

T.C.
YILDIZ TEKNİK UNIVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLİK ASİT ÇÖZELTİ POLİMERİZASYONUNDA ÇEŞİTLİ TUZ ÇÖZELTİLERİNİN MOLEKÜL AĞIRLIĞINA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜH. SENNUR NEBİOĞLU

İSTANBUL-1992

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezi çalışmaları için gerekli izni veren Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr.Salih Dinger'e, çalışmalarım sırasında değerli yardımlarını esirgemyen tez yöneticim Sayın Prof.Dr.Abdülkadir Kuyulu'ya teşekkür ederim.

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

Araştırmalarım sırasında çeşitli aşamalarda destek sağlayan tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve özellikle büyük yardım ve desteklerinden dolayı eşim Kim.Müh.Tanju Deniz'e, Araş.Gör.Kim.Y.Müh.Semra Özkan'a, Araş.Gör. Kim.Y.Müh. Seyfullah Keyf'e, Araş.Gör.Burcu Yalvaç'a ve Araş.Gör.Mak.Müh.Tunç Tunçel'e teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Bu çalışmada akrilik asitin değişik konsantrasyonlardak çeşitli tuz çözeltileri kullanılarak çözelti polimerizasyonu yapılmıştır. Elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı bulunarak, kullanılan tuz çözelti^{si}nin ve konsantrasyonlarının molekül ağırlığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Sodyum klorür, potasyum klorür, sodyum bromür, sodyum sülfat ve kalsiyum klorür sulu çözeltilerinin her birinin dört ayrı konsantrasyonu ile yapılan polimerizasyonda başlatıcı molar konsantrasyonu, toplam hacim, sıcaklık ve reaksiyon süresi sabit tutulmuştur.

ABSTRACT

In this study solution polymerization of acrylic acid was made by using various salt solutions at different concentrations. The molecular weight of polyacrylic acid was determined and the effects of solutions and their concentrations on the molecular weights were analyzed.

The polymerization was done with four different liquid solutions of sodium chloride, potassium chloride, sodium bromide, sodium sulfate and calcium chloride at different concentrations, and the total volume, temperature, reaction time and the concentrations of initiator was kept constant.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

TEŞEKKÜR

ÖZET

ABSTRACT

TABLO LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

1.GİRİŞ	1
2.POLİMERLER	3
2.1.Genel Bilgi	3
2.2.Polimerlerin Sınıflandırılması	4
3.POLİMERLERİN SENTEZİ	7
3.1.Kondenzasyon Polimerizasyonu	7
3.2.Katılma(Zincir) Polimerizasyonu.....	8
3.2.1.Serbest Radikal Polimerizasyonu ve Kinetiği ..	9
3.2.2.iyonik ve Koordinasyon Kompleks	
Polimerizasyonu	17
4.POLİMERİZASYON PROSESLERİ	18
4.1.Kütle(Yığın) Polimerizasyonu	19
4.2.Çözelti Polimerizasyonu	20
4.3.Süspansiyon Polimerizasyonu	21
4.4.Emülsiyon Polimerizasyonu	23
5.POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE TAYINI	26
5.1.Ortalama Molekül Ağırlığı	27
5.1.1.Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı	27

5.1.2.Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı	28
5.1.3.z-Ortalama Molekül Ağırlığı	28
5.1.4.Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı	28
6.POLİAKRİLİK ASİT	34
6.1.Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonu	35
6.2.Akrilik Asitin Özellikleri	37
6.2.1.Çözünürlük	37
6.2.2.Viskozite	38
6.2.3.Polimerin Çökme Sıcaklığı	39
6.2.4.Polielektrolit Etkisi	41
6.3.Kullanıldığı Yerler	42
7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
7.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
7.2.Kullanılan Cihazlar	43
7.3.Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonunun Yapılışı	44
7.4.Akrilik Asitin Molekül Ağırlığı Tayini	44
7.5 DENEYLER	46
7.5.1.Deney 1 (PA).....	46
7.5.2.Deney 2 (NC-2)	48
7.5.3.Deney 3 (NC-1.5)	50
7.5.4.Deney 4 (NC-1)	52
7.5.5.Deney 5 (NC-0.5)	54
7.5.6.Deney 6 (KC-2)	56
7.5.7.Deney 7 (KC-1.5)	58
7.5.8.Deney 8 (KC-1)	60
7.5.9.Deney 9 (KC-0.5)	62
7.5.10.Deney 10 (NB-2)	64

7.5.11.Deney 11 (NB-1.5)	66
7.5.12.Deney 12 (NB-1)	68
7.5.13.Deney 13 (NB-0.5)	70
7.5.14.Deney 14 (NS-2)	72
7.5.15.Deney 15 (NS-1.5)	74
7.5.16.Deney 16 (NS-1)	76
7.5.17.Deney 17 (NS-0.5)	78
7.5.18.Deney 18 (CC-1)	80
7.5.19.Deney 19 (CC-0.75)	82
7.5.20.Deney 20 (CC-0.5)	84
7.5.21.Deney 21 (CC-0.25)	86
7.6. Sonuçlar ve Değerlendirme	88
7.6.1. Sonuçlar	88
7.6.2. Değerlendirme	99

KAYNAKÇA

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 5.1. Bazı Polimer Çözücü Sistemlerinin Mark-Houwink Sabitleri	30
Tablo 5.2. Viskozite Tanımları Ve İlgili Semboller	31
Tablo 6.1. 25°C'da Poliakrilik Asitin Çözünürlüğü	37
Tablo 7.5.1.1. Saf Su İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	46
Tablo 7.5.2.1. 2 M NaCl İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	48
Tablo 7.5.3.1. 1.5 M NaCl İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	50
Tablo 7.5.4.1. 1 M NaCl İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	52
Tablo 7.5.5.1. 0.5 M NaCl İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	54
Tablo 7.5.6.1. 2 M KCl İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	56
Tablo 7.5.7.1. 1.5 M KCl İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	58
Tablo 7.5.8.1. 1 M KCl İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	60
Tablo 7.5.9.1. 0.5 M KCl İçinde Polimerize Edilen Poli-akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	62

Tablo 7.5.10.1.	2 M NaBr içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetre- sinde Ölçülen Akma Zamanları	64
Tablo 7.5.11.1.	1.5 M NaBr içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetre- sinde Ölçülen Akma Zamanları	66
Tablo 7.5.12.1.	1 M NaBr içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetre- sinde Ölçülen Akma Zamanları	68
Tablo 7.5.13.1.	0.5 M NaBr içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetre- sinde Ölçülen Akma Zamanları	70
Tablo 7.5.14.1.	2 M Na ₂ SO ₄ içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetre- sinde Ölçülen Akma Zamanları	72
Tablo 7.5.15.1.	1.5 M Na ₂ SO ₄ içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetre- sinde Ölçülen Akma Zamanları	74
Tablo 7.5.16.1.	1 M Na ₂ SO ₄ içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetre- sinde Ölçülen Akma Zamanları	76
Tablo 7.5.17.1.	0.5 M Na ₂ SO ₄ içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetre- sinde Ölçülen Akma Zamanları	78
Tablo 7.5.18.1.	1 M CaCl ₂ ·2H ₂ O içinde Polimerize Edilen Poli- akrilik Asitin Ubbelohde Viskozimetresinde Ölçülen Akma Zamanları	80
Tablo 7.5.19.1.	0.75 M CaCl ₂ ·2H ₂ O içinde Polimerize Edilen Poliakrilik Asitin Ubbelohde Viskozimet- resinde Ölçülen Akma Zamanları	82
Tablo 7.5.20.1.	0.5 M CaCl ₂ ·2H ₂ O içinde Polimerize Edilen Poliakrilik Asitin Ubbelohde Viskozimet- resinde Ölçülen Akma Zamanları	84
Tablo 7.5.21.1.	0.25 M CaCl ₂ ·2H ₂ O içinde Polimerize Edilen Poliakrilik Asitin Ubbelohde Viskozimet- resinde Ölçülen Akma Zamanları	86
Tablo 7.6.1.	NaCl Konsantrasyonlarına Karşılık Poliak- rilik Asitin Molekül Ağırlığı Değerleri ..	88

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 7.6.2.	KCl Konsantrasyonlarına Karşılık Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değerleri	90
Tablo 7.6.3.	NaBr Konsantrasyonlarına Karşılık Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değerleri	92
Tablo 7.6.4.	Na ₂ SO ₄ Konsantrasyonlarına Karşılık Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değerleri	94
Tablo 7.6.5.	CaCl ₂ ·2H ₂ O Konsantrasyonlarına Karşılık Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değerleri	96



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>	<u>No</u>
Şekil 5.1.	Polimer Özelliklerinin Molekül Ağırlığı ile Değişimi.....	26
Şekil 5.2.	Kapiler Viskozimetreler (a) Ostwald (b) Ubbelohde	33
Şekil 6.1.	1.5 N NaBr'de Çözünmüş Polisodyum Akrilatın Kritik Çözünme Sıcaklığı	40
Şekil 7.5.1.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (Saf Su - Akrilik Asit)	47
Şekil 7.5.2.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (2 M NaCl - Akrilik Asit)	49
Şekil 7.5.3.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1.5 M NaCl - Akrilik Asit)	51
Şekil 7.5.4.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1 M NaCl - Akrilik Asit)	53
Şekil 7.5.5.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (0.5 M NaCl - Akrilik Asit)	55
Şekil 7.5.6.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (2 M KCl - Akrilik Asit)	57
Şekil 7.5.7.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1.5 M KCl - Akrilik Asit)	59
Şekil 7.5.8.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1 M KCl - Akrilik Asit)	61
Şekil 7.5.9.1.	Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (0.5 M KCl - Akrilik Asit)	63

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 7.5.10.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (2 M NaBr - Akrilik Asit)	65
Şekil 7.5.11.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1.5 M NaBr - Akrilik Asit)	67
Şekil 7.5.12.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1 M NaBr - Akrilik Asit)	69
Şekil 7.5.13.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (0.5 M NaBr - Akrilik Asit)	71
Şekil 7.5.14.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (2 M Na ₂ SO ₄ - Akrilik Asit)	73
Şekil 7.5.15.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1.5 M Na ₂ SO ₄ - Akrilik Asit)	75
Şekil 7.5.16.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1 M Na ₂ SO ₄ - Akrilik Asit)	77
Şekil 7.5.17.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (0.5 M Na ₂ SO ₄ - Akrilik Asit)	79
Şekil 7.5.18.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (1 M CaCl ₂ ·2H ₂ O - Akrilik Asit)	81
Şekil 7.5.19.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (0.75 M CaCl ₂ ·2H ₂ O - Akrilik Asit)	83
Şekil 7.5.20.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (0.5 M CaCl ₂ ·2H ₂ O - Akrilik Asit)	85
Şekil 7.5.21.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (0.25 M CaCl ₂ ·2H ₂ O - Akrilik Asit)	87
Şekil 7.6.1. NaCl Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi	89

	<u>Sayfa</u>	<u>No</u>
Şekil 7.6.2. KCl Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi	91	
Şekil 7.6.3. NaBr Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi	93	
Şekil 7.6.4. Na ₂ SO ₄ Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi	95	
Şekil 7.6.5. CaCl ₂ ·2H ₂ O Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi	97	
Şekil 7.6.6. Çeşitli Tuz Çözeltilerinin Konsantrasyonları ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi	98	

1. GİRİŞ

Makromoleküllerinin monomerlerinde iyonlaşabilen gruplar içeren polimerik bileşiklere polielektrolitler denilmektedir. Poliakrilik asit, sentetik polielektrolitlerin Staudinger tarafından hazırlanmış ilk örneğidir(1).

Polielektrolitlerin kendilerine has özellikler göstermelerinin sebebi, polimer zincirine bağlı iyonlaşabilen gruplar yüzünden ana zincirin bir makroiyon haline gelmesi ve bu yüklü grupların birbirleri ile ve etraflarındaki karşıt iyonlarla etkileşime girmeleridir. Makromoleküler bileşikler olmaları dolayısı ile polielektrolit çözeltilerinin davranışları, nötral polimerlerinkilerle kıyaslanabilir. Diğer taraftan iyonik grupların bulunması bunların basit elektrolitlere de benzemesine yol açacaktır. Bu iki özelliğin bir arada bulunması polielektrolitlerdeki davranış farklılığının esasıdır. Örneğin noniyonik bir polimer %90'lık etanolde seyreltilirse indirgenmiş viskozitesinde Huggins bağıntısına ($\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$) uygun olarak lineer bir azalma görülmektedir. Buna karşılık bir polielektrolit suda seyreltilirse seyrelme η_{sp}/c üzerinde farklı bir etki yapmakta ve seyrelme ile η_{sp}/c değeri, gittikçe hızlanarak artmaktadır(2).

Makroiyon içeren çözeltilerin özellikleri, ortama ilave edilen basit elektrolitlerden etkilenmektedir. Bu sayede polielektrolit sulu çözeltilisinde görülen seyrelme ile viskozite artışı önlenebilmektedir. Bunun sebebi, poliiyonun ilave edi-

len elektrolit sayesinde büzülmesidir.

Bu çalışmanın amacı, polielektrolit olarak çok kullanılan poliakrilik asitin, akrilik asitin polimerizasyonu ile oluşturulması sırasında, ortamda bulunan basit tuzlardan ne ölçüde etkilendiğinin tesbitidir. Kullanılan değişik tuzların ve değişen iyonik kuvvetin, poliakrilik asitin molekül ağır-
lığı üzerinde etki yapıp yapmadığı belirlenmek istenmiştir.



2. POLİMERLER

2.1. Genel Bilgi

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer molekülerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit yada hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak polimerin çoğu genellikle 5000-250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur (3).

Polimerler doğal veya yapay olabilir. Doğal polimerik maddeler endüstriyel kullanımları sırasında birçok problemin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu problemlerden başlıcaları, hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olmasıdır. Bu ve diğer dezavantajları nedeniyle, doğal polimerler yerlerine zamanla modifiye edilmiş doğal polimerlere bırakmıştır. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimere yarı sentetik polimerler denir. Buna örnek olarak doğal selülozdan elde edilmiş rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleri gösterilebilir (4).

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri dört ana gruba ayırabiliriz:

1- Kimyasal bileşimlerine göre:

Polimerler doğal veya yapay olmaları gözönünde bulundurulmadan kimyasal bileşimlerine göre iki sınıfa ayrılabilir

a- Organik Polimerler: yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını bulundurlar. Eger polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler "homozincir", farklı atomlar ise "heterozincir" polimerler olarak adlandırılırlar. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz.

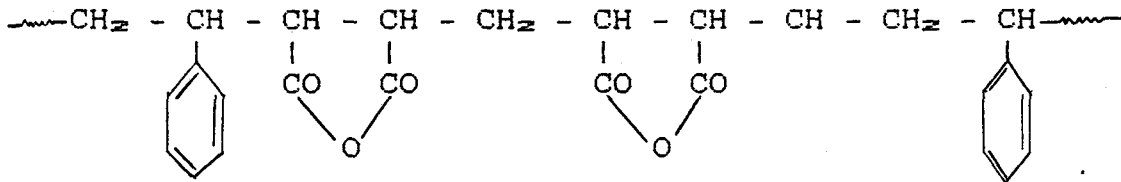
b- Inorganik Polimerler: organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmazlar ve ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki 4-5. grup elementlerinden Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya heterozincir yapılar oluşturur.

2- Yapılarına göre:

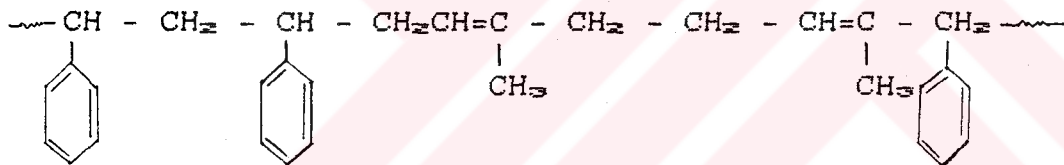
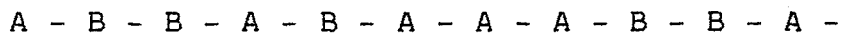
Polimerler yapılarına göre de sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimerler "homopolimer" adını alır. Örneğin etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir. Eger polimerler iki monomerin karışımından oluşuyorsa "kopolimer" adını alırlar ve aşağıda gösterildiği gibi sınıflandırılabilirler:

a- Ardarda Kopolimer,

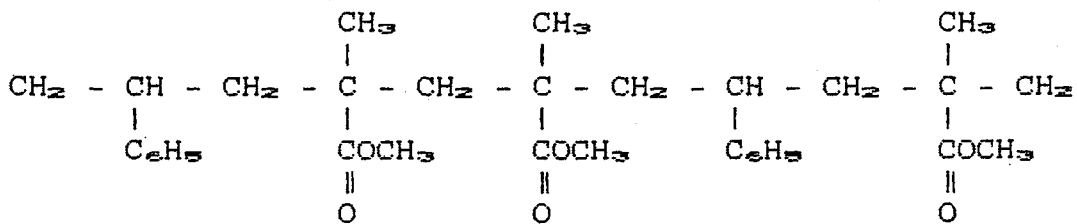
Stiren ve maleik anhidrid böyle bir kopolimer verir:

b- Blok Kopolimer,

Stiren ve izoprenden bir blok kopolimer oluşabilir:

c- Rastgele Kopolimer,

Stiren ve metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile bir rastgele kopolimer elde edilir:



3-Isıya karşı davranışlarına göre:

Polimerler işleme şekillerine, başka bir ifadeyle ısıya ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenirler;

a- Termoplastikler

b- Termosetler

Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece " çözücü döküm " gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya eritmekle şekillendirilemezler.

4-Fiziksel durumlarına göre:

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin " amorf ", " yarı kristalin", " kristalin", " elastomer " polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümler amorf yapıdadır.

3. POLİMERLERİN SENTEZİ

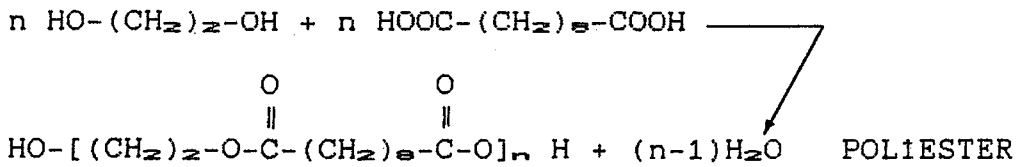
Polimer sentezi Carothers sınıflandırmasına göre;
a-Kondenzasyon polimerizasyonu ve b-Katılma polimerizasyonu
olmak üzere iki grupta incelenebilir.

3.1. Kondenzasyon (Adım) Polimerizasyonu

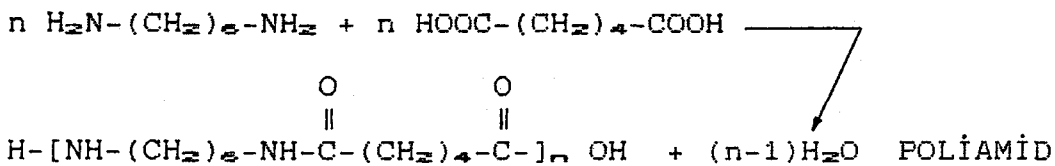
Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. "OH", "COOH", "NH₂" gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme gibi reaksiyonlarla, genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Kondenzasyon polimerizasyonu tipik örnekleri olan doğrusal poliester oluşumu ve doğrusal poliamid oluşumu aşağıda verilmiştir:

a- Doğrusal Poliester Oluşumu:



b- Doğrusal Poliamid Oluşumu:



Kondenzasyon polimerizasyonunun başlıca özelliklerini aşağıdaki maddeler halinde sıralayabiliriz (3):

- a- Monomer daha reaksiyonun başlangıcında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda %1'den az monomer kalır.
- b- Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- c- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
- d- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.
- e- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.

3.2.Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar.Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir.Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0,1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 gibi) ulaşmasıdır.Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra

dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

Zincir polimerizasyonunun başlıca özelliklerini aşağıdaki maddeler halinde sıralayabiliriz:

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

b- Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır.

c- Makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir.

d- Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez.

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

3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu ve Kinetiği

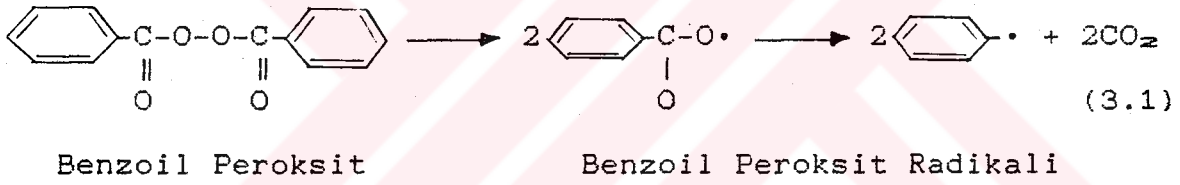
Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon başlıca üç basamakta gerçekleşir ki bunlar başlama, üreme ve sonlanma basamaklarıdır.

a) Başlama basamağı;

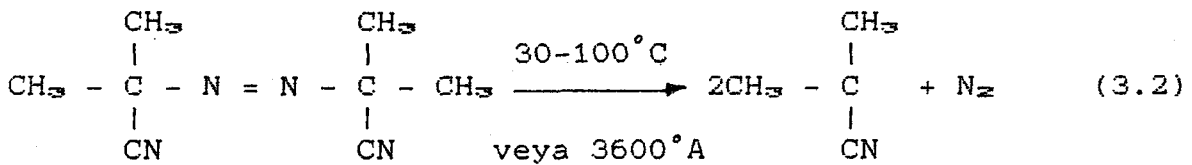
Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüştürülür. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcı-

ların ilave edilmesidir. Başlatıcıların ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler (hidrojen peroksit veya benzoil peroksit gibi) ve diazo bileşikleri (azobisisobutironitril, trifenil azobenzen gibi) veya redoks başlatıcılar (alkil veya aril peroksit veya hidroperoksitler ile okside olabilen metal iyonları kullanılır.

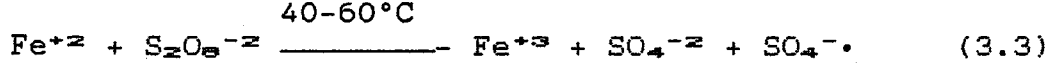
Peroksit başlatıcıların tipik örneği benzoil peroksittir. Bu organik peroksit, 60-90°C sıcaklık aralığında aşağıdaki reaksiyona göre kolaylıkla parçalanarak radikal oluşturur;



Alifatik azonitriller ve benzeri bileşikler ısı veya fotokimyasal yolla parçalanarak kolaylıkla radikal oluştururlar. Bu tür başlatıcılara tipik bir örnek çok yaygın olarak kullanılan azobisisobutironitril'dir.



Redoks başlatıcıların en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir. Sulu ortamda polimerizasyon için kullanılan persülfat ve Fe^{+2} gibi buna tipik bir örnektir.



Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilir.

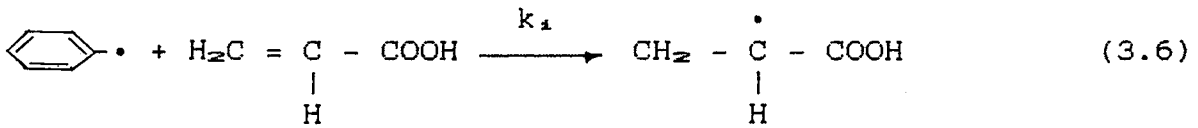


Bu reaksiyon başlatıcının ayrışması ile bir çift radikal meydana geldiğini belirtir. Burada k_d başlatıcının ayrışma sabitidir. Buradaki $\text{R}^{\cdot}$ başlatıcı radikale ilk monomer molekülünün katılması aşağıdaki reaksiyonla gösterildiği gibi zincir başlatıcı $\text{RM}_1^{\cdot}$ radikalinin oluşmasını sağlar.



