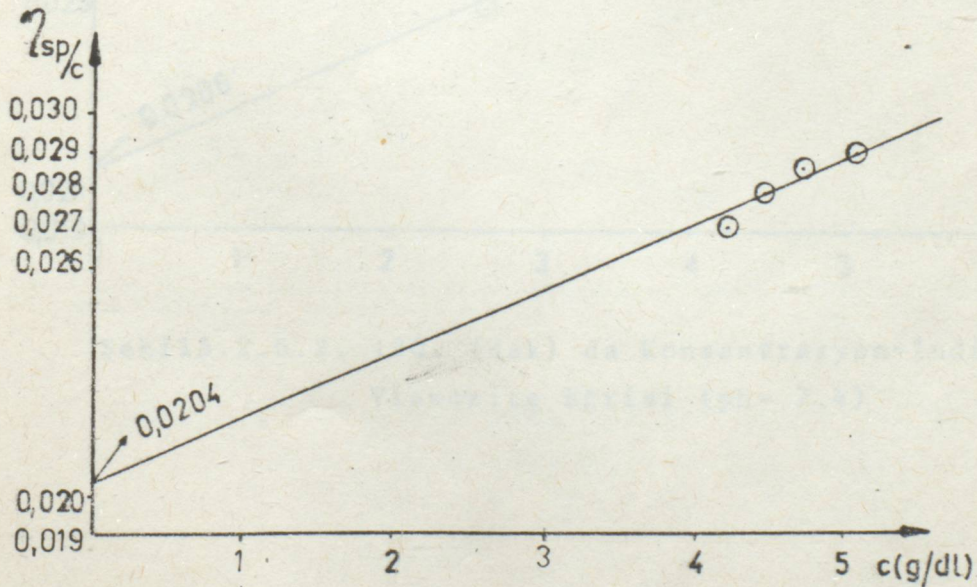
T = 25°C

$K = 50.6 \times 10^{-5}$

a = 0.656

$\eta = 0.0204 \text{ (dl/gr)}$

M = 280.141



Şekil 5.2.6.1. 60. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH= 7.4)

120. dak. daki örnek için,

<u>t (sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
97.33	5.6426	0.0306
96.17	5.29	0.03
95.05	4.9788	0.0292
94.16	4.7022	0.0286

$$t_o = 83 \text{ sn}$$

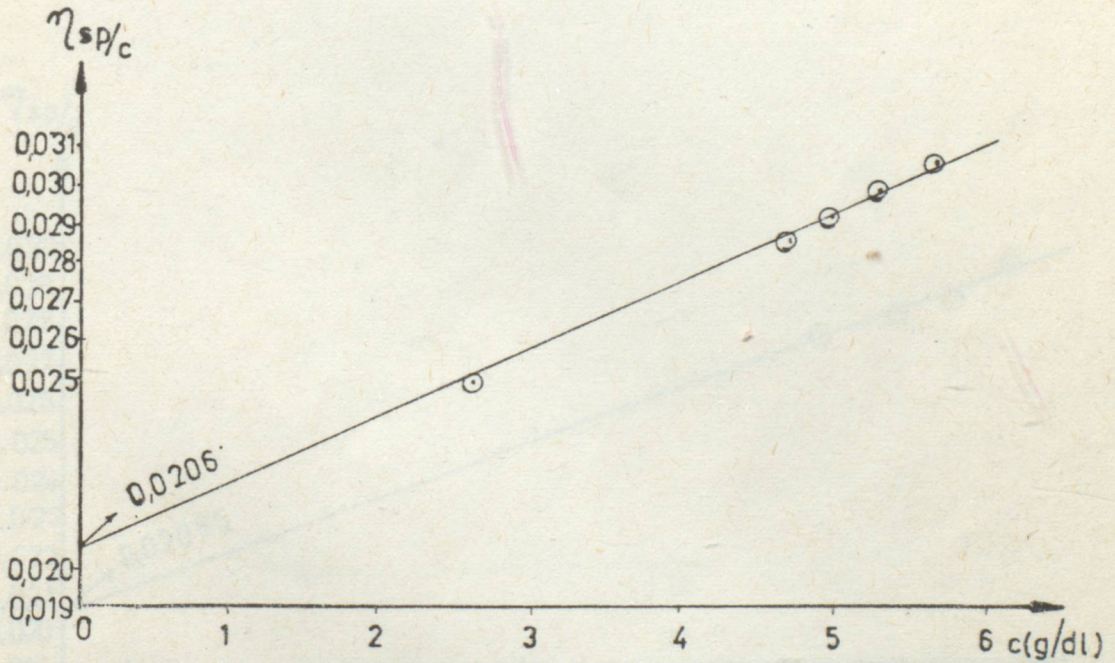
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.0206 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 284.339$$



