

39366

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

39366

REDOXS YÖNTEMİ İLE DİETİL MALONAT VE L-ASPARTİK ASİDİN
AKRİLAMİD İLE POLİMERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Şaziye TARAKÇI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 HAZİRAN 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 TEMMUZ 1992

Tez Danışmanı : Prof.Dr.A.Sezai SARAÇ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Niyazi BIÇAK
Doç.Dr.Oya GALİOĞLU ATICI

TEMMUZ 1992

TEZ
DOKÜMANI
1992

ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanması sırasında bana bu olanağı sağlayan, çalışmalarımı büyük bir özveri ile yönlendiren yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli Hocam Prof.Dr. A.Sezai SARAÇ'a, Deneysel çalışmalarım sırasında çok değerli uyarı ve yardımlarıyla, çalışmalarımın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm Sayın Hocam Öğretim Görevlisi Dr. Bahattin SOYDAN'a ve değerli bilgileriyle çalışmalarına katkıda bulunan Sayın Hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca, büyük bir titizlikle tezimi daktilo eden Zeynep KILIÇ'a ve tezimin hazırlanması sırasında gösterdikleri büyük hoşgörü nedeniyle aileme de teşekkürü bir borç bilirim.

HAZİRAN- 1992

Şaziye TARAKÇI

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.2. Organik Maddelerin Oksidasyonu.....	3
1.2.1. Anodik Oksidasyon.....	3
1.2.2. Seryum(IV) Sülfat İle Oksidasyon....	4
BÖLÜM 2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Polimer Reaksiyonları.....	11
2.1.1. Kondensasyon Polimerleri.....	11
2.1.2. Katılma Polimerleşmesi.....	12
2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	13
2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	15
Başlatma Yöntemleri(Serbest Radikal	
Başlatıcıları).....	17
BÖLÜM 3. AKRİLAMİD POLİMERLERİ.....	17
3.1. Akrilamid Polimerlerinin Özellikleri..	18
3.2. Poliakrilamidin Bazı Önemli Kullanım	
Alanları.....	18
3.3. Akrilamidin Seryum(IV) İyonu İle	
Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	19
3.4. Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi	
Ve Molekül Ağırlığı.....	27
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
4.1. Kullanılan Araçlar ve Özellikleri.....	29
4.1.1. Damlatma Hunisi ve Balon.....	29

4.1.2. Elektroliz Düzeneği.....	29
4.1.3. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı.....	29
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri.....	31
4.3. Kullanılan Elektrotlar ve Özellikleri...	32
4.4. Deneylerin Yapılışı.....	33
4.4.1. Dietil Malonat İle Yapılan Deneyler.....	33
4.4.1.1. Seryum(IV) Sülfat Konsantrasyonunun Polimerizasyon Verime Etkisi.....	33
4.4.1.2. Sıcaklığın Polimerizasyon Verimine Etkisi.....	43
4.5. L-Aspartik Asit İle Yapılan Deneyler....	46
4.5.2. Sıcaklığın Polimerizasyon Verimine Etkisi.....	54
4.5.3. Elektrod Tipinin Polimerizasyon Verimine Etkisi.....	56
4.6. Viskozite Ölgümleri.....	58
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	68
ÖZGEÇMİş.....	76

ÖZET

Seryum(IV) sülfat, çok hızlı elektron transferi yapabilen oldukça kuvvetli yükseltgen bir maddedir ve bu özelliğinden yararlanılarak serbest radikal polimerizasyonunda bir organik asit eşliğinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bu çalışma; iki temel bölümden oluşmuştur.

I. Kimyasal yöntemle; Akrilamidin Malonik asit dietilesteri ve L-aspartik asit ile kimyasal (elektrolitik olmıyan) yöntem ile yapılan serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak Seryum (IV) kullanılmıştır. Bu koşullar doğrultusunda, çeşitli ortam şartlarında deneyler yapılmıştır. Bu yöntemde kullanılan Seryum(IV) miktarını rejenere edilememiştir.

II. Elektrolitik yöntemle ise, aynı maddelerle yapılan serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılan Seryum(IV) ün Seryum (III)'e indirgendikten sonra aynı ortamda elektroliz ile tekrar Seryum(IV)'e yükseltgenebilmesi ve yeniden kullanılabilmesi için gerekli olan elektroliz koşulları ve kullanılabilen en uygun elektrotların neler olabileceği araştırılmıştır.

Bu amaçla; yapılan deneylerde, ürün verimine (polimer miktarına ve molekül ağırlığına), sıcaklığın, elektroliz süresinin, Seryum (IV), malonik asit dietil esteri, L-aspartik asit konsantrasyonlarının, akım yoğunluğunun, elektrot potansiyelinin ve kullanılan çeşitli elektrotların (çelik, kurşun, Cr-Ni, grafit gibi) etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

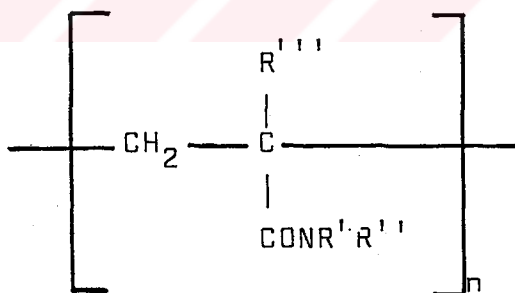
Sonuç olarak; Düşük Seryum(IV) konsantrasyonlarında (1×10^{-3} mol/l elektrolitik yöntemle ve grafit elektrotlar kullanılarak elde edilen ürün miktarı, aynı şartlarla elektrolitik olmıyan yöntemle elde edilen ürün miktarından daha fazla bulunmuştur, ve daha düşük (1×10^{-4} mol/l) Seryum(IV) konsantrasyonunda kimyasal yöntemle polimer elde edilmezken, aynı konsantrasyonda elektrolizle yapılan deneylerde polimer elde edilmiştir. Kullanılan elektrotlardan en yüksek verim grafit elektrotla elde edilmiştir. Ayrıca; kimyasal yöntem ile çalışmalarda, düşük Seryum(IV) konsantrasyonunda verimin düştüğü, sıcaklık ve konsantrasyonun artmasıyla verimin arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin arttırılmasıyla da polimer veriminde artış görülmüştür.

THE POLYMERIZATION OF DIETHLY MALONATE AND L-ASPARTIC ACID WITH ACRYLAMIDE BY REDOX PROCESS

SUMMARY

Free radical chain polymerizations and specifically acrylamide polymerization most important polymerization method as far as their industrial utilization is concerned. The propagating site is a free radical, an unpaired electron at the last carbon atom of the growing chain. A free radical polymerization thus involves many successive steps of growth. A monomer molecule is added to the chain where by the radical site is reformed on the newly fixed Last Unit of the chain.

Substituted acrylamides and metacrylamides having the general formula



yield polymers ranging from hard and brittle to soft and tacky.

Polyacrylamide itself is substantially insoluble in nearly all organic liquids.

Exceptions are some acids (acetic, acrylic, Lactic and Chlorinated acetic acids), some hydroxy compounds (ethylene glycol glycerol), and some nitrogen compounds

(form-amide, molten urea). Ce(IV) salts-reducing agent systems are well known initiators for vinyl polymerization, especially for graft copolymerization of vinyl monomer such as acrylonitrile and acrylamide. The polymerization mechanism involves the generation of free radicals from the complex formed between Ce(IV) salt and reducing agent following the formation of free radical which initiates the polymerization of vinyl monomer.

In this work; polymerization of acrylamide was carried out with Ce(IV) L-Aspartic acid and diethyl malonate redox initiator system with and without electrolysis. The effect of temperature, time, Cerium(IV) and Organic compounds molecular weight were studied and compared with electrolytic conditions.

At low concentrations of Cerium(IV) the electrolytic method has an advantage of supplying Ce(IV) continuously over the nonelectrolytic conditions Cerium(IV) oxidation of organic compound to Ce(III) while reduces Ce(IV) produces transient free-radical species which is capable of initiating vinyl polymerization.

In this study, the Ce(IV)-L-Aspartic acid and the Ce(IV)-diethyl malonate redox systems was used to initiate the polymerization of acrylamide. The effects of temperature, time, Ce(IV) concentrations on the polymerization yield and molecular weight were studied and compared with the results obtained under the same experimental conditions in the presence of electrolysis.

Ceric sulfate $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a),

Aspartic Acid (Merck, p.a).

Diethyl malonate (Fluka, puriss).

Acrylamide and sulfuric acid were all Merck reagent grade chemicals of the highest purity. Acetone was provided from Turkish-Shell company, (in Technical grade)

Polymerization was carried out in a three necked flask. Aqueous solution of acrylamide and amino acid were added into the flask and stirred with magnetic stirrer.

Cerium(IV) salt solution was added dropwise in 6.7 minutes and the polymerization was finished, solution was left at room temperature. This solution was precipitated with a large amount of acetone by adding that solution dropwise into the acetone.

This precipitate was filtered and dried under vacuum at room temperature in 5 hours to 3 days. Polymerization reactions have been carried out at 55°C in a thermostated bath for 1 hour. The total volume of reaction solution was 100 ml and initial acrylamide concentration was 0.3 M. L-Aspartic Acid and diethyl malonate concentration was 2×10^{-2} M.

The effects of amino acid, Cerium(IV) concentration, time, temperature on the polymerization yield and molecular weight of polyacrylamide was studied with and without electrolysis.

The molecular weights of the polymers were determined by using an ostwald viscometer. In water at 25°C, the relationship of equation being used as following.

$$[\eta] = 6.80 \times 10^{-4} M_n^{0.66}$$

The more significant result is that there is no polymerization at concentrations below 4×10^{-3} M ceric sulfate in the absence of electrolysis on the other hand if there exists electrolysis. Polymerization occurs at concentrations below 4×10^{-3} M ceric sulfate, even at 1×10^{-4} M ceric sulfate.

The molecular weights of the polymers which obtained with electrolysis systems, also showed a sharp increase at concentrations below 4×10^{-3} mole /l Ce(IV), these results are presumed to be related

to the termination reaction by the recombination of polymer radicals, rather than termination with cerium(IV) where cerium (III) concentration is relatively low.

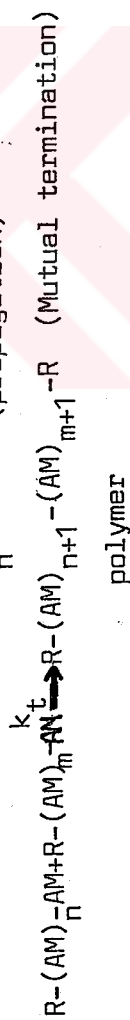
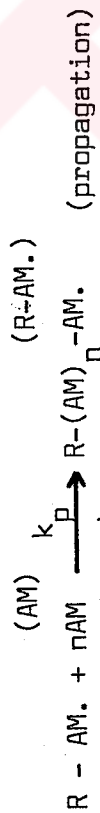
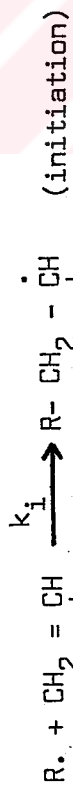
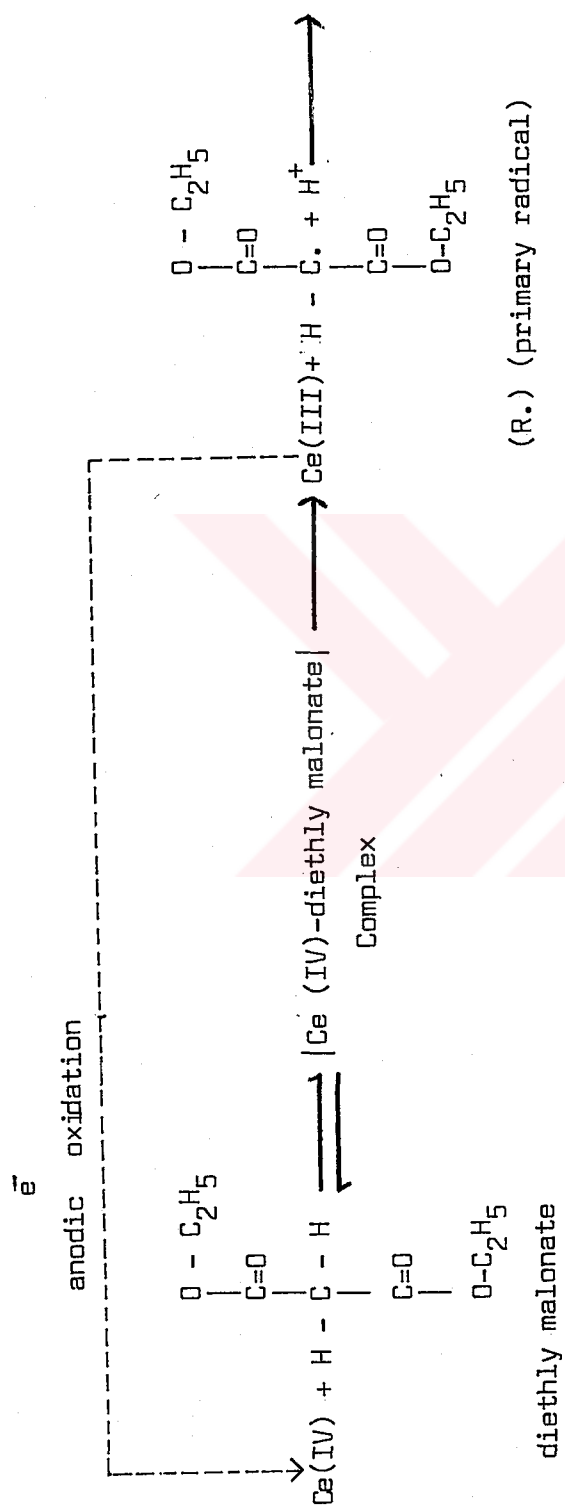
In this study, it seemed that the effect of the type of electrode on the polymer yield was vital.

In all of these experiments three types of electrodes are used. They are steel, Cr-Ni and graphite electrodes. The results of experiments showed that graphite was the best electrode among other metal electrodes that are used, concerning with the yield.

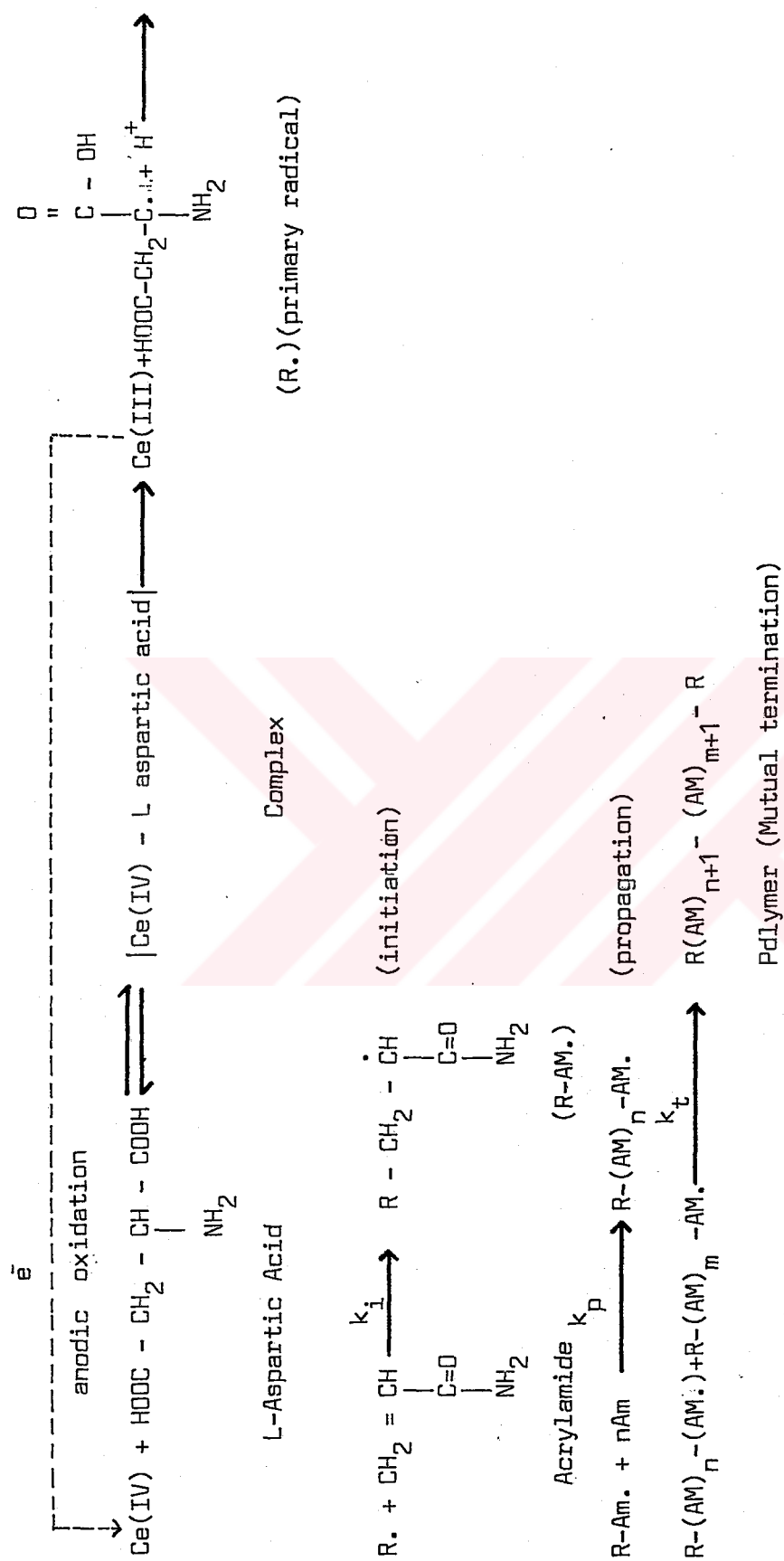
The effect of the polymerization temperature and different concentrations of Ce(IV), L-aspartic Acid and diethyl malonate concentrations under the same experimental conditions with and without electrolysis, at three different temperatures and eight different concentrations were studied.

Conclusion, all of these results show that the electrolytic method has an advantage over the nonelectrolytic method at very low concentrations of cerium(IV) (at 1×10^{-4} mole/l) which can be continuously regenerated during the electrolytic process.

All of these studies and previous studies support the following reaction mechanism, which is given in Scheme I and II.



SCHEME I. The polymerization of diethyl malonate with acrylamide by redox process reaction mechanism



SCHEME II. The polymerization of L-aspartic acid with acrylamide by redox process reaction mechanism

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Serbest Radikal Polimerizasyonu birçok başlatıcı ile gerçekleştirilebilmektedir. İyi bir başlatıcı ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşiktir. Oluşan radikallerin, monomerle tepkimeye girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gerekir [1].

Bunlardan en önemlileri peroksitler, azo bileşikleri, radyoaktif ışınlar, X-ışınları ve redoks çiftleridir. Akrilamid polimerlerinin suda çözünmesi, bu maddelere ayrı bir önem kazandırmıştır. Bugün, akrilamid polimerleri dolgu maddesi olarak birçok sanayi kolunda, tekstil endüstrisinde, film yapımında, atık suların temizlenmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Böylesine geniş kullanım alanı bulunan ve polimerizasyonu kolay olan bu madde ve türevleri üzerinde araştırmalar son yıllarda çok artmıştır. Birçok polimerizasyon yöntemleri akrilamid polimerizasyonunda kullanılmaktadır. Son yıllardaki çalışmalarda, Seryum (IV) ile radikal polimerizasyonu belirli bir artış göstermiştir.

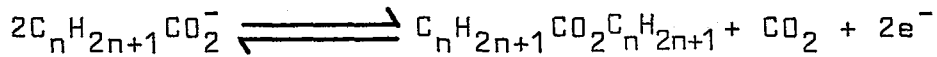
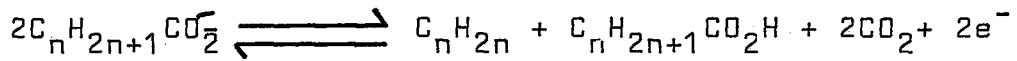
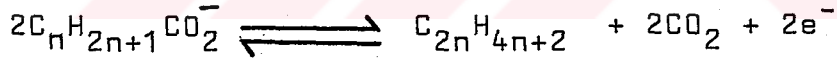
Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve [2] +4 dir. Seryum (IV) -Seryum (III) redoks çiftinin oldukça yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip olması, onun çok hızlı elektron transferi yapabilen oldukça kuvvetli yükseltgen bir madde olduğunu gösterir, ve bu özelliklerinden yararlanılarak serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırlar.

Deneyde kullanılan elektroliz hücresi basit bir sistem olup; uygun iki elektrot (Katot-Anot olarak), uygun bir elektrolit çözeltisi ve bir doğru akım kaynağından oluşmaktadır. Elektrotlar sırasıyla değiştirilmiş (Üç tip elektrot kullanılmıştır). (Çelik, Cr-Ni ve grafit) Çözelti, Seryum (IV) sülfat ve sülfirik asit çözelti ortamı olarak kullanılmıştır.

1.2. Organik Maddelerin Oksidasyonu

1.2.1. Anodik Oksidasyon

Çok az sayıda organik bazlar dışında genellikle organik maddelerin elektrolizi sırasındaki reaksiyonlar anotta gerçekleşir. Alifatik monobazik asitlerin yada tuzlarının elektrolizinde anotta oksijen üretilmesine karşı, derişik çözeltiler ve yüksek akım yoğunluklarında, genel olarak yükünü bırakmış anyonlar arasında birleşme olur ve ardından yeni moleküllerden karbondioksit ayrılır. Bu koşullar altındaki reaksiyonlar şunlardır.



Anyonun yapısına ve büyük oranlarda deneysel koşullara bağlı olmak üzere yukarıdaki reaksiyonlardan biri gibi olur [4].

