

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİALLİLDİMETİLAMONYUM KLORÜR POLİMERİZASYONUNDA
REAKSİYON KİNETİĞİNİN VE PH ETKİSİNİN BİLGİSAYARLA
SÜREKLİ İZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Gülsen BÜYÜKÜNSAL

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYAGERLİK

HAZİRAN 2006

**DİALLİLDİMETİLAMONYUM Klorür POLİMERİZASYONUNDA
REAKSİYON KİNETİĞİNİN VE PH ETKİSİNİN BİLGİSAYARLA
SÜREKLİ İZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Gülsen BÜYÜKÜNSAL
(509041212)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 8 Mayıs 2006

Tezin Savunulduğu Tarih: 12 Haziran 2006

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Huceste GİZ
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Niyazi BIÇAK (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışmada diallildimetilamonyum klorür monomeri serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilip reaksiyon kinetiği üzerine pH etkisi sürekli izlenmiştir.

Çalışmalarım boyunca, her konuda desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Huceste Giz'e ve Prof. Dr. Ahmet Giz'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yardımlarından dolayı Yüksek Kimyager Ahmet Parıl'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hayatım boyunca olduğu gibi, bu araştırmam sırasında da maddi ve manevi olarak beni destekleyen başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme burada teşekkür etmekten gurur duyarım.

Mayıs, 2006

Gülşen BÜYÜKÜNSAL

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Polielektrolitler	3
2.1.1. Polielektrolitlerin sınıflandırılması	4
2.1.2. Polielektrolit çözeltilerin özellikleri	6
2.1.3. Polielektrolitlerin uygulamaları	7
2.2. Diallildimetilamonyum klorür (DADMAC) ve Polimerleri	7
2.2.1. DADMAC polimerizasyonu	8
2.2.1.1. Homopolimerizasyon	8
2.2.1.2. Kopolimerizasyon	9
2.2.2. DADMAC homo- ve kopolimerlerin uygulamaları	9
2.3. Radikal Katılma Polimerizasyonu	10
2.3.1. Başlama	11
2.3.2. Çoğalma	12
2.3.3. Sonlanma	13
2.3.4. Zincir transfer tepkimeleri	14
2.4. Reaksiyon Kinetiği	15
2.4.1. Polimerizasyon kinetiği inceleme yöntemleri	18
2.5. Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sürekli İzlenmesi	18
2.5.1. Saçılma denklemi ve monomer konsantrasyonlarının sınırlamaları	20
2.5.2. Kapiler viskozimetre	21
3. DENEYSEL KISIM	22
3.1. Kullanılan Maddeler	22
3.1.1. Diallildimetilamonyum klorür (DADMAC)	22
3.1.2. 2,2'-Azobis (2-metilpropion-amidin) dihidroklorür	22
3.1.3. Hidroklorik asit (HCl)	22
3.1.4. Metanol, aseton	22
3.1.5. Deionize su	22
3.2. Kullanılan Cihazlar	22

3.2.1. Ultraviyole spektrofotometresi	22
3.2.2. Termostat	22
3.2.3. Vakumlu kurutma etüvü	23
3.2.4. Pompalar	23
3.2.5. Işık saçılması dedektörü	23
3.2.6. Viskozimetre dedektörü	23
3.2.7. Ultraviyole dedektörü	23
3.2.8. Kırılma indisi dedektörü	23
3.2.9. pH metre	23
3.2.10. Terazî	23
3.2.11. Deionize su cihazı	24
3.3. Polimerizasyon Reaksiyonları	24
3.3.1. Ön çalışmalar	24
3.3.2. Kırılma indisi dedektörünün kalibrasyon faktörünün hesabı	25
3.3.3. dn/dc değerlerinin deneysel olarak elde edilmesi	26
3.3.4. pH=1, pH=3 ve pH=5 ortamındaki DADMAC homopolimerizasyonu	26
3.3.5. Mertebe hesaplamaları	30
3.3.6. Molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite hesabı	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Kinetik Sonuçlar	33
4.2. Molekül Ağırlığı ve Viskozite Sonuçları	34
KAYNAKLAR	36
EKLER	39
ÖZGEÇMİŞ	64

KISALTMALAR

DADMAC	: Diallildimetilamonyum klorür
ACOMP	: Polimerizasyon reaksiyonlarının sürekli izlenmesi
PDADMAC	: Poli(diallildimetilamonyum klorür)
LS	: Işık saçılması
UV	: Ultraviyole
RI	: Kırılma indisi
M_w	: Molekül ağırlığı
HCl	: Hidroklorik asit
IR	: İnfrared
V	: Volt
CF	: Kalibrasyon faktörü

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Polielektrolitlerin uygulama alanları	7
Tablo 2.2. DADMAC homo- ve kopolimerlerinin uygulamaları	10
Tablo 2.3. Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler fiziksel etkenler	11
Tablo 3.1. NaCl çözeltisi için farklı konsantrasyonlarda RI sinyal değerleri	25
Tablo 3.2. DADMAC için farklı konsantrasyonlarda RI sinyal değerleri	26
Tablo 3.3. PDADMAC için farklı konsantrasyonlarda RI sinyal değerleri	26
Tablo 3.4. pH=1 ortamında DADMAC polimerizasyonunun deney parametreleri	27
Tablo 3.5. pH=3 ortamında DADMAC polimerizasyonunun deney parametreleri	28
Tablo 3.6. pH=5 ortamında DADMAC polimerizasyonunun deney Parametreleri	28
Tablo 3.7. pH=1 ortamındaki deneyler için (dn/dc)/CF değerleri	29
Tablo 3.8. pH=3 ortamındaki deneyler için (dn/dc)/CF değerleri	30
Tablo 3.9. pH=5 ortamındaki deneyler için (dn/dc)/CF değerleri.....	30
Tablo 3.10. pH=1 ortamındaki reaksiyonların mertebeleri	31
Tablo 3.11. pH=3 ortamındaki reaksiyonların mertebeleri	31
Tablo 3.12. pH=5 ortamındaki reaksiyonların mertebeleri	31
Tablo 3.13. pH =1 ortamındaki molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskoziteleri	32
Tablo 3.14. pH =3 ortamındaki molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskoziteleri	32
Tablo 3.15. pH =5 ortamındaki molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskoziteleri	32

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Polielektrolitlerin yapısı	3
Şekil 2.2 : Sentetik katyonik polielektrolitler	4
Şekil 2.3 : Sentetik anyonik polielektrolitler	5
Şekil 2.4 : Maleik asit - diallilamin kopolimerinin kimyasal yapısı	5
Şekil 2.5 : PDADMAC yapısal birimleri	9
Şekil 2.6 : 2,2'-Azobis (2-metil propion-amidin) dihidroklorürün ısı etkisiyle parçalanması	12
Şekil 2.7 : Birleşme ile sonlanma	13
Şekil 2.8 : Orantısız sonlanma	14
Şekil 2.9 : ACOMP sistemi	19
Şekil 3.1 : DADMAC monomerinin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi	39
Şekil 3.2 : PDADMAC polimerinin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi	39
Şekil 3.3 : 2,2'-Azobis (2-metilpropion-amidin) dihidroklorür, başlatıcının, UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi	40
Şekil 3.4 : pH=1 ortamında DADMAC, PDADMAC ve başlatıcının UV spektrumları	40
Şekil 3.5 : 2, 2'-Azobis (2-metilpropion-amidin) dihidroklorürün 60 °C de bozunması reaksiyonunda, 255nm deki UV soğurmasının zamanla değişimi	41
Şekil 3.6 : NaCl çözeltisinin farklı konsantrasyonlar için RI sinyalleri	41
Şekil 3.7 : NaCl çözeltisinin konsantrasyona karşılık RI(V)-RI(V) _{çözücü} değişimi	42
Şekil 3.8 : DADMAC monomerinin farklı konsantrasyonlarda RI sinyalleri	42
Şekil 3.9 : DADMAC monomerinin konsantrasyona karşılık RI(V)-RI(V) _{çözücü} değişimi	43
Şekil 3.10 : PDADMAC'ın farklı konsantrasyonlarda RI sinyalleri	43
Şekil 3.11 : PDADMAC'ın konsantrasyona karşılık RI(V)-RI(V) _{çözücü} değişimi	44
Şekil 3.12 : 202.5 mg/mL, pH=1 ortamındaki polimerizasyonun RI, viskozite ve ışık saçılması sinyalleri	44
Şekil 3.13 : Farklı konsantrasyonlarda pH=1'de işlenmemiş RI sinyalleri	45
Şekil 3.14 : Farklı konsantrasyonlarda pH=3'de işlenmemiş RI sinyalleri	45
Şekil 3.15 : Farklı konsantrasyonlarda pH=5'de işlenmemiş RI sinyalleri	46
Şekil 3.16 : pH=1 deki farklı konsantrasyonlar için viskozimetre sinyalleri	46
Şekil 3.17 : pH=3 deki farklı konsantrasyonlar için viskozimetre sinyalleri	47
Şekil 3.18 : pH=5 deki farklı konsantrasyonlar için viskozimetre sinyalleri	47
Şekil 3.19 : 200 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için viskozite sinyalleri	48

	Sayfa No
Şekil 3.20 : 250 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için viskozite sinyalleri	48
Şekil 3.21 : 300 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için viskozite sinyalleri	49
Şekil 3.22 : pH=1'deki farklı konsantrasyonlar için ışık saçılması sinyalleri	49
Şekil 3.23 : pH=3'deki farklı konsantrasyonlar için ışık saçılması sinyalleri	50
Şekil 3.24 : pH=5'deki farklı konsantrasyonlar için ışık saçılması sinyalleri	50
Şekil 3.25 : 200 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için ışık saçılması sinyalleri	51
Şekil 3.26 : 250 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için ışık saçılması sinyalleri	51
Şekil 3.27 : 300 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için ışık saçılması sinyalleri	52
Şekil 3.28 : pH=1'de farklı konsantrasyonlarda reaksiyonlar için monomer dönüşümü	52
Şekil 3.29 : pH=3'de farklı konsantrasyonlarda reaksiyonlar için monomer dönüşümü	53
Şekil 3.30 : pH=5'de farklı konsantrasyonlarda reaksiyonlar için monomer dönüşümü	53
Şekil 3.31 : 200 mg/mL konsantrasyonda farklı pH'lardaki reaksiyonlar için monomer dönüşümü	54
Şekil 3.32 : 250 mg/mL konsantrasyonda farklı pH'lardaki reaksiyonlar için monomer dönüşümü	54
Şekil 3.33 : 300 mg/mL konsantrasyonda farklı pH'lardaki reaksiyonlar için monomer dönüşümü	55
Şekil 3.34 : pH=1, 202.5 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği	55
Şekil 3.35 : pH=1, 254.2 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği	56
Şekil 3.36 : pH=1, 305.2 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği	56
Şekil 3.37 : pH=3, 254.3 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği	57
Şekil 3.38 : pH=3, 306.1 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği	57
Şekil 3.39 : pH=5, 202.4 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği	58
Şekil 3.40 : pH=5, 254.3 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği	58
Şekil 3.41 : pH=5, 306.3 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği	59
Şekil 3.42 : pH=1, 202.5 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği	59
Şekil 3.43 : pH=1, 254.2 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği	60

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.44 : pH=1, 305.2 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği	60
Şekil 3.45 : pH=3, 205.03 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği	61
Şekil 3.46 : pH=3, 254.3 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği	61
Şekil 3.47 : pH=5, 202.4 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği	62
Şekil 3.48 : pH=5, 254.3 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği	62
Şekil 3.49 : pH=5, 306.3 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği	63

SEMBOL LİSTESİ

k_d	: Başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabiti
k_i	: Başlama basamağının hız sabiti
k_p	: Çoğalma reaksiyonu hız sabiti
k_{tc}	: Birleşme ile sonlanma reaksiyonu hız sabiti
k_{td}	: Orantısız sonlanma reaksiyonu hız sabiti
k_t	: Sonlanma basamağı hız sabiti
R_i	: Büyümekte olan polimer radikallerinin üreme hızı
f	: Başlatıcının etkinlik faktörü
$R_{i,th}$	: Termal başlamanın hızı
$[C^{\bullet}]$	: Her çeşit serbest radikalın hızı
M_1	: Son birimi M_1 olan zincir radikali
R_p	: Polimerizasyon hızı
dn/dc	: Diferansiyel kırılma indisi
A_2	: 2. virial katsayı
A_3	: 3. virial katsayı
n	: Kırılma indisi
N_A	: Avagadro sayısı
λ	: Dalga boyu
$\% X$	: Dönüşüm oranı
C	: Konsantrasyon
I	: Rayleigh saçılma oranı
η	: Viskozite

DİALLİLDİMETİLAMONYUM KLORÜR POLİMERİZASYONUNDA REAKSİYON KİNETİĞİNİN VE PH ETKİSİNİN BİLGİSAYARLA SÜREKLİ İZLENMESİ

ÖZET

Polimerik maddeler günlük hayatımızda her alanda kullandığımız malzemelerin temel ögesidir. Polimerler doğal ve sentetik polimerler olarak ikiye ayrılır. Sentetik polimerler yüklü ya da yüksüz olabilir. Molekül ağırlıkları ise çeşitli genişliklerde olabilen bir dağılım gösterir. Doğal polimerlerin bunlardan farkı yapılarında daima yüklü gruplar bulundurmaları ve sabit bir molekül ağırlığına sahip olmalarıdır. Vücudumuzun yapıtaşlarını oluşturan DNA, RNA ve proteinler doğal polimerlerdir.

Uzun moleküler zincirden oluşmuş, suda çözünen ve iyonize olabilen fonksiyonel gruplar içeren organik bileşikler polielektrolit olarak adlandırılır. Bu bileşiklerde makromoleküler zincir boyunca dağılmış çok sayıda yük mevcuttur ve zincirdeki yüklerin hepsi aynı veya farklı işaretli olabilir. Polielektrolitlere verilen önem doğal polimerlerle birlikte çalışabilecek hatta onların işlevlerini üstlenebilecek, ucuza ve kontrollü olarak sentezlenebilecek yapıların arayışından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada üç farklı pH'da ve üç farklı konsantrasyonda DADMAC (diallildimetilamonyum klorür) monomeri, katyonik bir başlatıcı olan 2,2'-Azobis (2-metil propion-amidin) dihidroklorür başlatıcısıyla sulu çözeltide homopolimerleşmesi ACOMP (Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sürekli İzlenmesi) sisteminde izlendi. ACOMP tekniğinde, reaksiyon ortamından sürekli olarak çekilen miktar otomatik bir karıştırma pompası ile daha önceden belirlenmiş oranlarda saf çözücü ile karıştırılarak seyreltildikten sonra, sırasıyla bir ışık saçılması dedektörü (LS), kapiler viskozimetre dedektörü, UV spektrofotometre ve kırılma indisi dedektörüne (RI) gönderilir. Reaksiyon boyunca dedektörlerden voltaj cinsinden sinyaller alınarak polimerizasyon sürekli olarak takip edildi. Monomer ve polimerin farklı dn/dc değerlerinden yararlanarak polimerizasyonun zamanla ilerlemesi ve molekül ağırlığının ve indirgenmiş viskozitenin zamanla ilerlemesi izlendi. Her bir pH değerinde reaksiyon kinetiği irdelendi ve pH'ın reaksiyon kinetiğine etkisi tartışıldı. Molekül ağırlığı ve viskozite değerlerinin farklı pH'lardaki davranışı polielektrolit kavramları açısından tartışıldı.

ON LINE MONITORING OF DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE POLYMERIZATION AND THE EFFECT OF PH IN REACTION KINETICS

SUMMARY

Polymeric materials are used widely for different purposes and classified into natural and synthetic polymers. Synthetic polymers can be neutral or charged. Their molecular weights exhibit a wide distribution. Unlike synthetic polymers, natural polymers always carry charged groups on the backbone and have a constant molecular weight. Since DNA, RNA and proteins are polymers with charges, natural polymers are very important. So, polymers soluble in water and carrying functional groups ionized are called polyelectrolytes. Interest of polyelectrolytes is due to seeking the synthesis of the structures having the same properties as natural polymers even taking their roles.

In this work, DADMAC (Diallyldimethylammonium chloride) was polymerized at three different pH and three different monomer concentrations in water. 2,2'-Azobis (2-methyl propionamidine) dihydrochloride was used as initiator and temperature was 60°C. Polymerization reactions were monitored by ACOMP (Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization) technique. In this technique, a small amount of reactor solution is continuously withdrawn from the reactor and mixed with a much larger volume of solvent to dilute the reactor solution. The diluted solution passes through the detectors consisting of light scattering detector (LS), viscometer detector, UV detector and refractive index detector (RI). Data was gathered in Volt through a data acquisition programme. From the RI data, the concentrations of polymer formed and monomer remained were obtained by using their dn/dc (refractive index increment) differences. Thus, conversion, molecular weight, reduced viscosity were monitored during the reaction. The reaction kinetics and the effect of pH in reaction kinetics were investigated. Molecular weight and viscosity results are discussed in the light of polyelectrolyte concepts.

1. GİRİŞ

Polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da uygarlık düzeni içinde yararlandığı maddelerin çoğu doğal polimerik ürünlerden sağlanır. Ağaç, et, kağıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi günlük yaşantıda kullanılan bu maddelerin uzun bir çizelgesi yapılabilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler, selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler v.b. bileşikler canlı evrenin ürünleri olup makromoleküllerden oluşurlar. Moleküllerin büyük ve karmaşık oluşu bu maddelerin son derece değişik ve üstün özellikler göstermesine yol açar. Doğal organik polimerlerin yapıları da son elli yıl içerisinde fiziksel ve kimyasal analiz yöntemlerinin gelişmesi ile aydınlatılmış ve bu moleküllerin özelliklerini düzenleyen ilkeler bulunmuştur.

Sentetik polimerler yüklü ya da yüksüz olabilir. Molekül ağırlıkları ise çeşitli genişliklerde olabilen bir dağılım gösterir. Doğal polimerlerin bunlardan farkı yapılarında daima yüklü gruplar bulundurmaları ve sabit bir molekül ağırlığına sahip olmalarıdır.

Doğal polimerlerin hemen hemen hepsi yüklü gruplar taşırlar. Yapılarında yüklü gruplar taşıyan polimerlere polielektrolit adı verilir. Polielektrolitler, uzun moleküler zincirlerden oluşmuş, suda çözünen ve iyonize olabilen yüklü fonksiyonel gruplar içeren organik bileşiklerdir. Hem makromolekül hem de elektrolit özelliği gösterirler. Bu polimerlerin özellikleri elektrokimyasal ve makromoleküler parametreleriyle ve kimyasal yapılarıyla belirlenir. Yük yoğunluğu ve yük gücü elektrostatik etkileşimlere sebep olur. Bu durum, sulu çözeltide polielektrolitlerin fizikokimyasal özelliklerini belirler. Polielektrolitlerin davranışları ortamdaki iyon konsantrasyonuna ve pH değerine bağlı olarak değişir. Yüklü makromoleküllerle zıt yüklü makroiyonlar, yüzey aktif maddeler, kolloid parçacıklar arasındaki çekici Coulomb kuvvetlerinden doğan kompleks oluşumları pek çok teknik uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Çok az miktarda polielektrolit, ortam viskozitesinde çok büyük artışlara neden olur. Bu nedenle kullanım alanlarından biri kıvam

arttırıcılarıdır. Diğer işlevleri arasında iyon tutma, faz ayırma, çözünürleştirme sayılabilir. Tekstil, kağıt, su arıtma, gıda, ilaç endüstrisinde yoğun olarak kullanılırlar. Polielektrolitlerin yüksek yapısal değişkenliğinden dolayı artan sayıda uygulamaları vardır. Fakat şimdiye kadar proseslerin çoğunun temeli iyi anlaşılamamıştır. Polielektrolitleri içeren bilimsel araştırmalar da henüz yeterli düzeyde değildir. Bu konudaki incelemeler polielektrolitlerin bilinen uygulamalarının iyileştirilmesine ve yeni uygulama alanlarının açılmasına katkıda bulunabilir.

