

39166

REDOKS POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE AREN
UÇ GRUPLU POLİAKRİLAMİD SENTEZİ

39166

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Filiz KESKİN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 21 Haziran 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Temmuz 1993

Tez Danışmanı : Prof.Dr. A.Sezai SARAÇ

Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Niyazi BIÇAK

Doç.Dr. Metin ACAR

TEMMUZ 1993

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bana her türlü olanağı sağlayan, hiç bir zaman ilgisini ve desteğini esirgemeyen her konuda yardımcı olan ve beni yönlendiren Fiziksel Kimya Anabilim Dalı Başkanı, Sayın Hocam Prof.Dr. A. Sezai Saraç'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteğini gördüğüm Sayın Hocam Yar.Doç.Dr. Bahattin Soydan'a ve bana her konuda destek olan tüm Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda görevli arkadaşlarım ve hocalarıma ve tezimin daktilo edilmesi ve düzenlenmesinde yardımcı olan Nevin Tümene'ye teşekkür ederim.

Ayrıca, tezimin hazırlanması sırasında gösterdikleri hoşgörü ve destekten dolayı eşime ve aileme çok teşekkür ederim.

HAZİRAN 1993

FİLİZ KESKİN

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET	V
SUMMARY	VI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.2 Seryum(IV) Sülfat ile Oksidasyon	2
1.3 Organik Maddelerin Seryum(IV) ile Oksidasyonu	4
1.4 Hidrokarbonların Seryum(IV) ile Oksidasyonu	5
BÖLÜM 2. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI	9
2.1 Zincir Polimerizasyonu	9
2.2 Kondensasyon Polimerizasyonu	11
2.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu	11
2.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu Başlatma Yöntemleri	15
BÖLÜM 3. AKRİLAMİD POLİMERLERİ	17
3.1 Poliakrilamidin Bazı Kullanım Alanları	18
3.2 Akrilamidin Seryum(IV) İyonu ile Serbest Radikal Polimerizasyonu	19
3.3 Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması.....	26
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1 Kullanılan Aletler ve Özellikleri	28
4.1.1 Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı	28
4.1.2 Damlatma Hunisi ve Balon	28
4.1.3 Elektroliz Düzenekği	28
4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri	30
4.2.1 Seryum(IV) Sülfat	30
4.2.2 Kullanılan Arenler.....	30
4.2.3 Kullanılan Monomer ve Diğer Çözücüler	31

4.3 Polimerizasyon Deneylerinin Yapılışı ...	32
4.4 Antrasenle Yapılan Polimerizasyon Deneyleri.....	33
4.4.1 H ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi.....	33
4.4.2 Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi	36
4.4.3 Antrasen Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi.....	41
4.5 Fenantren ile Yapılan Polimerizasyon Deneyleri	42
4.5.1 H ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi.....	42
4.5.2 Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi	43
4.5.3 Fenantren Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi	46
4.5.4 Reaksiyon Süresinin Polimer Verimine Etkisi	48
4.5.5 Sıcaklığın Polimer Verimine Etkisi	50
4.6 Naftalin ile Yapılan Polimerizasyon Deneyleri	52
4.6.1 H ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi	52
4.6.2 Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi	53
4.6.3 Naftalin Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi	56
4.7 Bazı Arenlerin Akrilamid ile Polimerizasyonu	57
4.8 Viskozite Ölçümleri	58
BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	61
KAYNAKLAR	66
EKLER	68
ÖZGEÇMİŞ	71

ÖZET

Seryum(IV) sülfat, çok hızlı elektron transferi yapabilen oldukça kuvvetli yükseltgen bir maddedir. Bu özelliğinden faydalanılarak serbest radikal polimerizasyonunda bir aren eşliğinde başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmadaki amaç kimyasal ve elektrokimyasal rejenerasyonla akrilamidin aren ve Seryum(IV) başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonunun incelenmesidir. Kullanılan arenler antrasen, fenantren, naftalin, asenaften, asenaftilen ve pirendir.

Bu amaçla; yapılan deneylerde ürün verimine (polimer miktarına) zaman, sıcaklık, Seryum(IV), H_2SO_4 , aren konsantrasyonlarının ve kullanılan çeşitli elektrotların etkisi incelenmiştir.

Sonuç olarak; düşük seryum(IV) konsantrasyonlarında grafit elektrotlar kullanılarak elde edilen polimer miktarı, aynı şartlarda elektrolitik olmayan yöntemle elde edilen polimer miktarından daha az bulunmuştur. Yüksek Seryum(IV) konsantrasyonlarında ise grafit elektrotlar kullanılarak elde edilen polimer miktarı, aynı şartlarda elektrolitik olmayan yöntemle elde edilen polimer miktarından daha fazla bulunmuştur. Aren konsantrasyonu arttıkça elde edilen polimer miktarı azalmıştır.

ARENE END GROUP CONTAINING POLYACRYLAMIDE SYNTHESIS BY REDOX POLYMERIZATION

SUMMARY

The free radical chain polymerizations have become most important polymerization method as far as their industrial utilization is concerned. The propagating side 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 side is reformed on the newly fixed last unit of the chain

Initiators: The free radical initiators can be classified in several groups, of which the most important are:

- a) Peroxides, organic or inorganic, like dibenzoyl peroxide or potassium peroxodisulfate
- b) Hydroperoxides
- c) Peresters
- d) Aliphatic azocompounds

Mechanism of radical chain polymerization initiation

Initiation: The initiation reaction is the attack of a monomer molecule by a primary radical originating from the initiator. This process involves two reactions.

1. Decomposition of the initiator to form primary radicals



2. The actual initiation reaction



Propagation: This reaction is repeated hundreds to many thousands of times for each chain formed, it can be written as



Termination: Growing radicals can react with each other in two different ways.

1. By recombination, a homopolar bond is formed by pairing the single electrons of the free radical sites of two chains:



2. By disproportionation, where by a hydrogen atom is transferred from one chain to the other two molecules of "dead" polymer are formed.



Acrylamide Polymer: This study deals primarily with acrylamide itself because it is the most important industrially and because its properties are the best known in the presence of free radicals acrylamide polymerizes rapidly to high molecular-weight polymers. Common initiators are peroxides, azo compounds, redox pairs, photochemical systems and x rays. Polymerization in aqueous solution is generally the preferred method. Organic liquids that are solvents for the monomer may be used as reaction media. In this event the polymer is newly always insoluble and precipitates as it forms. Drying problems are reduced, but the molecular weight of polymer made in this way may be too low.

Redox catalysts are used for aqueous polymerization. Common examples are the peroxydisulfate-bisulfite couple, and peroxide with ferrous ammonium sulfate. Ionizing radiation has been studied extensively

as an initiator for aqueous systems as well as for the crystalline monomer. Acrylamide solutions containing certain dyes polymerize rapidly when exposed to ultraviolet light.

The mechanism of free radical polymerization of acrylamide has been studied extensively. At 25°C the rate constant is reported as,

$$k_p = 1.8 \times 10^4 \text{ l-mole}^{-1} \text{ -sec}^{-1} \quad \text{for propagation}$$

$$k_t = 1.45 \times 10^7 \text{ l-mole}^{-1} \text{ -sec}^{-1} \quad \text{for termination}$$

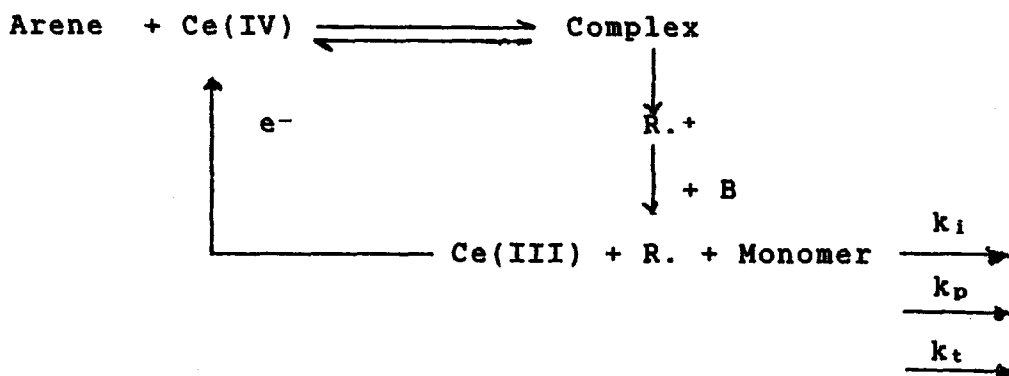
$$k_{tm} = 2.2 \times 10^{-1} \text{ l-mole}^{-1} \text{ -sec}^{-1} \quad \text{for transfer}$$

The ratio k_p/k_t exceeds that reported for any other monomer, k_p being exceptionally high and k_t rather low.

The redox reaction between Cerium(IV) Sulfate and organic reducing compound has been used for initiation of vinyl polymerization. The polymerization mechanism involves the generation of free radicals from the complex formed between Cerium(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 Cerium(IV) arene (anthracene, phenanthrene, naphthalene, acenaphthen, acennaphthylen and pyrene) redox initiator system with and without electrolysis. The effect of temperature, time, Cerium(IV) and arene molecular weight were studied and compared with and without electrolysis.

The redox reaction between Cerium(IV) Sulfate and arene may be written as follows;



where B is a base or nucleophilic

Polymerization was carried out in a three necked flask. Aqueous solution of acrylamide and arene were added into the flask and the stirred with magnetic stirrer. Cerium(IV) salt solution was added dropwise in 10 minutes. After certain period of polymerization time, the content of the flask was poured into the acetone in order to precipitate polyacrylamide. This precipitate was filtered and dried under vacuum at room temperature.

Polymerization reactions have been carried out at 50°C in a thermostated bath for 2 hours. The total volume of reaction solution was 100 ml. and initial acrylamide concentration 0.5 M. Arene concentration 1×10^{-2} M. Initial Cerium(IV) Sulfate concentration was in the range of 1×10^{-3} - 4×10^{-2} M.

The effect of arene, Cerium(IV) concentration, time, temperature and H_2SO_4 concentration 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 Oswald viscometer. In water at 25°C, the relationship of equation being used as following.

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M_n^{0.66}$$

The more significant result is that there is no polymerization at concentration below 1×10^{-3} M Cerium(IV) sulfate with and without electrolysis. At high cerium(IV) concentration the electrolytic method has an advantage of increasing polymer yield.

It was observed that increasing Cerium(IV) concentration resulted an increase in both the yield and the molecular weight of polyacrylamide.

From the curves of Cerium(IV) concentration effect on polymer yield, shows that Cerium(IV) concentration and yield are proportional.

In this study, the effect of arene concentration on the polymerization yield was studied. It was obtained that 1×10^{-2} M arenes concentration resulted a high polymer yield.

The effect of the sulfuric acid concentration on the polymerization yield was studied. The change of the sulfuric acid concentration changes on the yield.

Table 1 Variation of the Molecular Weight and Conversion
(in %) with Ceric Ion Concentration

[Arene] (1×10^{-3} M)	[Ce(IV)] $\times 10^2$ (M)	% Conversion with Chemical Method	% Conversion with Electrochemical Method	$\bar{M}_n$ with Chemical Method	$\bar{M}_n$ with Electrochemical Method
Naphthalene	3	71.75	75.15	32270	43850
	2	47.55	65.19	18090	34970
	1	31.10	24.75	11590	20480
Phenanthrene	3	65.15	70.76	39340	45380
	2	48.95	57.31	22960	33680
	1	26.87	26.07	13480	26840
Anthracene	3	60.96	65.55	11350	21780
	2	42.08	53.47	6220	9500
	1	25.32	17.78	2940	5220

[AA] = 0.5 M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Temperature = 50 °C
Time = 2 hours

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Serbest radikal polimerizasyonu birçok başlatıcı ile gerçekleştirilebilmektedir. Bunların en önemlileri peroksitler, azobileşikler, raydoaktif ışınlar, x ışınları ve redoks çiftleridir.

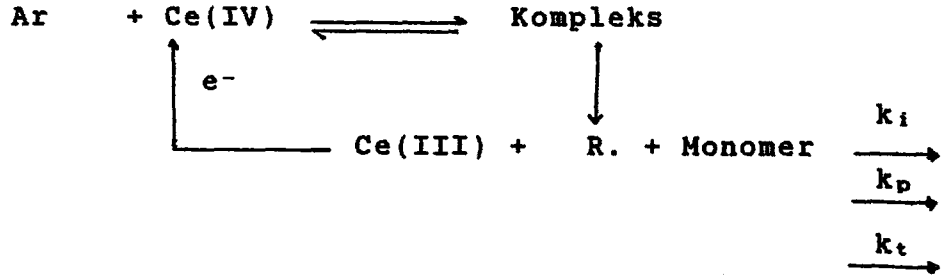
Akrilamid polimerleri dolgu maddesi olarak birçok sanayi kolunda, tekstil endüstrisinde, film yapımında, atık suların temizlenmesi gibi birçok alanda kullanılır.

Böylesine geniş kullanım alanı olan ve polimerizasyonu kolay olan bu madde ve türevleri üzerinde araştırmalar son yıllarda yoğunlaşmıştır. Birçok polimerizasyon yöntemleri akrilamid polimerizasyonunda kullanılabilir. Son yıllarda seryum (IV) ile radikal polimerizasyonu konusunda araştırmalar belirli bir yoğunluk kazanmaya başlamıştır.

Seryum (IV) $\xrightarrow{+e}$ Seryum (III)'e indirgenirken serbest kalan tek elektron bir aren ile serbest bir radikal verir.