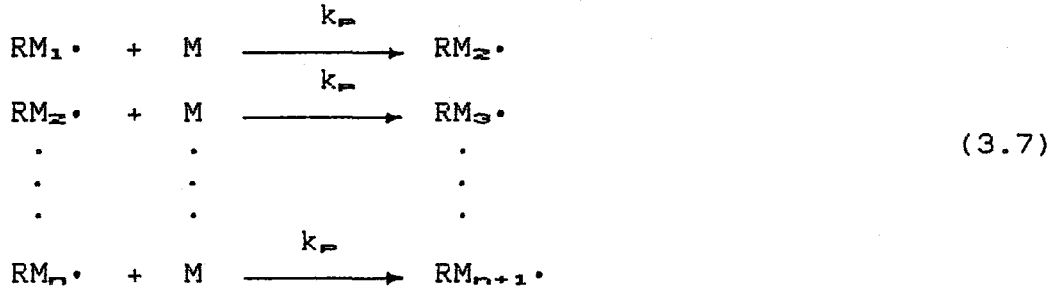
Burada M bir monomer molekülünü ve k_1 ise başlama basamağının hız sabitini göstermektedir.

Akrilik asitin, benzoil peroksit başlatıcısıyla, başlama reaksiyonu sonucunda serbest radikal oluşumu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



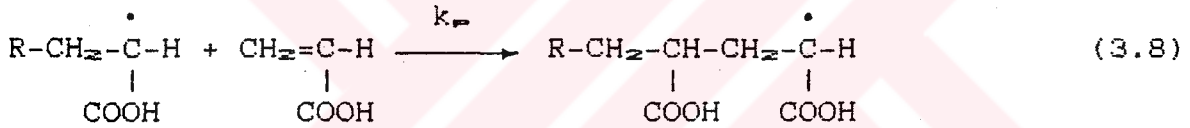
b) Büyüme Basamağı

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri, aşağıdaki genel terimlerle belirtildiği gibi, süratle büyür.



Yukarıda verilen seri reaksiyonlarda, k_p üreme reaksiyonunun hız sabitidir ve her basamakta " k_p " değeri eşit kabul edilebilir. Birçok radikal polimerizasyonunda k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 lt mol⁻¹ sn⁻¹ civarındadır.

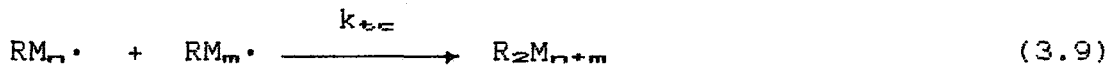
Akrilik asitin üreme basamağındaki reaksiyonu şöyledir



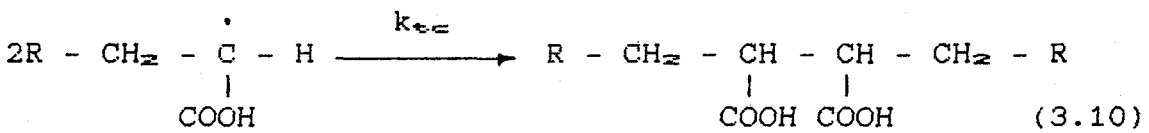
c) Sonlanma Basamağı

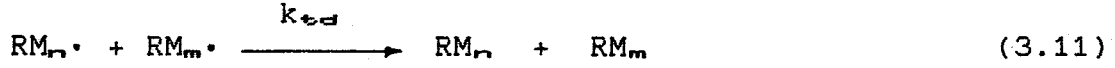
Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü ölü polimer haline geldiği basamaktır. Sonlanma "birleşme" veya "orantısız" olabilir.

Birleşmeyle sonlanma:

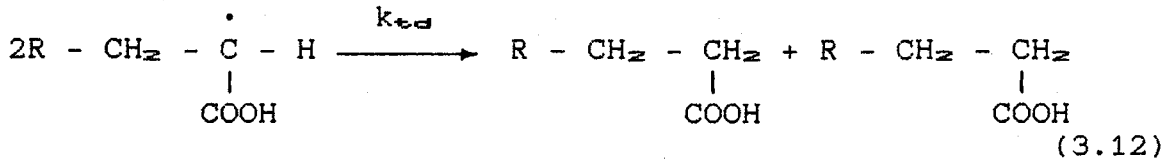


Görüldüğü üzere bu tür sonlanma iki radikalın birbirine katılmasıdır. Akrilik asit için reaksiyon şöyledir;



Orantısız sonlanma:

Burada H transferi ile iki polimer molekülü oluşur ve akrilik asitin bu türdeki sonlanma reaksiyonu şöyledir;



Bir radikal polimerizasyonunda, her iki türde de sonlanma olabilir.Örneğin; polistiren hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, polimetilmetakrilat % 58 orantısız, % 42 birleşme ile sonlanır.Bu iki sonlanmanın birlikte gözlemlendiği örneklerde sonlanma reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir,



Burdaki ölü polimer terimi üreyen radikalde büyümenin sona erdiğini gösterir.Sonlanma hız sabitleri, k_{tc} ve k_{td} 'nin değerleri genellikle 10^6 - 10^8 lt mol⁻¹ sn⁻¹ aralığındadır.Üreme reaksiyonlarına göre bu çok hızlı reaksiyonların polimer zincirinin büyümesini engellemesi beklenebilir.Ancak ortamda radikal konsantrasyonu düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz(4).

Radikal polimerizasyonunda zincir reaksiyonunun temel mekanizmasının aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır.Çeşitli katalizörlerle başlatılan homojen polimerizasyonlarda, reaksiyon kinetiğinin ifadesi için genellikle aşağıda-

ki bağıntı kullanılmaktadır,

$$R_p = -d[M] / dt = k_p (f.k_i/k_t)^{0.5} [M].[I] \quad (3.14)$$

Burada, R_p : Polimer oluşum hızını; $[M]$ ve $[I]$: Sırasıyla monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarını; f : Başlatıcının monomerle reaksiyona giren kesrini; k_i, k_p ve k_t : Sırasıyla başlama, üreme ve sonlanma hız sabitlerini; t : Zamanı göstermektedir.

Denklem 3.14'deki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi, K , içinde toplanırsa ifade şu şekli alır;

$$-d[M] / dt = K.[M].[I]^{0.5} \quad (3.15)$$

Burada başlatıcı konsantrasyonunun zamanla çok fazla değişmediği varsayılırsa ($[I]$ sabit alınıp) ifadenin integrasyonu ile aşağıdaki bağıntı elde edilir,

$$\ln([M]_0 / [M]) = K.[I]^{0.5}.t \quad (3.16)$$

Bu ifadede, $[M]_0$: Monomerin başlangıçtaki konsantrasyonudur. Görüldüğü gibi bu 1. dereceden bir kinetik ifadedir. Ancak, radikal polimerizasyonunda, difüzyon etkileri ve ısı transferi gibi birçok faktörün polimerizasyon kinetiğini etkilediği ve sıfırdan bir dereceden ikinci dereceye kadar değişik kinetik mekanizmaların gözlenebildiği unutulmamalıdır.

Radikal polimerizasyonunda oluşan polimerin molekül ağırlığını belirlemek için genellikle iki tanım kullanılır.

a- Kinetik Zincir Uzunluğu ($\bar{V}_n$):

Kinetik zincir uzunluğu şöyle tanımlanır;

$$\bar{V}_n = \frac{\text{Monomer Harcanma Hızı}}{\text{-Radikal Oluşma Hızı}} \quad (3.17)$$

Yukarıdaki kinetik ifadeler kullanılarak kinetik zincir uzunluğu şu şekilde ifade edilebilir;

$$\begin{aligned} \bar{V}_n &= - (d[M] / dt) / 2k_t \cdot [I] \\ &= k_p / 2 (f \cdot k_d \cdot k_t)^{0.5} [M] \cdot [I]^{-0.5} \end{aligned} \quad (3.18)$$

b- Sayica ortalama Polimerizasyon Derecesi ($\bar{X}_n$):

Sayica ortalama polimerizasyon derecesi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Sistemde Reaksiyona Girmiş Monomerlerin Toplam Sayısı}}{\text{Sistemdeki Moleküllerin Toplam Sayısı}} \quad (3.19)$$

Eğer sonlanma orantısız sonlanma ise,

$$\bar{X}_n = \bar{V}_n \quad (3.20)$$

Birleşme şeklinde sonlanma ise,

$$\bar{X}_n = 2\bar{V}_n \text{ ' dir.} \quad (3.21)$$

Radikal polimerizasyonunda polimerizasyon derecesini kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamına "zincir transfer ajanı" denilen maddeler ilave edilir. Bu maddeler aktif moleküllerle aynı hızla reaksiyona girdiklerinden polimerizasyon hızını etkilemezler. Ancak, bu ajanların varlığında, en basit ifadeyle bir radikale karşılık birden fazla ölü polimer oluştuğu için polimerin ortalama molekül ağırlığı düşer. Başka bir ifadeyle $\bar{V}_n$ değeri sabit kalırken, $\bar{X}_n$ değeri

azalır.Örneğin stiren-butadien kauçugunun üretiminde ikiyüz kısım monomere bir kısım merkaptan ilave edilince ortalama molekül ağırlığı bir kaç kat azalır.Polimerizasyon sırasında aktif moleküllerin, başlatıcı, çözücü ve ölü polimerle de reaksiyona girip aktifliklerini yitirebilecekleri, başka bir ifadeyle bu tür zincir transfer reaksiyonlarının gözlenebileceği unutulmamalıdır.

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir, hatta durdurulabilir.Bu maddelere "inhibitör" denir.Polimer üretimine başlamadan önce inhibitörlerin, destilasyon, ekstraksiyon gibi yöntemlerle ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir.Örneğin hidrokinon gibi inhibitörler, suda çözülmeyen monomerler için NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilebilir.Başka bir pratik yöntem de, polimerizasyonda başlatıcı konsantrasyonunu gereğinden fazla tutmaktır.

Oksijen birçok serbest radikal polimerizasyonunda radikal söndürücü (inhibitör) olarak rol alır.Bu nedenle, bu tür polimerizasyonda ortamdan oksijenin tamamen uzaklaştırılması yada tiyosülfat, persülfat gibi indirgeme ajanlarının kullanılması veya polimerizasyonun inert bir gaz (Azot gibi) atmosferinde yürütülmesi gerekir.Oksijenin radikal polimerizasyonunda etkisi ilginçtir.Çoğu kez inhibitör olarak davranan oksijen bazı polimerizasyonlarda başlatıcı olarak da kullanılmaktadır(4).

3.2.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyonlar veya katyonlar) ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, sübstitüye gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur(1). Sübstitüye grup elektron çekici ise polimerizasyon anyonik mekanizma üzerinden yürür.

4.POLİMERİZASYON PROSESLERİ

Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir ve dolayısıyla ortaya çıkan bu ısı, endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli problemlere neden olur.Özellikle zincir polimerizasyonunda, çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıkıldığı için, ortam viskozitesi hızla artar.Polimerlerin ısı iletkenlikleri de düşük olduğunda ısı transferi ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır.Bu nedenle endüstriyel boyutta polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır.Her polimerin reaksiyon mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı, reaksiyon hızı, viskozite artışı gibi parametreler dikkate alınarak uygun polimerizasyon prosesinin seçilmesi gerekir.

Polimerizasyon prosesleri başlıca dört grupta toplanarak incelenebilir:

- a- Kütle (yığın veya blok) Polimerizasyonu
- b- Çözelti Polimerizasyonu
- c- Süspansiyon Polimerizasyonu
- d- Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu dört yöntem de uygun düzeneklere radikal polimerizasyonunda çeşitli polimerlerin ticari olarak üretiminde uygulanmaktadır.Örneğin, polistiren dört yöntemle üretilmektedir.Kondenzasyon polimerizasyonları, genellikle yığın veya çözelti prosesleri ile gerçekleştirilir.İyonik ve koordinasyon kompleks polimerizasyonlarda başlatıcılar sulu ortamda

aktivitelerini kaybettikleri için, bu polimerizasyonlar yalnızca yığın ve çözelti prosesleri ile yürütülür.

4.1.Kütle (Yığın) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir.Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilebilmesidir.Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir.Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makina ve donanım gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir.

Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısıнын ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır.Özellikle bu duruma radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir.Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur.Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır.Bölgesel sıcaklık artışları, polimerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir.

Kütle polimerizasyonu polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için uygun bir yöntemdir.Bu tür polimerizasyon

reaksiyonlarında, radikal polimerizasyonunun tersine, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu adım adım yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla reaksiyon ortamının viskozitesi hemen yükselmez. Aktifleşme enerjisi yüksek olmasına karşın, reaksiyonlar hafif ekzotermik olduğundan, çıkan ısı kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

Kütle polimerizasyonu, kesikli veya sürekli düzende yürütülebilir. Monomer dökümü olarak da bilinen, kesikli polimerizasyonla, levha, gubuk, vb. gibi özel şekillerde polimerik malzemeler yaygın olarak üretilmektedir. Fenol-formaldehit ve polimetilmetakrilat döküm işlemleri en çok karşılaşılan örneklerdir(4).

4.2.Çözelti Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon, kütle polimerizasyon prosesinde ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür.

Monomerin kendisi de çoğu kez seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Polimerizasyon gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir.

Çözelti polimerizasyonunun en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması,

dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca, bu yaklaşımda ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenilmektedir. Ancak, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca, çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini arttırır.

Poliakrilonitril, Polivinilasetat, Poliakrilikasit ve polivinilpirolidon üretimleri, sulu çözeltilerde yürütülen çözelti polimerizasyonuna tipik örneklerdir.

4.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu (inci veya tane polimerizasyonu da denir), günümüzde birçok önemli polimerin, yüksek kapasitelerle üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel boyutlarda süspansiyon polimerizasyonu ile ilk üretilen polimer polivinilkloroasetattır. Bugün akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, vinilidin klorür ve daha birçok doymamış monomer bu prosesle polimerleştirilmektedir.

Bu proseste monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer dam-

lacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon stabilizörleri ve emülsifiye edicilerle süspansiyonun kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıkları küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla, 10 μ 'dan 10mm'ye kadar istenilen boyda polimer taneciklerinin eldesi gerçekleştirilebilmektedir.

Dikkat edileceği gibi, süspansiyon prosesi uygun bir ortam içinde yürütülen kütle polimerizasyonundan başka birşey değildir. Her monomer damlacığı yeterli başlatıcı içerir ve ısıtılınca diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Burada reaksiyon hızı kütle polimerizasyonuna göre daha hızlıdır. Sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğundan, daha büyük molekül ağırlığına ulaşır. Kütle prosesine göre bu prosesin en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır. Ayrıca, dağıtma ortamı olarak kullanılan su ucuzdur ve suyun yanma, patlama ve toksisite gibi yan etkileri yoktur.

Kütle polimerizasyonuna göre dezavantajları ise, sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesidir. Ayrıca, yüzeyine adsorbe olan stabilizörler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün kirlenmektedir.

Süspansiyon proseslerinin, emülsiyon proseslerine göre önemli avantajlarından biri, bu yöntemde ürün tanecik boyunun çok daha kolay ayarlanabilmesi ve istenilen boyda ve dar boy dağılımında ürün elde edilebilmesidir. Bu yöntemde katkı maddelerinin neden olduğu kirlenme emülsiyon polimerizasyonuna göre daha azdır. Ürün bağıl olarak daha ucuz ve basit ayırma ve saflaştırma işlemlerinden sonra piyasaya sunulabilmektedir.

Süspansiyon polimerizasyonunda en önemli husus, polimer yığılmasının önlenmesidir. Bugün artık iyice anlaşıldığı gibi monomerin yaklaşık %10-20'si polimere dönüştüğünde monomer küreleri, polimerin varlığı nedeniyle daha viskoz ve yapışkan hale gelirler, çökme ve yapışarak yığılma eğilimi gösterirler. Eğer gerekli önlemler alınmazsa yaklaşık %50 dönüşümde tanecikler son derece yapışkan bir hal alırlar veya yığılma ile tüm ortam bir blok haline geçer(4).

4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu gibi bu polimerizasyon da genellikle sulu ortamda yürütülen bir prosestir. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940'lı yıllarda stiren-butadien kauçuğu üretimi ile önem kazanmıştır. Günümüzde, stiren-butadien kauçuğu yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, polivinil asetat, polivinil klorür gibi çeşitli radikal polimerizasyonu ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örneklerdir.

Emülsiyon polimerizasyonu uzun süre süspansiyon polimerizasyonu ile karıştırılmıştır. Fakat, emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması çok daha karışık ve farklıdır. Polimer oluşum mekanizmaları arasındaki bu önemli farkın yanı sıra emülsiyon ve süspansiyon prosesleri ürün özellikleri yönünden de birbirinden ayrılabilir. Süspansiyon prosesinde elde edilen ürün partikül boyutu 10μ ile 10 mm aralığında olmasına karşın, emülsiyon polimerizasyonun da 0.05μ ile 5μ boyutlarında, çok daha küçük polimer partikülleri elde edilir. Ayrıca, emülsiyon polimerizasyonunda sonuç ürün bir sentetik lateks, başka bir ifadeyle, polimer partiküllerinin sulu ortamdaki kararlı bir emülsiyonu şeklindedir(4).

Emülsiyon polimerizasyonunun yığın, gözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları şunlardır:

- * Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığının) azaldığı bilinmektedir. Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmektedir.
- * Polimerizasyon sıcaklığı ($0-80^{\circ}\text{C}$) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- * Diğer yöntemlere göre ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi, ürün transferi (pompanması) oldukça kolaydır.
- * Sürekli üretim kolaydır.

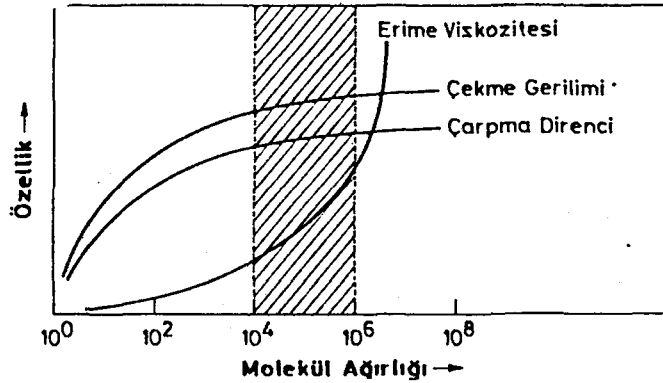
- * Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı gelişebilir.
- * Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük kauçuk, vb. bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

Bu polimerizasyon prosesinin dezavantajları da vardır. Bu proseste diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla kirlenme fazladır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, emülsiyondan ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri prosesin maliyetini arttırır.

5. POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE TAYINI

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerik malzemenin özellikleri açısından büyük önem taşır. Molekül ağırlığının artmasıyla, yapıda griftlik ve moleküller arası çekim kuvvetleri artar ve bu da başta polimer yapısındaki mekanik ve ısı özellikler olmak üzere, polimerin işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir. Şekil 5.1.'de gösterildiği gibi, molekül ağırlığının artmasıyla polimerik yapının özellikleri (çekme gerilimi, çarpma direnci, erime ve yumuşama sıcaklıkları, ısı direnci vb.) önce hızla artma gösterir, daha sonra değişme olmadığı görülür. Buna karşı polimerik yapının erime viskozitesi önce yavaş, sonra ise hızlı bir artış gösterir. Hem işlenebilir hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari polimerik ürünlerde molekül ağırlığının 10^4 - 10^6 arasında olması tercih edilir.

Bir polimerik yapının yeterli mekanik özelliklere sahip olabilmesi için, molekül ağırlığının 10000'nin üzerinde olması gerekir.



Şekil 5.1. Polimer özelliklerinin Molekül Ağırlığı ile Değişimi

Polimer molekül ağırlığı küçük moleküllerinkinden çok farklıdır. Polimerin yapısı farklı uzunluklardaki polimer zincirlerinden oluşur. Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen veya polidisperse tir. Çok yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tamamıyla karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile, molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir(3,4).

5.1. Ortalama Molekül Ağırlığı

Polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek için, çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalama değerini vermez. Çeşitli molekül ağırlığı tanımları vardır. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları aşağıda verilmiştir.

5.1.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı($\overline{M}_n$):

Bu ortalama değer her boydaki polimer zincirleri sayılarının molekül ağırlığı ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$\overline{M}_n = (\sum N_i M_i / \sum N_i) = (\text{Toplam Ağırlık} / \text{Toplam Sayı}) \quad (5.1)$$

Burada, N_i ve M_i : Sırasıyla "i" ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve molekül ağırlığıdır.

$\overline{M}_n$ değerinin bulunması için, uę grup analizi ve kolligatif özelliklerin (osmotik basınç, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, buhar basıncı düşmesi gibi) değişiminin ölçülmesi esasına dayanan yöntemler kullanılır.

5.1.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_w$):

Bu ortalama değer her fraksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesiyle bulunur.

$$\overline{M}_w = (\sum w_i M_i / \sum w_i) = (\sum N_i M_i^2) / (\sum N_i M_i) \quad (5.2)$$

Burada, w_i "i" ile gösterilen fraksiyonun ağırlık kesridir.

$\overline{M}_w$ değerinin ölçülmesi için ışık saçılması ve ultrasantrifügasyon gibi yöntemler kullanılır.

5.1.3. z-Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_z$):

Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki gibi tanımlanır ve yine ultrasantrifügasyon yöntemiyle ölçülür.

$$\overline{M}_z = (\sum N_i M_i^3) / (\sum N_i M_i^2) \quad (5.3)$$

5.1.4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_v$):

Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren ve aşağıda verilen Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada

eşitliğinden yararlanılarak bulunur.

$$[\eta] = K.M^a \quad (5.4)$$

Burada, $[\eta]$: Viskozite sayısı; M: Molekül ağırlığı; K ve a: çözücü ve sıcaklığa bağlı ampirik sabitlerdir. Bu bağıntı kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki ifadeyle hesaplanır.

$$\bar{M}_v = (\sum N_i M_i^{a+1}) / (\sum N_i M_i^a) \quad (5.5)$$

Teorik olarak, gelişigüzel yumak şeklinde moleküllerin zayıf çözücülerdeki çözeltileri için $a=0.5$; yüksek molekül ağırlıklı gelişigüzel yumak şeklinde, iyi çözücüler için $a=0.8$; düşük molekül ağırlıklı, gelişigüzel yumak için $a=1.0$ sert bükülmez çubuk şeklindeki moleküller için $a=2.0$ dır. Tablo 5.1.'de çeşitli polimerlerin değişik çözeltileri için K ve a sabitlerinin değerleri verilmiştir(9). Tablodan dikkat edileceği gibi deneysel bulgulara göre a'nın değeri genellikle 0.5-0.75 arasındadır.

Tablo 5.2. Viskozite Tanımları ve ilgili Semboller(4).

Çözelti viskozitesi	η_{sp}	(Poise)
Çözücü viskozitesi	η_0	(Poise)
Bağıl viskozite	$\eta_r = \eta_{\text{sp}} / \eta_0$	(Boyutsuz)
Spesifik viskozite	$\eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1$	(Boyutsuz)
Inherent viskozite	$(\ln \eta_r) / c$	(Desilitre/gram)
İndirgenmiş viskozite	η_{sp} / c	(Desilitre/gram)
Viskozite sayısı	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{sp}} / c$	(Desilitre/gram)

Relatif viskozite çözelti viskozitesinin (η_{sp}), çözücü viskozitesine (η_0) oranı şeklinde tanımlanabilir. Polimerin çözünmesiyle meydana gelen viskozite artışının bir diğer ölçümü de spesifik viskozite ile yapılabilir ki tablodan da görüldüğü gibi $\eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1$ şeklinde yazılır. Relatif viskozite gibi spesifik viskozite de boyutsuzdur. Kullanılan diğer iki büyüklük ise η_{sp} / c ile gösterilen indirgenmiş viskozite ve $(\ln \eta_r) / c$ ile tanımlanan inherent viskozitedir. Bir polimer çözeltisinin relatif viskozitesi konsantrasyona bağlı olduğundan, en kullanışlı viskozite değeri η_{sp} / c veya $(\ln \eta_r) / c$ değerinin herhangi birinin sıfır konsantrasyona ekstrapole edilmesiyle bulunan değerdir. Bu büyüklük intrinsic viskozite $[\eta]$ yada gerçek viskozite sayısı olarak tanımlanmıştır. Relatif viskozite boyutsuz olduğu için $[\eta]$ 'nin birimi, konsantrasyon birimidir ve dl/g birimi yaygın olarak kullanılır(5).