1.2.2. Seryum(IV) Sülfat İle Oksidasyon

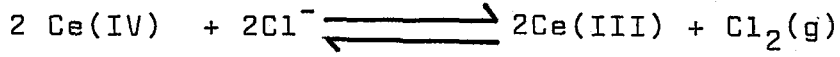
Seryum tuzları kuvvetli oksitleyici maddelerdir Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve +4'tür [2]. Bu yapıların hibridize olmamış en olası elektronik yapılar $5s^2 5p^6 4d^{10} 4f^1$ ve $5s^2 5p^6 4d^{10}$ olarak verilmiştir [5]. Bu yüzden monomerik halde bulunan Seryum (IV) iyonu tek elektron alışverişi ile oksidasyonu gerçekleştirebilen bir yapıya sahiptir. Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli Ligandın durumuna bağlıdır. Birçok anorganik maddenin oksidasyonu yanında, organik maddelerin oksidasyonunda kullanılan Seryum (IV) metal iyonu [6] yükseltgenler içinde en kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahip olanlardan birisidir. Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ortamda bulunan liganda bağlı olarak değişir.

Seryum (IV)-(III) redoks çiftinin böyle oldukça yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip olması, onun çok yükseltgen bir madde olduğunu gösterir. Ve bu özelliklerinden faydanılarak serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak geniş kullanım alanları bulmuştur.

Elektrot potansiyeli, $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$,
reaksiyonu için ortam koşullarına bağlıdır. Bu değerler-
25°C için $2NHCl$ 'de (-1.28V); $1NH_2SO_4$ 'de (-1.44V) ;
 $1NHNO_3$ (1.61) vs. (1-8N H_2SO_4)'de 1.43 ± 0.05 volt'dur).
Yalnızca asitli çözeltilerde kullanılır ve en iyisi 0.5N
veya daha yüksek asit konsantrasyonlarıdır. Çözelti
nötralize olurken, Seryum (IV) hidroksit veya bazik tuz-
ları çöker. Çözelti Sarı renklidir. Sıcak ve çok sey-
retilik olmayan çözeltilerde dönüm noktası bir indikatör
olmadan bile tayin edilebilir [7].

Seryum (IV) ve sülfürik asit ortamında, CeSO_4^{2+} , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ve $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ kompleksleri, perklorik asit ortamında, $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$ ve $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ hidroliz ürünleri ve Ce^{4+} iyonu halinde bulunur [8]. Yüksek Seryum (IV) derişimi durumunda Seryum (IV) iyonunun iki dimer hali [9] $(\text{CeO}\text{Ce})^{6+}$ ve $(\text{HO}\text{CeO}\text{CeOH})^{4+}$ olup, molekül ağırlığı 40.000'e ulaşan polimer hali saptanmıştır.

Derişik hidroklorik asit gözelttilerinde ise Seryum (IV) sülfat kolaylıkla bozularak klor gazı verir:



TABLO 1.1. Seryum (IV)'ün Seryum (III)'e İndirgenme Potansiyellerinin Bazı Önemli Asit Konsantrasyonlarına Göre Değişimi

Asit Derişimleri (Normalite)	İndirgenme H_2SO_4	Potansiyelleri HNO_3	(Volt) ^a HClO_4
1	1.44	1.61	1.70
2	1.44	1.62	1.71
4	1.43	1.61	1.75
6	-	-	1.82
8	1.42	1.56	1.87

a- Standart Hidrojen Elektroda Karşı

Asit derişikliğinin 1N'den 8N'e yükseltilmesi halinde oksidasyon potansiyeli nitrik asitte -1.56V, sülfürik asitte -1.42V'a düşer, perklorik asitte ise -1.87 V'a yükselir. Perklorik asit derişiminin potansiyeli arttırıcı etkisi, Seryum(IV)'ün hidroliz ürünlerinin oluşumuyla, sülfürik ve nitrit asit derişiminin potansiyeli azaltıcı etkisi ise Seryum(IV) iyonlarının sülfat ve nitrat iyonları ile kompleks oluşturmasıyla açıklanabilir [5].

Bu kompleksler $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ veya $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$;
 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ve $[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]^{2-}$ şeklindedir [7].

Çok yüksek sülfürik asit derişimlerinde $\text{H}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ komplekslerinin oluştğı varsayılmıştır. Nitrik asit ortamında Seryum (IV) ve nitrat dengesi dimerizasyon, hidroliz ve Seryum (III) ile assosiasyondan dolayı karmaşık bir haldedir.

Bilinen Seryum (IV) tuzları [10,11] üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar $\text{Ce}(\text{IV})$ iyonunun koordinasyon sayısının sekiz olduğunu göstermiştir [12]. Sülfat ve nitrat tuzlarından elde edilen veriler, bu iyonların oksijen atomlarının 1'den fazla koordinasyon konumuna yerleştiğini göstermiştir [13].

Çözelti ortamında ise çözücü yada ortamdaki iyonlar koordinasyon konumlarına yerleşerek, koordinasyonun sayısını sekize tamamlamaktadır [5].

BÖLÜM 2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

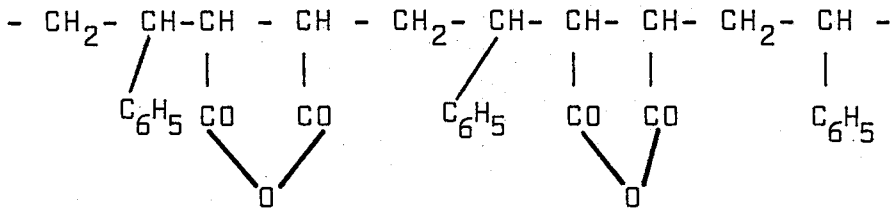
Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kovalent bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomerlerden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Bir bileşiğin monomer olabilmesi için iki veya daha fazla işlevsel grup içermesi gerekir [14].

Polimer zinciri, bir tek monomerden oluşmuşsa "homopolimer" iki tane monomer içeriyorsa, "kopolimer" üç tane monomer içeriyorsa "terpolimer" adını alır. Kopolimerlerde kendi aralarında;

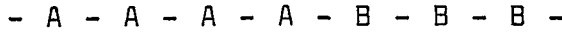
1)- Ardarda (Alternatif) kopolimer;



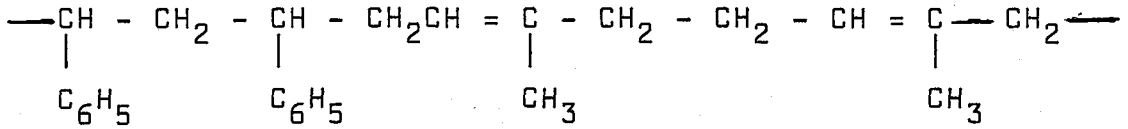
Örnek, Stiren ve maleik anhidridi böyle bir kopolimer verir.



2)- Blok kopolimer;



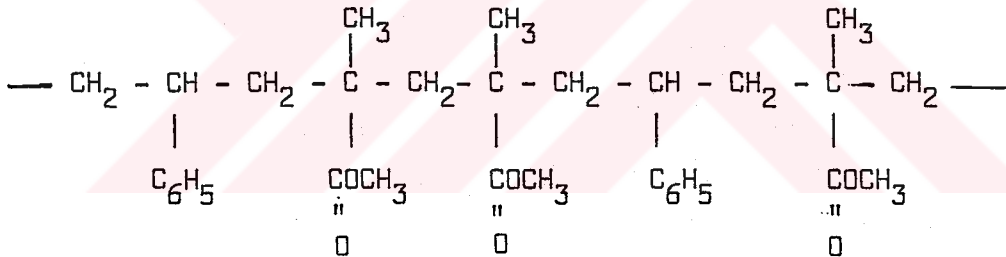
Örnek, Stiren ve izopren bir blok kopolimer oluşabilir.



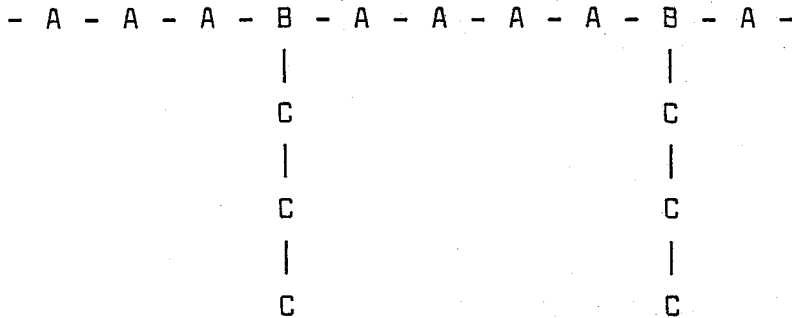
3)- Rastgele kopolimer;



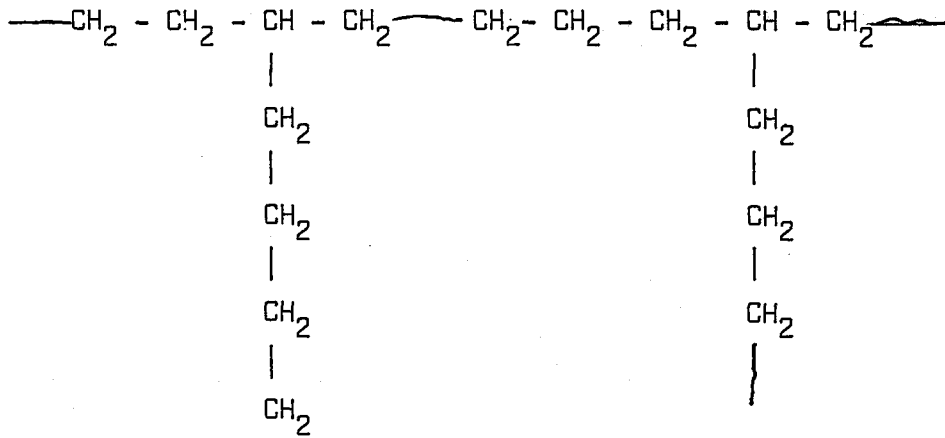
Örnek; Stiren ve metil metakrilat'ın serbest radikal polimerizasyonu ile bir rastgele kopolimer elde edilir.



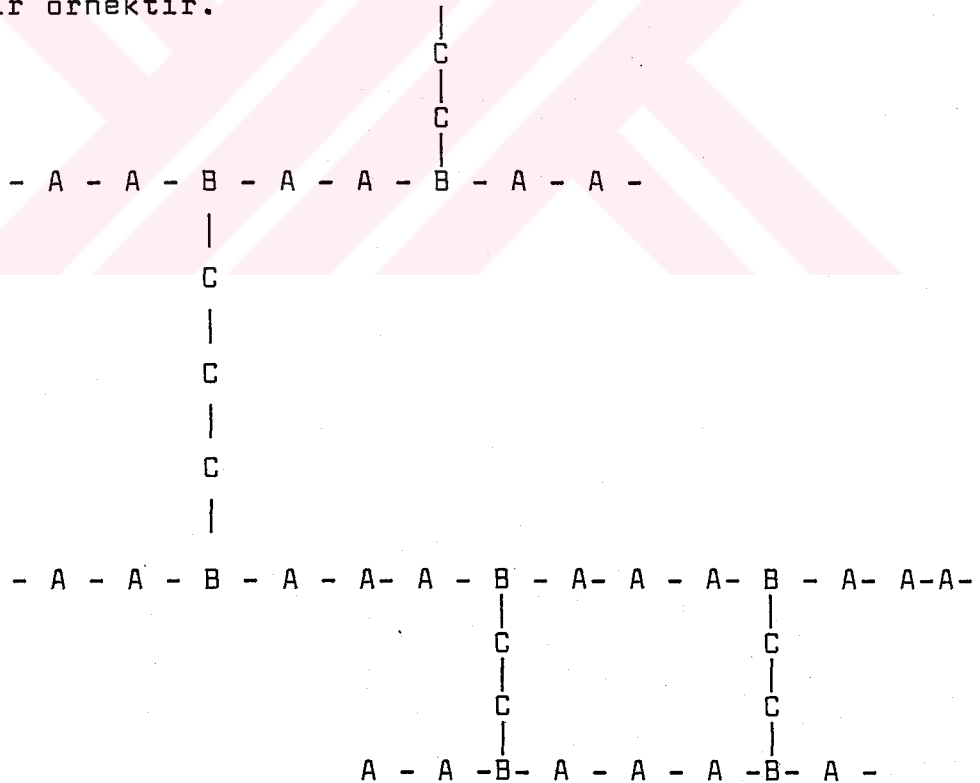
4)- Dallı kopolimer;



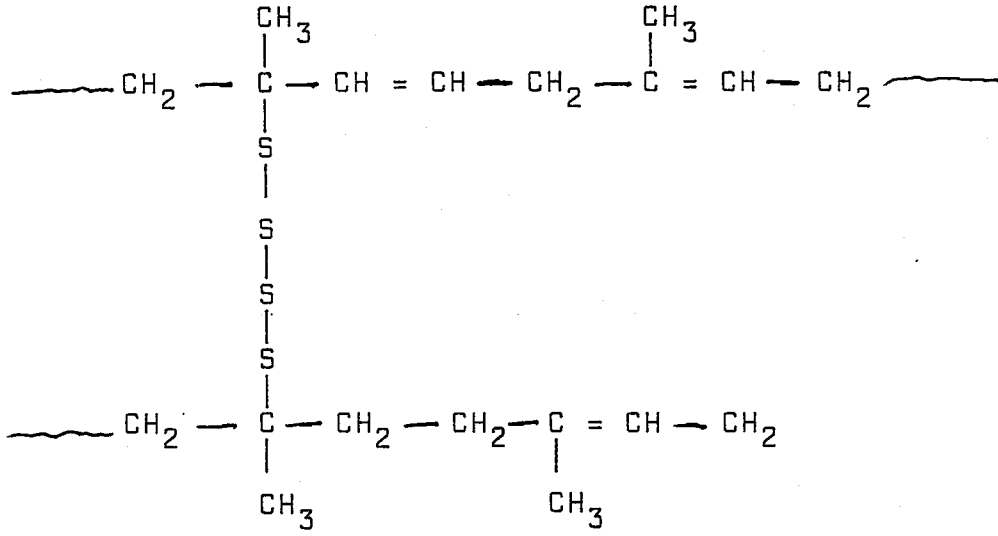
Örnek; dallanmış polietilen yüksek sıcaklık ve basınçta etilenin polimerizasyonu ile elde edilir.



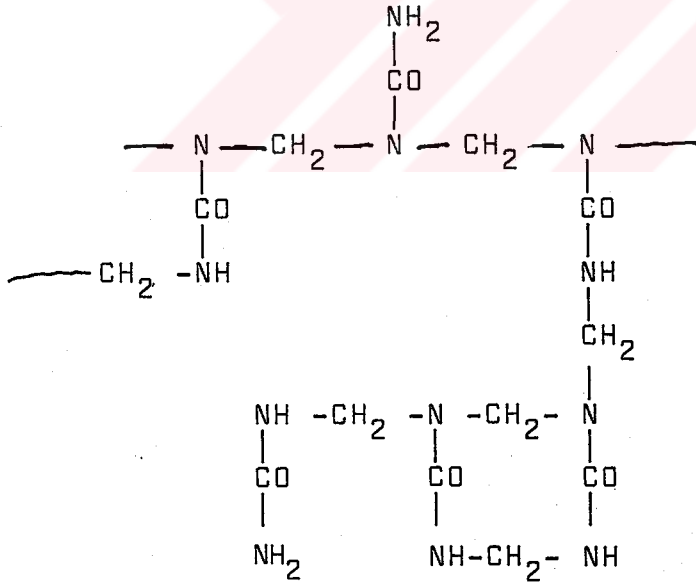
5)- Çapraz-bağlı polimerler doğrusal olmayan türler için bir örnektir.



Örnek olarak; kısmen Vulkanize edilmiş kauçuk verilebilir, Burada çok sayıda poli-izopren molekülleri kükürt atomlarının küçük zincirleri ile birbirlerine bağlanırlar.



Çarpaz bağların sayısı artarsa üç boyutlu bir polimerik yapı elde edilir. Üre-formaldehit polimerleri bu tür ağ(şebeke) yapısı için bir örnektir.



Genellikle, sanayideki uygulamada çarpaz-bağlama reaksiyonları eşyanın yapımı sırasında "termosetting" reçineleri ile yapılır. Çarpaz-bağlı şebeke maddenin her tarafını kapsayacak biçimde yayılır ve ısı ile polimerin akmasını ya da erimesini önler. Öte yandan,

doğrusal polimerlerin çoğu, sıcakta, basınç altında yumuşar ve yeni bir biçime sokulabilir. Bu tür polimerlere "termoplastik" denir [16].

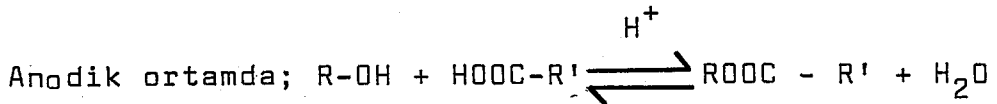
Polimer zincirinin uzunluğunda polimerleşme şartlarına bağlı olarak değişir. Polimerin yapısı, monomerin kimyasal yapısının aynısıdır [1].

2.1. Polimer Reaksiyonları

Sentetik polimerler Carothers'in yaptığı sınıflandırmaya göre kondensasyon (Kademeli Tepkime) ve katılma polimerleri diye ikiye ayrılır.

2.1.1. Kondensasyon Polimerleri

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. İki veya daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çok kez su molekülü gibi küçük bir molekül ortamdan ayrılır.

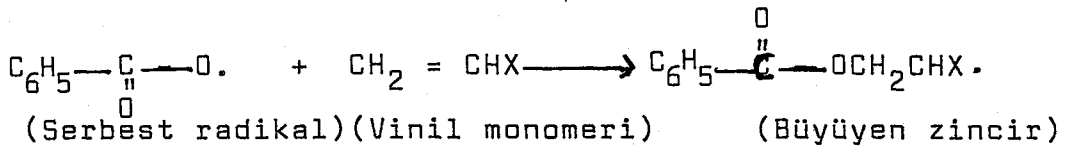
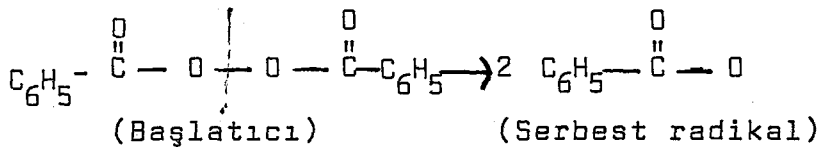
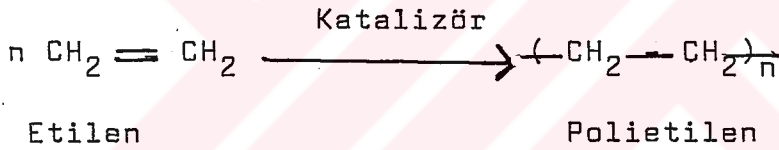


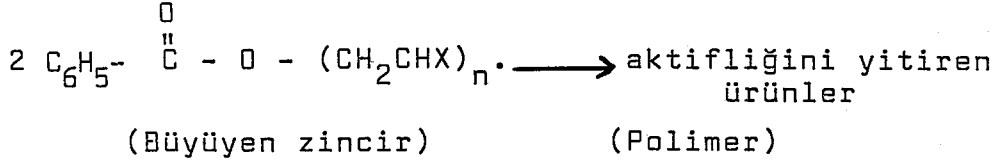
Eğer; alkol ve asit ikiye işlevsel grup içeriyorsa esterleşme olur, daha sonra esterleşme her iki uçta devam ederek kademe kademe zincir büyür.

Polimerleşmenin devam edebilmesi için ayrılan bu su moleküllerinin ortamdan uzaklaştırılması gerekir (Aynı esterleşme tepkimelerinde olduğu gibi) [1].

2.1.2. Katılma Polimerleşmesi

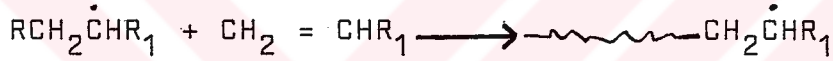
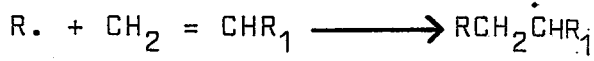
Zincir reaksiyonları ile, monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak katalizör yada başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal bir vinil monomerinin çift bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa sürede içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbirini ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur.





2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

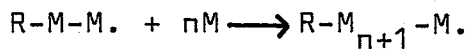
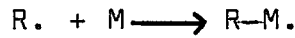
Radikal başlatıcı, bir monomerle tepkimeye girerek bir aktif zincir oluşturur ve bu zincir aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin doğmasını sağlar [1].



Bu polimerizasyonda fiziksel ve kimyasal etkiler bir serbest radikalle sonuçlanır.



Bu, birincil radikal, uyarılmamış monomer molekülünün bağ çiftine etki ederek onu başlangıç monomerleriyle karşılıklı etki yapmaya yetenekli yeni bir radikal haline getirir. (Zincir propagasyonu)

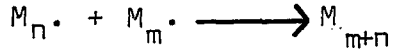


Açığa çıkan makroradikal aşağıdaki yollarla kendisini aktif olmayan bir yapıya çevirir (sonlanma)

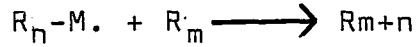
a)- Birincil radikallerin yeniden birleşmesiyle;



b)- Makro radikallerin birleşmesiyle;



c)- Makro radikallerin birincil radikalle birleşmesiyle



d)- Zincir transfer tepkimeleri ile

e)- Safsızlıklarla durma

Monomer serbest radikal başlatıcılarla aktiflenir. Oluşan bu aktif merkezler büyüyen polimer zincirlerine dönüşürler. Aktif merkezin öldürülmesi ile polimerleşme durur.

Polimerleşme üç ayrı aşamada olur.

- * Başlama
- * İlerleme
- * Sonlanma

Serbest radikal polimerleşmesinde tepkime başlar başlamaz yüksek molekül ağırlıklı zincirler oluşur. Ortalama zincir uzunluğu polimerleşme sırasında pek değişmez. Monomer konsantrasyonu düzgün bir şekilde düşer. Yalnız aktif merkezler monomer ile tepkimeye girer ve monomer üniteleri birbiri ardından zincire eklenir.

Uzun polimerleşme zamanları verimi arttırsa bile zincir uzunluğu etkilenmez. Artan sıcaklık ile tepkime hızı artar fakat zincir uzunluğu, molekül ağırlığı azalır.

Radikaller çok aktif bileşiklerdir. Radikal sayısı fazla olduğu zaman, yani radikallerin karşılıklı tepkimeye girme olasılığı yüksek olduğu zaman kısa zincirler oluşur. Uzun zincirler elde etmek için radikal konsantrasyonu düşük tutulmalıdır.