Eğer polimerizasyon bir elektroliz hücresi içinde gerçekleştirilirse seryum (III) yeniden seryum (IV)'e yükseltgenebilir ve yeniden radikal oluşturmada kullanılabilir.



Bu çalışmadaki amaç kimyasal ve elektrokimyasal rejenerasyonla, akrilamidin aren ve Seryum(IV) başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonunun incelemesidir. Reaksiyon koşulları ve madde konsantrasyonları değiştirilerek deneyler tekrarlanmış ve bütün bunların polimer verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, kullanılan elektrotların polimerizasyon olayına ne türlü bir etkide bulunacağı ve hangi tür elektrotla, Seryum (III) $\rightarrow$ Seryum(IV)'e yeniden kazanma işleminin en verimli olduğu araştırılmıştır.

1.2. Seryum(IV) Sülfat ile Oksidasyon

Seryum(IV) tuzları kuvvetli oksitleyici maddelerdir. Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve +4 tür [1]. 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 [2]. 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

bağılıdır. Birçok anorganik maddenin oksidasyonu yanında, organik maddelerin oksidasyonunda kullanılan Seryum(IV) metal iyonu [3] 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. Bu özelliklerinden faydalanılarak serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak geniş kullanım alanları bulmuştur.

İndirgenme potansiyeli 1-8N H_2SO_4 ve $25^\circ C$ de 1.43 ± 0.05 volttur. Yalnızca asitli çözeltilerde kullanılabilir ve en iyisi 0.5N veya daha yüksek asit konsantrasyonlarıdır. Çözelti nötralize olurken, Seryum(IV) hidroksit veya bazik tuzları çöker. Çözelti sarı renklidir. Sıcak ve çok seyreltik olmayan çözeltilerde dönüm noktası bir indikatör olmadan bile tayin edilebilir [4]

Seryum(IV) ve sülfürik asit ortamında, $CeSO_4^{2+}$, $Ce(SO_4)_2$ ve $Ce(SO_4)_3^{2-}$ kompleksleri, perklorik asit ortamında, $Ce(OH)^{3+}$ ve $Ce(OH)^{2+}$ hidroliz ürünleri ve Seryum(IV) iyonu halinde bulunur [5]. Yüksek Seryum(IV)

derişimi durumunda seryum(IV) iyonunun iki dimer hali [6] $(\text{CeO}(\text{Ce}))^{6+}$ ve $(\text{HO}(\text{CeO}(\text{CeOH}))^{4+}$ olup, molekül ağırlığı 40.000'e ulaşan polimer hali saptanmıştır.

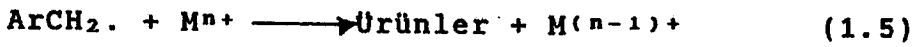
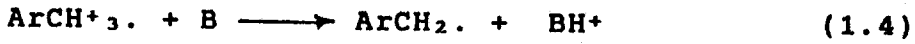
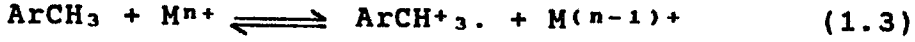
Bilinen Seryum(IV) tuzları [7,8] üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar Seryum(IV) iyonunun koordinasyon sayısının sekiz olduğunu göstermiştir [9]. Sülfat ve nitrat tuzlarından elde edilen veriler, bu iyonların oksijen atomlarının 1'den fazla koordinasyon konumuna yerleştiğini göstermiştir [10].

1.3. Organik Maddelerin Seryum(IV) ile Oksidasyonu

Sülfürik asit, perklorik asit ve nitrik asit ortamlarında Seryum(IV) ile organik maddeler arasında çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Genel olarak, alkol ve glikollerin Seryum(IV) ile oksidasyonlarının oluşan koordinasyon komplekslerinin bozunumu yolu ile olduğu inancı yaygındır [11,12,13,14]. Glikol ve benzeri maddelerin oksidasyonlarında tepkime için, organik madde ve Seryum(IV) arasında böyle bir koordinasyon kompleksinin oluşumunun gerekli olduğu öne sürülerek, bu kompleksin hız saptayan adımda serbest radikal ve Seryum(III) oluşturarak bozunduğu, serbest radikalın ise ikinci bir Seryum(IV) ile hızlı olarak

Genelde tek-elektron oksidan için (M^{n+}), önerilen katyon radikal mekanizması aşağıdaki gibidir [20].

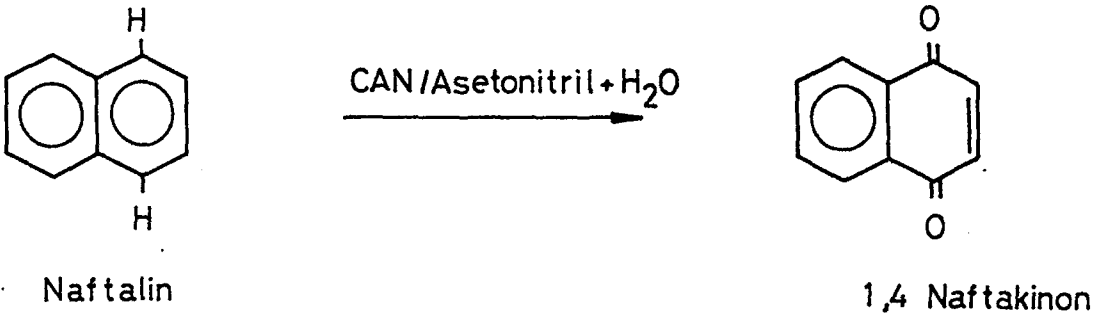
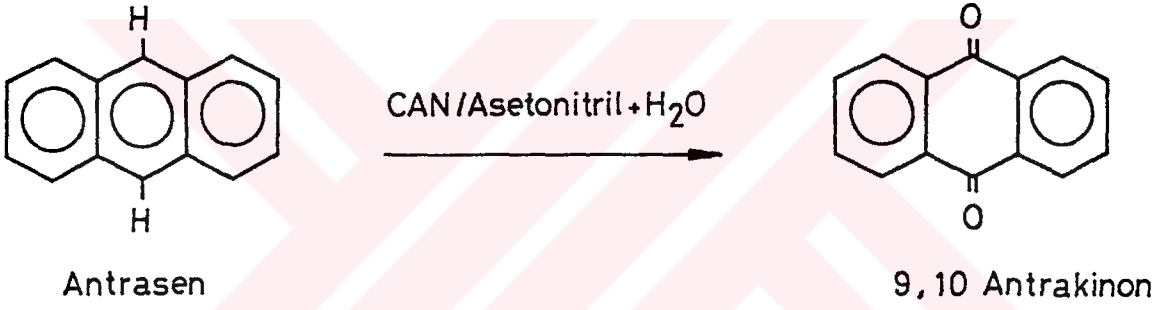
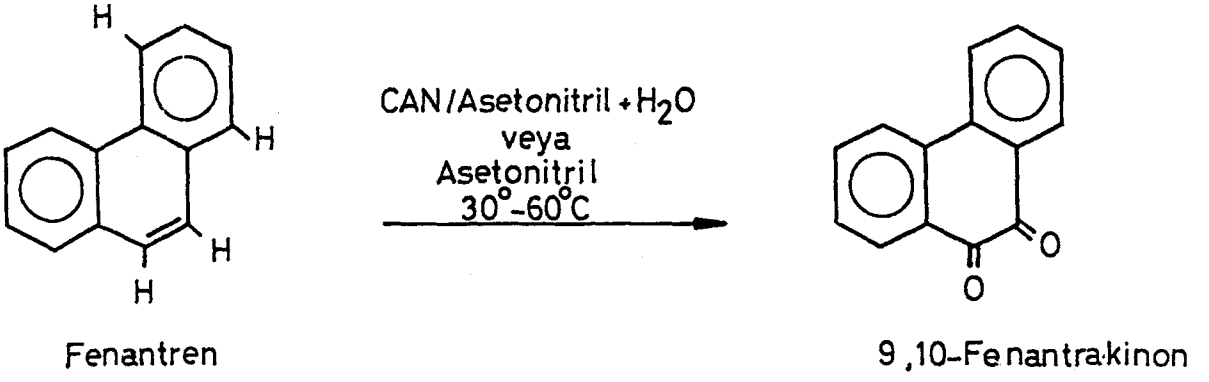


(B: Çözücünün konjuge bazı veya metal ligandı) [20].

Regioselektivitenin mümkün olması nedeniyle, yeterince düşük iyonizasyon potansiyelli substratlar ve nispeten zayıf Ce(IV) asetat yükseltgeni ile zincir ve uçzincir asetoksilasyonlar meydana gelebilir [20].

Ürün saptama basamağında (reaksiyon 1.4), proton-ayırıcı gruplar farklı olabilir, yapısı M^{n+} metali ile ligantın saflığına bağlıdır.

Prof.Dr. Sezai Saraç yönetimindeki Nato Projesinde, antrasen, naftalin ve fenantrenin CAN ile oksidasyonu incelenmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler GC-MS, NMR, FT-IR ve kolon kromatografisi ile saptanmıştır. Bu reaksiyonlar Şekil 1.1 de gösterilmiştir [21].



Şekil 1.1. Bazı Arenlerin Seryum(IV) ile Oksidasyonları

BÖLÜM 2. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

Polimer sentezi Carothers sınıflandırmasına göre zincir(katılma) polimerizasyonu ve kondensasyon (basamak) polimerizasyonu olmak üzere başlıca iki grupta incelenir.

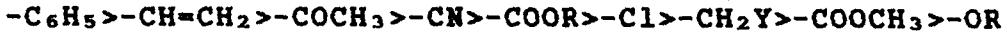
2.1. Zincir Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda çok sayıda doymamış moleküler birleşerek büyük bir molekül oluştururlar. Bu büyük molekülde monomer birimleri tek bağlarla bağlanırlar.

Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynı moleküller olabileceği gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküllerde olabilir. Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler başlıca vinil ve dien monomerleri olup, etilen ve butadienin türevleri olarak incelenebilirler.

Vinil monomerleri arasında bir karşılaştırma yapılırsa, genel olarak etilendeki karbon atomlarından birine yapılan tam süstitusyonun Viniliden klorür ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) örneğinde olduğu gibi, polimerizasyonu engellemez. Ancak, 1,2-dikloroetilendeki gibi etilenin

her iki karbon atomunda yapılan substitusyon, genel olarak polimerleşmeyen bir monomer verir. Monosubstitue etilenlerde $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ gibi grupların polimerleşme eğilimini artırdıkları, alkil gruplarının ise bu eğilimi düşürdüğü bilinmektedir. Substitue grupların etkinlik sırası şu şekildedir.



Doymamış monomerlerin polimerizasyonu tipik bir zincir reaksiyonudur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan serbest radikalde olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör yada başlatıcının ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirlerinin çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomerin polimere dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülüleri oluşur.

2.2. Kondensasyon Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Kondensasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. "OH", "COOH", "NH₂" v.b. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme v.b. gibi reaksiyonlarla, genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak kondensasyon polimerlerini oluştururlar.

Kondensasyon polimerizasyona basamaklı polimerizasyon denmesinin nedeni bu polimerizasyon türünde, önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomerler dimerlerle birleşir trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondensasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır.

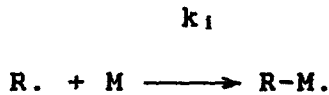
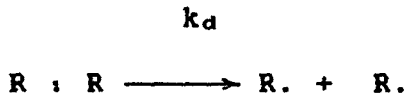
2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon başlıca üç basamakta gerçekleşir.

a) Başlama Basamağı:

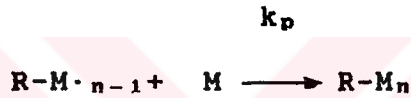
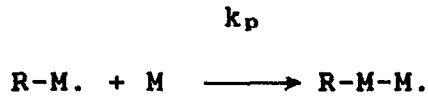
Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu ile sağlanabilir. Ancak, bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler, diazo bileşikler veya redoks başlatıcılar kullanılır. Redoks başlatıcıların en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir.

Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekildedir.



b) Çoğalma Basamağı:

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



reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir.

c) Sonlanma Basamağı:

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektronçiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Açığa çıkan makroradikal aşağıdaki yollarla kendisini aktif olmayan bir yapıya çevirir.

a)- Birincil radikallerin yeniden birleşmesiyle;



b)- Makroradikallerin birleşmesiyle;



c)- Makroradikallerin birincil radikalle birleşmesiyle



d)- Zincir transfer tepkimeleri ile

e)- Safsızlıklarla durma.

Serbest radikal polimerizasyonunda 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.

2.4. Serbest Radikal Polimerizasyonunu Başlatma Yöntemleri

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, ısıtıldığında, radyasyona uğradığında veya kimyasal bir tepkimeye girdiğinde 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 [22].

Radikal oluşumu aşağıdaki tepkimelerle sağlanır.

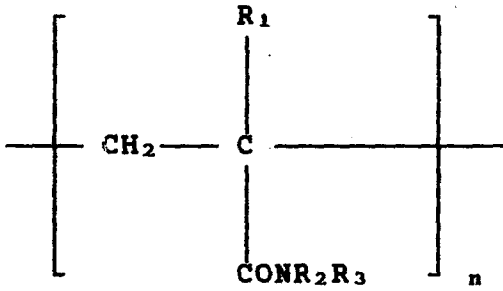
- 1)- Isı ile parçalanarak radikal verenler,
- 2)- Fotoliz,
- 3)- Redoks tepkimeleri,
- 4)- Persülfatlar,
- 5)- Işınlama yoluyla.



