

**Ce(IV)-POLİAMİNOKARBOKSİLLİ ASİT BAŞLATICILI
POLİAKRİLAMİDLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Fatma DURAP

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Haziran 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Haziran 1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr.A.Sezai SARAÇ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Süleyman AKMAN
Doç.Dr.Candan ERBİL

HAZİRAN 1995

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince beni yönlendiren, ufkumu genişletip yeni bir bakış açısı kazandıran, çalışmalarımnda her türlü olanağı sağlayan, bilimsel ve manevi yardımlarını esirgemeyen Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı, Sayın Hocam Prof.Dr.A.Sezai SARAÇ'a, çalışmalarımın her aşamasında büyük yardım gördüğüm, manevi açıdan her an yanımda olan, bana bitirme tezimden bu yana büyük emeği geçen, kendime güvenimi pekiştiren, Sayın Hocam Doç.Dr.Candan ERBİL'e, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'ndaki diğer arkadaşlarıma ve hocalarıma, tezi hazırlamamda ve yetiştirmemde bana çok yardımcı olan sevgili dostum Kimyager Özlem YAVUZ'a ve tezi yazmada gösterdiği sabırdan dolayı Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi Dekan Sekreteri Aylin Elbay'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca tezimin hazırlanması sırasında gösterdikleri büyük hoşgörü ve destek için aileme teşekkür ederim.

HAZİRAN 1995

Fatma DURAP

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	2
2.1. Poliakrilamidin Özellikleri	2
2.2. Akrlamid Polimerlerin Reaksiyonları	5
2.3. Redoks Başlatıcılar	6
2.3.1. Redoks Polimerizasyonunda Polimerizasyon Hızı ve Polimerleşme Derecesi	7
2.4. Redoks Başlatıcılar İle İlgili Çalışmalar	9
2.5. Redoks Başlatıcılarda Metal İyonları	13
2.5.1. Mn(III)	13
2.5.2. Mn(VII)	14
2.5.3. Ce(IV)	14
2.6. Ce(IV)-Redoks Sistemi	18
2.7. İndirgen Madde Olarak Kullanılan Poliaminokarboksilli Asitler	22
2.7.1. Şelat Yapıcı Maddeler	22
2.7.2. Ce(IV)-Poliaminokarboksilli Asit Redoks Sistemleri İle İlgili Kinetik Çalışmalar	25

2.7.3.	Ce(IV)-Aminokarboksilli Asit Redoks Sistemi İle Başlatılmış Akrilamid Polimerizasyonu	28
2.8.	Polimer Karakterizasyonunda Uç Grup Analizleri	33
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM		37
3.1.	Kullanılan Maddeler	37
3.2.	Kullanılan Aletler	37
3.3.	Polimerlerin Sentezi	38
3.4.	Viskozite Ölçümü	38
3.5.	Kondüktometrik ve Potansiyometrik Titrasyon	39
3.6.	Spektroskopik Tayinler	39
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ		40
4.1.	Polimerlerin Çözünen ve Çözünmeyen Kısımlarının Spektroskopik Yöntemlerle Değerlendirilmesi	40
4.1.1.	Seryum (IV) Sülfat-poli amino Karboksilli Asit Redoks Sistemiyle Başlatılmış Poli akrilamid	40
4.1.2.	Seryum (IV) Amonyum Nitrat-Poli aminokarboksilli Asit Redoks Sistemiyle Başlatılmış Poli akrilamid	50
4.2.	Çözünen Kısımların Kondüktometrik ve Potansiyometrik Davranışları	60
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER		66
KAYNAKLAR		69
ÖZGEÇMİŞ		77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 4.1. Ce(IV) sülfat-şelat yapıcı redoks sistemiyle sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünen kısımlarının FT-IR spektrumları
1- Ce(IV)-NTA(1), 2-Ce(IV)-DTPA(1), 3- Ce(IV)-CDTA(1), -
4- Ce(IV)-EDTA(1), [AAm]=0.4 mole/L. 41
- Şekil 4.2. Ce(IV) sülfat-NTA, Ce(IV) sülfat-DTPA polimerlerinde monomer etkisinin FT-IR spektrumları.
1- Ce(IV)-NTA(1), 2-Ce(IV)-NTA(2), 3- Ce(IV)-DTPA(1),
4- Ce(IV)-DTPA(2),
(1) [AAm]=0.4 mole/L.; (2) [AAm]=0.2 mole/L. 43
- Şekil 4.3. Ce(IV) sülfat-şelat yapıcı redoks sistemiyle sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünen kısımlarının UV-visible spektrumları.
1- Ce(IV)-NTA(1), 2-Ce(IV)-DTPA(1), 3- Ce(IV) -CDTA(1)
4- Ce(IV)-EDTA(1), [AAm]=0.4 mole/L. 44
- Şekil 4.4. Ce(III) sülfat'ın UV-visible spektrumu. 44
- Şekil 4.5. Ce(IV) sülfat şelat yapıcı redoks sistemiyle sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünmeyen kısmının veriminin çözünen kısma oranı (P_1/P_2). 46
- Şekil 4.6. Ce(IV) sülfat-CDTA(1) redoks sistemiyle sentezlenmiş poliakrilamidin çözünen ve çözünmeyen kısmın FT-IR karşılaştırması.
———CDTA(1) Çözünen kısım;
---- CDTA(1*) Çözünmeyen kısım; 47
- Şekil 4.7. Ce(IV) sülfat-NTA redoks sistemiyle başlatılmış poliakrilamidin, ışık (azot ve oksijen ortamı), karanlık ortamdaki FT-IR spektrumları.
——— Karanlık ortamda, ---- Işıқта (azot atmosferinde),
..... Işıқта (oksijen ortamında) 49

- Şekil 4.8. Ce(IV) amonyum nitrat-EDTA(I) redoks sistemi ile sentezlenmiş poliakrilamidin çözünen ve çözünmeyen kısmının FT-IR karşılaştırmaları.
 — EDTA(I^{*}) Çözünmeyen kısım
 - - - - EDTA (I) Çözünen kısım 52
- Şekil 4.9. Ce(IV) amonyum nitrat-şelat yapıcı redoks sistemi ile sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünen kısımlarının FT-IR spektrumları.
 I) Ce(IV)-NTA(I), II) Ce(IV)-DTPA(I), III) Ce(IV)-EDTA(I),
 IV) Ce(IV)-CDTA(I), [AAm]=0.4 mole/L. 53
- Şekil 4.10. Ce(IV) amonyum nitrat-şelat yapıcı redoks sistemi ile sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünen kısımlarının UV spektrumları.
 I) Ce(IV)-NTA(I), II) Ce(IV)-DTPA(I), III) Ce(IV)-EDTA(I),
 IV) Ce(IV)-CDTA(I), [AAm]=0.4 mole/L. 54
- Şekil 4.11. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çiftiyle sentezlenmiş poliakrilamidlerin değişik asit ortamındaki davranışlarını veren FT-IR spektrumu. 55
- | | |
|---|---|
| 1) [HNO ₃]=0 (azot atmosferi)
[Ce(IV)]= 5×10^{-3} M
[NTA]= 2.5×10^{-3} M
[AAm]= 0.2 M
t= 40°C
$\bar{M}_v = 1.44 \times 10^4$ | 2) [HNO ₃]= 1 M (azot atmosferi)
[Ce(IV)]= 5×10^{-3} M
[NTA]= 2.5×10^{-3} M
[AAm]= 0.2 M
t= 40°C
$\bar{M}_v = 2.9 \times 10^4$ |
| 3) [HNO ₃]=0.75 M (atmosferde)
[Ce(IV)]= 3×10^{-2} M
[NTA]= 2×10^{-2} M
[AAm]= 0.4 M
t= 55°C
$\bar{M}_v = 1.3 \times 10^4$ | |
- Şekil 4.12. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çiftiyle sentezlenmiş poliakrilamidlerin değişik asit ortamındaki davranışlarını gösteren FT-IR spektrumu. I) Ce(IV) amonyum nitrat AAm ile tek başına (Nitrik asitsiz ortamında), II) 0.53 M nitrik asit ortamında, III) 0.75 M nitrik asit ortamında, IV) 0.88 M nitrik asit ortamında 57

- Şekil 4.13. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çiftiyle sentezlenmiş poliakrilamidin fraksiyonlarının FT-IR spektrumları. $[\text{NH}_4]_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 = 3 \times 10^{-2}$ mole/L , $[\text{NTA}] = 2 \times 10^{-2}$ mole/L, $[\text{AAm}] = 0.4$ mole/L , $[\text{HNO}_3] = 0.53$ mole/L , $\bar{M}_n = 50.000$ (fraksiyonlanmadan önce). 58
- Şekil 4.14. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çiftiyle sentezlenmiş poliakrilamid fraksiyonlarının UV spektrumları. 59
- Şekil 4.15. Ce(IV) sülfat-aminokarboksilli asit uç gruplu poliakrilamidlerin kondüktometrik titrasyon eğrileri.
1) Ce(IV)-NTA(1) 2) Ce(IV)-CDTA(1) 3) Ce(IV)-EDTA (1)
4) Ce(IV)-DTPA (1) $[\text{AAm}] = 0.4$ M 61
- Şekil 4.16. Ce(IV) sülfat-aminokarboksilli asit uç gruplu poliakrilamidlerin potansiyometrik titrasyon eğrileri.
1) Ce(IV)-NTA(1) 2) Ce(IV)-CDTA(1) 3) Ce(IV)-DTPA (1)
4) Ce(IV)-EDTA (1) $[\text{AAm}] = 0.4$ M 63
- Şekil 4.17. Ce(IV) sülfat-aminokarboksilli asit uç gruplu poliakrilamidlerin çözünmeyen titrasyon ürünlerinin FT-IR spektrumları.
1) Ce(IV)-NTA(1) 2) Ce(IV)-CDTA(1) 3) Ce(IV)-EDTA(1)
4) Ce(IV)-DTPA(1) 64
- Şekil 4.18. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA uç gruplu poliakrilamidin kondüktometrik titrasyon eğrisi ve çözünmeyen titrasyon ürününün FT-IR spektrumu. 65

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Seryum iyonlarının değişik asit ortamında indirgeme potansiyelleri.	15
Tablo 2.2. Kompleksonlar.	24
Tablo 4.1. NTA, DTPA, EDTA, CDTA-Ce(IV) sülfat redoks çiftleri ile başlatılmış akrilamid polimerleri.	40
Tablo 4.2. Ce(IV) sülfat aminokarboksilli asit ile başlatılmış poliakrilamidlerin UV-görünür bölgedeki absorpsiyon değerleri (0,1 gr.polimer/10 cc çözücünde alınan değerler).	45
Tablo 4.3. NTA, DTPA, EDTA, CDTA-Ce(IV) amonyum nitrat redoks çiftleri ile başlatılmış akrilamid polimerleri.	50

ÖZET

Bu çalışmada, seryum(IV) sülfat ve seryum(IV) amonyum nitrat - NTA (nitrilotriasetik asit), EDTA (Etilendiamintetraasetik asit), DTPA (Dietilentriamin pentaasetik asit) ve CDTA (1,2 siklohegzondinitriletetraasetik asit) ile başlatılmış poliakrilamid polimerizasyonu sulu sülfürik ve nitrik asit ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Asit ve seryum iyonlarının konsantrasyon etkisi, anyon türünün polimerizasyon verimi, sonlanma mekanizması ve zincir yapısındaki etkisi gravimetrik, spektrofotometrik (FT-IR ve UV), kondüktometrik olarak incelenmiştir.

Elde edilen polimerlerin yapısı, çözünen ve çözünmeyen olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Bu iki kısım için kompleks yapıları incelenmiştir.

Deneysel sonuçları Ce(III) ile sülfat ve nitrat iyonları arasındaki kompleks yapısının, reaksiyondaki değişik reaktivitelere sahip $Ce(SO_4)_n^{x(+ \text{ veya } -)}$ ve $Ce(NO_3)_n^{x(+ \text{ veya } -)}$, türleri şeklinde olduğunu göstermiştir. Polimerlerin FT-IR ve UV spektrumlarıyla birlikte kondüktometrik ve gravimetrik ölçümleri, Ce(III) sülfat kompleksleri durumunda, komplekslerin sadece uç grupta değil, aynı zamanda zincirdeki amid gruplarında da olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan redoks çiftleri arasında üretilen primer radikallerinin kararlılığının anyon türüne, asit konsantrasyonuna ve yükseltgen maddeye bağlılığı gözlenmiştir. Buna göre:

- Sülfat komplekslerinin, nitrat komplekslerinden daha etkili sonlandırıcılar olduğu,

- Ce(IV) ve NO_3^- koordinasyon kabiliyetinin, SO_4^{2-} 'tan daha zayıf olduğu,

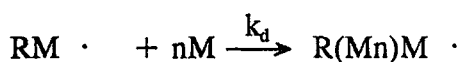
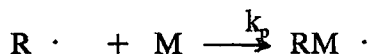
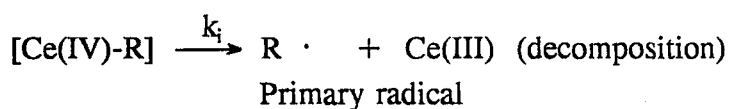
- Ce(III) iyonu ve akrilamidin amid grupları arasındaki kompleks oluşumu nedeniyle hem monomer hem de poliakrilamid radikallerinin reaktivitesinde değişiklikler olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

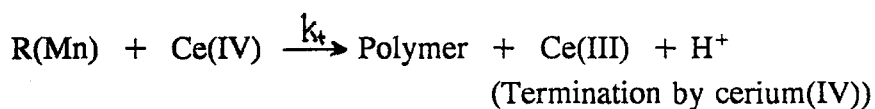
THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLAMIDES INITIATED BY Ce(IV)-POLYAMINOCARBOXYLIC ACIDS

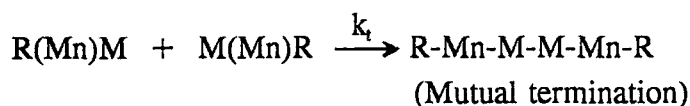
Aqueous polymerization of vinyl monomers initiated by redox systems involving metal ions in their higher valance states (Co^{3+} , Ce^{4+} , Cr^{6+} , Mn^{3+} , V^{5+} ..., etc.) coupled with various organic substrates were extensively studied. Ce(IV) salts are more efficient initiators than the others and frequently used for oxidation of many organic reducing agents. The well-known reaction between ceric(IV) salt and an organic reducing agent such as alcohols, glycols, aldehydes, ketons, acids, amides, carboxylic acids, hydrocarboxylic acids, amino acids and polyaminocarboxylic acids.. etc. is a redox reaction.

The effects of acid type and concentrations on the initiation and termination steps of redox polymerization initiated by Ce(IV) reagents have been explained by various authors. The oxidation reduction produces cerous ions and transient free radical species capable of initiating vinyl polymerization. The following scheme was generally proposed for Cerium(IV) organic reducing agent redox system



Several termination possibilities reported depending on cerium(IV) concentrations and other factors.





It is known that when a reducing agent which have functional group is used, the same functional group may be present as an end group at the end of the polymer chain. Quantative determination of such functional groups is particularly difficult because of the extremely low level at which they exist in the polymer. However, such analysis may play an integral part in understanding the mechanism of polymer initiation and termination, and the role of the catalyst. Titrimetric and spectrophotometric methods for determining functional end groups are widely used for number average molecular weight measurements and other polymer characterization.

Polyaminocarboxylic acids, commonly used as chelating agents, in the decontamination of living organism, end recently, as possible substitutes for phosphates in detergents, are known to form complexes with trivalent lanthanides. In these work, NTA (Nitrilotriacetic acid), DTPA (Diethylene triamine penta acetic acid), EDTA (Ethylene diamine penta acetic acid), CDTA (1,2-cyclohexane dinitrilo tetra acetic acid)-ceric sulfate and-ceric ammonium nitrate redox systems as initiator were used to initiate the polymerization of acrylamide. The effect of acid and ceric ion concentrations, and anion type on the polymerization yields, termination mechanism and chain structure were interpreted by means of gravimetry, FT-IR, UV and conductometry and compared with the results obtained by the same redox initiators under the similar experimental conditions.

In this work, polymerizations were carried out in the presence of atmospheric oxygen. After polymerization, in order to free them from any residual monomer and initiator, aqueous solutions of the polymers which was precipitated in acetone were prepared. This process pointed out that they contain two different part: soluble and insoluble but swells in water. The molecular weights of soluble parts which were precipitated by pouring into acetone were low ($\bar{M}_v \cong 2000$). The compositions and structures of these parts of the samples were investigated by spectroscopic methods and conductometric measurements while the insoluble ones containing crosslinks were used for analytical separations of various solutions containing different metal ions.

From the comparison of FT-IR and UV spectra polymerization yields of both soluble and swelling parts of the samples, it is observed that stability of primary radicals which is generated by four polyaminocarboxylic acid-ceric sulfate redox pair in sulphuric acid media decrease in the order of

$$NTA > DTPA > CDTA > EDTA$$

$$103 > 87 > 41 > 29 \quad (\text{yield in } \%)$$

The bands attributed to cerous and sulfate ions ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ and $500-700 \text{ cm}^{-1}$) more stronger as the reactivity of chelating agents increased. But wave numbers of the peaks which are assigned to polyacrylamide do not show any change

different samples because the polyaminocarboxylic acids which is used as an initiator have about the same absorption bands with the polymers.

When ceric sulfate was used as an initiator, it was found there was no polymerization of the acrylamide even after 60 min. So we can say that the initiation occurs through primary radicals produced by the ceric sulfate-polyaminocarboxylic acids interaction.

UV results, also supports the assumption that polyacrylamides synthesized by ceric sulfate-chelating agent redox systems mainly contain Ce(III)-sulfate groups, as their chelating ability decreased. Their absorption spectrum showed four or five maxima. The peaks at about 295 nm (small), 252 and 239 nm (strong bands) and a moderate one at 221 nm are effected by variations in the amounts of the ceric ions present in the chain structure. In all cases a strong absorption centered at 210 nm was assigned to amide groups in the polymers. As to our FT-IR and UV results which is obtained for soluble parts of the polymers, we can suggest that in this system, cerous sulfate complexes could form complex with the amide groups in the repeating units of the polymers, in addition to the termination by metal sulfate. So there are two different termination mechanism for growing polymeric radicals. Termination for the insoluble parts (because of their strong amide and metilen peaks) occurs mainly by mutual termination while the cerium is introduced into the polymer chain together with sulfate ions, for soluble ones (lineer termination).

In the experimental conditions of this work, ceric sulfate and sulfuric acid concentrations are extremely high (0.03 mole/L and 0.75 M, respectively). Therefore, in the present system it can be suggested that the metal complexes such as $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ which is produced by highly concentrated solutions have an important influence in the termination steps of poly (AAm) radicals.

On the other hand, polyaminocarboxylic acid-ceric ammonium nitrate redox pair in nitric acid media were studied, too. The gravimetric results shows that their chelating ability in 0.75 M nitric acid solution increase as follow:

$$\begin{array}{l} \text{DTPA} < \text{EDTA} < \text{NTA} < \text{CDTA} \\ (98) < (89) < (59) < (5) \quad (\text{yield in } \%) \end{array}$$

In these systems, oxidant concentration also has an important effect on initiation and termination mechanism, together with acidity of solution. Both chelating ability and mutual termination reduce under the high ceric ammonium nitrate concentration because of increasing $\text{Ce(IV)}-(\text{NO}_3)_n$ complex formation. It can be also seen that metal complexes having anions have influence upon polymerization mechanism, in comparison with gravimetric results and molecular weights of polymers synthesized with $\text{Ce(IV)}\text{-NTA}$ redox pairs.

Redox polymerization of acrylamide was carried out in the presence of ceric ammonium nitrate-NTA redox pair, and the dependence of the structure and termination mechanism on the atmospheric oxygen, temperature, concentrations of the monomer, oxidant, reductant and nitric acid were studied. The soluble products

obtained in aqueous nitric acid solutions in the presence of and without air gave FT-IR spectra that are quite sharp and closely resemble each other, both containing strong anion bands (NO_3^-) at 1400 cm^{-1} . The disappearance of this NO_3^- band for aqueous solution containing no nitric acid indicates that the anion during the synthesis has a different effect on the regularity of the bands between amide groups of acrylamide units in the polymer, together with cerous ion. The most possible mechanism explaining of this effect is the formation of a complex between cerous ion and polymer. This absorption band at $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, indicating the presence of anion incorporated in the polymer, also supports the assumption that the cerium is introduced into the polymer chain together with nitrate ion.

The major difference between two ceric salts having different anion is that (in the case of ceric ammonium nitrate-NTA redox system) the molecular weight of the soluble parts is higher than that of the others. This could be due to one or more of the following:

i) The sulfate complexes are more effective terminators than the nitrate complexes.

ii) Coordinating ability of NO_3^- with Ce(IV) is weaker than that of SO_4^{2-}

iii) A change in the reactivity of both the monomer and poly (AAM) radicals by the formation of a complex between their amide group and cerous ions.

This NTA-ceric ammonium nitrate redox pair's UV spectrum indicates that cerium is introduced only into the end group of polymer chain as a type such as cerous nitrate, because of its weak peak at 252 nm. This is expected to reduce the conductivity significantly, as is observed experimentally.

The conductometric titration results for polyaminocarboxylic acids Cerium (IV) sulfate show these conductivity values in the beginning without the addition of titrant as follows:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{NTA} & < & \text{CDTA} & < & \text{EDTA} & < & \text{DTPA} \\ \sim 1400\ \mu\text{s} & < & \sim 2100\ \mu\text{s} & < & \sim 2900\ \mu\text{s} & < & \sim 3600\ \mu\text{s} \end{array}$$

Both FT-IR and UV spectra of the polymers, together with their conductometric measurements clearly show that sulfate cerate complexes reduce the polymerization ability of growing poly (AAM) and primary radicals which is generated by chelating agents. On the other hand, since the conductivity values in the case of CDTA, EDTA and DTPA is higher than that of NTA. We believe that for these three samples, there are complexes not only on the end group but also on amide groups within the chain.

From the comparison of conductometric titration of ceric ammonium nitrate-NTA and ceric sulfate-NTA redox pairs, both titration proceeded within the same way and gave an FT-IR spectrum and conductivity curve nearly identical. But in the case of ceric ammonium nitrate-NTA redox pair conductivity value ($\sim 1000\ \mu\text{s}$)

before the titration was lower while the molecular weight was greater about ten-fold (~ 13.000). It means that cerium ion would be found present on the end groups of the polymer chains as a terminator agent. Therefore, conductivity values were inversely proportional with their molecular weights.

The results thus lead the conclusion that the low conductivities observed for polyacrylamides initiated with NTA are related to the chelating ability of this reducing agent, acid concentration and anion type. Because increasing nitrate ion increased the chelating ability while sulfate anion reduced the complex stability of the Ce(IV)-NTA redox system.