2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonlarını Başlatma Yöntemleri (Serbest Radikal Başlatıcıları)

Bir monomeri, birincil radikal haline dönüştürmek için belli bir enerji gerekmektedir. Bu işlem ışık ve ısı etkisiyle veya iyonlaştırıcı bir radyasyonla (alfa, beta veya gama ışınları gibi) yürütülebildiği gibi sisteme, yabancı serbest radikaller veya maddeler(başlatıcılar) ilavesiyle de serbest radikal oluşumu sağlanabilir.

İyi bir başlatıcı demek, ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomere daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir.

Başlatıcılar genel olarak serbest radikal, katyonik, Anyonik olarak üç sınıfta toplanabilirler. Bir monomer için hangi başlatıcının kullanılacağı, o monomerin içerdiği R_1 ve R_2 gruplarına bağlıdır [1].

Radikal üreten tepkimeleri ;

- 1)- Isı ile parçalanarak radikal verenler,
- 2)- Fotoliz

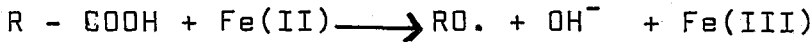
- 3)- Redoks tepkimeleri
- 4)- Persulfatlar
- 5)- Işınlama yoluyla üretilirler.

Serbest radikallerin oluşum hızına bağlı olarak polimerizasyona termal radyasyon veya kimyasal başlatıcılı adları verilir. Bu literatürde kimyasal başlatıcılı akrilamidin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılan Seryum(IV) -organik madde redoks çiftinden oluşan sistemde;

- 1- Kimyasal olarak,
- 2)- Elektrolitik olarak; Seryum(IV)'ün Seryum (III)'e indirgendikten sonra elektrolizle yeniden Seryum (IV)' e yükseltgenerek kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Kimyasal başlatıcılı polimerizasyon: Isıtıldığında serbest radikal haline gelebilen maddelerle monomer molekülünün aktive edildiği ve en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Anorganik ve organik peroksitler ,hidroksi peroksitler ve diazo bileşikleri bu maddeler içinde en çok kullanım alanı bulanlardır.

Son yıllarda, özellikle Oksidasyon-Redüksiyon başlatıcılı (redoks) polimerizasyonu oldukça önem kazanmıştır. Burada bir redoks reaksiyonu sonucunda oluşan serbest radikaller polimerizasyonu başlatır.



Redoks reaksiyonlarında, peroksitlerin termal bozunumuyla oluşturulan serbest radikaller için harcanan enerjiden çok daha az bir aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Bu nedenle polimerizasyon düşük sıcaklıklarda daha rahat ve verimli gerçekleştirilebilir [15].

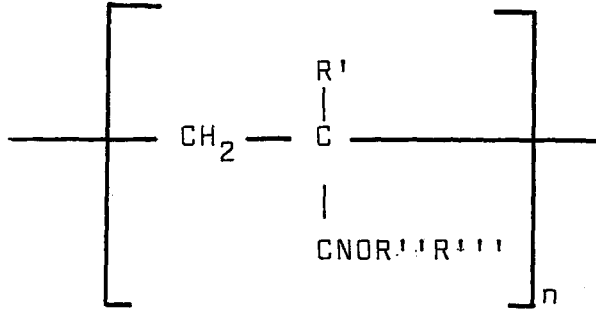
BÖLÜM 3. AKRILAMİD POLİMERLERİ

3.1. Akrilamid Polimerlerinin Özellikleri

Sıradan akrilamid polimerleri baştan-kuyruğa şeklinde doğrusal bir moleküldür. Akrilamid $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$, metakrilamid $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ ve birçok N-Substitue türevinin, $\text{CH}_2=\text{CHCONR}'\text{R}''$ bulunduğu büyük monomerler sınıfının ana bileşiğidir. Polimerizasyon derecesi tam olarak bilinmemesine rağmen özellikle N-Substitue polimerlerde oldukça yüksek olduğu tesbit edilmiştir. En önemli özellikleri şüphesiz suda çözünebilen polimerler olmasıdır. Poliakrilamid, hemen her durumda suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı bir maddedir. Diğer monomerleri ile kolayca kopolimerleri yapabilir. Monomerlerden elde edilen polimerler içinde temiz jeller, yumuşak zamklar ve sert plastikler bulunur. Ancak suda çözünebilen polimerler oldukları için mekanik ve elektriksel özellikleri konusunda çok az şey bilinmektedir. Oldukça sert ve camsı olup 200°C 'nin üzerinde yumuşayarak bozunurlar [16].

Fiziksel, veya bazı kimyasal yöntemlerle filimlerde hazırlanabilir. Akrilamid endüstriyel olarak önemli ve özellikleri en iyi bilinen maddedir.

Akrilamid ve metil akrilamid türevleri aynı tip genel formüle sahiptir.



Elde edilen polimerlerin özellikleri polimerizasyon koşullarına bağlı olarak sert veya kırılğan, yumuşak veya yapışkan olarak değiştirilebilir. Keskin karşılaştırmalar oldukça zordur, Çünkü yazarlar, yumuşama sıcaklığı ve çözünürlük için değişik kriterler kullanmaktadır.

Molekül ağırlığı genellikle tam olarak belirlenememiştir. Fakat düşük mol. ağırlıklı polimerler düşük erime ve çabuk çözünme gibi özelliklere sahiptirler.

Yumuşama sıcaklığı : 210°C

Çözünürlük : Suda çözünebilen bu maddeler aseton, hekzan, benzen veya toluende çözünmez.

3.2. Poliakrilamidin Bazı Önemli Kullanım Alanları

- 1)- Diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak
- 2)- Reçinelerin kaplanmasında
- 3)- Deri sanayiinde
- 4)- Saç spreylerinde
- 5)- Emülsiyonların stabilizasyonu için
- 6)- Atık suların temizlenmesinde
- 7)- İyon değiştirme reçineleri olarak
- 8)- Katkı maddesi olarak
- 9)- Matkap sıvılarında dolgu maddesi olarak
- 10)- Kağıt yapımında katkı maddesi olarak
- 11)- Fotoğraf filmleri yapımında
- 12)- Poliester film yapımında

- 13)- Matbaacılıkta baskı pastası yapımında
 - 14)- Traş kremlerinde
 - 15)- Toprakların stabilizasyonunda
 - 16)- Süspansiyon yapımlarında
 - 17)- Tekstil endüstrisinde
 - 18)- Kalınlaştırıcı madde olarak
 - 19)- Suların temizlenmesinde
- kullanılırlar.

3.3. Akrilamidin Seryum(IV) İyonu İle Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikaller varlığında, akrilamid oldukça hızlı ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler verebilir. Genel olarak kullanılan başlatıcılar, peroksitler, azo bileşikler, redoks çiftleri, fotokimyasal sistemler ve X-ışınlarıdır.

Polimerizasyon genellikle, sulu çözeltilerde tercih edilir. Örneğin, bir % 10'luk monomer konsantrasyonu ile % 1'lik peroksit başlatıcısı varlığında çözelti yaklaşık 90°C'de 2 saatte tamamlanır. İzopropil alkol gibi bir zincir transfer maddesi yardımıyla mol ağırlığı düşürülebilir. % 10'un üzerindeki monomer konsantrasyonlarında bir takım yan reaksiyonları meydana gelebileceği için monomer konsantrasyonu bu değer üzerine çıkmamalıdır. Ürün, aseton yada metanol ile çöktürülebilir ve süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. Sıcaklık 100°C'nin üzerine çıkarsa çözünmeyen ürünler de elde edilebilir. Genelde az miktarlarda elde edilen ürün, düşük sıcaklıklarda kurutulmalıdır.

Akrilamidin çözünemediği organik çözücüler varlığında da polimerizasyon yapılabilir. Bu durumda polimer derhal çöker ve kurutma problemleri ortadan kalkar,

ancak elde edilen polimerin mol kütlesi genelde oldukça düşüktür [16].

Sulu çözeltilerdeki polimerizasyon için redoks katalizörlerde kullanılabilir. akrilamidin polimerizasyonu oldukça kolaydır ve hemen hemen bütün serbest radikal polimerizasyon teknikleri ile polimerize edilebilir. Başlıca örnekler peroksidisülfat bisülfidit çiftinin ve demir amonyumsülfatın peroksit ile verdiği polimerizasyonlardır. İyonlaştırılan kristal monomer için olduğu kadar, sulu sistemler içinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bazı boyaları içeren akrilamid çözeltileri ultraviyole ışığa tutulduğu zaman hızla polimerize olur. Gazdan tamamen arındırılmış çözeltiler ultrasonik ışınların etkisi altında yüksek molekül ağırlıklı ürünler verirler.

Serbest radikal polimerizasyonunun mekanizması 25°C'de çalışılmış ve hız sabitlerinin aşağıdaki gibi olduğu saptanmıştır [17].

$$K_p = 1.80 \times 10^4 \text{ lt mol}^{-1} \text{Sn}^{-1} \quad \text{zincir büyümesi için}$$

$$K_t = 1.45 \times 10^7 \text{ lt mol}^{-1} \text{Sn}^{-1} \quad \text{zincir sonlanması için}$$

$$K_{tm} = 2.2 \times 10^{-1} \text{ lt.mol}^{-1} \text{Sn}^{-1} \quad \text{Monomer transfer için}$$

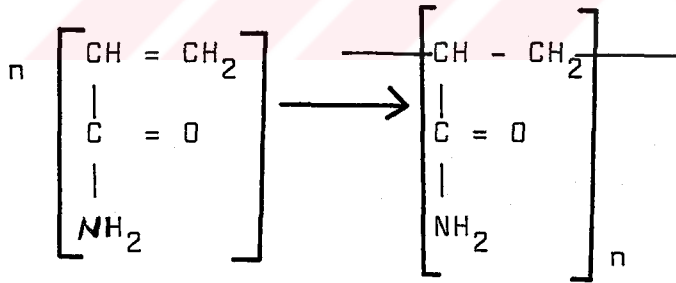
K_p/K_t oldukça yüksektir, bu da K_t 'nin oldukça küçük olduğu anlamına gelir ki, buradan monomer olarak akrilamidin diğer monomerlerden daha az başlatıcı konsantrasyonlarında bile kolaylıkla polimerize olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu oran polimerizasyonun oldukça hızlı ve moleküler ağırlığının yüksek olduğunu gösterir.

Reaksiyon esnasında açığa çıkan ısı yaklaşık 19.5 k.kal/mol'dür [16]. Bu değer, metil metakrilamidin polimerizasyonundan yaklaşık 6 k.kal daha fazladır.

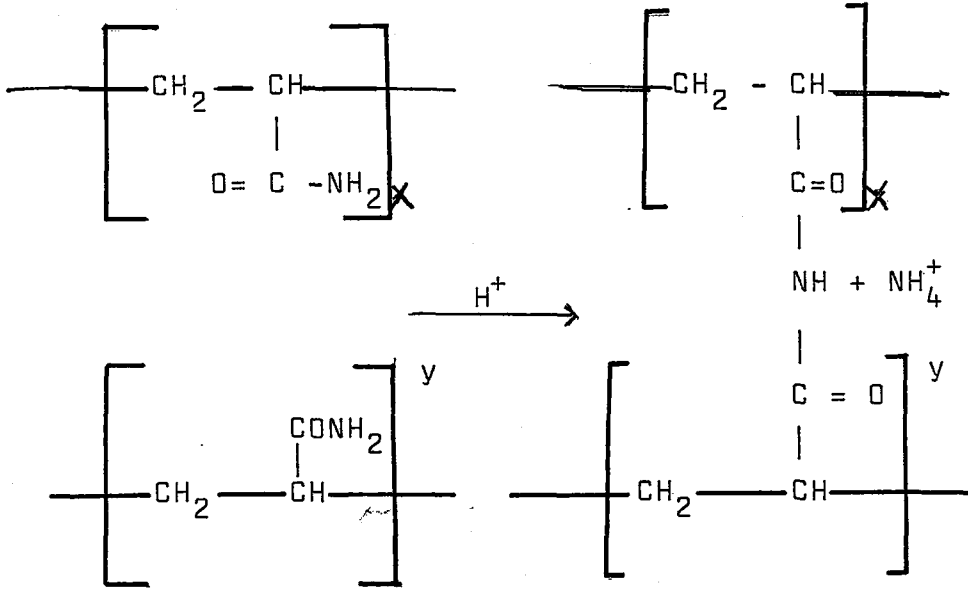
Molekül ağırlığı, alkoller, merkaptanlar, veya diğer transfer maddeleri ile ayarlanabilir. Bazı anorganik tuzlar da bu konuda oldukça etkilidir. Molekül ağırlığını direkt olarak ölçmek kolay değildir, ancak en azından 10 milyona kadar çıkılabilir.

Pekçok redoks sistemde mevcut olan bisülfid iyonu 0.17'lik bir zincir transfer sabitine sahiptir. Ferrik ve Vanadin iyonları zincirleri etkili bir sonlandıran ve kendileri $1e^-$ transfer ederek indirgenen kationlardır.

Polimerizasyon için aşağıdaki en basit reaksiyon denklemini yazmak mümkündür [16].



Ürün suda çözünen bir polimerdir, ancak derişik çözeltiler, yüksek sıcaklık veya çok uzun reaksiyon zamanına bağılı olarak suda çözünmeyen ürünlerde oluşturabilir [1].



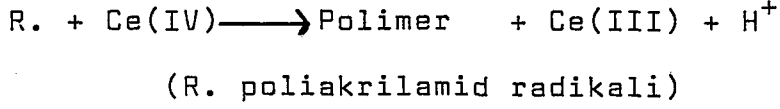
Akrilamidin selüloz lifleri üzerine graft-kopolimerizasyonunun bulunması üzerine, akrilamidin Ce(IV) iyon ile başlatılan serbest radikal homopolimerizasyonu önem kazanmıştır. Buda, graft kopolimerizasyonun bir yan reaksiyonu olarak tanımlanabilir. Poliakrilamid baş-kuyruk yapısında düz bir polimerdir. Taktisile derecesi bilinmemekle beraber N-Substitue türevlerinin yüksek oranda kristallenebildiği varsayılır. Poliakrilamidin molekül ağırlığı ile intrinsik viskozitesi $[\eta]$ d1/g arasındaki bağıntılar şöyledir.

$$n = 3.73 \times 10^{-4} (\overline{M}_w)^{0.66} \quad \text{ağırlık ortalaması (30°C, 1N NaNO}_3\text{) te,}$$

$$n = 6.8 \times 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0.66} \quad \text{sayı ortalaması (25°C suda)}$$

$$n = 6.31 \times 10^{-5} (\overline{M}_z)^{0.66} \quad \text{sedimentasyondan yaklaşık bir ağırlık ortalaması (25°C suda)}$$

Metil akrilatın, Seryum(IV) iyonu ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu için aşağıdaki terminasyon reaksiyonu önerilmiştir [3].



Fakat elde edilen polimerin sonlanmış grubu tam olarak tayin edilememiştir.

Cavell, akrilamidin serbest radikal polimerizasyonunu kinetik olarak demir iyonu ve vanadyum perklorat varlığında çalışmış ve terminasyonu bu verilere bağlı olarak açıklamaya çalışmıştır [3].

Hiroshi Narita, yaptığı çalışmalar sonucunda polimere dönüşümün zamana ve başlatıcının (Ce(IV)-organik asit) başlangıç konsantrasyonuna bağlılığını incelemiştir. % 100 dönüşüm için kesin bir zaman bulamamış olmasına rağmen başlatıcının düşük konsantrasyonlarda örnek olarak 0.272×10^{-5} - 1.38×10^{-3} M konsantrasyonlarında dönüşümün zamanla orantılı olduğunu tespit etmiştir. Daha yüksek başlatıcı konsantrasyonlarında, örnek olarak 12.5×10^{-3} M da dönüşümün çok daha yavaş olduğunu bulmuştur. Maksimum dönüşümün 1.50×10^{-3} M da olduğuda tesbit edilmiştir.

H.Narita, daha yüksek başlatıcı konsantrasyonlarında terminasyonun çok daha hızlı olduğunu önermiştir. Başlatıcının yüksek konsantrasyonu polimerizasyon derecesinin bir hayli düşmesine neden olmaktadır. Özellikle 10^{-2} M'lik başlatıcı konsantrasyonu Pn'i 100'ün altına düşürmektedir. Diğer taraftan, polimerin seryum içeriği (% olarak) düşük moleküllü polimerlerde daha yüksektir.

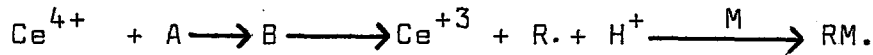
Her seryum atomu için polimerin seryum içeriği aşağıdaki gibi hesaplanmıştır [3].

$$N = \frac{100-(C)}{(C)} \times \frac{140.1}{71.1}$$

Düşük polimerlerde N/Pn değerleri 1'den daha büyüktür ve bunun nedeni çok az miktardaki safsızlıklar olabilir.

Mino ve arkadaşları akrilamidin polimerizasyonu için pinakol ve Seryum (IV) iyonu varlığında kinetik çalışmalar yaparak terminasyon için bir mekanizma önermişlerdir. Bunun için, harcanan Seryum (IV) ve tekrar oluşan aseton baz olarak alınmıştır. Benzeri bir mekanizma Narita ve arkadaşlarının akrilamidin polimerizasyonu için pinakol ve Seryum(IV) iyonu varlığında kinetik çalışmalar yaparak terminasyon için bir mekanizma önermişlerdir. Bunun için, harcanan Seryum(IV) ve oluşan aseton baz olarak alınmıştır. Benzeri bir mekanizma Narita ve arkadaşlarının akrilamidin selüloz üzerine graft-kopolimerinin Seryum(IV) iyonu ve organik bir asit bağlatıcısı ile yaptıkları kinetik çalışmalarda önerilmiştir [3].

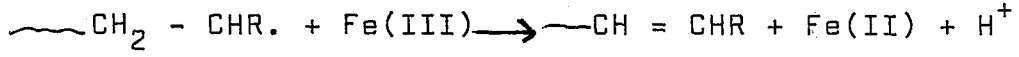
Mino ve arkadaşları Seryum(IV) tuzlarının, alkol, tioller, glikol, aldehitler ve aminler gibi indirgen maddeler varlığında akrilamidin polimerizasyonunda aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir [16].



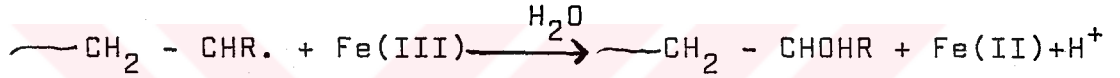
Burada A alkol molekülü, B alkol iyon kompleksi, R oluşan serbest radikal ve M monomerdir. Narita ve arkadaşları ferrik iyonun bulunduğu, seryum iyonu başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunu incelemişler, oluşan polimerin seryum ve demir içerdiğini söylemişlerdir. Polimerin toplam metal içeriği her makromoleküle

bir atom şeklindedir. Polimerdeki demir miktarının, reaksiyon karışımındaki ferrik nitrat konsantrasyonu ile polimerdeki seryum miktarının düşmesine karşı arttığını belirtmişlerdir [18].

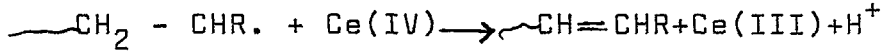
Collinsion, Fe(III) iyonunun etkili bir sonlanma maddesi olduğunu sulu ortamda akrilamidin polimerizasyonu için yaptığı X ve gama ışınları ile açıklamaya çalışmış ve bir sonlanma mekanizması önermiştir [19].



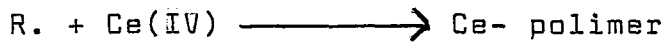
ve



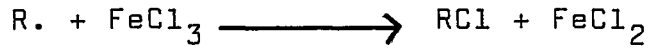
Bu çalışmalar sonucunda çekilen IR spektrumlar göstermiştir ki, 1,2- disubstitue etilen grupları oluşmamaktadır. O halde aşağıdaki gibi bir mekanizmada önerilemez.



Bütün bu çalışmalar sonucunda polimerin Seryum(III) nitrat ile sonlandığı kabul edilmiş olmasına rağmen henüz netip bir bağlanmanın olduğu kesin olarak bilinmemektedir. Fakat aşağıdaki gibi muhtemel bir mekanizma önerilmiştir [3].



Bu görüş, vinil polimerizasyonunda FeCl₃ ile sonlanmanın bir benzeridir ve böyle bir sonlanmada polimer zincirinin sonunda klor bağlı olduğu bilinmektedir. [3]

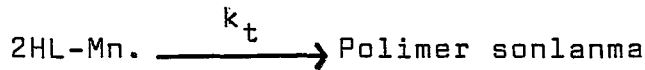
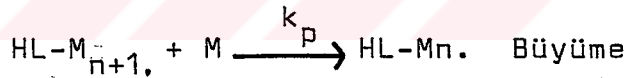
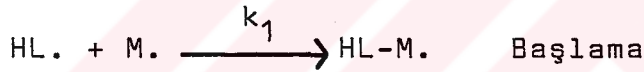
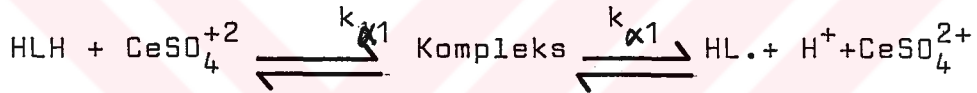


Başka bir muhtemel mekanizmada, Ce(IV) ile polimer arasında bir kompleks oluşumudur.

Akrilamid konsantrasyonunun Seryum (IV)-Malonik asit redoks çifti ile polimerizasyonunda reaksiyon hızına etkisi çalışılmış ve hız sabitlerinin değerleri verilmiştir [20]. Bu referansta, akrilamidin polimerizasyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.

HLH : Malonik asit

M : Monomer



3.4. Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi ve Molekül Ağırlığı

Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdiği direçtir. İçinde polimer çözülmüş bir çözeltinin viskozimetresi artar. Bu artışı ölçerek, polimer moleküllerinin ağırlığı hesaplanabilir.