BÖLÜM 3. AKRİLAMİD POLİMERLERİ

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 monomer sınıfının ana bileşiğidir. Polimerizasyon derecesi tam olarak bilinmemesine rağmen özellikle N-substitue polimerlerde oldukça yüksek olduğu tesbit edilmiştir.

Poliakrilamid, hemen her durumda suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı bir maddedir. Diğer monomerlerle kolayca kopolimerleri yapabilirler. 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 [23]. Akrilamid ve metilakrilamidin türevleri aynı tip genel formüle sahiptir.



Elde edilen polimerlerin özellikleri polimerizasyon koşullarına bağlı olarak sert veya kırılğan, yumuşak veya yapışkan olarak değiştirilebilir.

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 çözünen bu maddeler aseton, hekzan, benzen veya toluende çözünmez.

3.1. Poliakrilamidin Bazı Kullanım Alanları

1. Katkı maddesi olarak,
2. Reçinelerin kaplanması,
3. Diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak,
4. Matkap sıvılarında dolgu maddesi olarak,
5. Emülsiyonların stabilizasyonu için,
6. Atık suların temizlenmesinde,

7. Sa spreyllerinde,
8. İyon deęiřtirme reçineleri olarak,
9. Deri sanayinde,
10. Kağıt yapımında katkı maddesi olarak,
11. Fotograf filmleri yapımında,
12. Poliester filmleri yapımında,
13. Matbaacılıkta baskı pastası yapımında,
14. Trař kremlerinde,
15. Tekstil endüstrisinde,
16. Kalınlaştırıcı madde olarak,
17. Süspansiyon yapımlarında.

3.2. Akrilamidin Seryum(IV) İyonu ile Serbest Radikal Polimerizasyonu

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

Polimerizasyon genellikle sulu çözeltilerde tercih edilir. Örneğin % 10 luk bir monomer konsantrasyonu ile % 1 lik peroksit başlatıcısı varlığındaki çözelti polimerizasyonu 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 reaksiyonlar meydana geleceği için monomer konsantrasyonu bu değerin üzerine çıkamamalıdır. Ürün, Aseton yada metanol ile çöktürülebilir ve süzülerek ortamdaki uzaklaştırılır. Sıcaklık 100°C'nin üzerine çıkarsa çözünmeyen ürünlerde elde edilebilir. Genelde az miktarda elde edilen ürün, düşük sıcaklıklarda kurutulmalıdır.

Akrilamidin çözünmediği organik çözücüler varlığında polimerizasyon yapılabilir, bu durumda polimer hemen çöker ve kurutma problemleri ortadan kalkar. Ancak, elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı genelde düşüktür.

Sulu çözeltilerdeki polimerizasyon için redoks katalizörlerde kullanılabilir. Akrilamidin polimerizasyonu oldukça kolaydır ve hemen hemen bütün serbest radikal polimerizasyon teknikleri ile polimerize edilebilir.

Serbest radikal polimerizasyonunun mekanizması 25°C'de çalışılmış ve hız sabitlerinin aşağıdaki gibi olduğu saptanmıştır [24].

$$k_p = 1.80 \times 10^4 \text{ lt.mol}^{-1}\text{sn}^{-1}$$

zincir büyümesi

$$k_t = 1.45 \times 10^7 \text{ lt.mol}^{-1}\text{sn}^{-1}$$

zincir sonlanması

$$k_{tm} = 2.2 \times 10^{-1} \text{ lt.mol}^{-1}\text{sn}^{-1}$$

monomere transfer

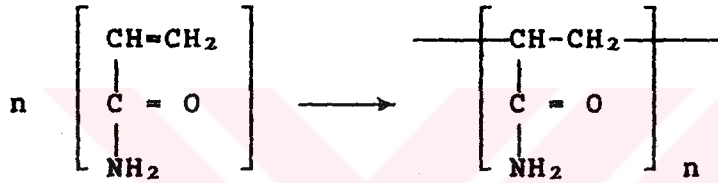
k_p/k_t oldukça yüksektir, bu da k_t nin oldukça küçük olduğu anlamına gelir ki, buradan monomer olarak akrilamidin diğer monomerlerden daha az başlatıcı konsantrasyonlarında bile kolaylıkla polimerize olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu oran polimerizasyonun oldukça hızlı, molekül ağırlığının yüksek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

Reaksiyon esnasında açığa çıkan ısı yaklaşık 19.5 kcal/mol dür [12]. Bu değer metil metakrilamidin polimerizasyonundan yaklaşık 6 kcal daha fazladır.

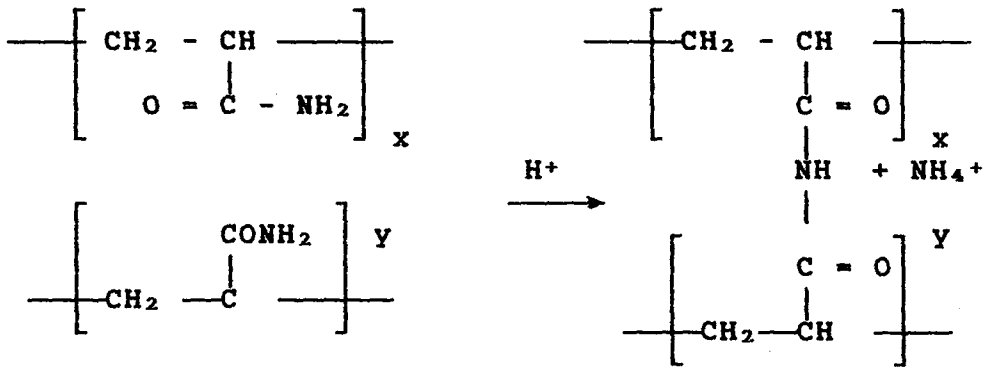
Molekül ağırlığı, alkoller, merkaptanlar ve diğer transfer maddeleri ile ayarlanabilir. Bazı anorganik tuzlarda bu konuda oldukça etkilidir. Pekçok redoks sistemde mevcut olan bisulfit iyonu ≈ 0.17 lik bir zincir transfer sabitine sahiptir. Ferrik ve Vanadin iyonları zincirleri etkili sonlandıran ve kendileri $1e^-$ transfer ederek indirgenen katyonlardır. Akrilamidin belirgin bir

özelliği oldukça yüksek molekül ağırlıklı çözünebilen polimerler meydana getirme yatkınlığıdır. Molekül ağırlığını direkt ölçmek kolay değildir, ancak en azından 10 milyona kadar çıkılabilir.

Polimerizasyon için aşağıdaki en basit reaksiyon denklemini yazmak mümkündür [23].



Ürün suda çözünen bir polimerdir, ancak derişik çözeltiler, yüksek sıcaklık veya çok uzun reaksiyon zamanına bağılı olarak suda çözünmeyen ürünlerde oluşturabilir [22].



Akrilamidin selüloz lifleri üzerine graft-kopolimerizasyonunun bulunması üzerine, akrilamidin Seryum(IV) iyonu ile başlatılan serbest radikal homopolimerizasyonu önem kazanmıştır. Bu da, graft

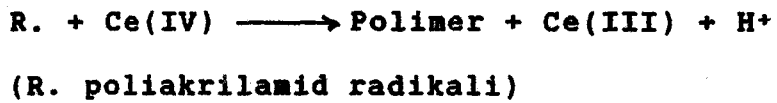
kopolimerizasyonun bir yan reaksiyonu olarak tanımlanabilir. Poliakrilamid baş-kuyruk yapısında düz bir polimerdir. Taktisite derecesi bilinmemekle beraber N-sübstitue türevlerin yüksek oranda kristallene bildiği varsayılır. Poliakrilamidin molekül ağırlığı ile intrinsik viskozitesi $[\eta]$ dl/g arasındaki bağıntılar şöyledir.

$$\eta = 3.73 \times 10^{-4} (M_w)^{0.66} \text{ ağırlık ortalaması (30°C, 1N NaNO}_3 \text{ te)}$$

$$\eta = 6.8 \times 10^{-4} (M_n)^{0.66} \text{ sayı ortalaması (25°C suda)}$$

$$\eta = 6.31 \times 10^{-5} (M_z)^{0.66} \text{ sedimantasyondan yaklaşık bir ağırlık ortalaması (25°C suda)}$$

Metil akrilatın, Seryum(IV) iyonu ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu için aşağıdaki terminasyon reaksiyonu önerilmiştir [24].



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 [25].

Hiroshi Narita, yaptığı çalışmalar sonucunda polimere dönüşümün zamana ve başlatıcının başlatıcı konsantrasyonuna bağlılığını incelemiştir. % 100 dönüşüm için kesin bir zaman bulamamış olmasına rağmen başlatıcının düşük konsantrasyonlarında dönüşümün zamanla orantılı olduğunu tespit etmiştir. Daha yüksek başlatıcılı konsantrasyonlarında dönüşümün çok daha yavaş olduğunu tespit etmiştir.

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

M

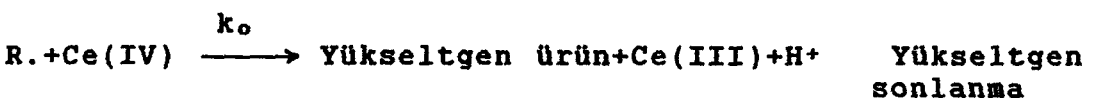
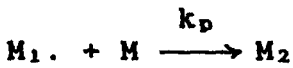
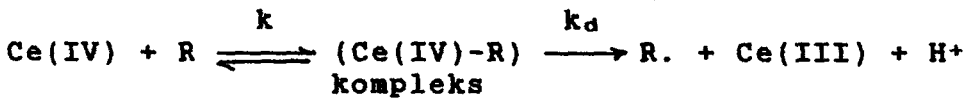


Burada A alkol molekülü, B alkol iyon kompleksi, R oluşan serbest radikal ve M monomerdır.

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 konsantrasyonuyla polimerdeki seryum miktarının düşmesine karşı arttığını belirtmişlerdir [26].

Jen-Feng Kuo ve arkadaşları, nitrilotriasetik asid (NTA), nitrilotripropionik asid (NPA), iminodiasetik asit (IDA) ve etilendiamine tetraasetik asid (EDTA) gibi amino asidlerin, Seryum(IV) amonyum nitrat başlatıcı ile sulu ortamdaki akrilamid polimerizasyonunu incelemişlerdir. Seryum(IV), akrilamid, kenetleyici ajan ve sıcaklık gibi parametrelerin polimer niteliğine ve polimerizasyon reaksiyonuna etkisini incelemişlerdir [27]. Bu çalışmada akrilamidin polimerizasyonu için aşağıdaki mekanizma verilmiştir.



3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması

Viskozite sıvıların akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Seyreltik çözeltilerde, çözeltinin yoğunluğunun çözücünün yoğunluğuna eşit olduğu varsayılarak

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o}$$

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

Yukarıdaki eşitlikten görüldüğü gibi, sabit sıcaklıkta bir çözeltinin bir viskozimetreden, aynı sıcaklıktaki akış süresine bölünürse, çözeltinin bağıl viskozitesi bulunabilir.

η_{sp} özgül (spesifik) viskozite ise

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \cdot \eta_{r-1}$$

olarak tanımlanır.

Özgül viskozitenin konsantrasyona oranına η_{sp}/c indirgenmiş (reduced) viskozite denir. İndirgenmiş

viskozite ile intrinsik viskozite arasındaki bağıntılardan en tanınmış Huggins eşitliğidir.

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

Buradaki k , Huggins sabiti, c, konsantrasyon (g/dl çözelti) gösterir. İnstrinsik viskozite yukardaki eşitliğe göre,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

bağıntısı ile tanımlanır. Bir polimerin intrinsik viskozitesi molekül ağırlığı ve molekül boyutları ile orantılıdır.

Bir polimerin çeşitli molekül ağırlıklı örneklerinin belli bir çözücüdeki instrinsik viskoziteleri ölçülüp, bunların logaritmaları ile molekül ağırlıklarının logaritmaları arasında bir grafik çizilirse, kesim noktası logK , eğimi α olan bir doğru elde edilir. Bu bağıntıya Mark-Hauwink bağıntısı denilmektedir.

$$[\eta] = K M^\alpha$$

Bu şekilde belli bir sıcaklıkta belli bir polimer çözücü sistemi için deneyler yapıp, K ve α sabitleri bir kez saptanırsa, daha sonra bu sabitler ile polimerin intrinsik viskozitesi ölçülüp, molekül ağırlığı bulunabilir. α 'nın hem çözücüye hemde polimere bağlı olduğu görülmüştür ve genellikle 0.5-0.8 arasında değerler alır. T=Q noktasında $\alpha=0.5$ olmalıdır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Aletler ve Özellikleri

4.1.1. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı

Deneyler sıcak su banyosu içinde ve sıcaklığı termostatla $\pm 1^{\circ}\text{C}$ duyarlılıkla ayarlanabilen manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde yapıldı. Karıştırıcının hızı deneyler süresince sabit tutuldu.