Şekil 5.2.6.2. 120. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH= 7.4)

180. dak. daki örnek için,

t (sn)	c (g/dl)	η_{sp}/c
98.43	6.298	0.0295
97	5.8786	0.0286
95.9	5.5112	0.0282
94.92	5.1870	0.0277

$$t_0 = 83 \text{ sn}$$

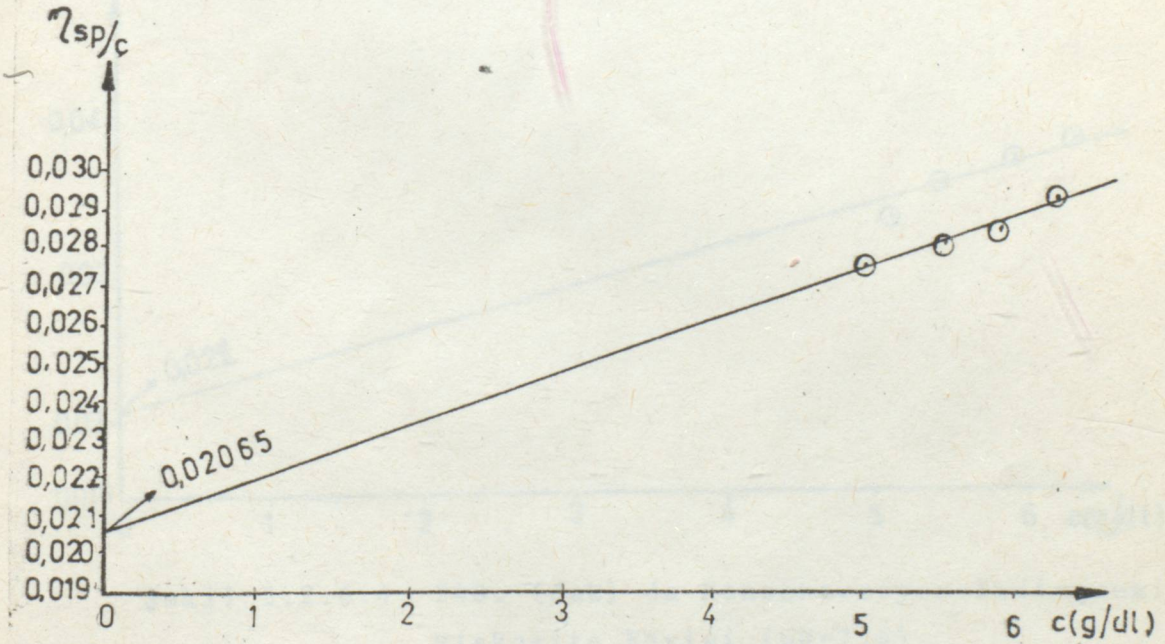
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.02065 \text{ (dl/gr)}$$

$$M = 285.39$$



Şekil 5.2.6.3. 180. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH= 7.4)

240. dak. daki örnek için,

$t(\text{sn})$	$c(\text{g/dl})$	η_{sp}/c
102.92	6.2853	0.0382
101.09	5.8925	0.037
99.11	5.5458	0.035
97.34	5.2377	0.033