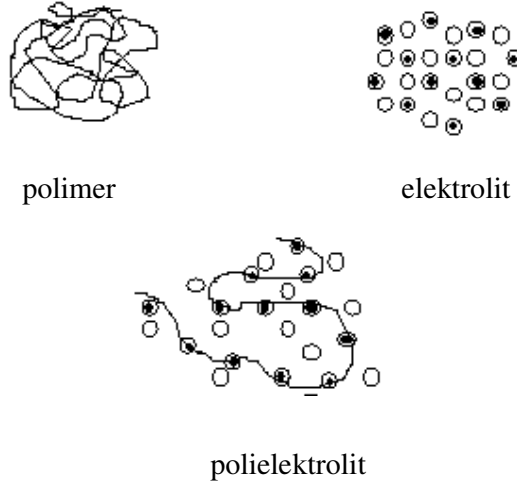
Poli (diallildimetilamonyum klorür) endüstride yaygın kullanım bulan bir malzeme olmasına karşılık reaksiyon kinetiği ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda [1,2] reaksiyon suda ve düşük dönüşümlerde yapılmış ve ortam pH'ı konusunda bir bilgi verilmemiştir. Diğer taraftan polimerinin katyonik yapısı dolayısı ile çözelti özellikleri çeşitli tuzlar içerisinde ve farklı pH değerlerinde ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir [3-7]. Reaksiyon kinetiğine pH etkisi ve yüksek dönüşümlerde reaksiyonun yürüyüşü konusunda ise hiçbir bilgi bulunamamıştır.

Bu çalışmada üç farklı pH'da ve üç farklı konsantrasyonda DADMAC (diallildimetilamonyum klorür) monomeri, 2,2'-Azobis (2-metil propion-amidin) dihidroklorür başlatıcısıyla sulu çözeltide homopolimerleşmesi ACOMP (Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sürekli İzlenmesi) sisteminde izlendi. Reaksiyon boyunca dedektörlerden voltaj cinsinden sinyaller alınarak polimerizasyon sürekli olarak takip edildi. Monomer ve polimerin farklı dn/dc değerlerinden yararlanarak polimerizasyonun zamanla ilerlemesi ve molekül ağırlığının zamanla ilerlemesi izlendi. Her bir pH değerinde reaksiyon kinetiği irdelendi ve pH'ın reaksiyon kinetiğine etkisi tartışıldı.

2. TEORİK KISIM

2.1. Polielektrolitler

Polielektrolitler, uzun moleküler zincirden oluşmuş, suda çözünen ve iyonize olabilen fonksiyonel gruplar içeren organik bileşiklerdir (Şekil 2.1). Bu bileşiklerde makromoleküler zincir boyunca dağılmış çok sayıda yük mevcuttur. Zincirdeki yüklerin hepsi aynı işaretli veya zıt işaretli olabilir; bu tür polielektrolitlere poliamfolit adı verilir.



Şekil 2.1: Polielektrolit yapısı

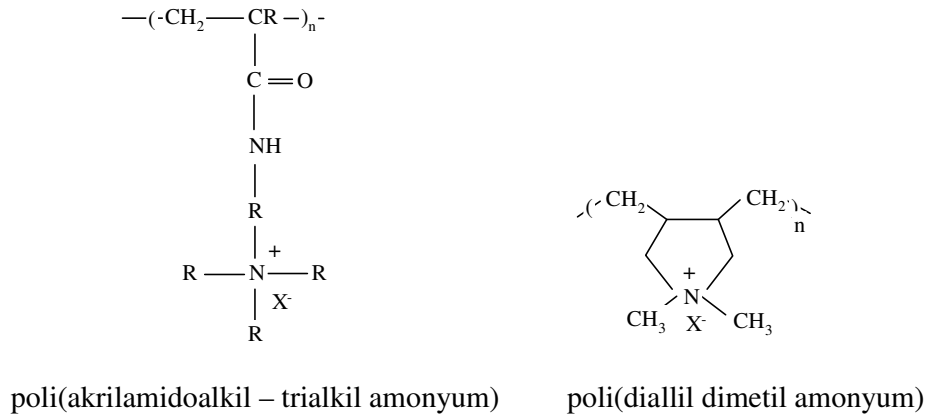
Çözeltide her polielektrolite eş miktarda zıt yüklü düşük molar kütleli karşıt iyonlar eşlik eder. Polielektrolit çözeltisine düşük molekül ağırlıklı elektrolitler eklendiğinde, makromoleküler zincirdeki yüklerle aynı işaretli iyonlar olduğu gibi çeşitli tiplerde zıt işaretli iyonlar da meydana gelir. Polielektrolit malzemeye zıt yüklü polielektrolitin ilavesi ile elektronötrallite kısmen de olsa sağlanırsa polielektrolit kompleksler oluşur.

Düşük molekül ağırlıklı elektrolitin (genellikle tuz) fazla miktarda eklenmesi, makro iyonlardaki yüklerin perdelenip etkilerinin azalmasına ve belli boyutta nötr molekül özelliklerinin geri gelmesine sebep olur.

Düşük molekül ağırlıklı karşı iyonların türleri çözeltideki tüm sistem özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bu etki özellikle çözünürlük ve yapı oluşumu üzerinedir. İki örnek verilerek karşı iyonun sadece elektronötralliteyi sağlayan bir parçacık olmadığı ispatlanabilir. Poli (diallildimetilamonyum klorür) polikasyonundaki klorür suda kolaylıkla çözünür, ama benzeri olan iyodür tersine suda çözünmez. Suda çözünebilen yüksek moleküler selüloz sülfatlarının K^+ tuzu, % 1-2 arasındaki polimer konsantrasyonunda katı, kesilebilir termotersinir jeller oluştururken aynı konsantrasyondaki aynı örneğin Na^+ tuzu normal polimer çözeltisinin beklenen viskozitesini verir [8].

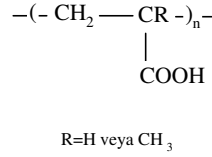
2.1.1. Polielektrolitlerin sınıflandırılması

Polielektrolitler farklı yollarla sınıflandırılabilir. Doğal makromoleküller (biyopolimerler), sentetik makromoleküller (Şekil 2.2), (Şekil 2.3) ve kimyasal modifiye biyopolimerler olarak ayırmak mümkündür. Bu türlere sırasıyla DNA, poli (akrilik asit) ve karboksi metil selülöz örnek olarak verilebilir.



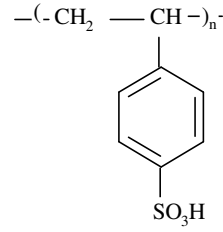
Şekil 2.2: Sentetik katyonik polielektrolitler

Zayıf



poli(akrilik veya metakrilik asit)

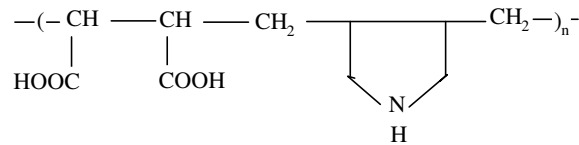
Kuvvetli



poli(stiren sülfonik asit)

Şekil 2.3: Sentetik anyonik polielektrolitler

Benzer yolla polielektrolitler lineer, dallanmış ve çapraz bağlı zincirler ya da homo ve kopolimerler olarak gruplandırılır. Sınıflandırmada elektrokimyasal özelliklere de yer verilir. Nötr makromoleküllere benzer olarak poliasitler --COOH , $\text{--SO}_3\text{H}$ gibi elektrolit gruplarını taşır ve suda çözündüğünde negatif yüklü polianyonları ve protonları (H^+) verir. Nötr elektrolit grupların polibazları ise, --NH_2 gibi, pozitif yüklü polikasyonlar elde etmek için proton bağlar. Elektrokimyasal görüşe göre, NH_3^+ gibi pozitif yüklü grup, konjüge bazı NH_2 ile dengededir. Zayıf asidik grup COOH konjüge bazı COO^- ile dengededir [9]. Poliamfolitler ise (Şekil 2.4)'de asidik ve bazik grupların her ikisini de taşırlar. Düşük pH'da pozitif yüklü olup, yüksek pH'da negatif yüklüdürler. İzoelektrik pH'da pozitif yük miktarı negatif yük miktarına eşit olduğundan yüksüzdürler.



Şekil 2.4: Maleik asit - diallilamin kopolimerinin kimyasal yapısı

Kuvvetli polielektrolitlerde aktif gruplar makromoleküler zincir üzerindeki elektrolit gruplarla kimyasal olarak reaksiyona girmezler sulu çözeltilerinde tamamen iyonlarına ayrılırlar. Zayıf polielektrolitlerin tamamen iyonlaşabilmesi için NaOH gibi kuvvetli bir bazla veya HCl gibi kuvvetli bir asitle titrasyon yapılır. Düşük molekül ağırlıklı elektrolitlerin varlığında, çözeltideki zayıf poliasitler ve polibazlar disosiasyon-asosiasyon dengesiyle karakterize edilirler. Kuvvetli ve zayıf

polielektrolitler arasındaki fark, çözücüye, sıcaklığa, konsantrasyona ve diğer deneysel koşullara bağlıdır. Bununla birlikte, iletkenlik ve potansiyometrik titrasyonlarla deneysel olarak gösterilirler.

2.1.2. Polielektrolit çözeltilerinin özellikleri

Polielektrolit çözeltileri yüksüz makromoleküllerden ya da düşük molekül ağırlıklı elektrolitlerden oldukça farklı davranış sergilerler. Bu özelliğin temeli uzun zincir molekülüyle yük etkileşimlerine dayanmaktadır. Bu etkileşim, ortamdaki iki tarafın karakteristik özelliklerinin karşılıklı etkisidir.

Polianyon ve polikasyon sistemlerinin en çarpıcı özelliği; polistiren gibi hidrofobik polimer omurgasına sahip olmasına rağmen Na-polistiren sülfonatın sulu ortamda çözünemesidir. Sonuçta, polielektrolitlerin fiziksel kimyası sulu çözeltiler ve onların yorumuyla ilgilenmektedir. Polielektrolitlerin uygulamalarında daima suda çözüldükten sonraki dengeler dikkate alınmaktadır.

Viskozite gibi polielektrolit çözeltilerinin özellikleri sulu ortamın iyonik kuvvetine bağlıdır. Artan iyonik kuvvetle viskozite yönündeki değişiklikler makroiyoandaki elektrik yüklerinin elektrostatik perdelemesinden kaynaklanmaktadır. İyonik kuvvetin artmasıyla yüksüz ‘normal’ makromolekül davranışı gösterir [8].

İyonik kuvvetin yanında ortamın pH’ı çözeltideki zayıf polielektrolitlerin özelliklerini çok etkiler. pH iyonik grubun disosiasyon derecesini belirler. Bu etki zayıf asit ve zayıf bazik grup taşıyan poliamfolitlerin yapısında literatürde açıkça gösterilmiştir.

Polielektrolit uygulamalarının birçok alanındaki bilimsel ilgi ve pratik önem, yüklü makromoleküllerle zıt yüklü makroiyonların, yüzey aktif maddelerin ya da kolloid parçacıkların arasındaki polielektrolit komplekslerinin oluşumuna dayanmaktadır. Flokülasyon ve çöktürme eğilimi gösteren çeşitli sayıda anyonik yüklü kolloidal türler bugünkü atık su işlemlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

Şunu da vurgulamak gerekir ki, karşıt yüklü türlerle makroiyonların etkileşimi elektrostatik kuvvetlerin etkisinin üstün gelmesiyle gerçekleşir; ama sadece bu etki yoktur. Yapı oluşumunda ve polielektrolit uygulamasında, Coulombik kuvvetlere ek olarak H-bağları ya da hidrofobik kuvvetlerinin önemli bir rolü vardır [10].

Çözeltideki polielektrolit özellikleriyle ilgili değinilmesi gereken son nokta yüksek iletkenliğe sahip olmalarıdır. Makroiyonların ve düşük moleküler iyonik türlerden daha düşük bir hızda elektrik alandaki yüklü polimer kolloidlerinin gücüyle iletkenlik sağlanır. Ayrıca, iyonik iletkenlik de gözlenir. Polielektrolit-su sistemlerinin bu elektrokimyasal özellikleri polielektrolit karakterizasyonunda temel teknikleri sağlamaktadır.

2.1.3. Polielektrolitlerin uygulamaları

Polielektrolitler doğada önemli bir role sahiptirler. Birçok endüstriyel proseslerde ve günlük yaşamımızda pek çok ürünlerde yaygın uygulama alanı bulurlar. Tablo 2.1’de uygulama alanları kısaca özetlenmiştir [11].

Tablo 2.1. Polielektrolitlerin uygulama alanları

Endüstriyel Alan	Ürün ve Proses Örnekleri
Film ve tekstil endüstrisi	Viskoz prosesi, antistatik ajanlar, tekstil
Kağıt endüstrisi	Tutma yardımcıları, kağıt kaplamaları
Su ve atık su prosesleri	Flokülanlar, çamurdan su çekme, PEL bazlı membranlar
Kimya endüstrisi	PEL bazlı membranlar, destekleme materyalleri, proses yardımcıları
Maden endüstrisi	Flokülanlar
Petrol endüstrisi	Petrol kuyusu delme yardımcıları, petrol geri kazanım yardımcıları
Yapı endüstrisi	Beton proseslerinde katkı maddeleri, pigment dağıtıcıları
Beslenme	Doğal PEL bazlı yoğunlaştırıcı ve jelleştirme ajanları
Kozmetik endüstrisi	Antistatik ajanlar, jelleştirme ajanları
Tıp ve eczacılık	Tablet kaplama, kan uygunluğu artırıcı

2.2. Diallildimetilamonyum klorür (DADMAC) ve Polimerleri

Makromoleküler kimya alanındaki önemli gelişmeler son 50 yılda ortaya çıkmıştır. Bu çalışmalar sentetik polimer maddelerin uygulama alanlarını genişletmiştir. Çevre ve sağlık gibi faktörlerin korunma gerekliliğinin artmasıyla beraber su arıtma yöntemlerinde yeniden düzenlemeye gidilmiştir. Bu yüzden su arıtma ve atık su

proseslerindeki gelişmeler sıvı kaynakların korunması için gerekli olmuştur. Tamamlayıcı maddelerin gelişimine bağlı olarak, sentetik anyonik, katyonik ve amfolit suda çözünen polimerler ve polielektrolitler önem kazanmıştır. Bunun yanında polimerik kuarterner amonyum bileşikleri en çok kullanılan katyonik polielektrolitler olmuştur. İlk kuarterner amonyum polimerleri DADMAC'dan başlayarak sentezlenmiştir. Poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDADMAC) üzerine yapılan çalışmalar 1950'li yıllardan beri sürmektedir. Bu durum, onların eşsiz kimyasal yapıları, ve çok yönlü uygulama alanlarının olmasından kaynaklanmaktadır. PDADMAC, DADMAC'ın siklo polimerizasyonu ile sonuçlanan siklik birimlerin iskeletini oluşturur. Ek olarak, hidrofilik yüklü kuarterner amonyum gruplarının güçlü polielektrolit özelliklerine bağlı olarak suda yüksek çözünürlükleri vardır. Bu maddenin içme suyu arıtma sistemlerinde kullanılan ilk polimer olduğu bilinmektedir. Flokülasyon, koagülasyon, filtre işlemleri, flotasyon ve buna benzer ayırma prosesleri endüstriyel uygulamalarda kullanılmasına ek olarak bazı tamamlayıcı uygulamalar da geliştirilmiştir. Ayrıca iyonik ve noniyonik monomerlerle kopolimerizasyonu yöntemiyle yeni maddeler üretilmiştir. Yeni yapıların sentezlenmesi ve onların geniş kullanım alanı bu polielektrolitlerin önemini giderek artırmıştır.

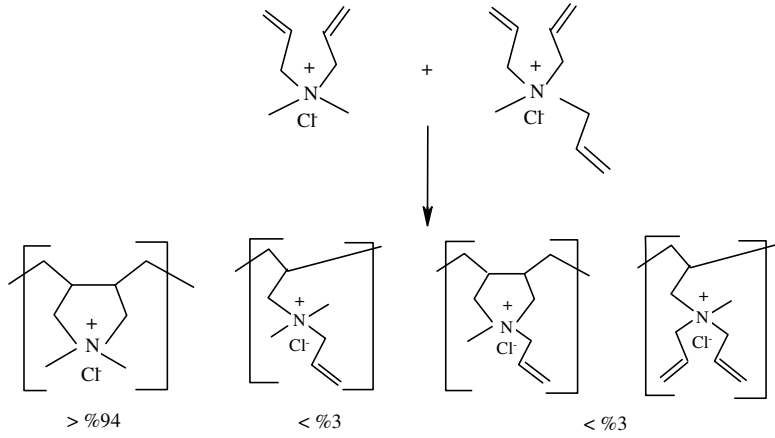
2.2.1. DADMAC polimerizasyonu

2.2.1.1. Homopolimerizasyon

DADMAC homopolimerizasyonunu aseton, 1-metil-2-pirolidon, dimetil formamid gibi çeşitli organik çözücülerde yapmak mümkündür. Polimerizasyonda radikal, iyonik ya da X-ray gibi çeşitli başlatıcı yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çözücülerde monomer çözünürlüğü sınırlı olduğundan ve oluşan homopolimer sadece suda ve metanolde çözünebildiğinden polimerizasyon sulu çözeltide tercih edilmektedir. Homojen ve heterojen sistemlerdeki polimerizasyon üzerine çalışılmış; kinetikleri ve mekanizmaları düşük dönüşüm değerlerinde incelenmiştir [12].

Siklik olmayan ürünlerin payının sıcaklık ve monomer konsantrasyonu ile artıp, zincir dallanması ya da çapraz bağlanmayla sonuçlanan dönüşümle azaldığı görülmüştür. Zincir dallanmasının boyutunu sentez koşulları etkiler. Düşük sıcaklıkta ve $[M] < 4 \text{ mol L}^{-1}$ alındığında, saf monomer polimerleştirilirse zincir dallanması ihmal edilebilir. Bununla birlikte, üretim koşulları altında teknik monomer

çözeltilerinin safsızlıklarından dolayı polimerlerde yüksek dallanma derecesi meydana gelir. Şekil 2.5 metiltriallilamonyum klorür varlığında olası tekrarlanan birim yapılarını gösterir.