These observations suggest the presence of unknown relations and balances between the polymer and metal complexes and the role of the anion of the salts requires further investigation.



BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Seryum(IV)-organik indirgen bileşik redoks sistemi vinil monomerlerinin polimerleştirilmesinde oldukça kullanılmıştır. Ce(IV)-poliaminokarboksilli asit uç gruplu akrilamid polimerizasyonu bir ölçüde çalışılmıştır. Ancak bu çalışmalar sonucu elde edilen polimerlerin uç grupların spektrofotometrik olarak belirlenmesi konusunda yeterli çalışma bulunamamıştır. Bu nedenle de bu çalışmada detaylı olarak poliaminokarboksilli asit uç gruplu polimerlerin sulu ortamda sentezlenmesi ve uç grupların hem spektrofotometrik (FT-IR ve UV-visible), hem de kondüktometrik yöntemlerle var olduklarının saptanması amaçlanmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin yoğunluğundan dolayı spektrofotometrik ve kondüktometrik yöntemlerle uç grupları belirlemek zor olduğundan dolayı düşük molekül ağırlıklı polimerlerin sentezi planlanmıştır.

Ayrıca Ce(IV) sülfat ve Ce(IV) amonyum nitrat-poliaminokarboksilli asit redoks çiftleri ile elde edilmiş poliakrilamidlerin metallerle şelat yapma özelliği nedeniyle çok çeşitli alanlarda kullanım ihtimali bulunduğu suda çözünen ve çözünmeyen türleri değişik amaçlarla (çözünmeyen tür için kolonda, reçine olarak metali tutma şeklinde kullanım yoluyla) kullanılabilir. Ayrıca farklı farklı şelat yapma özelliğine sahip poliaminokarboksilli asit gruplarının varlığı farklı metallerin seçici olarak tutulmasına olanak sağlanacaktır.

Bütün bu durumlar için gerekli parametrelerin detaylı olarak araştırılması düşünülmüştür.

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Poliakrilamidin Özellikleri

Akrilamid, $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$, metakrilamid $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ ve birçok N sübstitue türevinin, $\text{CH}_2=\text{CHCONR}'\text{R}''$ bulunduğu büyük monomerler sınıfının ana bileşiğidir. Akrilamid endüstriyel olarak önemli ve özellikleri en iyi bilinen maddedir.

Akrilamidin reaksiyonları amid grubundan ve çift bağdan gerçekleşir. Amid fonksiyonel grubundan gerçekleşen akrilamid reaksiyonları;

- a) Akrilik aside hidroliz
- b) Akrilonitrile dehidratasyon
- c) Akrilik esterlere hidroliz
- d) Aldehitlerle kondenzasyon

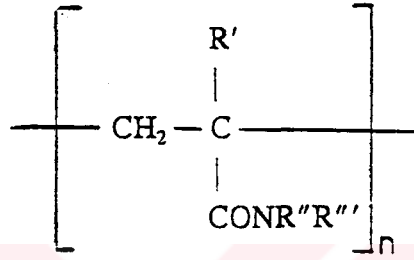
şeklindedir.

Çift bağlardaki reaksiyon ise; hidroksi bileşiklerine, aminlere, amonyaka, merkaptanlara, bisülfite iyonuna, vs. gibi katılma reaksiyonlarıdır.

Azot'taki sübstitüsyon asidik ve bazik hidroliz hızını azaltır. Akrilik amid monomerleri 10-25°C koşullarında depolandığında oldukça kararlıdır.

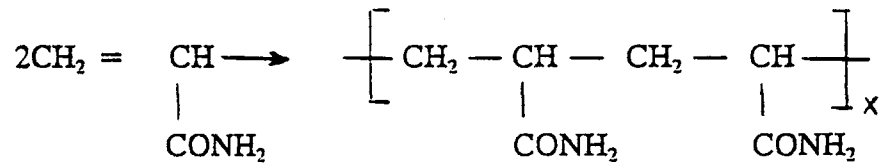
Sulu akrilamid çözeltilerinin kararlılığı ise çözeltide çözünmüş olan hava miktarıyla ve pH'la karmaşık bir şekilde etkilenir.

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 zamlar 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. Akrlamid ve metilmetakrilamidin türevleri aynı tip genel formüle sahiptir.



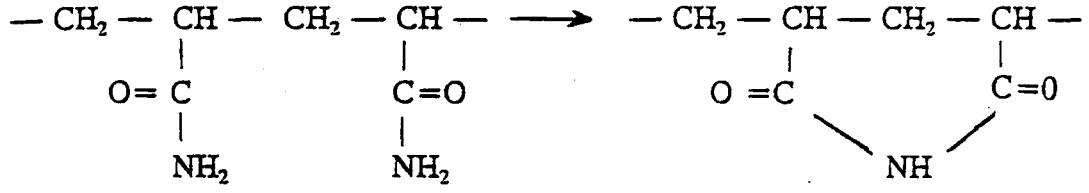
Elde edilen polimerlerin özellikleri polimerizasyon koşullarına bağlı olarak sert veya kırılğan, yumuşak veya yapışkan olarak değiştirilebilir. Molekül ağırlığı düşük olan polimerleri daha düşük sıcaklıkta erir ve daha kolay çözünürler.

Akrlamid uygun koşullar altında, vinil polimerizasyonu ile polimerleşir.

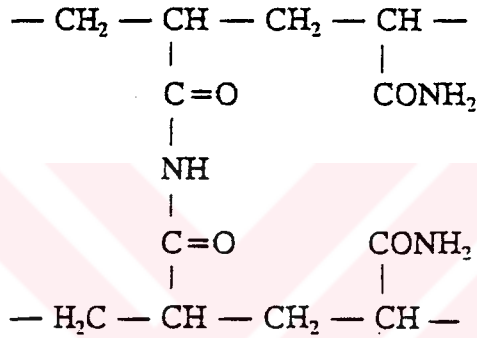


Akrlamid monomeri ~150°C'a ısıtılarak polimerleştirilebilir. Böyle bir polimerizasyon sırasında amonyak açığa çıkar. Çözünmez ve imid yapısındaki bir polimerik ürün oluşur. İmid yapısı iki şekilde oluşabilir:

a) Molekül içi kondenzasyon ile aynı zincirdeki bitişik iki amid grubu imid grubu verir:



b) Aynı zincirlerdeki amid grupları, zincirler arasında moleküllerarası imid bağları da oluşturabilirler:



Bu tür imidleşme tepkimesi sonucunda elde edilen ürün suda çözünmez.

Akrilamid polimerizasyonu organik çözücülerde yapıldığında düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilebilir. Düşük molekül ağırlıklı poliakrilamid, polimerizasyon katalizörü olarak UV radyasyonu veya benzoil peroksit kullanarak, alkoldeki çözeltiden sentezlenebilir. Daha düşük tepkime sıcaklıkları ve daha derişik monomer çözeltilerinden daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.

Sulu çözeltideki polimerizasyon, molekül ağırlığına ve çarpaz bağ oluşumuna bağlı olarak, suda çözünebilen ürünler verir. Derişik akrilamid çözeltileri, oda sıcaklığında potasyum persülfat katalizörü ile polimerleştirilirse sulu, çok yavaş çözünen kuramlı, renksiz jeller elde edilir.

Poliakrilamid, katkı maddesi olarak, reçinelerin kaplanması, diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak, matkap sıvılarında dolgu maddesi olarak, emülsiyonların stabilizasyonu için, atık suların temizlenmesinde, saç spreylerinde,

iyon değiştirme reçineleri olarak, deri sanayiinde, kağıt yapımında katkı olarak, fotoğraf filmleri yapımında, poliestere film yapımında, matbaacılıkta baskı pastası yapımında, traş kremlerinde, tekstil endüstrisinde, kalınlaştırıcı olarak süspansiyon yapımlarında yaygın kullanım alanına sahiptir.

2.2. Akrilamid Polimerlerin Reaksiyonları

Poliakrilamid ve polimetakrilamid, alifatik amidlerin tepkimelerini gösterebilirler. Basit amidlerden iki yönden farklıdırlar; birincisi ürünün bir kopolimer olmasıdır. Saf bileşenlerine ayrılması olası değildir. Diğeri ise polimer zincirindeki sterik ve yük etkisinin ürün miktarını sınırlandırdığı ve reaksiyon hızını azalttığıdır. Tüm bu zorluklara karşılık, poliakrilamid ve polimetakrilamiden kullanımı yaygın ürünler elde edilebilir.

Çözünmez Ürünlerin Oluşumu

Aldehitler: Poliakrilamidin seyreltik sulu çözeltisini (%10'dan daha az) formaldehit ile muamele ederek N-metilol grupları oluşturulur. Bu işlem pH 8-10'da, 1 saat ve 40-60°C'de gerçekleşir. Bu çözeltiiler oldukça kararlıdır. Çözelti asitlendirilir ve 100°C'da kurutulursa çözünmez bir film oluşur. Formaldehit yerine glioksal gibi, başka bir aldehit veya melamin-formaldehit tipi bir reçine kullanılabilir.

Çapraz bağlı polimetilol akrilamid ve onun etil akrilat kopolimerleri incelendiğinde iki tür çapraz bağ yapısı gözlenir (asitlerle veya peroksitlerle). Elastomerik kopolimerlerin mekanik özellikleri çapraz bağ sayısının bir fonksiyonudur.

Asitler: Poliakrilamid veya polimetakrilamidi kuvvetli asitlerle ısıtma işlemi amonyak kaybı ve imid gruplarının oluşumu ile sonuçlanır. Molekül içi tepkime altı üyeli halkalar, moleküller arası tepkime ise ratgele çapraz bağlar oluşturur. Her iki tür imidleşme tepkimesi de polimeri suda çözmeyen bir yapıya getirir.

Cok değerlikli katyonlar: Akrilamidin, özellikle karboksil grupları içeren, polimerleri ve kopolimerlerinin seyreltik sulu    z ltleri çok değerlikli katyonlarla etkile tirildiğinde jeller oluşur. Jel oluşum koşulları, amid:karboksil fonksiyonel gruplarının oranına, pH'a, seçilen katyona, polimerlerin derişimlerine ve molekül ağırlığına bağlıdır.

 yonik Türevleri

Akrilamid polimerlerindeki iyonik gruplar çok azda olsa, polimerleri bazı sanayi uygulamaları için çok yararlı kılar. Örneğin; böyle gruplar çok ince süspansiyonların kararlılığının bozar, çeşitli muamelelerden geçmiş toprak ve çamurların yoğunluğunu değiştirir,    z ltlerin viskozitesini arttırır.

Hidroliz: Sulu    ztide elde edilmiş poliakrilamid, amid gruplarının hidrolizi ile olu mu  karboksil grupları içerir. ~ %25 akrilik asid içeren bir kopolimer isteniyorsa, polimerizasyon    ltisine karşılık gelen miktarda sodyum hidroksit eklenebilir. Alkali hidrolizi iki aşamada olur. %40-50 dönüşüm ile gerçekleşen hızlı bir reaksiyon ve dönüşüm tamamlanana kadar süren ikinci aşama.

Asid hidrolizi ise alkali hidrolizinden çok daha hızlı ve karmaşıktır.

S lfometilasyon: Poliakrilamid, formaldehit, sodyum bisülfid 50-80 C'de birkaç saat süreyle sulu alkali    ltide reaksiyona sokulurlar.  r n; hacimli - CONHCH₂SO₃Na grupları içeren bir polimerdir.

2.3. Redoks Ba latıcılar [1]

Redoks başlatıcı sistemleri, indirgenme ve yükseltgenme özelliklerine sahip iki bileşenden oluşur ve bu sistemler endüstride, emülsiyon polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılır [2-4].

Tipik oksitleyici bileşenler; potasyum persülfat, potasyum ferrisiyanür, seryum sülfat, potasyum permanganat, t-butilhidroperoksit, diisopropil benzen hidroksittir. İndirgeyici bileşenler; sodyum hiposülfat, sodyum metabisülfat, sodyum sülfat, sodyum tiyosülfat ve hidrazin hidrattır.

Bu sistemde bir elektron transferi ile oksitleyici ve indirgeyici arasında serbest radikaller oluşur ve bu radikaller de polimerizasyonu başlatır. Bununla birlikte sistemin davranışı, radikal üretimi ve polimerizasyon hızının deneysel parametrelere bağlılığı ve monomerin reaksiyon ortamına göre değişen çözünürlüğü nedeniyle, redoks polimerizasyonlarında kinetik sonuçlar sadece yapılan çalışmalarda belirtilen koşullarda geçerli olmaktadır.

2.3.1. Redoks Polimerizasyonunda Polimerizasyon Hızı ve Polimerleşme Derecesi

1) **Monomer konsantrasyonuna bağlılığı:** Yüksek başlatıcı etkinliği ve düşük dönüşümlerde,

$$R_p \propto [M], \text{ (homojen polym. ve sulu ortamda)}$$

Yüksek monomer konsantrasyonu ve yüksek dönüşümlerde, ortamın viskozitesinin değişmesi sapmaya yol açar. Bu saptamalara heterojen sistemlerdeki polimer yumaklarındaki makro-radikal uçların etkisinden kaynaklanır.

Genel olarak; toplu polimerizasyon hızı ve molekül ağırlığı monomerin konsantrasyonunun artması ile artar.

2) **Oksidan ve redüktan maddeye bağlılık:** Homojen ve heterojen polimerizasyonun gerçekleştiği birçok redoks sistemde hem oksidan hem de redüktana göre 1/2 merteye bağlılığı gözlenir.

Katalizörün 0.5 değeri bimoleküler sonlanmayı işaret eder. Yani büyüyen iki zincirin birleşme ile veya orantısız sonlanması. Katalizörün mertebesi 0.5-1.0 arasında değiştiğinde sonlanma bimolekülerden → ünimoleküllere değişir. Ünimoleküler sonlanmada zincir ortamdaki bir safsızlık veya çözünmüş metal iyonları tarafından sonlanır. 0.5'den düşük değerler ise birincil radikal sonlanmasının varlığını gösterir.

Birçok redoks sistemde aktifleyici konsantrasyonuna 0.5 mertebe bağımlılık gözlenmesine karşın, R_p aktivatör konsantrasyonundan bağımsızdır.

3) Sıcaklığa Bağımlılığı : Polimerizasyon reaksiyonunun hızı sıcaklıkla artar. Aktif merkez oluşum ve zincir çoğalma hızının artışı monomerin polimere dönüşme toplam hızını artırır. Bunun aksine, sonlanma hızındaki artış reaksiyon zincirinin daha kısa ve molekül ağırlığının daha düşük olmasına yol açar. Bazı araştırma grupları, polimerizasyonun başlangıçta sıcaklıkla arttığını, fakat bir sıcaklıktan sonra azaldığını gözlemlemişlerdir.

4) pH'ın Etkisi: pH polimerizasyon hızını, ya dağılmış fazın koagüle olma eğilimini arttırarak ya da başlama prosesinin hızını etkileyerek değiştirebilir. Bileşenlerden birinin istenmeyen dekompozisyonuna yol açabilir ve bu da R_p 'yi etkiler.

5) Monomerin Yapısı: Polimerizasyon hızını etkileyen temel faktör monomerin yapısıdır. Vinil monomerlerinin polimerleşme yeteneği çift bağlarının düzeni ile sübstitüentlerinin sayısı ve doğasına bağlıdır.

Kinetik Faktörler

Toplu reaksiyon kinetiğini karmaşık hale getiren bazı faktörler:

a) Birincil Radikal Sonlanması : Büyüyen polimer radikali, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu ile oluşan serbest radikal ile birleşerek sonlanabilir. Ayrıca,

farklı redoks reaksiyonlarda üretilen iki birincil radikal birbirinin aktivitesini yokederek birleşebilir. Bu olay aktif türlerin yüksek konsantrasyonlarında ortaya çıkar. Yüksek katalizör konsantrasyonu ve düşük monomer konsantrasyonunda, böyle bir davranışın olasılığı polimerizasyon sıcaklığının azalması ile artar. Çünkü primer radikal sonlanması için gerekli aktivasyon enerjisi, birincil radikalın monomer katması için gereken, başlama aşaması, enerjisinden daha düşüktür.

Birincil radikal sonlanmasının varlığı katalizörün mertebesini 0.5'in altında bir değere azaltır.

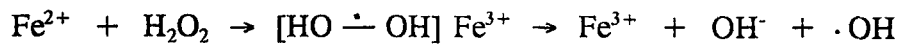
b) **Jel Effect** : Yüksek dönüşümlere kadar üren polimerizasyon proseslerinde, ortamın artan viskozitesi makroradikallerin diffüzyonunu sınırlandırır ve sonlanma reaksiyonunun hızı büyük ölçüde azaltır.

c) **Zincir Transferi** : Büyüyen zincirler, aktif merkezlerin sayısını azaltmaksızın polimer moleküllerinin büyümesini sınırlandıran bir olayla sonlandırılırlar.

2.4. Redoks Başlatıcılar İle İlgili Çalışmalar

Hidrojen peroksit ve demir (II) tuzlar karışımlarının kuvvetli yükseltgeme özellikleri 1894'te Fenton tarafından keşfedilmiş [5] ve birçok organik bileşiğin (alkol, glikol, eter, ester, amin) [6] yükseltgenmesinde oldukça yaygın kullanım alanı bulmuşlardır.

Hidrojen peroksit ile Fe(II) iyonu arasındaki reaksiyon için şu mekanizmalar önerilmiştir:

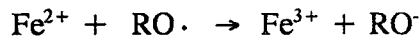
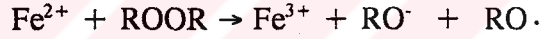


Burada Fe(II) iyonundan peroksida bir elektron transferi ile oksijen-oksijen bağı oluşur ve bu bağı kırılmasıyla bir hidroksil radikali ve hidroksil iyonu oluşur [7].

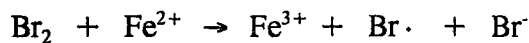
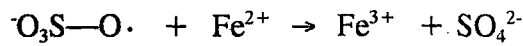
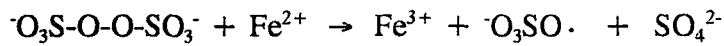
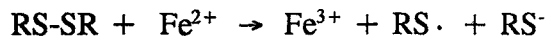
Şayet ortamda yeterli miktarda monomer varsa, oluşan bütün $\cdot\text{OH}$ radikalleri polimerizasyonu başlatır. Başlatıcı radikalın doğası, ortamın doğasına bağlı olarak değişir; örneğin metanol varlığında, radikal $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ olabilir.

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ redoks sistemi ile başlatılmış sulu ortamdaki metilmetakrilat, akrilonitril gibi çeşitli vinil monomerlerinin polimerizasyonu çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmıştır [8-10].

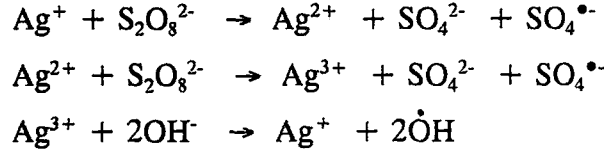
Organik peroksitler veya potasyum persülfat gibi per tuzlar da benzer reaksiyona girebilirler. Bu reaksiyonlarda —O—O— bağının kırılmasıyla bir elektron transferi olur. Diperoksitler ve hidroperoksitler için ilk adım $\text{RO}\cdot$ radikalinin indirgenmesindedir. Ancak monomer varlığında $\text{RO}\cdot$ radikalleri polimerizasyonun başlamasıyla durdurulur.



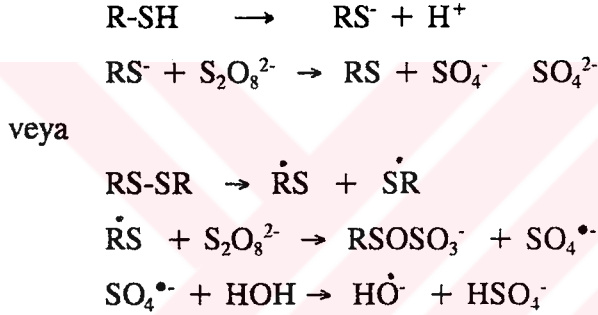
Disülfidler, persülfatlar ve elementel halojenler ile benzer reaksiyonlar oluşur [11-15].



$\text{Fe}^{2+} - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ redoks çiftinin yanında $\text{Ag}^+ - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ çifti de oldukça iyi redoks başlatıcılardır [16-18] ve şu mekanizma önerilmiştir:

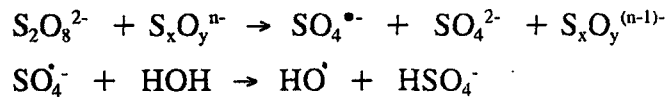


Persülfat başlatıcılar ile çeşitli monomerler (akrilonitril, metakrilik asit, mekatrilamid, metil metakrilat), yündeki sistin üzerindeki serbest radikallerin başlaması ile yün elyafı üzerine graft olabilirler [19-20].



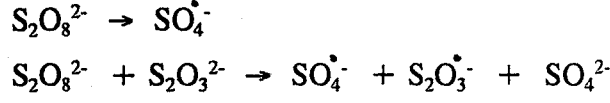
Polimerizasyonun başlaması, reaksiyon koşullarına, radikal ve monomer reaktivitelerine bağlı olarak $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{R}}\text{S}$ ve $\text{SO}_4^\cdot$ radikalleriyle olur.

Sülfürün, sülfid, bisülfid, bisülfat, tiosülfat, meta bisulite, ditiyonat, sülfid gibi oksitleri, persülfat ile birlikte etkili redoks sistemlerini oluştururlar [21,22]. Bu sistemlerin başlama reaksiyonu genel olarak şu şekilde ifade edilebilir:



$\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve $\dot{\text{S}}_x\text{O}_y^{(n-1)-}$ radikallerinin her ikisi de polimerizasyonu başlatır. Bu tür redoks çiftleriyle elde edilmiş polimerlerde genel olarak hidroksil uç grup olmamasının nedeni, indirgen sülfoksi bileşiklerinin veya onlardan elde edilmiş radikallerin çok iyi OH radikallerini tutucu olmasıdır.

Persülfat-tiosülfat redoks çiftleriyle başlatılmış polimerizasyon şu şekilde gösterilebilir:



Bu radikallerin anyonlar vererek birbirleri ile reaksiyona girdiği düşünülebilir. Ancak yüksek $\text{S}_2\text{O}_3^{\cdot-}$ konsantrasyonunda polimerizasyon $\dot{\text{O}}\text{H}$ radikali ile başlar [23].



Persülfat-bisülfite redoks çiftleri değişik monomerlerin polimerizasyonunda kullanılmış ve bu redoks sistemi için birinci basamak şu şekilde ifade edilmiştir [24].