Tablo 5.1. Bazı Polimer Çözücü Sistemlerinin Mark-Houwink Sabitleri(9).

Polimer	Çözücü	Sıcaklık (°C)	$K \cdot 10^5$ (ml/g)	a
Poliakrilamid	Su	30	6.31	0.8
Poliakrilik asit	1,4-dioksan	30	76	0.5
	2M NaOH	25	42.2	0.64
	1M NaCl	25	15.47	0.90
	1.5M NaBr	15	165	0.5
	1.25M NaSCN	30	154	0.5
Polietilen	dekalin	135	67.7	0.67
Poliizobutilen	benzen	24	107	0.5
Polipropilen				
ataktik	toluen	30	21.8	0.725
izotaktik	dekalin	135	11.0	0.8
Poliizopren				
doğal kauçuk	benzen	30	18.5	0.74

Bilineceği gibi, bir sıvının viskozitesi, onun akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Polimer biliminde kısmen ilgilenilen nokta, bir çözeltinin veya çözücünün mutlak viskozitesi olmayıp, çözünen polimer miktarı ile viskozitenin artışıdır. Bunun içindir ki polimer çözeltilerinin viskozite ölçümünde kullanışlı olan ifade, relatif viskozitedir. Polimer çözeltilerinin viskozitesini ifade etmek üzere Tablo 5.2'de verilen çeşitli tanımlar ve semboller kullanılır.

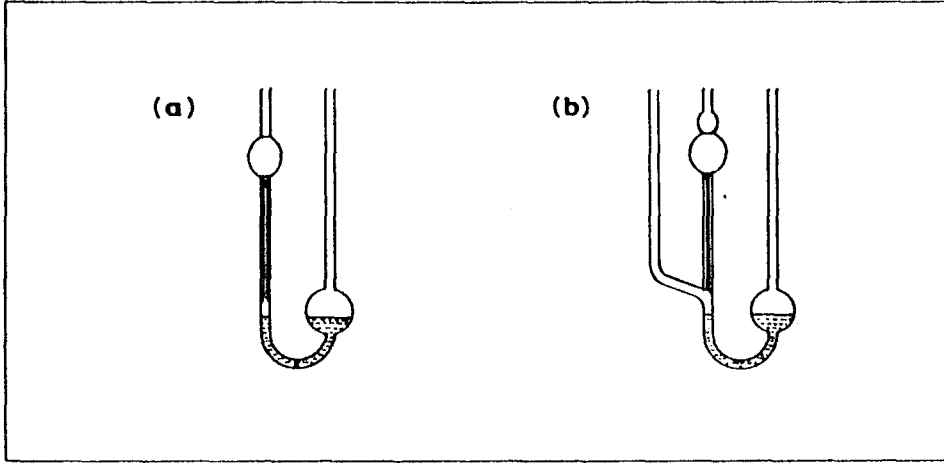
$$\eta_r = \eta_{\infty} / \eta_0 = t / t_0$$

Buradan, t , polimer çözeltisinin belli bir hacmi için, t_0 ise çözücü için bulunan akış zamanıdır.

$$\eta_{\infty} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{c \cdot \eta_0} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\infty}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_r / c$$

Polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesi için genellikle Şekil 5.2'de görülen Oswald-Fenske ve Ubbelohde tipi kapiler viskozimetreler kullanılır. Bu cihazlarda uzunluğu ve yarıçapı belli, ölçeklendirilmiş bir kapiler boru vardır. Viskozitesi ölçülecek bir polimer çözeltisi, kapiler içine akıtılarak sıvının işaretlenmiş iki nokta arasından akış zamanı ölçülür. Bu viskozimetrelerde, kapiler bölümde akışın laminer olması sağlanmalıdır. Bunun için, kapiler çapının sıvı viskozitesine uygun olarak seçilmesi, böylece akış hızının laminer akış bölgesine düşürülmesi gerekir. Genellikle, polimer çözeltileri için viskozimetre seçilirken, laminer akışın sağlanması için, saf çözücü akış süresinin 80-120 s veya daha büyük olması istenir. Ubbelohde kapiler viskozimetresinde ölçüm, viskozimetredeki çözelti miktarından bağımsız olduğu için diğerine göre daha üstündür. Bir seri konsantrasyon ölçümü birbirini izleyen seyreltmeler yoluyla kolaylıkla yapılabilir(5).



Şekil 5.2.Kapiler Viskozimetreler. (a) Ostwald; (b)Ubbelohde(4).

Viskozite ölçümünde yüksek doğruluk için en az ± 0.02 °C ayarlanmış sabit sıcaklığa sahip banyo içinde yapılmalıdır. $c=0$ ekstrapolasyonunda doğruluk için, çözelti konsantrasyonu relatif viskoziteyi 1.1-1.5 arasında verecek şekilde sınırlandırılır.

Polimer çözeltileri yüksek molekül ağırlığı nedeniyle, yüksek viskozite gösterirler (çözücü viskozitesinin 10-20 katı). Viskozite ölçümlerinde, moleküller arası etkileşimleri azaltmak ve daha doğru ölçüm yapabilmek için 1 g/100 ml ve daha düşük konsantrasyonda polimer çözeltileriyle çalışılır.

Sıcaklık da viskozite ölçümlerini etkileyen önemli bir parametredir. Ölçümler daha önce de belirtildiği gibi sabit sıcaklıkta yapılmalıdır. Polimer çözeltileri denge haline yavaş ulaştıkları için ölçüm yapılmadan önce, polimer çözeltilerinin sıcaklığı ölçüm sıcaklığına getirilmeli ve bu sıcaklıkta belli bir süre beklendikten sonra ölçüm yapılmalıdır.

6. POLIAKRİLİK ASİT

Akrilik asit ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) zehirli, renksiz, çok keskin kokulu, deriye aşındırıcı etkisi olan bir sıvı maddedir. Çok kolay polimerize olabilen bu madde su, alkol, eter ve birçok çözücüde oldukça kolay çözünür. Kaynama noktası 140.9°C , erime noktası 12.1°C , yoğunluğu ise 20°C 'da 1.052 g/cm^3 'tür(6).

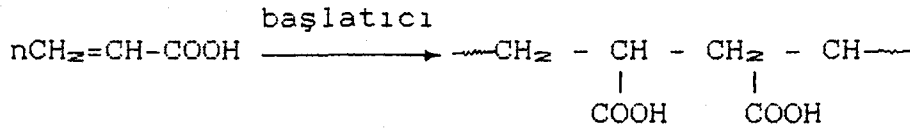
Poliakrilik asitin çözünürlüğünü etkileyen birçok parametre vardır ki bunlar deney şartları, dallanma derecesi, molekül ağırlığı, çapraz bağlanma, ortamdaki diğer çözünen maddeler olarak sayılabilir. Akrilik asitin homopolimeri suda kolaylıkla çözünebilir ve sıcaklık artışı ile poliakrilik asitin çözünürlüğü de artar(7).

Akrilik asitin kolaylıkla polimerize olma özelliğinden dolayı, koruyucu olarak bu olayı engelleyici maddelerle saklanabilir. Yaygın olarak kullanılan inhibitörler mono metil eter hidrokinon (MEHQ), bakır ve bakır tuzları ve metilen mavisidir. Inhibitör olmadığı takdirde akrilik asit ısı, ışık gibi etkenlerle yarım veya bir saat gibi bir sürede polimerize olur. Bunun için inhibitörsüz akrilik asit bu süre içinde kullanılmalıdır, aksi takdirde kontrol edilmemiş akrilik asit monomerinin polimerizasyonu ile son derece sert polimer oluşur. Polimerler kendi monomerlerinde çözünmezler. Eğer monomer inhibitörsüz ise, bu durumda küçük miktarlarda monomer hazırlanarak bunları çok çabuk kullanmak gerekir(8). Akrilik asitin

polimerizasyon işleminde yapılan denemelerin doğruluğu için monomerin destilasyonu gereklidir.

6.1. Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonu

Akrilik asit polimerizasyonu sulu ve susuz ortamda olabilir(6).



Akrilik asitin monomerinin 1 gramı polimerizasyon sırasında 3.5 gram suyun sıcaklığını oda sıcaklığından 100°C'ye kadar yükseltebilir. Polimerizasyon hızı yeterli olduğu taktirde monomer kendiliğinden ısınır. Bu ısınmadan dolayı polimerizasyon işlemini kontrol edebilmek için çözelti içindeki akrilik asit konsantrasyonu-nun %20-30 civarında olması uygundur. %25 konsantrasyonda çalışma yeterlidir. Eğer konsantrasyon düşükse verimli bir polimerizasyon için çok fazla ısıya ihtiyaç vardır ki buda ısının israf edilmesi demektir(8).

Polimerizasyon su ortamında yapılıyorsa, başlatıcı olarak suda çözünen persülfat, perkarbonat, perfosfat gibi maddeler kullanılır ve bunlar akrilik asit monomerinde çözünürler. Düşük pH değerlerinde klorür iyonları akrilik asitin polimerizasyon hızını etkilerler. Örneğin pH 2.5 ve daha düşükse klorür iyonlarının başlatıcı etkisi vardır. Seyreltik akrilik

asit çözeltileri düşük pH'larda daha hızlı polimerleşirler ve polimerleşme hızı pH 7 değerine ulaşıncaya kadar azalma gösterir, daha sonra ise yavaşca artar. pH 10'nun altında iken akrilik asite tuz eklendiği taktirde polimerizasyon hızı artar. pH 11-12 arasında iken polimerizasyon hızı tekrar azalır (6,8).

Akrilik asitin sulu çözeltileri, 90-100°C sıcaklık aralığında çeşitli başlatıcılarla polimerize olabilir ve polimerizasyon sıcaklığında homojen kalır. Polimerizasyonda kullanılan başlatıcıyı, çözücüyü, monomer konsantrasyonunu ve sıcaklığı değiştirerek en uygun polimerizasyon hızı ile elde edilecek polimerin molekül ağırlığı tespit edilebilir. Başlatıcı olarak kullanılan, azo bileşiklerinden 2-azobisisobutyronitril'in diğer başlatıcı maddelere göre bazı üstünlükleri vardır. Azo bileşiklerinin parçalanma ve serbest radikal oluşturma hızları polimerizasyonda kullanılan çözücü cinsine ve konsantrasyona çok fazla bağlı değildir. Ayrıca bu bileşiklerin yükseltgen özelliği olmadığı için, peroksit tipi başlatıcılarda görülen peroksit çapraz bağları bunlarda görülmez. Buna rağmen, azo başlatıcıya zincir transferi pek olmadığı için düşük molekül ağırlıklı polimer eldesinde tercih edilmemelidir (8).

Kullanılan başlatıcı tipine göre, sulu ortamdaki polimerizasyon sonunda elde edilen polimerin molekül ağırlığı da değişme gösterir. Örneğin; bu başlatıcılarda sırasıyla sodyum

persülfat, amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve benzoil peroksit'e doğru gidildikçe elde edilen polimerin viskozitesinin arttığı görülür ve buna polimerin molekül ağırlığının artması demektir. Bubaslatıcıların suda çözünürlüğü en fazla olanı, en düşük molekül ağırlıklı polimeri verir(9).

6.2. Poliakrilik Asitin Özellikleri

6.2.1. Çözünürlük

Poliakrilik asitin kurutma işlemi çapraz bağlanmayı önleyecek kadar hafif şartlarda yapılırsa, polimer suda kolaylıkla çözünür. Aksi takdirde, polimer yüksek sıcaklıklarda tamamen kurutulmuşsa çözünürlüğü oldukça azalır. Poliakrilik asit nemli havaya maruz kalırsa nemi hızla absorbe eder. Tablo 6.1'de poliakrilik asitin çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü görülmektedir. Buradaki sonuçlar bulunurken 25°C'da 10 ml çözücüye 0.1-0.2 gram polimer ilave edilip çözünüp çözünmediği tespit edilmiştir(6).

Tablo 6.1. 25°C'da Poliakrilik Asitin Çözünürlüğü

Çözücü	Poliakrilik Asit
Su	Çözünür
Dioksan	Çözünür
Etanol	Çözünür
Metanol	Çözünür
Aseton	Çözünmez
Benzen	Çözünmez
Etileter	Çözünmez

6.2.2. Viskozite

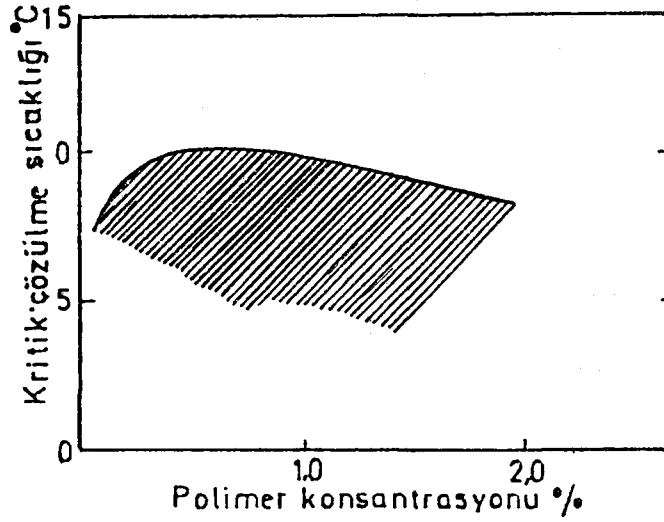
Poliakrilik asitin iyonlaşmadığı ortamda, örneğin 1,4-dioksan içinde çözündürülürse, indirgenmiş viskozite (η_{sp}/c), konsantrasyon ile doğru orantılı olarak değişir. Poliakrilik asit 1,4-dioksan yerine, onun iyonlaştığı su gibi bir ortamda çözündürülürse indirgenmiş viskozite seyreltme ile düşme göstereceğine artma gösterir. Polimer çözeltisinde yapılan seyreltmeler sonunda indirgenmiş viskozite değerinde, düşme yerine görülen yükselme polielektrolit etkisi olarak tanımlanabilir (Polielektrolit:Konsantre polimer çözeltisi içinde, her bir polimer molekülü, diğer polimer molekülleri ile sıkıca çevrilidir ve ortam molekülün iç ve dışı ile aynıdır.Çözelti seyreltildiğinde ise moleküller genişler ve birbirinden ayrılır.).Ortama 0.1-0.5 N konsantrasyonunda 1.1.tuzlarının (NaCl, KBr) eklenmesiyle polielektrolit etki giderilebilir.Polimerin molekül ağırlığı düşükse eklenecek miktarın az olması yeterlidir.

Ayrıca, poliakrilik asitin çözündüğü konsantre tuz çözeltisinin de viskozite üzerinde etkisi vardır ve tuz çözeltisinin konsantrasyonu artarsa moleküller büzülür.Böylece indirgenmiş viskozitede düşme görülür.Aynı düşme tuz konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda da görülür(6).

6.2.3. Polimerin Çökme Sıcaklığı

Poliakrilik asitin çözünürlüğü konsantrasyon, sıcaklık ve nötralizasyon ile karışık bir şekilde değişir. Bu faktörlerin etkileri, çökme veya kritik çözelti sıcaklığı (T_p) şeklinde düşünülebilir. Polimer çözeltisinin sıcaklığının yükselip alçalmasına göre T_p sıcaklığını, çözeltinin ya tam bulanık hale geldiği yada bulanıklığını tamamen kaybettiği sıcaklık olarak tanımlayabiliriz. Poliakrilik asitin çözünürlüğü sıcaklığın azalmasıyla düşer. Fakat poliakrilik asitin molekül ağırlığı ve konsantrasyonu düşükse ve tuz yada mineral asitleri bulunduruyorsa sıcaklık düştüğünde çözünürlüğünde azalma görülmez.

Poliakrilik asitin 1,4-dioksan'daki çözünürlüğü sıcaklığın artmasıyla düşer. Bu olay hidrojen bağı olan bileşiklerde görülebilir. Bazı çözücü-madde bileşimlerinin (su-poliyeten oksit), çökme sıcaklığı polimer konsantrasyonu eğrisi çizildiğinde, kapalı bir çözünürlük halkası verirler. Şekil 6.1'de 1.5 N NaBr çözeltisinde çözünmüş poliakrilik asitin sodyum tuzu için çözünme sıcaklığına karşılık polimer konsantrasyonunun grafiğidir. Bu grafik oda sıcaklığında %1 polimer içeren çözeltinin berraklığını, aynı zamanda 10°C'ye kadar soğutulduğunda bulanıklaştığını gösterir. Çökelme görüldüğündeki sıcaklık çözeltinin üst kritik çözelti sıcaklığı olarak tanımlanır. Sıcaklığın yükselmesiyle çözelti tekrar berraklaşır. Grafikteki maksimum yada minimum noktalardaki sıcaklıklar üst veya alt kritik sıcaklık olarak adlandırılır.



Şekil 6.1. 1.5 N NaBr'de Çözünmüş Polisodyum Akrilat'ın Kritik Çözölme Sıcaklığı (6).

Poliakrilik asitin sulu gözeltisine HCl ilavesi ile üst kritik sıcaklık değeri yükselir ve alt kritik sıcaklık değeri azalır. Oda sıcaklığında 1-3 N konsantrasyon aralığında 1.1 tuzları ile yapılan % 0.2-1.0 oranında polimer içerikli gözeltilere bulanıklık oluşuncaya kadar HCl ilavesi yapılır. Bu tuzların etkinlikleri azalan sırayla şöyledir:

$\text{LiCl}(0.9 \text{ N}) > \text{NaCl}(1.1 \text{ N}) > \text{NH}_4\text{Cl}(1.8 \text{ N}) > \text{KCl}(2.5 \text{ N})$

Örneğin, bir miktar 0.01 N HCl içeren poliakrilik asit gözeltisine, 0-2.5 N NaCl ilavesiyle meydana gelen gökme sıcaklığı 0-55°C aralığındadır(6).

6.2.4. Polielektrolit Etkisi

Poliakrilik asit daha önceki bölümde bahsedildiği gibi polielektrolit etki gösterir. Suda veya diğer polar çözücülerde poliakrilik asit makroiyonlara ayrılır. Basit elektrolitlerdeki çözünme özellikleri poliakrilik asitte görülmez, çünkü daha farklı durumlar söz konusudur.

Bir makroiyonda (+) ve (-) iyonlar bulunur ve bu iyonlar arasındaki elektrostatik kuvvetler sonsuz seyreltik çözeltide kaybolmaz. Konsantrasyon düştükçe iyonlar arasındaki bu elektrostatik kuvvetler ve buna bağlı olarak makroiyonun genişleme özelliği artar. Aynı zamanda bu genişleme makroiyonun yüzeyinin artmasıyla da artar. Makroiyonların oluşturduğu moleküler yapıdaki iyonların birbirini itmesi sonucunda dışa büyüyen bir bobin halini almasıyla sonuçlanır. Bobinin dışa büyümesinin sebebi aynı yüklü iyonların birbirini itmesinden dolayıdır. Böylece dışa büyüyen bobinin çapı artarak, ortamın yoğunluğu da artar. Makroiyonlardaki itmeyi engelleyecek ve onların bu itmesini tam tersine birbirlerini çekme kuvvetine dönüştürecek maddeler katılarak, seyreltme sonucu viskozite artmasına neden olan polielektrolit etki giderilebilir ve bu maddeler de çeşitli tuz çözeltileridir(10).

6.3. Kullanıldığı Yerler

Poliakrilik asit, viskozite arttırıcı olarak, doğal veya yapay latekslerin kaplanmasında, tutkallar, plastik boyalar ve kâğıt yaprakların renklendirilmesinde kullanılır. Tekstilde ipliğin dayanıklılığının arttırılmasında kullanılır. Bağlayıcı olarak kullanılır, örneğin; seramığın fırınlanmadan önce sağlamlaştırılması için uygulanır. Kremler, losyonlar ve saç malzemeleri için kıvamlaştırıcı ve parlaticı olarak kullanılır.

Düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit, inorganik pigmentlerin dağılması, kâğıt ve tekstil malzemelerinin dayanıklılığının arttırılmasında, derinin tabaklanmasında kullanılmaktadır(6).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- * Akrilik Asit (CH_2CHCOOH)

Rokril Kimyevi Maddeler Tic. ve Paz. A.Ş.'den alınan akrilik asit kullanılmıştır.

- * Potasyum Persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (Merck)
- * Sodyum Klorür (NaCl) (Merck)
- * Potasyum Klorür (KCl) (Merck)
- * Sodyum Bromür (NaBr) (Merck)
- * Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) (Merck)
- * Kalsiyum Klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck)
- * Baryum Klorür ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck)
- * Hekzan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) (Merck)
- * Aseton (CH_3COCH_3) (Merck)

7.2. Kullanılan Cihazlar

- * Hagedon Tüpleri
- * pH metre
- * Su Banyosu
- * Sabit Sıcaklık Termostatu
- * Ubbelohde Viskozimetresi
- * Karıştırıcı

7.3. Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonunun Yapılışı

Polimerizasyonun gerçekleştiği hagedon tüpünün içinde toplam hacim sabit 25 ml olacak şekilde, 21,25 ml deneyde kullanılan tuzların sulu çözeltisi, 3,75 ml akrilik asit, 0.025 g potasyum persülfat ilave edildi ve 90°C sabit sıcaklıkta olan su banyosuna konuldu. Ortamdaki oksijen başlatıcıyı etkisiz hale getirebileceği için tüpten sürekli azot gazı geçirildi. 2.5-3 saat beklendikten sonra elde edilen polimer saf su ile seyreltildi ve daha sonra aseton-hekzan karışımında çöktürülerek saf polimer elde edildi. Bu polimer etüvde 30°C'da kurutulduktan sonra 2 M NaOH' de çözülerek viskozite ölçümü için çözelti hazırlandı.

7.4. Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Tayini

Polimer örneğinin 2 M NaOH' deki çözeltisinin konsantrasyonu, relatif viskozite 1.1-1.5.değerleri arasında olacak şekilde ayarlandı.

Hazırlanan bu çözeltiden 15 ml alınarak pipet vasıtasıyla Ubbelohde Viskozimetresine konuldu. Bu arada ısıtıcı sabit sıcaklık termostatu ve karıştırıcı çalıştırıldı. Bir süre beklenerek çözeltinin 25°C sabit sıcaklığa gelmesi sağlandı ve daha sonra takılan puar yardımıyla viskozimetrenin üst çizgisine kadar ölçümü yapılacak çözelti çekildi. Çözeltinin iki çizgi arasındaki akma zamanı kronometre yardımıyla ölçüldü. Bundan sonra 5 ml 2 M NaOH eklenerek ilk seyreltme yapıldı

ve aynı şekilde akma zamanı saptandı. Seyreltme işlemi dört defa yapılarak işlem tekrarlandı ve farklı konsantrasyonlardaki akış zamanları bulundu. Saf çözücünün de akış zamanı ölçülerek Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada ($[\eta] = K M^a$) denklemi kullanılarak polimerin molekül ağırlığı hesaplandı. Polimerizasyon çeşitli tuz çözeltilerinin her birinin dört ayrı konsantrasyonu için yapıldı. Herbir konsantrasyonda elde edilen polimer için tüm bu işlemler yapılarak molekül ağırlığı bulundu ve sonuçta konsantrasyonların ve farklı tuzların polimerin molekül ağırlığını nasıl etkilediği araştırıldı.