Seyreltik çözeltilerde, çözeltinin yoğunluğunun çözücünün yoğunluğuna eşit olduğu varsayılarak,

$$r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

bağıntısı yardımı ile bir çözeltinin bağıl (relatif) viskozitesi bulunabilir. Burada, η_r , bağıl viskoziteyi, η , çözeltinin viskozitesini, η_0 , saf çözücünün viskozitesini, t , belirli bir hacimdeki çözeltinin bir kapiler viskozimetreden akış süresini, t_0 , saf çözücünün aynı viskozimetreden akış süresini göstermektedir.

Yukarıdaki eşitlikten görüldüğü gibi, sabit sıcaklıktaki bir çözeltinin bir viskozimetreden akış süresi saptanır ve saf çözücünün aynı viskozimetreden aynı sıcaklıktaki akış süresine bölünürse, çözeltinin bağıl viskozitesi bulunabilir.

η_{sp} özgül (spesifik) viskozite ise;

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

olarak tanımlanır.

Özgöl viskozitenin konsatrasyona oranına η_{sp}/c indirgenmiş viskosite denir. İndirgenmiş viskozite ile intrinsik viskozite arasındaki bağıntılarından en tanınmışı Huggins eşitliğidir.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c.$$

Buradaki k' , Huggins sabiti, C , konsantrasyonu (g/dl çözelti) gösterir. Çok seyreltik çözeltiler bile olsa, polimer zincirleri arasında bir etkileşme vardır. Bu nedenle, viskozite, çözeltinin konsantrasyonu ile etkilenir. İntersik viskozite, çözücüye bağlı olmakla birlikte, konsantrasyonun sıfıra yakın olduğu değerlerde konsantrasyondan bağımsızdır ve aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

Deney sonuçlarından elde edilen $[\eta]$ değeri, molekül ağırlığını veren Mark-Hauwink denkleminde yerine konursa, viskozite molekül ağırlığı bulunur.

$$[\eta] = K \cdot M_n^\alpha \quad (\text{Mark-Hauwink})$$

$[\eta]$: intrinsik viskozite

M_n : Viskozite yardımıyla bulunan molekül ağırlığı

K, α : Polimer-çözücü sistemi için sabitler

Bu sabitler deneysel olarak, molekül ağırlığı bilinen numuneler yardımıyla bulunabilir. Poliakrilamid için 25°C de bu sabitler:

$$K = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 0.66 \text{ olarak verilmiştir [21].}$$

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Araçlar ve Özellikleri

4.1.1. Damlatma Hunisi ve Balon

Deneyler 3 boyunlu, 250ml hacminde bir balon içinde yapıldı. Seryum(IV) sülfat çözeltisinin ortama ilavesinde damlatma hunisi kullanıldı.

Çözeltiler hazırlanırken kimyasal maddeler yeniden saflaştırılma işlemine tabi tutulmadan tartıldı, ve saf su içinde çözüldükten sonra hazırlanarak kullanıldı. Seryum (IV) sülfat çözeltisi ise günlük olarak hazırlandı.

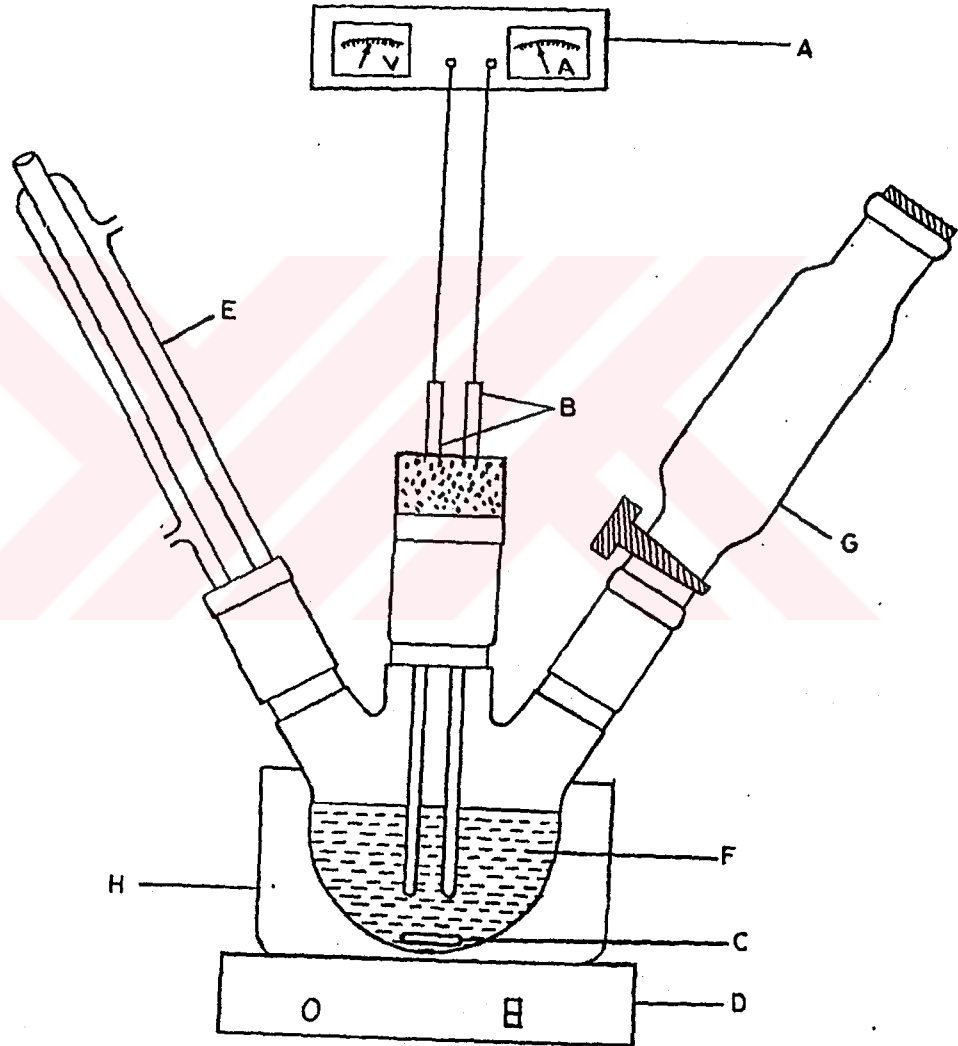
4.1.2. Elektroliz Düzeneği

Sabit akım kaynağı olarak, çift çıkışlı(0-25[±] 0.2 volt) göstergeli([±] 0.5 mA) duyarlılıkla okunabilen(0-250mA) çıkışlı CESA 1110 marka doğru akım kaynağı kullanıldı. (Şekil 4.1).

4.1.3. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı

Deneyler; sıcak su banyosu içinde ve sıcaklığı termostatlara $\pm 2^{\circ}\text{C}$ duyarlılıkla ayarlanabilen manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde yapıldı. (Framo-Geatetechnik M21/1). Karıştırıcının hızı deneyler süresince sabit tutuldu. (Çözelti kabı içerisinde)veya elektroliz hücresi içerisinde, Seryum(IV)'ün

- A: Doğru akım kaynağı
B: Elektrotlar
C: Manyetik karıştırıcı
D: Isıtıcı
E: Liebig soğutucusu
F: Elektrolit
G: Damlatma hunisi
H: Su Banyosu



ŞEKİL: 4.1. Elektroliz Düzenegi

L-aspartik asit veya malonik asit dietil esteri ile verdiği suda çözünmeyen komplekslerin dibe çökmesini engellemek,çözeltilde düzenli bir karıştırma ve elektrolizle yapılan deneylerde, anot yüzeyi çevresinde yükseltgenme olayının istenilen düzeyde gerçekleşmesine olanak verecek homojen bir katı madde dağılımı sağlamak amacıyla manyetik bir karıştırıcı devamlı kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip Seryum(IV) sulfatın (Merck, p.a) molekül ağırlığı 404.30 gr/mol'dür. Sarı renkli, rombik kristal yapılı ve özgül yoğunluğu da 3.91 dir. Deneylerde kullanılan Seryum(IV) miktarı değişik konsantrasyonlarda gerekli H_2SO_4 ve saf su içinde çözündürülerek hazırlandı.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ [Açık formülü: $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CN}-\text{COOH}$] formülüne sahip L-aspartik asitin (Merck, p.a) molekül ağırlığı 133.10 gr/mol'dür. $(\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ formülüne sahip Malonik asit dietil esteri (Fluka, puriss) nin molekül ağırlığı 160.17 gr/mol'dür. ($d=1.055$) Akrilamid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ formülüne sahip ve gifte bağ içeren bu madde Merck firmasından temin edilmiş yaklaşık % 99 safılıkta, suda ve asetonunda bol miktarda çözünebilen renksiz kristaller halinde bulunan bir maddedir. Mol ağırlığı 71.08 gr/mol olan bu madde 84.5°C 'de erir. Suda ki çözünürlüğü 25°C 'de 204 gr/100ml, 50°C 'de 425 gr/mol dır. Polar organik çözücülerin çoğunda oldukça bol çözünür. Molekülündeki gifte bağ nedeniyle kolaylıkla katılma tepkimeleri ve özellikle polimerizasyon reaksiyonu verir. Polimerlerinin suda çözünmesiyle diğer monomerlerden daha çok kullanım alanı bulunmuştur.

Akrilamid polimerlerinin asetonunda çözünmemesinden yararlanılarak polimer çöktürmek için kullanılan aseton Türk Shell firmasından temin edilmiş olup, yaklaşık % 98 saflıkta, teknik asetondur. Kaynama noktası 52°C dir.

Deneylerde, gözelti ortamında kullanılan H_2SO_4 % 95-98 saflıkta olup, mol ağırlığı 98.08 gr/lt'dir.

4.3. Kullanılan Elektrotlar ve Özellikleri

Grafit elektrotlar, 0.8 cm çapında 14 cm uzunluğunda aktif yüzeyi yaklaşık 25 cm² olan grafit elektrotlar kullanıldı. 2.5 volta kadar deforme olmadan kullanılabilen bu elektrotlar 3 volt'da çok az da olsa süngerimsi bir şekil almasına rağmen her kullanışta yeniden temizlendi.

Cr/Ni alaşımı elektrotlar; 0.5 mm kalınlığında 10 cm uzunluğunda, aktif yüzeyi yaklaşık 36 cm² olan elektrotlar 3 voltluk bir potansiyel farkında kullanılmasına rağmen yüzeyde bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çelik elektrotlar; 0.8 cm çapında 14 cm uzunluğunda aktif yüzeyi yaklaşık 40 cm² olan paslanmaz çelik(304) elektrotlarda 3 voltluk potansiyel uygulandığında bile yüzeyde önemli bir değişiklik görülmedi. Paslanmaz çelik (304): % 19 Cr, % 9 Ni, Maksimum % 0.08C.

4.4. Deneylerin Yapılışı

Deneyler üç boyunlu 250ml hacminde bir balon içinde yapılmıştır. Çözeltiler hazırlanırken kullanılan kimyasal maddeler yeniden saflaştırıcı işlemine tabi tutulmadan tartılıp, saf su içinde çözündürüldü. Seryum(IV) sülfat çözeltileri günlük olarak hazırlandı. Toplam hacim 100ml. olup, reaksiyon süresi 60 dakikadır. Deneylerin tümünde akrilamid miktarı sabit tutuldu. Ve 0.3M olarak alındı. Dietil malonat ve L-aspartik asit 0.02M H_2SO_4 0.05 M ve Seryum(IV) sülfatın $5 \times 10^{-4}M$ 'den $3 \times 10^{-2}M$ arasındaki değişik konsantrasyon değerleri kullanıldı. Dietil malonat, L-aspartik asit ve akrilamidin deney için gerekli miktarları tartılarak üç boyunlu balon içine konuldu. Seryum(IV) sülfat ile H_2SO_4 karışımı 50ml saf su ile tamamlanarak damlatma hunisi içine konuldu. Bu çözelti balondaki çözelti içine 6-7 dk.içinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon sırasında su banyosunun sıcaklığı $55 \pm 2^\circ C$ tutularak çözelti manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. 60 dakika sonra balon su banyosu içinden alınarak soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözelti toplam çözelti hacminin 5 katı fazla hacimde olan ve bir baget yardımıyla sürekli karıştırılarak aseton içine damla damla ilave edilerek polimer çöktürüldü. Çöken polimerler süzülerek alındı ve oda sıcaklığında vakum etüvünde 5 saatten 3 güne kadar kurutularak tartıldı.

4.4.1. Dietil Malonat İle Yapılan Deneyler

4.4.1.1. Seryum(IV) Sülfat Konsantrasyonunun Polimerizasyon Verimine Etkisi

Kimyasal yöntemle: seyreltik Ce(IV) konsantrasyonlarında, ortama Ce(IV) çözeltisi ilave edildiği anda Ce(IV)'ün renginin hemen kaybolduğu, $0.3 \times 10^{-2} M$ konsantrasyonunda hafif bir bulanıklık ve Ce(IV)'ten ileri gelen çok açık

sarı bir renk görüldü. Deneyin başlangıcından yaklaşık 20 dakika sonra çözelti berraklaştı. 5×10^{-3} M Ce(IV) konsantrasyonu ve bunun üzerindeki değerlerde ise çözeltide Ce(IV) ten ileri gelen açık sarı rengin tamamen kaybolmadığı gözlemlendi. Deney koşulları ve sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir. (Şekil 4.2).

TABLO: 4.1. Seryum (IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi.

$[\text{Ce(IV)}] \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm
0.05	-	-
0.1	0.510	23.94
0.2	0.688	32.30
0.3	0.750	35.21
0.4	0.990	46.47
0.5	1.150	53.99
2.0	1.390	65.25
3.0	1.700	79.81

[Akrilamid] = [AA] = 0.3 M

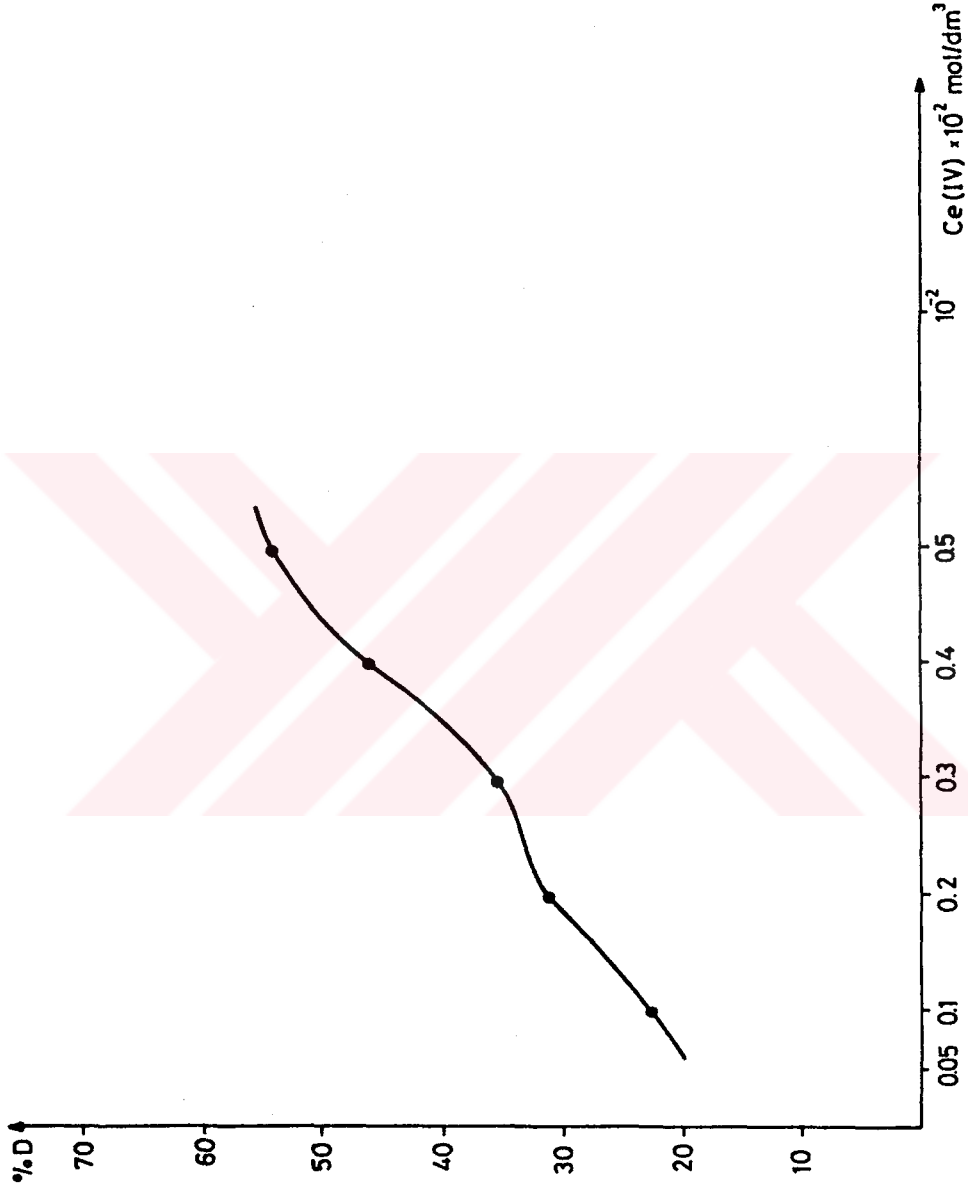
Sıcaklık = $55 \pm 2^\circ\text{C}$

[Dietil Malonat] = 2×10^{-2} M

Süre = 60 dakika

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 0.05 M

V_t = 100 ml.



ŞEKİL: 4.2. Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi (Kimyasal Yöntemle)

Tablodaki değerlerden ve şekildende görüldüğü gibi Seryum(IV) konsantrasyonunun artmasıyla % Dönüşüm miktarında bir artış gözlenmektedir. 5×10^{-4} M Seryum (IV) konsantrasyonunda kimyasal yöntemle polimer elde edilmedi.

Elektrokimyasal Yöntemle; deneyler kimyasal yöntemde kullanılan üç boyunlu 250 ml hacminde bir balon içinde sayfa : 30 'da görülen elektroliz düzeneğinde 2.5 voltluk potansiyel farkı ve 40 MA'lik akım şiddetinde paslanmaz çelik, grafit ve Cr-Ni elektrotlarla yapıldı. Çözeltiler saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, tartılıp, saf su içinde gözündürüldü. Seryum(IV) sülfat çözeltileri günlük olarak hazırlandı. Toplam hacim 100ml olup, reaksiyon süresi 60 dakikadır. Deneylerin tümünde akrilamid miktarı sabit tutuldu ve 0.3M olarak alındı.

Dietil Malonat ve L-aspartik asit 0.02M , H_2SO_4 0.05M ve Seryum(IV) sülfat 5×10^{-4} M den 3×10^{-2} M arasındaki değişik konsantrasyonlarda kullanıldı. Dietil Malonat, L-aspartik asit ve akrilamidin deney için gerekli miktarları tartılarak üç boyunlu balon içine konuldu. Anot ve katot'dan ibaret elektrot çifti çözelti içerisine daldırılarak doğru akım kaynağına bağlandı. 2.5 voltta, 40 ± 2 mA'lik akım çözeltiliye verildi. Bu sırada damlatma hunisinden Seryum (IV) sülfat çözeltisi damla-damla 5-6 dakikada ilave edildi. Reaksiyon süresince potansiyel farkı 2.5 voltta ve akım şiddeti 40mA de sabit kaldı. Çözelti magnetik karıştırıcı ile, sürekli karıştırıldı. Elektrolizin bitiminden sonra soğumaya alınan balon içindeki çözelti toplam hacminin 5 katı fazla hacimde olan asetonunda sürekli karıştırılarak damla damla polimer göktürüldü. Çöken polimerler süzöldükten ve bol aseton ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakum etüvünde 5 saatten 3 güne kadar kurutularak tartıldı.

-Ce(IV) konsantrasyonunun verime etkisi:

Paslanmaz çelik elektrotlarla; Seryum(IV) sülfatın ortama ilave edildiği anda renginin kaybolması, Seryum (IV)'ün oldukça hızlı elektron transferi yapabildiğini göstermektedir. Elektroliz sırasında önemli bir renk değişimi gözlenmedi, bunun nedeni Seryum(III) iyonlarının elektrolizle Seryum 'IV)'e yükseltgenir yükseltgenmez tekrar ortamdaki dietil malonat ile reaksiyona girmesi ve bir radikal oluşturmaması, yeniden indirgenmesi olabilir.

Tablo 4.2 ve Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi çelik elektrotlar kullanılarak yapılan deneylerde; $5 \times 10^{-4} \text{M}$ Seryum(IV) konsantrasyonunda % dönüşüm % 29'dür. (Kimyasal yöntemle hiç dönüşüm olmaması halinde karşı gelmektedir). Seryum(IV) konsantrasyonunun düşük olması durumunda elektrolitik yöntemle elde edilen polimer miktarı elektrolitik olmayan yöntemle elde edilen polimer miktarından daha fazladır.