$$t_0 = 83 \text{ sn}$$

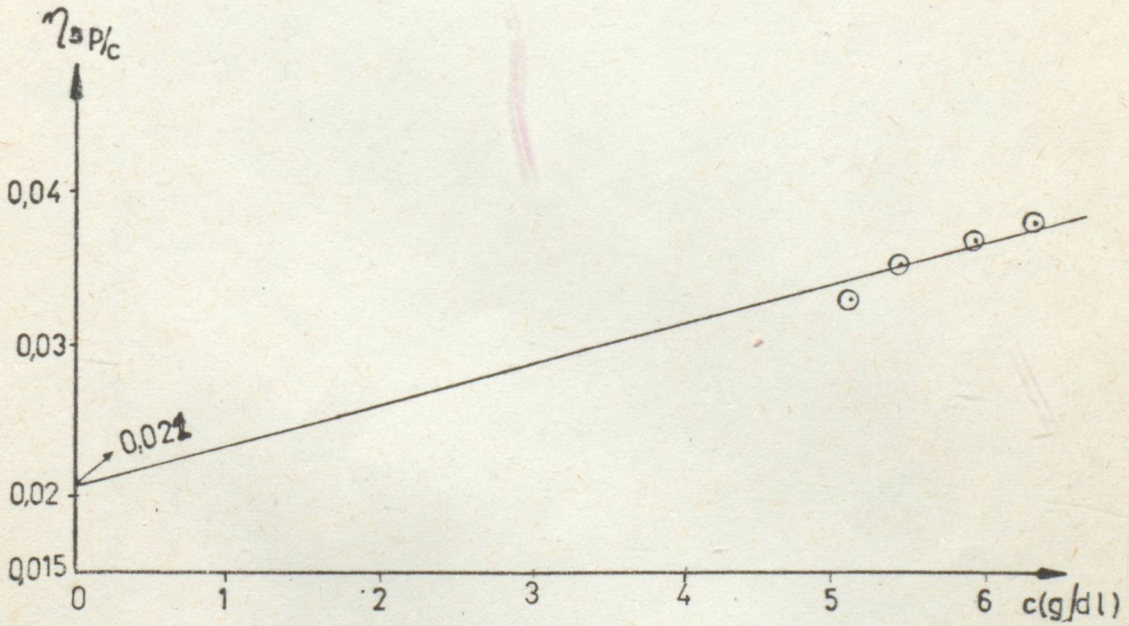
$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$K = 50.6 \times 10^{-5}$$