Şekil 2.5: PDADMAC yapısal birimleri

Polimerizasyon boyunca DADMAC sadece monomer gibi davranmayıp ayrıca Coulombic etkileşimleri bastıran düşük molekül ağırlıklı elektrolit gibi davranır. Nötr düşük moleküllü tuzların (NaCl, NaBr, tetrametilamonyum klorür) eklenmesi polimerizasyon hızının artışında aynı tavrı sergiler. Konsantrasyonla monomer çözeltisi viskozitesinin artmasına rağmen düşük dönüşümlerde bile polimerizasyon sisteminde viskozite, monomerden daha çok polimerden etkilenir.

2.2.1.2. Kopolimerizasyon

DADMAC kopolimerizasyonunun bir amacı yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmektir, çünkü yavaş zincir ilerlemesiyle homopolimerlerin molekül ağırlıkları sınırlıdır. Bu yüzden DADMAC çok çeşitli iyonik ve iyonik olmayan monomerlerle kopolimerleştirilmiştir. Bu monomerlerden en yaygın olanı akrilamittir. Suda çözünebilme ya da yük yoğunluğu gibi genel özelliklerdeki değişim kopolimerizasyonla mümkündür.

2.2.2. DADMAC homo- ve kopolimerlerinin uygulamaları

PDADMAC ilk olarak yüksek iletkenlikteki özel kağıtların üretimi için kullanılmıştır. 1966'dan itibaren birçok endüstriyel sahada uygulama alanı artmıştır. Aşağıdaki Tablo 2.2'de DADMAC homo- ve kopolimerlerinin uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 2.2. DADMAC homo- ve kopolimerlerinin uygulamaları

Uygulama Alanı	Uygulama
Kağıt ve tekstil üretimi	Filtre işlemi, koagülasyon, flokülasyon, ıslatma, su çekme, renklendiricilik, boyama, antistatik ajanlar, antimikrobiyel arıtmalar
Su ve atık su arıtması	Öncü koagülasyon, flokülasyon, çamurdan su giderme, emülsiyon kırıcı
Kömür, mineral, cam endüstrisi	Flotasyon, flokülasyon, dengeye getirme, su giderme, hidrofilleştirme, viskozite düşürme
Kozmetik, saç bakımı	Şampuan, deodorant, sıvı sabun, saç reçinesi, antimikrobiyel bileşenler
Biyolojik, tıp, gıda prosesleri	Virüs giderici, böcek ilacı, koruma, hücre düzenleyici, hareketsizleştirme
Karışık	Zar düzenleyici, film düzenleyici, analitik ajanlar

2.3. Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük moleküller oluştururlar. Bu büyük molekülde monomer birimleri tekli bağlarla bağlanırlar:



Radikalik katılma polimerizasyonu ayrıntılı olarak araştırılmış, iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir [13]. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer π -elektronu zincir ucuna aktarılır.

Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920'lerde Staudinger tarafından verilmiş, 1937'de Flory radikalik polimerizasyonun küçük molekülü maddelerin

verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini öne sürmüştür [14].

Katılma polimerizasyonu dört genel tepkime adımını izler.

başlama: aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adım

çoğalma: monomerlerin aktif merkezlere katıldığı adım (aktif merkezler korunarak)

sonlanma: aktif merkezin işlevini yitirdiği (yok olduğu) adım

zincir transferi: aktif merkezin bir başka moleküle aktarıldığı adım

2.3.1. Başlama

Radikalik katılma polimerizasyonunun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilebilir.

Tablo 2.3’de ilk dört grupta sıralanan kimyasal maddeler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenlerle başlatılan radikalik polimerizasyonda radikal kaynağı; monomer, çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka madde olabilir. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir başka yoludur.

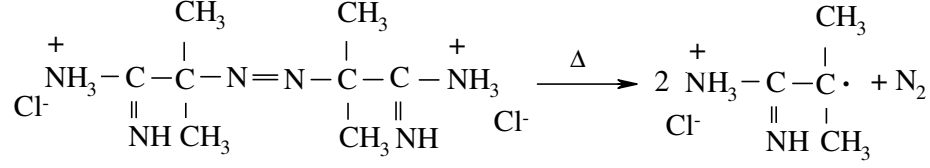
Tablo 2.3. Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler fiziksel etkenler

Organik peroksit veya hidroperoksitler
Azo bileşikleri
Redoks başlatıcılar
Organometalik bileşikler
Isı
Işık ve UV-ışınları
Yüksek enerjili ışınlar
Elektrokimyasal yöntem

Başlatıcının parçalanması ile elde edilen radikaller monomer ile tepkimeye girerek aktif merkezleri oluştururlar. 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 başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabitidir.

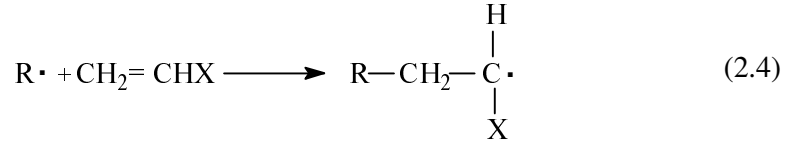


Şekil 2.6: 2,2'- Azobis (2-metil propion-amidin) dihidroklorürün ısı etkisiyle parçalanması

Başlama reaksiyonu R radikale ilk monomer molekülünün katılması ile,



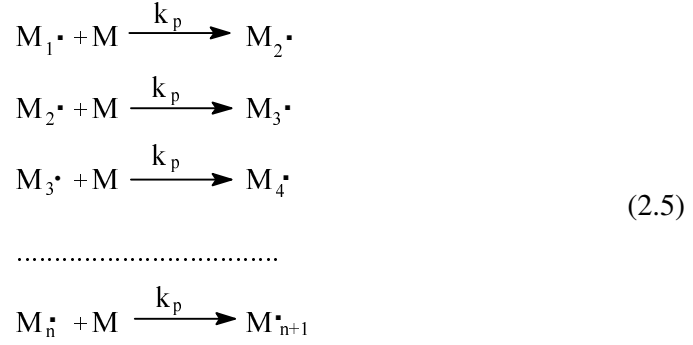
zincir başlatıcı $M_1 \cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar. Burada M bir monomer molekülünü k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir. Bir vinil monomerinin polimerizasyonunda (2.3) denklemi aşağıdaki biçimde yazılabilir.



2.3.2. Çoğalma

Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi, aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir.

Burada k_p çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir. Zincir büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Bir çok monomerlerde k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 litre/mol-san. düzeyinde bulunur. Bu değerler, kimyasal reaksiyonlarda rastlananlara kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir.



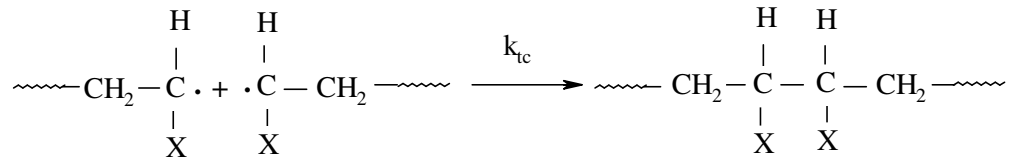
2.3.3. Sonlanma

Sonlanma adımımda aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler. Sonlanmaya en basit örnek başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin aktif polimer zincirleriyle birleşmesidir.

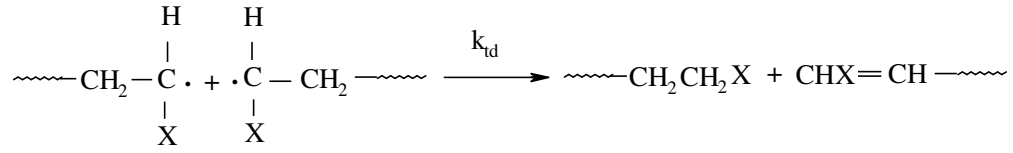
Radikalik katılma polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılan başlatıcıların derişimleri monomer derişiminden çok düşüktür (kütlece % 1 dolayında). Bu nedenle, aktif zincir ve başlatıcıdan oluşan serbest radikaller arasındaki sonlanmalar önemli değildir. Ayrıca, başlatıcı derişimi düşürülerek bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı daha da azaltılabilir.

Sonlanmaya neden olan etkin tepkimeler aktif polimer zincirleri arasında gerçekleşir. Yinelenen birim sayıları n+1 ve m+1 olan iki aktif zincir birleşerek sonlanırsa (birleşme ile sonlanma) kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşürler.

İki aktif zincir arasında ilerleyen bir diğer sonlanma tepkimesinde, bir zincirden diğerine bir atom (genellikle β-hidrojeni) aktarılır. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler boylarını korurlar (orantısız sonlanma).

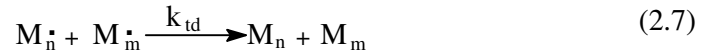


Şekil 2.7: Birleşme ile sonlanma



Şekil 2.8: Orantısız sonlanma

Orantısız sonlanmada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Görüldüğü gibi bu moleküllerden birinde doymuş ötekinde doymamış son gruplar bulunur. Sonlanma reaksiyonları genel olarak,



reaksiyon denklemleri ile gösterilir. Burada k_{tc} ve k_{td} karşılıklı olarak, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının hız sabitlerini gösterir.

Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Buna karşın orantısız sonlanmada bir bağ kırıldığı için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle, birleşerek sonlanma çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda etkindir. Orantısız sonlanmanın daha etkin olduğu polimerizasyon sistemleri de bulunmaktadır. Akrilonitrilin radikalik polimerizasyonunda birleşerek sonlanmanın, vinil asetatın radikalik polimerizasyonunda orantısız sonlanmanın baskın olduğu deneysel olarak belirlenmiştir. Genellikle her iki tür sonlanma da belli oranlarda beraberce gerçekleşir. Birleşerek sonlanma tepkimesi sonucu oluşan ölü polimer zincirlerinde iki tane, orantısız sonlanmada oluşan zincirlerde bir tane serbest radikalden gelen birim bulunur. Bu birimlerin analiziyle polimerizasyonda hangi sonlanma türünün etkin olduğu kestirilebilir. Böyle bir analiz için çoğu kez radyoaktif işaretlenmiş (örneğin ^{14}C izotopuyla) başlatıcılardan yararlanılır.

2.3.4. Zincir transfer tepkimeleri

İdeal bir radikalik katılma polimerizasyonunun;

- i) başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezleri oluşturması

- ii) monomerik aktif merkezlerin yalnızca monomer moleküllerini katarak doğrusal bir şekilde çoğalması
- iii) polimer zincirlerinin sonlanması

adımlarını izlemesi beklenir. Ancak, polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri çoğalma ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelere de karışırlar.

Flory, 1937’de aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan bir başka moleküle aktarabileceğini (zincir transfer tepkimesi) öne sürmüştür. Zincir transfer tepkimelerinin varlığına yönelik ilk deneysel verilerden birisi Breitenbach ve Maschin tarafından gözlenmiş ve adı geçen araştırmacılar karbondotetraklorür içerisinde sentezledikleri polistiren içerisinde önemli oranda klor atomları bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Polimerizasyon derecesinin polimerizasyonda kullanılan çözücü türünden etkilenmesi, zincir transfer tepkimelerinin olabileceğine yönelik bir başka deneysel destektir. Bu veriler, kullanılan çözücünün polimerizasyon tepkimelerine bir şekilde karıştığını gösterir. Polimere zincir transferiyle oluşan yeni aktif merkezlere monomerlerin katılmasıyla yan zincirler büyür ve dallanmış polimer elde edilir [14].

2.4. Reaksiyon Kinetiği

Bir polimerizasyon sisteminde deney koşulları (sıcaklık, monomer ve başlatıcı konsantrasyonları gibi) saptanmış ise, büyümekte olan polimer radikallerinin üreme hızı belirlidir. Bu hız R_i ile gösterilir (mol/litre x saniye olarak polimer zincirlerinin başlama hızı). Polimerizasyonda bir başlatıcı madde kullanılıyorsa, R_i aşağıdaki formül ile verilebilir [15].

$$R_i = 2 f k_d [I] + R_{i, th} \quad (2.8)$$

Bu denklemde k_d başlatıcı olarak kullanılan maddenin kendiliğinden birinci mertebe homolitik parçalanmasının hız sabitidir. Her bir homolitik parçalanma için iki primer radikal meydana geldiği için (örneğin azo başlatıcısı için bu durum kolayca görülebilir) 2 faktörü denkleme girmiştir. f faktörü ise başlatıcının etkinlik faktörü olup, polimerizasyon zincirlerinin oluşmasında etkin olan primer radikallerin kesrini

(yüzdesini) gösterir. Denklemin sağ tarafındaki ikinci terim termal başlamanın hızını göstermektedir.

Reaksiyon başladığında, polimerizasyon sisteminde, başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest radikallerin konsantrasyonları yükselir. Her çeşit serbest radikalin konsantrasyonu,

$$[C^{\bullet}] = \Sigma [RM_n^{\bullet}] \quad (2.9)$$

bağıntısı ile verilir. (2.6) ve (2.7) denklemlerinden sonlanma basamağında radikallerin yok olma hızının radikallerin konsantrasyonunun karesi ile orantılı olduğu görülmektedir. Reaksiyonun başlamasından kısa bir süre sonra, radikallerin yok olma hızı, radikallerin oluşma hızına eşit olur. Bu noktada, radikallerin kararlı hal konsantrasyonuna erişilmiş olur. Her sonlanma reaksiyonu iki makro radikalın kaybolmasına yol açtığı için,

$$R_i = (2k_{tc} + 2k_{td}) [C^{\bullet}]^2 \quad (2.10)$$

yazılabilir. R_p polimerizasyon hızı ise,

$$R_p = -d[M]/dt = k_p [C^{\bullet}] [M] \quad (2.11)$$

denklemi ile verilir. Yukarıdaki (2.10) ve (2.11) denklemlerinden

$$R_p^2 = ([M]^2 / 2B) R_i \quad (2.12)$$

elde edilir. Burada $B = (k_{tc} + k_{td}) / k_p^2$ olarak ifade edilir.

(2.8) denkleminde tanımlanan R_i 'yi (2.12) denkleminde yerine koyulursa,

$$R_p = \frac{R_{i,th}}{2B} [M]^2 \frac{fk_d}{B} [I] [M]^2 \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir. Termal polimerizasyon hızı küçükse, sonlanma reaksiyonunun hız sabitini topluca k_t ile göstererek, R_p polimerizasyon hızı için,

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

bağıntısı elde edilir.

Katalizörlerle başlatılan polimerizasyonlarda, R_p reaksiyon hızı için, ampirik yöntemlerle,

$$R_p^2 = R_{p, th}^2 + K^2 [I] [M]^2 \quad (2.15)$$

bağıntısı bulunmuştur. Başlatıcı olarak kullanılan maddenin konsantrasyonu pek düşük değilse ve ayrıca bu madde etkin bir polimerizasyon başlatıcısı ise, termal polimerizasyonun katkısı ihmal edilebilir. Bu durumda (2.15) denklemi,

$$R_p = -d[M]/dt \cong K[I]^{1/2} [M] \quad (2.16)$$

olur. (2.16) denklemi, polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna göre birinci mertebeden olduğunu gösterir. Dönüşme yüzdesinin düşük olduğu polimerizasyonlarda, yaklaşık olarak,

$$-d[M]/dt \cong -\Delta [M] / \Delta t \quad (2.17)$$

yazılabilir. Ayrıca, $[M]$ ve $[I]$ değerleri de, $[M]_0$ ve $[I]_0$ başlangıç konsantrasyonlarına eşit kabul edilerek, deneysel hız sabiti K için,

$$K = - \frac{\Delta M / \Delta t}{[I]_0^{1/2} [M]_0} \quad (2.18)$$

bulunur. Polimerizasyon deneyleri, başlangıçta saptanan herhangi bir katalizör (başlatıcı) konsantrasyonu ile yapılır, fakat daha yüksek dönüşme yüzdelerine kadar ilerletilirse, (2.16) denkleminde reaksiyon hızının monomer konsantrasyonuna birinci mertebeden bağlı oluşundan yararlanmak gerekir. Başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonuna kıyasla, pek az değişikliğe uğrayacağı için, (2.16) denklemi integre edilerek

$$\log ([M]_0 / [M]) = K [I]_0^{1/2} t / 2.303 \quad (2.19)$$

elde edilir. Bu durumda, dönüşme-zaman verileri $\log [M]$ – zaman olarak çizilmelidir. Bulunacak doğrunun kayım değeri $\log [M]_0$, eğimi ise $-K[I]_0^{1/2}/2.303$ olacaktır.

2.4.1. Polimerizasyon kinetiği inceleme yöntemleri

Polimerizasyon hızı (R_p), $[M]$ monomer derişimini göstermek üzere monomerin harcanma hızı şeklinde tanımlanır.

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} \quad (2.20)$$

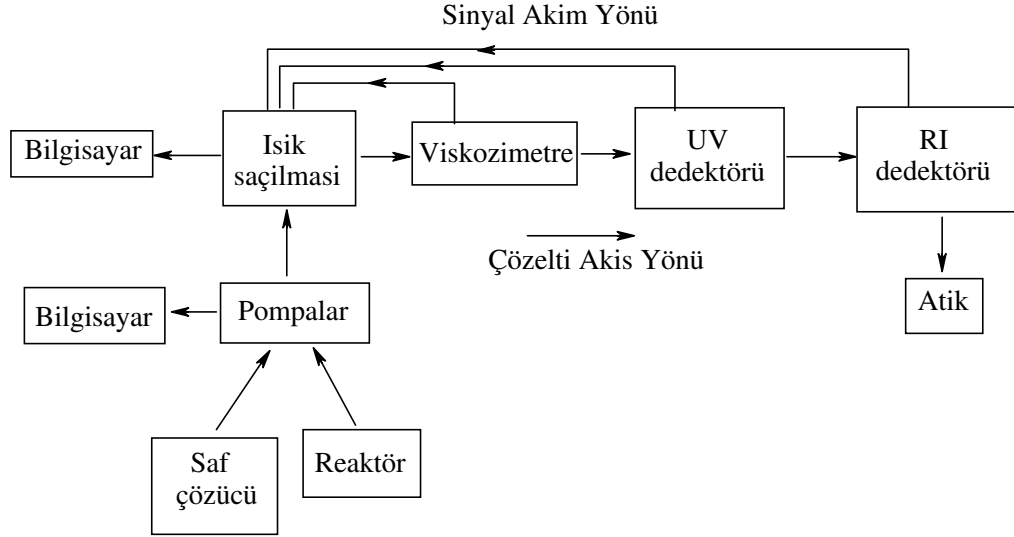
Polimerizasyon hızını gravimetri, yoğunluk değişimi (dilatometrik yöntem), viskozite ve kırma indisi ölçümleri, UV ve IR, çift bağların titrasyonu gibi yöntemlerle bulmak olasıdır. Ballard ve Van Lien [16] polimer ve monomer yoğunluklarını kullanarak vinil monomerlerinde dilatometrik yöntemle ilk polimerizasyon hızını hesapladılar. Infrared spektroskopisi [17], ultraviyole spektroskopisi monomer dönüşme oranını belirlemede kullanılmıştır.

Polimerizasyon kinetiğinin izlenebilmesi için periyodik ya da sürekli olarak deneyden veri alınmalıdır. Kesikli izleme yöntemi [18] diyebileceğimiz bu yöntem günümüzde yerini sürekli izleme metodlarına bırakmaktadır.