25°C' da NaOH - poliakrilik asit karışımı için K ve a sabitleri ;

$$K = 42.2 \cdot 10^{-5} \quad (\text{dl/g})$$

$$a = 0.64 \quad (7)$$

7.5. DENEYLER

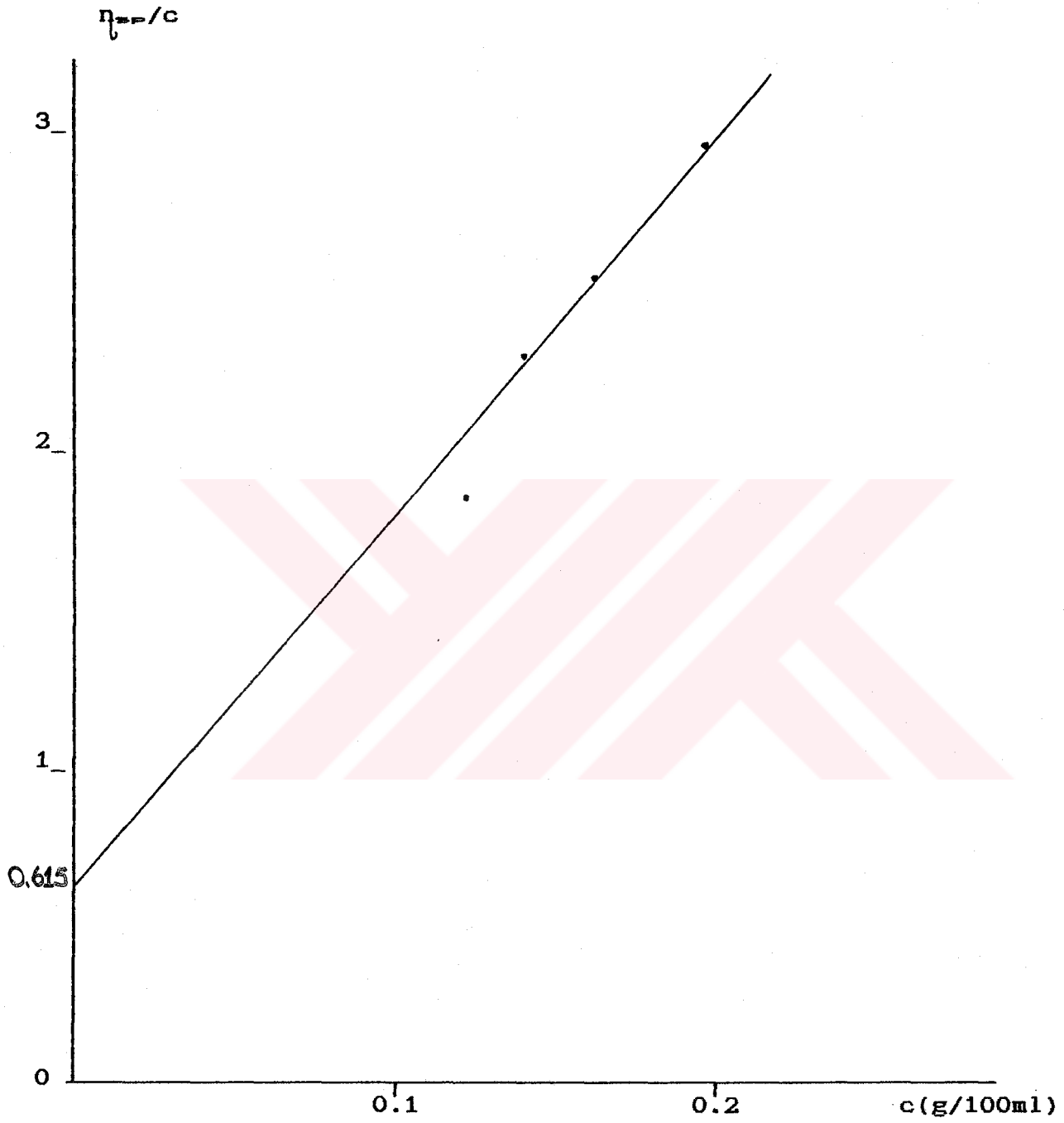
7.5.1. Deney 1 (PA) :

Bu denemede, akrilik asit saf su içinde polimerize edildi. Deney şartları bölüm 7.3'de açıklandığı şekilde ve tüm deneylerde aynı olarak gerçekleştirildi. Deney 1'in viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.1.1.'de gösterilmektedir. Tüm deneyler için saf çözücünün akma zamanı $t_0 = 123.25$ s dir.

Tablo 7.5.1.1 : Saf su içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
197.240	0.200	3.000
176.125	0.166	2.584
164.455	0.143	2.337
152.310	0.125	1.886

Tablo 7.5.1.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.1.1 de görülen grafikten saf su içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 87713.538$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.1.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(Saf Su - Akrilik Asit)

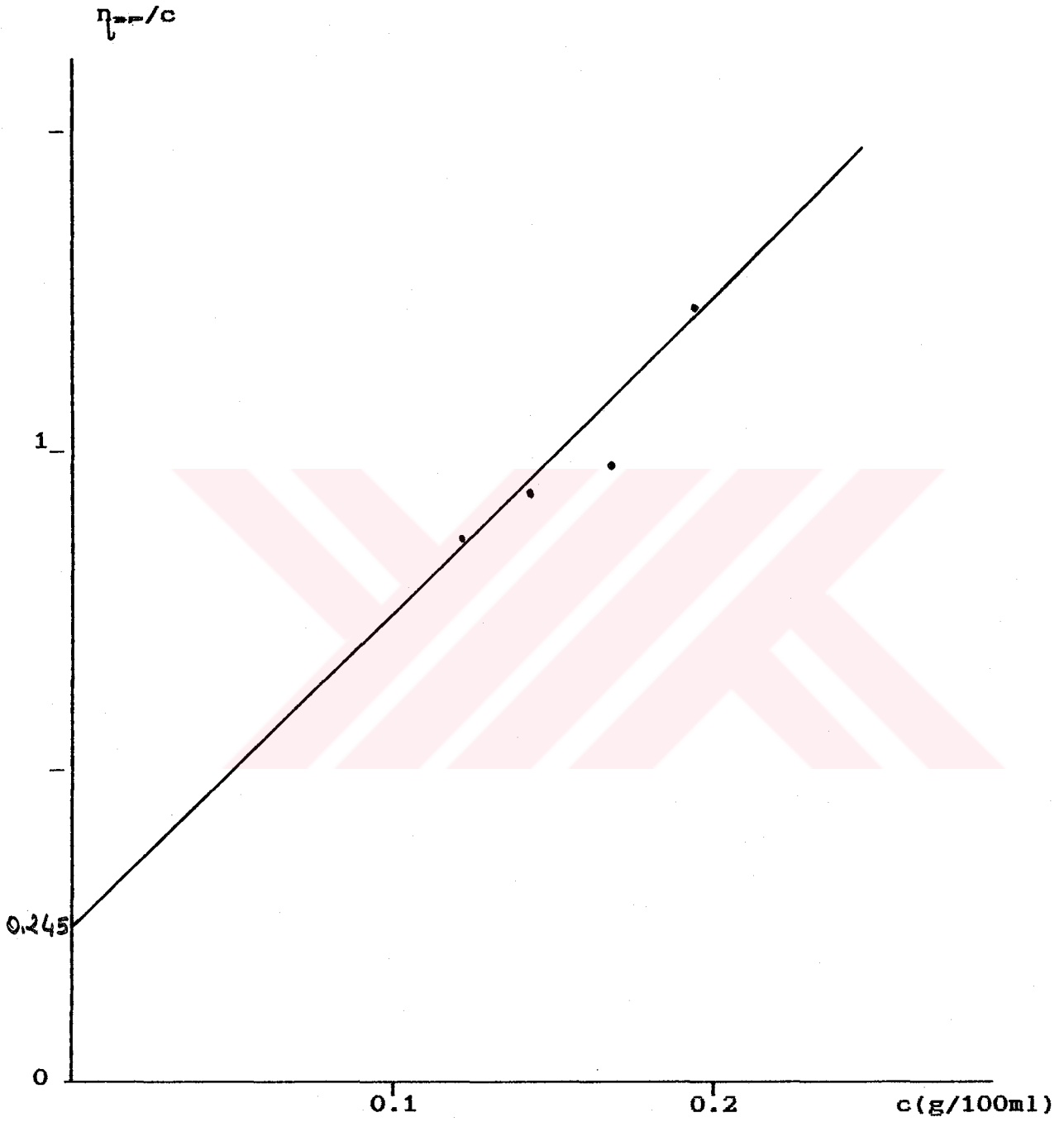
7.5.2. Deney 2 (NC-2) :

Bu denemede, akrilik asit 2 M NaCl içinde polimerize edildi. Deney 2'nin viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.2.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.2.1 : 2 M NaCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
153.705	0.200	1.2355
143.444	0.166	0.9867
139.890	0.143	0.9440
136.720	0.125	0.8744

Tablo 7.5.2.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.2.1 de görülen grafikten 2 M NaCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 20822$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.2.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(2 M NaCl - Akriilik Asit)

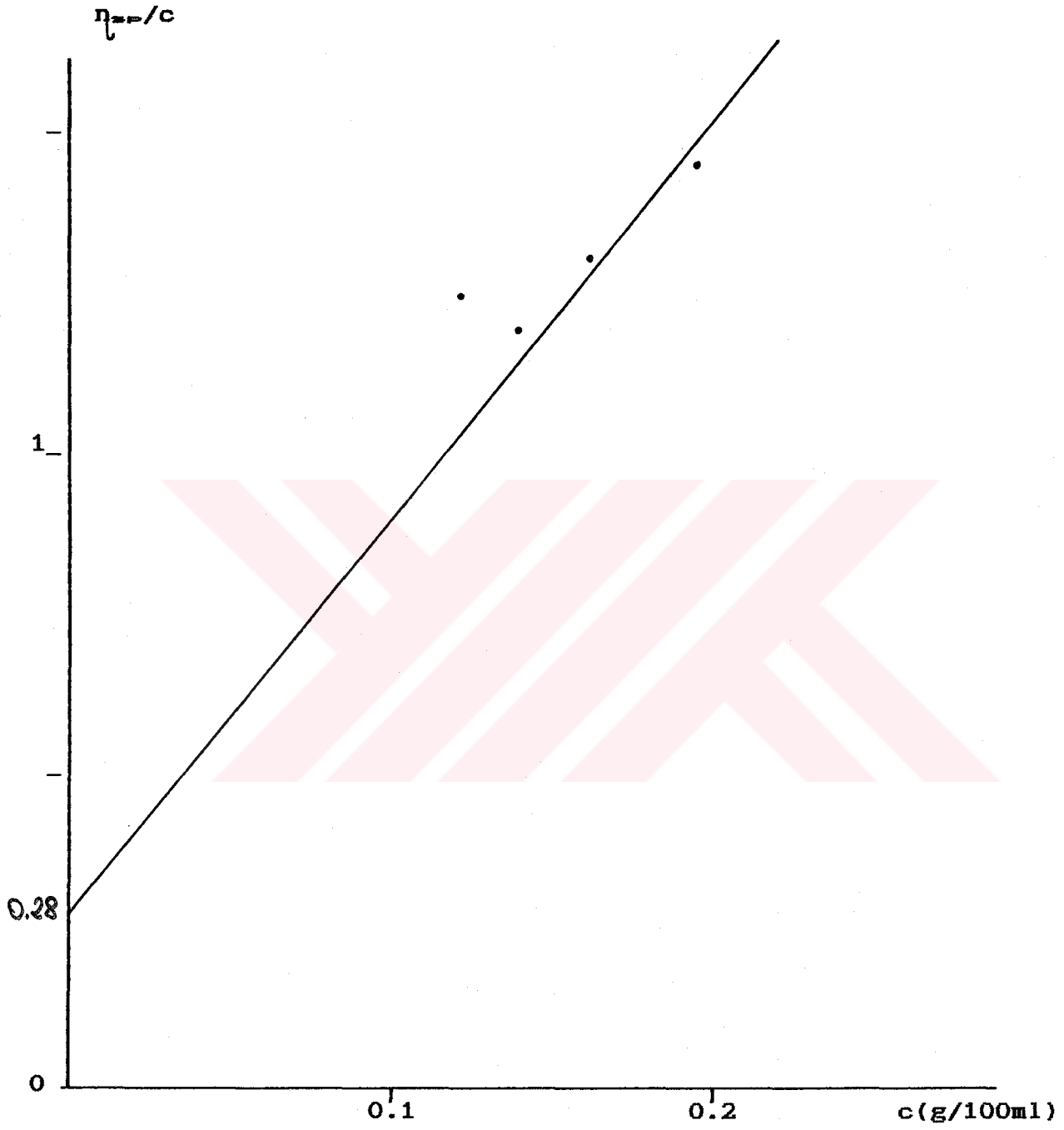
7.5.3. Deney 3 (NC-1.5) :

Bu denemede, akrilik asit 1.5 M NaCl içinde polimerize edildi. Deney 3'ün viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.2.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.3.1 : 1.5 M NaCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
159.570	0.200	1.4734
150.406	0.166	1.3273
144.606	0.143	1.2117
142.143	0.125	1.2263

Tablo 7.5.3.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.3.1 de görülen grafikten 1.5 M NaCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 25652.735$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.3.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(1.5 M NaCl - Akrilik Asit)

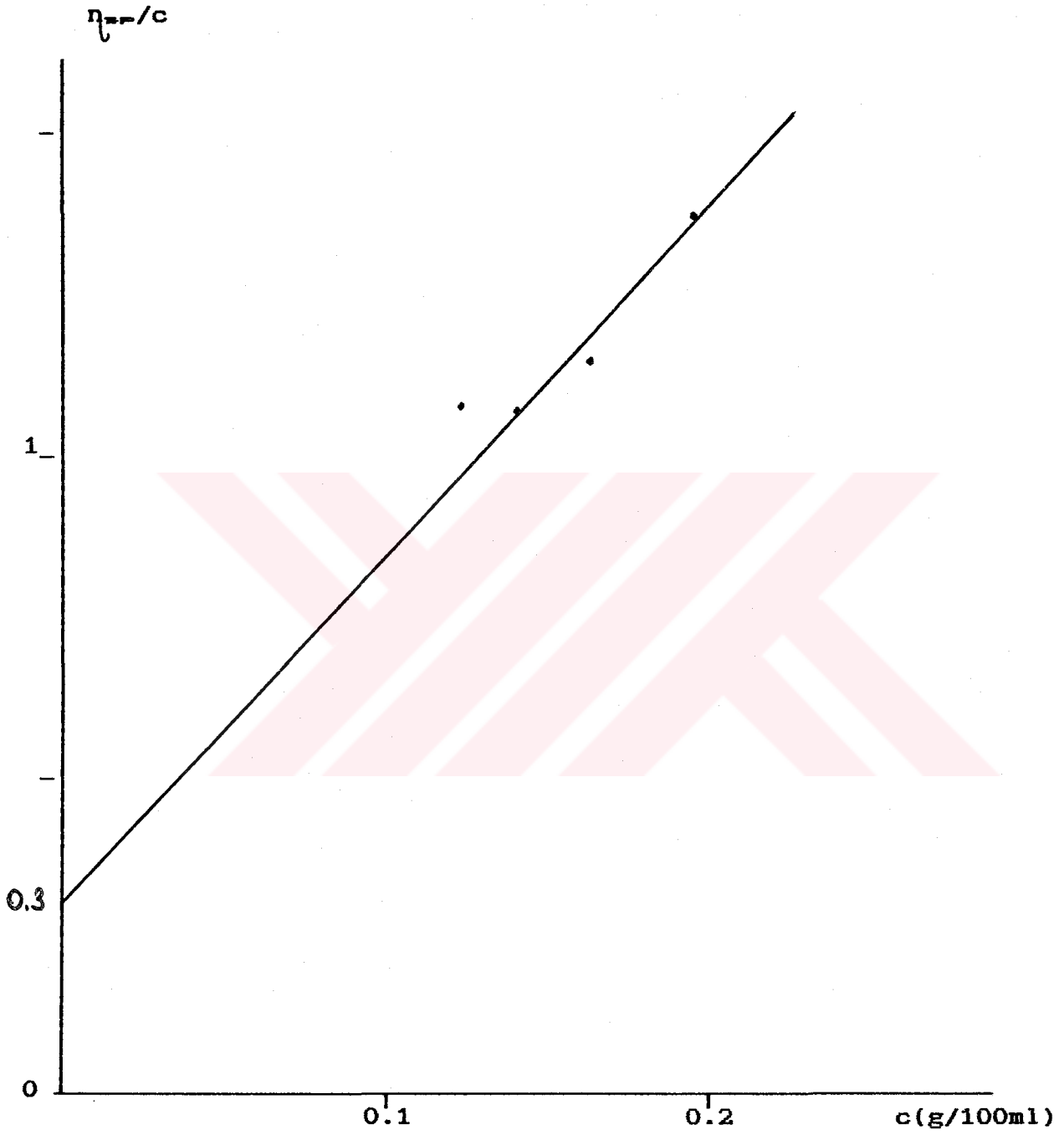
7.5.4. Deney 4 (NC-1) :

Bu denemede, akrilik asit 1 M NaCl içinde polimerize edildi. Deney 4'ün viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.4.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.4.1 : 1 M NaCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
157.576	0.200	1.3925
147.000	0.166	1.1608
142.300	0.143	1.0811
140.060	0.125	1.0912

Tablo 7.5.4.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.4.1 de görülen grafikten 1 M NaCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 28571.482$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.4.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(1 M NaCl - Akriklik Asit)

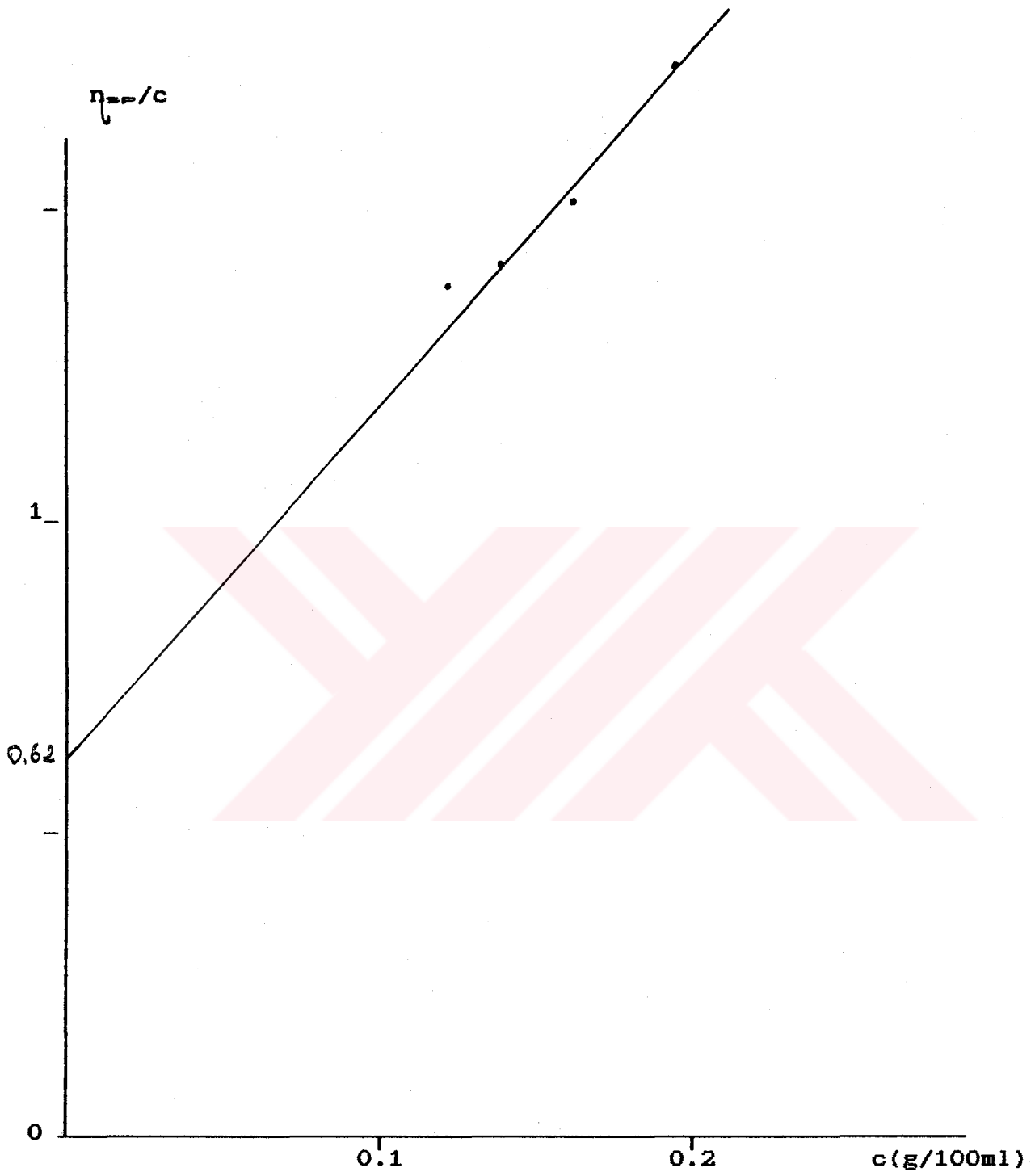
7.5.5. Deney 5 (NC-0.5) :

Bu denemede, akrilik asit 0.5 M NaCl içinde polimerize edildi. Deney 5'in viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.5.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.5.1 : 0.5 M NaCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
166.660	0.2	1.7610
154.800	0.166	1.5421
148.560	0.143	1.4360
144.873	0.125	1.4030

Tablo 7.5.5.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.5.1 de görülen grafikten 0.5 M NaCl içinde polimerize edilen poli akrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 88830.33$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.5.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(0.5 M NaCl - Akrilik Asit)

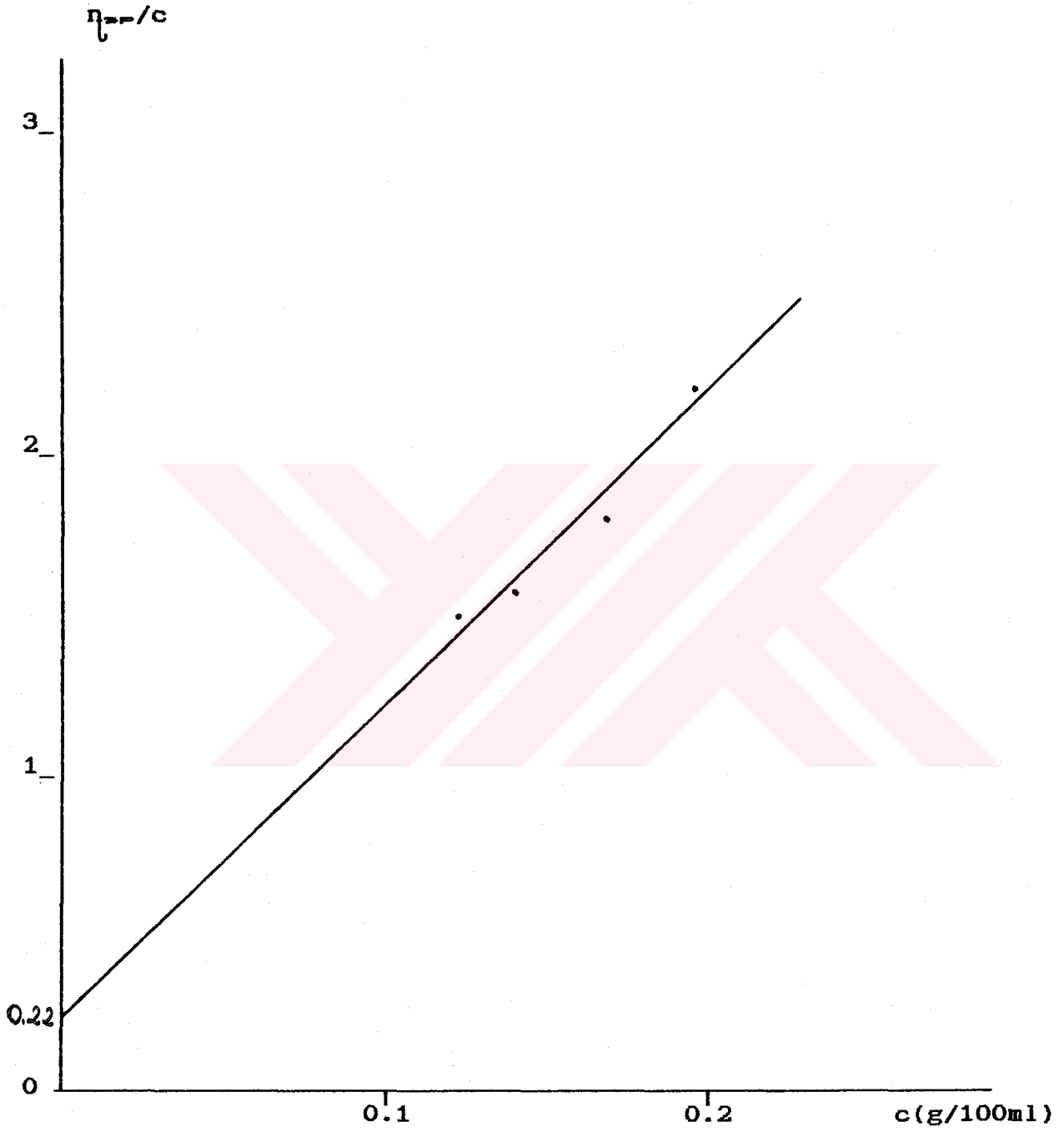
7.5.6. Deney 6 (KC-2) :