4.1.2. Damlatma Hunisi ve Balon

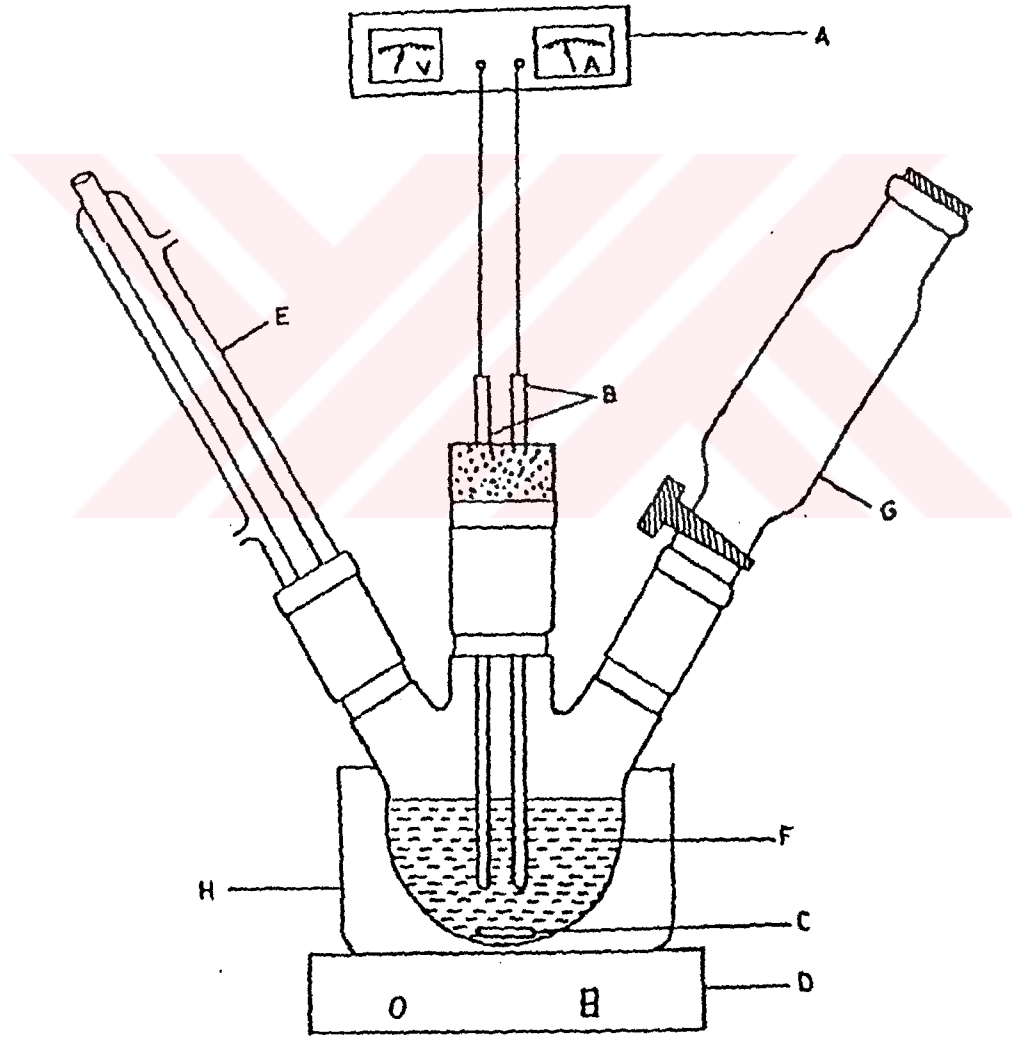
Deneyler 3 boyunlu, 250 ml hacminde bir balon içinde yapıldı. Seryum(IV) sülfat çözeltisinin ortama ilavesinde damlatma hunisi kullanıldı.

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

4.1.3. Elektroliz Düzeneği

Sabit akım kaynağı olarak, çift çıkışlı (0-25 $\pm$ 0,2 volt) göstergeli (± 0.5 MA) duyarlılıkla okunabilen (0-250

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



Şekil 4-1 Elektroliz Düzeneği

MA) çıkışlı CESA 1110 marka doğru akım kaynağı kullanıldı (Şekil 4-1.).

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

4.2.1. Seryum(IV) Sülfat

$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ formülüne sahip Merck firmasından temin edilen Seryum(IV) sülfat % 99 saflıkta olup, mol ağırlığı 404.3 gr/mol'dur. Sarı renkli, rombik kristal yapılı ve özgül yoğunluğuda 3.91 dir. Polimerizasyon deneyleri için gerekli olan seryum(IV) miktarı yine deneyler için gerekli H_2SO_4 ve saf su içinde çözülerek hazırlandı.

4.2.2. Kullanılan Arenler

Fenantren: $C_{14}H_{10}$ kapalı formüle sahip Fluka firmasından temin edilen fenantrenin molekül ağırlığı 178.24 gr/mol'dür. E.N:100°C'dir.

Antrasen: $C_{14}H_{10}$ kapalı formülüne sahip olan antrasenin molekül ağırlığı 178.24 gr/mol'dür. E.N:217°C'dir.

Naftalin: $C_{10}H_8$ kapalı formülüne sahip olan naftalinin molekül ağırlığı 128.17 gr/mol'dür. E.N: 81-83°C'dir.

Asenaften: $C_{12}H_{10}$ kapalı formülüne sahip olan asenaftenin molekül ağırlığı 154 gr/mol'dür. E.N: 93-95°C'dir.

Asenaftilen: $C_{12}H_8$ kapalı formülüne sahip olan asenaftilenin molekül ağırlığı 152 gr/mol'dür.

Piren: $C_{16}H_{10}$ kapalı formülüne sahip olan pirenin molekül ağırlığı 202 gr/mol'dür. E.N: 150°C'dir.

4.2.3. Kullanılan Monomer ve Diğer Çözücüler

Akrilamid: $CH_2=CH-CONH_2$ formülü ile gösterilen ve çift bağ içeren bu madde % 99 saflıkta olup mol ağırlığı 71.08 gr/mol ve erime noktası $84.5 \pm 3^\circ C$ 'dir. Polar organik çözücülerin çoğunda çözünür. Suda bol miktarda çözünebilen renksiz kristaller şeklinde olan akrilamidin sudaki çözünürlüğü $25^\circ C$ 'de 204 gr/100 ml, $50^\circ C$ 'de 426 gr/100ml'dür. Yapısındaki çift bağ nedeniyle kolaylıkla katılma ve polimerizasyon reaksiyonu verir.

Aseton: Akrilamid polimerlerinin asetonda çözünmemesinden yararlanılarak polimer çöktürmek için kullanılan aseton Aygaz'dan temin edilen saf asetondur. Destilasyonla yeniden saflaştırılarak tekrar kullanıldı.

H_2SO_4 : Deneylerde kullanılan H_2SO_4 , Merck firmasından temin edilen % 95-98 saflıktadır. Molekül ağırlığı 98.08 gr/lt'dir.

4.3. Polimerizasyon Deneylerinin Yapılışı

Deneylerde antrasen, naftalin, fenantren, piren, asenaften, asenaftilen gibi arenler Seryum(IV) ile birlikte başlatıcı olarak kullanılmıştır. Çözeltiler hazırlanırken kullanılan kimyasal maddeler yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan tartılıp, saf su içinde çözülmüştür. Seryum(IV) çözeltisi günlük olarak hazırlanmıştır. Toplam hacim 100 ml olup, reaksiyon süresi 2 saattir. Deneylerin tümünde akrilamid miktarı sabit tutulmuş ve 0.5 M olarak alınmıştır, ayrıca aren miktarıda sabit tutularak $1 \times 10^{-2} M$ olarak alınmıştır. Genellikle Seryum(IV) sülfat $1 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-2} M$ arasındaki değişik konsantrasyon değerleri ile H_2SO_4 'ün 0.05-1M arasındaki değişik konsantrasyon değerleri kullanıldı.

Arenin ve akrilamidin deney için gerekli miktarı tartılarak üç boyunlu balon içine konuldu. Üzerine deney için gerekli asetonitril ve uygun molaritedeki H_2SO_4 konuldu. Seryum(IV) sülfat uygun molaritedeki H_2SO_4 ile çözüldü ve damlatma hunisine konarak 10 dakika içinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon sırasında su

banyosunun sıcaklığı 50 $\pm$ 1°C tutularak çözelti magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. 2 saat sonra balon su banyosu içinden alındı ve soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözelti toplam çözelti hacminin 10 katı fazla hacimde olan ve bir baget yardımıyla sürekli karışan aseton içine damla damla ilave edilerek polimer çöktürüldü. Çöken polimer süzülerek alındı ve oda sıcaklığında vakum etüvünde 5 saatten 2 güne kadar kurutularak tartıldı.

4.4. Antrasen ile Yapılan Polimerizasyon Deneyleri

4.4.1. H₂SO₄ Konsantrasyonunun Polimer Verime Etkisi

H₂SO₄ konsantrasyonunun verime etkisini saptamak için yapılan deneylerde H₂SO₄ konsantrasyonu hariç diğer madde konsantrasyonları ve deney koşulları sabit tutulmuştur.

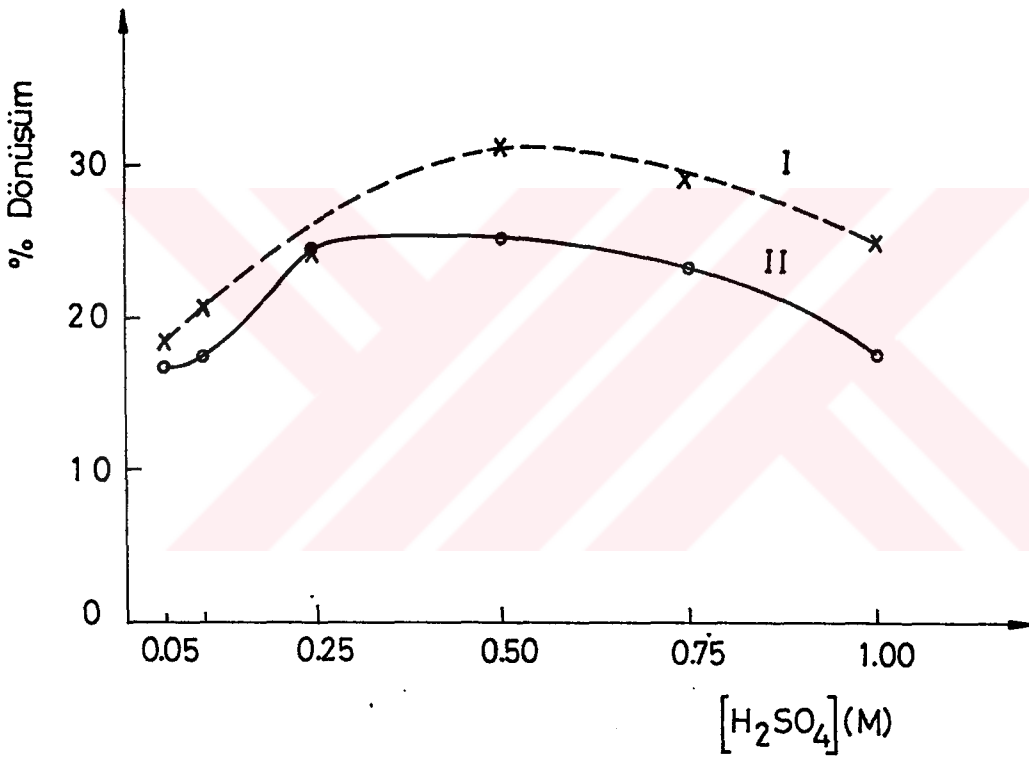
Seryum(IV) çözeltisinin ortama ilavesiyle süspansiyon oluşmuş ve ortamda Seryum(IV) varlığından ileri gelen sarı rengin oluştuğu ve reaksiyon süresince Seryum(IV)'ten dolayı oluşan rengin açılmaya başladığı gözlemlendi. Deney koşulları ve sonuçları Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1. H_2SO_4 Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

$[H_2SO_4]$ (mol/l)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.05	0.1200	16.88
0.10	0.1241	17.45
0.25	0.1773	24.94
0.50	0.1800	25.32
0.75	0.1652	23.24
1.00	0.1279	17.99

[AA] = 0.5 m
[Ant.] = $1 \times 10^{-2} M$
[Ce(IV)] = $1 \times 10^{-2} M$

Sıcaklık = $50 \pm 1^\circ C$
Süre = 2 saat
 V_t = 100 ml.



Sekil 4-2. H_2SO_4 Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

I - Naftalin

II - Antrasen

4.4.2. Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisini incelemek için yapılan deneylere uygulanan yöntem 4.3'te verilmiştir. Seryum(IV) konsantrasyonu hariç diğer madde konsantrasyonları ve deney koşulları sabit tutulmuştur.

Kimyasal Yöntemle: Seyretilik Seryum(IV) konsantrasyonlarında, ortama Seryum(IV) çözeltisinin ilave edildiği anda Seryum(IV) renginin hemen kaybolduğu, yüksek Seryum(IV) konsantrasyonlarında ise çözeltide Seryum(IV)'ten ileri gelen açık sarı rengin tamamen kaybolmadığı gözlemlendi. Tablo 4-2 da görüldüğü gibi Seryum(IV) miktarı arttıkça % Dönüşüm miktarıda bir artış göstermektedir. Deney koşulları ve sonuçları Tablo 4-2 de verilmiştir.

Tablo 4-2. Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[Ce(IV)]x10 ⁻² (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.1	0.0300	4.22
0.5	0.0550	7.73
1.0	0.1800	25.32
1.5	0.2656	37.36
2.0	0.2991	42.08
2.5	0.3574	50.28
3.0	0.4333	60.96
4.0	0.4977	70.02

[AA] = 0.5 m
[Ant.] = 1x10⁻²M
[H₂SO₄] = 0.5M

Sıcaklık = 50±1°C
Süre = 2 saat
V_t = 100 ml.