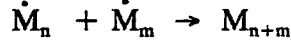
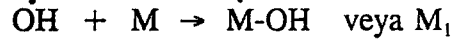
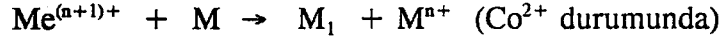
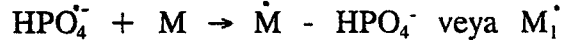
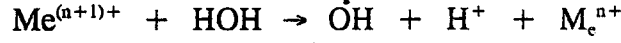
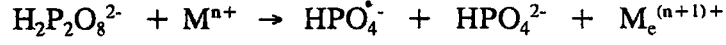


Başlamanın $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\text{HSO}_3^{\cdot}$ radikalleri ile olduğu ve elde edilen polimerin sülfat ve sülfonat uç grup içerdiği rapor edilmiştir. Bisülfite konsantrasyonu persülfata göre daha düşük tutulduğu zaman bile sülfonatin daha etkin uç grup olduğu gözlenmiştir [25].

Organik asit-peroksidisülfat redoks sisteminin kinetik mekanizması, ortam koşullarına bağlı olarak, polimerizasyonu başlatan $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\dot{\text{O}}\text{H}$ ve organik asit ara radikallerinin oluşma ihtimalini göstermektedir.

Persülfat (peroksidisülfat) ve çeşitli indirgen maddeler ile, akrilamid, akrilonitril, metakrilamid, metil metakrilat polimerizasyon sistemleri çalışılmıştır [26-34].

Fe^{2+} , Ag^+ , V^{5+} , Co^{2+} asitleri varlığında, peroksidi fosfatlar, sulu ortamda Fe^{2+} hariç etkili bir redoks sistemi oluştururlar. Başlatıcı türleri $\dot{\text{O}}\text{H}$ ve $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ radikalleri olduğu ve sonlanmanın yalnız birleşme ile olduğu varsayılır [35-37].



(M_e : Metal iyonu, M : Monomer)

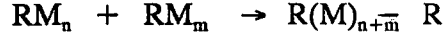
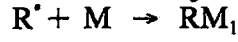
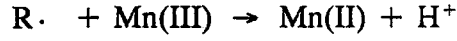
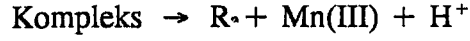
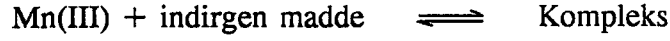
İstenilen molekül ağırlığındaki suda çözülebilir polimerler, regülatör ve modifier olarak isimlendirilen çeşitli türdeki kimyasalların kullanılmasıyla sentez edilebilir. Regülatörler (düzenleyiciler), sertlik, çözünürlük, uzayıp-gerilme gibi istenilen teknik özellikleri vermek ve molekül ağırlığını kontrol etmek amacıyla kullanılırlar.

2.5. Redoks Başlatıcılarda Metal İyonları

Alkol, tiol, keton, aldehit, asit, amin ve amidler gibi çok sayıda indirgen maddeler, serbest radikal polimerizasyonunda genellikle, tek elektron transfer reaksiyonlarına katılan oksidan metal iyonları ile birlikte kullanıldılar. Bu amaç için kullanılan metal iyonlar; Mn(III), Mn(VII), Ce(IV), V(V), Co(III), Cr(VI) ve Fe(III) tür. Bunlardan en yaygın kullanım alanı olanlar Mn(III), Mn(VII) ve Ce(IV) metal iyonlarıdır.

2.5.1. Mn(III)

Vinil polimerizasyonunun başlaması için Mn^{3+} iyonları ile birlikte bir indirgeyici madde kullanılmıştır. Mn(III) ve indirgen madde ile başlatılmış bütün vinil polimerizasyonları için genel mekanizma, başlatıcı serbest radikalleri vermek için bozulan, Mn(III) ile indirgen madde arasındaki bir kompleks yapısıdır [38,39]. Genel mekanizma şu şekilde gösterilebilir.

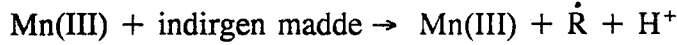
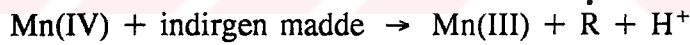
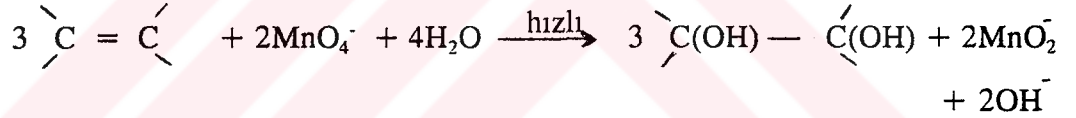


ve/veya



2.5.2. Mn(VII)

Akrilamid, akrilonitril, metakrilamid, metilmetakrilat ve vinil asetat polimerizasyonlarında, permanganat ile monomer arasındaki reaksiyon ile üretilen mangan dioksit, oldukça reaktif Mn(III) iyonları vermek için indirgen madde ile reaksiyona girerler. Oluşan bu Mn(III) iyonları daha sonra indirgen madde ile aktif serbest radikalleri üretirler.



2.5.3. Ce(IV)

Seryum (IV) iyonlarının Yapısı ve Oksidasyon Potansiyelleri

Yükseltgeme (oksidasyon) bir maddenin elektron kaybetmesi, indirgenme ise (redüksiyon) elektron almasıdır. Yükseltgenmeyi gerçekleştiren maddelere yükseltgen (oksidan), indirgenmeyi gerçekleştiren maddelere ise indirgen (redüktan) adı verilmektedir. Bir yükseltgenin yükseltgeme potansiyelinin büyüklüğü onun elektron alma meylinin büyüklüğünü göstermektedir.

Seryum tuzlarının yaygın olarak değerlikleri +3 ve +4 tür [40]. Seryum (IV) kuvvetli bir yükseltgeme ajanıdır ve yükseltgeme gücü redüksiyon ortamının kontrolü ile geniş ölçüde değiştirilebilir. Seryum sulu çözeltilerde +4 değerlikli yükseltgeme basamağında dengeli olabilen tek lantanittir. Seryum (IV) tuzları koyu sarı-turuncu renklidir ve renksiz Seryum (III) tuzlarına indirgenirler. Bu iyonlarının hidrolize olmamış en olası elektronik yapıları $5s^25p^64d^{10}4f^1$ ve $5s^25p^64d^{12}$ olarak verilmiştir [41]. Bu yüzden monomerik halde bulunan seryum (IV) iyonu tek elektron alışverişi ile yükseltgeme yapabilen bir yapıya sahiptir. Diğer yükseltgenlere nazaran avantajı, yan reaksiyonlara yer vermeksizin tek bir ürüne, Seryum (III)'e indirgenmesidir. Seryum (IV) katyonu, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ve ClO_4^- anyonları ile, bu sıraya göre azalan stabilitede kompleksler oluşturur. Kompleks oluşumu ile Seryum (IV)'ün yükseltgeme gücü azalır. Seryum (IV) perklorat, asidik ortamda permanganattan daha kuvvetli bir yükseltgen iken, Seryum (IV) klorür, $CeCl_2^{2-}$ kompleksi oluşumundan dolayı daha zayıf bir yükseltgendir.

Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ligandın durumuna bağlıdır. Birçok anorganik maddenin oksidasyonu yanında, organik maddelerin de oksidasyonunda kullanılan Ce(IV) metal iyonu yükseltgenler içinde en kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahip olanlardan birisidir [42]. Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ortanda bulunan liganda bağlı olarak değişir. Buna göre: Seryum (IV)'ün Seryum (III)'e indirgeme potansiyellerinin H_2SO_4 , HNO_3 ve $HClO_4$ konsantrasyonlarına göre değişimleri Tablo 2.1'de verilmiştir [43].

Tablo 2.1. Seryum iyonlarının değişik asit ortamında indirgeme potansiyelleri.

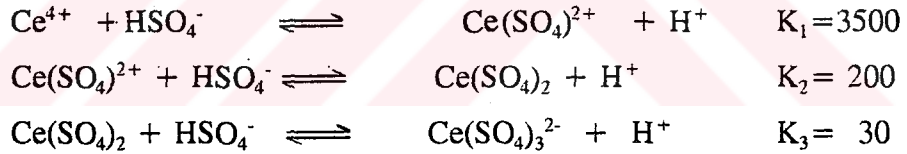
Asit Konsantrasyonu	İndirgeme Potansiyelleri (Volt)		
	H_2SO_4	HNO_3	$HClO_4$
1	1.44	1.61	1.70
2	1.44	1.62	1.71
4	1.43	1.61	1.75
6	--	--	1.82
8	1.42	1.56	1.87

Tablodan da görüldüğü gibi asit konsantrasyonu arttıkça sülfirik asit ve nitrik asitte indirgeme potansiyelleri düşerken, perklorik asitte artıyor. Perklorik asit derişiminin potansiyeli artırıcı etkisi, seryum (IV)'ün hidroliz ürünlerinin oluşumuyla, sülfirik ve nitrik asit derişiminin potansiyeli azaltıcı etkisi ise seryum (IV) iyonlarının sülfat ve nitrat iyonları ile kompleks oluşturmasıyla açıklanabilir [41].

Ce(IV) ortamdaki asit miktarına bağlı olarak değişik kompleks türlerinde bulunur. Buna göre;

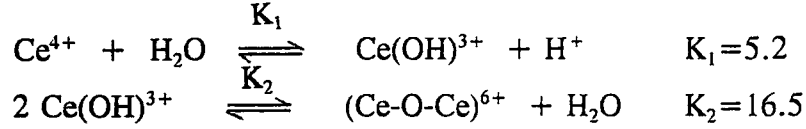
I) Sülfirik Asit Ortamında:

Hardwick ve Robertsan spektrofotometrik yöntemle, sülfirik asit ortamında Seryum (IV)'ün $Ce(SO_4)^{2+}$, $Ce(SO_4)_2$ ve $Ce(SO_4)_3^{2-}$ türleri halinde bulunduğunu açıklamış ve bu türlerin 395 ile 430 nm dalga boylarında molar absorptivite katsayıları ve 25°C sıcaklıktaki denge sabitlerini hesaplamışlardır [44].



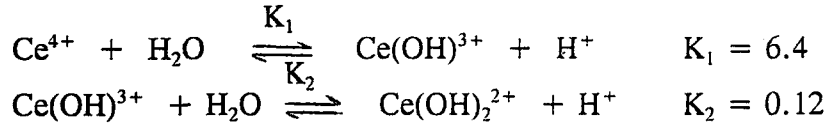
II) Perklorik Asit Ortamında:

Sherill, King ve Spoone tarafından yapılan çalışmalarda, perklorik asit ortamında Seryum (III) iyonlarının hidrolizi ihmal edilecek kadar az, Seryum (IV) iyonlarının ise hidroliz eğilimi oldukça fazla olduğu bulunmuştur. Ayrıca Seryum bu ortamda Ce^{4+} , $Ce(OH)^{3+}$, $Ce(OH)_2^{2+}$, $Ce(ClO_4)^{x-}_{4+x}$, $Ce(OH)(ClO_4)^{x-}_{3+x}$ türleri şeklinde bulunduğu önerilmiştir ($x_{max}=4$) [45]. Daha sonra Hardwick ve Robertson tarafından yapılan bir çalışmaya göre [46] seryum perklorik asit ortamında Ce^{4+} , $Ce(OH)^{3+}$ ve büyük olasılıkla $(Ce-O-Ce)^{6+}$ dimeri şeklinde olduğu önerilmiş ve bu türlerin 395 ile 430 nm arasındaki dalga boylarındaki molar absorptivitesi hesaplanmıştır.



Artan Seryum iyonu derişimi ile molar absorptivitesindeki azalmanın dimerizasyondan geldiği açıklanmıştır.

Everett ve Skoog tarafından perklorik asit ortamında 290 nm dalga boyunda ve 25°C sıcaklıkta yapılan spektrofotometrik çalışmalarda aşağıdaki hidroliz sabitleri hesaplanmıştır [47].



III) Nitrik Asit Ortamında:

Ce(IV) ve nitrat dengesi, dimerizasyon, hidroliz ve Ce(III) ile oksidasyondan dolayı karmaşık bir haldedir. Ancak çeşitli nitrik asit ortamlarında birçok Ce(IV)-Nitrat komplekslerinin var olabileceği hakkında komplekslerin stabilite sabitlerini içeren çalışmalar yapılmıştır [48].

Srivastaa ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 0.5-1.0 M. nitrik asit ortamında mümkün en baskın Seryum (IV) türünün hidrolizlenmiş nitrato katyonik kompleksi $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ olduğu kabul edilmiştir. Bu seryum (IV) kompleksi dimerizasyon yaparak daha az reaktif dimerik tür oluşturabilmektedir [49].

Bu çalışmalara göre; Ce(IV) 0.005 mol.dm⁻³ aralığında en olası türün $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^+$, Ce(IV) 0.006 mol.dm⁻³ aralığında ise binükleer $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6^{2+}$ kompleksinin oluştđu açıklanmıştır. Monomerik $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^+$ ve dimerik $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6^{2+}$ türlerinin denge sabiti yaklaşık 81 olarak bulunmuştur [50]. 3 mol.dm⁻³ nitrat iyonu içeren çözelti ortamında yapılan hidroliz çalışmalarında 3 mol.dm⁻³'lük NO_3^- ve HNO_3 0.5 mol.dm⁻³ ortamında Ce(IV) iyonunun hidroliz olmadığı bulunmuştur.

Burada, $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$ ya da karışık hidroksi-nitrat kompleksleri bunların dışında bırakılmıştır. Bu nedenlerden dolayı en mümkün $\text{Ce}(\text{IV})$ türlerinin ne olacağı hakkında bir fikirde bulunmak güçtür. '

2.6. $\text{Ce}(\text{IV})$ -Redoks Sistemi

$\text{Ce}(\text{IV})$ iyonu, $\text{Ce}(\text{IV})$ amonyum nitrat (CAN), $\text{Ce}(\text{IV})$ amonyum sülfat (CAS), $\text{Ce}(\text{IV})$ sülfat ve $\text{Ce}(\text{IV})$ perklorat yapısında tek başına ve uygun indirgeyici maddeler (formaldehit [51,52], malonik asit [53], dekstran [54], dimetil formamid [55], pinakol [56-59], aminler [60,61], alkoller [62-68], tio üre [69-71], asetofenon [72], ftiomalik asit [73], 2-merkaptan etanol [74], trietil borat [75]) ile birlikte vinil polimerizasyonlarında oldukça kullanılmışlardır.

Daha önce yapılan çalışmalar vinil monomerleri hızının şu sıraya göre olduğunu göstermiştir.

Seryum perklorat > Seryum nitrat > Seryum sülfat

Oksidasyon kuvveti;

$1.7 > 1.6 > 1.4 \text{ (V)}$

Seryum iyonları sulu çözeltide, sülfat, nitrat, hidroksil gibi anyonlarla kompleks oluşturur. Bu sulu çözelti konsantrasyonun, hidrojen iyonunun, kendi anyon konsantrasyonunun ve iyonik şiddetin bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur.

Asidik ortamda, temel reaksiyon, suda seryum iyonlarının oksidasyonu ile oluşan hidroksil radikallerinin yapısıdır. Seryum sülfat kullanıldığı zaman, bu hidroksil radikalleri polimerizasyonu başlatır ve polimer molekülünde uç grup olarak görünür. Seryum amonyum sülfat, seryum sülfat kullanıldığı zaman hidroksil radikallerin bazıları amonyum radikalleri veren amonyum iyonu ile reaksiyona girer

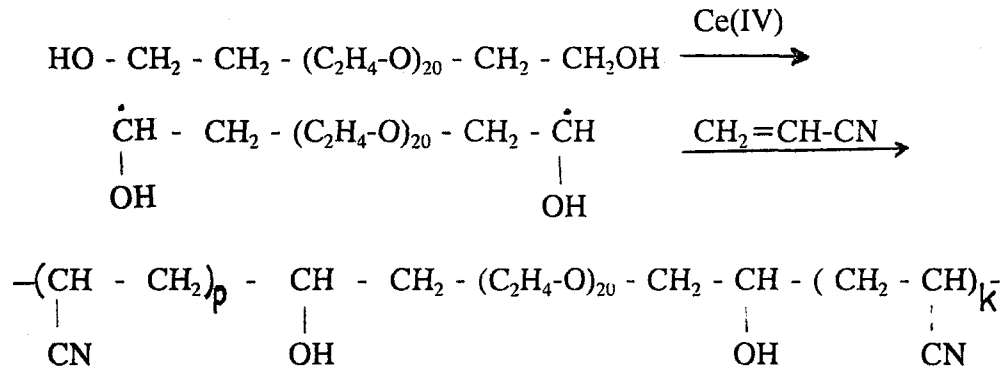
ve her iki radikal de başlatıcı gibi davranır ve polimerde hidroksil ve amino uç grubu verirler.

Ligand konsantrasyonunun artması ($x = \text{SO}_4^{2-}$ ve NO_3^-) Ce^{4+} ve $\text{Ce}(\text{OH})_n$ 'den daha az reaktif olan $\text{Ce}(\text{IV})$ türlerinin yapısı sebebiyle polimerizasyon hızını yavaşlatır.

Akrilamid ve akrilonitril gibi vinil monomerlerinin graft polimerizasyonu için $\text{Ce}(\text{IV})$ tuzları en iyi bilinen başlatıcılardır [76,77]. Nişasta ve selüloz graft için en çok kullanılan polimerlerdir. $\text{Ce}(\text{IV})$ ile selüloz, nişasta, ketonik reçinenin CH_2OH grupları arasındaki temel reaksiyon, bir redoks reaksiyonudur ve üretilen serbest radikaller polimerizasyonu başlatır.



Bu metod poliakrilonitril, polioksietilen (PEO) ve polioksipropilenin (PPO) blok kopolimerizasyonunun hazırlanması için kullanılmıştır. Polimerizasyon şu mekanizmaya göre yürür:



Blok kopolimerizasyon verimi PEO konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Bu durumda kopolimerizasyon, esas olarak PEO'nun zincir ucundan yürüyebilir ve üretilen serbest radikaller ile sonlanma olabilir.

Benzer olarak Ce(IV)-ketonik reçine redoks sistemi, akrilonitril polimerizasyonunu başlatmada kullanılmıştır. Ketonik reçineler, metil etil keton/formaldehit reçine ve sikloheksanon/formaldehit reçineleridir. Her iki ketonik reçine de $-\text{CH}_2\text{OH}$ grupları içerir.

Metil selüloz (MC), metil hidroksi propil selüloz (MHPC) ve polietilen glikol gibi suda çözünür selüloz türevleri akrilamid ve akrilonitrilin blok/graft kopolimer sentezi için indirgen bileşik olarak kullanılmıştır.

Seryum iyonuyla akrilonitrilin polimerleşmesinde sekonder ve tersiyer aminlerin polimerleşme hızını arttırdığı, primer aminlerin reaksiyon hızını arttırmadığı bulunmuştur [78]. Bu, sübstitüentlerin elektron verme kabiliyetine bağlı olduğu için seryum iyonlarıyla aminler arasında bir redoks reaksiyonunda hızlandırıcı sonuçlara neden olmuştur. Polimerleşme hızı aşağıdaki gibi açıklanabilir.

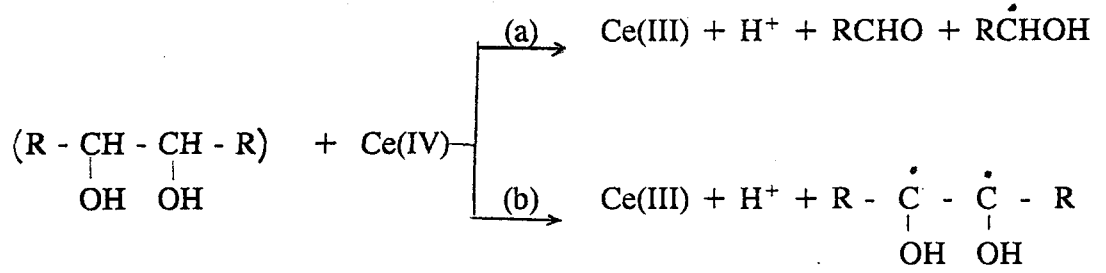
$$R_p = K_1 [\text{amin}] [\text{monomer}] + K_c [\text{monomer}]^2$$

Aminlerin reaktivlik sırası;

Trietanolamin > Trietilamin > Dietanolamin > Dietilamin 'dir.

Genellikle Ce(IV)- Alkol redoks sisteminde, seryum iyonu ile indirgen bileşiğin oksidasyonu ile bir kompleks yapısının oluştuğu ve bu kompleksin hız saptayan adımda serbest radikal ve Ce(III)'ü oluşturarak bozunduğu, serbest radikalın ise ikinci bir Ce(IV) ile hızlı olarak oksidasyona uğradığı varsayılmıştır [79,80].

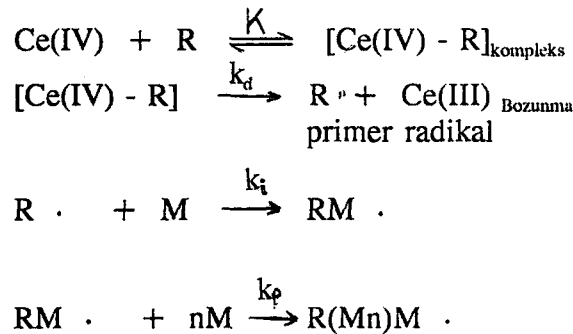
2,3-butandiol ve etilen glikolün oksitlenmesini gözönüne alırsak etilen glikolle kompleks oluşumu gözlenirken, 2,3 butandiolde kompleks oluşumu gözlenmemiştir. Reaksiyon şu şekilde yürür.



Denkleme göre R hidrojen veya alkil grubu olabilir. Raksiyonun (a) yolunu mu yoksa (b) yolunu mu takip edeceği, aktif kompleksteki radikal kararlılığından bağımsızdır.

Aromatik aldehit ve ketonlar ile yapılan çalışmalarda, aromatik ve ketonların bir elektronlu metal iyonu yükseltgenlerle oksidasyonunda izlenen yol, metal iyonu ile karbonil grubu arasında koordinasyon kompleksi oluşumu, ardından ise α -hidrojenin kaybıdır. Organik ara ürün ise eşdeğer ikinci bir yükseltgen ile tepkimeye girerek asetal, ketol ya da benzeri ürünler elde edilir.