2.5. Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sürekli İzlenmesi

ACOMP (Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sürekli İzlenmesi) tekniğinde, reaksiyon ortamından sürekli olarak çekilen miktar otomatik bir karıştırma pompası ile daha önceden belirlenmiş oranlarda saf solvent ile karıştırılarak seyreltildikten sonra, sırasıyla bir ışık saçılması dedektörü (LS), kapiler viskozimetre dedektörü, UV spektrofotometre ve kırılma indisi dedektörüne (RI) gönderilir (Şekil 2.9). Böylece, bu dedektör seti M_w (molekül ağırlığı) ve monomer dönüşümünü reaksiyon süresince sürekli olarak izlenmesine imkan sağlar. ACOMP un üç ayrı uygulaması vardır: 1) Yeni polimer sentezlerinde kinetik ve mekanik incelemeler yapılabilmesi, 2) Endüstriyel ölçülerde polimer üretiminde sürekli izleme yapılabilmesi, 3) polimer ve kopolimer özelliklerinin reaksiyon süresince kontrolü ve sonuç ürünün özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilmesidir. Bu sebeple, böyle bir sistem, reaksiyon kinetik ve mekanizmasının anlaşılması için bilimsel araştırmalarda kullanılabileceği gibi proses kontrolü için endüstride de kullanılabilir [19,20].

ACOMP metodunun alışılmış metotlara karşı bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; sadece bir tane konsantrasyonu belli polimer çözeltisi hazırlanır ve konsantrasyonun doğruluğu konsantrasyon dedektörleriyle takip edilir. Ayrıca, az miktarda monomer çözeltisi kullanılır ve bir tek deneyden birçok nokta alınmasına ve çok miktarda bilgi toplanabilmesine olanak verir.



Şekil 2.9: ACOMP sistemi

ACOMP metodu serbest radikal kopolimerizasyonuna ve homopolimerizasyonuna uygulanmaktadır. Monomer ve polimer halleri arasındaki kırılma indisi ve UV absorbanlarının farkından yararlanılarak, monomerin dönüşümünün sürekli olarak izlenmesi mümkündür. Böylece herhangi bir anda monomerin polimerleşmeden kalan miktarı ve polimere girmiş olan miktarı elde edilebilmektedir. Bu özellikler reaksiyon boyunca polimer oluşumunun izlenmesini sağlar.

RI dedektörü kullanılarak monomerin ve polimerin ayrı ayrı dn/dc değerleri bulunur. Aşağıdaki denklemler kullanılarak reaksiyon boyunca monomerin dönüşüm oranı hesaplanır [21].

$$C_m(t) + C_p(t) = C_{m0} \quad (2.21)$$

$$(V_{RI}(t) - V_{RI, \text{çözücü}}) CF = [(dn/dc)_m] C_m(t) + [(dn/dc)_p] C_p(t) \quad (2.22)$$

$$\% X = (C_p(t) / C_{m0}) \times 100 \quad (2.23)$$

% X = Dönüşüm oranı

$C_m(t)$ = Herhangi bir t anındaki monomer konsantrasyonu

$C_p(t)$ = Herhangi bir t anındaki polimer konsantrasyonu

C_{m0} = Reaktördeki başlangıç monomer konsantrasyonu

$V_{RI}(t)$ = Herhangi bir t anındaki RI sinyali (volt cinsinden)

$V_{RI, \text{çözücü}}$ = Saf çözücünün RI sinyali

CF = RI kalibrasyon faktörü

$[(dn/dc)_m]$ = Monomerin dn/dc değeri

$[(dn/dc)_p]$ = Polimerin dn/dc değeri

2.5.1. Saçılma denklemi ve monomer konsantrasyonunun sınırlamaları

Homojen polimerizasyon reaksiyonlarının çoğu yüksek monomer konsantrasyonuyla başlar. Statik ışık saçılması şiddetleri sıfır saçılma açısına ($q = 0$) ekstrapole edildiği zaman ağırlık ortalama ağırlığı (M_w), 2. virial katsayı (A_2) ve 3. virial katsayılar (A_3) Zimm yaklaşımıyla değerlendirilir [22,23].

$$\frac{Kc}{I(q=0)} = \frac{1}{M_w} + 2 A_2 c + 3 A_3 c^2 \quad (2.24)$$

$I(q = 0)$, polimerlerin Rayleigh saçılma oranıdır ($q = 0$ 'da toplam çözelti saçılmasından saf çözücü saçılması çıkarılır). c ; g/cm^3 biriminde polimer konsantrasyonudur. K ise bir sabit olup dikey polarize ışık için aşağıda verilen denklemle elde edilir.

$$K = \frac{4 \pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (2.25)$$

Buradaki n saf çözücünün kırılma indisidir. λ ; ışık kaynağının vakum dalgaboyudur. N_A Avagadro sayısı ve dn/dc saf çözücüdeki polimerin diferansiyel refraktif indeksidir.

Denklem 2.24'den görüldüğü gibi; A_2 ve A_3 terimlerinin baskın olduğu yüksek konsantrasyonlarda, M_w artarken çözeltinin saçılması zamanla fark edilir biçimde değişmeyecektir. Bu nedenle, yüksek konsantrasyonda polimer kütlesini izlemeye çalışmak faydasız olacaktır. Anlamlı ölçümler yapmak için çözelti seyreltilmelidir.

$$I(t) = \frac{(V(t) - V_{\text{çözücü}})}{(V_{\text{toluen}} - V_{\text{karanlık}})} F(\text{toluen, çözücü}) I_{\text{toluen}} \quad (2.26)$$

Bu denklemde V_{toluen} , sistemden sadece toluen geçerken okunan voltajı göstermektedir. $F(\text{toluen, çözücü})$ ise çözücünün kırılma indisinin toluenin kırılma indisine oranıdır. $F(\text{toluen, çözücü})$ değeri 0.9294'dür. I_{toluen} toluenin belli bir dalga boyunda Rayleigh saçılma oranını ifade eder. I_{toluen} değeri 677 nm dalga boyunda $1.075 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

2.5.2. Kapiler viskozimetre

Kapiler viskozimetre ışık saçılması cihazından sonra yerleştirilir ve zamanla seyreltik çözeltilerin viskozitesi ölçülür. 0.01 in. yarıçaplı kapiler kullanılır. Bu cihaz belli uzunlukta kapilerin iki ucu arasına bir basınç dedektörü bağlayarak elde edilmiştir. Bu iki nokta arasındaki basınç farkını voltaja çevirerek bilgisayara verir. Dedektörden çıkan voltaj kapiler borunun iki ucu arasındaki basınç düşmesi ile doğru orantılıdır.

İndirgenmiş viskozite, η_r , ölçülen voltajdan ($V(t)$), kalibrasyon faktörüne ihtiyaç olmadan direkt olarak hesaplanır [24].

$$\eta_r(t) = \frac{V(t) - V(\text{saf çözücü})}{c(t) V(\text{saf çözücü})} \quad (2.27)$$

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Maddeler

3.1.1. Diallildimetilamonyum klorür (DADMAC)

Fluka ürünü olan monomerin % 65'lik suda çözeltisi kullanıldı. Yoğunluğu 1.047 g/cm³ olup buzdolabında saklandı. MA= 161.68 g/mol

3.1.2. 2, 2'-Azobis (2-metilpropion-amidin) dihidroklorür

Aldrich ürünü olan başlatıcı satın alındığı gibi kullanıldı. Erime noktası 175-177⁰C olan başlatıcı buzdolabında saklandı.

3.1.3. Hidroklorik asit (HCl)

Kullanılan asit % 37'lik olup Merck ürünüdür. Satın alındığı gibi kullanıldı.

3.1.4. Metanol, aseton

Merck ürünleri olan çözücüler HPLC saflıkta olduğundan, satın alındığı gibi kullanıldı.

3.1.5. Deiyonize su

18 MΩ-cm dirence sahip deiyonize su kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Ultraviyole spektrofotometresi

UV absorbans ölçümlerinde Shimadzu Double Beam UV-150-02 spektrofotometresi kullanıldı. UV spektrumları KaleidaGraph programı ile çizildi.

3.2.2. Termostat

Phywe markalı su banyosunda sıcaklık sabit tutularak polimerizasyon

gerçekleştirildi.

3.2.3. Vakumlu kurutma etüvü

Çalışmalar sonunda elde edilen polimerleri kurutmak amacıyla vakumlu kurutma etüvü kullanılmıştır. Dedeoğlu marka etüvün üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir manometre vardır.

3.2.4. Pompalar

Agilent 1100 Series markalı 2 adet izokrotik pompa ile sisteme sabit hacimli akış sağlandı.

3.2.5. Işık saçılması dedektörü

Işık saçılması ölçümlerinde BI-Mwa (Brookhaven Instruments Corporation) markalı ışık saçılması dedektörü kullanıldı. Ölçümler voltaj olarak alındı.

3.2.6. Viskozimetre dedektörü

Validyne marka viskozimetre dedektörü ile viskozite ölçümleri yapıldı. Ölçümler voltaj olarak alındı.

3.2.7. Ultraviyole dedektörü

UV absorbans ölçümlerinde Shimadzu SPD-10AV UV-VIS dedektörü kullanıldı. Ölçümler voltaj olarak alındı.

3.2.8. Kırılma indisi dedektörü

Kırılma indisi ölçümlerinde Shimadzu RID-10A diferansiyel refraktometrik dedektör kullanıldı. Ölçümler voltaj olarak alındı.

3.2.9. pH metre

pH ölçümleri WTW inoLab pH Level 2 pH metre kullanıldı. Her kullanım öncesinde kalibre edildi.

3.2.10. Terazî

Tartımlarda ölçüm aralığı 0-200 gr olan 0.0001 hassasiyetli Precisa 205 A terazisi kullanıldı.

3.2.11. Deiyonize su cihazı

Kullanılan su USF-ELGA deionize su cihazından alındı.

3.3. Polimerizasyon Reaksiyonları

ACOMP tekniğinde çok açılı bir ışık saçılması dedektörü, viskozimetre dedektörü, UV dedektörü ve kırılma indisi dedektörü kullanılmıştır.

Çalışmamızda monomer olarak diallildimetilamonyum klorür ve katyonik bir başlatıcı olan 2,2'-Azobis (2-metil propion-amidin) dihidroklorür kullanıldı. Katyonik başlatıcı kullanılmasının nedeni kimyasal yan reaksiyonları önlemek ve polimer zincirinde sadece pozitif yüklerin bulunmasını sağlamaktır [2]. Ortam özelliklerinin değişmemesi için hem reaktörde hem de taşıyıcı çözücü olarak aynı pH değerinde su kullanıldı. 200 mg/mL, 250 mg/mL ve 300 mg/mL monomer konsantrasyonlarında, ortamın pH değerleri pH=1, pH=3 ve pH=5'e ayarlanarak polimerizasyonlar gerçekleştirildi.

3.3.1. Ön çalışmalar

ACOMP sisteminde incelenecek reaksiyonda öncelikle izlenecek parametrenin seçimi gerekir. Bu parametre monomerin azalmasını veya polimerin ortaya çıkmasını gözleyebileceğimiz bir UV veya IR dalga boyu olabilir. Ya da polimerizasyon, doğrudan monomer ve polimerin kırılma indisi farklarından faydalananarak RI'dan izlenebilir. Bu parametre dielektrik sabit, iletkenlik veya pH değeri de olabilir.

Çalışmamızda öncelikle UV ile izleme seçilerek uygun dalga boyu arayışına gidilmiştir. İlk önce 0.1 M NaCl çözeltisiyle farklı konsantrasyonlarda hazırlanan monomer, polimer ve başlatıcı çözeltilerinin Shimadzu (double beam) UV spektrofotometresi ile absorbans değerleri ölçüldü (0.1 M NaCl çözeltisine karşı) ve KaleideGraph grafik programı yardımıyla her bir madde için farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları elde edildi. Tüm şekiller Ekler kısmında verilmiştir. Sırasıyla Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de monomer, polimer ve başlatıcının farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin UV spektrumları ve konsantrasyonla değişimi görülmektedir.

Daha sonra pH=1 ortamında monomer, polimer ve başlatıcının UV spektrumları çizilip uygun dalga boyu seçildi. Çalışmalar başlatıcı absorbansının en düşük değer verdiği 255nm ve 260 nm’de gerçekleştirildi. Şekil 3.4’de monomer, polimer ve başlatıcının UV spektrumları gösterilmektedir.

Çalışmalarımız sırasında, başlatıcının, bozulduğunda, 255 nm’de giderek artan bir soğurma yaptığını fark ettik. Reaksiyon şartlarını sağlayarak (60⁰C ve azot gazı geçirerek) ortamda sadece başlatıcı varken yaptığımız ölçümler bunu doğruladı (Şekil 3.5). Dolayısıyla dönüşüm hesaplarken UV dedektöründen yararlanamadık.

3.3.2. Kırılma indisi dedektörünün kalibrasyon faktörünün hesabı

Kırılma indisi dedektörünün kalibrasyon faktörü hesaplarken kırılma indisi bilinen NaCl çözeltisi kullanıldı. Konsantrasyonu belli bir NaCl stok çözeltisi hazırlanıp pompalar yardımıyla farklı konsantrasyonlara ayarlanarak voltaj cinsinden RI sinyalleri alındı. Kalibrasyon faktörü (CF) aşağıdaki denklemden (3.1) yararlanılarak hesaplandı. Hesaplama sonucunda kalibrasyon faktörü 0.0104197 bulundu.

$$CF \cdot V_{RI}(t) = (dn/dc)_{NaCl} \cdot C(t) \quad (3.1)$$

CF = Kalibrasyon faktörü

$V_{RI}(t)$ = Her hangi bir t anındaki RI sinyali

$(dn/dc)_{NaCl}$ = NaCl tuzunun kırılma indisi değeri

$C(t)$ = Her hangi bir t anındaki tuzun konsantrasyonu

Tablo 3.1’de NaCl çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda RI sinyallerinin değeri ve Şekil 3.6’da RI sinyalleri grafiği verilmiştir.

Tablo 3.1. NaCl çözeltisi için farklı konsantrasyonlarda RI sinyal değerleri

Konsantrasyon (g/mL)		RI(V)	RI(V)-RI(V) _{çözücü}
Çözücü	0	0.0018040	0
C ₁	2.0031e-3	0.034914	0.033110
C ₂	3.0046e-3	0.052030	0.050226
C ₃	4.0062e-3	0.068950	0.067146
C ₄	5.0077e-3	0.085334	0.083530

Şekil 3.7’de ise konsantrasyona karşılık RI(V)-RI (V)_{çözücü} değerlerinin grafiği verilmiştir.

3.3.3. dn/dc değerlerinin deneysel olarak elde edilmesi

DADMAC monomeri, PDADMAC homopolimeri farklı pH değerlerindeki konsantrasyonu belli stok çözeltileri hazırlandı. Sistemden önce çözücü geçirilerek çözücü sinyali sabitleninceye kadar beklendi. Hazırlanan stok çözeltilerinden pompalar yardımıyla belirli seyreltmeler yapılarak farklı konsantrasyonlarda kırılma indisi değerleri ölçüldü. Daha sonra KaleidaGraph grafik programı yardımıyla her bir madde için farklı konsantrasyonlara karşılık kırılma indisi değerleri çizildi ve dn/dc değerleri hesaplandı. Şekil 3.8’de DADMAC monomerinin voltaj cinsinden RI sinyalleri görülmektedir. Şekil 3.9’da ise konsantrasyona karşılık RI(V)-RI(V)_{çözücü} değerlerinin grafiği verilmiştir. DADMAC monomerinin konsantrasyon değerleri aşağıdaki Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. DADMAC için farklı konsantrasyonlarda RI sinyal değerleri

Konsantrasyon (g/mL)		RI(V)	RI(V)-RI(V) _{çözücü}
Çözücü	0	0.0018137	0
C ₁	1.0033e-3	0.017866	0.016052
C ₂	2.0066e-3	0.034928	0.033114
C ₃	3.0404e-3	0.050705	0.048891
C ₄	4.0437e-3	0.065729	0.063915

Aynı şekilde PDADMAC’ın dn/dc hesabı için PDADMAC’ın RI sinyalleri (Şekil 3.10) ve konsantrasyona karşılık RI(V)-RI(V)_{çözücü} değerleri (Şekil 3.11)’de verilmiştir. PDADMAC konsantrasyon değerleri aşağıdaki Tablo 3.3’de görülmektedir.

Tablo 3.3. PDADMAC için farklı konsantrasyonlarda RI sinyal değerleri

Konsantrasyon (g/mL)		RI(V)	RI(V) – RI(V) _{çözücü}
Çözücü	0	0.0023752	0
C ₁	1.0201e-3	0.021399	0.019024
C ₂	2.0402e-3	0.043124	0.040749
C ₃	5.0367e-3	0.099933	0.097558
C ₄	7.0132e-3	0.13778	0.13540
C ₅	9.0534e-3	0.17481	0.17243

3.3.4. pH=1, pH=3 ve pH=5 ortamındaki DADMAC homopolimerizasyonu

200 mg/mL, 250 mg/mL ve 300 mg/mL gibi farklı monomer konsantrasyonlarında polimerizasyon reaksiyonları izlendi.

İlk deneyimizde 202.5 mg/mL konsantrasyonunda pH=1 değerinde monomer çözeltisi hazırlandı. Polimerizasyon düzeneği, homopolimerizasyon reaksiyonun gerçekleşeceği bir cam balon, bir geri soğutucu, bir inert azot girişi ve sisteme sürekli akış sağlayacak kapiler boru girişinden oluşmaktadır. Monomer çözeltisi ve kullanılacak çözeltiler deneyden önce 0.2 µm filtre ile süzüldü.

Reaksiyona başlamadan önce pH=1 değerindeki su dedektörlerden geçirilerek çözücü sinyali sabitleşinceye kadar beklendi. Sistem dengeye geldikten sonra bir pompa ile 0.04 mL/min polimerizasyon çözeltisinden alındı ve bu çözelti başka bir pompa kullanılarak 1.96 mL/min pH=1 değerindeki su ile seyreltilti. Böylece % 2'lik bir seyreltme yapılmış oldu. Seyreltme sonucu dedektör konsantrasyonu 4.05 mg/mL'dir.

Reaksiyon 60 °C'de sabit sıcaklık banyosunda gerçekleştirildi. Monomer sinyali sabitlendikten sonra reaktördeki başlatıcı konsantrasyonu 4.1 mg/mL olacak şekilde başlatıcı tartılıp reaktöre eklendi ve polimerizasyon başlatıldı. Reaktör çözeltisi reaksiyon öncesinde 15 dakika azot geçirilerek içerisinde çözünmüş olan havadan temizlendi. Reaksiyon boyunca da soğutucu çıkışından azot verildi.

Diğer farklı konsantrasyonlardaki polimerizasyonlarda da aynı düzenek kullanıldı ve aynı işlemler uygulandı. Deney parametreleri Tablo 3.4, Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.4. pH=1 ortamında DADMAC polimerizasyonunun deney parametreleri

Monomer konsantrasyonu (mg/mL)	Monomer konsantrasyonu (mol/L)	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/L)	Sıcaklık (°C)	HCl konsantrasyonu (mol/L)	Dedektör konsantrasyonu (mol/L)
202.5	1.2525	0.01511	60	0.1	0.02505
254.2	1.5722	0.01512	60	0.1	0.03144
305.2	1.8876	0.01511	60	0.1	0.03775

pH=3 ve pH=5 ortamında sıcaklık ve başlatıcı konsantrasyonlarını sabit tutup sadece monomer konsantrasyonlarının değiştirildiği 6 farklı deney gerçekleştirildi.