TABLO: 4.2. Ce(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

Ce(IV) $\cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	Polimer Miktarı (gr)	% Dönüşüm
0.05	0.610	28.63
0.1	0.680	31.92
0.2	0.865	40.61
0.3	0.980	46.00
0.4	1.110	52.11
0.5	1.350	63.38
2.0	1.480	69.48
3.0	2.040	95.77

[AA] = 0.3M

[Dietyl malonat] = 2×10^{-2} M

[H₂SO₄] = 0.05M

Potansiyel = 2.5 ± 0.2 Volt

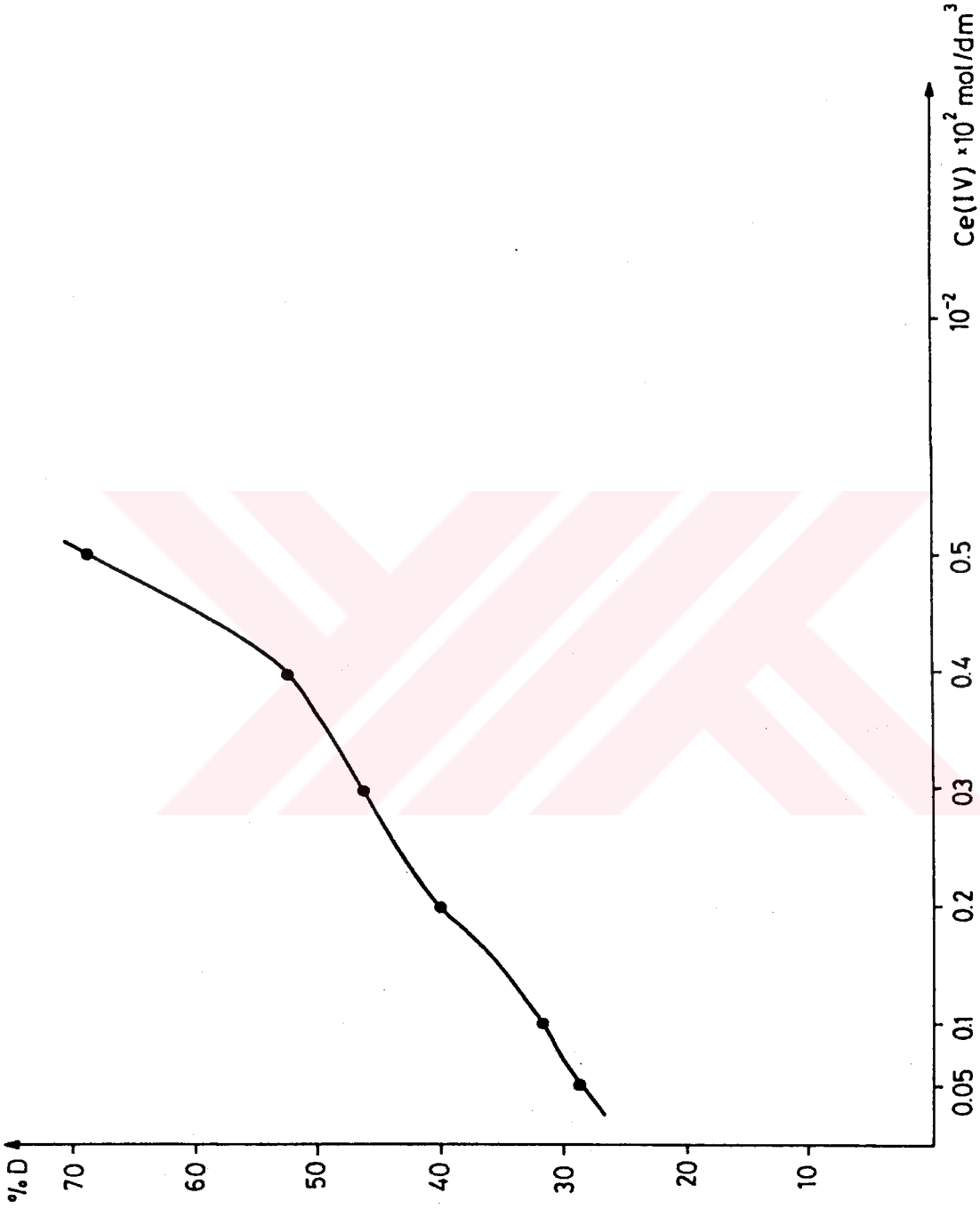
Akım şiddeti = 40 ± 2 mA

Elektrotlar = paslanmaz çelik

Sıcaklık = 55°C

Süre = 60 dakika

V_t = 100ml



ŞEKİL: 4.3. Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimerizasyon Verimine Etkisi(Elektrolitik Yöntemle)

Grafit elektrotlar kullanılarak yapılan deneyler;
Deneyler aynı koşullarda ve aynı madde miktarlarıyla grafit elektrotlarla yapıldı. Tablo 4.3 ve Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi grafit elektrotlar kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen polimer miktarı ve % dönüşüm en yüksek değere burada ulaştı.

5×10^{-4} mCe(IV) konsantrasyonunda monomerin polimere dönüşümü kimyasal yöntemle olmazken, çelik elektrotlarla % 29 dönüşüm elde edilirken aynı Ce(IV) konsantrasyonunda grafit elektrotlarla bu dönüşüm % 35'lere çıkmaktadır.

TABLO: 4.3. Ce(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi (Grafit Elektrot Kullanılarak)

Ce(IV). 10^{-2} mol/dm ³	Polimer Miktarı (gr)	% Dönüşüm
0.05	0.750	35.21
0.2	0.808	37.93
0.5	1.920	90.14
2.0	2.110	99.06

[AA] = 0.3M	Potansiyel = 2.5 ± 0.2 volt.
[dietyl malonat] = 2×10^{-2} M	Süre = 60 dakika
[H ₂ SO ₄] = 0.05 M	Sıcaklık = $55 \pm 2^\circ$ C.

Cr-Ni elektrotlar kullanılarak yapılan deneylerde;
ortam koşulları ve kimyasal madde miktarları Ce(IV) konsantrasyonu dışında sabit tutulmuştur.

Tablodanda görüldüğü gibi % dönüşüm $5 \times 10^{-4} \text{M}$ Ce(IV) konsantrasyonunda en düşük değerdedir. Oluşan polimer renginin yeşil olması sonucu deneylere devam edilmedi.

TABLO: 4.4. Ce(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi (Cr-Ni elektrotlarla)

Ce(IV). 10^{-2} mol/dm ³	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm
0.05	0.105	4.92
0.2	0.300	14.06

[AA] = 0.3M

[dietyl malonat] = $2 \times 10^{-2} \text{M}$

[H₂SO₄] = 0.05M

Potansiyel = 3 volt

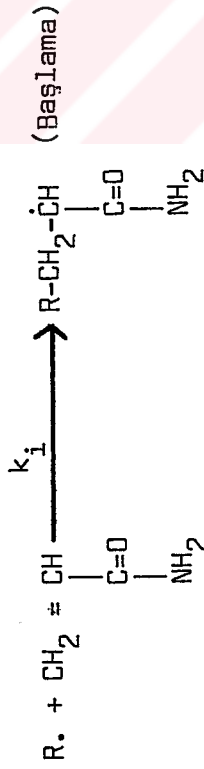
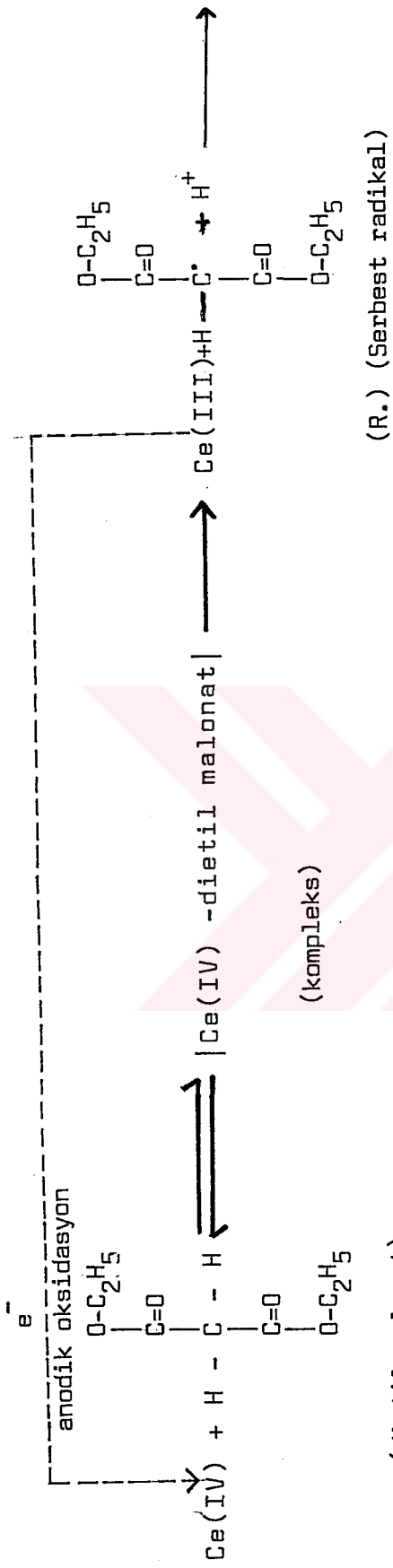
Sıcaklık = $55 \pm 2^\circ \text{C}$

Süre = 60 dakika

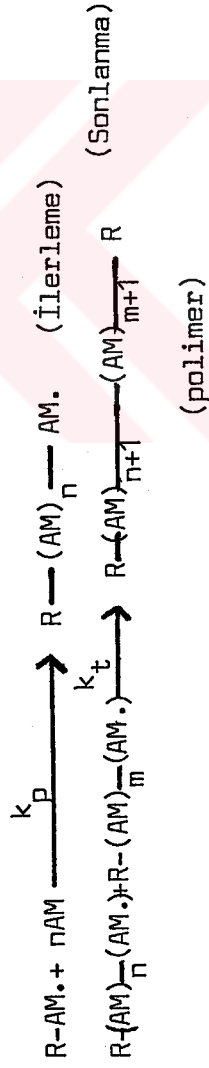
Akım şiddeti=40mA

Deneyler sırasında elde edilen polimer 24 saat normal laboratuvar şartlarında (oda sıcaklığında) kuruduktan sonra yeşil renk oldu. Bu durum büyük bir olasılıkla Cr-Ni elektrottaki metallere birinin polimer yapısına katıldığı izlenimi vermektedir. (kompleks oluşumu).

Elde edilen polimerlerin farklı renkte olması; Cr-Ni elektrottaki metallere birinin fonksiyonel gruplu polimerin fonksiyonel grubuna bağlanması ile farklı yapıda kompleks oluşturması neticesinde olmuştur.



(akrilamid) (AM) (R-AM.)



ŞEMA: 1- Reaksiyon Mekanizması

4.4.1.2. Sıcaklığın Polimerizasyon Verimine Etkisi

Sıcaklığın Seryum(IV)-dietil malonat başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonunda polimer verimine etkisini saptamak için gerçekleştirilen deneylerdeki Seryum(IV) sülfat konsantrasyonları ve sıcaklık dışında tüm parametreler sabit tutulmuş, deneyler bundan önceki deneylerdeki yöntemlerle yapılmıştır. Tablo 4.5 ve Şekil 4.4'dende görüldüğü gibi elektrokimyasal yöntem ile elde edilen dönüşüm kimyasal yöntemle elde edilen dönüşüme göre daha fazladır.

TABLO: 4.5. Sıcaklığın Polimer Verimine Etkisi

Sıcaklık (°C)	Kimyasal Yöntem. polimer miktarı (gr)	% D	Elektrokim- yasal yöntem Polimer mik- tarı (gl)	%D
30	1.448	67.48	1.780	83.56
40	1.608	75.49	1.900	89.20
55	1.700	79.81	2.040	95.77

$$[AA] = 0.3 \text{ M}$$

$$[Ce(IV)] = 3 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{dietil malonat}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

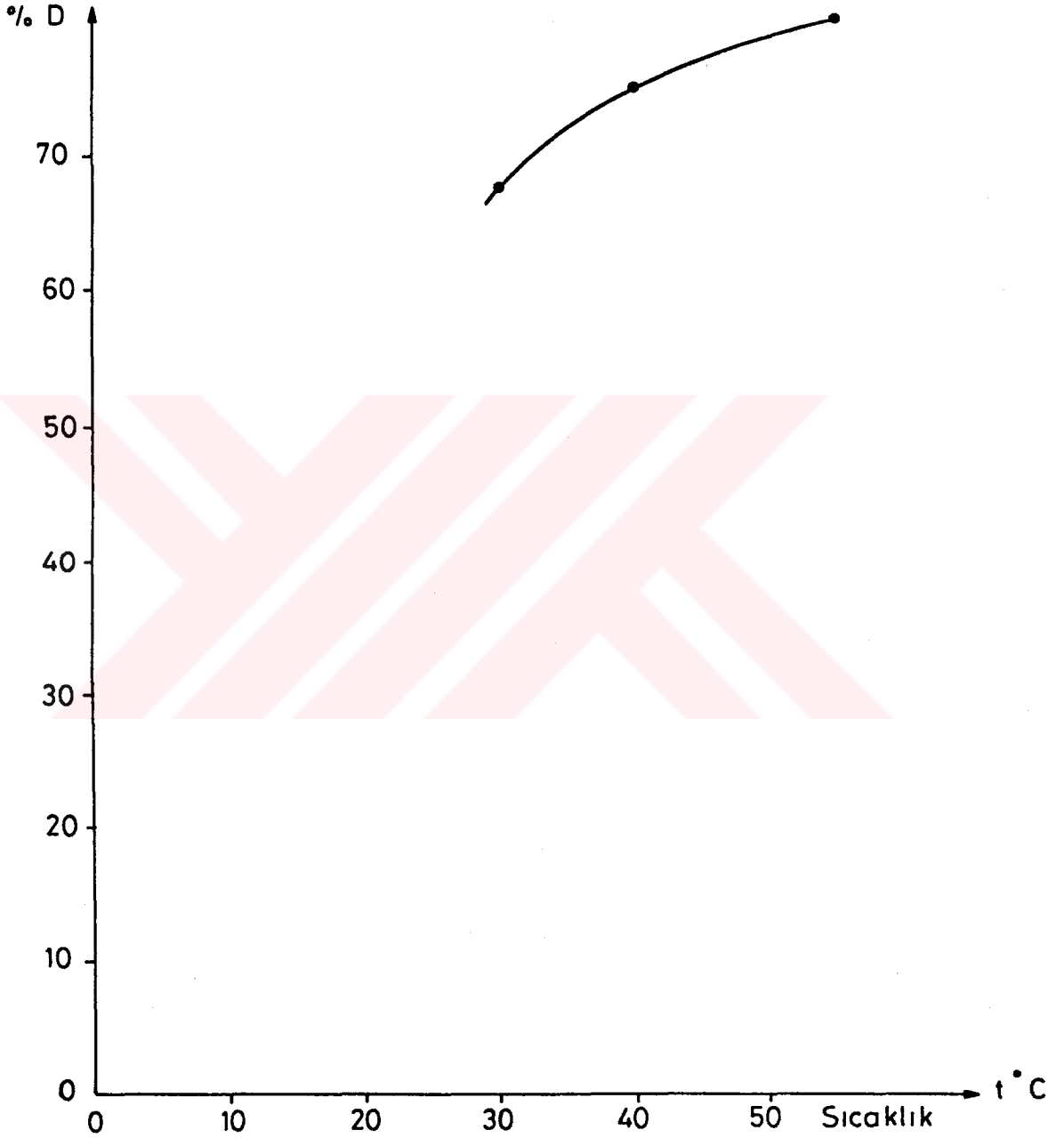
$$\text{Potansiyel} = 3. \pm 0.2 \text{ Volt}$$

$$\text{Akım şiddeti} = 40 \text{ mA}$$

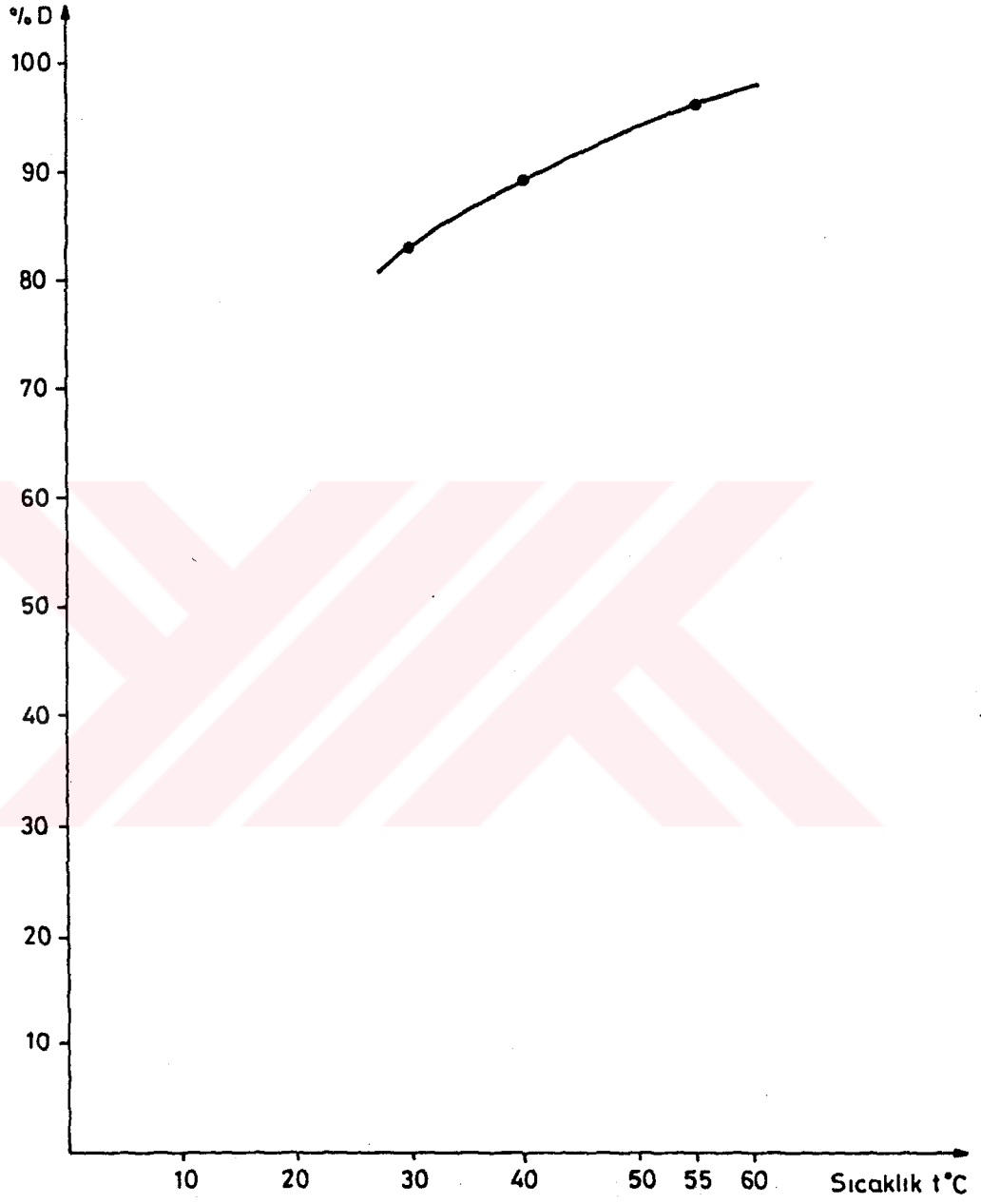
$$\text{Elektrotlar} = \text{paslanmaz çelik}$$

$$\text{Süre} = 60 \text{ dakika}$$

$$V_t = 100 \text{ ml}$$



ŞEKİL: 4.4. a)- Sıcaklığın Polimerizasyon Verimine Etkisi (Kimyasal yöntem)



ŞEKİL: 4.4.b)- Sıcaklığın Polimerizasyon Verimine Etkisi. (Elektrokimyasal yöntem)

4.5. L-Aspartik Asit İle Yapılan Deneyler

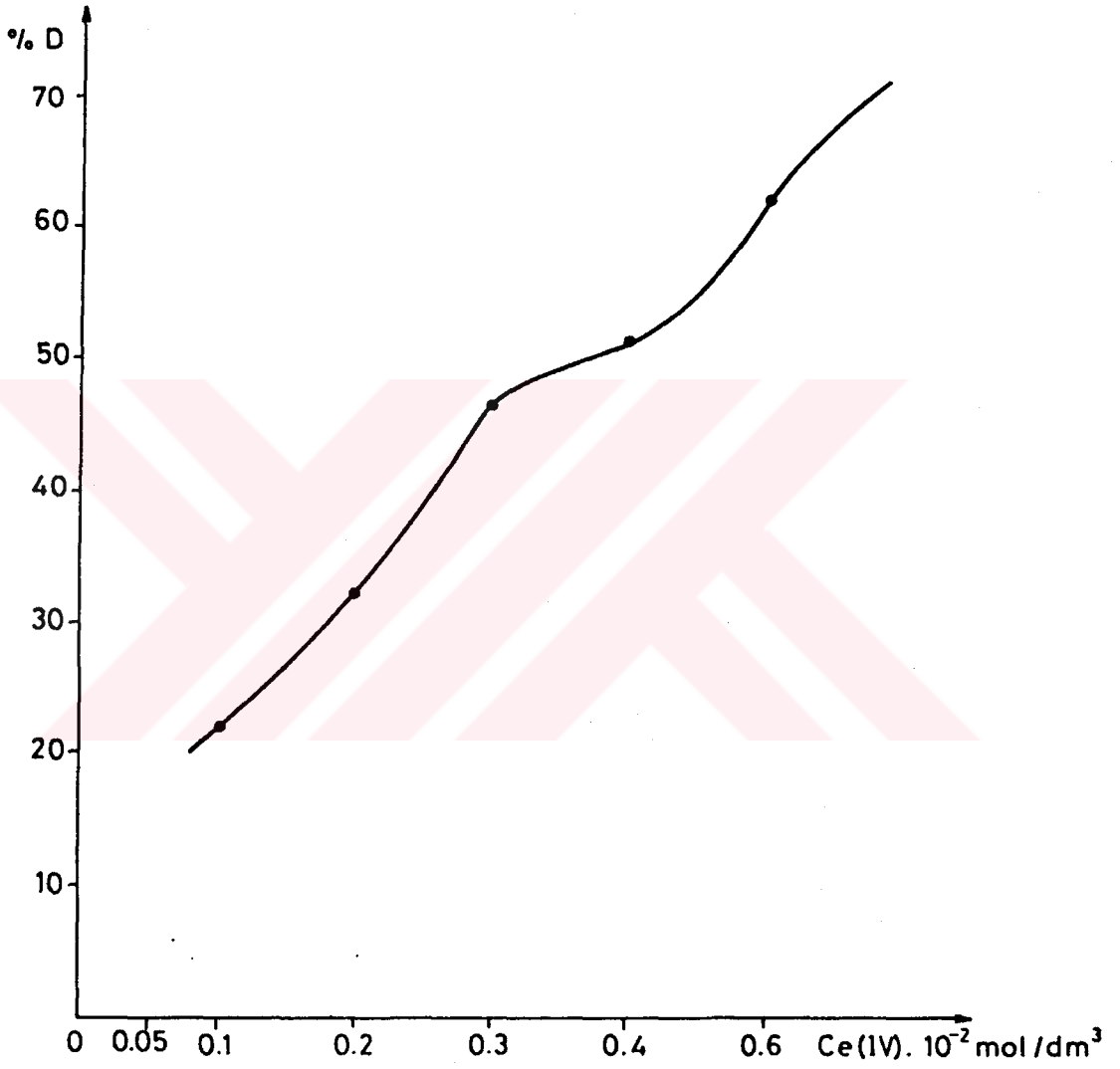
Seryum(IV) sülfat konsantrasyonunun polimerizasyon verimine etkisi: Kimyasal yöntemle; Seryum(IV) iyonu konsantrasyonunun Seryum(IV)L-aspartik asit bağlatıcılı radikal polimerizasyonunda polimer verimine etkisini saptamak için seri deneyler yapılmıştır. Tablo 4.6 ve Şekil4.5.'dende görüldüğü seyreltik Seryum(IV) sülfat konsantrasyonlarında kimyasal yol ile daha düşük sonuçlar elde edilmekte, ancak daha düşük $5 \times 10^{-4} M$ konsantrasyonunda polimer elde edilememektedir. Derişik Seryum(IV) sülfat konsantrasyonlarında polimer miktarı ve dönüşüm artmaktadır. Bundan önceki deneylerde de olduğu gibi, Seryum (IV) olmadan polimer elde edilemeyeceği anlaşılmıştır.