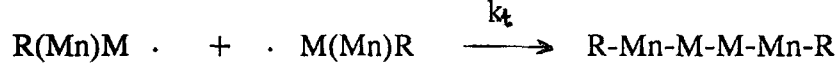
Ce(IV)-karboksilli asit [81-83], hidrokarboksilli asit [81-83], amino asit [84, 85] ve poliaminokarboksilli asit [85-96] sistemleri ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Serbest radikallerin üretimi, reaksiyon mekanizması, serbest radikallerin başlatma kabiliyetleri çalışılmıştır. Genel olarak, Ce(IV)-organik indirgeyici madde redoks sistemleri için şu mekanizma önerilmiştir:



Ce(IV) konsantrasyonuna ve diğer faktörlere bağlı olarak çeşitli sonlanma ihtimalleri önerilmiştir.



Ce(IV) ile sonlanma



Birleşme ile sonlanma

2.7. İndirgen Madde Olarak Kullanılan Poliamino Karboksilli Asitler

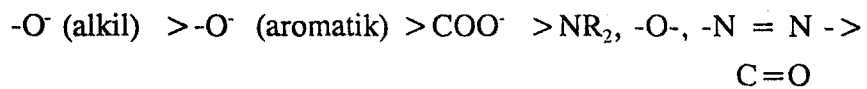
2.7.1. Şelat Yapıcı Maddeler

Bir şelat yapıcı madde, bir metal iyonunu, iki veya daha çok elektron veren grup yoluyla birden fazla pozisyonda koordine ederek, bir siklik yapıda kompleks oluşturabilen bir bileşiktir.

Şelat yapıcı maddeler, mevcut koordine edici grupların sayısı ve bu grupların bir metal iyonuyla oluşturabileceği şelat halkası sayısına göre sınıflandırılırlar. Şayet şelat yapıcı madde, iki koordinasyon grubuna sahipse "bidentate", üç koordinasyon grubuna sahipse "tridentate" adını alır. Koordinasyon grubu sayısı arttıkça, isimleri de buna göre adlandırılır.

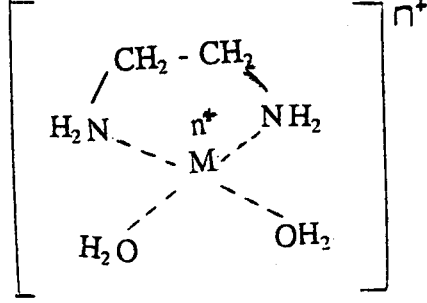
En yaygın kullanılan şelat yapıcı maddeler, metal iyonların oksijen, azot, kükürt gibi donar atomları bileşimiyle koordine olanlardır, en yaygın koordinasyon grup sayısı 4 ve 6'dır.

Genel olarak, metal iyonları koordinasyon eğilimine göre birçok gruba ayrılırlar. Toprak alkali metaller, nadir toprak alkali metaller gibi temel metal iyonlar azota göre oksijene daha fazla ilgi gösterirler. Bu metal iyonlarının organik donar gruplarına olan ilgileri şu sıraya göredir.

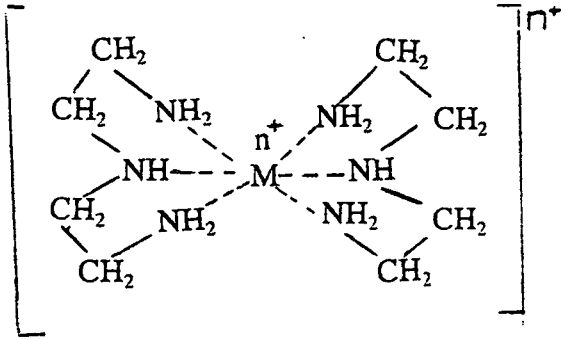


Geçiş metali için ise;

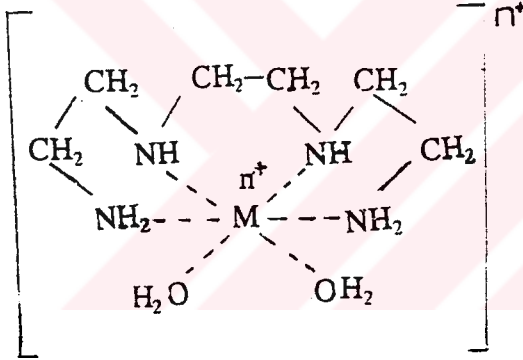
$-O^-$ (enolik iyon) $> -NH_2 > -N=N- > N$ (aromatik) $-COO^- > -O- > > C=O$



Bidentate ligantlı metal şelatı
(Koordinasyon sayısı=4)



Tridentate ligantlı
metal şelatı
(Koordinasyon sayısı=6)

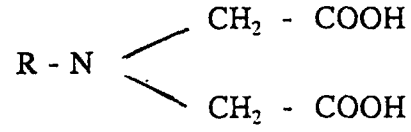


Tetradentate ligantlı metal şelatı
(Koordinasyon sayısı=6)

Şelat yapıcı maddelerin uygulamaları başlıca üç gruba ayrılır:

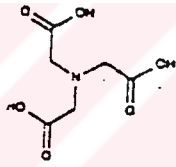
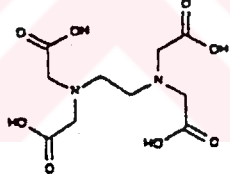
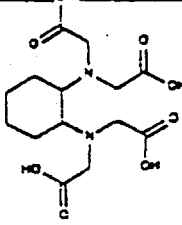
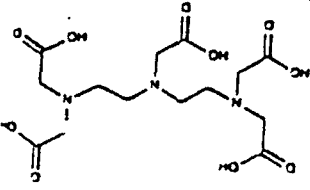
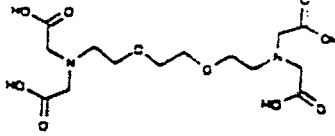
- 1) Metal iyonu aktivitesini inaktif sayılabilecek bir düzeye indirmek
- 2) Bir tampon gibi davranarak metal iyonunun aktifliğinin sadece bazı gerekli fonksiyonları yerine getirebilecek düzeye indirilmesi
- 3) Maddenin kendine özgü, metal iyonunun karakteristiği olmayan özelliklere sahip bir metal şelatı oluşturması.

Selat Yapıcılar Olarak Kullanılan Poliaminokarboksilli Asitler



genel formülü ile gösterilirler. Bu genel sınıf içine giren ve genellikle "Kompleksonlar" adı ile tanınan bileşikler Tablo 2.2'de toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Kompleksonlar.

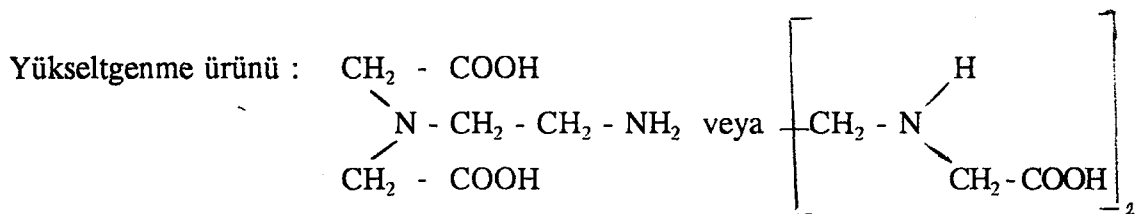
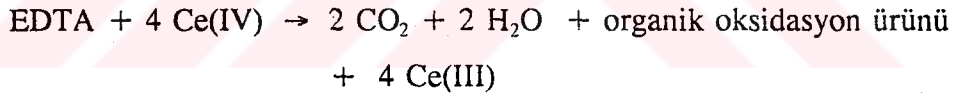
Poliaminokarboksilli Asitler	Kısa Gösterim	Açık Formül	Molekül Ağırlığı (gr/mol)
Titriplex I/Nitritotriasetik asit	NTA		191.14
Titriplex II/Etilendinitrilotetra asetik asit	EDTA		292.25
Titriplex IV/ 1,2-siklohegzandiamin-N,N,N,N-tetra asetik asit	CDTA		364.36
Titriplex V/Dietilentriamin pesta-asetik asit	DTPA		393.35
Titriplex VI/Etilenglikol-di β-aminoetileter-N,N-tetraasetik asit	EGTA		389.38

2.7.2. Ce(IV)- Poliaminokarboksilli Asit Redoks Sistemleri İle İlgili Kinetik Çalışmalar

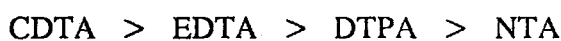
Şelat yapıcılar olarak bilinen poliaminokarboksilli asitlerin oksidasyon mekanizması Hanna ve arkadaşları tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir [87-91].

Titrimetrik ve spektrofotometrik yöntemler kullanılarak Ce(IV)-EDTA'nın değişik asit konsantrasyonlarında mekanizması incelenmiştir [87]. EDTA bir α amino asit olduğundan ve iki azot atomundan dolayı, asidik ortamda protonlanarak, deaktive olmuş EDTA türleri verir (H_2EDTA , H_4EDTA , H_5EDTA^+ , H_6EDTA^{2+}). Bu komplekslerin konsantrasyonu ise ortamdaki $[H]^+$ konsantrasyonu ile ters orantılıdır. Ce(IV) ile EDTA arasındaki kompleks yapısı, düşük asit çözeltisinde ($pH \approx 2$) 295 nm'de gözlenmiştir.

Ce(IV)-EDTA arasındaki reaksiyonu kısaca göstermek gerekirse



4 şelat yapıcı madde için(NTA, EDTA, CDTA, DTPA). Ce(IV) ile oksidasyon mekanizması ve hızı sülfürik ve perklorik asit ortamında spektrofotometrik olarak incelenmiştir [88]. Asiditenin artmasıyla hızın ilk önce arttığı, sonra ortamın ve şelat yapıcıların karakteristik bir özelliği olarak maksimuma ulaştığı ve sonra da düştüğü gözlenmiştir. Maksimumda oksidasyon hızının şu sıraya göre olduğu bulunmuştur.



Hız bağıntısı şu şekilde yazılabilir.

$$\frac{-d[Ce(IV)]}{dt} = k_2 [Ce(IV)] [Titripleks]$$

HClO₄ ortamında k₂ değerleri [89];

CDTA	için	138x10 ²	M ⁻¹ sec ⁻¹		
EDTA	"	35x10 ²	"	"	
DTPA	"	22x10 ²	"	"	
NTA	"	17x10 ²	"	"	

[H⁺] konsantrasyonu arttığında hızın düşmesinin nedeninin, poliaminokarboksilli asidin protonlanarak aktif olmayan kompleksler vermesi olduğu belirtilmiştir. Şelat yapıcıların azotundaki elektron çiftlerinin, kuvvetli asit ortamında bu maddelerin indirgenme kabiliyetlerinin kaynağı olduğu düşünülmüştür [89].

İndirgeme kabiliyeti karşılaştırıldığında CDTA'nın diğerlerine göre en yüksek değere sahip olmasının nedeninin, Ce(IV) ile kolayca reaksiyona girebilmesini sağlayan azot ligantlarının kararlı geometrisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. EDTA'nın serbestçe rotasyonuna karşılık, 1,2 siklohegzildiamin'deki C₁-C₂ karbonlarının rotasyonunun engel olması, CDTA molekülüne kompleks için en iyi geometriyi verir [88].

DTPA okto dentat koordinasyon için yeterli aktif merkeze sahip ve termodinamik olarak bazı tetravalent metali yonları ile, EDTA benzerlerine göre daha kararlı kompleksler verir.

NTA durumunda ise ne hexadentat nede okto dentat koordinasyon Ce(IV) ile 1:1 etkileşiminde elde edilemez. Malinina ve arkadaşları, Ce(IV)'ün kuvvetli sülfat

kompleksleri verdiği sülfat ortamında 1:1 kompleks verdiğini, Ce(IV)'ün kuvvetli olmayan nitrat kompleksleri veren nitrat ortamında ise 2:1 (NTA:Ce(IV)) kompleks verdiğini bulmuştur. Perklorat ortamında ise koordinasyon için 2 mol NTA gerektiği ancak kinetik olarak belirlenemediği bulunmuştur [89].

Asit ortamlarındaki davranışları incelendiğinde; HClO₄ ortamında oksidasyon hızının H₂SO₄ ortamına göre daha hızlı olduğu ve şelat yapıcıların reaktivitelerindeki farklılığın HClO₄ ortamındaki H₂SO₄ ortamına göre daha küçük olduğu gözlenmiştir [90].

H₂SO₄ ortamında CDTA, NTA'a göre 400 kat daha reaktif iken HClO₄ ortamında ise 7 kez daha reaktif olduğu gözlenmiştir [88]. Bunun nedeni; H₂SO₄ ortamında, Ce(IV)'ün HSO₄⁻ ve SO₄⁼ ile kompleksleşerek reaktivitesinin azalması ve ligantlar için seçiciliğinin fazla olması, kompleksleşme gücüne sahip olmayan HClO₄ ortamında ise, hidroliz olmamış veya kısmen hidroliz olmuş Ce(IV) türlerinin oldukça reaktif olması nedeniyle seçicilik ortadan kalkmaktadır [89].

Yapılan çalışmalar, yüksek asidiklerin (H₂SO₄ ortamında), aminokarboksilli asitteki azot grubunun protonlanmasıyla ve oldukça kararlı Ce(IV)-SO₄⁼ türlerini oluşturmak için SO₄⁼'ün koordinasyonu vasıtasıyla kompleks yapısını başlatabileceğini göstermiştir. Daha düşük [H⁺] konsantrasyonlarında ise kompleks kararlılığının, dört değerlikli durumunu dengede tutmaya eğilimli hidroksi türlerinin yapısından kaynaklandığı ileri sürülmüştür [91].

Ce(IV) ile şelat yapıcılar arasındaki kompleks yapısı spektrofotometrik yöntemler ile incelendiğinde, Ce(IV)'ün H₂SO₄ çözeltisinde 316 nm'de absorpsiyon yaparken, şelat yapıcılar ile birlikte iken 264 nm'de absorpsiyon yaptığını bunun da Ce(IV)-Şelat yapıcı arasındaki kompleks yapısından kaynaklandığı düşünülmüştür.

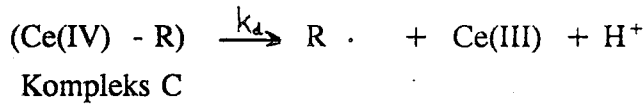
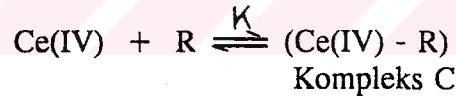
2.7.3. Ce(IV)-Aminokarboksilli Asit Redoks Sistemi İle Başlatılmış Akrilamid Polimerizasyonu

Amino asitler, yapılarındaki metilenin her iki tarafındaki karboksil ve amin gruplarına elektron çekerler. Böylece şelat yapıcılar α -karbon atomu üzerinde aktif protona sahiptirler. Sonuçta da Ce(IV)-amino asit türü şelat yapıcı çiftleri sulu polimerizasyon için uygun başlatıcılardır.

Polimerizasyonun başlaması için önerilen mekanizmada, indirgen madde seryum iyonu ile bir ara kompleks oluşturmak için reaksiyona girip sonra da serbest radikale ayrılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda seryum iyonunun tek başına akrilamid polimerizasyonunu başlatma kabiliyetinin olmadığını, ancak indirgen madde ile seryum iyonunun reaksiyonu üzerinden oluşan radikaller vasıtası ile polimerizasyonun başladığı bulunmuştur [92].

Genel olarak mekanizmayı yazmak gerekirse



Kompleks oluşum sabiti K ve bozunma hız sabiti (k_d), kullanılan indirgeyici maddenin cinsi ile değişmektedir.

Seryum iyonunun tüketim hızının monomer konsantrasyonuna bağlı olmadığı, Seryum iyonunun konsantrasyonu arttıkça polimerizasyon başlama hızının (R_{pi}) azaldığı % dönüşümün ise arttığı gözlenmiştir. Yani reaksiyon hızının Ce(IV) derişimine birinci dereceden bağımlılık gösterdiği bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla polimerizasyon hızını (R_p) hızlandırdığı, % dönüşümün azaldığı gözlenmiştir.

Nitrat iyonunun bir inhibitör gibi davrandığı, nitrat iyonu konsantrasyonu ve kompleks yapısı sabitinin azaldığı böylece sonlanma hızının arttığı bulunmuştur.

Yapılan diğer bir çalışmada [93] dört şelat yapıcının (EDTA, NTA, IDA, NPA) K değerlerinin şu sıraya göre olduğu;

$$\text{EDTA} > \text{NTA} > \text{IDA} > \text{NPA}$$

Aktivasyon enerjilerinin ise;

$$\text{EDTA} \approx \text{NPA} \geq \text{IDA} > \text{NTA}$$

olduğu bulunmuştur.

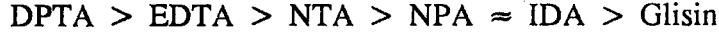
Monomer etkisi incelendiğinde, monomer konsantrasyonu arttıkça polimerizasyon hızının, yüzde dönüşümün ve $\bar{x}_n$ 'in arttığı gözlenmiştir.

Bu dört şelat yapıcı arasından NTA'nın en yüksek polimerizasyon hızı ve yüzde dönüşüm gösterdiği (%85), EDTA-Ce(IV) kompleksinin ise en fazla bozunum hızına sahip olduğu gözlenmiştir.

Bir başka çalışmada, Ce(IV) ile değişik şelat yapıcıların (amino asit, dibazik asit, diamin) redoks sistemleri incelenmiştir [94].

Şelat yapıcıların Ce(IV) ile indirgeme reaktivitelerini döngülü voltammetri kullanarak belirlemişlerdir. Buna göre Ce(IV)'ün tek başına polimerizasyonu gerçekleştiremediği, ancak bir şelat yapıcı varlığında bunun mümkün olabileceğini doğrulamışlardır. Bu yüzden şelat yapıcılar sadece indirgeyici madde değil aynı zamanda başlama için bir hızlandırıcı gibi davranır.

Şelat yapıcıların şelat yapma kabiliyetlerinin şu sıraya göre azaldığını göstermişlerdir;



Bu şelat yapıcılar metal iyonu ile (Ce(IV)) halkalı yapı oluşturur. Halka sayısı arttıkça şelat yapıcının reaktivitesi artar. Tablo 2.3'de değişik şelat yapıcıların Ce(IV) ile koordinasyonundaki kimyasal yapısı gösterilmiştir.

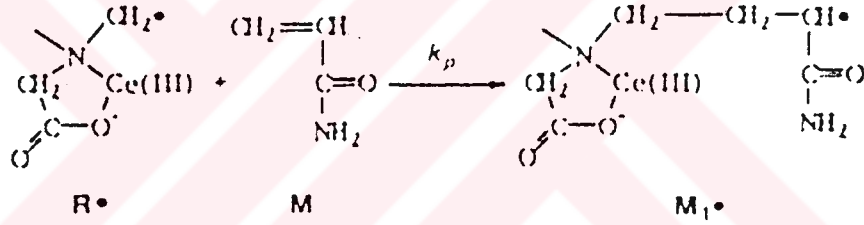
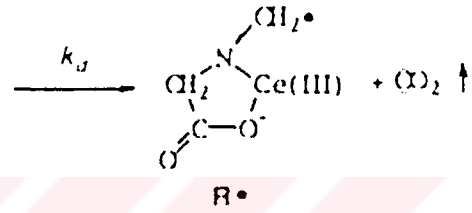
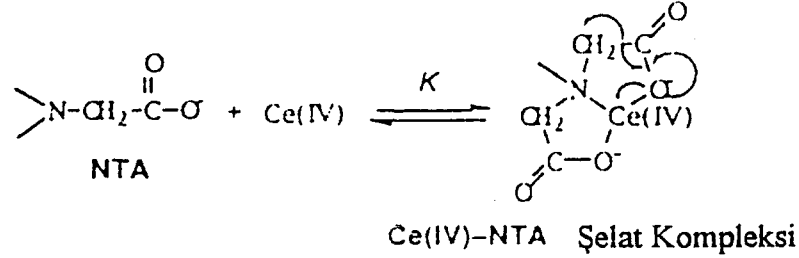
Beş üyeli halkaya sahip olanlar, altı üyeliye göre daha reaktif olmalarına karşın bunun dışındakiler polimerizasyonu başlatamazlar. Çünkü bu tür şelat yapıcılar Ce(IV) ile kararlı şelat yapı oluşturamazlar. Amino asit türü şelat yapıcılar, dibazik aminlerden daha iyi davranış gösterirler. Etilen diamin gibi diamin türü şelat yapıcılar Ce(IV) ile birlikte polimerizasyon için reaktivite göstermedikleri gözlenmiştir. Yine redoks asetik asidin de polimerizasyon için reaktivite göstermediği gözlenmiştir. Bu yüzden Ce(IV) ile eşleşmiş bir şelat yapıcı maddenin etkili bir redoks sistemi oluşturabilmesi için amino asit grubu olmalı ve en azından 5 veya altı üyeli halka oluşturabilmelidir.

Tablo 2.3. Değişik şelat yapıcıların Ce(IV) ile koordinasyonundaki kimyasal yapısı.

Şelat Yapıcı Madde	Halka Sayısı	Her Bir Halkanın Üyeleri
EDTA	5	5
NTA	3	5
NPA	3	6
IDA	2	5
DTPA	7*	5
Glisin	1	5
Oxalik asit	1	5
Molanik asit	1	6
Süksinik asit	1	7
Glutarik asit	1	8
Etilen dimin	1	5
Asetik asit	0	

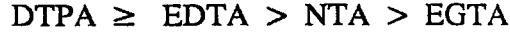
* DTPA katyonlar ile yedi halka oluşturabilmesine rağmen, altı koordinasyonlu Ce(IV) ile çoğunlukla beş halka oluşturur.

Ce(IV)-NTA redoks çifti arasındaki serbest radikal polimerizasyonu şu şekilde gösterilmiştir:



Aynı çalışmada, metal yükseltgenin akrilamid polimerizasyonuna etkisi incelenmiş ve indirgen olan NTA ile beraber Ce(IV) ve 1. sıra geçiş elementleri, nötral ve asidik ortamlarda kullanılmış ve en etkili metal yükseltgenlerin Ce(IV) ile Mn(VII)O_4^- olduğu belirlenmiştir. Ce(IV)-Şelat yapıcı çiftin nötral ortamda polimerizasyonun başlangıç hızına ve % dönüşümüne, nitrik asit ortamındaki katkısından çok daha fazla olduğu, permanganat durumunda ise bunun tam aksinin gerçekleştiği bulunmuştur.

Saraç ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda, NTA, DTPA, EDTA, EGTA poliamino karboksilli asit-Ce(IV) Redoks sistemi ile başlatılmış akrilamid polimerleri incelenmiş [95] ve bu dört şelat yapıcının, seryum iyonu tüketim hızının şu sıraya göre;



olduğu bulunmuştur.