Tablo 3.5. pH=3 ortamında DADMAC polimerizasyonunun deney parametreleri

Monomer konsantrasyonu (mg/mL)	Monomer konsantrasyonu (mol/L)	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/L)	Sıcaklık (°C)	HCl konsantrasyonu (mol/L)	Dedektör konsantrasyonu (mol/L)
205.03	1.2681	0.01516	60	0.001	0.02536
254.3	1.5728	0.01519	60	0.001	0.03145
306.1	1.8932	0.01523	60	0.001	0.0378

Tablo 3.6. pH=5 ortamında DADMAC polimerizasyonunun deney parametreleri

Monomer konsantrasyonu (mg/mL)	Monomer konsantrasyonu (mol/L)	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/L)	Sıcaklık (°C)	HCl konsantrasyonu (mol/L)	Dedektör konsantrasyonu (mol/L)
202.4	1.2518	0.01512	60	0.00001	0.02503
254.3	1.5728	0.01510	60	0.00001	0.03145
306.3	1.8944	0.01512	60	0.00001	0.03788

Şekil 3.12’de pH=1’de 202.5 mg/mL konsantrasyonda gerçekleştirilen reaksiyonun işlenmemiş RI, viskozite ve ışık saçılması sinyalleri gösterilmiştir.

Sırasıyla pH=1, pH=3 ve pH=5 ortamında farklı konsantrasyonlardaki reaksiyonların işlenmemiş RI sinyalleri Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15’de görülmektedir.

Sırasıyla pH=1, pH=3 ve pH=5 ortamında farklı konsantrasyonlar için viskozimetre sinyalleri Şekil 3.16, Şekil 3.17 ve Şekil 3.18’de verilmektedir.

Şekil 3.19, Şekil 3.20 ve Şekil 3.21’de sırasıyla 200 mg/mL, 250 mg/mL ve 300 mg/mL konsantrasyonlardada farklı pH değerleri için viskozite sinyalleri görülmektedir.

Şekil 3.22, Şekil 3.23 ve Şekil 3.24’de sırasıyla pH=1, pH=3 ve pH=5 ortamında farklı konsantrasyonlardaki reaksiyonların ışık saçılma sinyalleri verilmektedir.

Sırasıyla 200 mg/mL, 250 mg/mL ve 300 mg/mL konsantrasyonlardada farklı pH değerleri için ışık saçılma sinyalleri Şekil 3.25, Şekil 3.26 ve Şekil 3.27’de görülmektedir.

DADMAC monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen polimerleri asetonda çöktürüp, kurutarak gravimetrik yöntemle % dönüşümleri bulundu. Reaksiyonların monomere göre 2. mertebe olduğu düşünülerek 2. mertebe reaksiyon denklemi yazıldı (3.2). Daha sonra RI sonuçlarına 2. derece reaksiyonların fit denklemini (3.7)

uygulayarak ve (3.8) ve (3.9) denklemlerini kullanarak polimerlerin (dn/dc)/CF değerleri (Tablo 3.7, Tablo 3.8 ve Tablo 3.9) elde edildi.

$$- (d[M] / dt) = k [M]^2 \quad (3.2)$$

$$- (d[M] / [M]^2) = k dt \quad (3.3)$$

$$1/ [M] - 1/ [M]_0 = k t \quad (3.4)$$

$$[P] = [M]_0 - [M] \quad (3.5)$$

$$[P] = [M]_0 (kt[M]_0 / 1 + kt[M]_0) \quad (3.6)$$

[M] = Monomer konsantrasyonu

k = Reaksiyon hız sabiti

[M]₀ = Başlangıç monomer konsantrasyonu

[P] = Polimer konsantrasyonu

$$y = m_1 + m_2 \cdot (M_0 - t) / (m_3 + (M_0 - t)) \quad (3.7)$$

m₁ = RI_{ilk} (volt)

m₂ = R_{son} - R_{ilk} (volt)

m₃ = Reaksiyon zamanı (s)

t = Reaksiyonun başladığı zaman (s)

$$\Delta n(V) = m_2 = [M]_0 \cdot [(dn/dc)/CF] \quad (3.8)$$

$$m_2 = C_{det} \cdot [((dn/dc)_{pol}/CF) - ((dn/dc)_{mon}/CF)] \quad (3.9)$$

Tablo 3.7. pH=1 ortamındaki deneyler için (dn/dc)/CF değerleri

Konsantrasyon (mg/mL)	t _{başlangıç} (s)	t _{son} (s)	% Dönüşüm (gravimetrik)	Reax. sonu dönüşümünden (dn/dc)/CF (gravimetrik)	Reax. ortasında dönüşümünden (dn/dc)/CF (gravimetrik)	2. mertebe fit (dn/dc)/CF	Monomer (dn/dc)/CF
202.5	6597	35777	69.74	22.03		22.3958 22.35	16.839
254.2	6161	35888	62.44	22.511	20.57	24.3935 23.54	16.964
305.2	5450	25750	68.91	20.211	19.333	21.2143 20.834	16.992

Tablo 3.8. pH=3 ortamındaki deneyler için (dn/dc)/CF değerleri

Konsantrasyon (mg/mL)	t _{başlangıç} (s)	t _{son} (s)	% Dönüşüm	Reax. sonu dönüşümden (dn/dc)/CF (gravimetrik)	Reax. ortasında dönüşümden (dn/dc)/CF (gravimetrik)	2. mertebe fit (dn/dc)/CF	Monomer (dn/dc)/CF
205.03	6111	70666				22.0717	17.1066
254.3	5600	65777	79.62	21.855		20.45 21.7978	16.918
306.3	5475	26166	87.9	19.321		22.19 21.5243	16.425

Tablo 3.9. pH=5 ortamındaki deneyler için (dn/dc)/CF değerleri

Konsantrasyon (mg/mL)	t _{başlangıç} (s)	t _{son} (s)	% Dönüşüm	Reax. Sonu dönüşümden (dn/dc)/CF (gravimetrik)	Reax. ortasında dönüşümden (dn/dc)/CF (gravimetrik)	2. mertebe fit (dn/dc)/CF	Monomer (dn/dc)/CF
202.4	6333	36888	75.808	21.053		22.4683 22.05	16.997
254.3	4341	26083	80.05	20.9375		20.9231 22.3127	17.308
306.3	4844	18666	72.15	20.314	21.545	22.27 22.76	17.3468

Monomer dönüşümü, mertebe, molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskoziteler polimerin (dn/dc)/CF =21.5 alınarak hesaplanmıştır. Tüm pH değerlerinde ayrı ayrı hesaplanan dn/dc değerleri arasında çok ufak farklar gözlemleniyse de konformasyonun kırılma indisine etkisi ihmal edilerek tüm reaksiyonlarda aynı değer kullanıldı. pH=1, pH=3 ve pH=5 ortamlarında farklı konsantrasyonlarda reaksiyonlar için zamana karşı monomer dönüşümü grafikleri sırasıyla Şekil 3.28, Şekil 3.29 ve Şekil 3.30'da gösterilmiştir.

200 mg/mL, 250 mg/mL ve 300 mg/mL konsantrasyonlarda farklı pH'lar için zamana karşı monomer dönüşümü grafikleri sırasıyla Şekil 3.31, Şekil 3.32 ve Şekil 3.33'de verilmiştir.

3.3.5. Mertebe hesaplamaları

Çalışmamızdaki reaksiyonların mertebelerini hesaplamak için n. dereceden reaksiyon mertebe denklemini (3.10) kullandık.

$$\ln (dM/dt) = - \ln k + n \ln (M) \quad (3.10)$$

$\ln (M)$ değerine karşılık $\ln (dM/dt)$ grafiği çizildiğinde eğim mertebeyi vermektedir. pH=1 ortamındaki 200 mg/mL, 250 mg/mL ve 300 mg/mL konsantrasyonlardaki deneylerin merteye grafikleri Şekil 3.34, Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da verilmektedir. pH=3 ortamındaki 250 mg/mL ve 300 mg/mL konsantrasyonlardaki deneylerin merteye grafikleri Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de gösterilmektedir. pH=5 ortamındaki farklı konsantrasyonların merteye grafikleri Şekil 3.39, Şekil 3.40 ve Şekil 3.41'de verilmektedir.

Tablo 3.10. pH=1 ortamındaki reaksiyonların mertebeleri

Monomer konsantrasyonu (mg/mL)	Mertebe
202.5	1.4631
254.2	1.7451
305.2	1.7608

Tablo 3.11. pH=3 ortamındaki reaksiyonların mertebeleri

Monomer konsantrasyonu (mg/mL)	Mertebe
205.03	1.0067
254.3	1.5844
306.1	0.5565

Tablo 3.12. pH=5 ortamındaki reaksiyonların mertebeleri

Monomer konsantrasyonu (mg/mL)	Mertebe
202.4	1.2618
254.3	1.0227
306.3	0.7746

3.3.6. Molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite hesabı

Farklı pH değerlerinde ve farklı monomer konsantrasyonlarında yapılan DADMAC homopolimerizasyonundan elde edilen polimerin molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskoziteleri teorik kısımda verilen (2.24), (2.25), (2.26) ve (2.27) denklemlerinden yararlanılarak bulundu. pH=1 ortamında 200 mg/mL, 250 mg/mL ve 300 mg/mL konsantrasyonlarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için dönüşüme karşılık molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite sonuçları sırasıyla Şekil 3.42, Şekil 3.43 ve Şekil 3.44'de verilmektedir. pH=3 ortamında 200 mg/mL ve 250 mg/mL konsantrasyonlarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için dönüşüme karşılık molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite sonuçları sırasıyla Şekil 3.45, Şekil 3.46'da gösterilmektedir. pH=5 ortamındaki farklı konsantrasyonlardaki reaksiyonların

dönüşüme karşılık molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite sonuçları Şekil 3.47, Şekil 3.48 ve Şekil 3.49’da verilmektedir.

Tablo 3.13. pH =1 ortamındaki molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskoziteleri

Monomer konsantrasyonu (mol /L)	Dedektör konsantrasyonu (mol /L)	HCl konsantrasyonu (mol /L)	% dönüşüm (hesapla)	% 60 dönüşüm		Reaksiyon sonu	
				M _w	İndirgenmiş Viskozite (mL/g)	M _w	İndirgenmiş Viskozite (mL/g)
1.2525	0.02505	0.1	65	9200	48	8000	41
1.5722	0.03144	0.1	76	11200	41	10000	40
1.8876	0.03775	0.1	47	8000	50		

Tablo 3.14. pH =3 ortamındaki molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskoziteleri

Monomer konsantrasyonu (mol /L)	Dedektör konsantrasyonu (mol /L)	HCl konsantrasyonu (mol /L)	% dönüşüm (hesapla)	% 60 dönüşüm		Reaksiyon sonu	
				M _w	İndirgenmiş Viskozite (mL/g)	M _w	İndirgenmiş Viskozite (mL/g)
1.2681	0.02536	0.001	75	3135	119	2400	107
1.5728	0.03145	0.001	85	3400	182	2250	150
1.8932	0.03786	0.001	89.7	5500	200	3800	230

Tablo 3.15. pH =5 ortamındaki molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskoziteleri

Monomer konsantrasyonu (mol /L)	Dedektör konsantrasyonu (mol /L)	HCl konsantrasyonu (mol /L)	% dönüşüm (hesapla)	% 60 dönüşüm		Reaksiyon sonu	
				M _w	İndirgenmiş Viskozite (mL/g)	M _w	İndirgenmiş Viskozite (mL/g)
1.2518	0.02503	0.00001	69	3650	63	3700	92
1.5728	0.03145	0.00001	73	2500	174	1300	134
1.8944	0.03788	0.00001	55.6	2700	200		

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kinetik Sonuçlar

Çalışmamızda DADMAC monomerinin pH=1, pH=3 ve pH=5 ortamında 2, 2'-Azobis (2-metilpropion-amidin) dihidroklorür başlatıcısı ile serbest radikal polimerizasyonu incelendi. Reaksiyonların bilgisayarla sürekli izlenmesi sonucu ACOMP sistemimizden elde edilen zamana karşı RI (volt) ölçümleri Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15'de görülmektedir. Bu kaba sinyal üzerine çizilen en iyi eğriler ise Şekil 3.28, Şekil 3.29 ve Şekil 3.30'da gösterilmiştir.

Genel serbest radikal polimerizasyonu kinetiği bilgilerine uygun olarak her bir pH değerinde monomer konsantrasyonunun artması ile reaksiyonun hızlandığı açıkça görülmektedir. Şekil 3.28, Şekil 3.29 ve Şekil 3.30'da görüldüğü gibi 200 ve 250 mg/mL'den 300 mg/mL'ye çıkıldığında reaksiyon hızlanmaktadır. pH=1 ve pH=3'de 200mg/mL ila 250mg/mL arasındaki fark belirgin değilse de pH=5'de 200, 250 ve 300 mg/mL konsantrasyonlarında reaksiyon hızının giderek arttığını gözlemliyoruz. Monomer konsantrasyonunun artması ile reaksiyonun hızlandığı aynı dönüşümlere daha kısa sürede ulaştığımızdan da anlaşılabılır. Deney esnasında da monomer konsantrasyonunun artması ve reaksiyonun hızlanması 300mg/mL deneylerinde çok etkili oldu ve bazı yerde pompa sistemi viskoziteden dolayı çekemez hale geldi. Bu noktalarda sistemi durdurup tekrar çekmeye zorladık ise de kısa bir süre sonra tekrar çekişin azaldığı görüldü ve reaksiyon bu tür olaylar bir iki kez yaşandıktan sonra tamamen durduruldu.

Her reaksiyon sonunda geri kalan reaksiyon karışımı çöktürülüp tartılarak nihai verim bulundu. Bu verimler Tablo 3.7, Tablo3.8 ve Tablo 3.9'da verilmiştir. Bu verimlerden dn/dc değeri hesaplamada yararlanıldı. Literatürde polimerizasyon reaksiyonunun monomere göre ikinci mertebeden olduğu verilmiştir [2]. Reaksiyonları ikinci mertebeden kabul ederek yaptığımız eğri oturtma hesabından elde edilen verim değerleri ise Tablo 3.13, Tablo 3.14 ve Tablo 3.15'de verilmiştir. Reaksiyon sonunda elde ettiğimiz verimlerle, reaksiyonu ikinci mertebe kabul ederek

bulduğumuz verimler arasında daha ziyade 300 mg/mL konsantrasyonlarda belirgin farklar göze çarpmaktadır. Bu durum bize reaksiyonun ikinci mertebeye uymadığını gösterince yaptığımız mertebe bulma incelemesi Tablo 3.10, Tablo 3.11 ve Tablo 3.12'den görüldüğü gibi reaksiyonun monomere göre 1.5. mertebeden olduğunu göstermiştir.

4.2. Molekül Ağırlığı ve Viskozite Sonuçları

Bizim monomerimiz katyonik bir monomerdur. Oluşan polimer de katyonik bir polielektrolittir. Zincir üzerinde pozitif yükler mevcuttur. Aynı zamanda sistemimizde Cl^- karşıt iyonları mevcuttur. Polimerizasyon reaksiyonu esnasında pozitif yüklü fonksiyonel grup taşıyan radikalik zincirler oluşur. Bu karşıt iyonlar zincir üzerindeki yüklerin perdelenmesini ve yine pozitif yüklü fonksiyonel grup taşıyan monomerin zincire yaklaşmasına yardımcı olur. Fakat yüklerin daha iyi bir şekilde perdelenmesi için ortam şartlarının ayarlanması gerekir. Bizim reaksiyonlarımız farklı pH'larda gerçekleştirildi. Reaktör besleme çözeltisine HCl ilavesi ile ortamın pH'ı 1, 3 ve 5'e ayarlandı. Bu sayede ortama Cl^- karşıt iyonları sağlanmış oldu. Yani ortamın iyonik şiddeti arttırıldı. pH=1 fazla HCl ilavesinden dolayı en çok karşıt iyonla sahip olduğumuz sistemdir. Bunu sırasıyla pH=3 ve pH=5 takip eder. Yani ortamın pH'ı azaldıkça yüklerin perdelenmesine yardımcı olacak karşıt iyon miktarı artmakta ve yükler daha fazla gölgelenmektedir. Buda reaksiyon süresince farklı pH'larda gözlenen viskozite ve LS sonuçlarını etkilemektedir. Ortamın pH'ı azaldıkça yükler daha fazla gölgeleneceğinden (yada zincirdeki yükler daha iyi nötrale edildiğinden) zincirler daha yumaklaşacağından viskozite azalır. Aynı şekilde eğer yükler tam gölgelenemezse (ortamdaki iyonik şiddet yüklerin kapanması için tam olarak yeterli değilse) zincirdeki yüklerin elektrostatik etkileşimleri artacağından ve zincirdeki pozitif yükler birbirini iteceğinden zincirler gerginleşir ve akış esnasında gergin ve yüklü zincirlerin birbirleri üzerinden kayması zorlaşır ve bu durum viskozitenin artmasına neden olur. Bu sebeple viskozite artışı $\text{pH}=5 > \text{pH}=3 > \text{pH}=1$ şeklinde gözlenmiştir. pH=1'de ortamdaki yükler yüksek iyonik şiddetten dolayı daha iyi gölgelendiğinden zincir boyutları küçülmekte ve ışık saçılması artmaktadır. pH arttıkça zincirler daha gergin olduğundan ışık saçılma şiddeti de azalır. Işık saçılması şiddeti $\text{pH}=1 > \text{pH}=3 > \text{pH}=5$ şeklinde gözlemlendi.

LS dedektörü reaksiyon süresince molekül ağırlığının sürekli izlenmesini sağlar. İlk başta ortamdaki monomer konsantrasyonunun yüksek olması sebebi ile uzun zincirler oluşur. Monomer polimere dönüştükçe monomer konsantrasyonunun azalması nedeniyle daha kısa zincirler oluşmaya başlar. Bu sebeple reaksiyon başında molekül ağırlığı yüksek iken verim arttıkça molekül ağırlığı azalır. Viskozite davranışı ise ortamın polielektrolit özelliğine bağlı olarak pH'a bağlıdır. Örneğin pH=1'de molekül ağırlığı azalırken indirgenmiş viskozite artmakta fakat bu ters davranış pH=3 ve pH=5'te şiddetle belirgin hale gelmektedir.

Limit molekül ağırlığı değerlerine bakacak olursak pH=1'de iyonik şiddetin yüksek olması ve zincirdeki yükler daha iyi perdelenmektedir (nötralize edilecektir) dolayısıyla birbirleri ile etkileşimleri (itme kuvvetleri) azdır. Bu durum katyonik monomerin yine katyonik grup taşıyan aktif polimer radikale katılmasını kolaylaştıracaktır. Bu sebeple pH=1'de elde edilen zincirlerin molekül ağırlıkları 8000-10000 g/mol viskozitesi ise 40-41 mL/g civarında iken pH=3 ve pH=5'te perdelenme olmadığından molekül ağırlığı 2500-3000 g/mol ve viskozitesi ise 100, 150, 200 mL/ g olarak bulunmuştur.