Bu denemede, akrilik asit 2 M KCl içinde polimerize edildi. Deney 6'nın viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.6.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.6.1 : 2 M KCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
175.588	0.200	2.1235
160.428	0.166	1.8169
151.320	0.143	1.5923
146.484	0.125	1.5080

Tablo 7.5.6.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.6.1 de görülen grafikten 2 M KCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 17598.87$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.6.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(2 M KCl - Akrilik Asit)

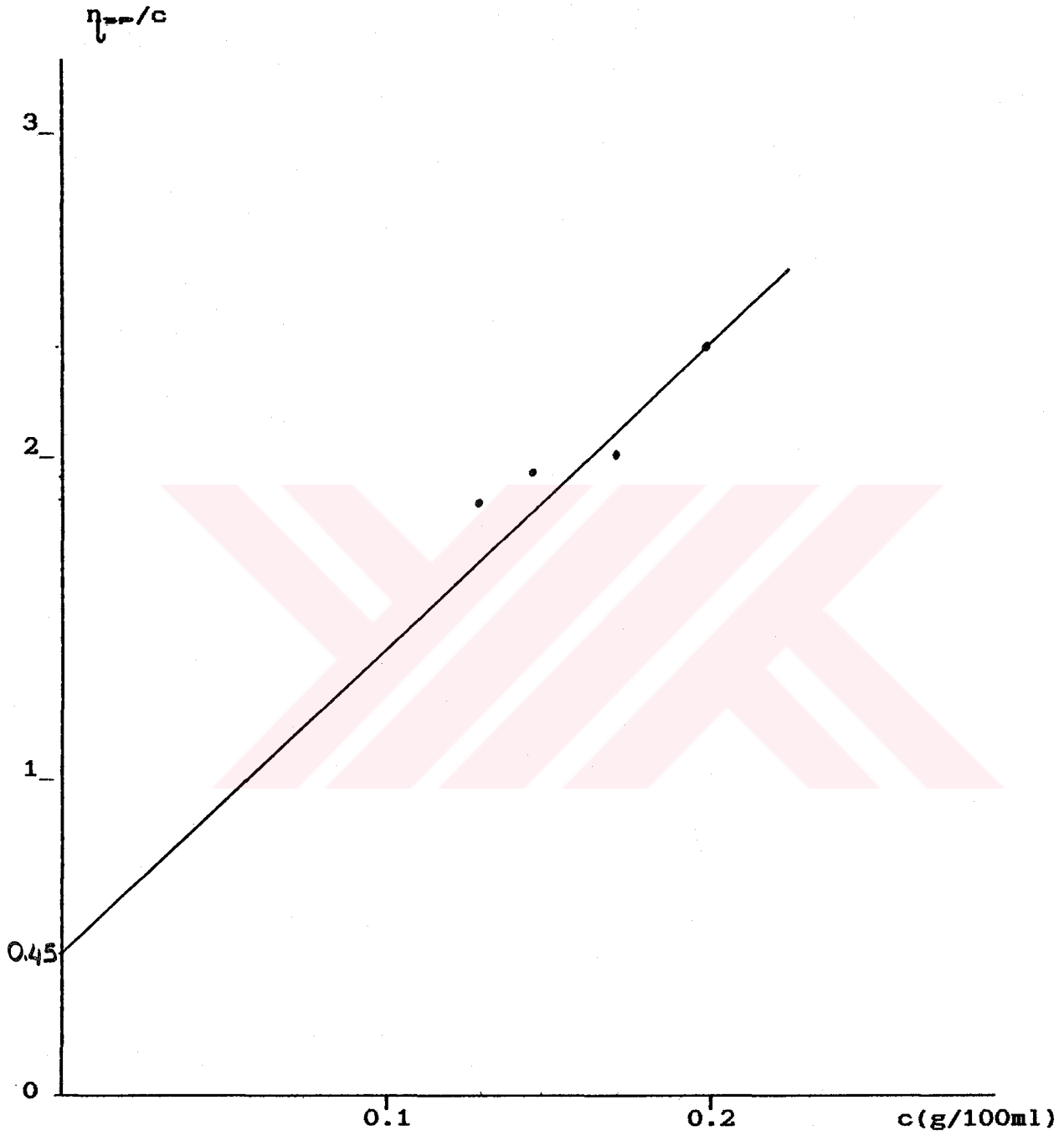
7.5.7. Deney 7 (KC-1.5) :

Bu denemede, akrilik asit 1.5 M KCl içinde polimerize edildi. Deney 7'nin viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.7.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.7.1 : 1.5 M KCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
182.845	0.200	2.3290
167.840	0.166	2.0910
158.920	0.143	1.9515
153.440	0.125	1.8880

Tablo 7.5.7.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.7.1 de görülen grafikten 1.5 M KCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 53838.61$ g/mol olarak hesaplandı.



Sekil 7.5.7.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(1.5 M KCl - Akriklik Asit)

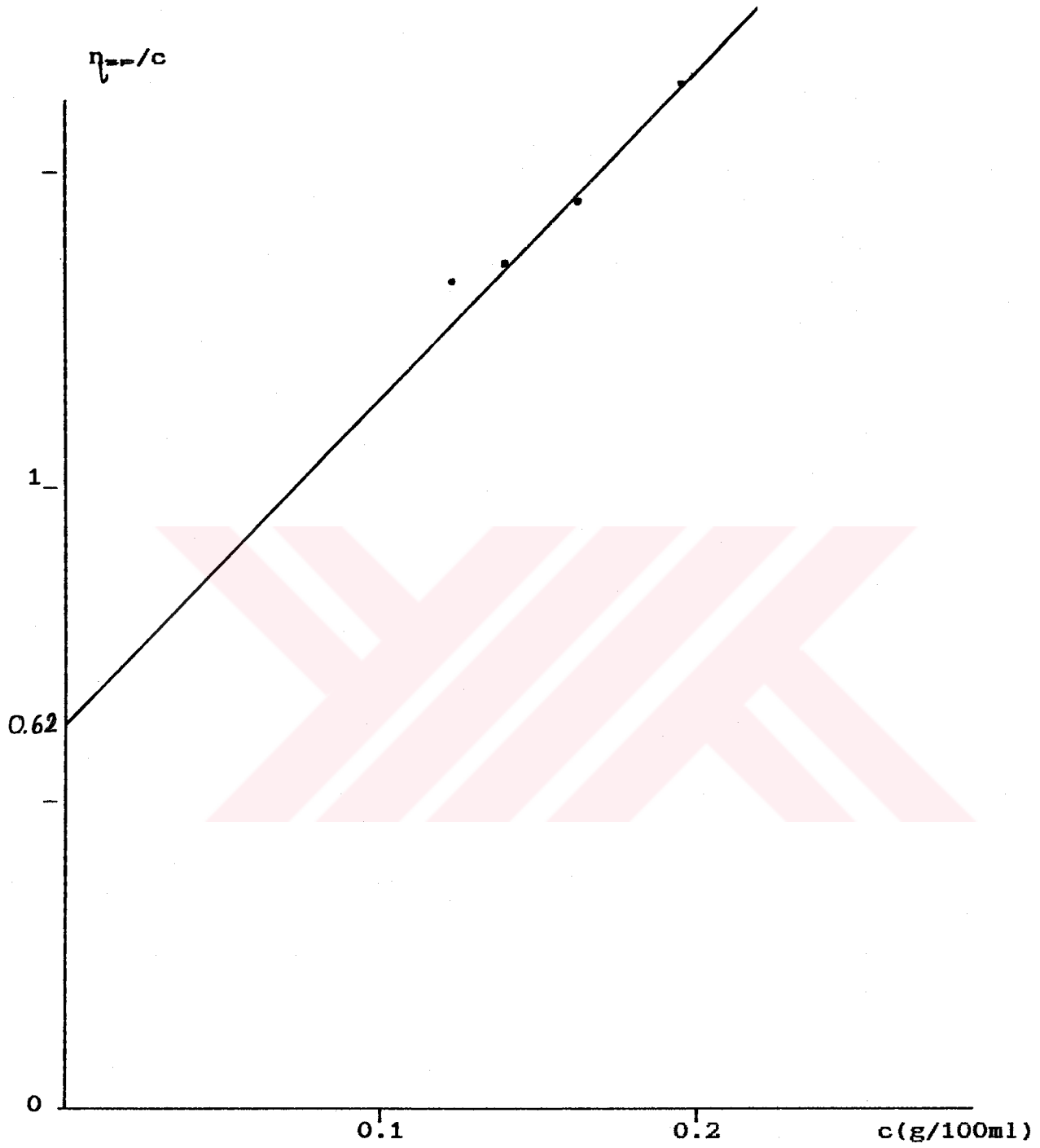
7.5.8. Deney 8 (KC-1) :

Bu denemede, akrilik asit 1 M KCl içinde polimerize edildi. Deney 8'in viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.8.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.8.1 : 1 M KCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
164.330	0.200	1.6665
153.450	0.166	1.4759
147.420	0.143	1.3713
144.020	0.125	1.3480

Tablo 7.5.8.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.8.1 de görülen grafikten 1 M KCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 88835.3$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.8.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(1 M KCl - Akrilik Asit)

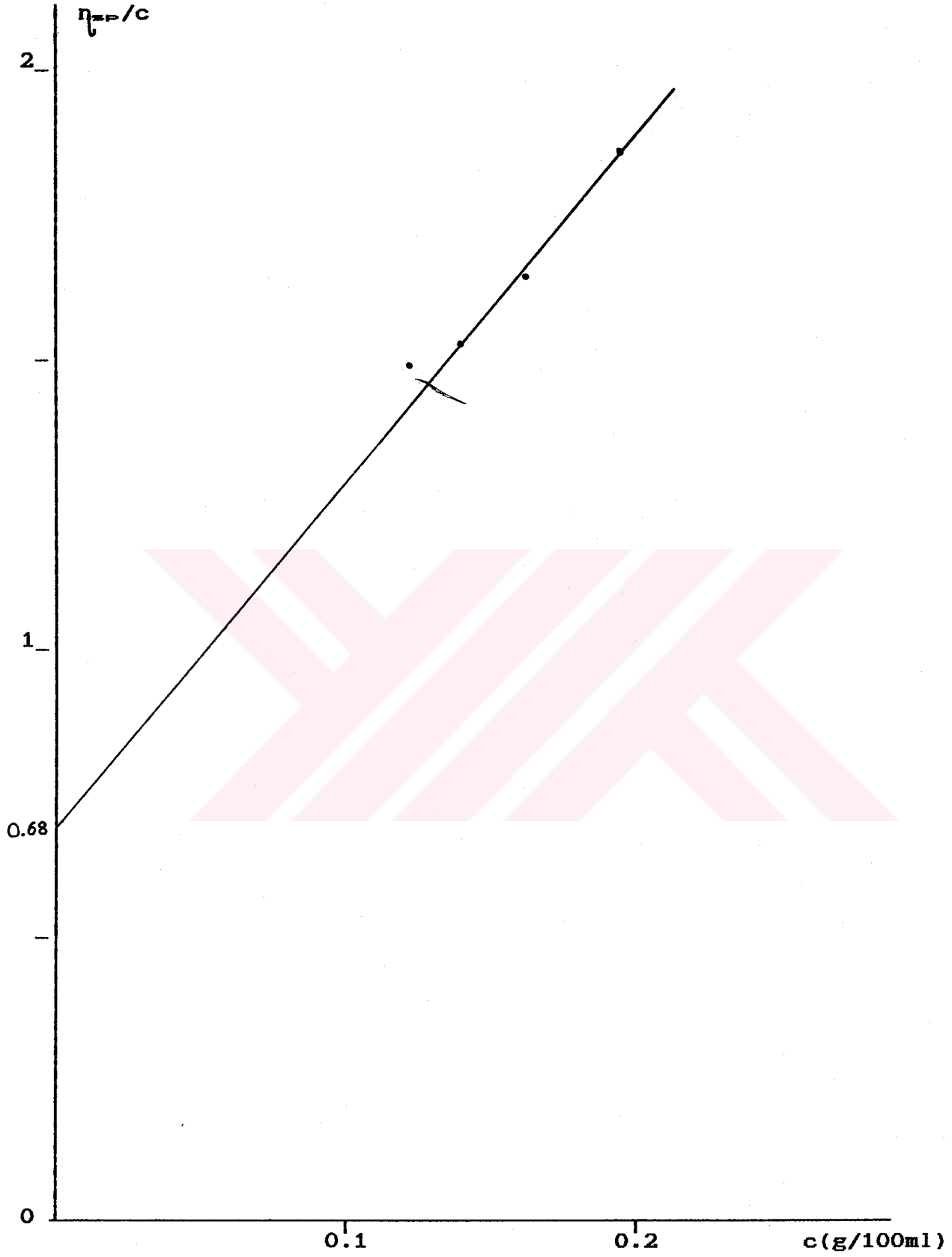
7.5.9. Deney 9 (KC-0.5) :

Bu denemede, akrilik asit 0.5 M KCl içinde polimerize edildi. Deney 9'un viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.9.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.9.1 : 0.5 M KCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
170.000	0.200	1.8965
157.490	0.166	1.6735
150.590	0.143	1.5512
146.660	0.125	1.5195

Tablo 7.5.9.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.9.1 de görülen grafikten 0.5 M KCl içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 102622.94$ g/mol olarak hesaplandı.



Sekil 7.5.9.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(0.5 M KCl - Akrilik Asit)

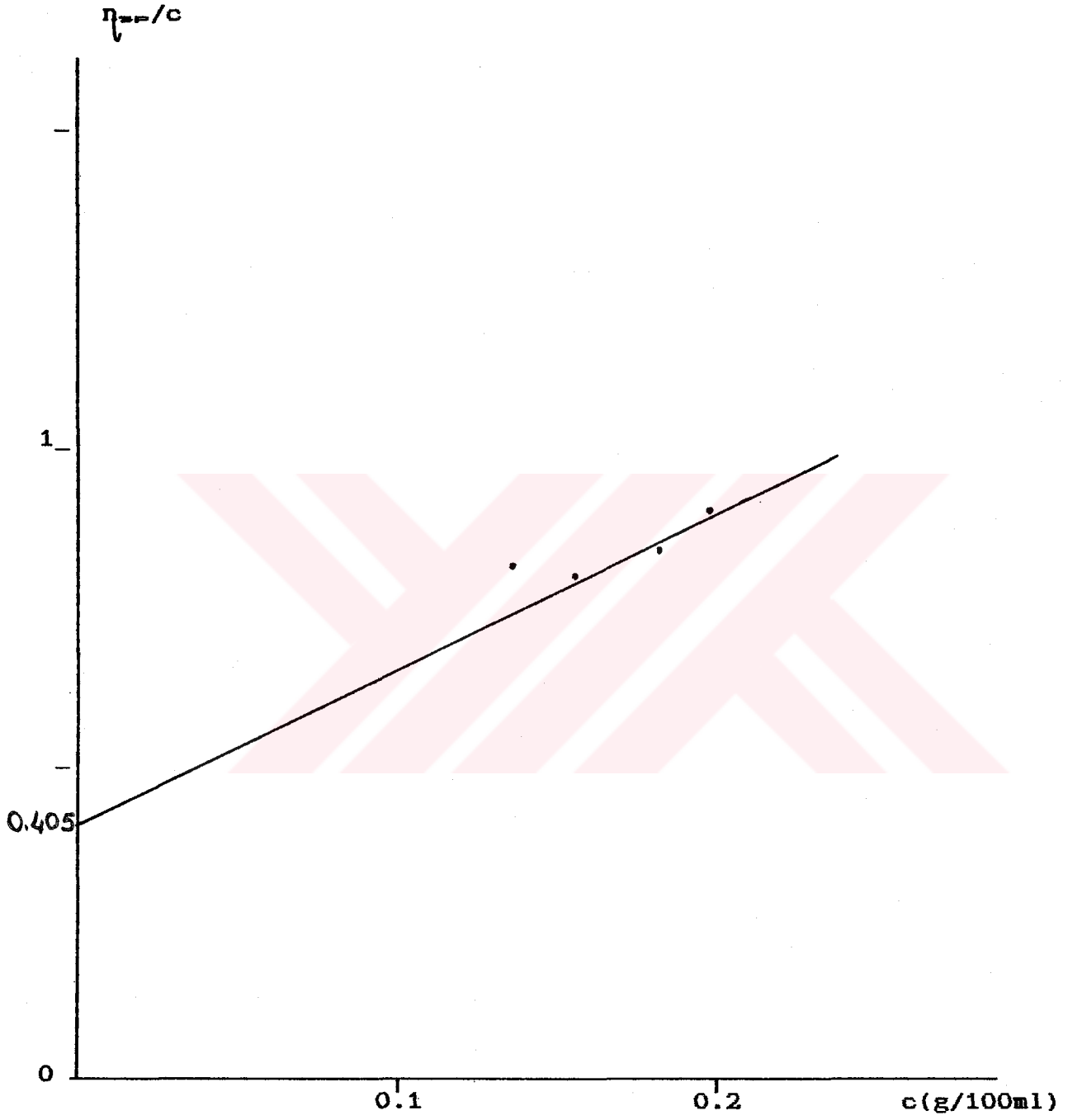
7.5.10. Deney 10 (NB-2) :

Bu denemede, akrilik asit 2 M NaBr içinde polimerize edildi. Deney 10'un viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.10.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.10.1 : 2 M NaBr içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
148.045	0.200	0.9062
142.515	0.166	0.8449
138.885	0.143	0.8029
137.185	0.125	0.8190

Tablo 7.5.10.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.10.1'de görülen grafikten 2 M NaBr içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_w = 45666.5$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.10.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(2 M NaBr - Akrilik Asit)

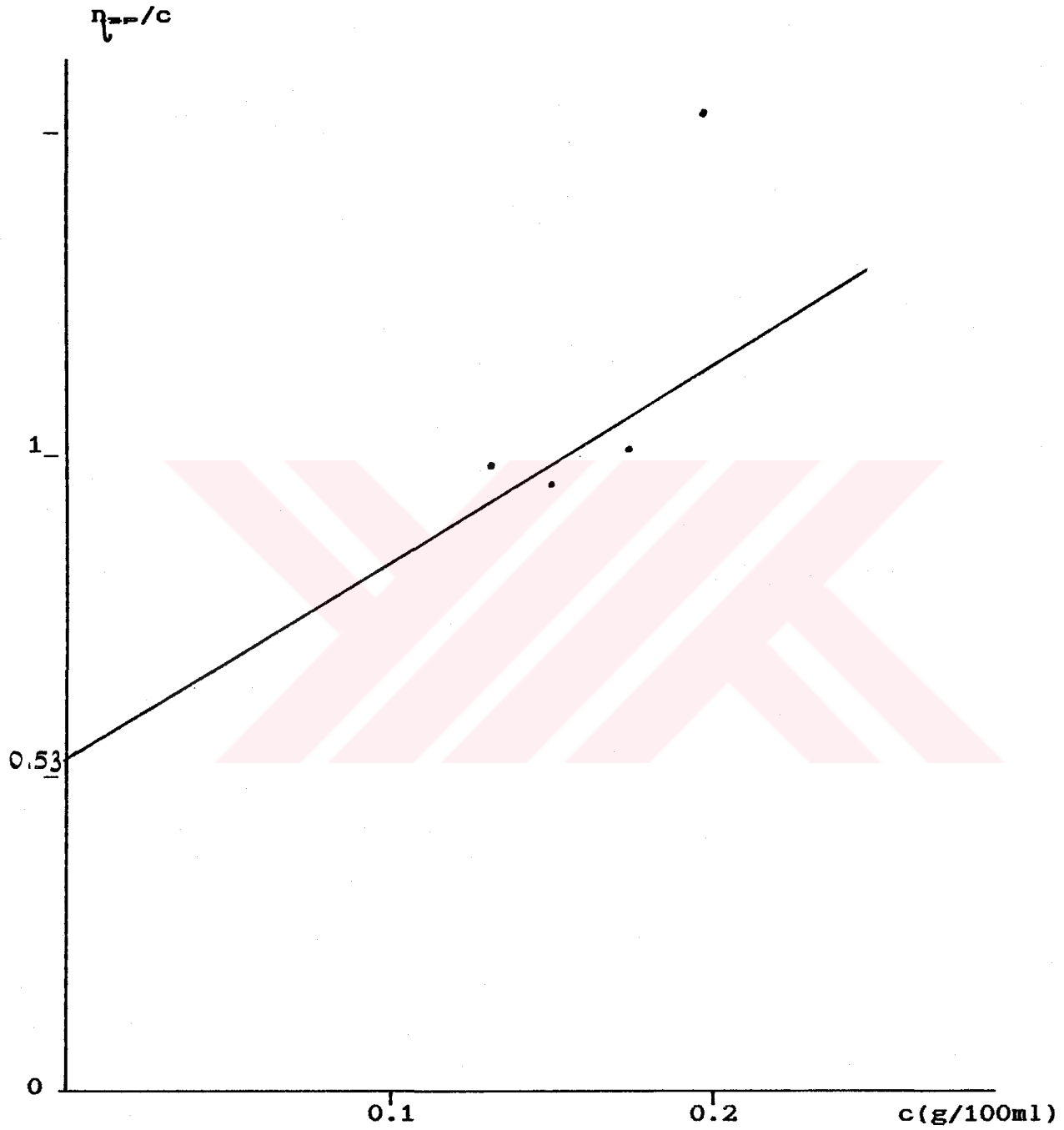
7.5.11. Deney 11 (NB-1.5) :

Bu denemede, akrilik asit 1.5 M NaBr içinde polimerize edildi. Deney 11'in viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.11.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.11.1 : 1.5 M NaBr içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
153.685	0.214	1.1540
146.235	0.178	1.0480
141.315	0.153	0.9580
139.660	0.134	0.9940

Tablo 7.5.11.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.11.1'de görülen grafikten 1.5 M NaBr içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 69523.3$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.11.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(1.5 M NaBr - Akrilik Asit)