TABLO: 4.6. Ce(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

Ce(IV). 10^{-2} mol/dm ³	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm
0.05	-	-
0.1	0.458	22.59
0.2	0.698	32.92
0.3	0.855	40.14
0.4	1.100	51.64
0.5	1.300	61.83
2.0	1.558	73.14
3.0	1.800	84.50

[AA] = 0.3 M
[L-Aspartik asit] = $2 \times 10^{-2} M$
[H₂SO₄] = 0.05M

Sıcaklık = $55 \pm 2^{\circ}C$
Süre = 60 Dakika
V_t = 100ml



ŞEKİL: 4.5. Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi (Kimyasal Yöntemle)

Elektrokimyasal Yöntemle; Bu bölümde deneyler paslanmaz çelik, grafit ve Cr-Ni elektrotları ile yapılmıştır. Ce(IV) konsantrasyonları, L-aspartik asit dışında diğer kimyasal maddeler ve ortam şartları aynı kalmıştır. Sonuç olarak da, elde edilen polimer miktarı ve % dönüşüm elektrokimyasal yöntem ile kimyasal yöntemle göre daha verimli olmuştur. Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da görüldüğü gibi düşük ($5 \times 10^{-4} M$) Ce(IV) konsantrasyonunda kimyasal yöntemle polimer elde edilmezken, elektrokimyasal yol ile yapılan deneylerde oldukça fazla miktarda polimer elde edilmiştir.

TABLO: 4.7 Ce(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi (Paslanmaz Çelik Elektrotlarla)

Ce(IV) $\cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm.
0.05	0.500	23.47
0.1	0.650	30.51
0.2	0.788	36.99
0.3	1.134	53.23
0.4	1.350	63.38
0.5	1.506	70.70
2.0	1.790	84.03
3.0	1.890	88.73

$$[AA] = 0.3M$$

$$[L\text{-Aspartik Asit}] = 2 \times 10^{-2} M$$

$$[H_2SO_4] = 0.05M$$

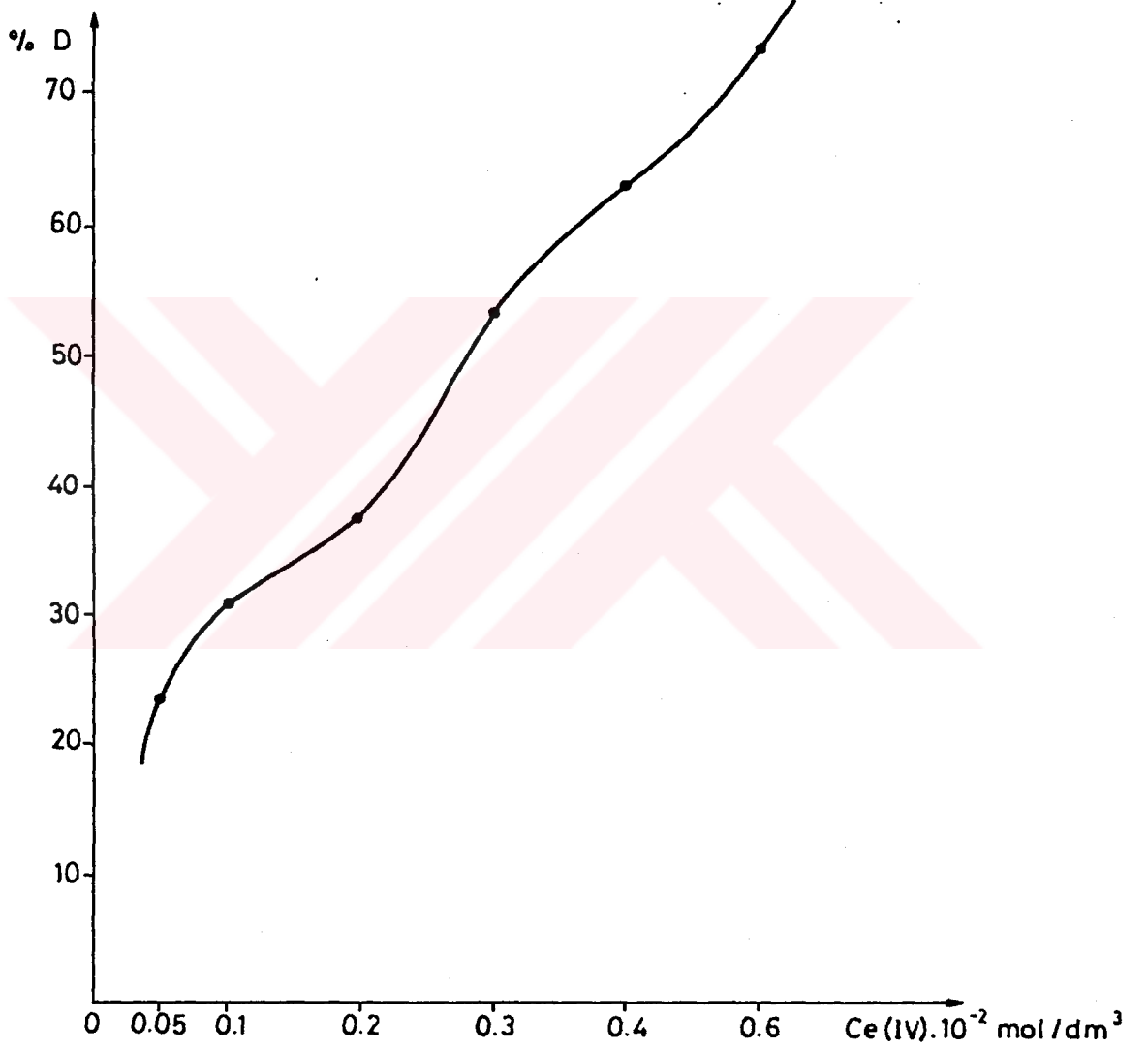
$$\text{Akım şiddeti} = 40mA$$

$$\text{Potansiyel} = 3 \pm 0.2 \text{ volt}$$

$$\text{Sıcaklık} = 55 \pm 2^\circ C$$

$$\text{Süre} = 60 \text{ dakika}$$

$$V_t = 100ml$$



ŞEKİL: 4.6. Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi(Elektrolitik Yöntemle)

Grafit elektrot kullanılarak yapılan deneylerde;
Tablo 4.8 görüldüğü gibi polimer miktarı-
rında ve monomerin polimere dönüşme yüzdesinde önemli
ölçüde artma görülmüştür. Demek oluyor ki, Seryum(IV)
sülfatL-aspartik asit başlatıcılı serbest radikal poli-
merizasyonunda elektrokimyasal yöntemle yapılan çalış-
malarda elektrot seçiminin önemli olduğu anlaşılmıştır.
Grafit elektrotlar kullanılarak Ce(IV) konsantrasyonu
ve L-aspartik asit konsantrasyonu dışında değerler sa-
bit tutularak deneyler seri olarak yapıldı. (Şekil 4.7).

TABLO: 4.8. Ce(IV) Konsantrasyonunun Polimerizasyon
Verimine Etkisi (Grafit Elektrotlarla)

$\{Ce(IV)\} \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm
0.05	0.682	32.01
0.2	0.713	33.47
0.5	1.590	74.64
2.0	1.980	92.95

[AA] = 0.3 M

[L-aspartik asit] = 2×10^{-2} M

[H₂SO₄] = 0.05M

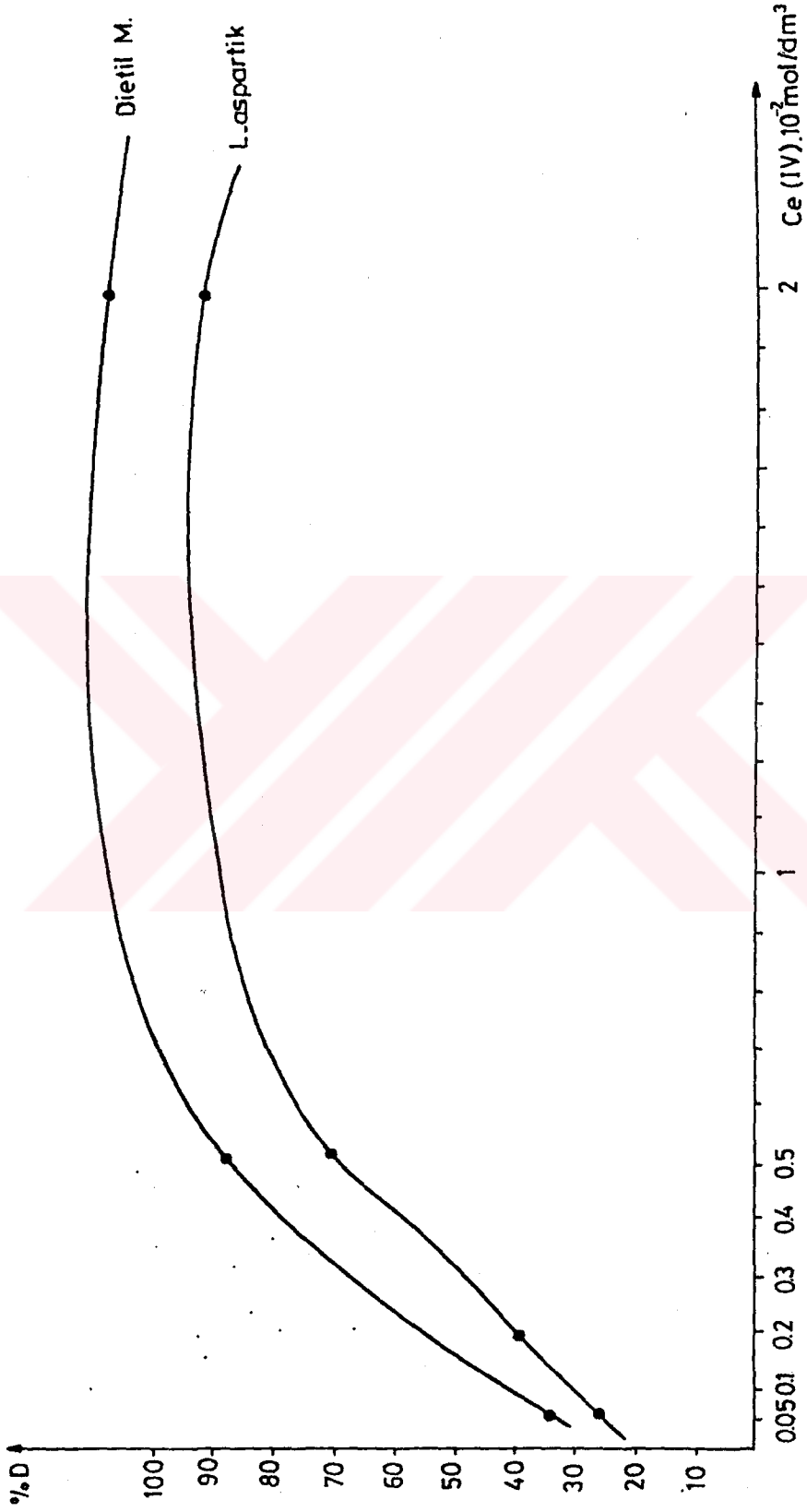
Akım şiddeti = 40 mA

Potansiyel = 3 ± 0.2 Volt

Sıcaklık = $55 \pm 2^{\circ}\text{C}$

Süre= 60 dakika

V_t = 100 ml



ŞEKİL: 4.7. Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi (Grafit Elektrotlarla)

Cr-Ni elektrotlarla; deneyler yapıldığında elde edilen polimer miktarı ve % dönüşümlerde oldukça azalma görüldü. Oluşan polimerlerin (oda sıcaklığında) normal şartlarda bekletilerek kurumasından sonra renklerinde kırmızılık görüldü. Büyük bir olasılıkla, bu durumun nedeni oluşan polimerlerdeki fonksiyonel grupların (L-aspartik asitdeki NH_2 grubu gibi) Cr-Ni elektrodundaki metallerden biri ile kompleks oluşturması ve kırmızı rengi vermesidir.

Sonuçta, hem dietil malonat ile olan reaksiyonlarda hem de L-aspartik asit ile Cr-Ni elektrotlarla yapılan reaksiyonlarda bu renk değişimide, akrilamidin şelat yapma özelliğini yansıtmaktadır. Bu renklenmeden ötürü bu tip deneylere daha fazla devam edilmedi. (Tablo 4.9).

tablo: 4.9. Ce(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi (Cr-Ni Elektrotlarla)

$[\text{Ce(IV)}] \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm
0.05	0.100	4.69
0.2	0.280	13.14

[AA] = 0.3M

[L-aspartik asit] = 2×10^{-2} M

[H₂SO₄] = 0.05M

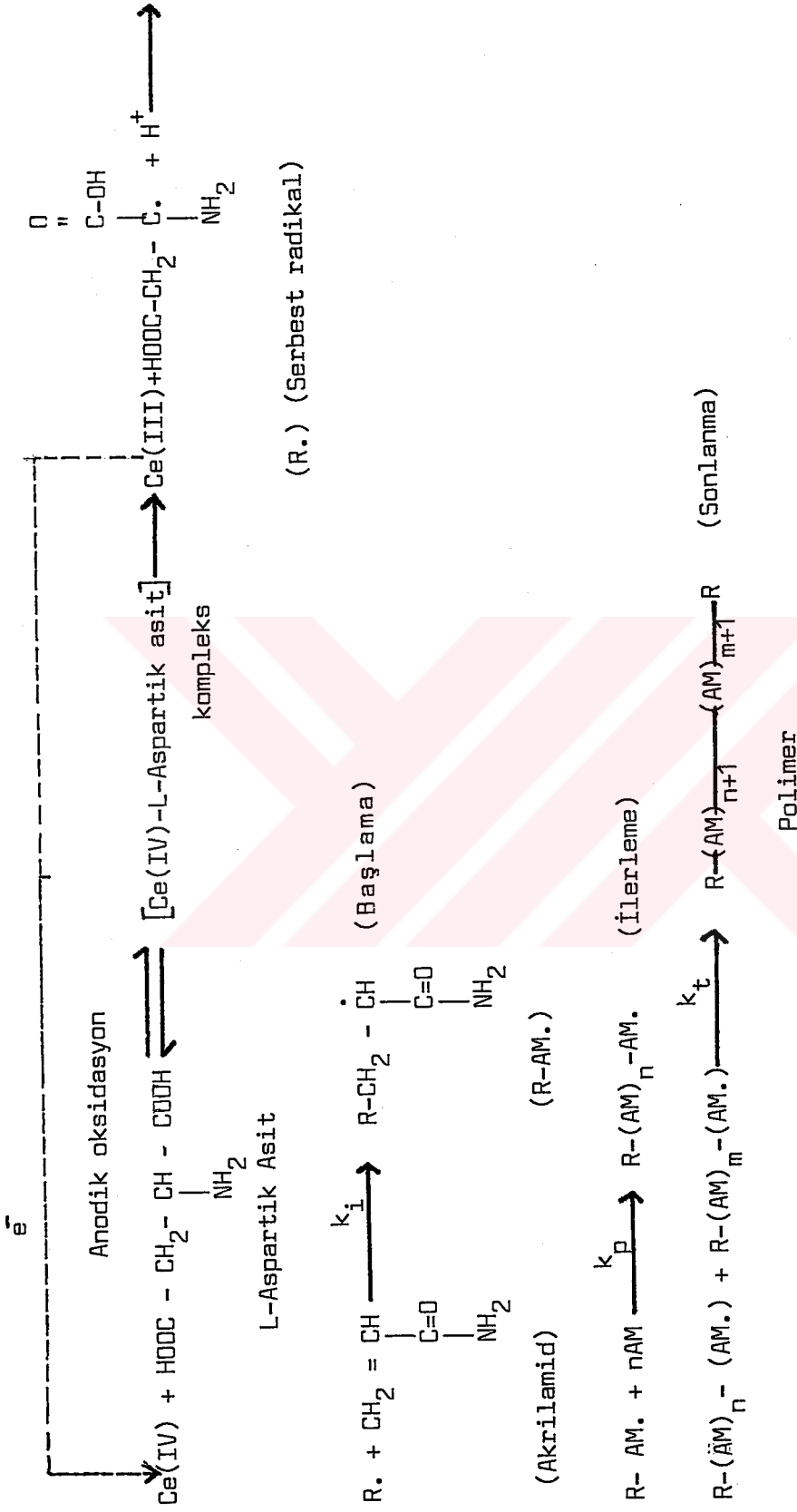
Akım şiddeti = 40 mA

Potansiyel = 3 ± 0.2 Volt

Sıcaklık = $55 \pm 2^\circ\text{C}$

Süre = 60 dakika

V_t = 100 ml.



ŞEMA: 2. Reaksiyon Mekanizması

4.5.2. Sıcaklığın Polimerizasyon Verimine Etkisi

Sıcaklığın Seryum(IV) -L-aspartik asit başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonunda polimer verimine etkisini saptamak için yaptığımız deneylerde, Tablo 4.10 ve Şekil 4.8 'da görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile polimer miktarı ve monomerin polimere dönüşüm yüzdesi artmıştır.

TABLO: 4.10. Sıcaklığın Polimerizasyon Verimine Etkisi

Sıcaklık (°C)	Kimyasal Yöntem.		Elektrokimyasal Yöntem	
	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm	Polimer Miktarı (gr)	% Dönüşüm
30	1.110	52.11	1.206	56.61
40	1.506	70.42	1.609	75.53
55	1.800	84.50	1.890	88.73
-	-	-	-	-

[AA] = 0.3 M

[L-aspartik asid] = 2×10^{-2} M

[Ce(IV)] = 3×10^{-2} M

Potansiyel = 2.5 ± 0.2 Volt

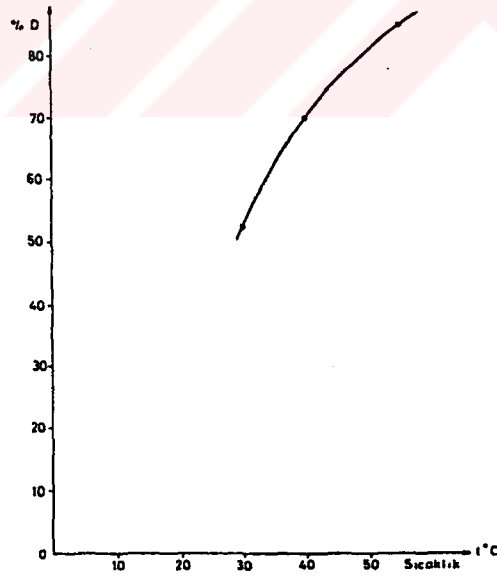
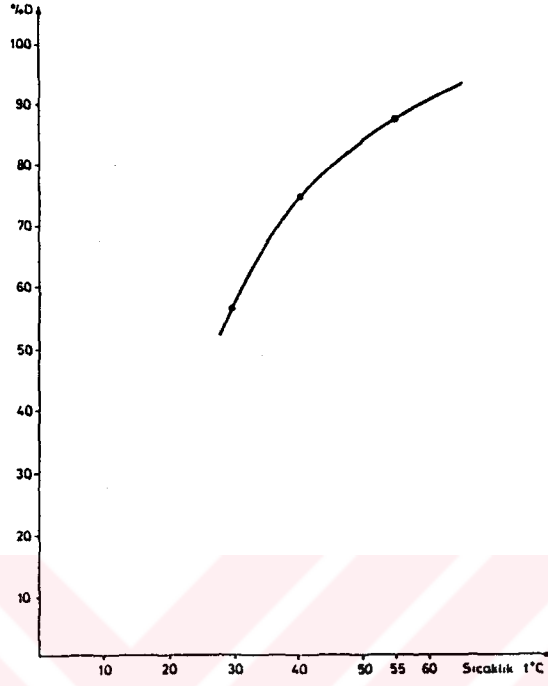
Elektrotlar = Paslanmaz çelik

Sıcaklık = 55 ± 2 °C

Süre = 60 dakika

V_t = 100 ml.

Sonuçtan görülmüştür ki elektrokimyasal yöntemle yapılan deneylerde kimyasal yöntemle yapılan deneylere nazaran daha fazla polimer elde edilmiş ve % dönüşüm artmıştır.



ŞEKİL: 4.8. a)- L-Aspartik Asit (Kimyasal Yöntemle)
b)- L-aspartik Asit (Elektrilitik Yöntemle)
Sıcaklığın Polimerizasyon Verimine Etkisi

4.5.3. Elektrot Tipinin Polimerizasyon Verimine Etkisi

Değişik özellik ve aşırı gerilim değerlerine sahip elektrotların kullanımı ile Ce(III)-Ce(IV) dönüşümünün hızlandırılabilmesi ve bu elektrotların olası polimerizasyon oluşumuna katalizör etkisini incelemek üzere değişik elektrotlarla (paslanmaz çelik, grafit ve Cr-Ni) bir seri deney gerçekleştirildi.

Bu çalışmada kullanılan elektrotların özellikleri sayfa:32'de ayrıntıları ile verilmiştir. Elektrotların polimer verimine etkisini saptamak için yapılan seri deneylerdeki kimyasal madde konsantrasyonları ve deney koşulları aşağıdaki Tablo 4.11'da verilmiştir. Deneylerin gerçekleştirilmesinde izlenen yöntemler, daha önce yapılan deneylerde anlatılmıştır. (Şekil 4.9).