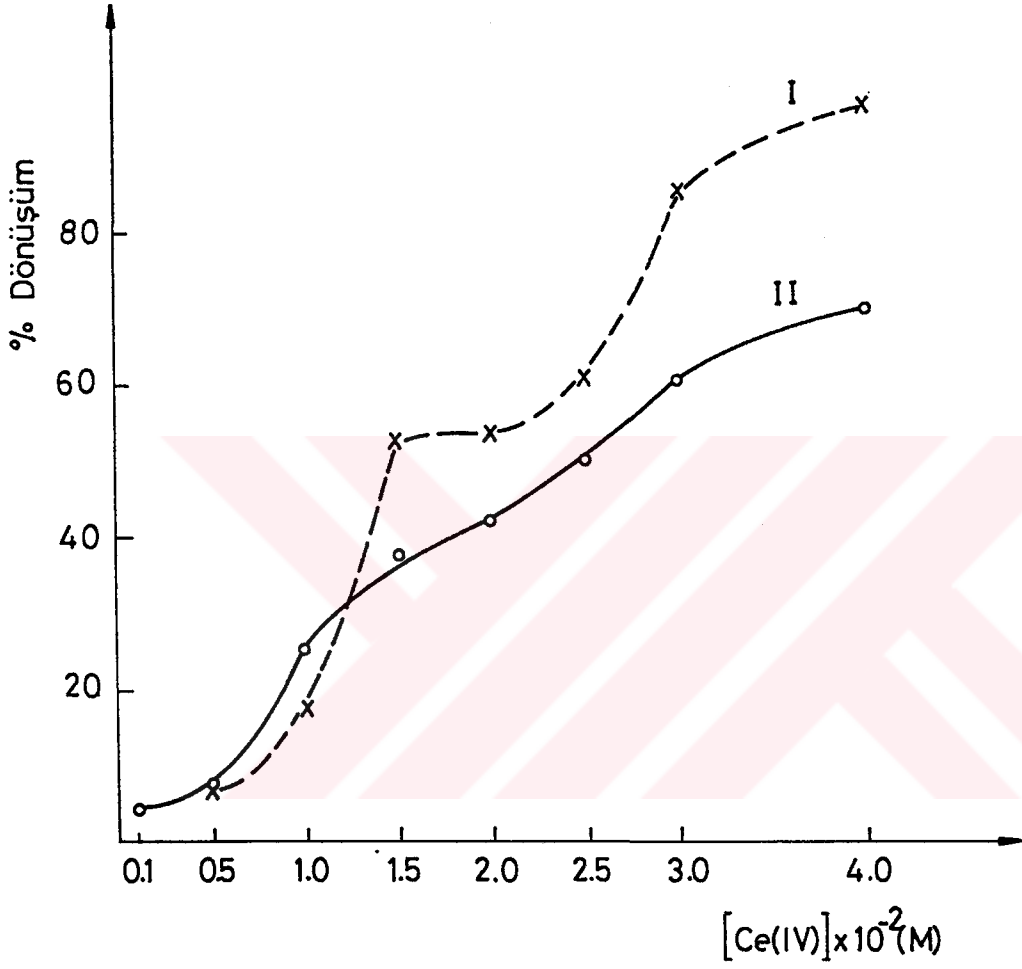
Elektrokimyasal Yöntemle: Deneyler kimyasal yöntemde kullanılan üç boyunlu 250 ml. hacminde bir balon içinde Şekil 4-1'de görülen elektroliz düzeneğinde 2.5 voltluk potansiyel farkı ve 40mA'lık akım şiddetinde grafit elektrotla yapıldı. Akrilamid ve antrasen konsantrasyonları sabit tutularak Seryum(IV) konsantrasyonu değiştirildi. Akrilamid ve antresenin uygun miktarları tartılarak üç boyunlu balon içine konuldu. Anot ve katot'tan ibaret olan elektrot çifti çözelti içerisine daldırılarak doğru akım kaynağına bağlandı. 2.5 voltta, 40 mA'lık akım çözeltiye verildi. Bu sırada damlatma hunisinden Seryum(IV) sülfat çözeltisi damla damla 10 dk'da verildi. Toplam hacim 150 ml olup, reaksiyon süresi 2 saattir. Reaksiyon süresince potansiyel farkı 2.5 voltta ve akım şiddeti 40 mA'de sabit kaldı. Reaksiyon süresi bittikten sonra uygulanan işlemler 4.3'te verildiği gibidir.

Grafit elektrot kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen polimer miktarı, Seryum(IV) miktarının artması ile artmaktadır. Tablo 4-3'de elektrokimyasal yöntemde Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisi, deney koşulları ve sonuçları verilmiştir.

Tablo 4-3 Elektrokimyasal Yöntemle Seryum(IV)
Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[Ce(IV)]x10 ⁻² (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.1		
0.5	0.0800	7.50
1.0	0.1896	17.78
1.5	0.5582	52.36
2.0	0.5700	53.47
2.5	0.6500	60.97
3.0	0.9120	85.55
4.0	1.0327	96.87

[AA] = 0.5 m	Sıcaklık = 50±1°C
[Ant.] = 1x10 ⁻² M	Süre = 2 saat
[H ₂ SO ₄] = 0.5M	Potansiyel = 2.5 ± 0.2 Volt



Şekil 4-3. Seryum (IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

I- Elektrokimyasal

II - Kimyasal

4.4.3. Antrasen Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

Antrasen konsantrasyonunun polimer verimine etkisini incelemek için yapılan deneylerde antrasen konsantrasyonu hariç diğer madde konsantrasyonları ve deney koşulları sabit tutulmuştur. Tablo 4-4'de görüldüğü gibi antrasen konsantrasyonu arttıkça % Dönüşüm miktarı azalır.

Tablo 4-4 Antrasen Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[Ant.]x10 ⁻² (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.25	0.1687	23.73
0.50	0.1784	25.09
1.0	0.1800	25.32
2.0	0.1775	24.98
3.0	0.1580	22.22
4.0	0.1140	16.03

[Ce(IV)] = 1x10⁻²M
[AA] = 0.5 M
[H₂SO₄] = 0.5M

Sıcaklık = 50±1°C
Süre = 2 saat
V_t = 100 ml.

4.5. Fenantren ile Yapılan Polimerizasyon Deneyleri

4.5.1. H_2SO_4 Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

Sülfürik asit konsantrasyonunun polimer verimine etkisini saptamak için yapılan deneylerde Seryum(IV)'ün ortama ilave edilmesi ile sarı renk olduğu ve bu rengin 2 saatte açıldığı gözlemlendi.

Sülfürik asit konsantrasyonunun polimer verimine etkisini saptamak için yapılan deneylerdeki madde konsantrasyonları ve reaksiyon şartları Tablo 4-5 te verilmiştir.

Tablo 4-5 H_2SO_4 Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

$[H_2SO_4]$ (mol/l)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.05	0.1525	21.45
0.10	0.1700	23.92
0.25	0.1778	25.02
0.50	0.1910	26.87
0.75	0.1546	21.75
1.00	0.1480	20.82

[AA] = 0.5 M
[Fen.] = $1 \times 10^{-2} M$
[Ce(IV)] = $1 \times 10^{-2} M$

Sıcaklık = $50 \pm 1^\circ C$
Süre = 2 saat
 V_t = 100 ml.

4.5.2. Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisini incelemek için yapılan deneylere uygulanan yöntem 4.3 te verilmiştir. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisi incelenmiştir.

Kimyasal Yöntemle: Seyreltik Seryum(IV) konsantrasyonlarında, ortama Seryum(IV) çözeltisi ilave edildiği anda Seryum(IV) renginin kaybolduğu, yüksek Seryum(IV) konsantrasyon-larında ise açık sarı rengin tamamen kaybolmadığı gözlemlendi. Tablo 4-6 de görüldüğü gibi Seryum(IV) miktarı arttıkça % Dönüşüm miktarıda bir artış göstermektedir.

Tablo 4-6 Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[Ce(IV)] x10 ⁻² (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.1	0.0393	5.52
0.5	0.0900	12.66
1.0	0.1910	26.87
1.5	0.2283	32.12
2.0	0.3480	48.95
2.5	0.3951	55.58
3.0	0.4631	65.15
4.0	0.5262	74.03

[AA] = 0.5 M
[Fen.] = 1x10⁻²M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Sıcaklık = 50±1°C
Süre = 2 saat
V_t = 100 ml.

Elektrokimyasal Yöntemle: Elektrokimyasal yöntemle, Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisi incelenmiştir. 2,5 voltluk potansiyel farkı ve 40 mA'lık akım şiddetinde grafik elektrot kullanılarak sayfa anlatıldığı gibi deneyler yapıldı.

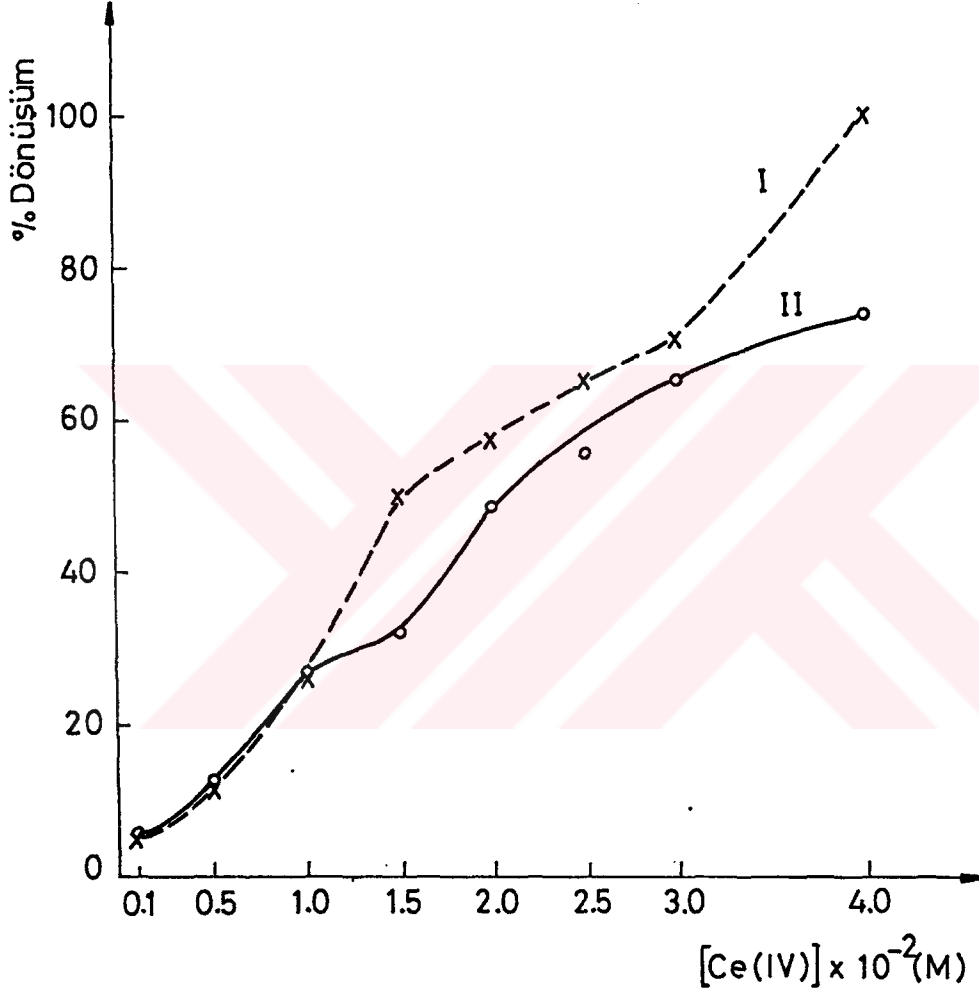
Elektrokimyasal yöntemle elde edilen polimer miktarı, kimyasal yöntemle elde edilene göre fazladır. Tablo 4-7'de elektrokimyasal yöntemde, Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisi ve deney koşulları verilmiştir.

Tablo 4-7 Elektrokimyasal Yöntemle Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[Ce(IV)]x10 ⁻² (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.1	0.0550	5.16
0.5	0.1210	11.35
1.0	0.2779	26.07
1.5	0.5361	50.29
2.0	0.6110	57.31
2.5	0.6953	65.22
3.0	0.7544	70.76
4.0	1.0699	100.08

[AA] = 0.5 M
[Fen.] = 1x10⁻²M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Sıcaklık = 50±1°C
Süre = 2 saat
Potansiyel= 2.5 ± 0.2 Volt



Şekil 4-4. Seryum (IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi.