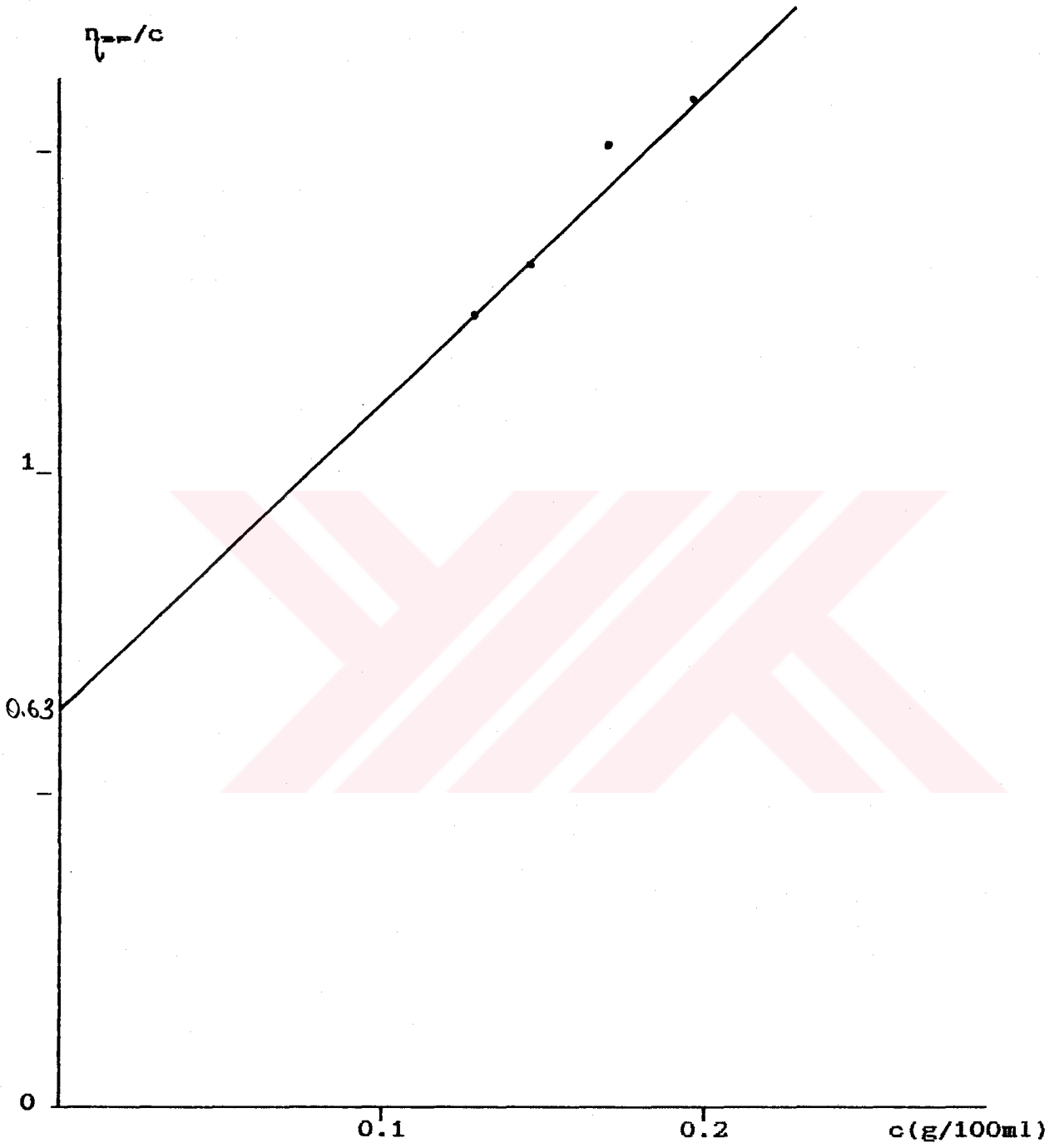
7.5.12. Deney 12 (NB-1) :

Bu denemede, akrilik asit 1 M NaBr içinde polimerize edildi. Deney 12'nin viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.12.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.12.1 : 1 M NaBr içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
164.530	0.210	1.5950
153.780	0.174	1.4240
147.735	0.149	1.3330
143.535	0.131	1.2560

Tablo 7.5.12.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.12.1'de görülen grafikten 1 M NaBr içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 91079.13$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.12.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(1 M NaBr - Akriklik Asit)

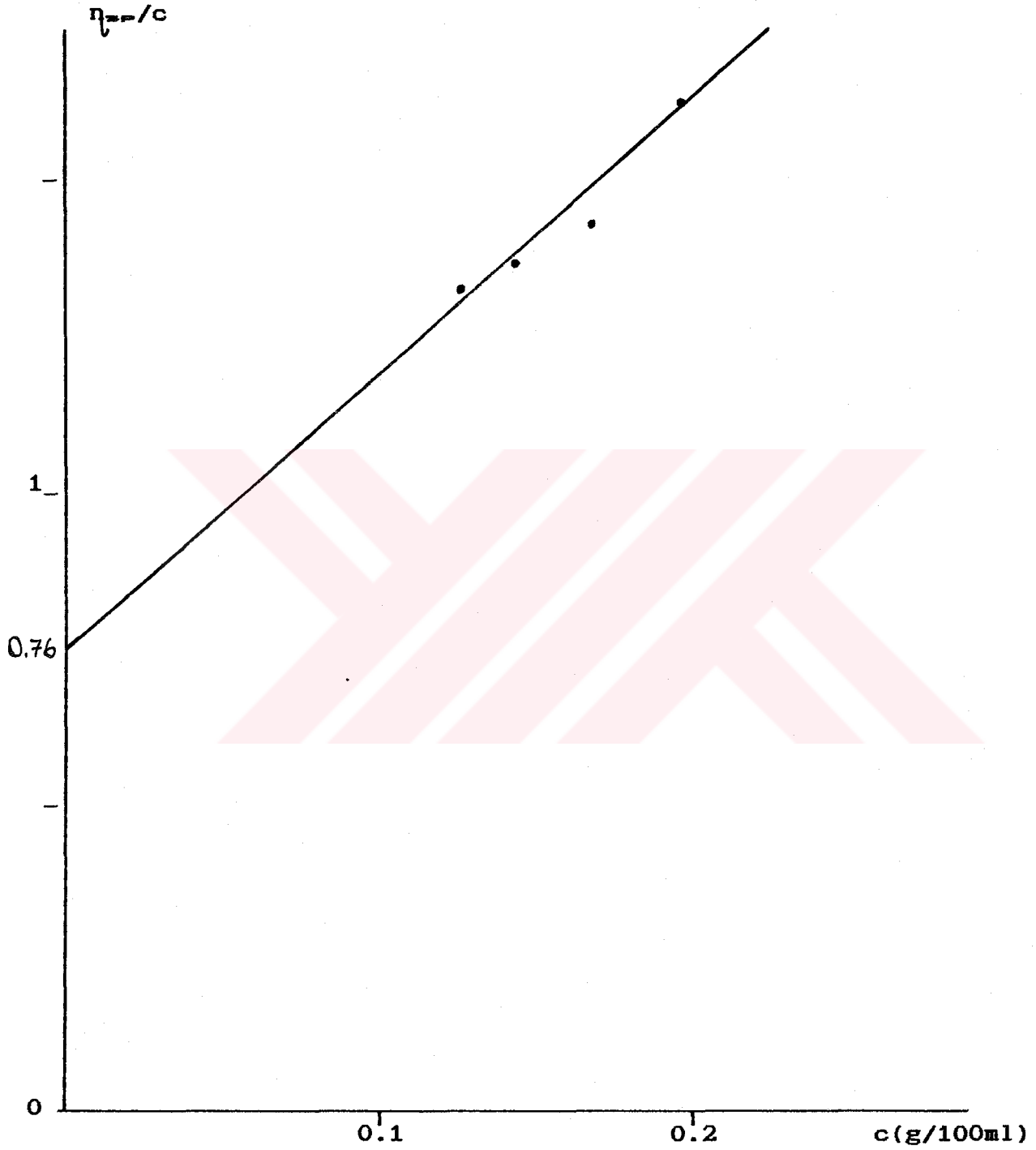
7.5.13. Deney 13 (NB-0.5) :

Bu denemede, akrilik asit 0.5 M NaBr içinde polimerize edildi. Deney 13'ün viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.13.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.13.1 : 0.5 M NaBr içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
164.660	0.205	1.6400
153.655	0.171	1.4430
148.140	0.146	1.3830
144.450	0.128	1.3440

Tablo 7.5.13.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.13.1 de görülen grafikten 0.5 M NaBr içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 122101.36$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.13.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(0.5 M NaBr - Akrilik Asit)

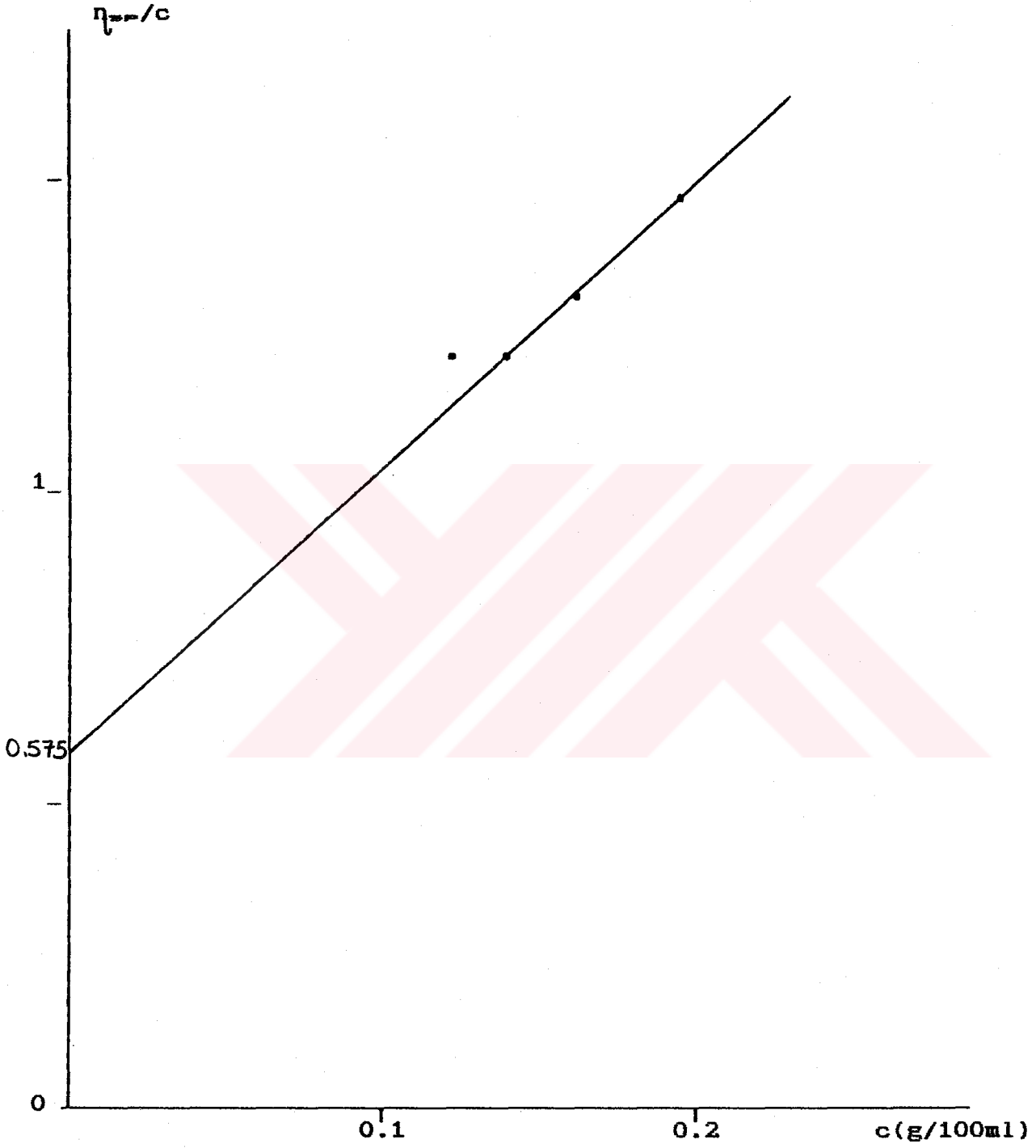
7.5.14. Deney 14 (NS-2) :

Bu denemede, akrilik asit 2 M Na_2SO_4 içinde polimerize edildi. Deney 14'ün viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.14.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.14.1 : 2 M Na_2SO_4 içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
159.765	0.200	1.4813
150.455	0.166	1.3297
144.895	0.143	1.2280
142.190	0.125	1.2290

Tablo 7.5.14.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.14.1'de görülen grafikten 2 M Na_2SO_4 içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 78964.205$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.14.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(2 M Na_2SO_4 - Akrilik Asit)

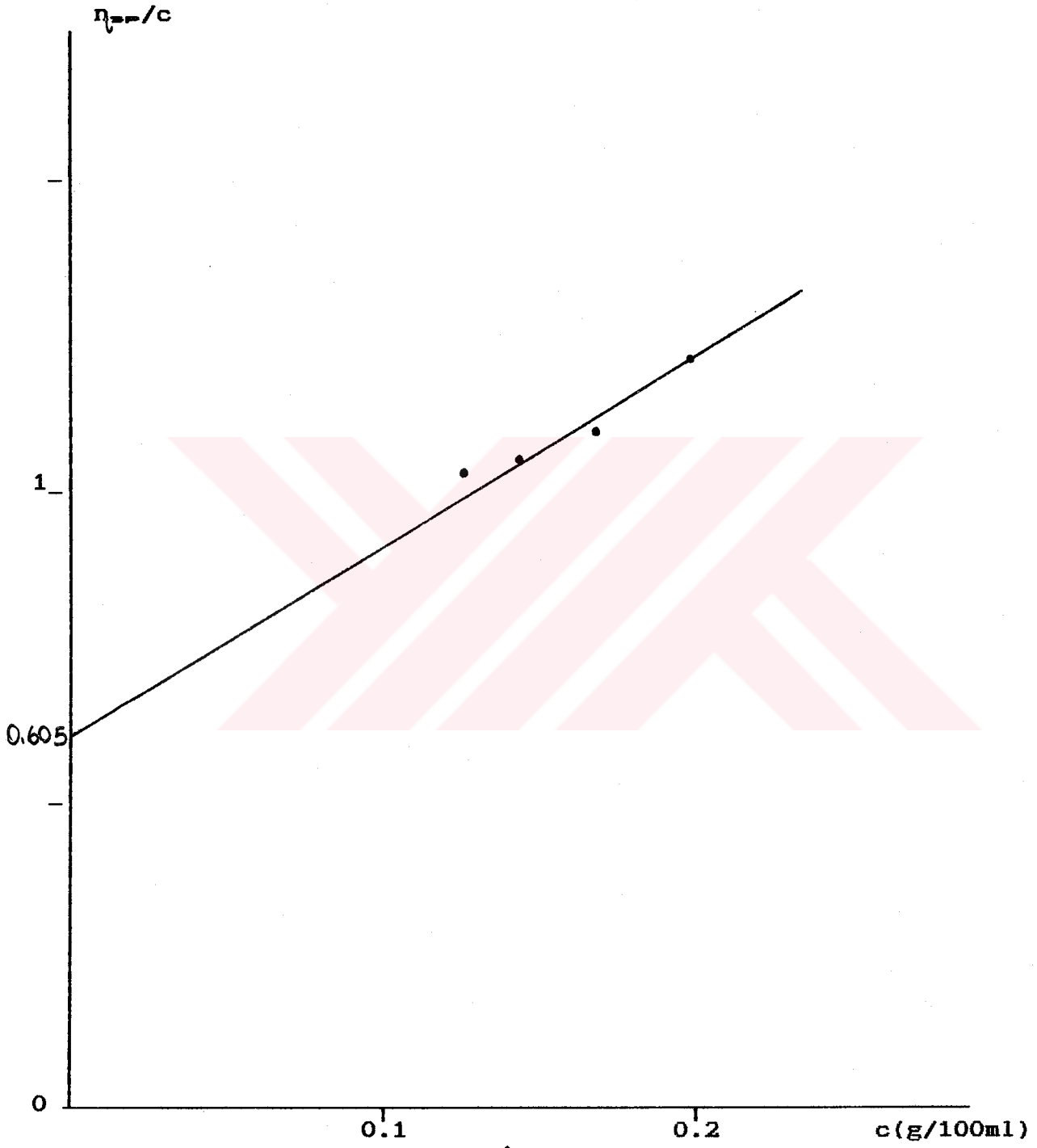
7.5.15. Deney 15 (NS-1.5) :

Bu denemede, akrilik asit 1.5 M Na_2SO_4 içinde polimerize edildi. Deney 15'in viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.15.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.15.1 : 1.5 M Na_2SO_4 içinde polimerize edilen poli-akrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
154.035	0.204	1.2240
146.500	0.170	1.1090
145.170	0.145	1.0600
142.140	0.127	1.0400

Tablo 7.5.15.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.15.1'de görülen grafikten 1.5 M Na_2SO_4 içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 85495.26$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.15.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(1.5 M Na_2SO_4 - Akrilik Asit)

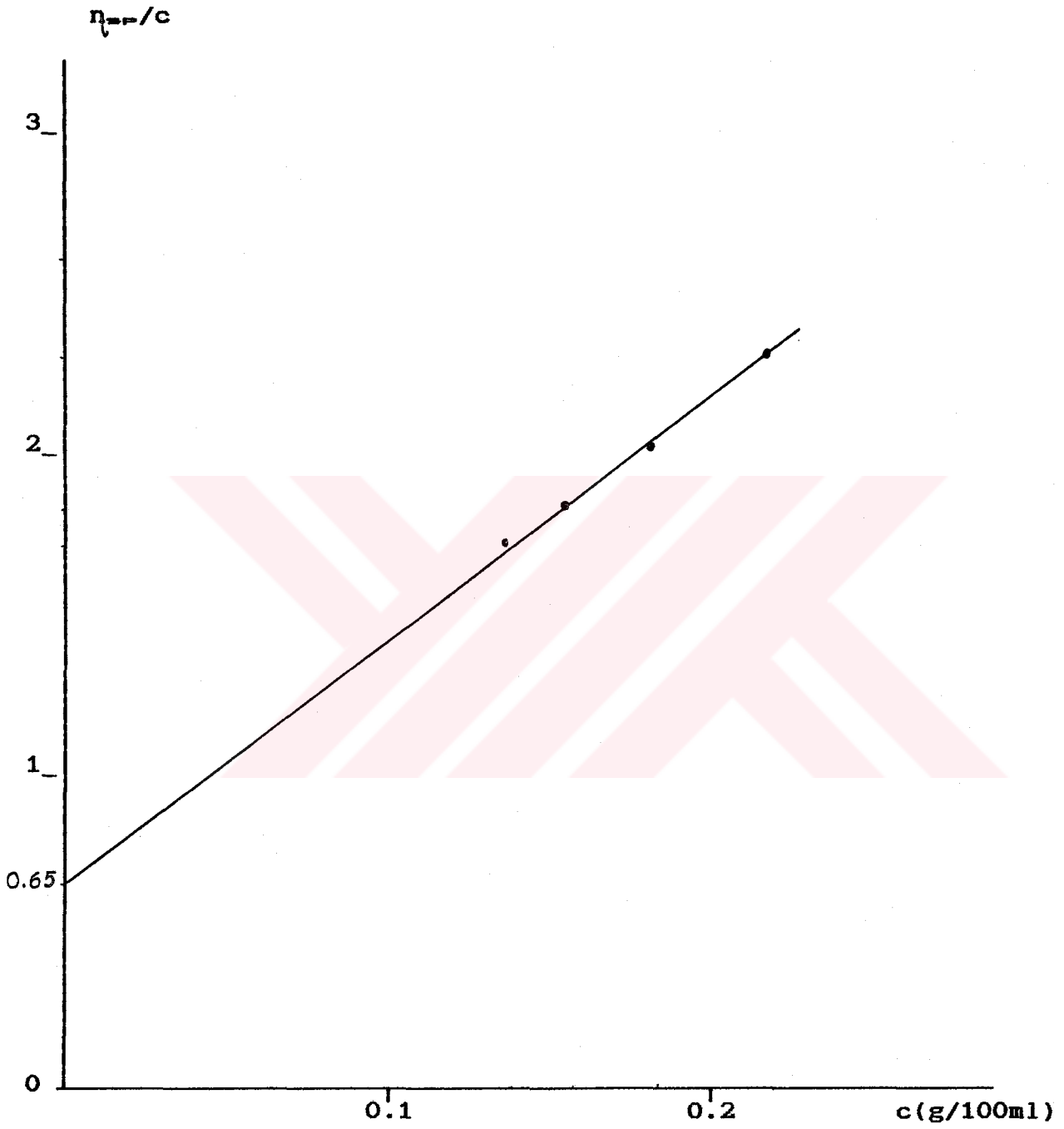
7.5.16. Deney 16 (NS-1) :

Bu denemede, akrilik asit 1 M Na_2SO_4 içinde polimerize edildi. Deney 16'nın viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.16.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.16.1 : 1 M Na_2SO_4 içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
179.565	0.214	2.1390
164.250	0.178	1.8680
155.480	0.153	1.7136
150.925	0.133	1.6880

Tablo 7.5.16.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.16.1'de görülen grafikten 1 M Na_2SO_4 içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 95637.1$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.16.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(1 M Na_2SO_4 - Akrilik Asit)

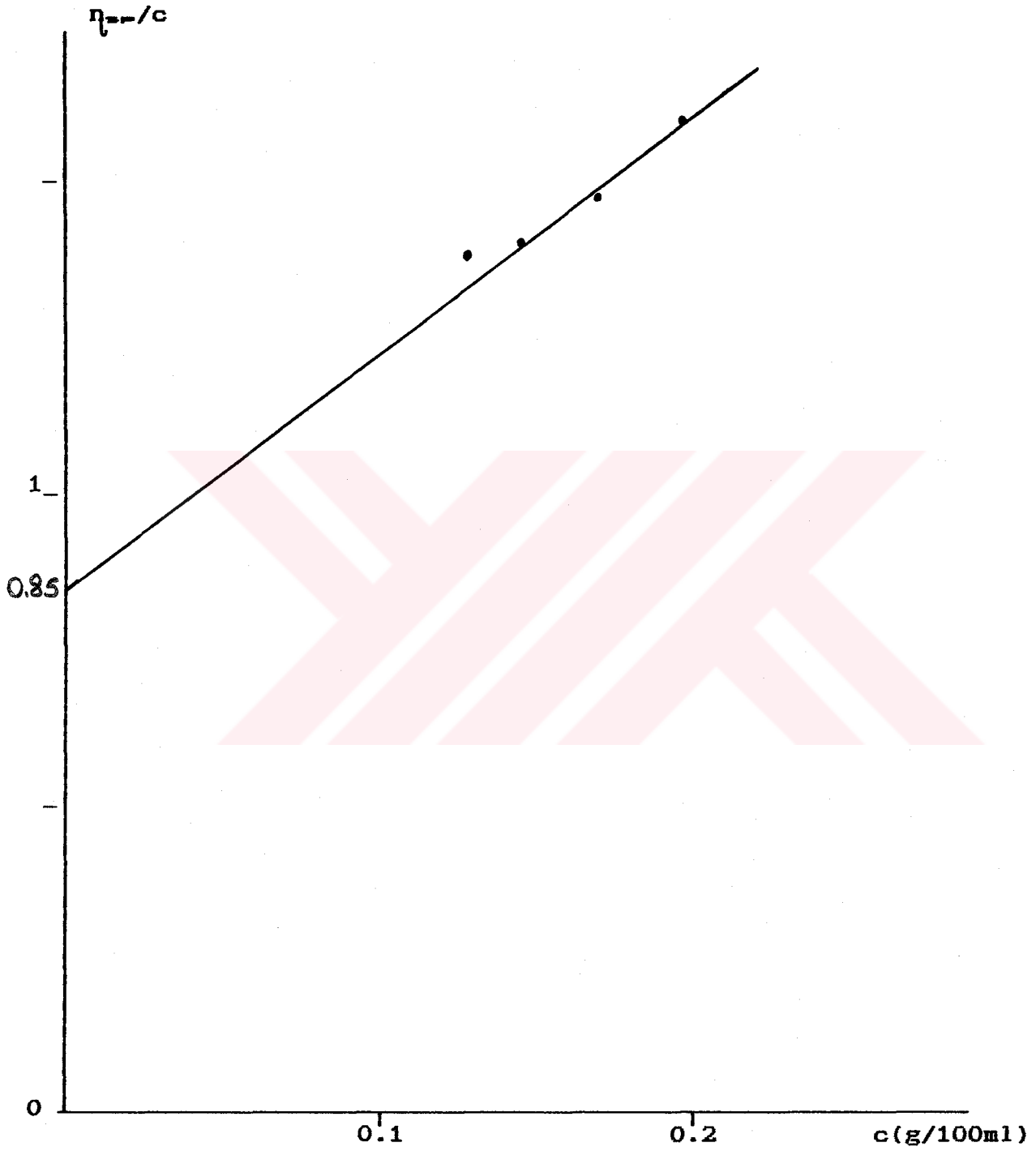
7.5.17. Deney 17 (NS-0.5) :

Bu denemede, akrilik asit 0.5 M Na_2SO_4 içinde polimerize edildi. Deney 17'nin viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.17.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.17.1 : 0.5 M Na_2SO_4 içinde polimerize edilen poli-akrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
164.860	0.208	1.620
155.150	0.173	1.496
149.230	0.148	1.424
145.740	0.125	1.404

Tablo 7.5.17.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.17.1'de görülen grafikten 0.5 M Na_2SO_4 içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 145434.13$ g/mol olarak hesaplandı.