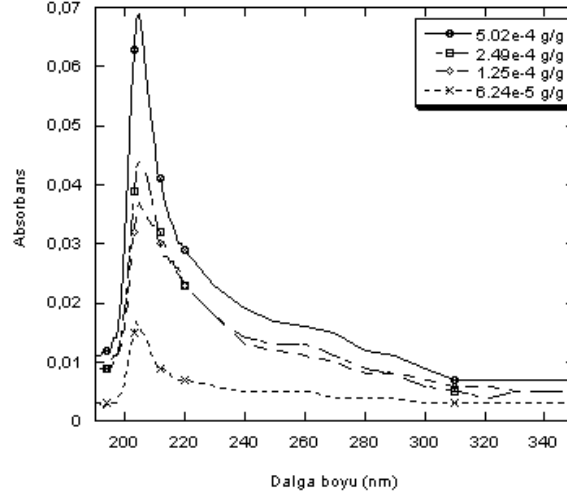
KAYNAKLAR

- [1] **Jaeger, W., Hahn, M., Wandrey, Ch., Seehaus, F., and Reinisch, G.,** 1984, Cyclopolymerization Kinetics of Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A21(5)**, 593-614.
- [2] **Dautzenberg, Herbert, Görnitz, Eckhard, Jaeger, Werner,** 1998, Synthesis and characterization of poly(diallyldimethylammonium chloride) in a broad range of molecular weight, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1561-1571.
- [3] **L. Dubin, Paul, S. The, Stephens, Ming Gan, Leong, and Har Chew, Chwee,** 1990, Static Light Scattering of Polyelectrolyte-Micelle Complexes, *Macromolecules*, **23**, 2500-2506.
- [4] **Xia, Jiulin, L. Dubin, Paul, Edwards, Shun and Havel, Henry,** 1995, Dilute Solution Properties of Poly(dimethyldiallylammonium chloride) in Aqueous Sodium Chloride Solutions, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **33**, 1117-1122.
- [5] **W. Burkhardt, Charles, J. McCarthy, Kevin, and Parazak, Dennis P.,** 1987, Solution Properties of Poly (dimethyldiallylammonium Chloride), *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, **25**, 209-213.
- [6] 1979, Solution Properties of Poly (N,N-Diallyl-dimethylammonium Chloride), *Journal of Polymer science: Polymer Letters Edition*, **17**, 167-173.
- [7] **Marcelo, Gema, Tarazona, M. Pilar, Saiz, Enrique,** 2005, Solution properties of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA), *Polymer*, **46**, 2584-2594.
- [8] **Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötz, J., Philipp, B., Seidel, Ch., and Stscherbina, D.,** 1994, *Polyelectrolytes – Formation, Characterization and Application*, pp. 1-6, Hanser Publishers, Munich Vienna New York.
- [9] **Mark, Bikales, Overberger, Menges,** 1985, Polyelectrolytes, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Second Edition, **11**, 739-743, John Wiley & Sons Publ., New York.
- [10] **Schmidt, Manfred, Ballauf, M.,** 2004, *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture I*, pp.2-3, Berlin: Springer-Verlag.

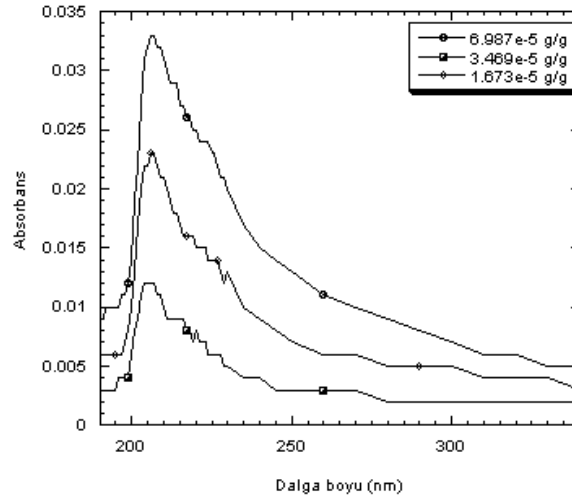
- [11] **Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötzt, J., Philipp, B., Seidel, Ch., and Stscherbina, D.**, 1994, *Polyelectrolytes – Formation, Characterization and Application*, pp. 272-273, Hanser Publishers, Munich Vienna New York.
- [12] **Wandrey, C., Hernandez-Barajas, J., Hunkeler, D.**,1999, Diallyldimethylammonium Chloride and its Polymers, *Adv. Poly. Sci.*, **145**, 123-182.
- [13] **Cowie, J. M. G.**, 1973, Free Radical Addition Polymerization, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, pp. 47-57, International Textbook Company Limited, Aylesbury.
- [14] **Saçak, M.**, 2002, Radikal Katılma Polimerizasyonu, *Polimer Kimyası*, pp. 227-273, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- [15] **Baysal, Bahattin**, 1994, Radikal Zincir Polimerizasyonu, *Polimer Kimyası*, pp. 81-84, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- [16] **Ballard, D. G. H., Van Lien Den, P. W.**, 1972, *Macromole. Chem.*, **154**, 177-190.
- [17] **Storey, R. , Donnalley, A. B., Maggio, T. L.**,1998, *Macromolecules*, **31**, 5, 1523-1526.
- [18] **Parıl, Ahmet, Giz, Ahmet, Çatalgil-Giz, Huceste**, 2005, Copolymerization Reactivity Ratios Analysis of Sequentially Sampled Data by Error in Variables Method, *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 393-399.
- [19] **Giz, Ahmet, Çatalgil-Giz, Huceste, Alb, Alina, Brousseau, Jean-Luc and F. Reed, Wayne**, 2001, Kinetics and Mechanisms of Acrylamide Polymerization from Absolute, Online Monitoring of Polymerization Reaction, *Macromolecules*, **34**, 1180-1191.
- [20] **Çatalgil-Giz, H., Giz, A., Alb, A. M., Öncül Koç, A., and F. Reed, W.**, 2002, Online Monitoring of composition, Sequence Length, and Molecular Weight Distributions during Free Radical Copolymerization, and Subsequent Determination of Reactivity Ratios, *Macromolecules*, **35**, 6557-6571.
- [21] **Brousseau, Jean-Luc, Çatalgil-Giz, Huceste, F. Reed, Wayne**, 2000, Automatic, Simultaneous Determination of Differential Refractive Index of a Polymer and Its Corresponding Monomer, *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 3259-3262.

- [22] **Florenzano, Fabio Herbst, Strelitzki, Roland, and F. Reed, Wayne**, 1998, Absolute, On-Line Monitoring of Molar Mass during Polymerization Reactions, *Macromolecules*, **31**, 7226-7238.
- [23] **Çatalgil-Giz, Huceste, Giz, Ahmet, M. Alb, Alina, F. Reed, Wayne**, 2004, Absolute Online Monitoring of Acrylic Acid Polymerization and the Effect of Salt and pH on Reaction Kinetics, *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 1352-1359.
- [24] **Strelitzki, Roland, F. Reed, Wayne**, 1999, Automated Batch Characterization of Polymer Solutions by Static Light Scattering and Viscometry, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 2359-2368.

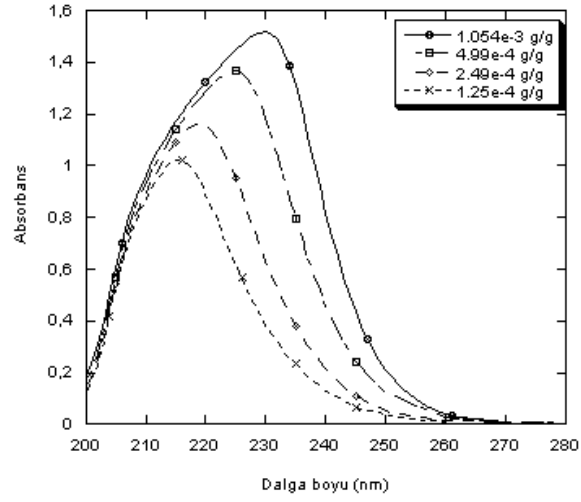
EKLER



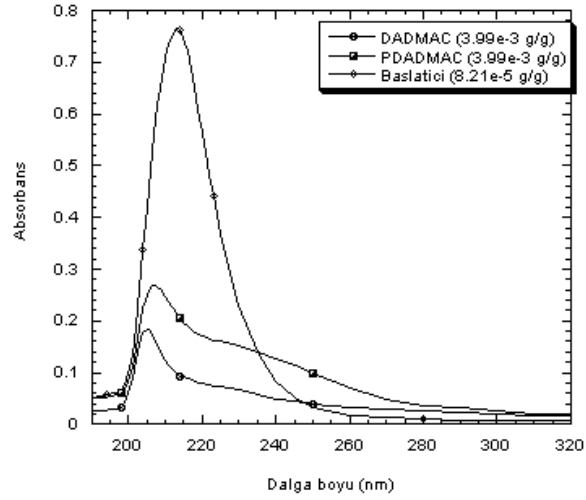
Şekil 3.1: DADMAC monomerinin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi



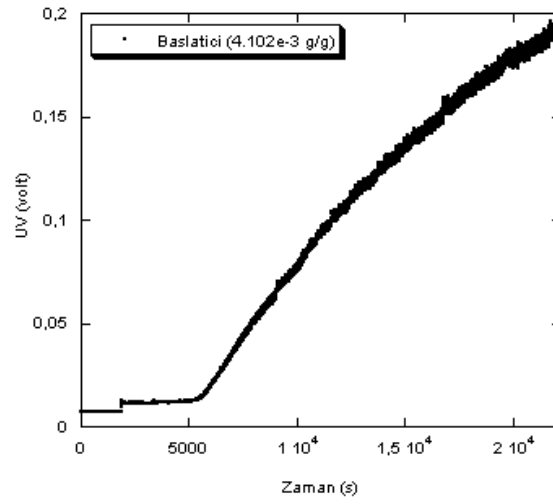
Şekil 3.2: PDADMAC polimerinin UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi



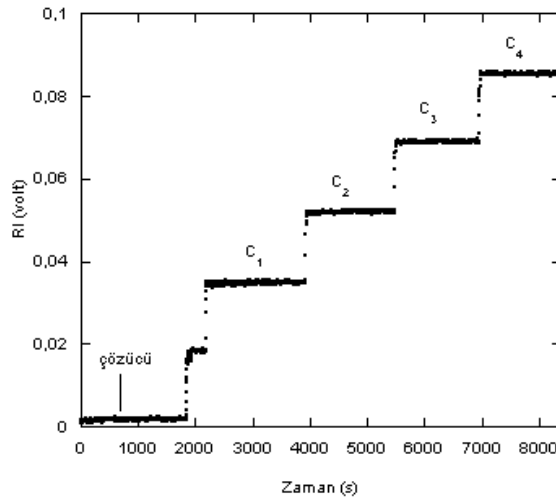
Şekil 3.3: 2, 2'-Azobis (2-metilpropion-amidin) dihidroklorür, başlatıcının, UV spektrumunun konsantrasyonla değişimi



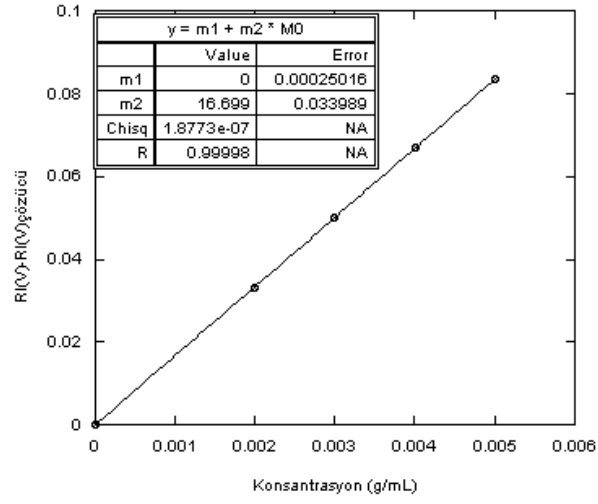
Şekil 3.4: pH=1 ortamında DADMAC, PDADMAC ve başlatıcının UV spektrumları



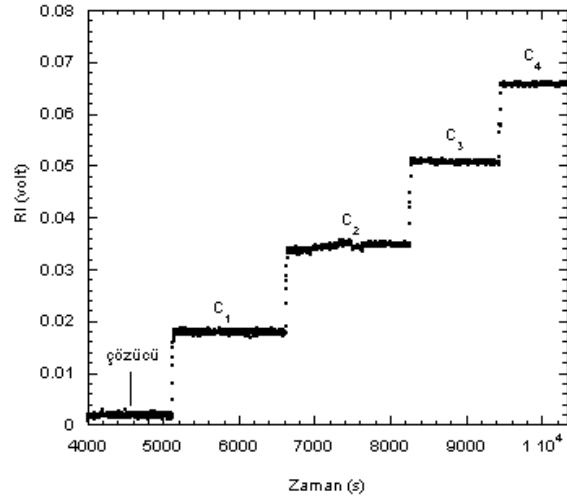
Şekil 3.5: 2, 2'-Azobis (2-metilpropion-amidin) dihidroklorürün 60 °C de bozunması reaksiyonunda, 255nm deki UV soğurmasının zamanla değişimi



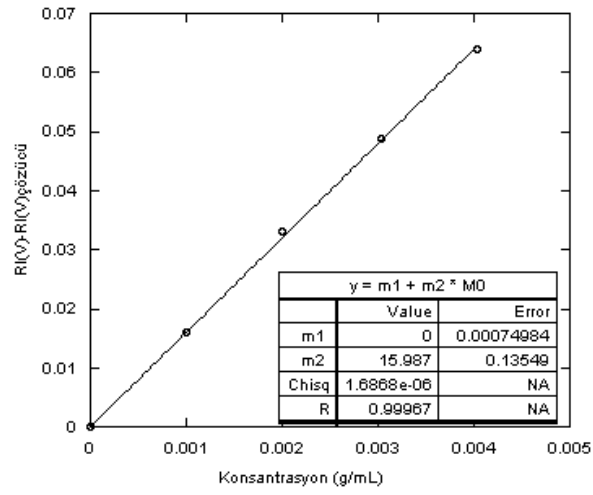
Şekil 3.6: NaCl çözeltisinin farklı konsantrasyonlar için RI sinyalleri



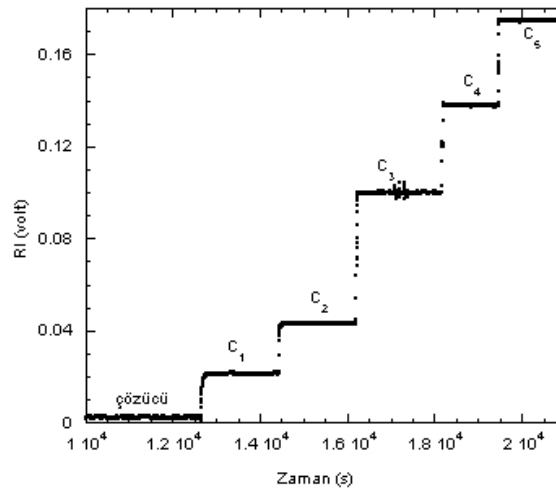
Şekil 3.7: NaCl çözeltisinin konsantrasyona karşılık RI(V)-RI (V)_{çözücü} değişimi



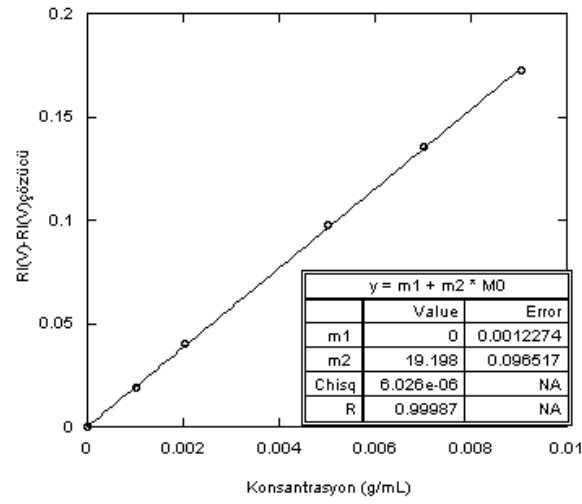
Şekil 3.8: DADMAC monomerinin farklı konsantrasyonlarda RI sinyalleri



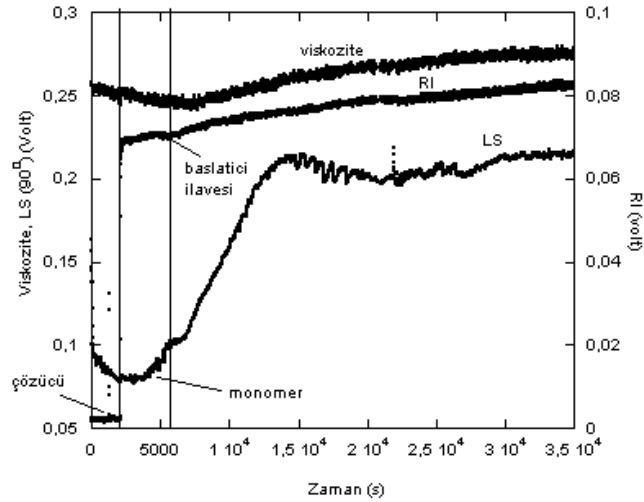
Şekil 3.9: DADMAC monomerinin konsantrasyona karşılık RI(V)-RI(V)çözücü değişimi



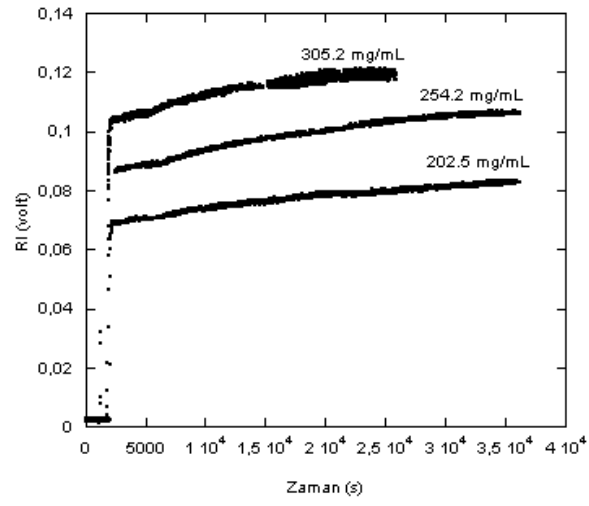
Şekil 3.10: PDADMAC'ın farklı konsantrasyonlarda RI sinyalleri



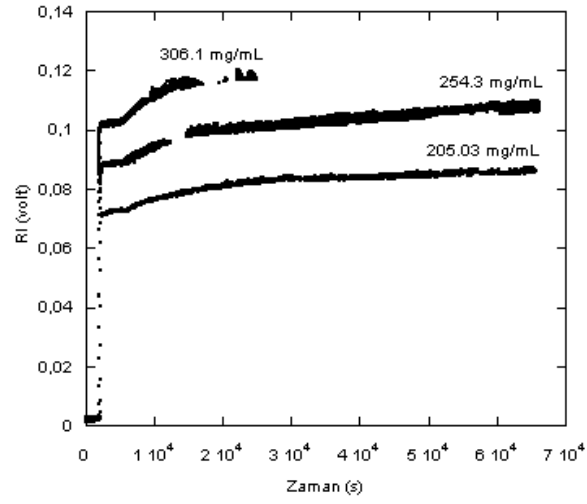
Şekil 3.11: PDADMAC'ın konsantrasyona karşılık RI(V)-RI(V)_{çözücü} değişimi