% dönüşümün ve molekül ağırlığının Ce(IV) iyonu konsantrasyonuna bağlı olduğu ve Ce(IV) konsantrasyonu arttırıldığı zaman verimin arttığı bulunmuştur. Düşük katalizör konsantrasyonlarında Ce(IV) tarafından lineer sonlanma yerine iki zincir radikalının birleşmesi ile sonlanma olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Poliaminokarboksilli asitlerin karboksil gruplarından Ce(IV)'e elektron transferi ile dekarboksilasyon olur ve bunun sonucunda bir serbest radikal oluşur ve ortama akrilamid konduğunda ise polimerizasyonu başlatır.

Ortamda redüktan madde olmadığında, Ce(IV) ve MnO₂, sülfürik asit gibi anorganik asitler varlığında tek başına başlatıcı gibi davranabilirler. Palit ve Koner [96] oluşacak polimerlerin kuvvetli asit uç gruplarını içereceklerini, bunların büyük ihtimalle sülfat uç grubu olacağını ve polimerlerin yüksek molekül ağırlığına sahip olacaklarını belirlemişlerdir. Bu teoriye göre bu çalışmada yüksek H₂SO₄ konsantrasyonunda üretilen polimerlerin hem kuvvetli asit, hem de karboksil uç gruplarına sahip olan polimerlerin bir karışımı olacağı öne sürülmüştür.

Elektrolit yöntemi ile Ce(IV)-EDTA redoks sistemiyle başlatılmış, akrilamid polimerizasyonun yapıldığı çalışmada [86] Ce(IV) sülfatın polimerizasyonu tek başına başlatamadığı ancak Ce(IV)-EDTA redoks başlatıcısı ile polimerizasyon süresince oluşan Ce(III), ortamda yeterli miktarda Ce(IV) olması için anodik olarak tekrar yükseltgenmiştir. Bu yöntemle, akrilamidin redoks polimerizasyonunda, elektrolitik olmayan yöntemlere göre çok daha az Ce(IV) konsantrasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrolitik olmayan yöntemde Ce(IV) sülfatın 4.10⁻³ M konsantrasyonun altında polimerizasyonun gerçekleşmediği, elektrolitik yöntemle ise elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının bu konsantrasyonun altında arttığı gözlenmiştir. Buna göre, elektroliz ile elde edilen polimerlerde sonlanma

reaksiyonlarının, polimer radikallerinin yeniden birleşmesiyle veya anodik sonlanma ile olabileceği düşünülmüştür.

2.8. Polimer Karakterizasyonunda Uç Grup Analizleri [97]

Uç grup analizi, hem redoks sistemleriyle hazırlanmış fonksiyonel uç gruplu katılma polimerleri, hem de kondenzasyon polimerleri için uygun teknikler kullanılarak yapılabilir. Lineer polimerler için, uç grubun belirlenmesi, ortalama molekül ağırlığını verir.

$$\bar{M}_n = n \times 10^6 / m$$

n: makromolekül başına belirlenen grupların sayısı,

m: Uç grup konsantrasyonu (grup başına mikro ekivalent)

Polimer zincir ucu çalışması radikal polimerizasyonda başlama ve sonlanma mekanizmalarını anlamak için oldukça yararlı bilgiler verir. Bununla birlikte mevcut uç grupların sayısı ve cinsi, çok düşük konsantrasyonlarında tam olarak tahmin edilemeyebilir.

Kondenzasyon polimerlerinde, polimerin bir veya iki ucunda fonksiyonel gruplar bulunur. Bu grupların toplam sayısı ölçülerek, ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_n$, yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu polimerlerin, polyester, poliamid, polieter gibi asidik ve bazik uç grupları, potansiyometrik ve kondüktometrik olarak belirlenebilir. Bu iki metod karboksil ve amin gruplarını belirlemek için kıyaslandığında, kondüktometrik yöntemin daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. 20.000'in altındaki polimerlerin terminal gruplarını belirlemek için titrasyon yöntemleri iyi sonuçlar verir.

Spektrofotometrik yöntemler, özellikle düşük konsantrasyonlu fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılır. UV spektroskopisi Nylon 66'daki karboksil ve amin gruplarını belirlemek için kullanılmıştır. Basamaklı polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek ve diğer analitik metodları karşılaştırmak için kullanılan radyokimyasal teknikler, aynı zamanda özellikle katılma polimerleri için mekanizmayı anlamada, polimerin yapısını ve uç grupları belirlemede faydalıdır. Bununla birlikte, polimer veya çözücüdeki ufak miktarlardaki safsızlıklar önemli hatalara yolaçar. Bu yüzden bu tür hataları minimuma indirmek için gerekli önlemler alınmalıdır.

Yüksek molekül ağırlıklı katılma polimerlerinin varlığı, uç grup analiz yöntemleriyle ortaya çıkarılmıştır. Benzoil peroksit veya azobisiso butironitril gibi en çok kullanılan başlatıcılar, basit metodlarla belirlenemediği için, bu tür polimerlerin sonlanma reaksiyonu bilinirse, iyi $\bar{M}_n$ değerleri elde etmek için bu katalizörleri radyoaktif gruplar ile işaretleme yapmak gereklidir. Sonlanma reaksiyonunun doğasını anlamak için, bir başka yöntem de Osmometri ile ortalama molekül ağırlığı sayıdır.

Uç grup analizinde, NMR spektroskopisi, gaz kromatografisi ve SEC kromatografisi (Size Exclusion Chromatography) gibi tekniklerden de yararlanılır.

Infrared absorpsiyon tekniği, uç grubun kantitatif olarak belirlenmesinde uygun bir tekniktir ve temel bir kalibrasyon vazifesi görür.

Redoks polimerizasyonunda bir karboksilli asit, indirgen madde olarak kullanıldığı zaman, aynı fonksiyonel grubun, polimer zincirinde uç grup olarak beklenir. Polimerin molekül ağırlığı büyük olduğu zaman, fonksiyonel uç grup düşük konsantrasyonda olacağı için, doğru olarak belirlenmesi zordur. Bu yüzden kısa zincir uzunluğuna sahip polimerler sentezlenir. Bu amaçla değişik sayıda karboksil uç gruplu polimerler elde etmek için, Ce(IV)-Malonik asit (MA), tartarik asit (TA), sitrik asit (CA) redoks sistemleriyle başlatılmış akrilamid ve akrilonitril polimerleri

sentezlenmiş ve potansiyometrik yöntemler kullanarak uç grup tayinleri yapılmıştır [82,83].

Potansiyometrik titrasyon yönteminde; susuz ortamda, cam-kalomel elektrod sistemiyle yapılan tayin, asitler ve bazlar için doğru sonuç vermesine, düşük molekül ağırlıklı polimerler için [83] $\bar{M}_n$ değerlerinin de platin-cam ve cam-kalomel elektrod sistemleri için benzer sonuçlar göstermesine karşın, yüksek molekül ağırlıklı polimerler durumunda molekül ağırlığı vizkozite ortalamasıyla hiçbir uyum göstermedi. Buna karşın yüksek molekül ağırlıklı akrilonitril polimerler için, kondüktometrik yöntemler ile elde edilmiş $\bar{M}_n$ değerlerinin $\bar{M}_v$ değerleriyle oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir [82]. Bu sistemlerin karşılaştırılması, platin-platin elektrod sisteminin kullanılmasının, cam kalomel elektrod sisteminde karşılaşılan alkali metal zincirilenmesini ortadan kaldırdığını ve polimerlerdeki asit uç gruplarının titrasyonunu olası kıldığını göstermiştir.

Bu çalışmada [82] ve metionin, fenil alenin, serin ve aspartik asit amino asitleriyle yapılan çalışmadaki [85] kondüktometrik titrasyonlarda, elde edilen eğrilerde beklenilenin dışında bir yerine iki dönüm noktasının olması, akrilamid polimerlerindeki komşu yinelenen gruplarda bulunan NH_2 'lerin, bir tuz oluşturmak için birbirleriyle etkileştiği ve eğrilerdeki ilk dönümün tuz oluşumundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. İki dönüm noktası arasındaki fark ise polimerlerdeki karboksil gruplarının sayısını vermektedir. Buna göre malonik ve tartarik asit başlatıcılı akrilonitril polimerlerinin orantısız sonlanma gösterdiği yani iki karboksil uç grubu içerdiği, malonik, tartarik ve sitrik asit başlatıcılı poliakrilamidlerin ise sırasıyla 4, 4, 6 karboksil grubu içerip birleşme ile sonlanma mekanizmasının baskın olduğu gözlenmiştir [82,83].

Diğer yandan sulu çözeltideki metionin molekülündeki karboksil grubunun dissosiasyon sabitinin NH_2 radikalinden daha büyük olduğu, bu yüzden $-\text{COOH}$ gruplarının iyonizasyonu tamamlandıktan sonra (1. dönüm) ilave edilen aşırı sodyum hidroksitin amino gruplarını tayin ettiği belirtilmiştir [85].

Yine bu çalışmaya göre polimerizasyon süresi ve sıcaklık etkisi diğer karboksilli asitler ile kıyaslandığında, amino asitin akrilamid polimerizasyonunu başlatabilmesi için daha yüksek enerji ve daha uzun süre gerektiği gözlenmiştir. Bunun nedeninin, başlatıcı türlerinin, daha yüksek sıcaklıklarda, yan reaksiyonlarla parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Molekül ağırlığının, polimer veriminin artmasıyla orantılı olarak arttığı, bunun nedeninin büyüyen iki zincir radikalinin birleşmesi olduğu öne sürülmüştür [85].



BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Maddeler

AAm : Akrilamid (Merck)
NTA : Nitrilotriasetik asit (Merck)
EDTA : Etilendiamin tetraasetik asit (Merck)
DTPA : Dietilentriamin pentaasetik asit (Merck)
CDTA : 1,2-siklohegzan dinitrilo tetraasetik asit (Merck)
 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Seryum (IV) sülfat tetrahidrat (Merck)
 $(\text{NH}_4)_2(\text{CeNO}_3)_6$: Seryum (IV) amonyum nitrat (Merck)
 H_2SO_4 : Sülfirik asit (Merck)
 HNO_3 : Nitrik asit (Merck)
 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$: Aseton (Teknik)
NaOH: Sodyum hidroksit (Merck)

Deneysel çalışmalar süresince bütün çözeltiler, destile deiyonize suda hazırlandı.

3.2. Kullanılan Aletler

FT-IR Spektrofotometre (JASCO 5300 ve Mattson 1000)
UV-Spektrofotometre (Shimadzu-UV 160A, ısı kontrollü)
Kondüktometre (WTW-LF 2000)
PHmetre (WTW 523)
Viskozimetre (Ostwald)
Isı kontrollü magnetik karıştırıcı (Kermanlar)

Mekanik karıştırıcı (IKA)

Vakum Etüvü (Shel 1410)

3.3. Polimerlerin Sentezi

Toplam çözelti hacmi 250 ml olacak şekilde, 0,4 ve 0,2 M akrilamid ve $2 \cdot 10^{-2}$ M şelat yapıcı madde suda çözülerek üç boyunlu balona konuldu. Üstten daldırılmalı mekanik bir karıştırıcı yardımıyla monomer ve şelat yapıcı tamamen çözündü ve sıcaklık termostatlı su banyosunda 55°C 'de tutuldu. ~ 15 dak. sonra, üzerine hesaplanan derişimde (0.75M) seryum çözeltisi damlatma hunisiyle, damla damla eklendi. 1 saat sonra reaksiyon ortamından alınan polimer çözeltisi asetonda çöktürölüp süzüldükten sonra, oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu.

Monomer ve başlatıcıdan gelen safsızlıklardan uzaklaştırmak için elde edilen polimer tekrar suda çözölüp asetonda çöktürölüp kurutuldu. Elde edilen ürün iki kısımdan oluşuyordu. Çözünen ve çözünmeyen, ancak suda şişen. Çözünen kısımların molekül ağırlıkları viskozimetrik yöntem ile belirlendi. Çapraz bağ içeren çözünmeyen kısımlar, değişik metal iyonları içeren değişik çözeltilerin analitik ayrımı için kullanılırken, çözünen kısmın bileşimi ve yapısı spektroskopik ve kondüktometrik ölçümlerle belirlendi.

3.4. Viskozite Ölçümü

Viskozimetrik ölçümler için Ostwald viskozimetresi kullanıldı. Önce çözücünün (suyun) akış süresi (t_0) belirlendi. Daha sonra polimerlerin yaklaşık 0.5 g/dl konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlandı. Çözeltiden 10 ml alıp viskozimetride akış süreleri (t), belirlendi. $\eta_r = \frac{t}{t_0}$ ve $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ bağıntılarından η_r ve η_{sp} viskoziteleri hesaplandı. Bulunan bu değerler Mark-Houwink bağıntısında yerine konularak molekül ağırlıkları belirlendi.

$$[\eta] = 6,8 \times 10^{-4} \times M_n^{0.66} (30^\circ C, H_2O)$$

Sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

3.5. Kondüktometrik ve Potansiyometrik Titrasyon

0.3gr numune 30 cc suda çözüldü. Fenolftalein indikatörü damlatılıp, bir mikro büret yardımıyla 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilerek (25°C'de) iletkenlik ve pH değerleri alındı. Okunan değerler, hacime karşı grafiğe geçirildi.

3.6. Spektroskopik Tayinler

Çözünen ve çözünmeyen kısımların FT-IR spektraları KBr disk hazırlanarak belirlendi. Çözünen ürünlerin UV ölçümleri, 0,1 gr/100 cc konsantrasyonunda ve 200-500 nm görünür bölge dalga aralığında gerçekleştirildi.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

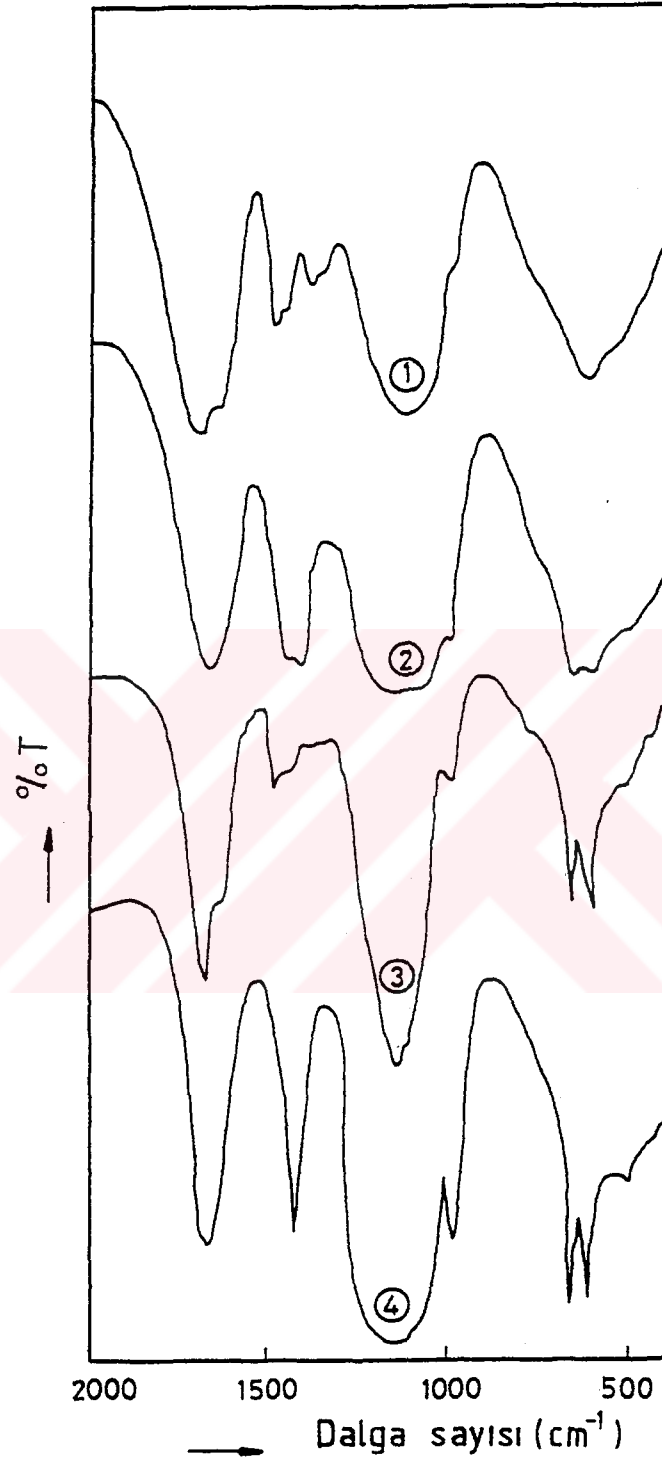
4.1. Polimerin Çözünen ve Çözünmeyen Kısımlarının Spektroskopik Yöntemlerle Değerlendirilmesi

4.1.1. Seryum (IV) Sülfat-poli-amino Karboksilli Asit Redoks Sistemiyle Başlatılmış Poliakrilamid

Polimerlerin hem çözünen, hem de çözünmeyen kısmının polimerizasyon verimi ve FT-IR spektumlarının karşılaştırmalarından (Tablo 4.1, Şekil 4.1) sülfürük

Tablo 4.1 NTA, DTPA, EDTA, CDTA-Ce(IV) Sülfat redoks çiftleri ile başlatılmış akrilamid polimerleri

Polimer	Molekül Ağırlığı	Çözünen Kısımın Verimi (%)	Çözünmeyen Kısımın Verimi (%)
NTA-AAm (1)	1500	103	54.6
NTA-AAm(2)	900	114	51.4
DTPA-AAm(1)	2000	87	65.8
DTPA-AAm(2)	1000	73	29.1
EDTA-AAm(1)	1000	29	23.8
EDTA-AAm(2)	----	54	0.006
CDTA-AAm(1)	1000	41	29.2
CDTA-AAm(2)	----	50	25.6
Ce(IV)-AAm(1)	----	22.5	
1 : 0.4 M AAm 2 : 0.2 M AAm [Titriplex] = $2 \cdot 10^{-2}$ M [Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O] = $3 \cdot 10^{-2}$ M [H ₂ SO ₄] = 0.75 M T=55°C t=1 saat			



Şekil 4.1. Ce(IV) sülfat-şelat yapıcı redoks sistemiyle sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünen kısımlarının FT-IR spektrumları
 1- Ce(IV)-NTA(1), 2-Ce(IV)-DTPA(1), 3- Ce(IV)-CDTA(1), -
 4- Ce(IV)-EDTA(1), [AAm]=0.4 mole/L.

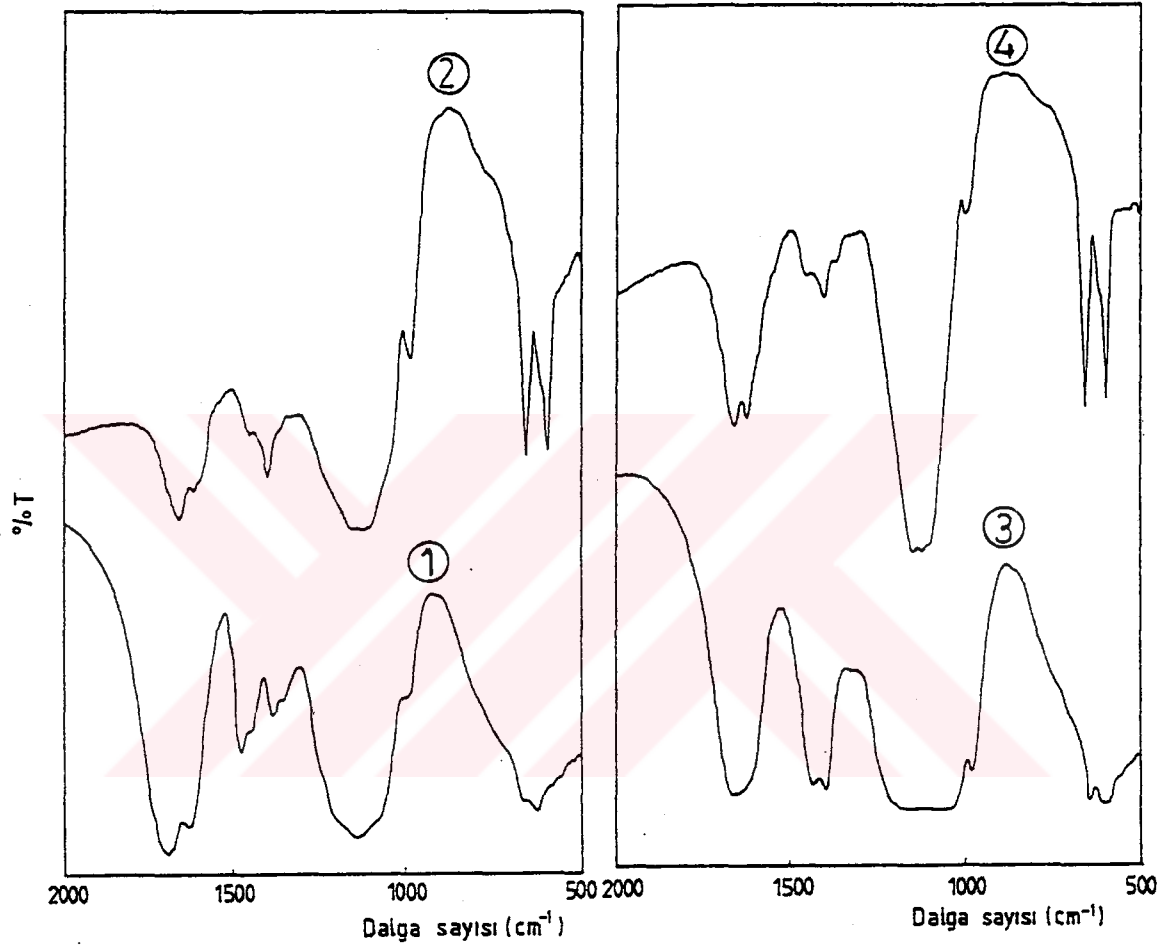
asit ortamındaki dört poliaminokarboksilli asit-Seryum sülfat redoks çiftleriyle üretilen primer radikallerin kararlılığının verime göre değişimi aşağıdaki şekildedir:

NTA	>	DTPA	>	CDTA	>	EDTA	
103		87		41		29	(% verim)

~ 1100 cm⁻¹ ve 500-700 cm⁻¹'deki Ce(III)-SO₄ kompleksine karşı gelen her iki pikteki ve şiddetindeki değişiklik ve poliakrilamidin, 1660 cm⁻¹ (C=O), 1620 cm⁻¹ (-NH), 2950 cm⁻¹ (-CH), 1300, 1500 cm⁻¹ (-CH ve C-N) ve 3450 cm⁻¹ (-NH)'deki spesifik piklerdeki değişimler ve özellikle Ce(III) sülfat pikinin şiddetinin artışı, yukarıda gösterilen radikal reaktivitesini ve sıralamasını desteklemektedir (Şekil 4.1).