$$a = 0.656$$

$$\eta = 0.021 \text{ (dl/gr)}$$

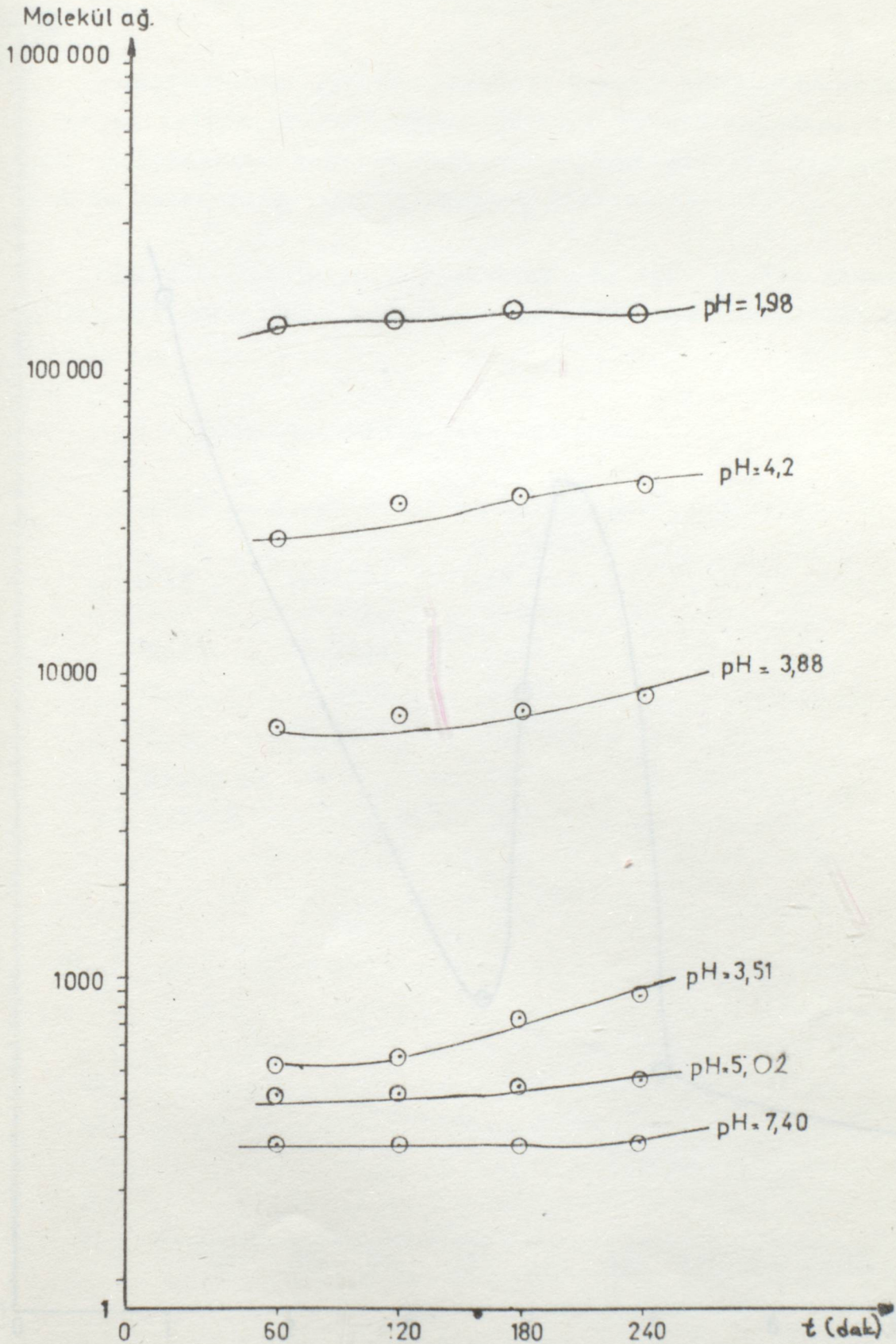
$$M = 292.79$$



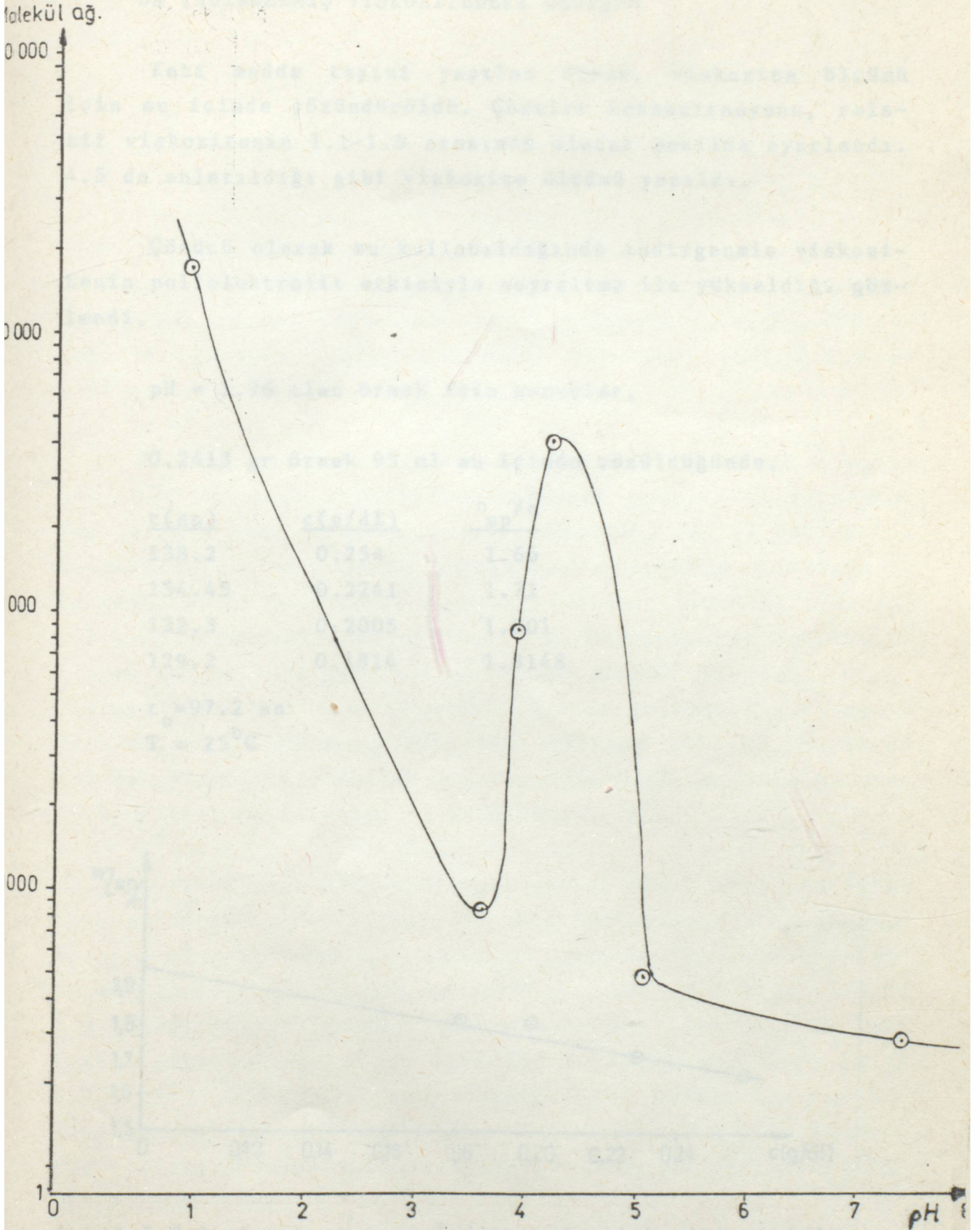
Şekil 5.2.6.4. 240. (dak) da Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (pH=7.4)