I- Elektrokimyasal

II - Kimyasal

4.5.3. Fenantren Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

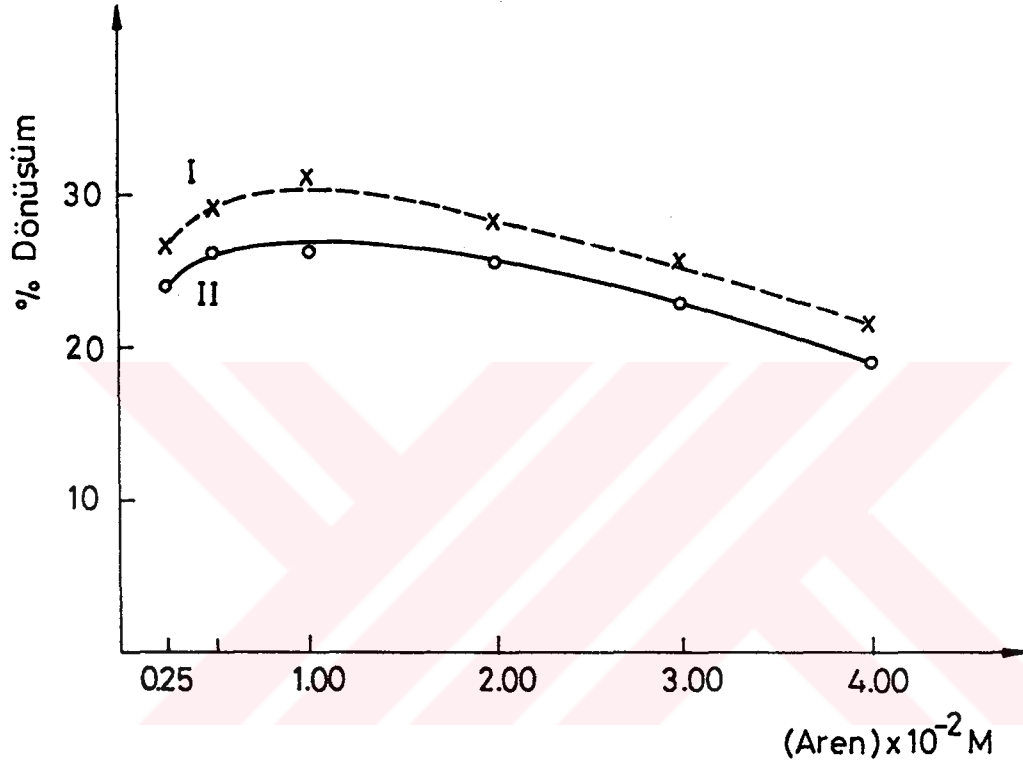
Fenantren konsantrasyonunun polimer verimine etkisini incelemek için yapılan deneylerde fenantren konsantrasyonu hariç diğer madde konsantrasyonları ve deney koşulları sabit tutulmuştur. Tablo 4-8 görüldüğü gibi fenantren konsantrasyonu arttıkça % Dönüşüm miktarı azalır.

Tablo 4-8 Fenantren Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[Fen] $\times 10^{-2}$ (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.25	0.1724	24.25
0.50	0.1891	26.60
1.00	0.1910	26.87
2.00	0.1827	25.70
3.00	0.1643	23.11
4.00	0.1362	19.16

[AA] = 0.5 M
[Ce(IV)] = 1×10^{-2} M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Sıcaklık = 50 $\pm$ 1°C
Süre = 2 saat
V_t = 100 ml.



Şekil 4-5. Aren Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

I- Naftalin

II- Fenantren

4.5.4. Reaksiyon Süresinin Polimer Verimine Etkisi

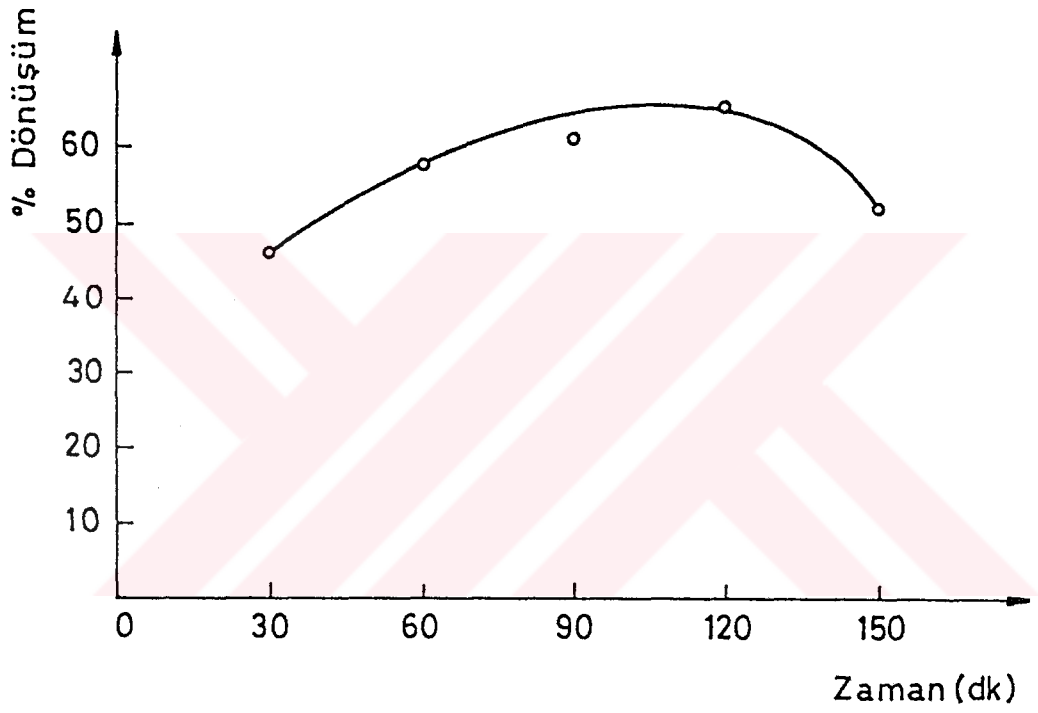
Seryum(IV)-Fenantren başlatıcılı serbest radikal polimerizasyonunda zamanın polimer verimine etkisini saptamak amacıyla yapılan deneylerde madde konsantrasyonları ve reaksiyon koşulları sabit tutulmuş sadece reaksiyon süresi değiştirilmiştir. Deney sonuçları ve reaksiyon koşulları Tablo 4-9 de verilmiştir.

Tablo 4-9 Polimer Verimine Reaksiyon Süresinin Etkisi

Süre (dk.)	Kim.Yön. Polimer Mik. (g)	% Dön.	Elektrokim. Yön.Polimer Mik. (g)	% Dön.
30	0.3281	46.15	0.5439	51.03
60	0.4120	57.96	0.6653	62.42
90	0.4341	61.07	0.7306	68.54
120	0.4631	65.15	0.7544	70.76
150	0.3754	52.28	0.6994	65.61

[AA] = 0.5 M
[Fen.] = 1×10^{-2} M
[Ce(IV)] = 2×10^{-2} M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Sıcaklık = $50 \pm 1^\circ\text{C}$
 V_t = 100 ml.
Potansiyel = 2.5 ± 0.2 Volt



Şekil 4-6. Zamanın Polimer Verimine Etkisi

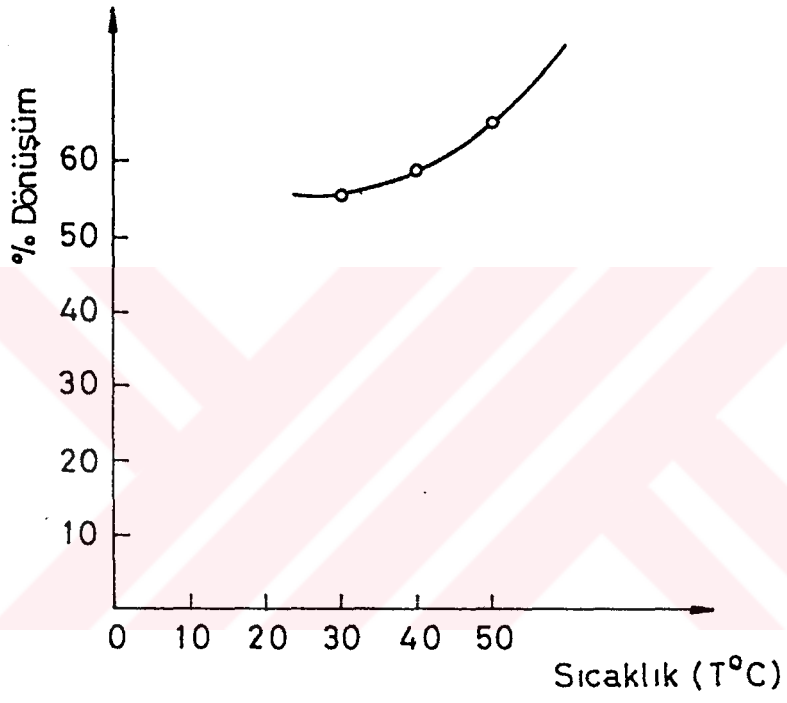
4.5.5. Sıcaklığın Polimer Verimine Etkisi

Sıcaklığın Polimer Verimine Etkisini incelemek için yapılan deneylerde sıcaklık hariç diğer madde konsantrasyonları ve deney koşulları sabit tutulmuştur. Tablo 4-10 da görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm 50°C de gerçekleşmektedir.

Tablo 4-10 Sıcaklığın Polimer Verimine Etkisi

Sıcaklık (°C)	Kim.Yön. Polimer Mik. (g)	% Dön.	Elektrokim. Yön. Polimer Mik. (g)	% Dön.
30	0.3978	55.96	0.6997	65.63
40	0.4198	59.06	0.7213	67.65
50	0.4631	65.15	0.7544	70.76

[AA]	= 0.5 M	Süre	= 2 saat
[Fen.]	= 1×10^{-2} M	V _t	= 100 ml.
[Ce(IV)]	= 3×10^{-2} M	Potansiyel	= 2.5 ± 0.2 Volt
[H ₂ SO ₄]	= 0.5 M		



Şekil 4-7. Sıcaklığın Polimer Verimine Etkisi

4.6 Naftalin ile Yapılan Polimerizasyon Deneyleri

4.6.1 H₂SO₄ Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

H₂SO₄ konsantrasyonunun polimer verimine etkisini incelemek için yapılan deneyde, Seryum(IV) çözeltisinin ortama ilave edilmesi ile rengin sarardığı ve bu rengin 2 saatte açıldığı gözlemlendi.

Sülfürik asit konsantrasyonunun polimer verimine etkisini saptamak için yapılan deneylerdeki madde konsantrasyonları ve reaksiyon şartları Tablo 4-11 de verilmiştir.

Tablo 4-11 H₂SO₄ Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[H ₂ SO ₄] (mol/l)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.05	0.1302	18.32
0.10	0.1485	20.90
0.25	0.1740	24.48
0.50	0.2211	31.10
0.75	0.2068	29.10
1.00	0.1791	25.20

[AA] = 0.5 M
[Naf.] = 1x10⁻²M
[Ce(IV)] = 1x10⁻²M

Sıcaklık = 50±1°C
Süre = 2 saat
V_t = 100 ml.

4.6.2 Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler diğerleri ile aynıdır.

Kimyasal Yöntemler: Seyreltik Seryum(IV) konsantrasyonlarında, ortama Seryum(IV) çözeltisi ilave edildiği anda Seryum(IV) renginin kaybolduğu, yüksek Seryum(IV) miktarı arttıkça % Dönüşüm miktarıda bir artış göstermektedir.

Tablo 4-12 Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[Ce(IV)]x10 ⁻² (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.1	0.0425	5.98
0.5	0.1165	16.38
1.0	0.2211	31.10
1.5	0.2951	41.51
2.0	0.3380	47.55
2.5	0.4211	59.24
3.0	0.5100	71.75
4.0	0.5574	78.42

[AA] = 0.5 M
[Naf.] = 1x10⁻²M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Sıcaklık = 50±1°C
Süre = 2 saat
V_t = 100 ml.

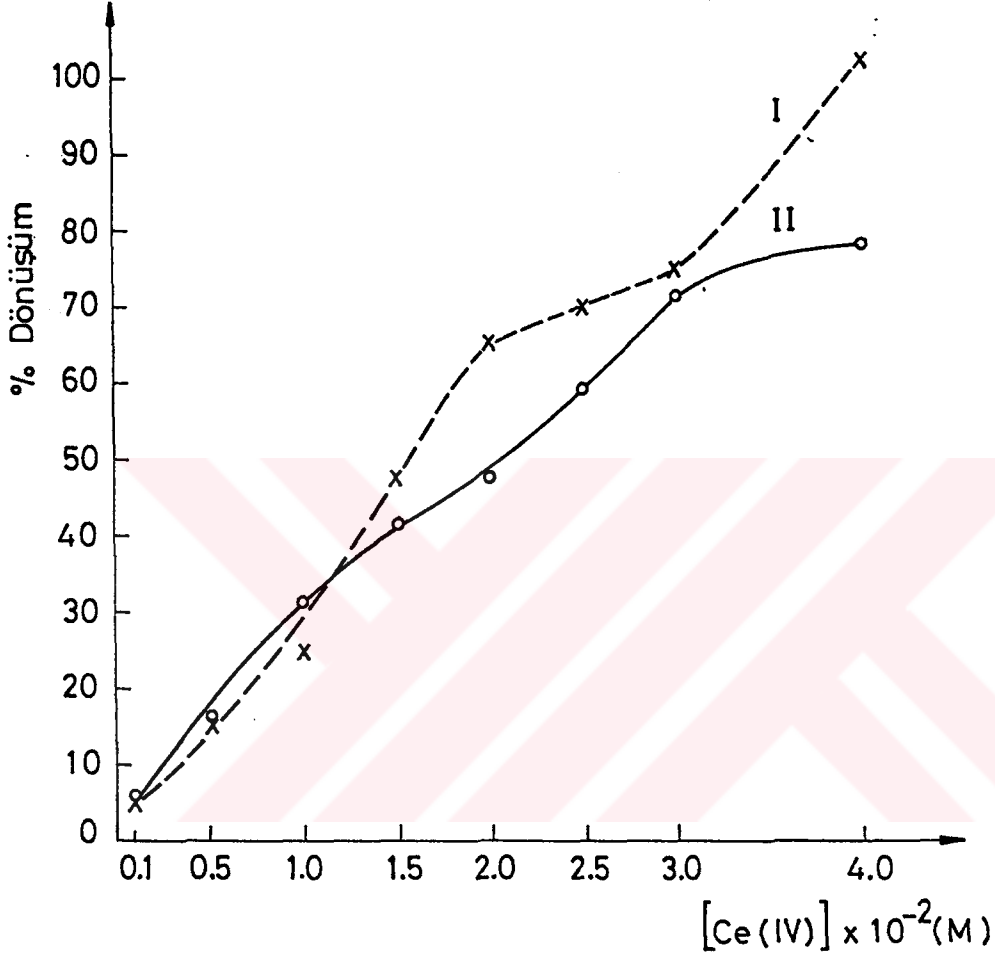
Elektrokimyasal Yöntemle: Antrasen ve fenantren için uygulanan şartlar naftalinin elektrokimyasal polimerizasyonu içinde uygulanmıştır. Tablo 4-13 da Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisi ve deney koşulları verilmiştir.