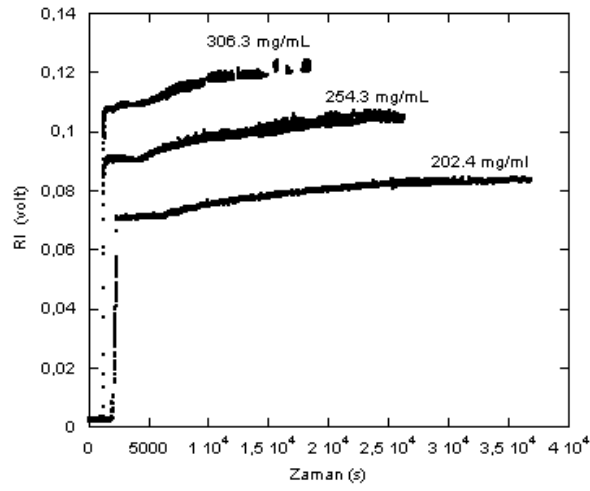
Şekil 3.12: 202.5 mg/mL, pH=1 ortamındaki polimerizasyonun RI, viskozite ve ışık saçılması sinyalleri



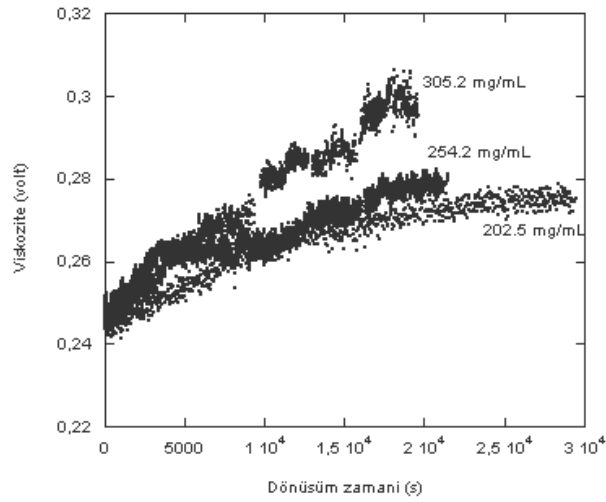
Şekil 3.13: Farklı konsantrasyonlarda pH=1’de işlenmemiş RI sinyalleri



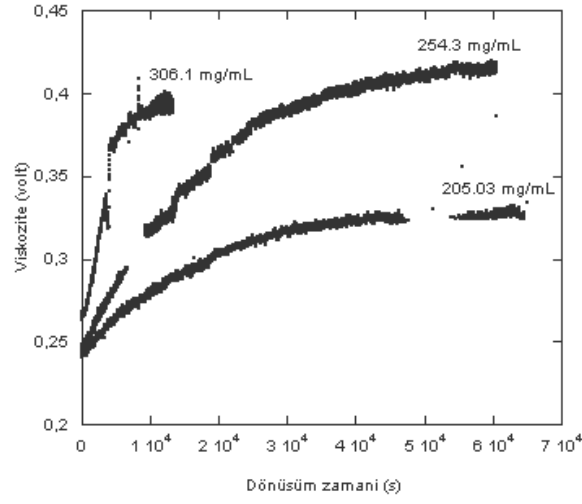
Şekil 3.14: Farklı konsantrasyonlarda pH=3’de işlenmemiş RI sinyalleri



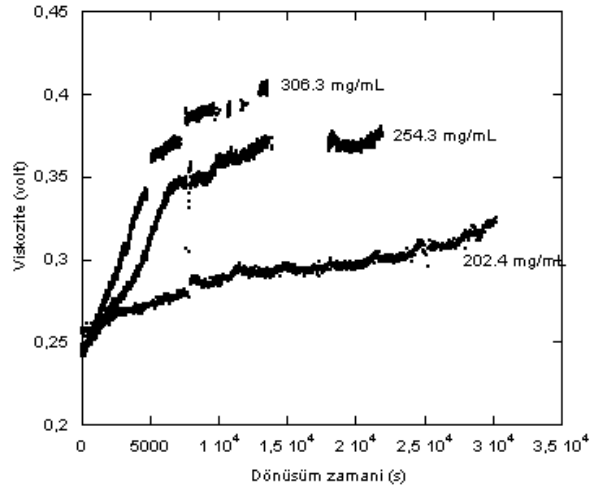
Şekil 3.15: Farklı konsantrasyonlarda pH=5’de işlenmemiş RI sinyalleri



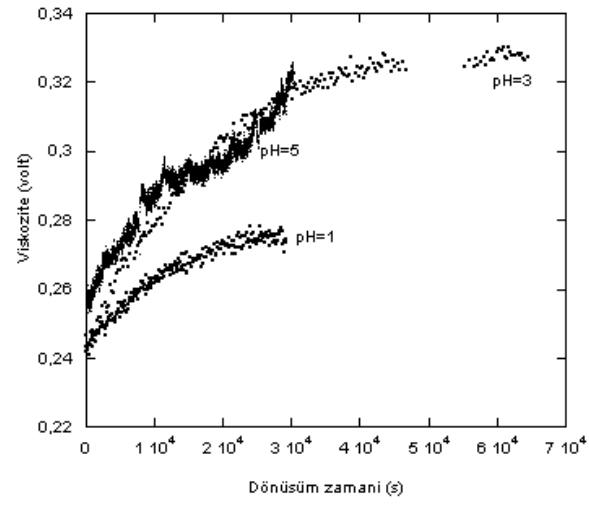
Şekil 3.16: pH=1 deki farklı konsantrasyonlar için viskozimetre sinyalleri



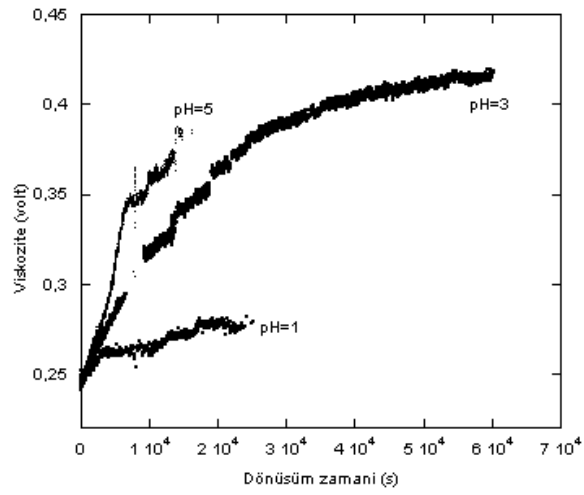
Şekil 3.17: pH=3 deki farklı konsantrasyonlar için viskozimetre sinyalleri



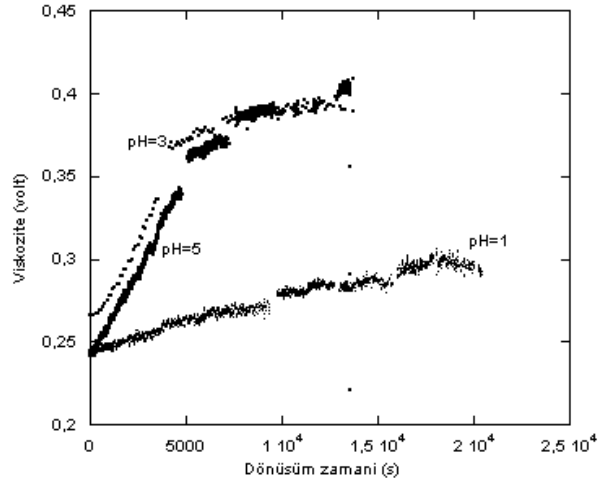
Şekil 3.18: pH=5 deki farklı konsantrasyonlar için viskozimetre sinyalleri



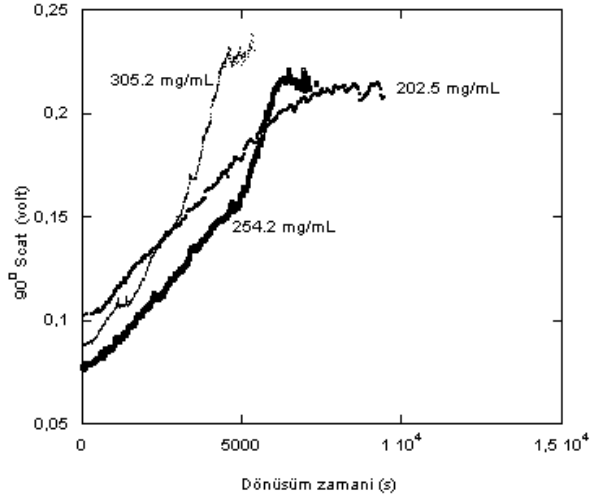
Şekil 3.19: 200 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için viskozite sinyalleri



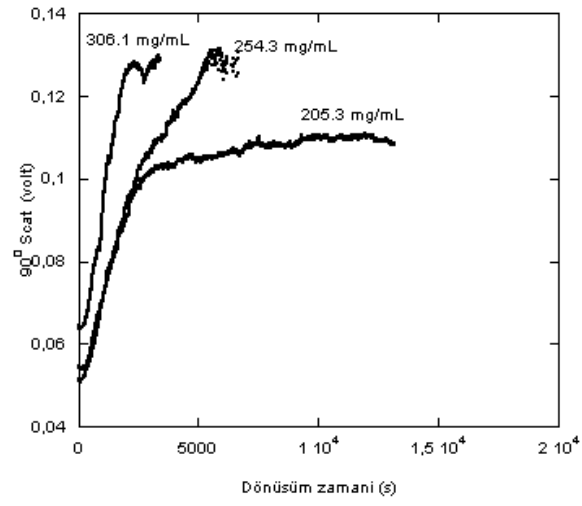
Şekil 3.20: 250 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için viskozite sinyalleri



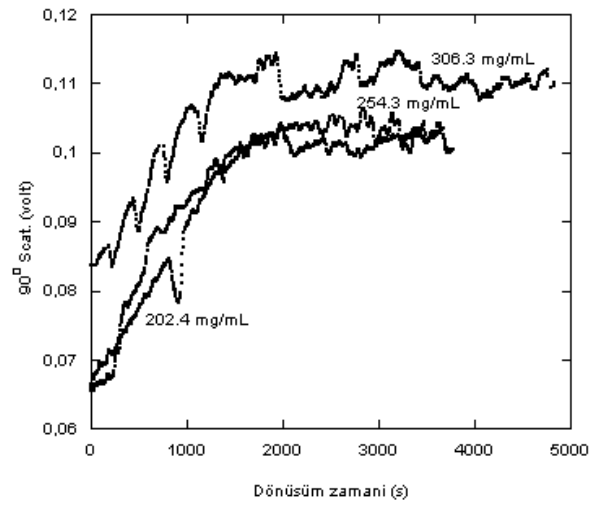
Şekil 3.21: 300 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için viskozite sinyalleri



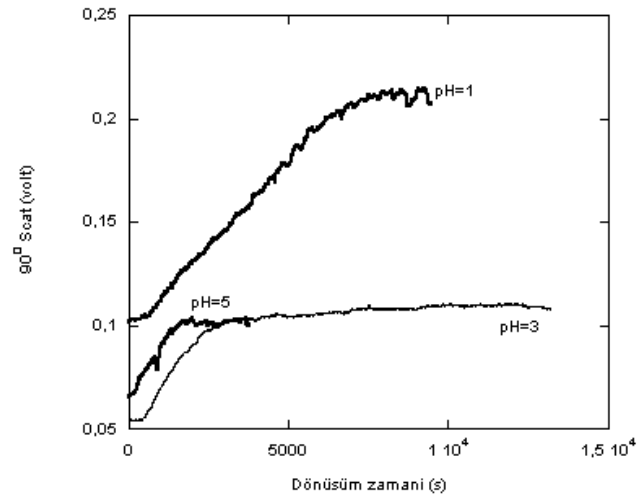
Şekil 3.22: pH=1'deki farklı konsantrasyonlar için ışık saçılması sinyalleri



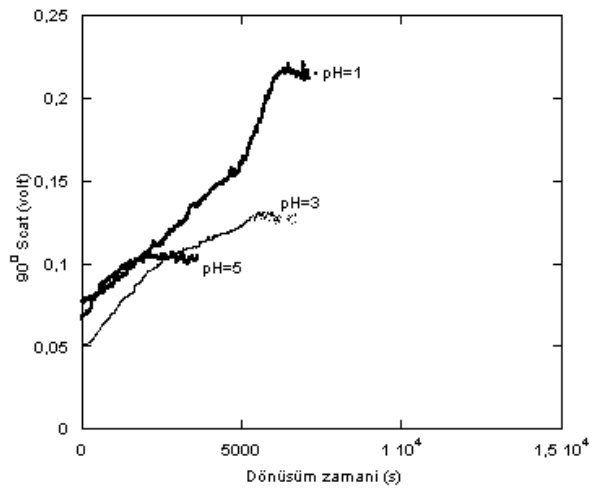
Şekil 3.23: pH=3'deki farklı konsantrasyonlar için ışık saçılması sinyalleri



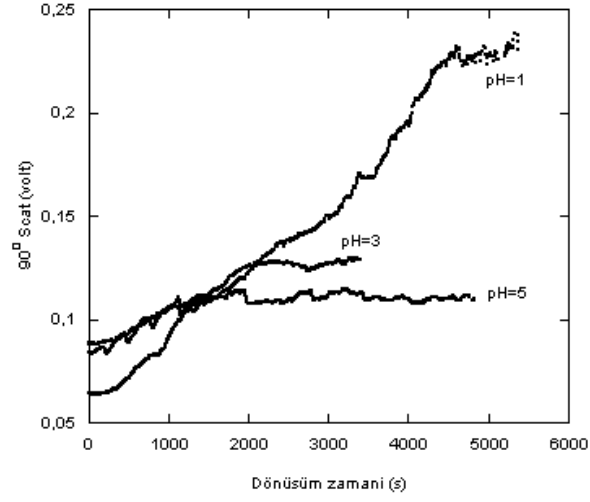
Şekil 3.24: pH=5'deki farklı konsantrasyonlar için ışık saçılması sinyalleri



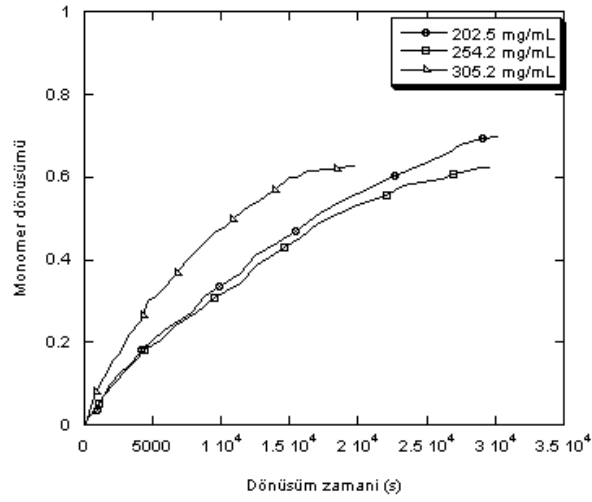
Şekil 3.25: 200 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için ışık saçılması sinyalleri



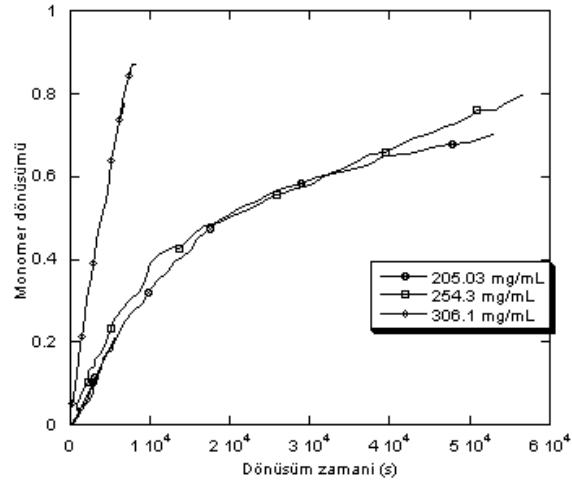
Şekil 3.26: 250 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için ışık saçılması sinyalleri



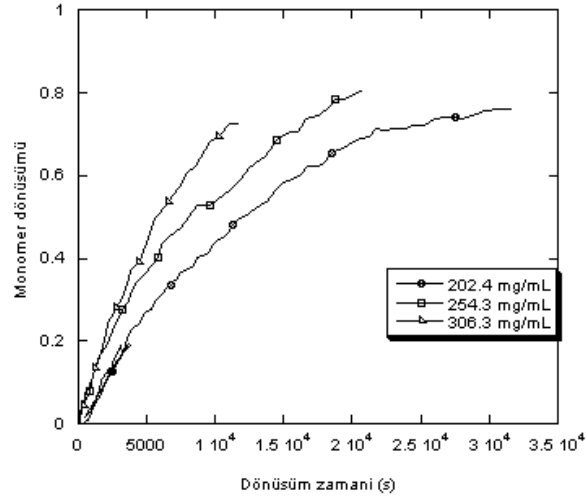
Şekil 3.27: 300 mg/mL konsantrasyonda farklı pH değerleri için ışık saçılması sinyalleri



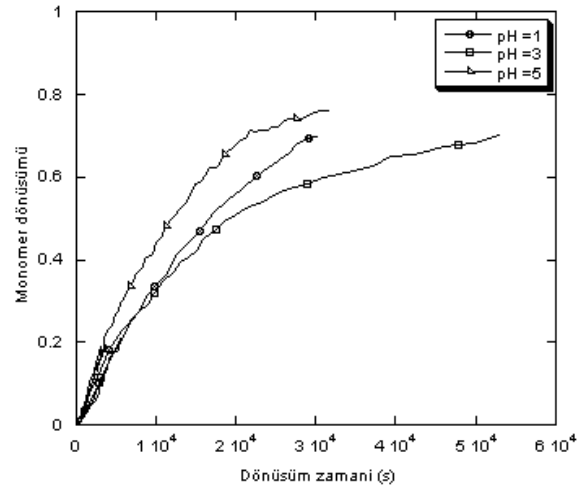
Şekil 3.28: pH=1'de farklı konsantrasyonlarda reaksiyonlar için monomer dönüşümü



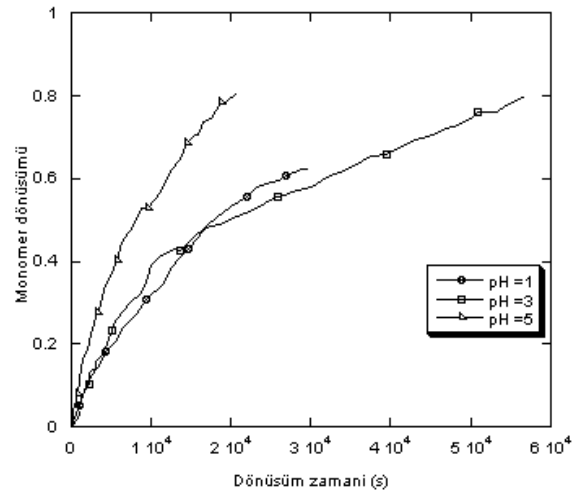
Şekil 3.29: pH=3'de farklı konsantrasyonlarda reaksiyonlar için monomer dönüşümü