Çizelge-5.2.7.2. pH Değişimi ile Molekül Ağırlığındaki Değişim.

pH	t(dak)			
	60	120	180	240
1.98	157 615	157 708	170 834	168 937
3.51	539	556	752	873
3.88	6 969	7 256	7 612	8 747
4.2	28 738	38 445	40 628	42 498
5.02	410	419	473	463
7.40	280	284	285	292



Şekil 5.2.7.1. Zaman Değişimi İle Molekül Ağırlığındaki Değişim.



Şekil 5.2.7.2. pH Değişimi İle Molekül Ağırlığındaki Değişim.

5.3. VİSKOZİTE ÖLÇÜMLERİNDE, ÇÖZÜCÜ OLARAK SU KULLANILDIĞINDA İNDİRGENMİŞ VİSKOZİTEDEKİ DEĞİŞİM

Katı madde tayini yapılan örnek, viskozite ölçümü için su içinde çözündürüldü. Çözelti konsantrasyonu, relatif viskozitenin 1.1-1.5 arasında olacak şekilde ayarlandı. 4.5 de anlatıldığı gibi viskozite ölçümü yapıldı.

Çözücü olarak su kullanıldığında indirgenmiş viskozitenin polielektrolit etkisiyle seyreltme ile yükseldiği gözlemlendi.

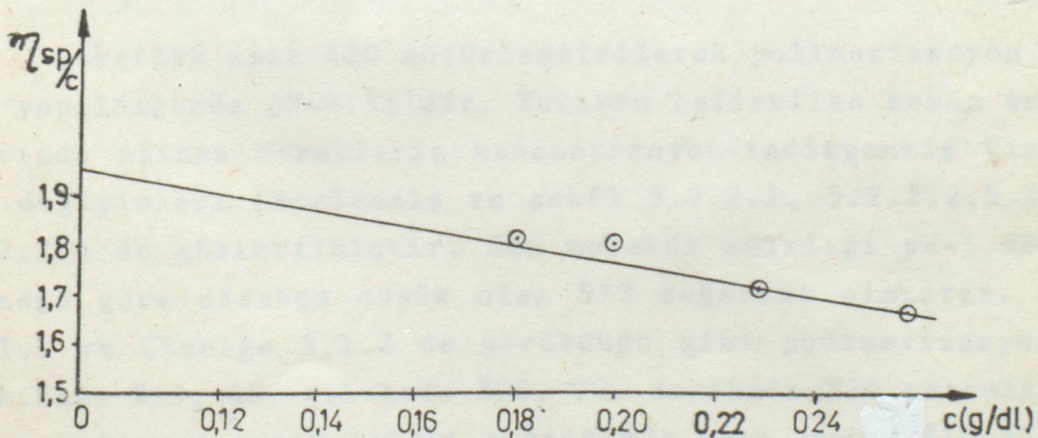
pH = 1.98 olan örnek için sonuçlar,

0.2413 gr örnek 95 ml su içinde çözüldüğünde,

<u>t(sn)</u>	<u>c(g/dl)</u>	<u>η_{sp}/c</u>
138.2	0.254	1.66
134.45	0.2241	1.71
132.3	0.2005	1.801
129.2	0.1814	1.8148

$t_0 = 97.2$ sn

T = 25°C



Şekil-5.3.1. Konsantrasyon-İndirgenmiş viskozite eğrisi (Çözücü su).