Sekil 7.5.17.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(0.5 M Na_2SO_4 - Akrilik Asit)

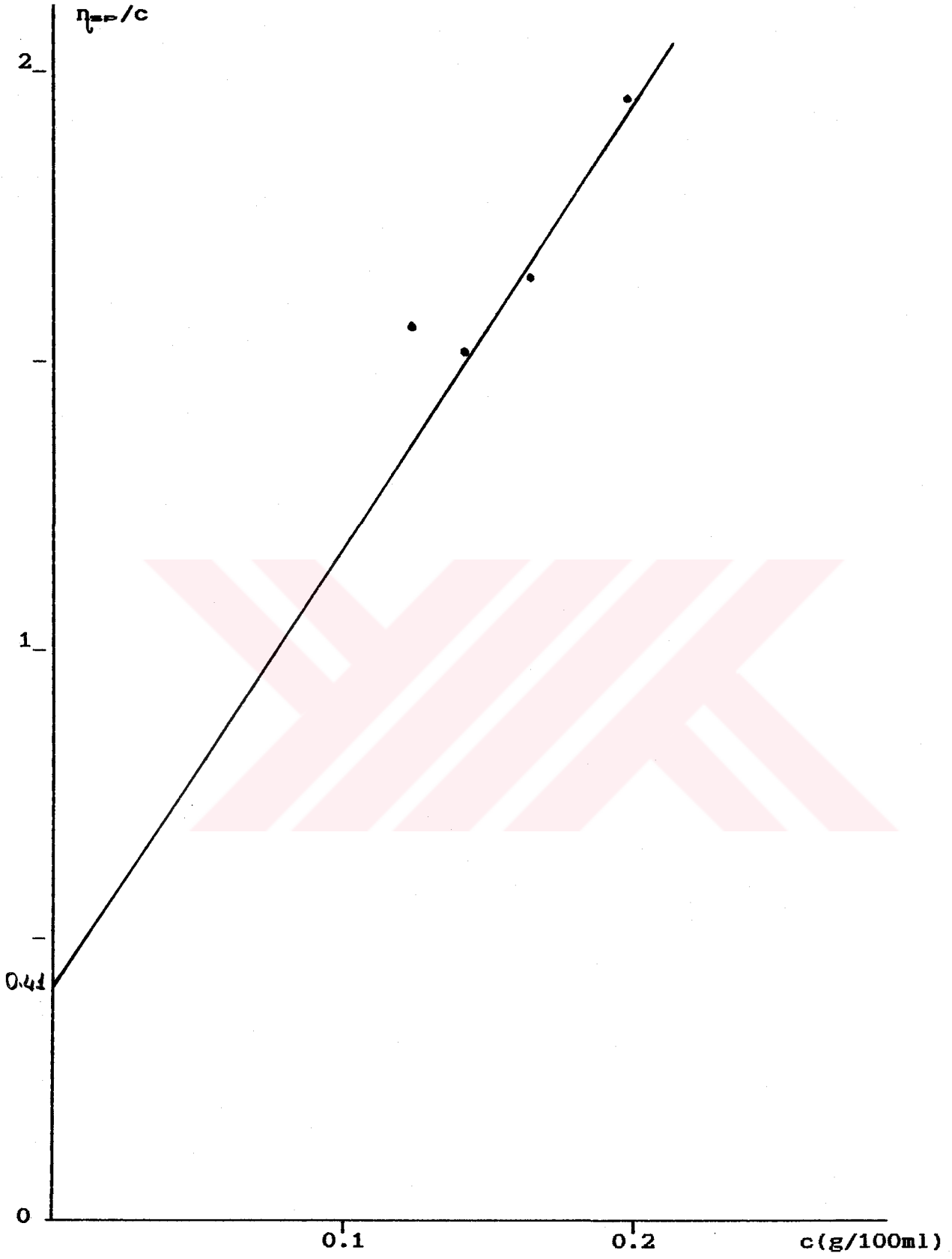
7.5.18. Deney 18 (CC-1) :

Bu denemede, akrilik asit 1 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edildi. Deney 18'in viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.18.1. de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.18.1 : 1 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
170.14	0.200	1.9022
157.53	0.166	1.6755
150.47	0.143	1.5444
147.89	0.125	1.5993

Tablo 7.5.18.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.18.1'de görülen grafikten 1 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 46550.467$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.18.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(1 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Akrilik Asit)

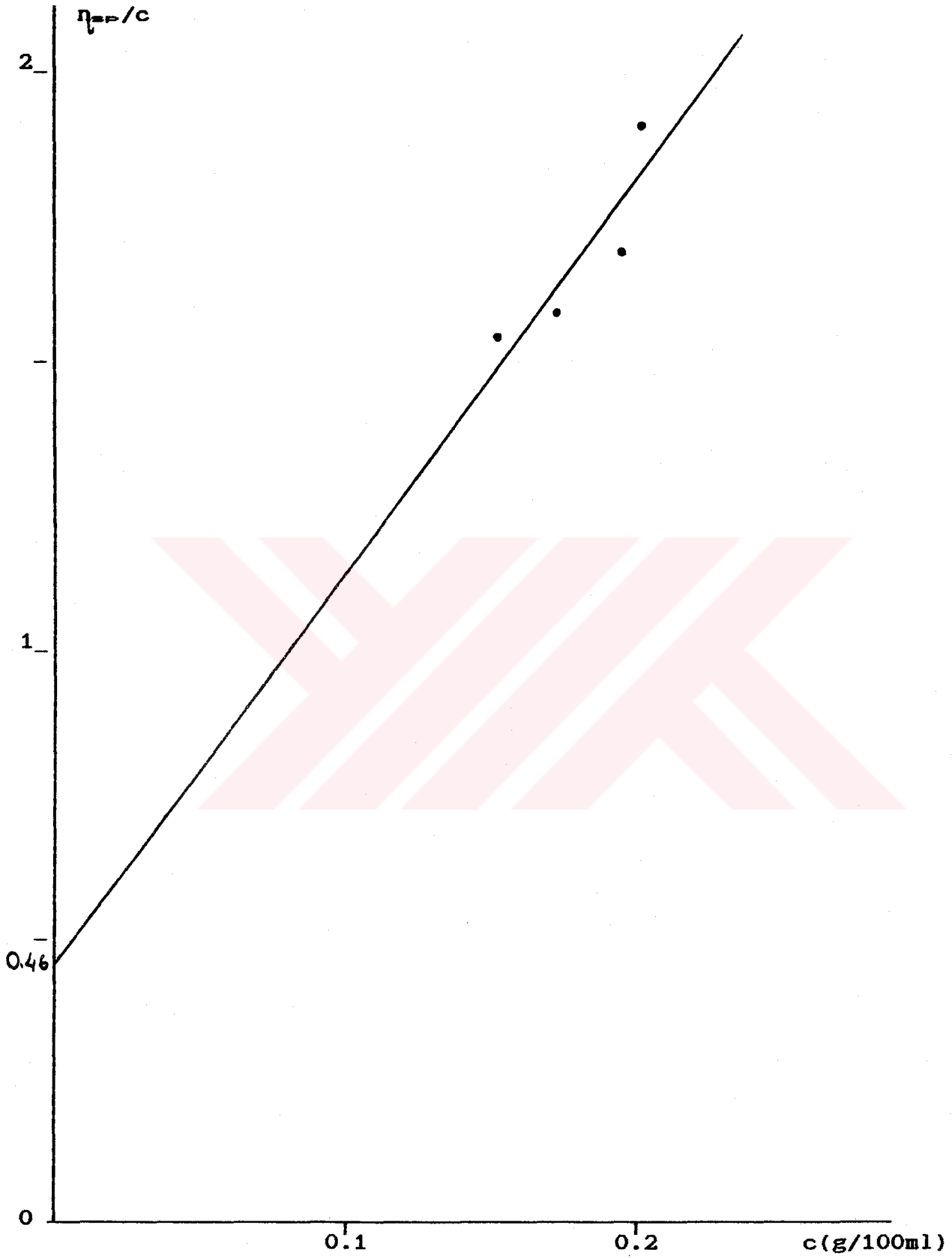
7.5.19. Deney 19 (CC-0.75) :

Bu denemede, akrilik asit 0.75 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edildi. Deney 19'un viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.19.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.19.1 : 0.75 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
182.125	0.247	1.930
166.635	0.206	1.708
158.075	0.177	1.600
152.965	0.155	1.560

Tablo 7.5.19.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.19.1'de görülen grafikten 0.75 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 55719.65$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.19.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Egrisi
(0.75 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Akrilik Asit)

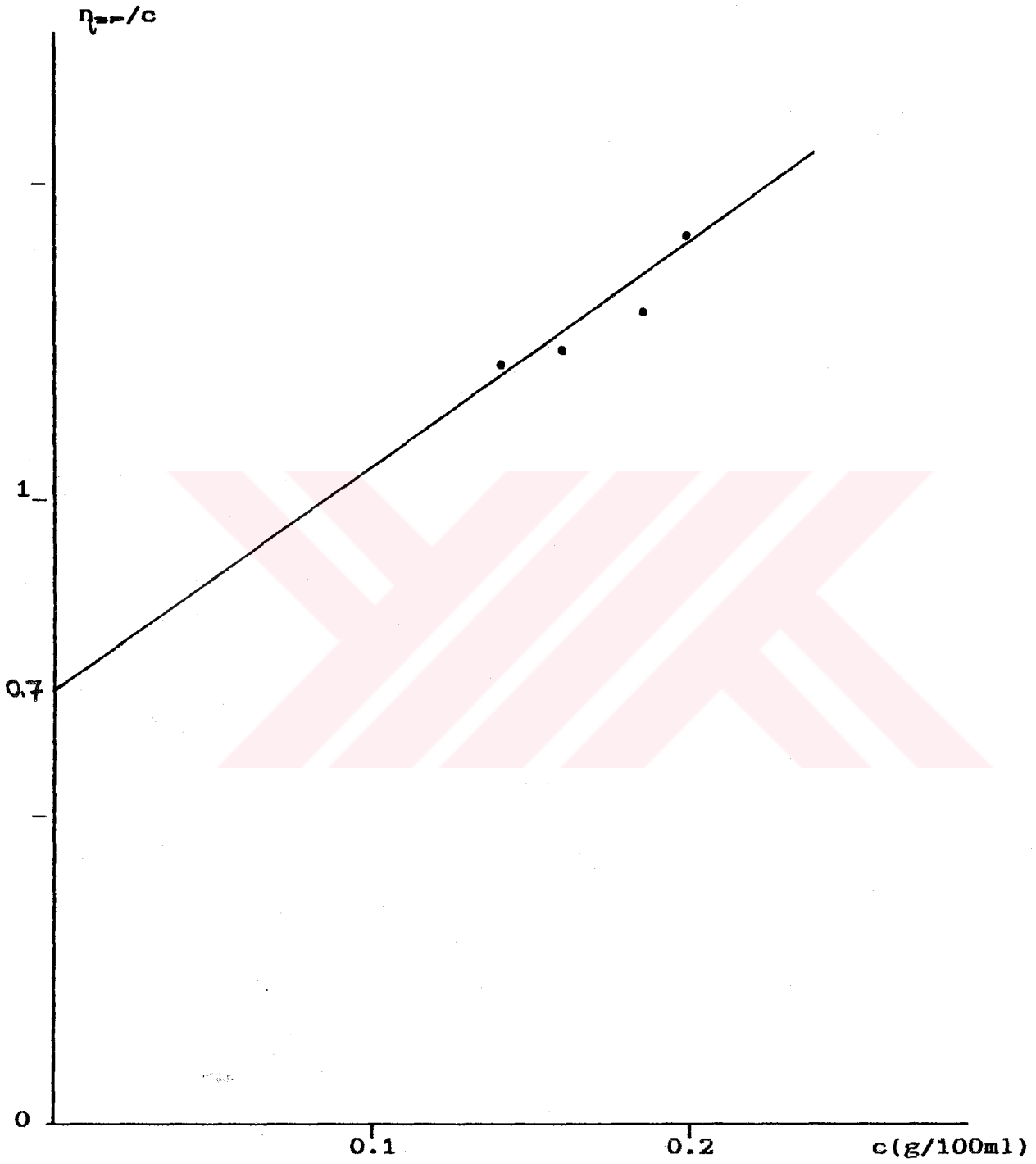
7.5.20. Deney 20 (CC-0.5) :

Bu denemede, akrilik asit 0.5 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edildi. Deney 20'nin viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.20.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.20.1 : 0.5 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
163.580	0.228	1.435
154.060	0.190	1.316
148.450	0.163	1.256
144.895	0.143	1.232

Tablo 7.5.20.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.20.1'de görülen grafikten 0.5 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 107377.91$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.20.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(0.5 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Akrilik Asit)

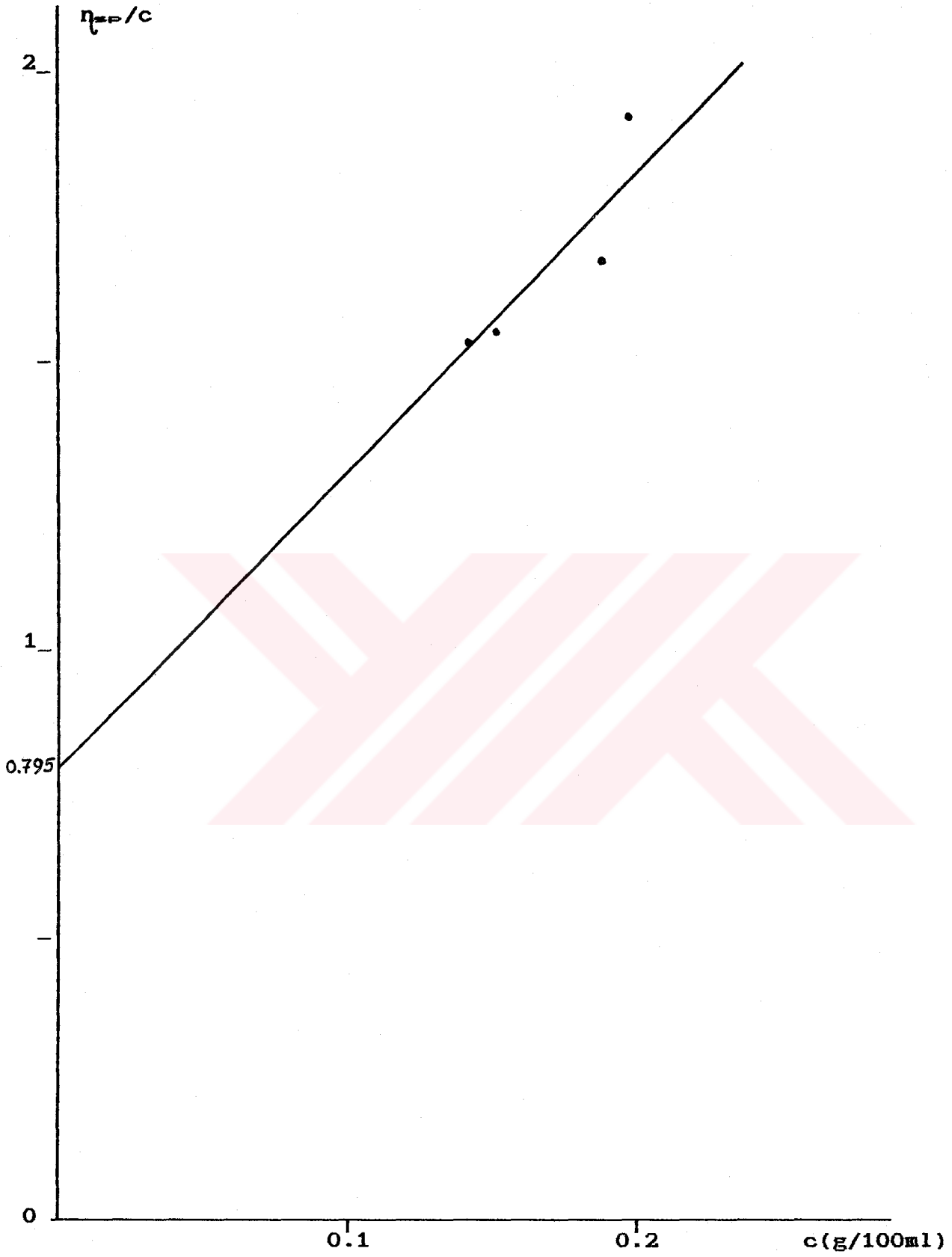
7.5.21. Deney 21 (CC-0.25) :

Bu denemede, akrilik asit 0.25 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edildi. Deney 21'in viskozite ölçüm sonuçları Tablo 7.5.21.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.5.21.1 : 0.25 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edilen poliakrilik asitin Ubbelohde viskozimetresinde ölçülen akma zamanları.

t (s)	c (g/100ml)	η_{sp}/c
178.575	0.232	1.938
163.420	0.193	1.689
155.190	0.165	1.567
150.825	0.145	1.546

Tablo 7.5.21.1.'deki değerlere göre çizilen Şekil 7.5.21.1'de görülen grafikten 0.25 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içinde polimerize edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı $M_v = 131000.5$ g/mol olarak hesaplandı.



Şekil 7.5.21.1. Poliakrilik Asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(0.25 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Akrilik Asit)

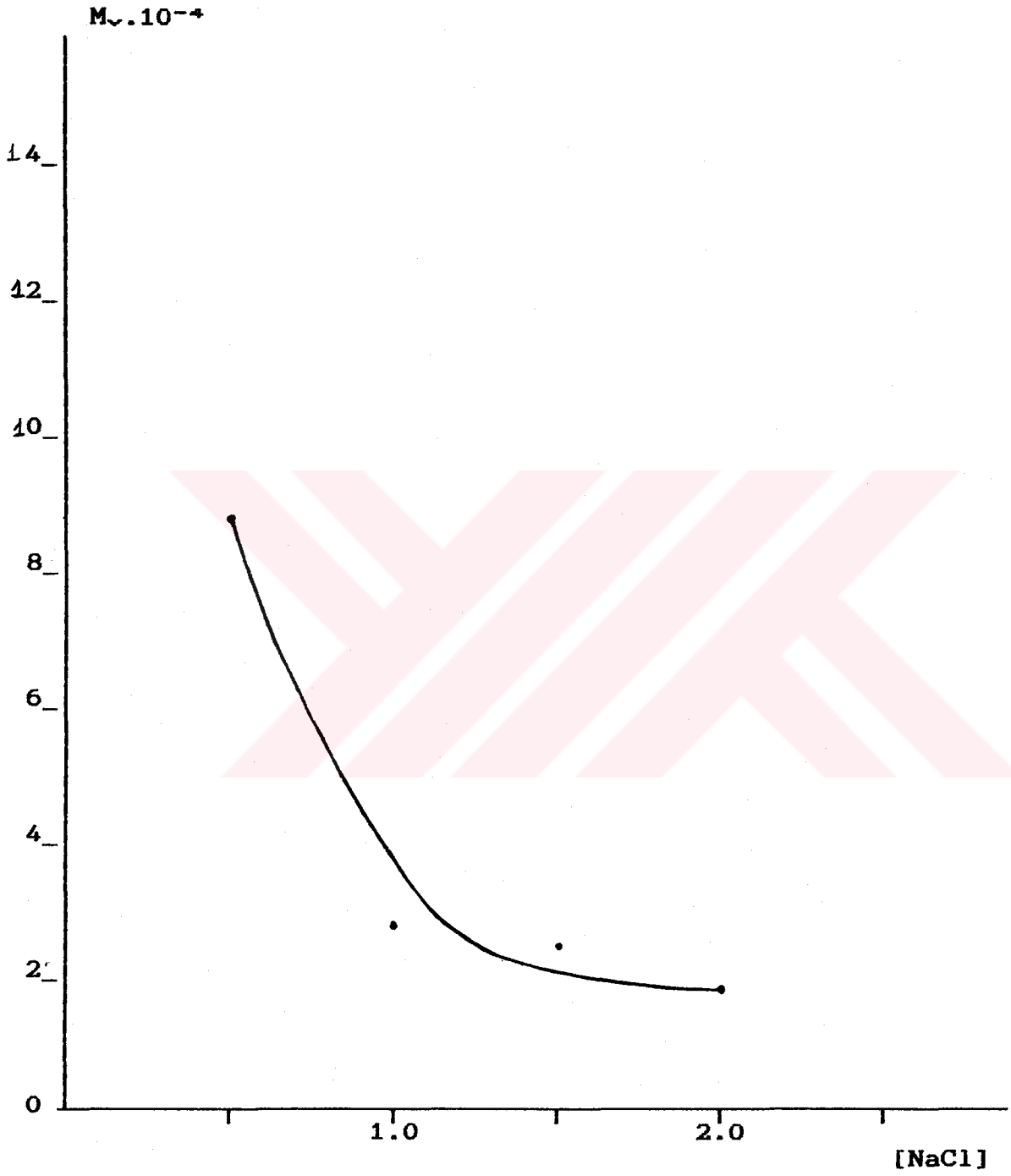
7.6. Sonuçlar ve Değerlendirme

7.6.1. Sonuçlar

Akrilik asitin farklı konsantrasyonlardaki NaCl özelti-lerinde gerçekleştirilen polimerizasyonu sonunda elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri Tablo 7.6.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.6.1. NaCl konsantrasyonlarına karşı poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri.

[NaCl]	M_v
2.0	20822.00
1.5	25652.74
1.0	28571.48
0.5	88830.33

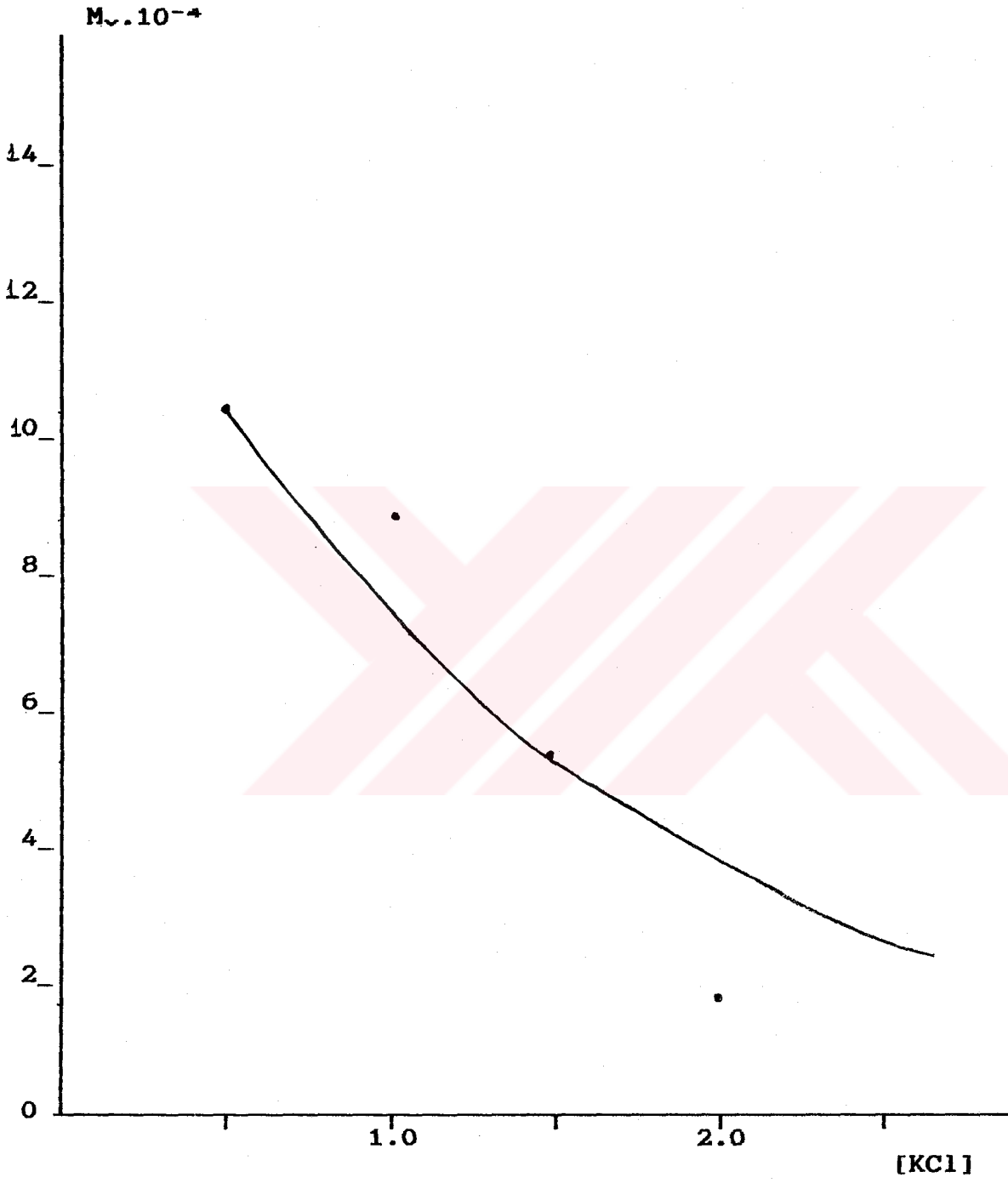


Şekil 7.6.1. NaCl Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi.