Tablo 4-13 Seryum(IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

$[Ce(IV)] \times 10^{-2}$ (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.1	0.0575	5.39
0.5	0.1623	15.23
1.0	0.2639	24.75
1.5	0.5110	47.93
2.0	0.6950	65.19
2.5	0.7469	70.06
3.0	0.8015	75.18
4.0	1.0899	102.24

[AA] = 0.5 M
[Naf.] = 1×10^{-2} M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Sıcaklık = 50±1°C
Süre = 2 saat
Potansiyel = 2.5± 0.2 Volt



Şekil 4-8 Seryum (IV) Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

I- Elektrokimyasal

II- Kimyasal

4.6.3 Naftalin Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

Naftalin konsantrasyonunun polimer verimine etkisini incelemek için yapılan deneylerde naftalin konsantrasyonu hariç diğer madde konsantrasyonları ve deney koşulları sabit tutulmuştur. Tablo 4-14'de görüldüğü gibi naftalin konsantrasyonu arttıkça % Dönüşüm miktarı azalır.

Tablo 4-14 Naftalin Konsantrasyonunun Polimer Verimine Etkisi

[Naf] $\times 10^{-2}$ (M)	Polimer Miktarı (g)	% Dönüşüm
0.25	0.1916	26.95
0.50	0.2103	29.58
1.00	0.2211	31.10
2.00	0.2019	28.40
3.00	0.1844	25.94
4.00	0.1542	21.69

[AA] = 0.5 M
[Ce(IV)] = 1×10^{-2} M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Sıcaklık = 50 $\pm$ 1°C
Süre = 2 saat
V_t = 100 ml.

4.7. Bazı Arenlerin Akrilamid ile Polimerizasyonu

Belli konsantrasyonlar ve deney koşullarında değişik arenler kullanılarak polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Kullanılan arenler antrasen, fenantren, naftalin, asenaften, asenaftalin ve piren'dir. Tablo 4-15 de kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle bu arenlerin polimer verimine etkisi incelenmiştir.

Tablo 4-15 Değişik Arenlerin Polimer Verimine Etkisi

[Aren]	Kim. Yön. Polimer Mik.	%Dön.	Elektrokim. Yön. Polimer Mik.	%Dön.
(M)	(g)		(g)	
Asenaften	0.6277	88.31	1.0142	95.14
Asenaftalin	0.3397	47.80	0.7920	74.29
Naftalin	0.5100	71.75	0.8015	75.18
Fenantren	0.4631	65.15	0.7544	70.76
Antrasen	0.4333	60.96	0.9120	85.55
Piren	0.5202	73.19	0.8708	81.69

[AA] = 0.5 M
[Ce(IV)] = 3×10^{-2} M
[Aren] = 1×10^{-2} M
[H₂SO₄] = 0.5 M

Sıcaklık = 50±1°C
Süre = 2 saat
Potansiyel = 2.5 ± 0.2 Volt

4.8 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 $c = 0.5$ 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 , akış 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-Hauwink bağıntısında yerine konulması ile de molekül ağırlıkları hesaplandı.

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

$$[\eta] = K M^{\alpha_n} \quad \text{Mark-Hauwink}$$

25°C'de bu sabitler;

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

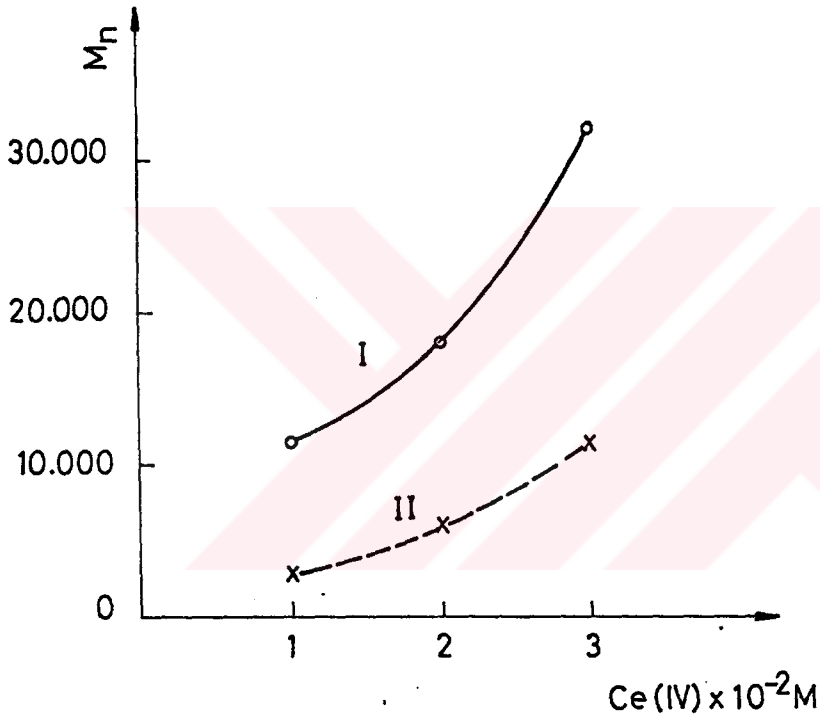
$$\alpha = 0.66 \text{ olarak verilmiştir [28].}$$

Tablo 4.16 Arenler ile Gerçekleştirilen Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

$[Ce(IV)] \times 10^{-2}$ (M)	$[Ant.] \times 10^{-2}$ (M)	$[Fen.] \times 10^{-2}$ (M)	$[Naf.] \times 10^{-2}$ (M)	Kimyasal Yolla $\bar{M}_n$	Elektrokimyasal Yolla $\bar{M}_n$
3	1	-	-	11350	21780
3	-	1	-	39340	45380
3	-	-	1	32270	43850
2	1	-	-	6220	9500
2	-	1	-	22960	33680
2	-	-	1	18090	34970
1	1	-	-	2940	5220
1	-	1	-	13480	26840
1	-	-	1	11590	20480

$[AA] = 0.5 \text{ M}$
 $[H_2SO_4] = 0.5 \text{ M}$

Temperature = 50°C
Süre = 2 saat



Sekil 4-9 Seryum (IV) Konsantrasyonunun Molekül Ağırılığına Etkisi

I- Naftalin

II- Antrasen.

BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Seryum(IV) sülfatın çok hızlı elektron transferi yapabilen oldukça kuvvetli bir yükseltgen madde olması özelliğinden yararlanılarak fonksiyonel uç gruplu akrilamid polimeri elde edilmesinde başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde Seryum(IV) ya da aren olmaksızın polimerizasyonun başlamadığı gözlenmiştir. Aren konsantrasyonunun düşük olması halinde polimere dönüşüm yüzdesi düşük olmasına karşın çok yüksek aren konsantrasyonlarında da dönüşüm yüzdesinin düştüğü gözlenmiştir. Seryum(IV) ile kullanılan aren reaksiyonlarında yüksek stokiyometri katsayısı yan ürün verme olasılığını arttırmaktadır. Bu yüzden de verimde düşme gözlenmektedir. $1 \times 10^{-2} \text{M}$ lık aren konsantrasyonunda en yüksek dönüşüm elde edilmektedir.

Sıcaklık yükseldikçe monomerin polimere dönüşüm yüzdesi kimyasal olarakda elektrokimyasal olarak da artmaktadır. Diğer akrilamid polimerizasyon reaksiyonlarında görüldüğü gibi; her iki yöntem için yaklaşık 50°C dolayında olduğu gözlenmiştir.

Zamanın polimer verimine etkisini göstermek için yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre süre arttıkça polimer verimi belli bir yere kadar artmakta

belli bir noktadan sonra azalmaktadır. En yüksek verime 2 saatte ulaşılmaktadır. Bu süre her iki yöntem (kimyasal ve elektrokimyasal) içinde geçerlidir.

Seryum(IV) konsantrasyonunun polimer verimine etkisini göstermek için yapılan çalışmalardan elde edilen veriler Seryum(IV) konsantrasyonunun artması ile monomerin polimere dönüşümü her iki (kimyasal ve elektrokimyasal) yöntemde de artmaktadır.

Düşük Seryum(IV) konsantrasyonlarında, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle elde edilen polimer miktarları birbirine yakın iken, Seryum(IV) konsantrasyonu arttıkça elektrokimyasal yolla elde edilen polimer miktarının fazla olmasının nedeni oluşan Seryum(III) Seryum(IV)'e dönüşümü nedeniyle yaklaşık başlangıçtaki kadar Seryum(IV)'ün ortamda bulunmasıdır.

Verim açısından antrasen, fenatren, naftalin arasında bir kıyaslama yapılırsa; aynı şartlarda en yüksek verime naftalinde ulaşılmaktadır. Fenantren ve antrasende durum hemen hemen aynı gibidir. Verimin naftalinde daha yüksek olmasının nedeni fenantren ve antrasene göre halka sayısının az olması ve elektron transfer reaksiyonun kolaylığıdır. Sterik etki naftalinde antrasen ve fenantrene göre daha azdır.

Elde edilen polimerleri molekül ağırlıkları yönünden incelersek, Seryum(IV) konsantrasyonunun artması ile molekül ağırlığı artmaktadır. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı, kimyasal yöntemle elde edilenden daha fazladır.

Antrasen, fenantren ve naftaline bağlı poliakrilamid polimerlerini molekül ağırlıkları yönünden birbiriyle kıyaslarsak antrasene bağlı poliakrilamid polimeri en küçük molekül ağırlığına sahiptir. Bunun nedeni muhtemelen antrasendeki sterik etkinin polimerizasyon oluşumuna daha fazla engel teşkil edecek yapıda olmasındandır.

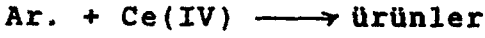
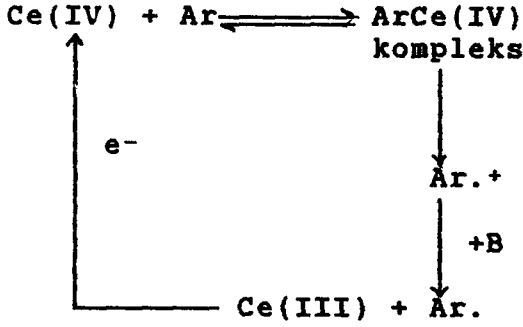
Reaksiyon mekanizması muhtemelen Şekil 5.1 de verildiği gibidir.

Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen polimerin spektrumları incelendiğinde akrilamid polimerlerine ait pikler görülmektedir. Akrilamid polimerine bağlanmış olan aren (antrasene, naftalin, fenantren) gruplarına ait pikler polyakrilamide ait piklerin çıktığı bölgede çıkmaktadır. Buyüzden kesin olarak görmek mümkün olmamakla beraber piklerin poliakrilamid piklerine göre daha geniş ve keskin olması bu düşüncayı doğrulamaktadır.