Seryum (III) ve sülfat iyonlarını veren pik şiddetleri, şelat yapıcının reaktivitesi arttıkça daha kuvvetlenmektedir. Ancak poliakrilamidin piklerini veren dalga sayısında, farklı örnekler için değişiklik göstermemektedir. Çünkü bir başlatıcı olarak kullanılan poliamino karboksilli asitler polimer ile aynı absorpsiyon pikine sahiptir. Bunun yanında daha düşük monomer konsantrasyonunda ([AAm]=0.2 M) gerçekleştirilen (molekül ağırlığı daha düşük olan 2. seri) polimerlerin FT-IR sonuçlarına bakıldığında, molekül ağırlığı düştükçe başlatıcı ve akrilamide karşılık gelen piklerde bir azalma gözlenirken Ce(III) sülfata karşılık gelen bandlarda ise bir artış gözlenmiştir (Şekil 4.2). Bu da daha düşük molekül ağırlıklı, dolayısıyla kısa zincirli polimere Ce(III) sülfatın daha kuvvetli bağlandığını göstermektedir.

UV spektrumları incelendiğinde, polimerlerin dört veya beş maksimum gösterdiği gözlemlendi. 295 nm'deki (küçük şiddette), 252 ve 239 nm (kuvvetli şiddette) ve 221 nm'deki (orta şiddette) pikler zincir yapısına giren seryum miktarının değişiminden etkilendiği görülmektedir. Bütün durumlarda 210 nm'deki gözlenen kuvvetli absorpsiyon, polimerdeki amid gruplarını gösterir. Şekil 4.3 polimerlerin UV absorpsiyon spektrumlarını, Şekil 4.4 ise Ce(III) sülfatın UV absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. İkisi incelendiğinde polimer ile Ce(III) sülfatın aynı dalga boylarında ancak farklı şiddetlerde absorpsiyon yaptıkları gözlenmektedir. Tablo 4.2 ise iki değişik monomer konsantrasyonundaki polimerlerin bu dalga

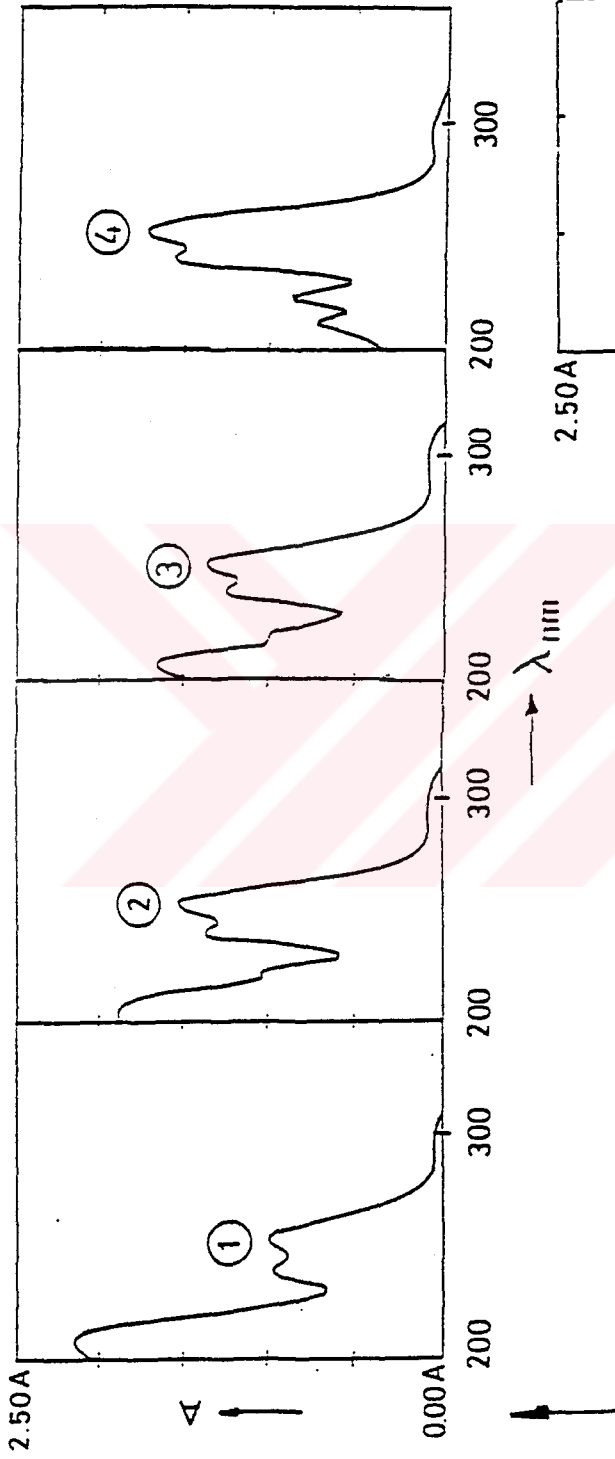


Şekil 4.2. Ce(IV) sülfat-NTA, Ce(IV) sülfat-DTPA polimerlerinde monomer etkisinin FT-IR spektrumları.

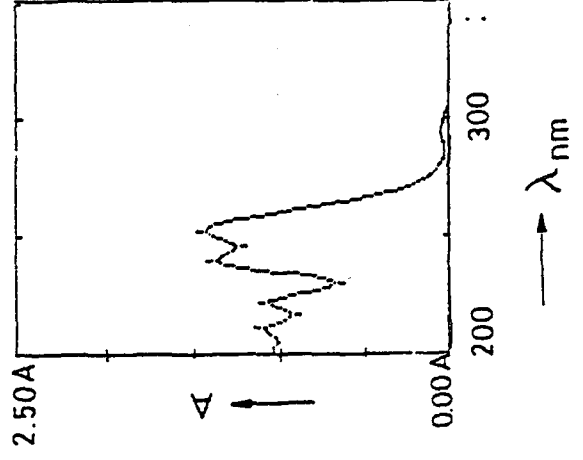
1- Ce(IV)-NTA(1), 2-Ce(IV)-NTA(2), 3- Ce(IV)-DTPA(1),

4- Ce(IV)-DTPA(2),

(1) [AAm]=0.4 mole/L.; (2) [AAm]=0.2 mole/L.



Şekil 4.3. Ce(IV) sülfat-şelat yapıcı redoks sistemiyle sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünen kısımlarının UV-visible spektrumları.
 1- Ce(IV)-NTA(1), 2-Ce(IV)-DTPA(1), 3- Ce(IV)-CDTA(1),
 4- Ce(IV)-EDTA(1), [AAm]=0.4 mole/L.



Şekil 4.4. Ce(III) sülfat'ın UV-visible spektrumu.

boylarındaki absorbans değişimini göstermektedir. Monomer konsantrasyonu (molekül ağırlığı) düştükçe $[A_{Am}=0.2 \text{ M}]$ piklerin şiddetindeki belirli oranlarda bir artış gözlenmekte ve bu artışlar kısa zincirlere Ce(III) sülfatın daha kuvvetli bağlandığı düşüncesini desteklemektedir.

Tablo 4.2 Ce(IV) sülfat aminokarboksilli asit ile başlatılmış poliakrilamidlerin UV-görünür bölgedeki absorpsiyon değerleri (0,1 gr.polimer/100 cc çözücünde alınan değerler)

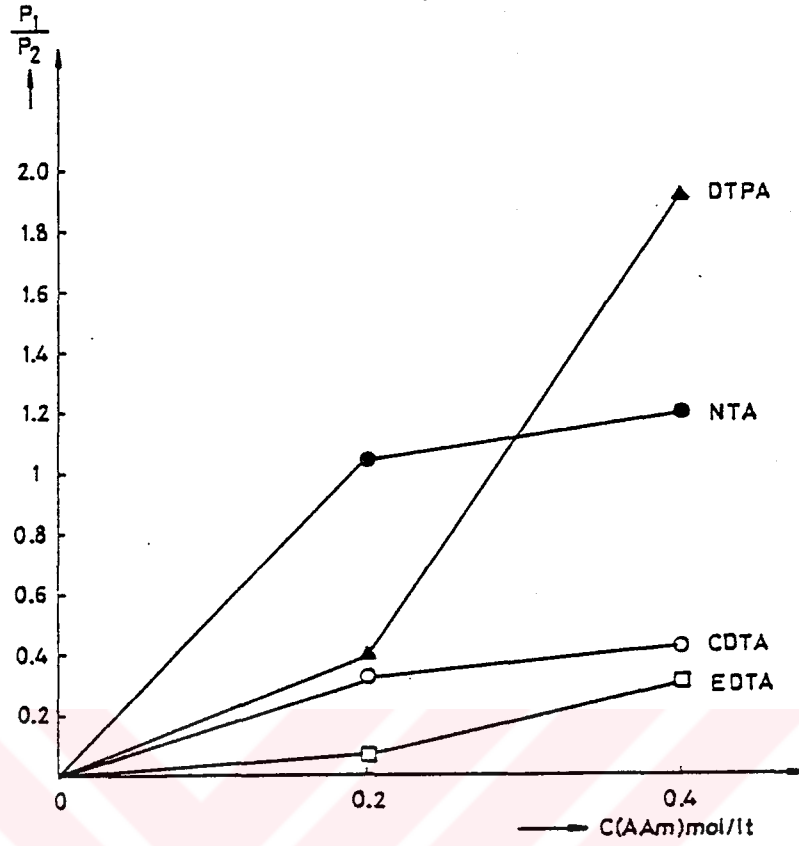
	λ_{295}	$\lambda_{252-253}$	$\lambda_{239-240}$	$\lambda_{221-222}$	$\lambda_{205-210}$
NTA (1)	0.050	0.996	0.972	----	2.145
NTA (2)	0.065	1.439	1.321	1.002	1.950
DTPA (1)	0.159	1.943	1.799	1.397	2.188
DTPA (2)	0.164	2.116	1.997	1.497	2.198
EDTA (1)	0.110	1.741	1.573	0.888	0.742
EDTA (2)	0.122	1.833	1.669	0.963	0.732
CDTA (1)	0.0793	1.375	1.251	1	1.685
CDTA (2)	0.106	1.747	1.575	0.884	0.745
Ce(III) Sülfat	0.043	1.430	1.365	1.070	1.102

1 : 0.4 M AAm

2 : 0.2 M AAm

Polimerlerin çözünen kısımları için elde edilen FT-IR ve UV sonuçlarından, bu sistem için metal sülfat ile sonlanmasına ilave olarak, seryum(III) sülfat kompleksleri, polimerin yinelenen birimlerindeki amid grupları ile kompleks oluşturduğu söylenebilir.

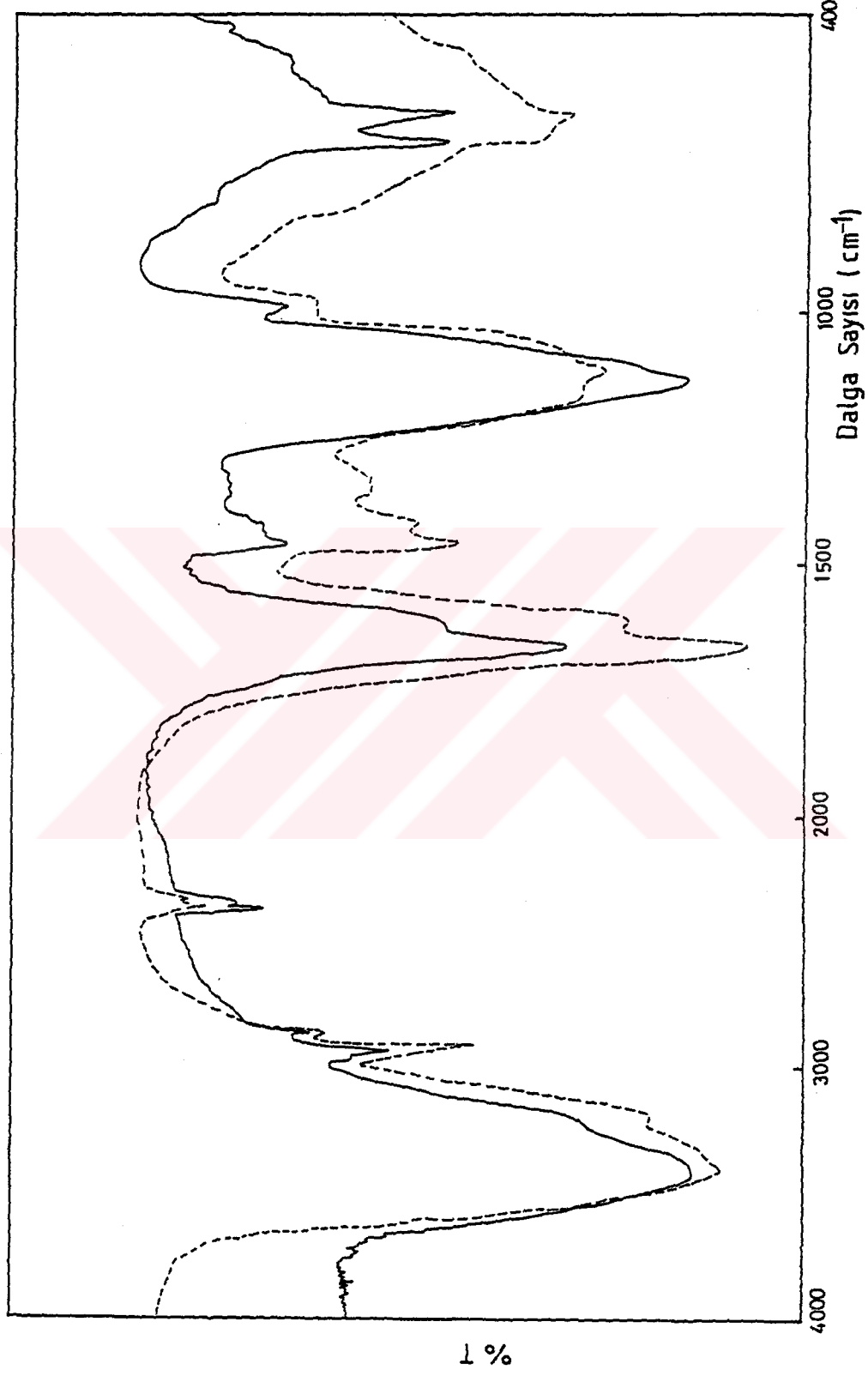
Polimerlerin çözünmeyen kısımları incelenecek olursa (Tablo 4.1) çözünmeyen ürünün miktarının monomer konsantrasyonu $[A_{Am}=0.4 \text{ M}]$, dolayısıyla molekül ağırlığı arttıkça arttığı gözlemlendi (Şekil 4.5)'te verilen P_1/P_2 oranı, elde edilen polimerin çözünmeyen kısmının çözünen kısma oranını (verim açısından) vermektedir. Buradan da açıkça görüldüğü gibi monomer konsantrasyonu ile orantılı



Şekil 4.5. Ce(IV) sülfat-şelat yapıcı redoks sistemiyle sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünmeyen kısmının veriminin çözünen kısma oranı (P_1/P_2).

olarak çözünmeyen ürünün verimi artmıştır. FT-IR sonuçlarından $-C=O$, $-CH_2$, $-C-O$ ve $-NH$ str. ve $-OH$ bend piklerinin şiddetinin, çözünen kısımlarından daha kuvvetli olduğu Ce(III) sülfat kompleksine tekabül eden 1100 cm^{-1} ve $500-700\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin ise daha zayıf olduğu gözlemlendi (Şekil 4.6).

Ce(III) $(SO_4)_x$ komplekslerindeki sülfat gruplarının sayısının (x) artmasıyla, polimer-metal komplekslerinin stabilitesi düşer. Uç grupların kondüktometrik titrasyon sırasında ekivalent noktada elde edilen çökeltilerin (Polimer-Na tuzu) FT-IR spektrumları alınmıştır. Çözünmeyen ürünler veren CDTA, EDTA ve DTPA polimerlerinin (Na tuzu) FT-IR spektrumları kondüktometrik ölçüm sonuçları ile yapıda anyon olduğunu göstermektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.6. Ce(IV) sülfat-CDTA(1) redoks sistemiyle sentezlenmiş poliakrilamidin çözünen ve çözünmeyen kısmın FT-IR karşılaştırması. —CDTA(1) Çözünen kısım; --- CDTA(1') Çözünmeyen kısım;

NTA-Ce(IV) sülfat redoks sistemiyle, ışık altında (azot atmosferi ve oksijen atmosferi), karanlıkta (oksijen atmosferi) şu koşullar altında polimerizasyon deneyleri gerçekleştirildi:

$$[AAm]=0.4 \text{ M}, [NTA]=2 \times 10^{-2} \text{ M}, [Ce(IV) \text{ sülfat}]=3 \times 10^{-2} \text{ M}, [H_2SO_4]=0.75 \text{ M}.$$

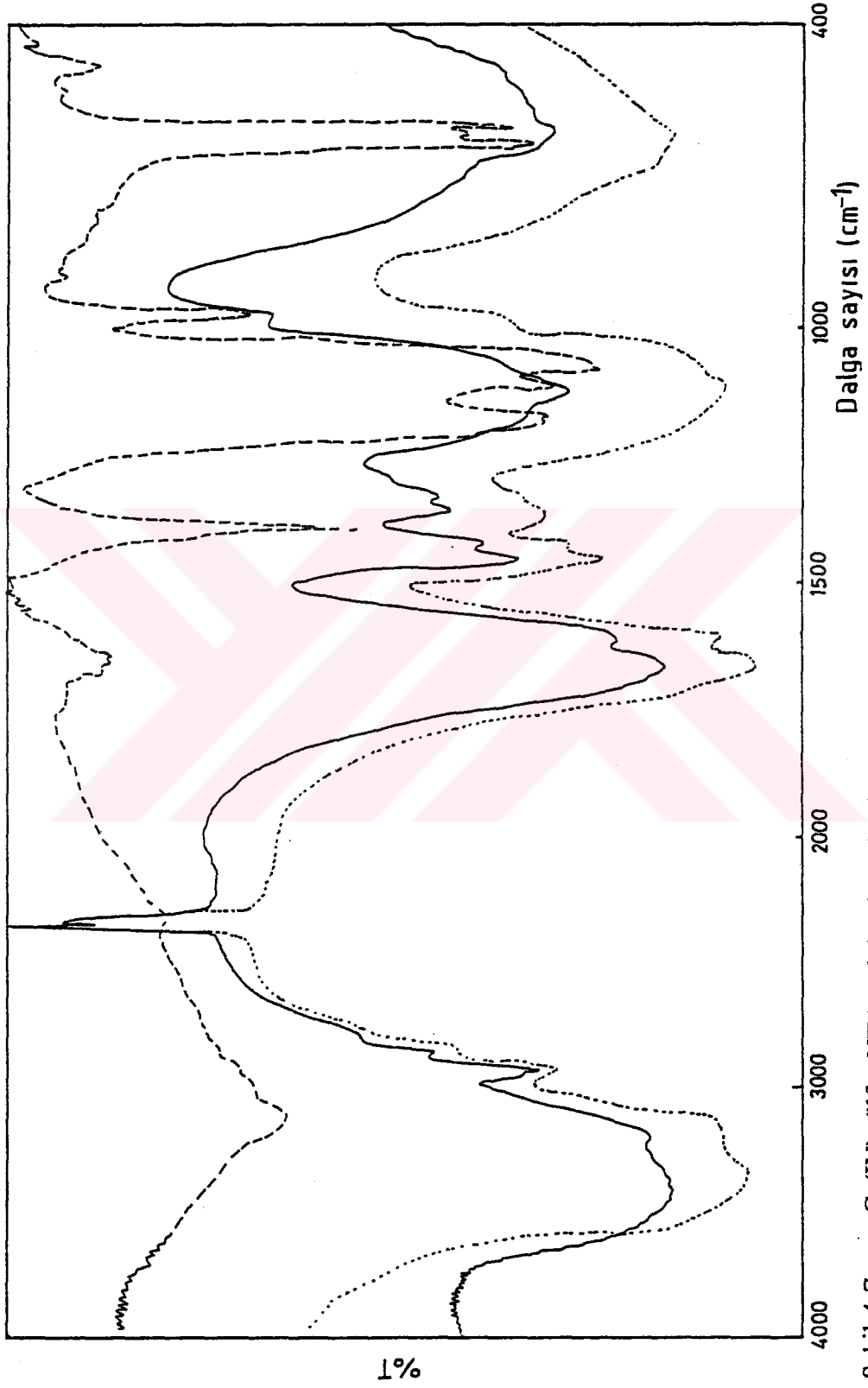
Bunlardan karanlık ortamda gerçekleştirilen polimer tamamıyla suda çözünen, ancak molekül ağırlığı ışıktaki (oksijen ortamında) gerçekleştirilen polimerden ($\bar{M}_v = 13.000$) daha düşük ürün verdi ($\bar{M}_v = 4250$).

Işık altında (oksijen ve azot atmosferinde) sentezlenen polimerlerde ise suda çözünen ve çözünmeyen olmak üzere iki tür polimer elde edilmiştir. Bu üç poliakrilamidin FT-IR spektrumları incelenecek olursa (Şekil 4.7), azot ortamında gerçekleştirilen polimerin yapısının diğer ikisine göre biraz daha karmaşık yapıda olduğu gözlenebilir. Başlatıcı etkisi de daha zayıftır. Aydınlik ortamda gözlenen (oksijen ve azot atmosferinin her ikisinin de de) çözünmeme durumunun, ışıktan dolayı oluşan primer radikallerin sonlanma reaksiyonunda etkin olmasından ve yaşayan radikallerin başka radikallerle birleşerek çapraz bağ sayısını arttırmasından kaynaklandığını düşünebiliriz.

Bu çalışmadaki temel koşullar altında, seryum(IV) sülfat tek başına bir başlatıcı olarak kullanıldığı zaman, 1 saat sonunda bile akrilamid polimerizasyonu gerçekleşmemiştir. Böylece başlamanın seryum(IV) sülfat-poliaminokarboksilli asit arasındaki reaksiyon sonucu üretilen primer radikaller vasıtasıyla meydana geldiği söylenebilir. Spektroskopik sonuçları, büyüyen polimer zincirleri için iki farklı sonlanma mekanizmasının olduğunu göstermektedir.

Çözünen kısım için; seryum polimer zincirine sülfat iyonu ile birlikte katılırken (lineer sonlanma),

Çözünmeyen kısım için sonlanma (kuvvetli amid ve metilen piklerinden dolayı) ekseriyetle birleşme ile olmaktadır.