Akrilik asitin farklı konsantrasyonlardaki KCl çözelti-lerinde gerçekleştirilen polimerizasyonu sonunda elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri Tablo 7.6.2.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.6.2. KCl konsantrasyonlarına karşı poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri.

[KCl]	M_v
2.0	17598.87
1.5	53838.61
1.0	88835.30
0.5	102622.94

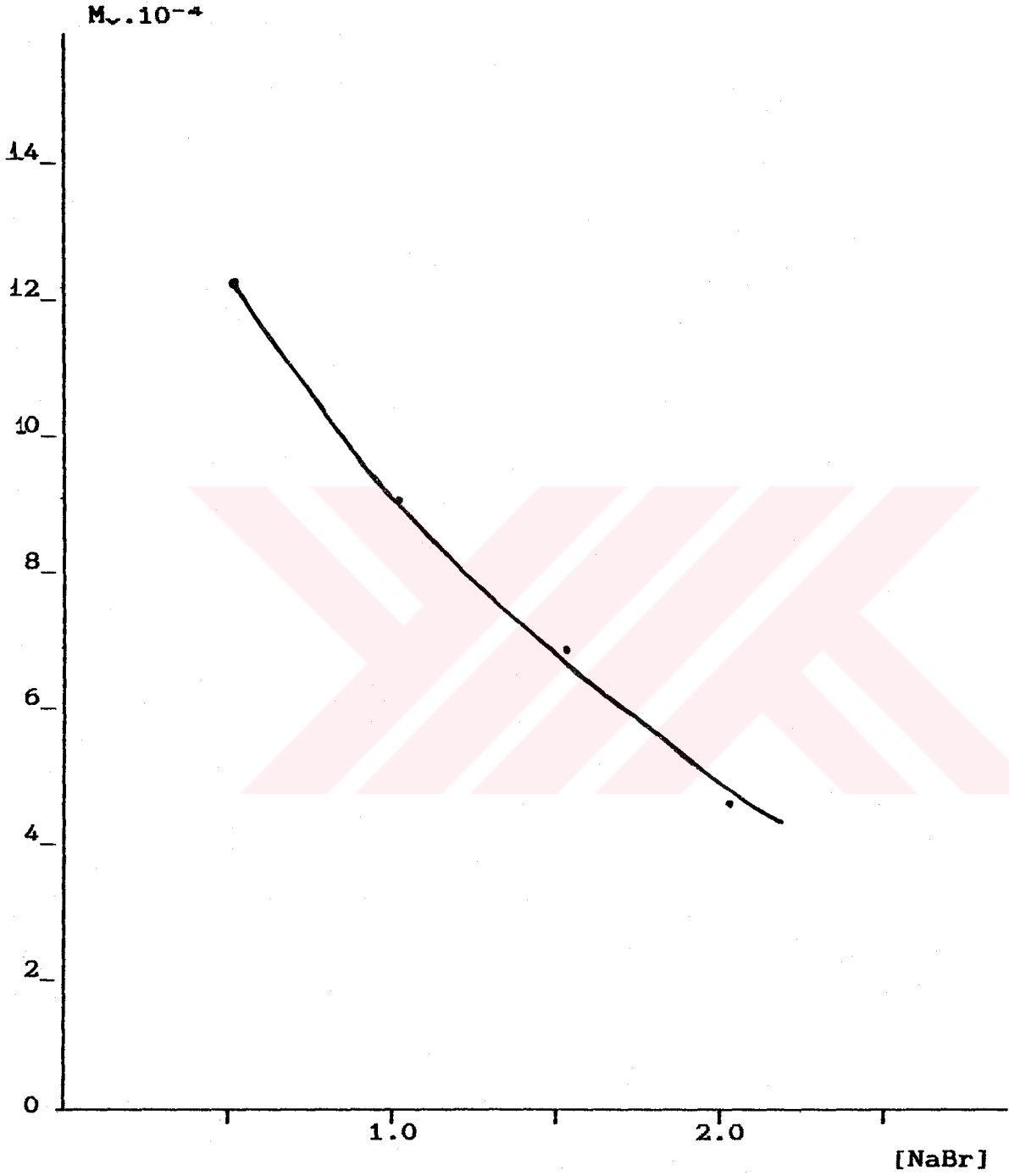


Şekil 7.6.2. KCl Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi.

Akrilik asitin farklı konsantrasyonlardaki NaBr çözeltilerinde gerçekleştirilen polimerizasyonu sonunda elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri Tablo 7.6.3.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.6.3. NaBr konsantrasyonlarına karşı poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri.

[NaBr]	M_v
2.0	45666.50
1.5	69523.30
1.0	91079.13
0.5	122101.36

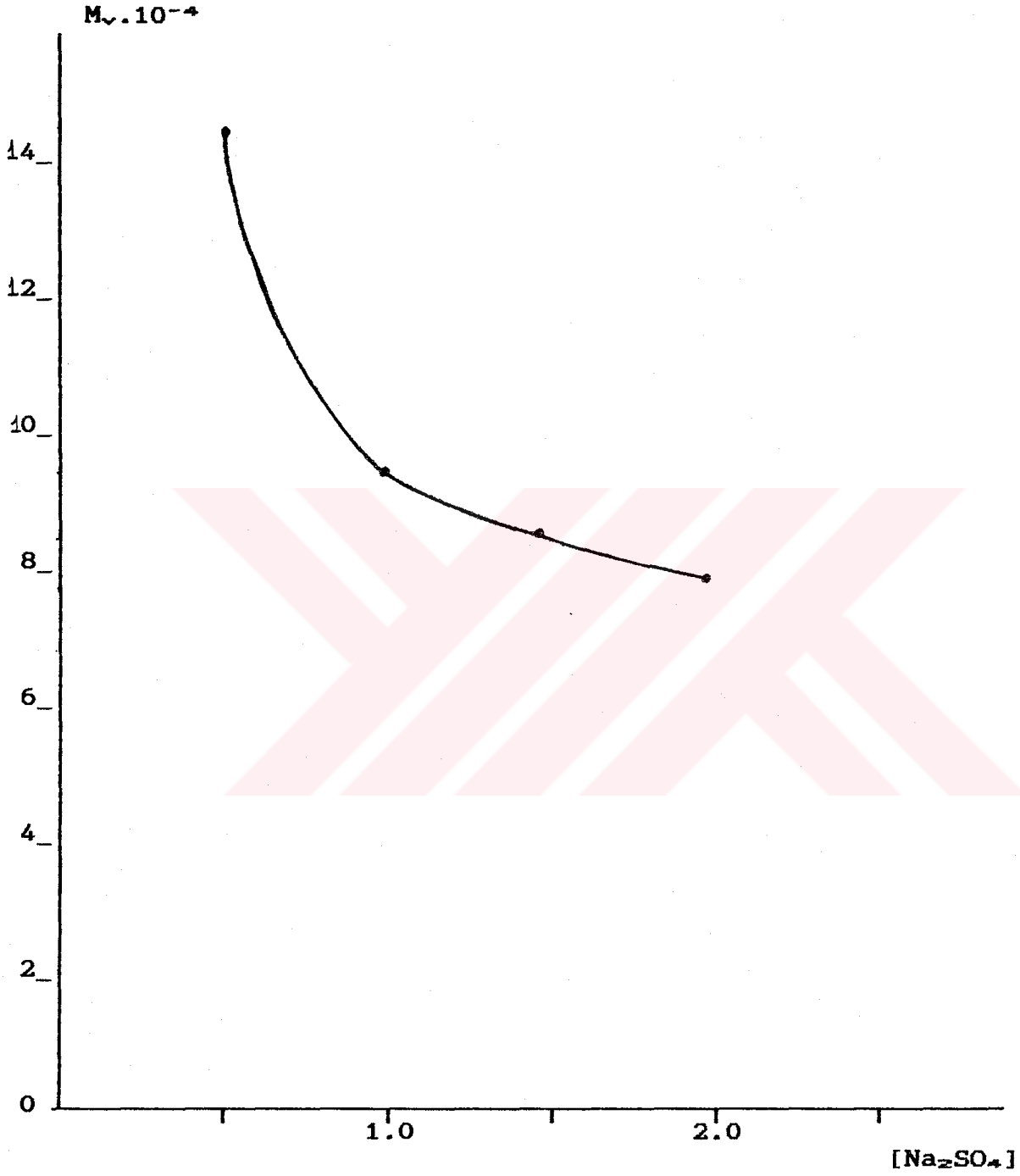


Şekil 7.6.3. NaBr Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi.

Akrilik asitin farklı konsantrasyonlardaki Na_2SO_4 gözeltlerinde gerçekleştirilen polimerizasyonu sonunda elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri Tablo 7.6.4.'de gösterilmektedir.

Tablo 7.6.4. Na_2SO_4 konsantrasyonlarına karşı poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri.

$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$	M_v
2.0	78964.21
1.5	85495.26
1.0	95637.10
0.5	145434.13



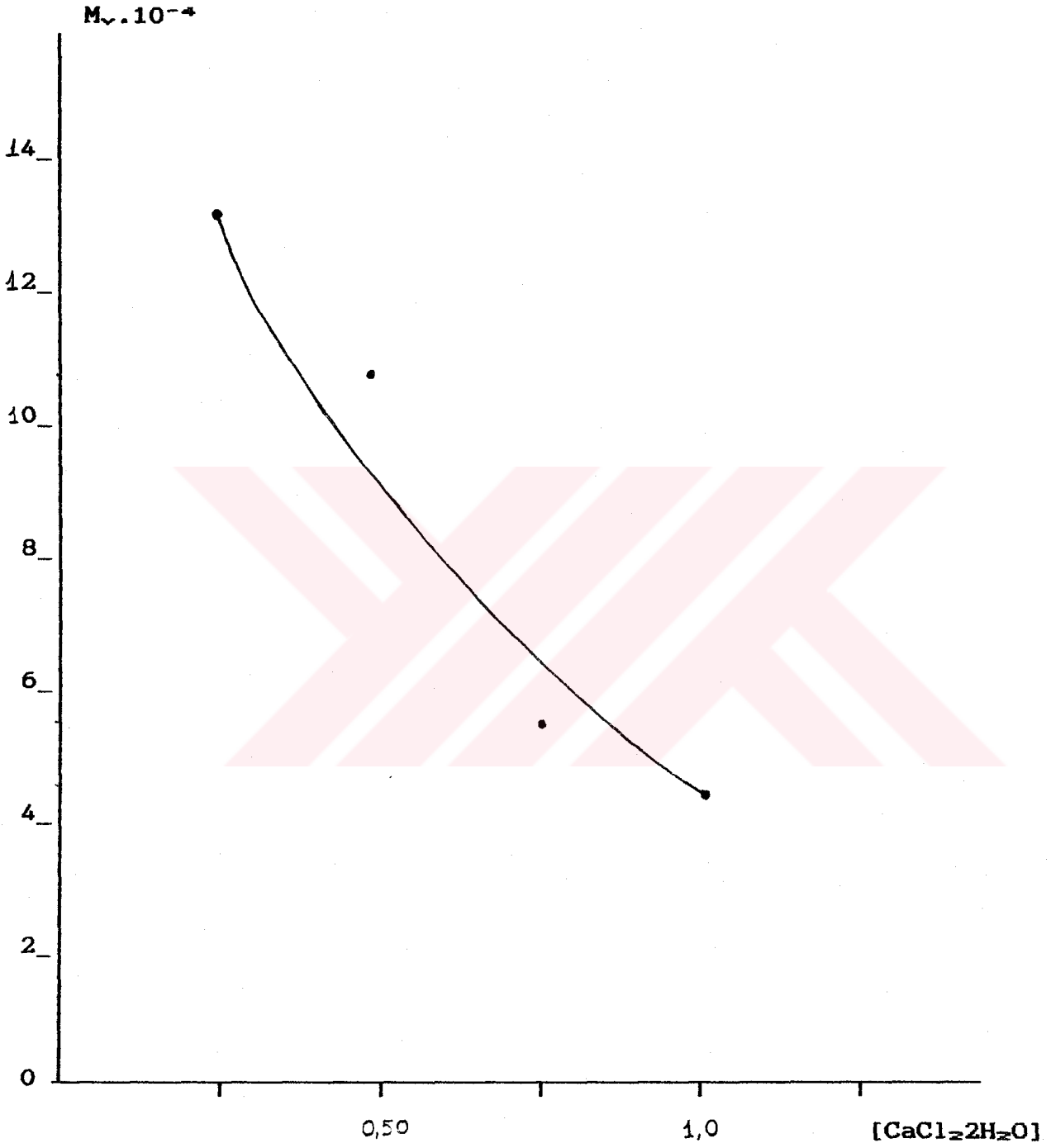
Şekil 7.6.4. Na_2SO_4 Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi.

Akrilik asitin farklı konsantrasyonlardaki $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinde gerçekleştirilen polimerizasyonu sonunda elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri Tablo 7.6.5.'de gösterilmektedir.

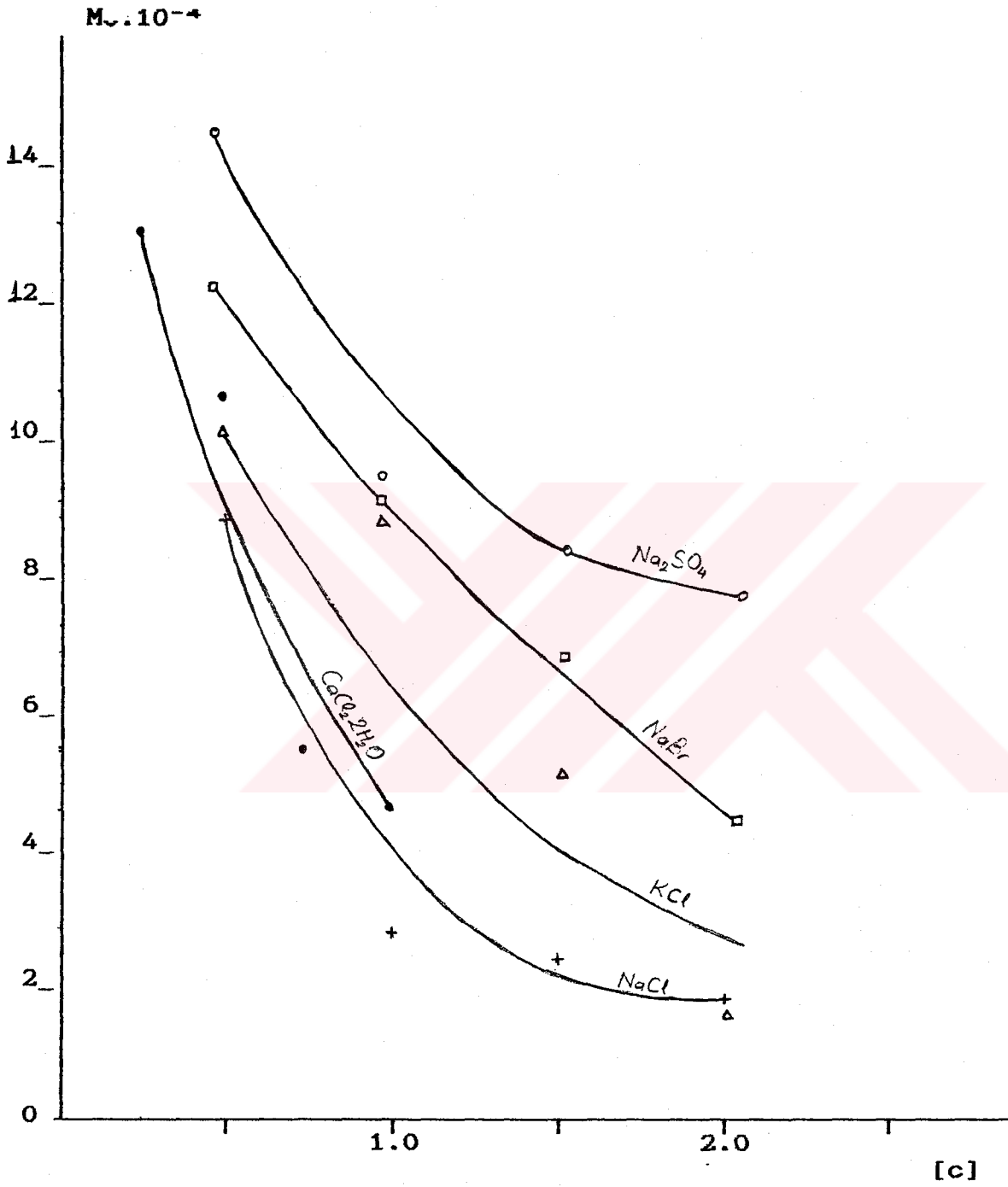
Tablo 7.6.5. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonlarına karşı poliakrilik asitin molekül ağırlığı değerleri.

$[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	M_v
1.0	46550.47
0.75	55719.65
0.5	107377.91
0.25	131000.50

Herbir tuz çözeltisinde gerçekleştirilen polimerizasyonda molekül ağırlığının konsantrasyon ile değişim eğrilerini tek bir grafikte toplarsak Şekil 7.6.6.'daki eğriler elde edilir.



Şekil 7.6.5. $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ Konsantrasyonu ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi.



Şekil 7.6.6. Çeşitli Tuz Çözeltilerinin Konsantrasyonları ile Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Değişimi.

7.6.2. Değerlendirme

Akrilik asitin tüm bu tuz çözeltilerinde gerçekleştirilen çözelti polimerizasyonu sonunda, poliakrilik asitin molekül ağırlığı değişme göstermektedir. Akrilik asitin NaCl, KCl, NaBr, Na_2SO_4 ve $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'un dört farklı konsantrasyonunda gerçekleştirilen polimerizasyonunda her bir tuz için poliakrilik asitin molekül ağırlığı, tuz konsantrasyonu azaldıkça artma göstermektedir. Örneğin; 2 M NaCl içinde gerçekleştirilen polimerizasyon sonunda elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı 20822 g/mol iken, 0.5 M NaCl için 88830.33 g/mol değerine çıkmıştır.

Farklı tuz çözeltilerinin konsantrasyonları ile molekül ağırlığının değişimini gösteren Şekil 7.6.6'de bütün tuz çözeltilerinin poliakrilik asitin molekül ağırlığına olan etkisi toplu olarak görülmektedir.

Konsantrasyon 2 M olduğunda NaCl içinde elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı 20822 g/mol, KCl için bu değer 17598.87 g/mol, NaBr için 45666.5 g/mol ve Na_2SO_4 için 78964.205 g/mol'dür. Görüldüğü gibi bu konsantrasyonda KCl ile NaCl için molekül ağırlığı değeri birbirine çok yakınken NaBr ve Na_2SO_4 için bu değer yükselmiştir. Burada katyon aynı olduğu halde anyon değiştiği için, molekül ağırlığının artmasında anyonun etkili olduğunu söyleyebiliriz.

Konsantrasyon 1.5 M olduğunda NaCl içinde elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı 25652.735 g/mol, KCl için bu değer 53838.61 g/mol, NaBr için 69523.3 g/mol ve Na_2SO_4 için 85495.26 g/mol'dür. Bu konsantrasyonda durum yine aynı şekilde olup en düşük molekül ağırlığı NaCl kullanılarak ve en yüksek molekül ağırlığı ise Na_2SO_4 kullanılarak elde edilen poliakrilik asitindir. Burada da anyonun etlili olduğunu söyleyebiliriz.

Konsantrasyon 1 M olduğunda NaCl içinde elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı 28571.482 g/mol, KCl için bu değer 88835.3 g/mol, NaBr için 91079.13 g/mol ve Na_2SO_4 için 95637.1 g/mol'dür. Bu konsantrasyonda da sıralama değişmemekte, fakat KCl, NaBr ve Na_2SO_4 için molekül ağırlığı değerlerinin birbirine çok yakın olduğu, NaCl'deki değere göre çok yüksek olduğu gözlenmiştir.

Konsantrasyon 0.5 M olduğunda NaCl içinde elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı değeri 88830.33 g/mol KCl için bu değer 102622.94 g/mol, NaBr için 122101.36 g/mol ve Na_2SO_4 için 145434.13 g/mol'dür. Na_2SO_4 içinde elde edilen poliakrilik asitin en yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu gözlenmiştir.

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 1 M konsantrasyonundaki çözeltisinde elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığı 46550.467 g/mol, 0.75 M konsantrasyon değerinde 55719.65 g/mol, 0.5 M için bu değer 107377.91 g/mol ve 0.25 M için 131000.5 g/mol

değerini almıştır. Görüldüğü gibi tuz çözeltisinin konsantrasyonu arttığında molekül ağırlığı değeri azalmaktadır diyebiliriz. Bu durum +1 değerlikli katyona sahip tuzlardaki durumla aynıdır. Şekil 7.6.6. incelenirse; tuz çözeltilerinin konsantrasyonu sıfıra yaklaştığı zaman eğrilerin ekseni kestiği noktadaki molekül ağırlığı değeriyle aynı olması beklenir. Denemelerde elde edilen saf poliakrilik asitin molekül ağırlığı 87713.538 g/mol'dür. Şekil 7.6.6.'deki eğriler bu değeri aşmaktadır, aynı değeri vermemektedir. Bunun çok küçük hacimde çalışılmasından dolayı deney şartlarının kontrolünde yapılabilecek hatalardan kaynaklanabileceği görüşündeyiz.

KAYNAKÇA

- 1) Staudinger H. and Urech E., *Helv. Chim. Acta*, 12, 1107 1929.
- 2) Fuoss R.M., Strauss U.P., *J. Polimer Science*, Volume 3, 602-603, 1948.
- 3) Baysal B., *Polimer Kimyası*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları, Cilt 1, Ankara, 1981.
- 4) Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, Hacettepe Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü, İstanbul, 1987.
- 5) Billmeyer F.W.Jr., *Textbook of Polymer Science*, Second Edition, John Wiley and Sons. Inc., 1971.
- 6) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons. Inc. Vol.1, New York, 1964.
- 7) Hawley G., *The Condensed Chemical Dictionary*, Eight Ed., New York.
- 8) Sandler S.R., Karo W., *Polymer Synthesis*, Volume 2, Academic Press, New York, 1977.
- 9) Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, IV-9, John Wiley and Sons., New York, 1975.
- 10) Harry R., Dittmer and E. Strain, *Polimerization of Water Soluble Polymers*, U.S. Patent 2, 289, 540, 1942.
- 11) Bovey F.A. and Winslow F.H., *Macromolecules An Introduction to Polymer Science*.