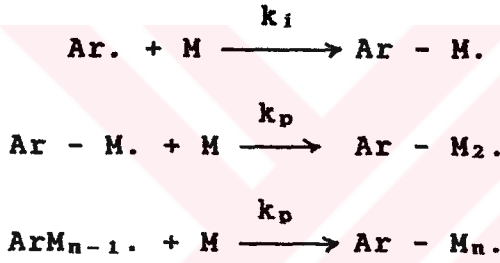
Elde edilen FT-IR pikleri

3450	cm ⁻¹	N-H	stretching
1620-1630	cm ⁻¹	C=O	stretching
1400	cm ⁻¹	C-H	bending
1100	cm ⁻¹	C-H	bending
990	cm ⁻¹	C-H	rocking
640	cm ⁻¹	Polimere muhtemelen bağlı sülfat	
585	cm ⁻¹	iyonuna ait pikler	

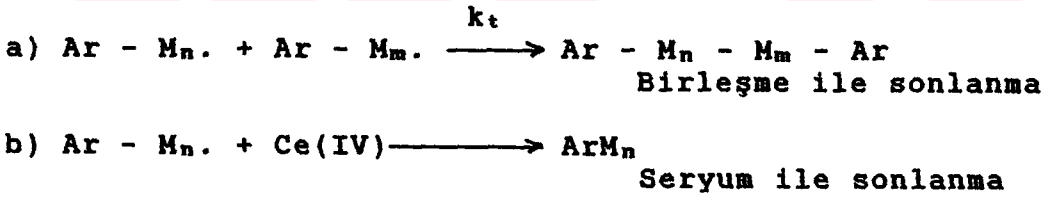
1- Başlama basamağı



2- Çoğalma basamağı



3- Sonlanma basamağı



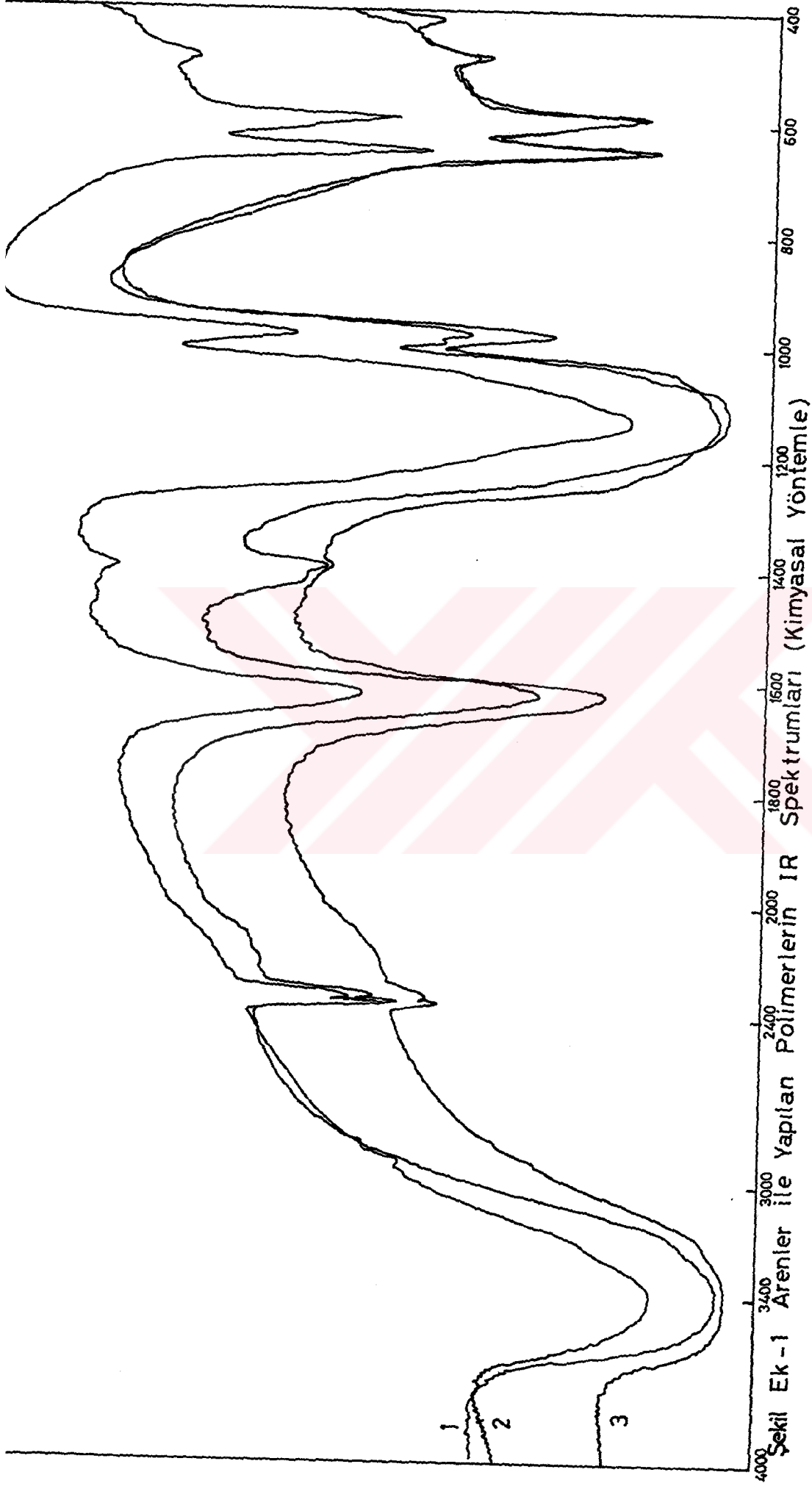
Şekil 5-1 Aren Uç Gruplu Akrilamid Polimerizasyon Reaksiyonu

KAYNAKLAR

- [1] CONNICK, R.E., J.Chem.SOC.(Suppl.2) 5235, (1949).
- [2] WIBERG, K.B., Oxidation in Organic Chemistry, Part A, Academic Press, New York, (1965).
- [3] SMITH, G.F., Cerate Oxiditmetry, G.Frederic Smith, Chemical Co., Columbus, Ohio, (1942)
- [4] VOGEL, A.I., A Tex Book of Quantitative Inorganic Analysis, Third Edition, (1961).
- [5] SHERRILL, M.S., KING, C.B., and SPOONER, R.C., J. Am. Chem. Soc., 65, 170, (1943).
- [6] HEIDT, L.J., and SMITH, M.E., J.Am. Chem. Soc., 70,2476, (1948) ARDON, M., and STEIN, G.J., Chem.Soc., 104, (1976).
- [7] WOLF, L., and BARNIGHAUSEN, H., Acta Cryst., 13, 778. HOARD, J.L. and SILVERTON, J.V., Inorg. Chem. 2, 235, (1963).
- [8] LUNDGEN, G., Rec. Trav. Chim., 75, 585, (1956).
- [9] PAULING, L., Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. press., Ilhaca, New York, (1960)
- [10] PENNY, W.G., and ANDRESON, J.S., Trans. Faraday, Soc. 33, 1363, (1937)
- [11] ARDON, M., J. Chem. Soc., 1811, (1957).
- [12] DUKE, F.R., and FORIST, A.A., J.Am. Chem. Soc. 71, 2790, (1949).
- [13] LITTLER, J.S., J. Chem. Soc. 4135, (1959).
- [14] GUILBAULT, G.G. and Mc CURDY, W.H., J.Phys. Chem. 67, 283, (1963) .
- [15] HINTZ, H.L. and JOHNSON, D.C., J.Org. Chem., 32, 556, (1967).
- [16] DUKE, F.R., J.Am. Chem. Soc. 69, 2885, (1947).
- [17] MEYERS, R.J., and JACOBY, R., Anorg. Z. Chem. 27, 359 (1901)
- [18] WILLARD, H.H., and YOUNG, P., J.Am. Chem. Soc., 52, 123, (1930).

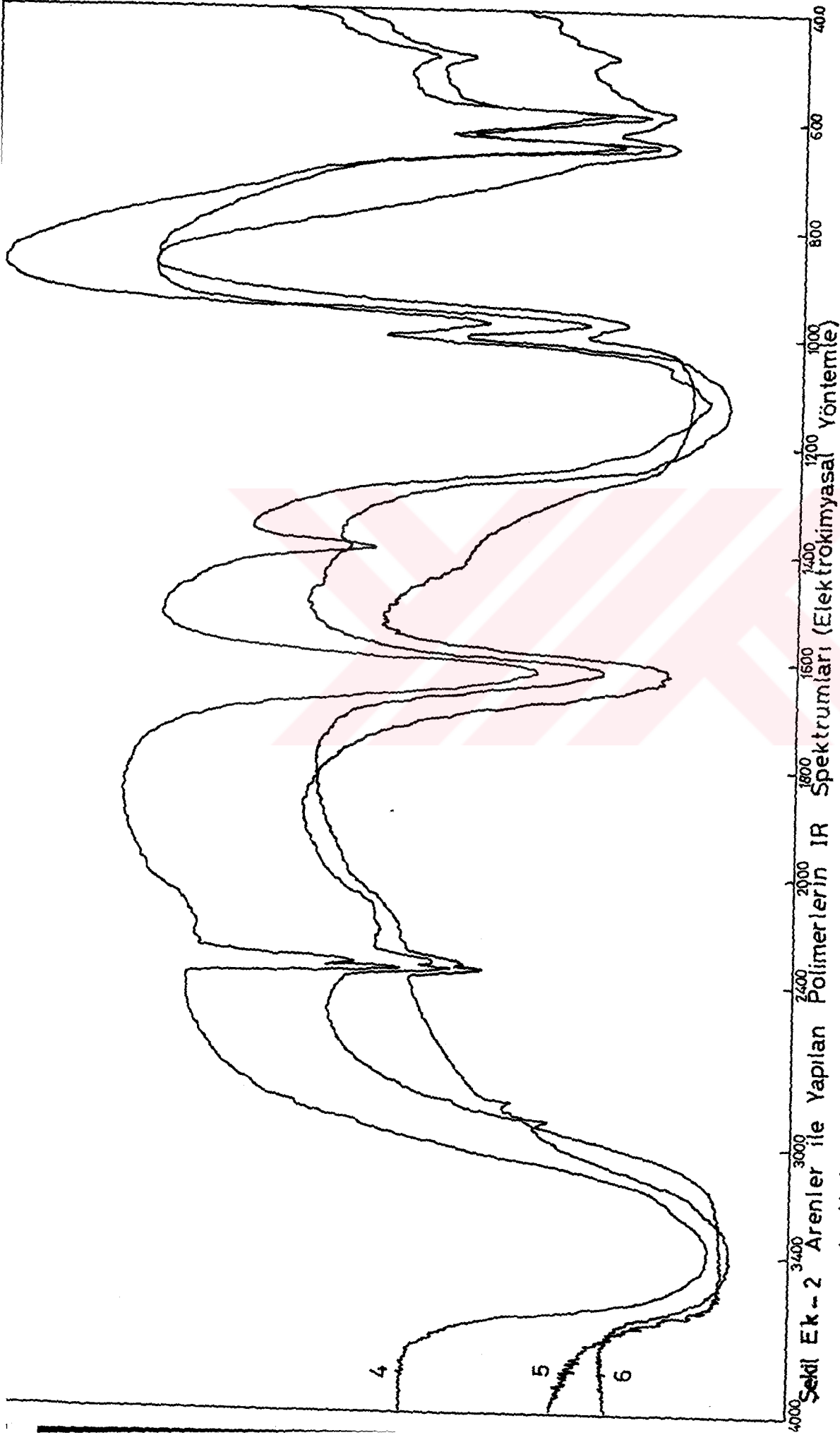
- [19] SMITH, G.F., and DUKE, F.R., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 13, 558, (1941).
- [20] S.CLI, T. BURGEMEISTER, A. MANNSCHRECK, and M. ZONDER, Org. Magn. Res. 20, 145, (1982).
- [21] Nato Collaborative Research Grant CRG-900954
Prof.Dr. A.Sezai SARAÇ and Prof.Dr. A.MANNSCHRECH (1991-1993)
- [22] AKAR, A., Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü. Yayınları, (1989).
- [23] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 1.2.5.
- [24] DAINTON, F.S., and TORDOFF, M., Trans.Faraday Soc. 53, 666-678, (1957)
- [25] NARITA, H., and MACHIDA, S., Die Makromolekulare Chemie, 97, (1966). 209-215, (Nr. 2155)
- [26] NARITA, H., and MACHIDA, S., Die Makromolekulare Chemie, III (1968) , 14-19 (Nr. 25/9)
- [27] HSU, W., KUO, J. and CHEN, C. Jour. of Poly. Sci. Part A: Poly. Chem. 31, 267-274, (1993).
- [28] BILLMEYER, F.W., A Text Book of Polymer Science, Toppab Company Ltd. Tokyo, (1962).

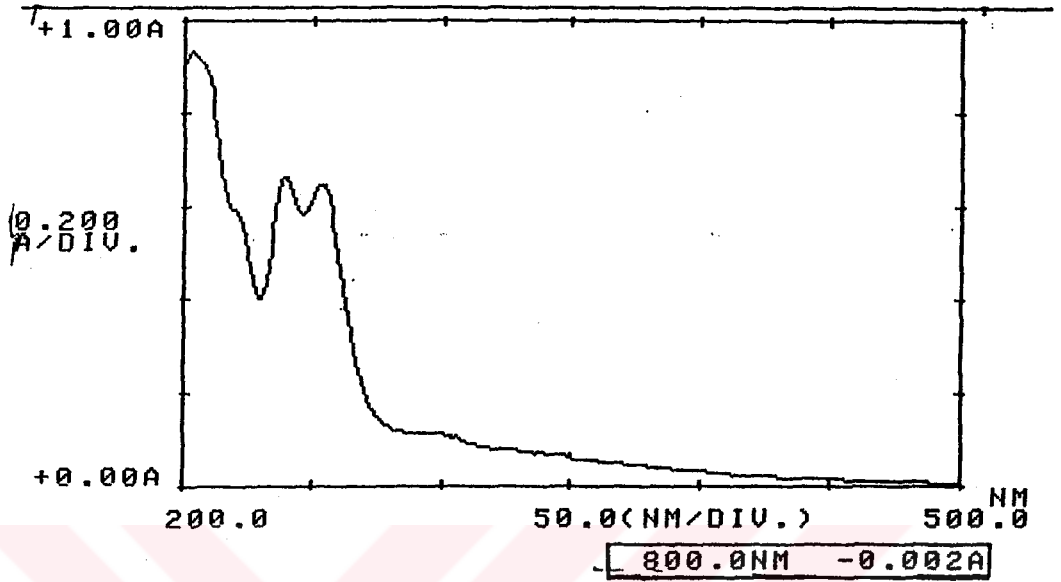




1. Naftalin
2. Antrasen
3. Fenantren

Şekil Ek-1 Arenler ile Yapılan Polimerlerin IR Spektrumları (Kimyasal Yöntemle)





Şekil Ek-3 Antrasen Kullanılarak Yapılan Polimerizasyondan Elde Edilen Polimerin UV-VISIBLE Spektrumu

*** PEAK-PICK ***

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
253.0	0.647	246.0	0.584
239.0	0.662	230.0	0.399

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1988 yılında İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden mezun oldu.

1992 yılı Mayıs ayında İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmasını sürdürmektedir.