Şekil 4.7. Ce(IV) sülfat-NTA redoks sistemiyle başlatılmış poliakrilamidin, ıskık (azot ve oksijen ortamı), karanlık ortamdaki FT-IR spektrumları. — Karanlık ortamda, --- Işıktaki (azot atmosferinde), Işıktaki (oksijen ortamında)

Bu çalışmalardaki deneysel koşullarda, seryum(IV) sülfat ve sülfürik asit konsantrasyonu oldukça yüksektir (0.03 mol/l ve 0.75 M). Bu nednele mevcut sistemde, oldukça yüksek asit konsantrasyonunda Seryum (IV), sülfat ile kompleks hale gelir ve aktivitesini yitirerek verdiği $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ gibi metal komplekslerinin poliakrilamid radikallerinin sonlanma basamağında oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu ve katıldığı düşünülebilir.

4.1.2. Seryum (IV) Amonyum Nitrat-Poliaminokarboksilli Asit Redoks Sistemiyle Başlatılmış Poliakrilamid

NTA, DTPA, EDTA, CDTA poliamino karboksilli asidin 0.75 M nitrik asit ortamındaki gravimetrik sonuçları bunların şelat yapma kabiliyetlerinin şu sıraya göre olduğunu göstermiştir. (Tablo 4.3).

$$\begin{array}{ccccccc} \text{DTPA} & < & \text{EDTA} & < & \text{NTA} & < & \text{CDTA} \\ (98) & & (89) & & (59) & & (5) & & (\% \text{ verim}) \end{array}$$

Tablo 4.3. NTA, DTPA, EDTA, CDTA-Ce(IV) amonyum nitrat redoks çiftleri ile başlatılmış akrilamid polimerleri.

Polimer	Verim (%) (Toplam çözünen + çözünmeyen)	Çözünmeyen Kısımın Verimi (%)
NTA-AAm (I)	59	54.6
NTA-AAm(II)	88	51.4
DTPA-AAm(I)	98	65.8
DTPA-AAm(II)	106	29.1
EDTA-AAm(I)	89	23.8
EDTA-AAm(II)	35	0.006
CDTA-AAm(I)	5	29.2
CDTA-AAm(II)	0.3	25.6
Ce(IV)-AAm(I)	49	
I : 0.4 M AAm t = 1 saat II : 0.2 M AAm T = 55°C [Titriplex] = $2 \cdot 10^{-2}$ M $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] = 3 \cdot 10^{-2}$ M $[\text{HNO}_3] = 0.75$ M		

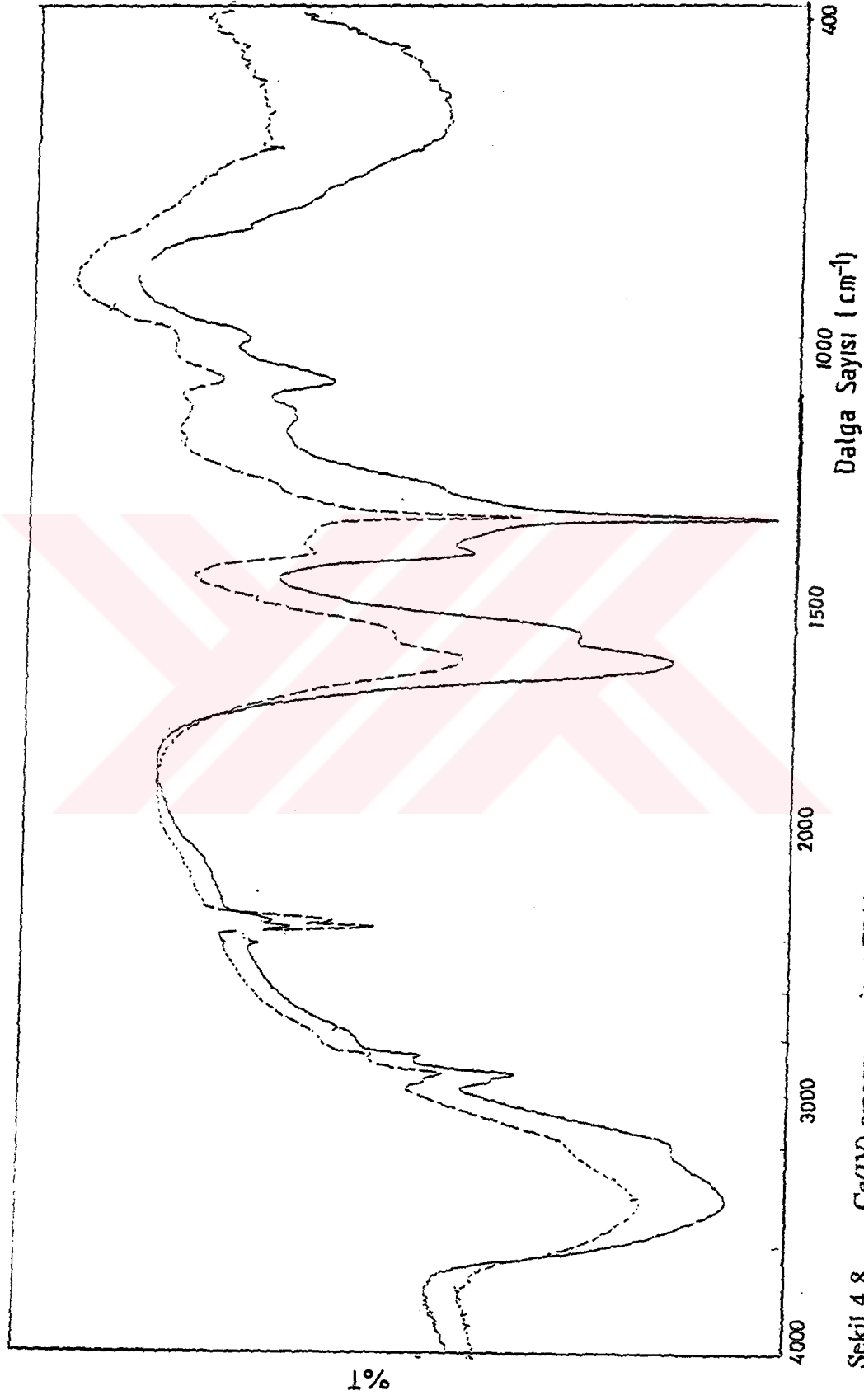
Tablo incelendiğinde, nitrat ligandının, sülfat ligandının tersine (sülfat ligandı polimerizasyon verimini arttırırken), çözünmeyen kısmın oranını arttırdığı gözlenmektedir (Şekil 4.8).

Yukardaki sıra Hsu ve arkadaşları tarafından nötral ve asidik ortamda belirlenen [94] reaktivlik sırasına ters düşmektedir..

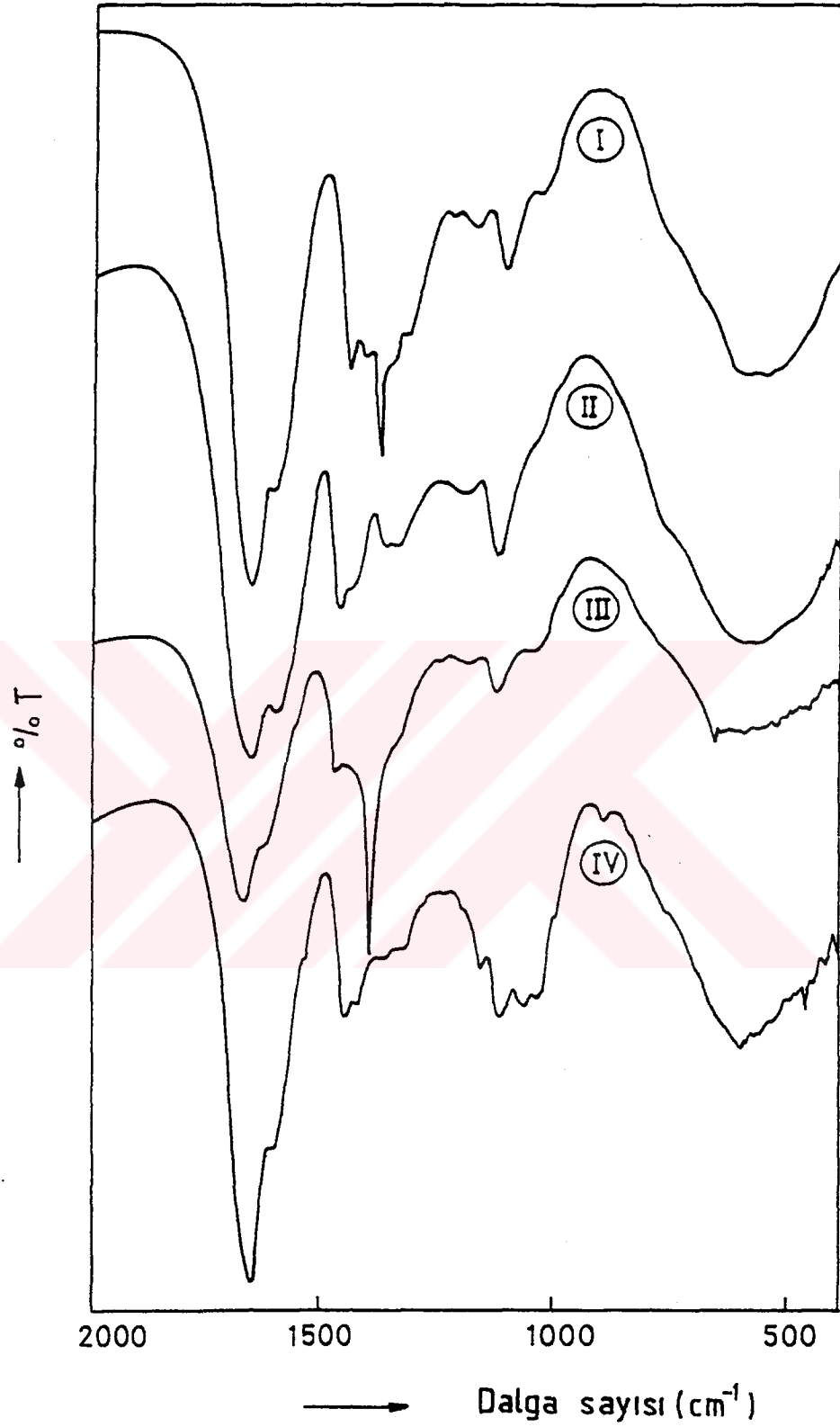
Bu çalışmada seryum(IV) konsantrasyonu onların deneysel koşullarının yaklaşık on katı fazladır. Bunu göz önüne aldığımızda çözeltinin asiditesiyle birlikte, yükseltgen konsantrasyonunun başlama ve sonlanma mekanizmalarında oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Yüksek seryum (IV) amonyum nitrat konsantrasyonunda, $Ce(IV)-(NO_3)_x$ kompleks yapısı artar ve bunun sonucunda da hem şelat yapma kabiliyeti hem de birleşme ile sonlanma ihtimali azalır.

Bu dört polimerin FT-IR ve UV spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) molekül ağırlığı arttıkça, 252 nm'deki ve $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin şiddetinde azalma gözlemlendi. Bu da seryumun NTA(I) ve EDTA(I) polimerlerinin zincir ucuna $Ce(III)$ nitrat şeklinde katıldığını göstermektedir.

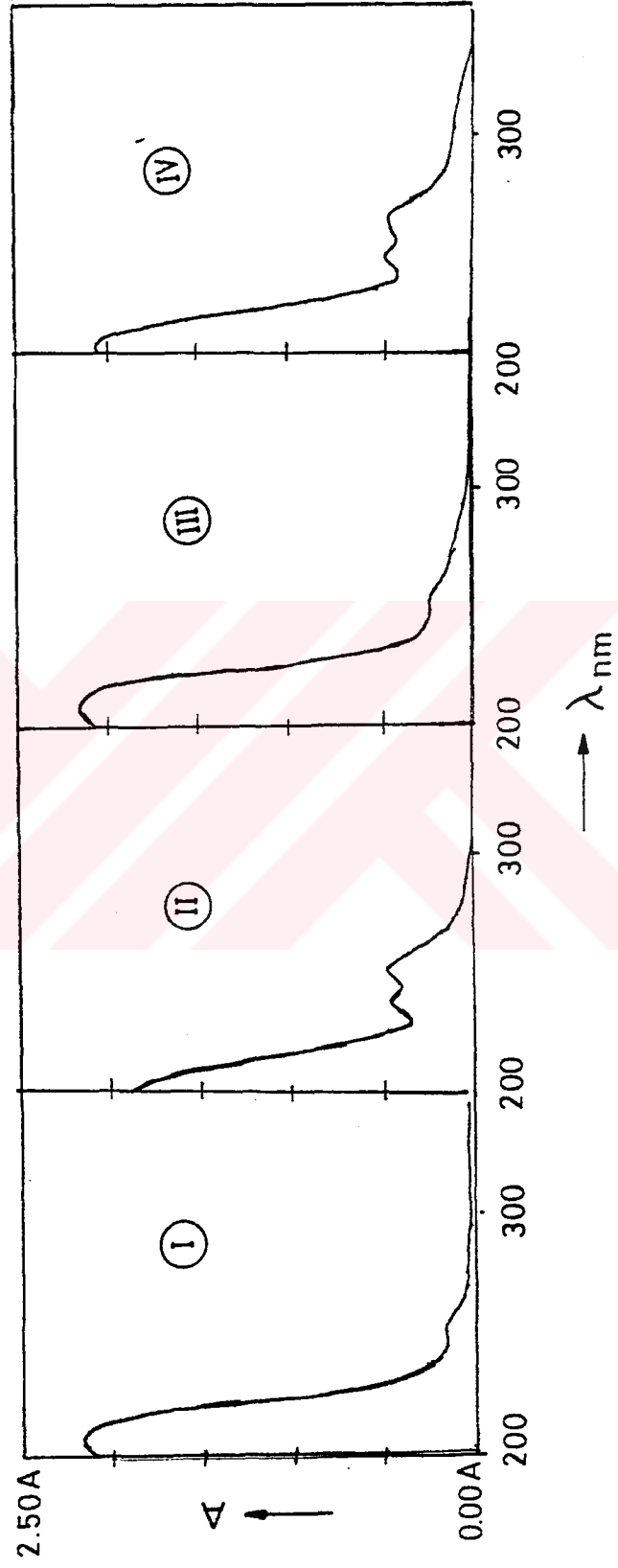
$Ce(IV)$ -NTA redoks çifti ile değişik koşullarda sentezlenmiş polimerin molekül ağırlığı ve gravimetrik sonuçlar karşılaştırıldığında, değişik anyonlara sahip metal komplekslerinin polimerizasyon mekanizması üzerinde oldukça etkili olduğu gözlemlenebilir. Şekil 4.11'deki spektrum sonuçları, bu polimerlerin monomer konsantrasyonu, oksijen, sıcaklık, yükseltgen, indirgen ve nitrik aside bağlılığını göstermektedir. Nitrik asit çözeltisinde, hava ve azot ortamında elde edilen çözünen ürünlerin her ikisi de kuvvetli anyon bandları içeren 1400 cm^{-1} 'de (NO_3^-) oldukça keskin ve birbirine benzeyen FT-IR spektrumu vermektedir. Nitrik asit içermeyen sulu çözeltide bu NO_3^- bandının kaybolması, sentez sırasında anyon, $Ce(III)$ ve poliakrilamid birimlerinin amid grupları arasındaki bağların düzenlenmesi üzerinde, NO_3^- grubunun farklı etkilere sahip olduğunu göstermektedir. Bu etkiyi açıklayan en muhtemel mekanizma, $Ce(III)$ iyonu ile polimer arasındaki bir kompleks yapısıdır. (NO_3^-) anyonu varlığında polimere katıldığını gösteren 1400 cm^{-1} 'deki bu



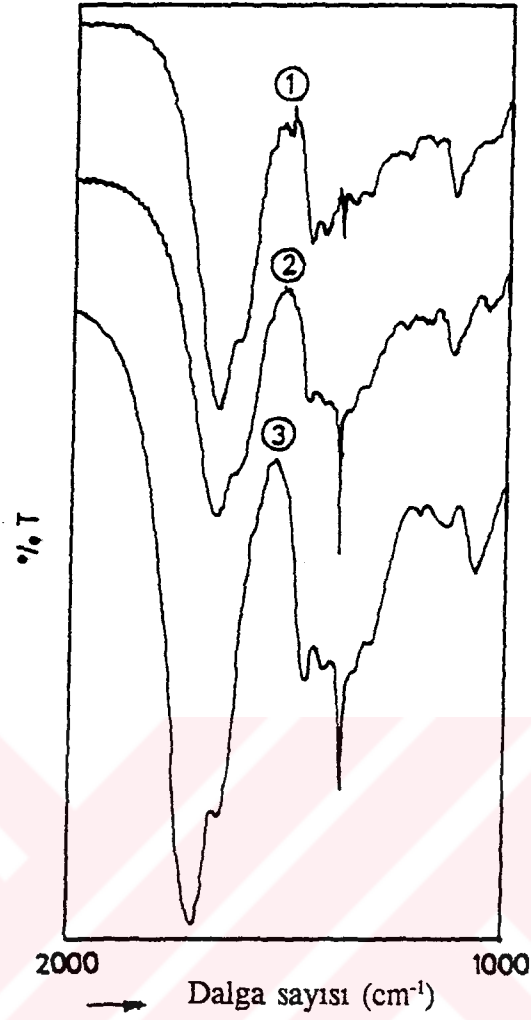
Şekil 4.8. Ce(IV) amonyum nitrat-EDTA(I) redoks sistemi ile sentezlenmiş poliakrilamidin çözünen ve çözünmeyen kısmının FT-IR karşılaştırmaları. — EDTA(I)'ın Çözünmeyen kısım --- EDTA (I) Çözünen kısım



Şekil 4.9. Ce(IV) amonyum nitrat-şelat yapıcı redoks sistemi ile sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünen kısımlarının FT-IR spektrumları.
 I) Ce(IV)-NTA(I), II) Ce(IV)-DTPA(I), III) Ce(IV)-EDTA(I),
 IV) Ce(IV)-CDTA(I), [AAm]=0.4 mole/L.



Şekil 4.10. Ce(IV) amonyum nitrat-şelat yapıcı redoks sistemi ile sentezlenmiş poliakrilamidlerin çözünen kısımlarının UV spektrumları.
 I) Ce(IV)-NTA(I), II) Ce(IV)-DTPA(I), III) Ce(IV)-EDTA(I), IV) Ce(IV)-CDTA(I), [AAm]=0.4 mole/L.



Şekil 4.11. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çiftiye sentezlenmiş poliakrilamidlerin değişik asit ortamındaki davranışlarını veren FT-IR spektrumu.

1) $[\text{HNO}_3] = 0$ (azot atmosferi)

$$[\text{Ce(IV)}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NTA}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{AAm}] = 0.2 \text{ M}$$

$$t = 40^\circ\text{C}$$

$$\bar{M}_v = 1.44 \times 10^4$$

2) $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ (azot atmosferi)

$$[\text{Ce(IV)}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NTA}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{AAm}] = 0.2 \text{ M}$$

$$t = 40^\circ\text{C}$$

$$\bar{M}_v = 2.9 \times 10^4$$

3) $[\text{HNO}_3] = 0.75 \text{ M}$ (atmosferde)

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

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

$$[\text{AAm}] = 0.4 \text{ M}$$

$$t = 55^\circ\text{C}$$

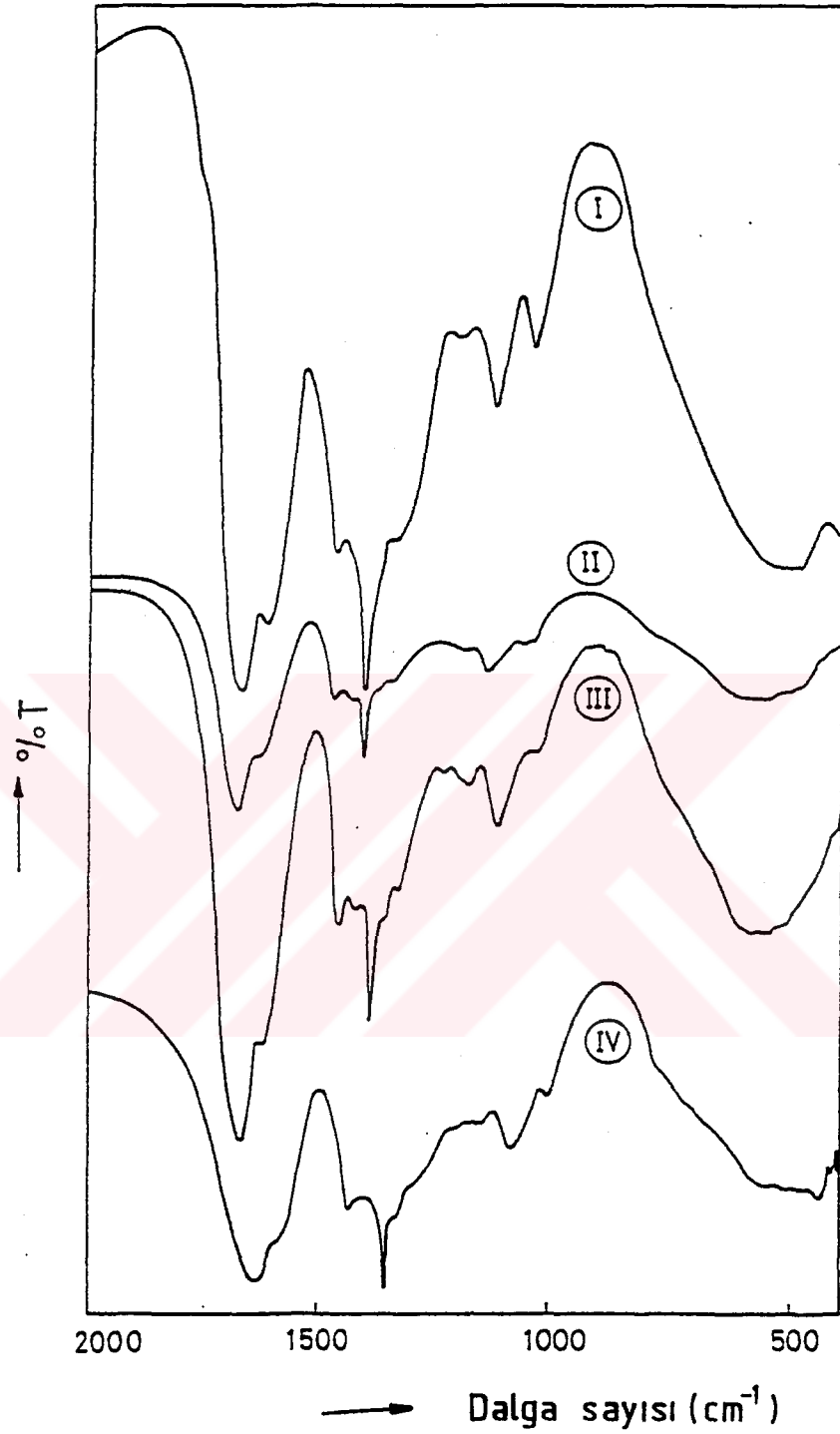
$$\bar{M}_v = 1.3 \times 10^4$$

absorpsiyon bandı, aynı zamanda seryum iyonunun polimer zincirine nitrat iyonu ile birlikte katıldığı varsayımını da desteklemektedir [98].