5.4 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ

Genel olarak, akrilik asitin değişik pH larda sulu ortamda çözelti polimerizasyonu sonucu elde edilen poliakrilik asitin katı madde yüzdesinin pH ın artmasıyla arttığı söylenebilir. Çizelge 5.1.1 de verilen değerler şekil 5.1.1 de grafik olarak gösterilmiştir.

Molekül ağırlığı tayininde parametre olarak pH alınmıştır. Akrilik asit, nötralleştirilmeden yapılan polimerizasyon işlemi sonucu pH=1.98 olmuştur. 60, 120, 180 ve 240. dakikalarda alınan örneklerin konsantrasyon-indirgenmiş viskozite değişimleri incelenmiş ve şekil 5.2.1.1, 5.2.1.2, 5.2.1.3, 5.2.1.4 de gösterilmiştir. İntrinsik viskozite ve buna bağlı olarak son molekül ağırlığı en yüksek 168937 değerini almıştır. Şekil 5.1.1 ve Çizelge 5.1.2 de görüldüğü gibi polimerizasyon 30. dakikada %35, 60. dakikada %44, 90. dakikada %47 tamamlanmıştır. Polimerizasyon kesildiğinde ise katı madde %4.9 (%45 tamamlanma) da kalmıştır.

Akrilik asit %20 nötrleştirilerek polimerizasyon işlemi yapıldığında pH=3.51'dir. Yukarıda belirtilen zaman aralıklarında alınan örneklerin konsantrasyon-indirgenmiş viskozite değişimleri incelenmiş ve şekil 5.2.2.1, 5.2.2.2, 5.2.2.3, 5.2.2.4 de gösterilmiştir. Son molekül ağırlığı pH=1.98 deki örneğe göre oldukça düşük olan 873 değerini almıştır. Şekil 5.1.1 ve Çizelge 5.1.2 de görüldüğü gibi polimerizasyon 30. dakikada %19, 60. dakikada %25, 90. dakikada %29 tamamlanmıştır. Polimerizasyon işlemi bittiğinde katı madde %10.57 (%88 tamamlanma) dir.

Akrilik asit, %40 nötralleştirilerek polimerizasyon işlemi yapıldığında $pH=3.88$ dir. Belirtilen zaman aralıklarında alınan örneklerin konsantrasyon-indirgenmiş viskozite değişimleri incelenmiş ve Şekil 5.2.3.1, 5.2.3.2, 5.2.3.3, 5.2.3.4 de gösterilmiştir. Son molekül ağırlığı, %20 nötralleşmede elde edilen değerden yükselmeye başlayarak 8747 değerini almıştır. Polimerizasyon 30. dakikada %30, 60. dakikada %46, 90. dakikada %49 tamamlanmıştır. Polimerizasyon sonunda katı madde %8 (%65 tamamlanma) de kalmıştır.

Akrilik asit %50 nötralleştirilerek polimerizasyon işlemi yapıldığında $pH=4.2$ olmuştur. Belirtilen zaman aralıklarında alınan örneklerin konsantrasyon-indirgenmiş viskozite değişimleri incelenmiş ve Şekil 5.2.4.1, 5.2.4.2, 5.2.4.3, 5.2.4.4 de gösterilmiştir. Molekül ağırlığı, Şekil 5.2.7.2 de görüldüğü gibi akrilik asitin nötralleştirilmesiyle elde edilen poliakrilik asit örnekleri içinde en yüksek 42498 değerini almıştır. Polimerizasyon 30. dakikada %46, 60. dakikada %63, 90. dakikada %66 tamamlanmıştır. Polimerizasyon sonunda katı madde %15.36 (%100 tamamlanma) dir.

Akrilik asit %80 nötralleştirilerek polimerizasyon işlemi yapıldığında $pH=5.02$ olmuştur. Belirtilen zaman aralıklarında alınan örneklerin konsantrasyon-indirgenmiş viskozite değişimleri Şekil 5.2.5.1, 5.2.5.2, 5.2.5.3, 5.2.5.4 de gösterilmiştir. % katı madde şekil ve çizelge 5.1.1 de görüldüğü gibi üç saat sonunda %26 ya ulaşmıştır. Bu sonucun hatalı olduğu düşünülmüştür (Teorik olarak katı madde %15). Çizelge 5.1.2 ye göre polimerizasyon ilk 30 dakika içinde %92 tamamlanmıştır. Son molekül ağırlığı %50 nötralizasyondaki değere göre düşmüş ve 468 değerini almıştır.