TABLO: 4.11. Elektrot-Tipinin Polimerizasyon Verimine Etkisi

Elektrot	Dietilen Malonat		L-Aspartik Asit	
	Polimer mik. (gr)	% Dönüşüm	Polimer mik. (gr)	% Dönüşüm
Paslanmaz çelik	1.350	63.38	1.506	70.70
Cr-Ni	0.398	18.68	0.410	19.24
Grafit	1.920	90.14	1.590	74.64

[AA] = 0.3M

[Ce(IV)] = 5×10^{-3} M

[Dietil M] = 2×10^{-2} M

[L-aspartik asit] = 2×10^{-2} M

[H₂SO₄] = 0.05 M

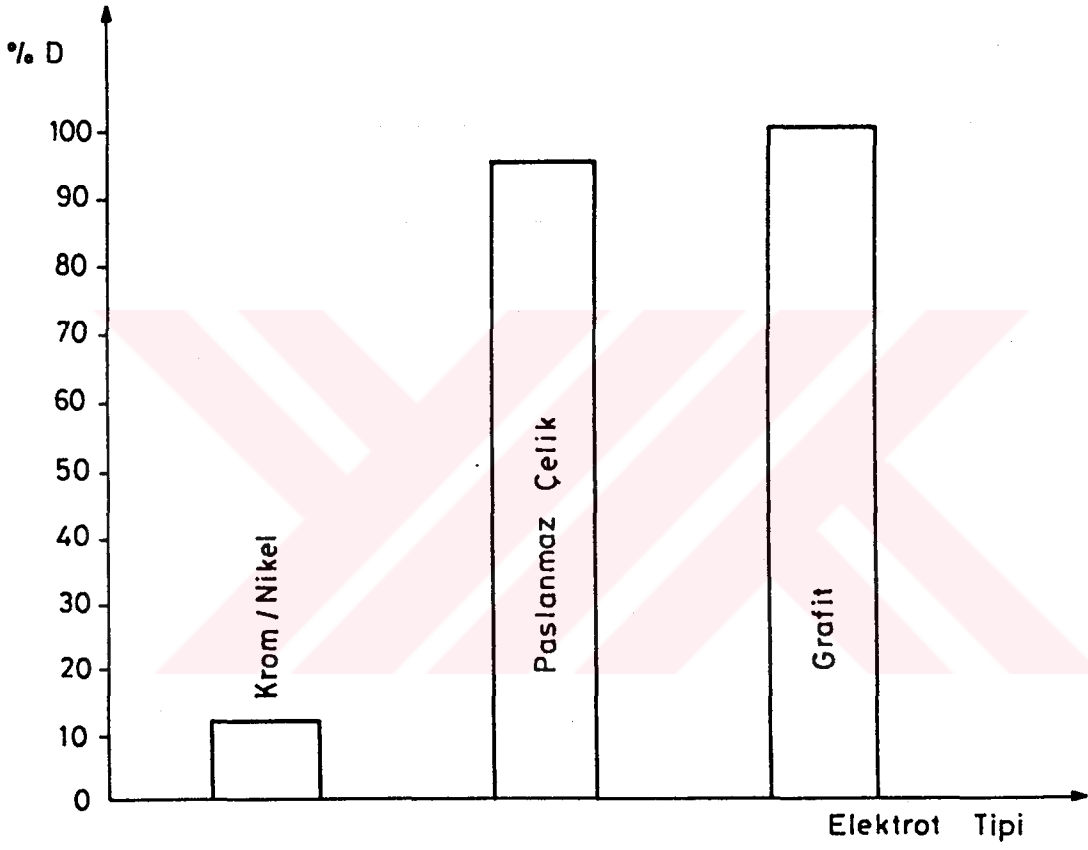
Akım şiddeti = 40 mA

Potansiyel = 3 ± 0.2 volt

Sıcaklık = $55 \pm 2^\circ\text{C}$

Süre = 60 dakika

V_t = 100 ml



ŞEKİL: 4.9. Elektrot Tipinin Polimerizasyon Verimine Etkisi

4.6. Viskozite Ölçümleri

Viskozimetrik ölçümler için Oswald viskozimetresi kullanıldı. Ölçümlere başlamadan önce saf suyun akma süresi (t_0) belirlendi. Daha sonra polimerlerin akış sürelerini belirlemek için başlangıç konsantrasyonları $c=1.2$ gr/100 ml olacak şekilde bir seri çözelti hazırlandı. Her polimer çözeltisinden eşit hacimde (10ml) alınarak viskozimetreye aktarıldı. Bu çözeltilerin viskozimetreden (işaretli kısımlar arasındaki hacimden) t , akım süreleri belirlendi.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad \text{ve} \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

bağıntılarından η_r ve η_{sp} viskoziteleri hesaplandı. Bulunan η_r ve η_{sp} değerlerinin aşağıda verilen tek nokta bağıntısında yerine konulmasıyla intrinsik viskozite değerleri, intrinsik viskozitelerin Mark-Houwink bağıntısında yerine konulması ile de molekül ağırlıkları hesaplandı.

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + 3 \ln \eta_r}{4c} \quad \text{Tek nokta}$$

$$[\eta] = K M_n^\alpha \quad \text{Mark -Houwink}$$

25°C'de bu sabitler;

$$K = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 0.66 \text{ olarak verilmiştir [21].}$$

Tablo4.12,13'de. görüldüğü gibi polimerlerin molekül ağırlıkları uygun koşullarda elektrolitik yöntemle, elektrolitik olmayan yöntemle göre daha yüksektir. Mol ağırlığı, monomerin başlangıç konsantrasyonuna, Seryum (IV) konsantrasyonuna, kullanılan organik madde konsantrasyonuna, sıcaklığa, elektroliz süresine, kullanılan elektrodun cinsine, akım yoğunluğuna ve çözeltideki yabancı madde konsantrasyonlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Örnekleri molekül ağırlıkları yönünden incelemek için saf sudan hazırlanmış çözeltilerin bir kısmı uzun süre bekletilmelerine ve devamlı çalkalama makinasında karıştırılmalarına rağmen polimerlerin çözünmeyip şişme gösterdikleri gözlemlendi. Bu polimerlerin şişme özelliği göstermeside örneklerin çapraz bağlı polimer ve oldukça yüksek molekülüllü olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak diyebiliriz ki ; polimerlerin molekül ağırlıkları Seryum (IV) konsantrasyonunun artışı ile paralel olarak artmaktadır.

TABLO: 4.12. Polimerlerin Molekül Ağırlığı

Dietil Malonat İçin		
[Ce(IV)] (mol/dm ³)	Kimyasal Yöntem (M _n)	Elektrolitik Yöntem (M _n)
0.05x10 ⁻²	—	27612
0.2x10 ⁻²	19480	32600
0.3x10 ⁻²	24506	39392
0.4x10 ⁻²	45600	65603
3.x10 ⁻²	52292	84600

$$[\text{Dietil Malonat}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{AA}] = 0.3 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$$

TABLO: 4.13. Polimerlerin Molekül Ağırlığı

L-aspartik Asit İçin

Ce(IV) (mol/dm ³)	Kimyasal Yöntem (M _n)	Elektrolitik Yöntem (M _n)
0.05x10 ⁻²	-	12769
0.1x10 ⁻²	14790	22560
0.2x10 ⁻²	29857	35630
0.3x10 ⁻²	38392	39670
0.4x10 ⁻²	39588	43256
2x10 ⁻²	60360	89010
3x10 ⁻²	-	-

[AA] = 0.3M

[L-aspartik Asit] = 2x10⁻²M

[H₂SO₄] = 0.05M

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sulu çözeltilerde Seryum(IV) sülfat, Seryum (IV) amonyum nitrattan daha kararlı bir madde olduğundan polimerizasyon daha verimli sonuçlar vermektedir. $1 \times 10^{-3} M$ Seryum (IV) konsantrasyonlarında elektrolitik yöntemle monomerin polimere dönüşüm yüzdesi oldukça yüksektir.

5×10^{-4} Seryum (IV) konsantrasyonunda kimyasal olarak polimer elde edilmemekle beraber elektrolitik yöntemle küçümsenmeyecek miktarda polimer elde edilmiştir.

Sıcaklık yükseldikçe monomerin polimere dönüşüm yüzdesi artmıştır. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen polimer miktarı daha fazladır. Düşük sıcaklıkta ($30^{\circ}C$) elektrokimyasal yolla elde edilen verim kimyasal yola göre daha yüksek değer gösterir.

Diğer akrilamid polimerizasyon reaksiyonlarında gözleendiği gibi reaksiyon yüksek verimi; her iki (elektrokimyasal ve kimyasal) yöntem için yaklaşık $55^{\circ}C$ dolayında olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmadaki koşullarda Seryum(IV) yada organik madde olmadan polimerizasyon başlanmamaktadır.

Elektroliz süresi için kesin bir değer verilmemekle beraber ortalama 1 saatte polimere dönüşüm büyük ölçüde tamamlanmaktadır.

Değişik elektrotlarla ve değişik koşullarda yapılan deneyler göstermektedir ki, grafit elektrotlarla oldukça yüksek verim elde edilmiştir. Aynı Ce(IV) konsantrasyonunda ve aynı koşullarda çelik elektrotlar kullanıldığında % dönüşüm yaklaşık % 90'lara, grafit elektrotlarda % 99'lara varırken, Cr-Ni elektrotlarla çok düşük %19 dönüşüm elde edildi.

Örnekleri molekül ağırlıkları yönünden incelemek için saf suda hazırlanmış çözeltiler uzun süre bekletilmelerine ve çalkalanma makinasında karıştırıldıkları halde, bazı konsantrasyonlardaki polimerlerin şişme gösterdikleri gözlemlendi. Dietil malonat ve L-aspartik asit durumunda, elde edilen polimerlerin şişme özelliği göstermesi, örneklerin çapraz bağlı polimer ve oldukça yüksek molekülülü olduğunu göstermektedir.

Cr-Ni elektrotlar kullanılarak yapılan deneylerde oluşan polimerlerin oda sıcaklığında kurutulmalarından sonra renklenmeleri (dietil malonat ile yapılan deneylerde yeşil, L-aspartik asit ile yapılan deneylerde ise kırmızı rengi vermesi) büyük bir olasılıkla Cr-Ni elektrottaki metallere birinin bu organik maddelerdeki gruplarla kompleks yapması ve polimerin fonksiyonel grubuna bağlanması şeklinde kendini gösterir. Bu durumda, akrilamidin şelat yapma özelliğini yansıtmaktadır.

Sonuç olarak söylenebilir ki, elektrolitik olmayan yöntemle oranla uygun elektrotlarla, düşük başlatıcı konsantrasyonlarında, düşük sıcaklıklarda elektrolitik yöntemle ve daha kısa zamanda, daha verimli bir şekilde polimer elde etmek mümkündür. Kısaca elektrolitik yöntem, elektrolitik olmayan yöntemle oranla daha üstündür. Elektrolitik proses sırasında devamlı olarak tekrar üretilen Ceryum(IV)'un daha düşük konsantrasyonlarında, elektrolitik metod elektrolitik olmayan metoda göre daha avantaj sağlar.

Redoks yöntemi ile L-aspartik asitin akrilamid ile polimerizasyonunun deneysel sonuçları:

Ce(IV).10 ⁻² (Mol/dm ³)	Kimyasal Yöntem		Elektrokimyasal yöntem	
	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm (Paslanmaz çelik elektrotlar)
0.05	-	-	0.500	23.47
0.1	0.458	22.50	0.650	30.51
0.2	0.698	32.92	0.788	36.99
0.3	0.855	40.14	1.134	53.23
0.4	1.100	51.64	1.350	63.38
0.5	1.300	61.83	1.586	74.46
2.0	1.558	73.14	1.790	84.03
3.0(55°C)	1.800	84.50	1.890	88.73
3.0(40°C)	1.506	70.70	1.609	75.53
3.0(30°C)	1.110	52.11	1.206	56.61

Redoks yöntemi ile Dietil malonat'ın akrilamid ile polimerizasyonunun deneysel sonuçları:

Ce(IV).10 ⁻² (mol/dm ³)	Kimyasal Yöntem		Elektrokimyasal Yöntem	
	Polimer miktarı(gr)	% Dönüşüm	Polimer miktarı(gr)	% Dönüşüm (Paslanmaz çelik elektrotlar)
0.05	-	-	0.610	28.63
0.1	0.510	23.94	0.680	31.92
0.2	0.688	32.30	0.865	40.61
0.3	0.750	35.21	0.980	46.00
0.4	0.990	46.47	1.110	52.11
0.5	1.150	53.99	1.350	63.38
2.0	1.390	65.25	1.480	69.48
3.0(55°C)	1.700	79.81	2.040	95.77
3.0(40°C)	1.608	75.49	1.900	89.20
3.0(30°C)	1.448	67.98	1.780	83.56

Grafit elektrot kullanılarak yapılan polimerizasyon sonuçları:

$[\text{Ce(IV)}] \cdot 10^{-2}$ (mol/dm ³)	Dietyl malonat		L-aspartik asit	
	Polimer miktarı (gr)	% dönüşüm	Polimer miktarı (gr)	% Dönüşüm
0.05	0.750	35.21	0.682	32.01
0.2	0.808	37.93	0.713	33.47
0.5	1.920	90.14	1.590	74.64
2.0	2.110	99.06	1.980	92.95

KAYNAKLAR

- [1] AKAR, A., Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü. Yayınları 1989.
- [2] CONNICK, R.E., J.Chem. Soc.(Suppl.2) 5235,1949.
- [3] NARITA, H., and MACHIDA, S., Die Makromolekulare Chemie, 97 1966. 209-215,(Nr.2155).
- [4] ISFENDİYAROĞLU, A., SARAÇ, A.S.,Elektrokimyanın Endüstriye Uygulanması, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, 1980.
- [5] WIBERG, K.B. Oxidation in Organic Chemistry, Part A, Akadamic Press, New York, 1965.
- [6] SMITH, G.F., Gerate Oxiditmetry, g.Frederic Smith, Chemical Co., Columbus, Ohio, 1942.
- [7] VOGEL, A.I., A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Third Editon, 1961.
- [8] SHERRILL, M.S.,KING, C.B., and SPOONER, R.C.,J.Am. Chem. Soc., 65,170,1943.
- [9] HEIDT, L.J., and SMITH, M.E., J.Am., Chem. Soc., 70, 2476, 1948, ARDON, M., and STEIN. G.J.Chem. Soc.,104, 1976.
- [10] WOLF, L., and BARNIGHAUSEN, H., Acta Cryst.,13,778 HOARD, J.L. and SILVERTON, J.V., Inorg.Chem. 2,235, 1963.
- [11] LUNDGEN, G., Rec.Trav.Chim.,75,585,1956.
- [12] PAUNLING, L., Nature of the Chemical Bond,Cornell Univ. Press, Ilhaca, New York,1960.
- [13] PENNY, W.G., and ANDRESON, J.S., Trans.Faraday, Soc. 33,1363, 1937.

- [14] BAYSAL, B., Polimer Kimyası Cilt I. İ.T.Ü. Yayınları, 1981.
- [15] DOĞANÇAY, O., Polimerlerin Fizikokimyasal İncelenmesi., İ.T.Ü. Yayınları, 1973.
- [16] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 1.2.5.
- [17] DAINTON, F.S., and TORDOFF, M., Trans.Faraday Soc. 53, 666-678, (1957).
- [18] NARİTA, H., OKAMOTA, S., and MACHIDA, S., Die Makromolekulare Chem., III(1968),14-19, (Nr-25/9).
- [19] COLLINSON, E. DAINTON, F.S., and MONAUSTHON, G.S. Trans Faraday Soc. 53, 1957, 489.
- [20] SARAÇ, A.S., GÖÇMEN, A., The Effect of Acrylamide Concentration on the rate of Oxidation of Ce(IV)-Malonic Acid.
- [21] BILLMEYER, F.W. A Text Book of Polymer Science, Toppab Company Ltd. Tokyo, 1962.



Absorpsiyon
bant tipleri

Dietil malonat
 $\checkmark$ (cm⁻¹)

L-Aspartik asit
 $\checkmark$ (cm⁻¹)

O-H gerilmesi	3420(k)	3400
karboksilik asit		2950
N-H	1640(k)	1660
C-N bükülmesi	1420(o)	1400
C-N	1200(k)	1080
Alifatik amin	1140(k)	

Absorpsiyon
bant türleri

Ara ürün
Dietil malonat

Ara ürün
L-aspartik asit

COOH	3100	3600(z)
-NH bükülmesi	1680	

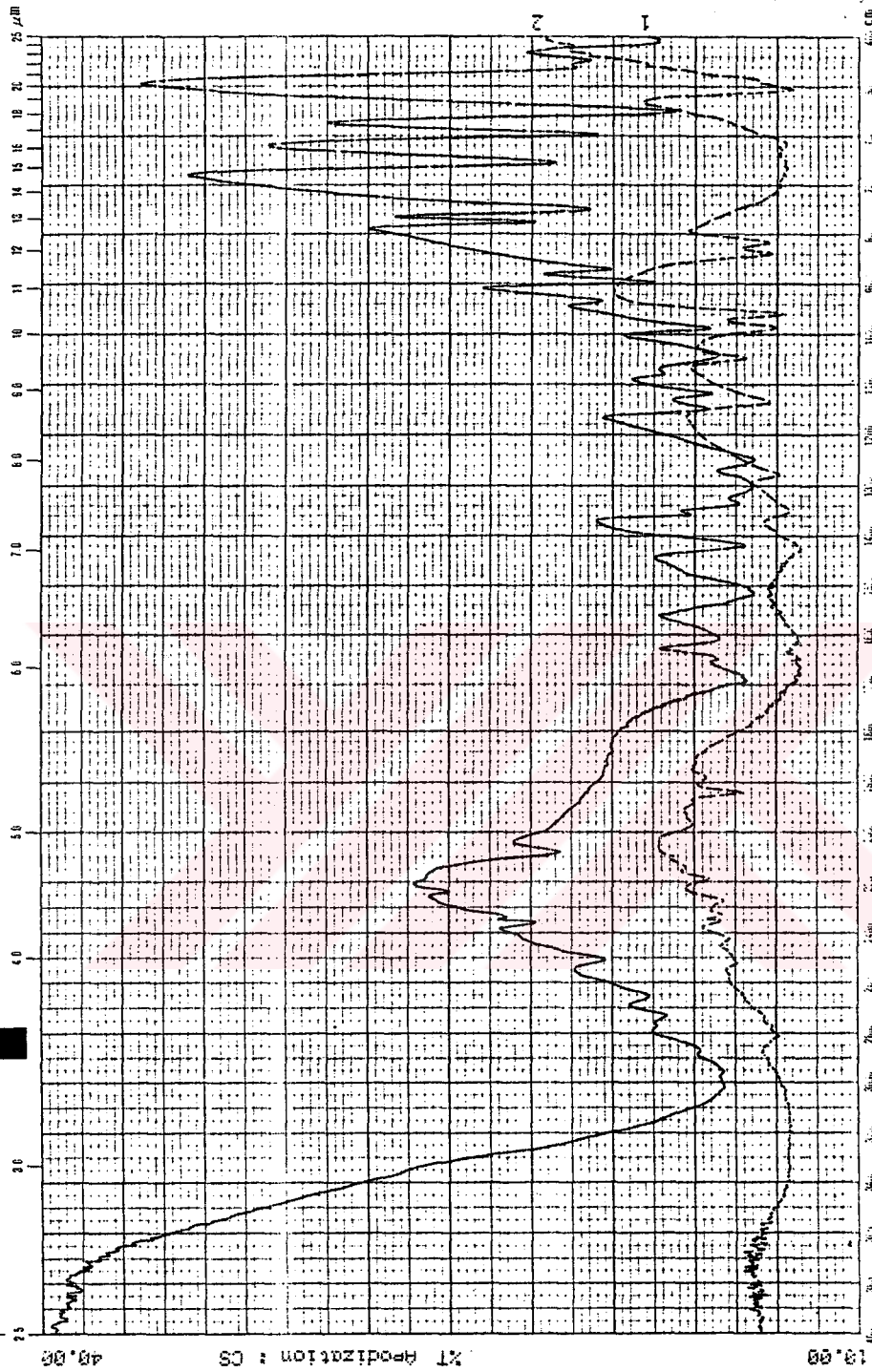
FT-IR spektrumları incelendiğinde; bazı pikler aynı olmakla beraber fonksiyonel grup farklılıkları bu tabloda görülmektedir. Sonuçlara göre ana piklerde görülen molekül ağırlığı daha yüksek bir polimerin varlığı; sulu ortamda çökmeye neden olabileceği gibi bir kompleks oluşumunda olabilir.