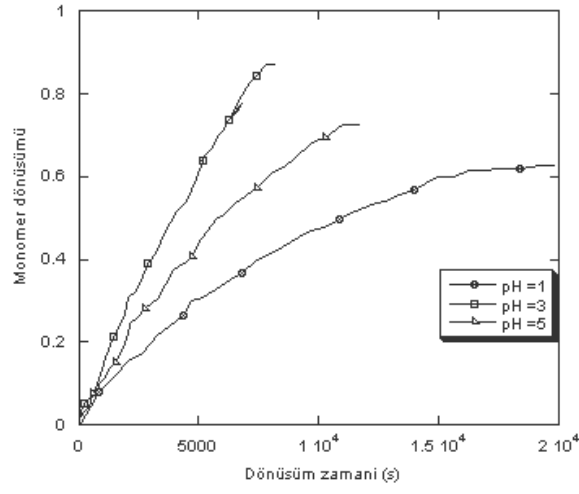
Şekil 3.30: pH=5'de farklı konsantrasyonlarda reaksiyonlar için monomer dönüşümü



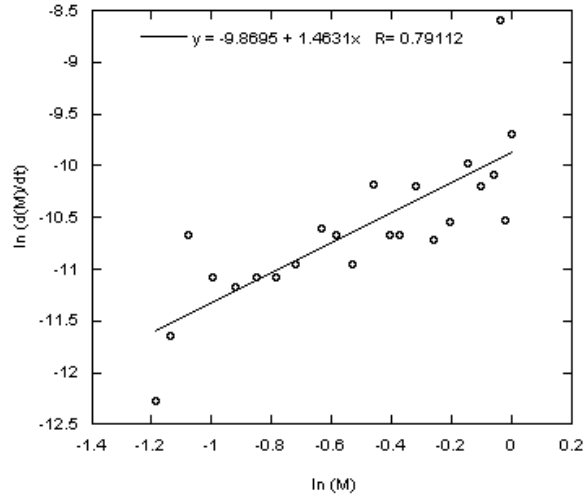
Şekil 3.31: 200 mg/mL konsantrasyonda farklı pH'lardaki reaksiyonlar için monomer dönüşümü



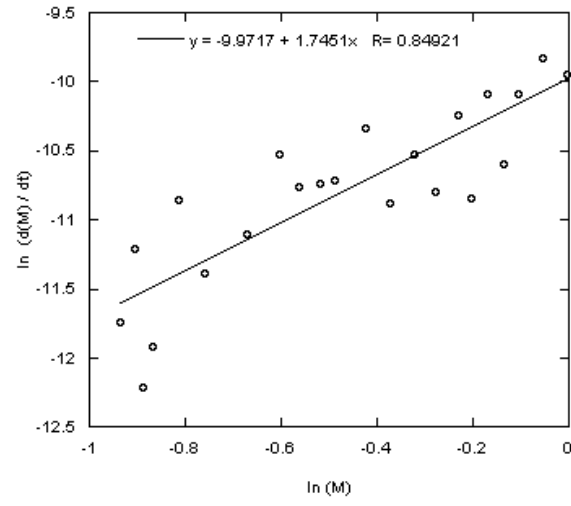
Şekil 3.32: 250 mg/mL konsantrasyonda farklı pH'lardaki reaksiyonlar için monomer dönüşümü



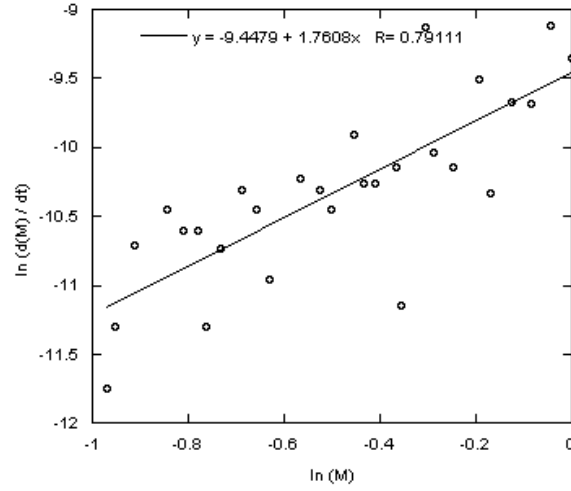
Şekil 3.33: 300 mg/mL konsantrasyonda farklı pH'lardaki reaksiyonlar için monomer dönüşümü



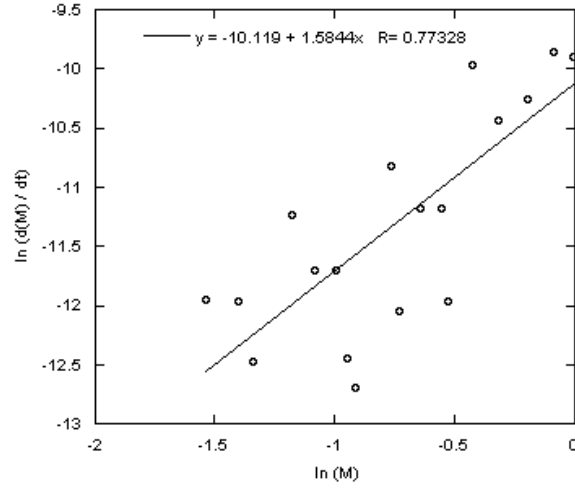
Şekil 3.34: pH=1, 202.5 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun mertebe grafiği



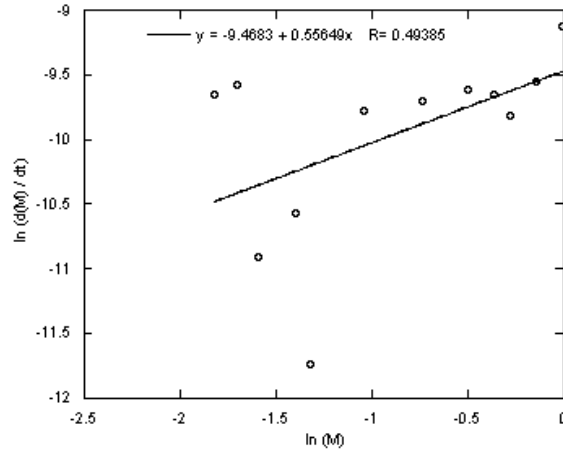
Şekil 3.35: pH=1, 254.2 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun mertebe grafiği



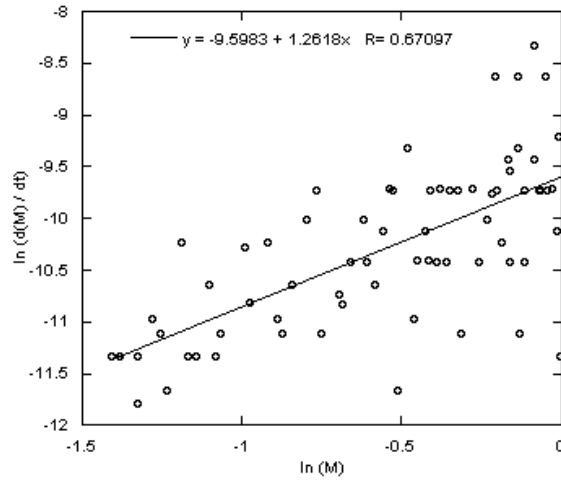
Şekil 3.36: pH=1, 305.2 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun mertebe grafiği



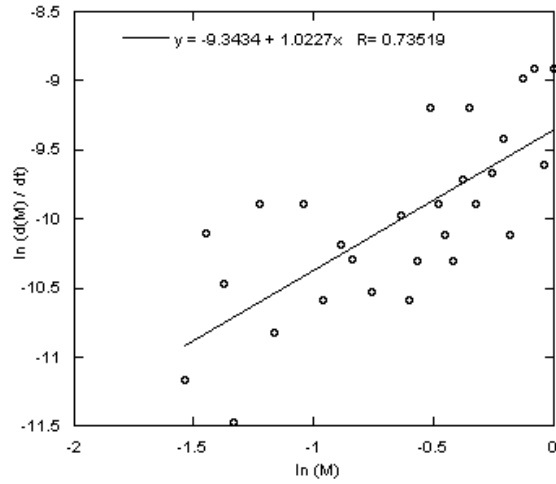
Şekil 3.37: pH=3, 254.3 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği



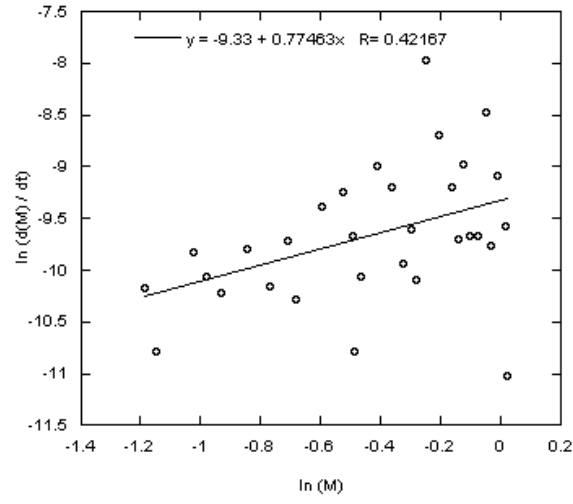
Şekil 3.38: pH=3, 306.1 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği



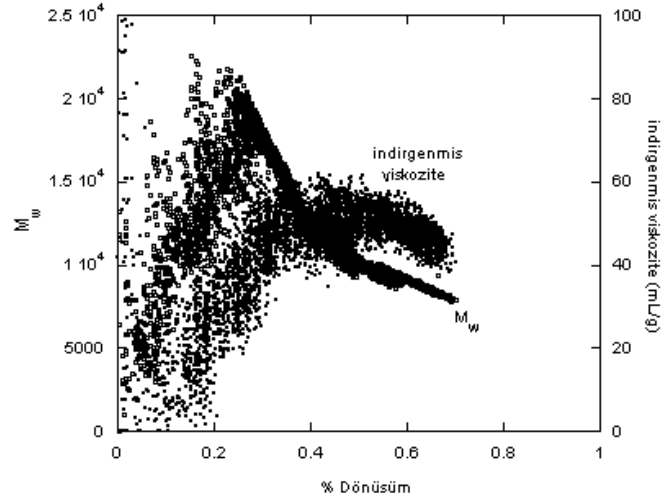
Şekil 3.39: pH=5, 202.4 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun mertebe grafiği



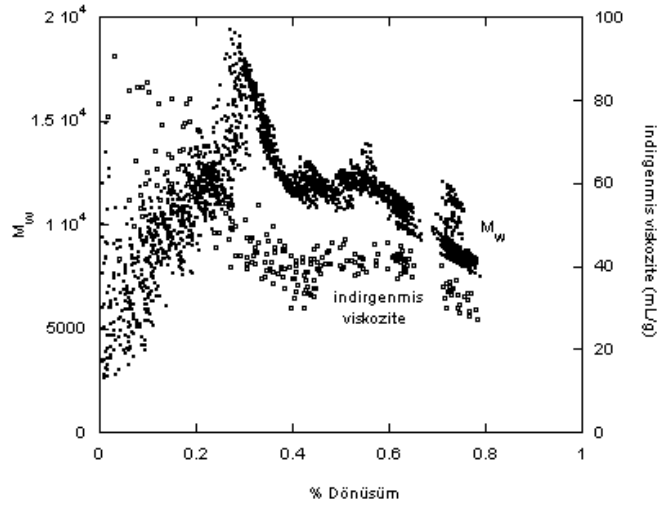
Şekil 3.40: pH=5, 254.3 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun mertebe grafiği



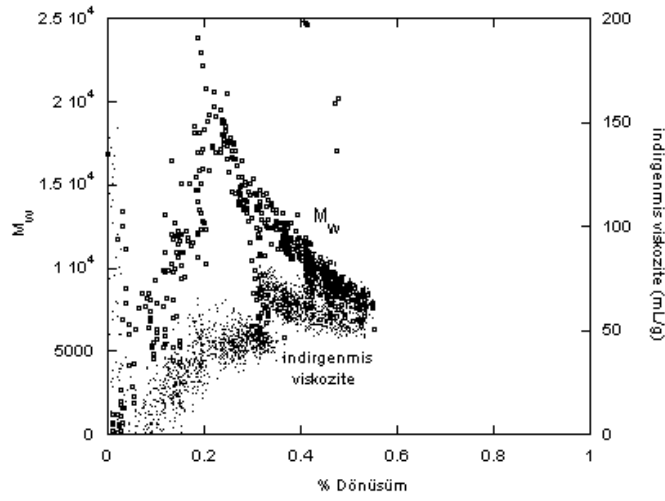
Şekil 3.41: pH=5, 306.3 mg/mL konsantrasyondaki reaksiyonun merteye grafiği



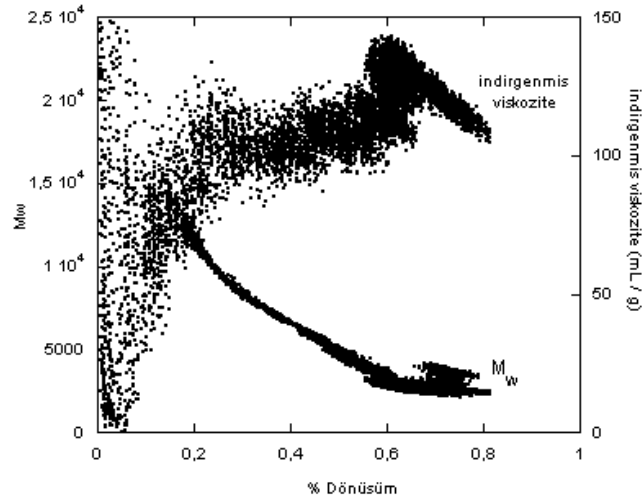
Şekil 3.42: pH=1, 202.5 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği



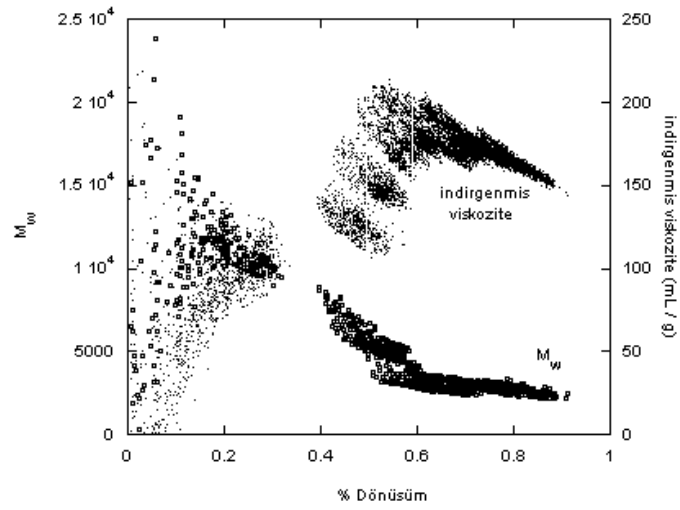
Şekil 3.43: pH=1, 254.2 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği



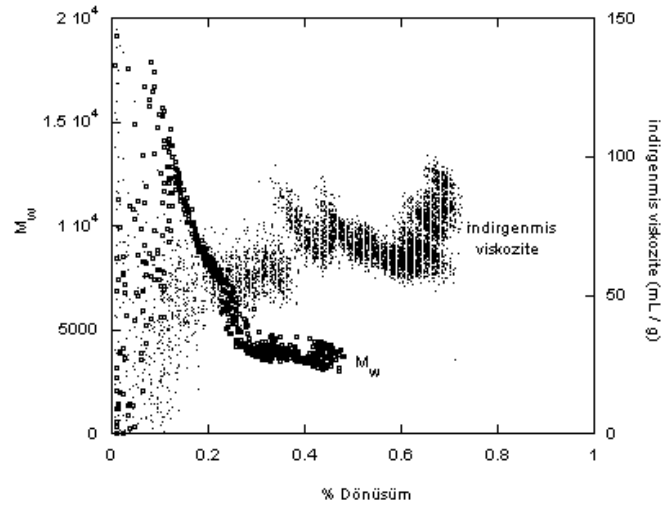
Şekil 3.44: pH=1, 305.2 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği



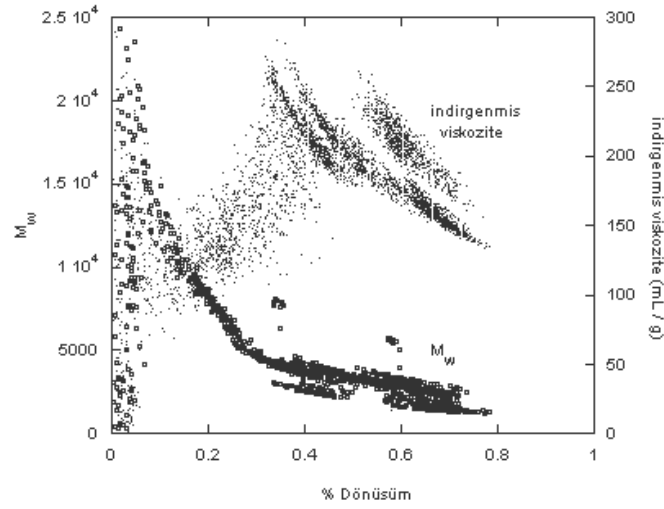
Şekil 3.45: pH=3, 205.03 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği



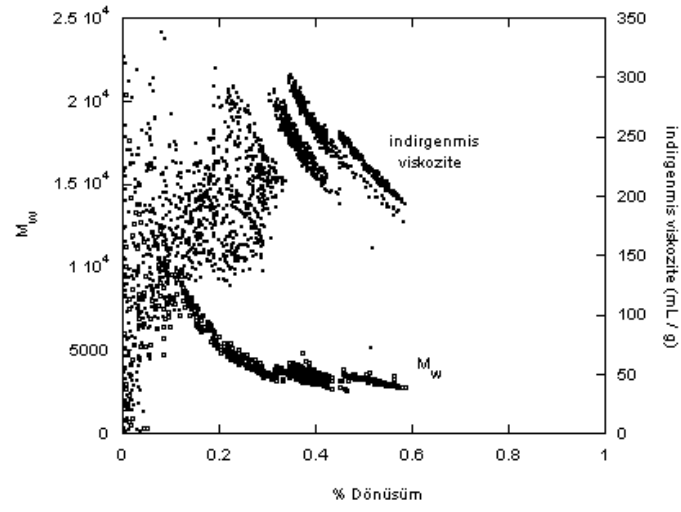
Şekil 3.46: pH=3, 254.3 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği



Şekil 3.47: pH=5, 202.4 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği



Şekil 3.48: pH=5, 254.3 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği



Şekil 3.49: pH=5, 306.3 mg/mL reaksiyonu için molekül ağırlığı ve indirgenmiş viskozite grafiği

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da doğdu. 1999 yılında Özel Ata Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2004 yılında mezun olup İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında yüksek lisans öğrenimine başladı.