Akrilik asit %100 nötralleştirilerek polimerizasyon işlemi yapıldığında $pH=7.4$ değerini almıştır. Belirtilen zaman aralıklarında alınan örneklerin konsantrasyon-indirgenmiş viskozite değişimleri Şekil 5.2.6.1, 5.2.6.2, 5.2.6.3,

5.2.6.4 de gösterilmiştir. Son molekül ağırlığı Şekil 5.2.7.2 de görüldüğü gibi en düşük 292 değerini almıştır. Polimerizasyon 30. dakikada %72, 60. dakikada %95, 90. dakikada %98 tamamlanmıştır.

Şekil 5.2.7.1 de görüldüğü gibi molekül ağırlığı zamanla fazla değişim göstermemiştir. Bu sonuç zincir polimerizasyonunun özelliğinden ileri gelmektedir.

Şekil 5.3.1, viskozite ölçümünde çözücü olarak su kullanıldığında, pH=1.98 olan örneğin konsantrasyon-indirgenmiş viskozite değişimlerini göstermektedir.

Sonuç olarak, sulu ortamda çözelti polimerizasyonu sonucu elde edilen poliakrilik asit düşük molekül ağırlıklı elde edilmek istendiğinde polimerizasyon pH=2-3 ve 5-7 değerleri arasında yapılmalıdır. Bu aralıklarda polimerizasyon hızı oldukça yüksek buna karşılık molekül ağırlığı (292-873) düşüktür. pH=1.98-3.88 ve 4.20 olduğunda polimerizasyon hızı düşük buna karşılık molekül ağırlığı yüksek değerlere (168937,8747,42498) ulaşmıştır.

K A Y N A K L A R

1. Muenster, Alfred; Rohmann, Michael (BASF A.G) Ger.Chem. Abstract., V.91, 92450b, 1979.
2. Gagne, Pierre (Rhone-Poulenc Industries S.A.) Chem. Abstract., V.95, 63151 g, 1981.
3. Beres, Janusz, Bagdelska, Halina, Chem Abstract., V.96, 200277, 1982.
4. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V.1, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons. Inc. New York.
5. Bovey F.A. and Winslow F.H., Macromolecules An Introduction to Polymer Science.
6. Baysal B., Polimer Kimyası, Orta Dogu Teknik Üniversitesi Yayınları, Cilt 1, Ankara 1981.
7. Hawley G., The Condensed Chemical Dictionary Eight Edition, New York.
8. Bilmeyer, F.W, Jr., Textbook of Polymer Science, Second Edition, John Wiley and Sons., Inc., 1971.
9. Çataltaş İ., Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler II, 1980.
10. Sandler S.R., Karo W., Polymer Syntheses V.II, Academic Press, New York, 1977.
11. Akovalı G., Küçükyavuz S., Bayramlı E., Temel ve Uygulamalı Polimer, Segem (Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi) Kurs Notları, 1987.
12. Brandrup J., Immergut E.H., Polymer Handbook, IV-9 John Wiley and Sons., New York. 1975.

13. Katcholsky A., Eisenberg H., J.Polymer Sci. 6, 145 (1951)
14. Takahashi A., Kamei T. and Kagawa I., Nippon Kagaku Zasshi 83, 11, 14 (1962).

ÖZGEÇMİŞİ

1964 yılında Tekirdağ'ın Çorlu ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Çorlu'da tamamladı. 1987 yılında E.Ü. Mühendislik Fakültesi Elazığ Mühendisliği Bölümüne girdi. Dört yıllık öğrenim süresini 1986 yılında tamamladı. Aynı yıl E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Aynı Elazığ Mühendisliğinde Araş. Görevlisi olarak görev yaptı.

Ö Z G E Ç M İ Ş

1964 yılında Tekirdağ'ın Çorlu ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Çorlu'da tamamladım. 1982 yılında Y.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdim. Dört yıllık öğrenim süresini 1986 yılında tamamladım. Aynı yıl Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Mühendisliği dalında Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Halen Kimya Mühendisliğinde Arş. Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