UV-VISIBLE spektrumları incelendiğinde; başlangıç maddeleri ve oluşan polimerlerde maksimum dalga boylarında farklılıklar gözlenmiştir. (Ek1, Ek2, Ek3, Ek4)

|k: kuvvetli|

|0: Orta|

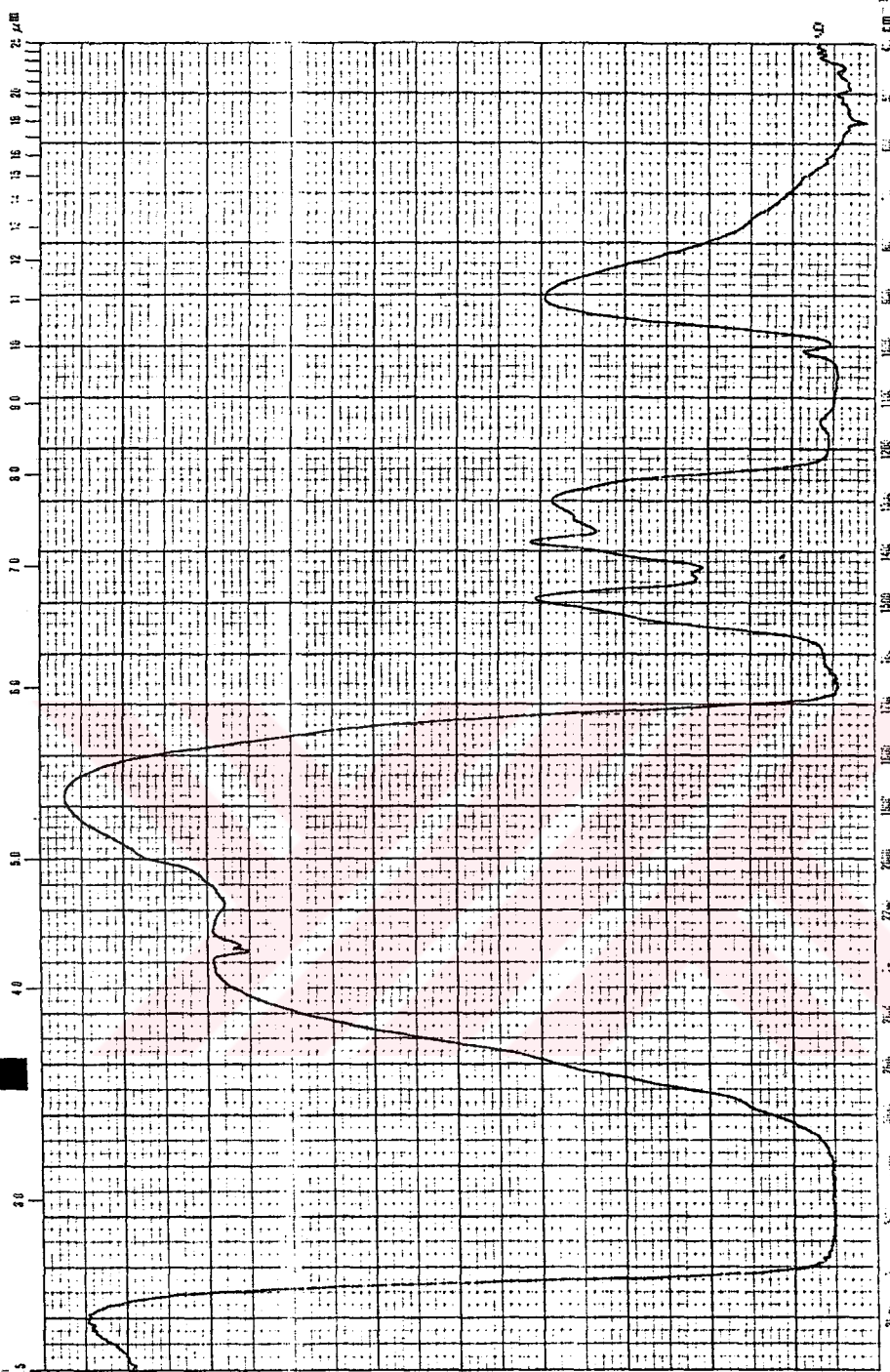
|z : Zayıf|



SPECTRUM NO	SLIT	SPEED	SAMPLE	SAMPLING METHOD	DATE	OPERATOR	REMARKS

JASCO 日本分光工業株式会社 JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. MADE IN JAPAN J-0085

- 1- L-aspartik asidin IR spektrumu.
- 2- Akrilamidin IR spektrumu



```

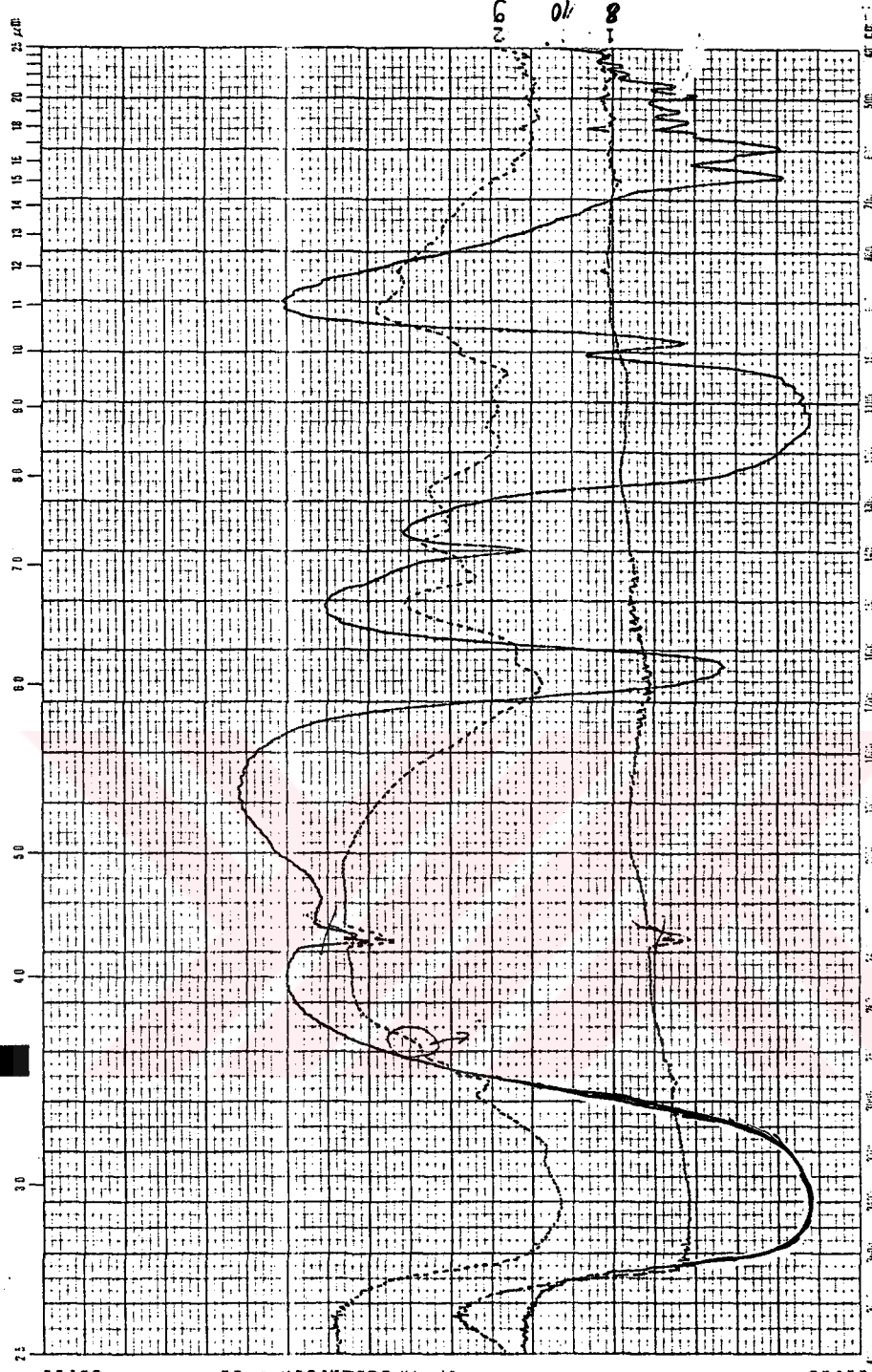
Date      : / /
File Name :
Sample Name :
Gain      : 2
Soams     : 2
Resolution : 4
XT Apodization : CS
60.00

```

SPECTRUM NO.	SPLIT	SPEED	SAMPLE	SAMPLING METHOD	DATE	OPERATOR	REMARKS
--------------	-------	-------	--------	-----------------	------	----------	---------

JALSCO 日本分光工業株式会社 JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD.
MADE IN JAPAN J-0085

6- Dietil malonat ile yapılan polimerizasyonda oluşan ürünün IR spektrumu

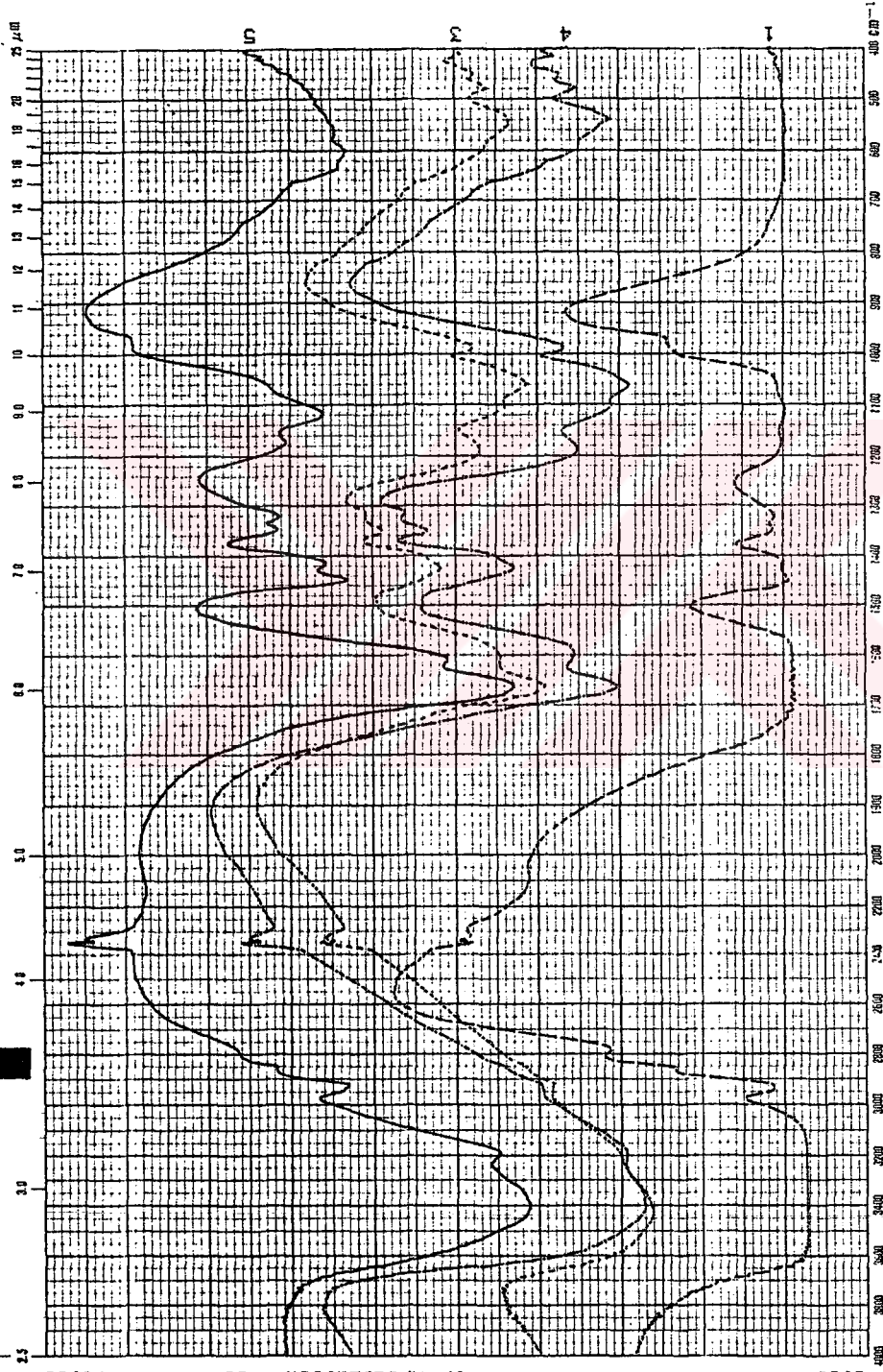


Date :
 File Name :
 Sample Name :
 Resolution : 4
 Scans : 2
 Gain : 2
 %T Modulation : 0.8
 55.00

SPECTRUM NO	SLIT	SPEED	SAMPLE	SAMPLING METHOD	DATE	OPERATOR	REMARKS
-------------	------	-------	--------	-----------------	------	----------	---------

Jasco 日本分光工業株式会社 JAPAN SPECTROSCOPIC CO. LTD. MADE IN JAPAN J-0085

- 8-9: Dietil-malonat ile yapılan polimerin IR Spektrumları (Kimyasal ve Elektrolitik)
- 10- Grafite elektrodlar kullanılarak dietil malonat ile yapılan polimerlerin IR spektrumları

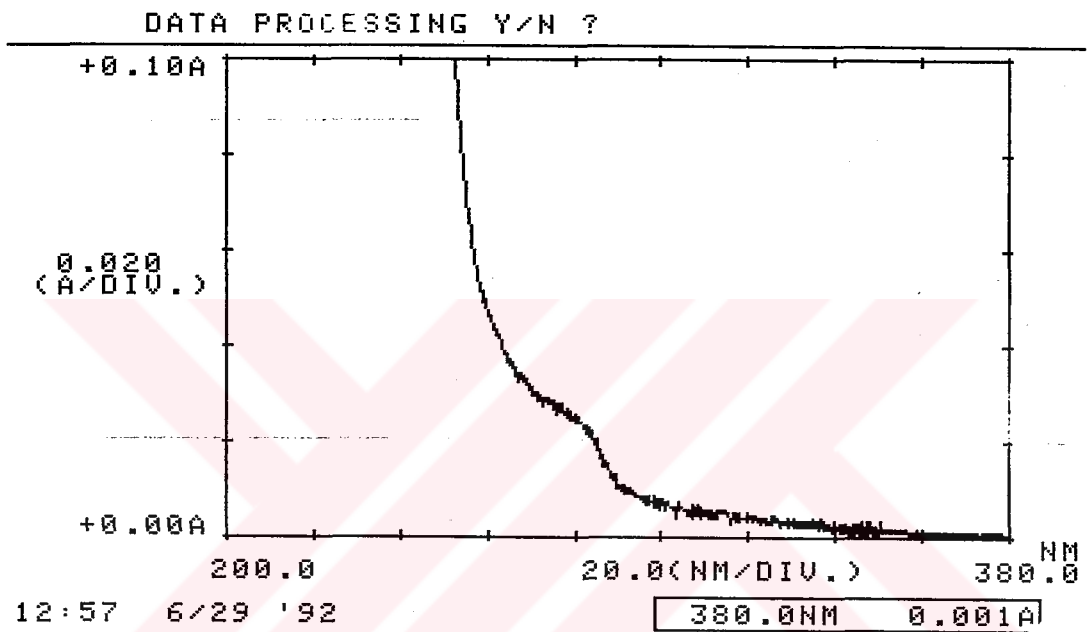


Date : / /
File Name :
Sample Name : F
Resolution : 4
Scans : 3
Gain : 2
Apodization : CS
70.00

SPECTRUM NO.	SLIT	SPEED	SAMPLE	SAMPLING METHOD	DATE	OPERATOR	REMARKS
--------------	------	-------	--------	-----------------	------	----------	---------

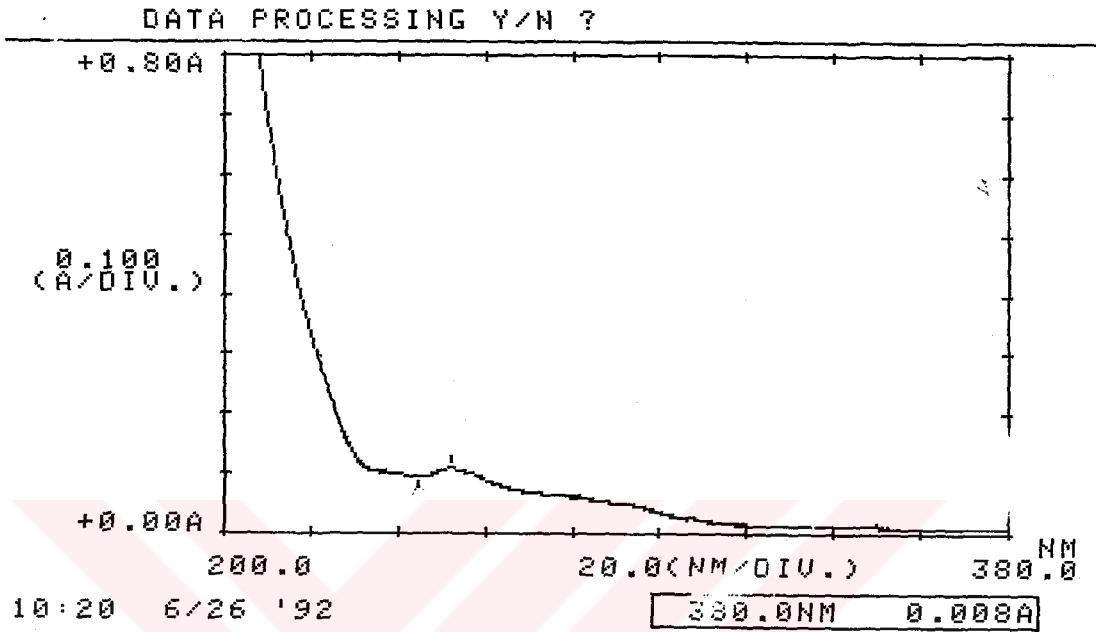
JASCO 日本分光工業株式会社 JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD. MADE IN JAPAN J-0085

- 1- Elektrolitik yöntemle dietil malonat ile yapılan polimerlerin IR spektşumları
- 3-4- L-aspartik asit ile elektrolitik yöntemle yapılan polimerizasyonda oluşan ara ürün IR spektřumu,
- 5- Kimyasal yöntemle L-aspartik asit ile yapılan polimerlerin IR spektşumları



EK-1. Dietil Malonatın UV-VISIBLE Spektrumu

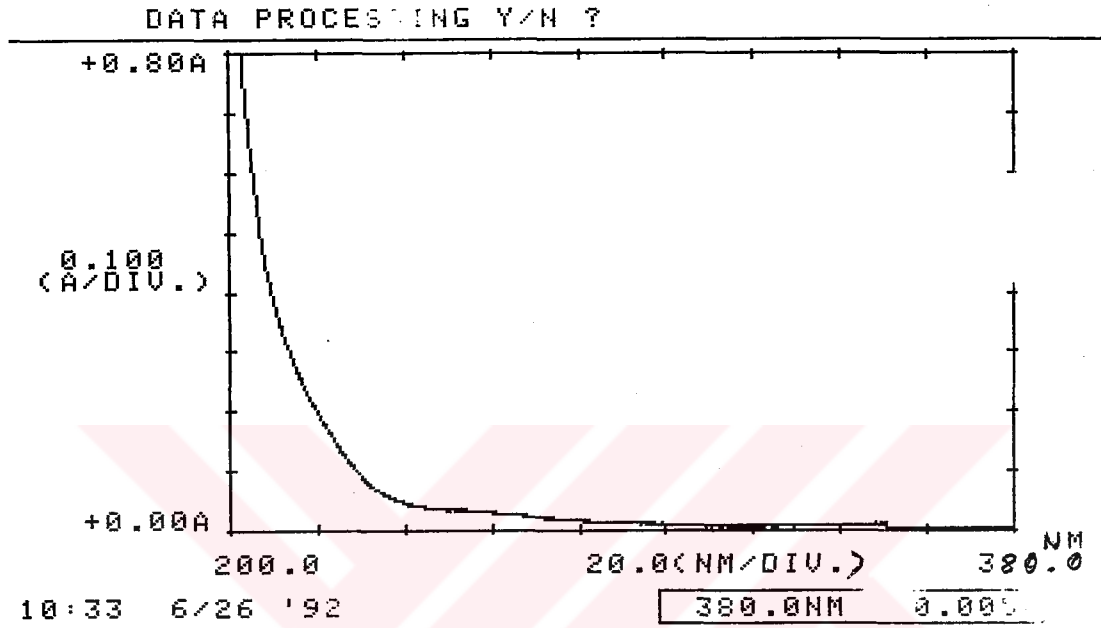
$5 \cdot 10^{-4} M.$



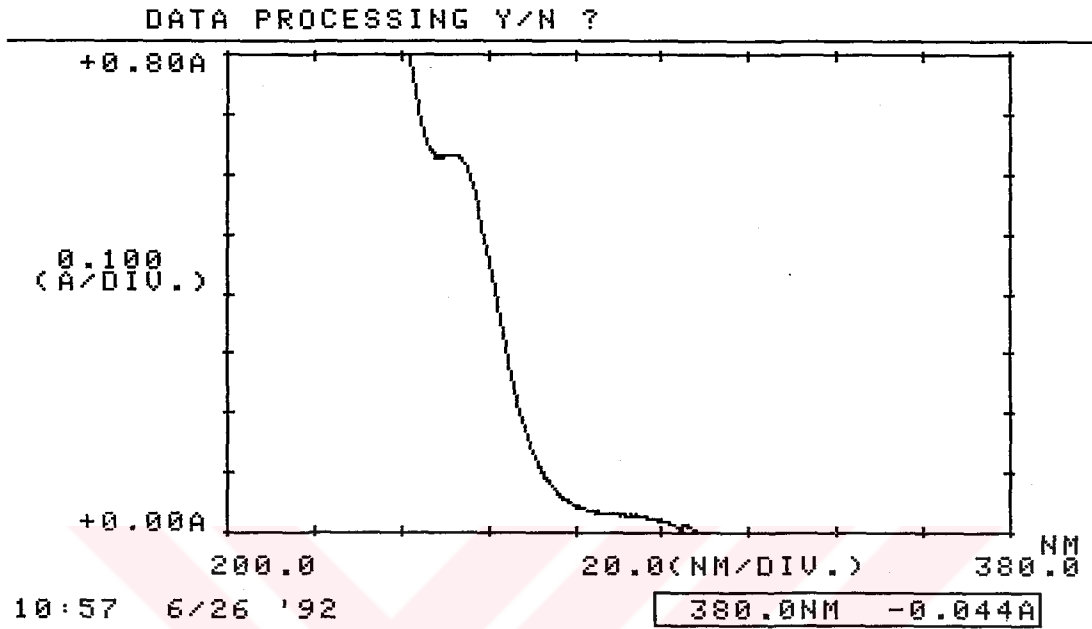
*** PEAK-ICK ***

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
252.0	0.109	244.0	0.094
$C = 5 \times 10^{-4}$			

EK-2. (5×10^{-4} Konsantrasyonunda) Çelik Elektrotlar ve Diethyl Malonat Kullanılarak Yapılan Polimerizasyondan Elde Edilen Polimerin UV-VISIBLE Spektrumu



EK-3. Poliakrilamidin UV-Spektrofotometresi ile elde edilen Absorpsiyon spektrumu (Çözücü, su).



*** PEAK-PICK ***

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
218.6	2.496		

$$C = 5 \times 10^{-4}$$

EK-4. (5×10^{-4} Konsantrasyonunda) Grafit Elektrotlarla L-Aspartik Asit Kullanılanarak Yapılan Polimerizasyondan Elde Edilen Polimerin UV-VISIBLE Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1980 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Fakültesi'ne girdi. 1984 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1988 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. İngilizce ve Almanca bilmektedir.