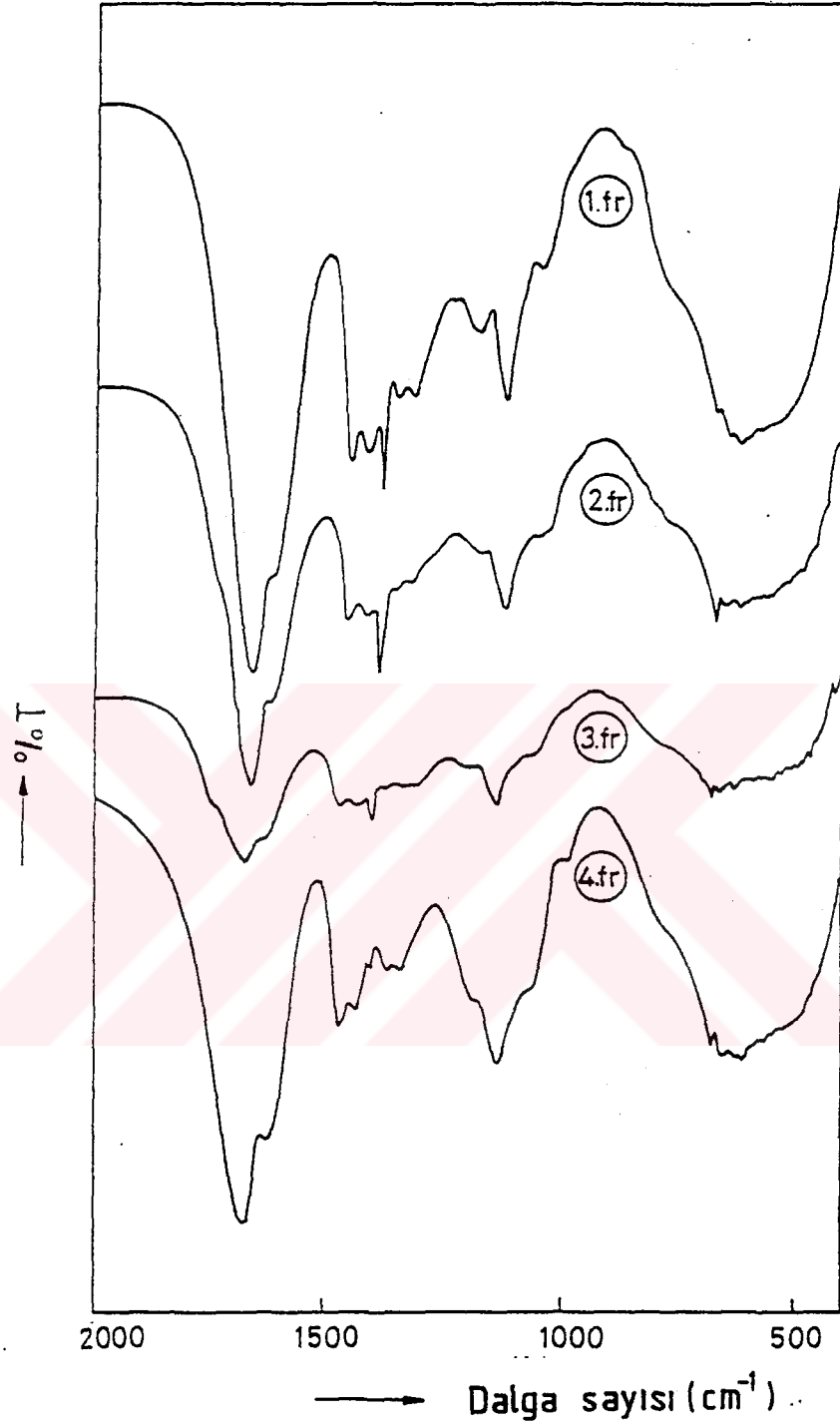
NTA polimeri için, asit farkını incelemek için, önce Ce(IV) amonyum nitrat, AAm ile nitrik asitsiz ortamda sentezlendi, sonra Ce(IV)-NTA redoks sistemi üç değişik nitrik asit konsantrasyonunda gerçekleştirildi. FT-IR ve UV-visible spektrumlarından, 1300-1500 cm^{-1} 'deki geniş absorpsiyon yaptığı bölgeden dolayı hepsinin aynı başlama ve sonlanma basamağına sahip oldukları gözlenmiştir (Şekil 4.12). Bu bölgede (1380 cm^{-1}) NO_3^- grubu keskin pik vermektedir. (Şelat yapıcı ve nitrik asidin olmadığı Ce(IV)'ün tek başına bulunduğu durumda, reaksiyon ortamında, büyük olasılıkla sulu kompleksler ve hidroksi nitrat komplekslerinin etkili sonlandırıcılar olduğu düşünülebilir.

Diğer yandan NTA-Ce(IV) amonyum nitrat redoks sistemi ile 0.5 M nitrik asit ortamında elde edilen polimer ($\bar{M}_v = 50.000$) fraksiyonlama işlemine tabi tutuldu. Bu çözeltinin içine yaklaşık 2 lt kadar aseton (toplam olarak) damla damla verilerek çökme noktasında çöken kısım ayrıldı (1. fraksiyon $\bar{M}_v = 320.000$). Sonra geri kalan çözeltinin içine tekrar aseton damlatılıp 2. fraksiyon alındı ($\bar{M}_v = 57.000$). Bu şekilde devam edip, molekül ağırlığı gittikçe düşen 4 fraksiyon alındı. Bu fraksiyonların FT-IR ve UV-visible spektrofotometrik ölçüm sonuçları, (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14) iki türlü başlama mekanizması olabileceği ihtimalini ortaya koymaktadır. I) Ce(IV)-NTA arasındaki koordinasyon kompleksiyle (1380 cm^{-1} 'deki NO_3^- bandı), II) Ce(IV)-NTA arasındaki koordinasyon kompleksinin dekompozisyonu vasıtasıyla üretilen primer radikaller ile. Fraksiyonların molekül ağırlığı dağılımı incelendiğinde, düşük molekül ağırlıklı fraksiyonların 252 ve 239 nm'deki ve 110 cm^{-1} 'deki piklerin şiddetlerinde artış gözlemlendi (Bu da seryumun düşük molekül ağırlıklı yani kısa zincirli polimere Ce(III) nitrat şeklinde katıldığı düşüncesini desteklemektedir).

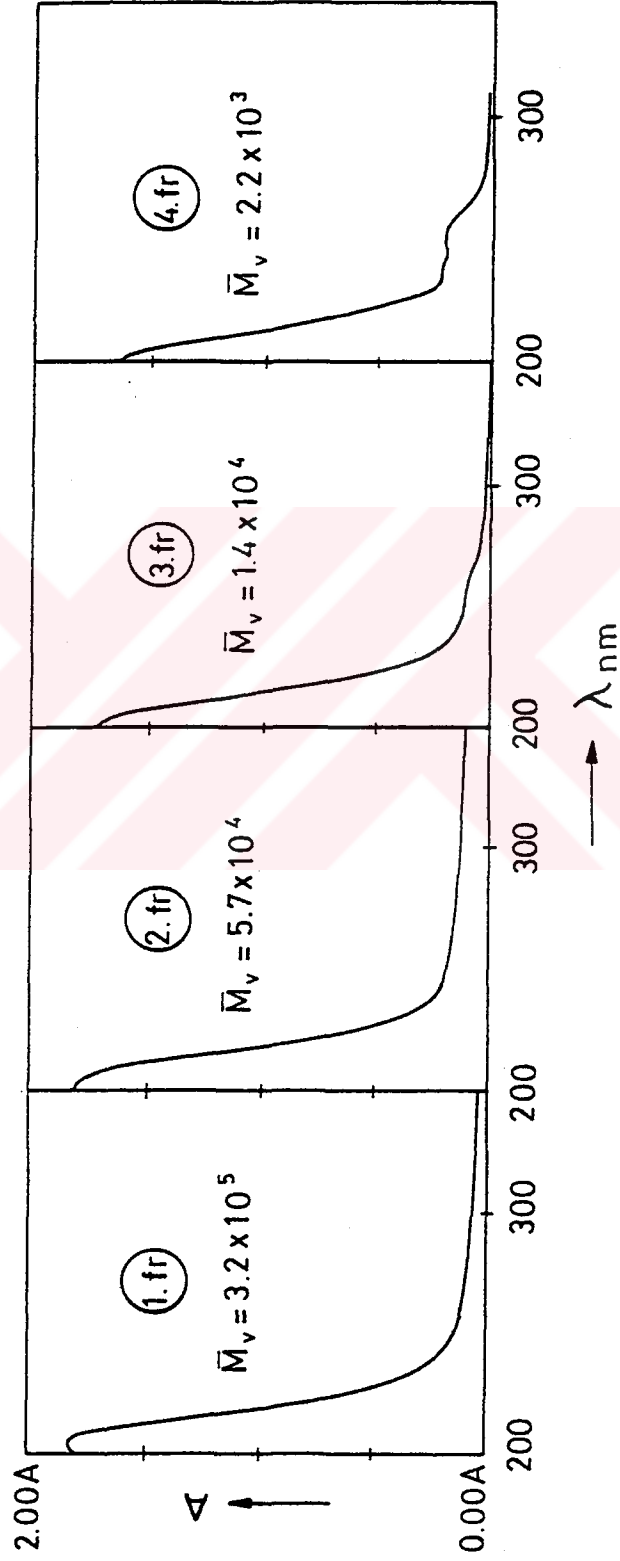
NTA-Ce(IV) redoks sistemi için iki seryum tuzu karşılaştırıldığında en büyük fark seryum(IV) amonyum nitrat ile sentezlenen polimerin molekül ağırlığının



Şekil 4.12. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çiftiyle sentezlenmiş poliakrila-
midlerin değişik asit ortamındaki davranışlarını gösteren FT-IR
spektrumu. I) Ce(IV) amonyum nitrat AAm ile tek başına
(Nitrik asitsiz ortamında), II) 0.53 M nitrik asit ortamında,
III) 0.75 M nitrik asit ortamında, IV) 0.88 M nitrik asit ortamında



Şekil 4.13. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çiftiyle sentezlenmiş poliakrilamidin fraksiyonlarının FT-IR spektrumları. $[\text{NH}_4]_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 = 3 \times 10^{-2}$ mole/L , $[\text{NTA}] = 2 \times 10^{-2}$ mole/L , $[\text{AAm}] = 0.4$ mole/L , $[\text{HNO}_3] = 0.53$ mole/L , $\bar{M}_v = 50.000$ (fraksiyonlanmadan önce).



Şekil 4.14. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çiftiyle sentezlenmiş poliakrilamid fraksiyonlarının UV spektrumları.

seryum(IV) sülfat ile gerçekleştirilenlerden daha büyük olmasıdır. Bunun bir veya birkaç sebebi olabilir.

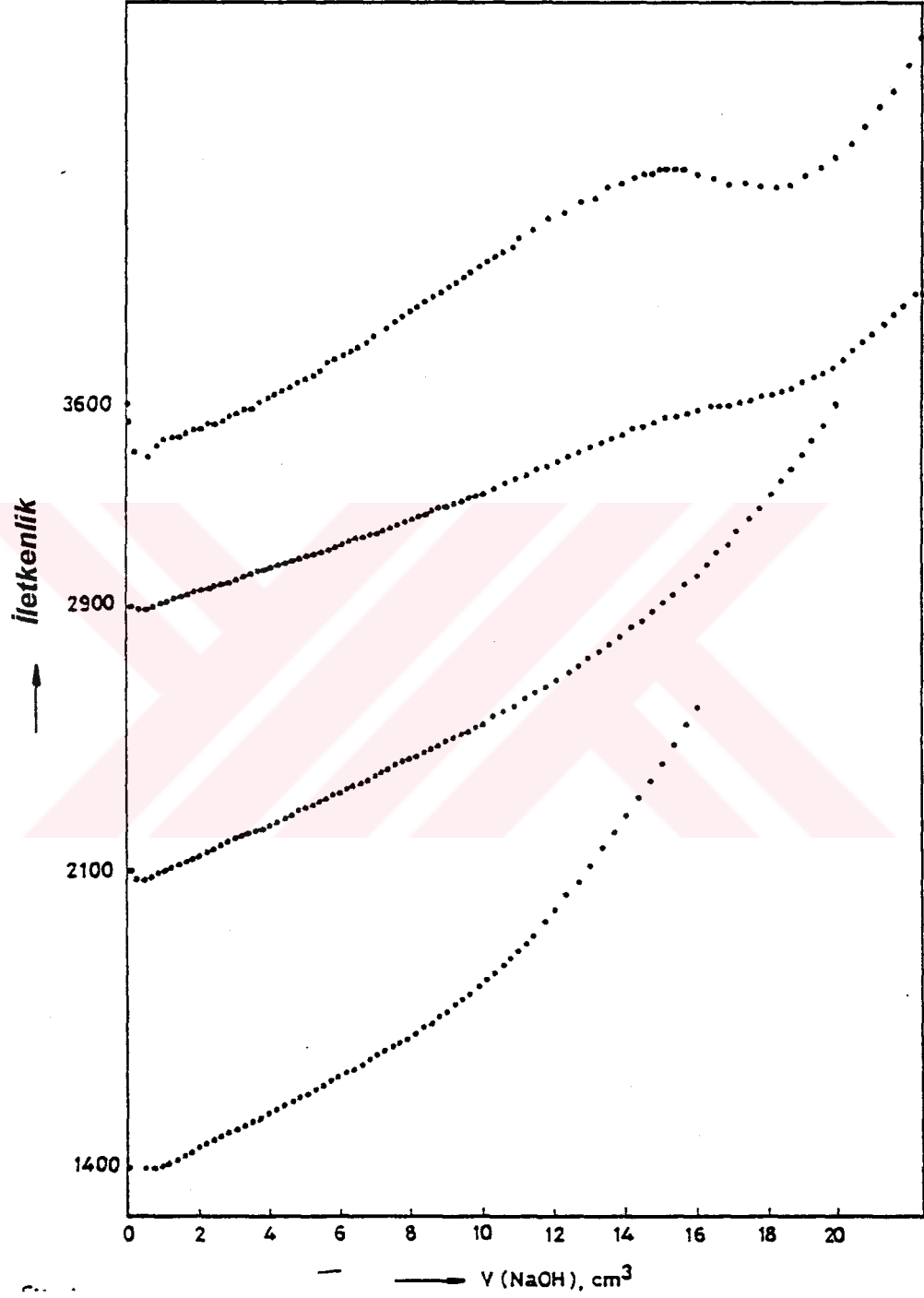
- i) Sülfat komplekslerinin, nitrat komplekslerinden daha etkili sonlandırıcılar olması,
- ii) Ce(IV) ile NO_3^- 'in koordinasyon kabiliyetinin, SO_4^{2-} 'ten daha zayıf olması,
- iii) Ce(III) iyonu ve akrilamidin amid grupları arasındaki kompleks oluşumu nedeniyle hem monomer hem de poliakrilamid radikallerinin reaktivitesinde bir değişiklik olmasıdır.

4.2. Çözünen Kısımların Kondüktometrik ve Potansiyometrik Davranışları

a) Ce(IV) sülfat-poliaminokarboksilli asit redoks çiftiyle başlatılmış poliakrilamidler için:

30 cc suda 0,3 gr olarak çözülerek hazırlanan polimer çözeltileri, 0,1 N NaOH ile kondüktometrik ve potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon süresince, NTA-Ce(IV) ile başlatılmış polimer hariç, çözünmeyen ürünler elde edildi. NTA polimerinin titrasyon sonucu, çözeltisi, dönüm noktasında sadece bulanık hale geldi. Bu polimer durumunda çökme, kompleksin nötralizasyonu için gereğinden daha fazla alkalinin ilavesi ile elde edildi. Kondüktometrik titrasyon sonuçları Şekil 4.15'de gösterildi. Elde edilen eğrilerde, DTPA ve EDTA durumunda iki dönüm gözlenirken, NTA ve CDTA'da sadece bir dönüm gözlemlendi. Başlangıç noktaları ve ekivalent noktalarındaki iletkenlik değerlerindeki değişiklik aşağıdaki şekilde olur:

$$\begin{aligned}
 &\text{NTA} < \text{CDTA} < \text{EDTA} < \text{DTPA} \\
 &\sim 1400 \mu\text{s} < \sim 2100 \mu\text{s} < \sim 2900 \mu\text{s} < \sim 3600 \mu\text{s} \\
 &0,95 \text{ meqv} < 1,42 \text{ meqv} < 1,97 \text{ meqv} \leq 1,95 \text{ meqv}
 \end{aligned}$$



Şekil 4.15. Ce(IV) sülfat-aminokarboksilli asit uç gruplu poliakrilamidlerin kondüktometrik titrasyon eğrileri.
 1) Ce(IV)-NTA(1) 2) Ce(IV)-CDTA(1) 3) Ce(IV)-EDTA
 4) Ce(IV)-DTPA(1) [AAm]=0.4 mole/L.

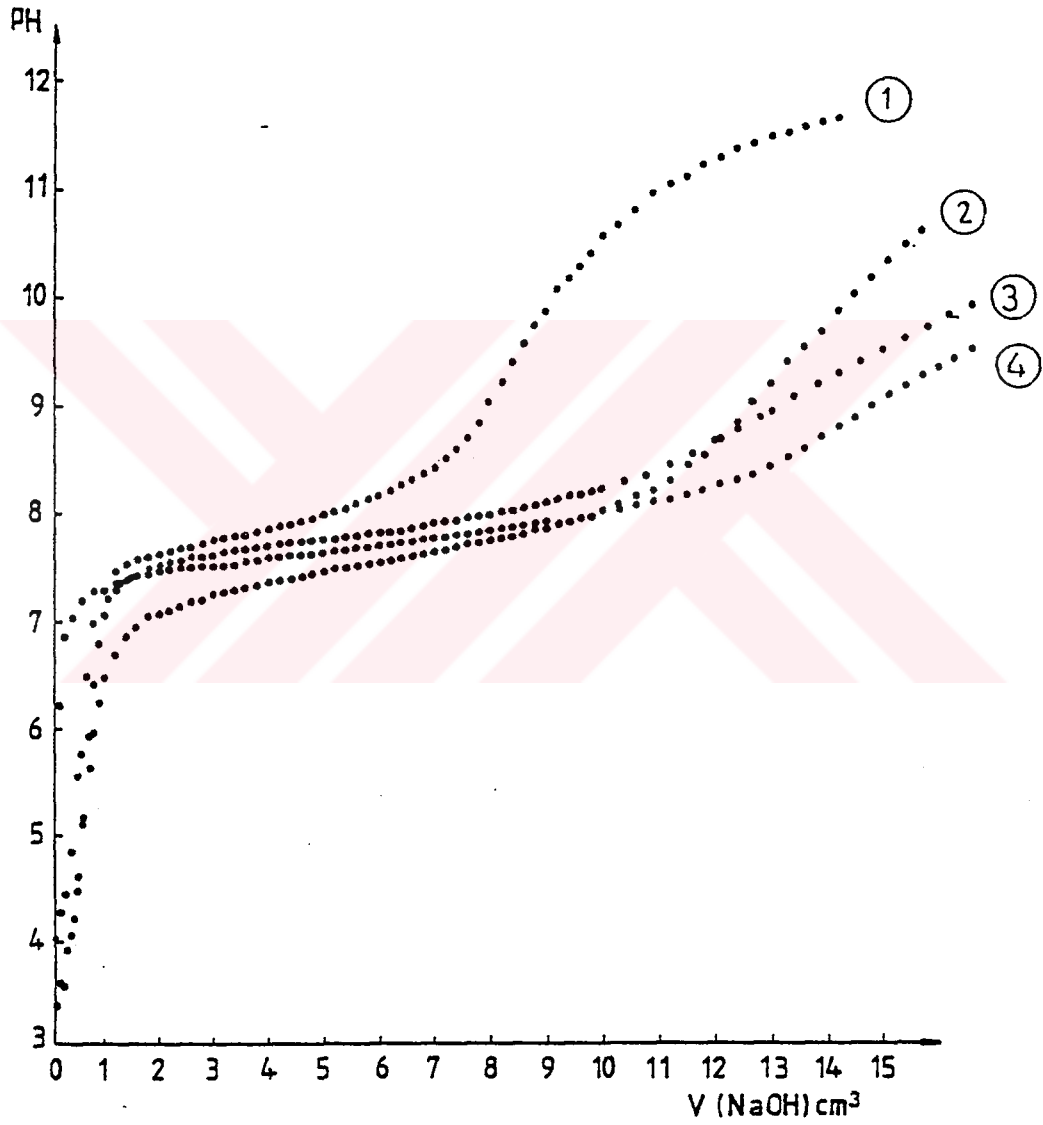
Bu sıra, I. Bölüm'de spektroskopik ve gravimetrik yöntemler ile elde edilen sıraya DTPA hariç benziyor.

Potansiyometrik titrasyon eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.16) hepsinin $\sim$ pH 7 gibi ilk dönümü, pH 11-14 arası ise ikinci dönümü verdiği gözlemlendi. Polimerlerin kondüktometrik ölçümleri ile birlikte FT-IR ve UV spektralarının her ikisi de açıkça göstermektedirki, Ce(III) sülfat kompleksleri, şelat yapıcı ile birlikte, büyüyen Poli-(AAM) ve primer radikallerinin polimerizasyon kabiliyetini azaltmaktadır. Diğer yandan CDTA, EDTA ve DTPA durumundaki iletkenlik değerleri NTA'dan daha büyük olduğu için, bu üç örnek için, kompleksler sadece uç grupta değil aynı zamanda, zincirin içindeki amid gruplarında da mevcuttur.

Kondüktometrik olarak elde edilen titrasyon ürünlerinin FT-IR sonuçları Şekil 4.17'de verilmiştir. Polimerlerin, titrasyondan önceki ve sonraki (Şekil 4.9 ve Şekil 4.17) FT-IR spektrumlarındaki farklılıklar ve 1100 cm^{-1} , ($\text{SO}_4^{=}$) 1660 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} 'deki ($\text{C}=\text{O}$ ve $\text{C}-\text{N}$ stretching) absorpsiyon bantları, EDTA ve DTPA durumunda komplekslerin daha fazla sülfat gruplarını içerdiği ve elde edilen bütün çözünmeyen örneklerin yapılarında amid gruplarına sahip olduğu varsayımını desteklemektedir.

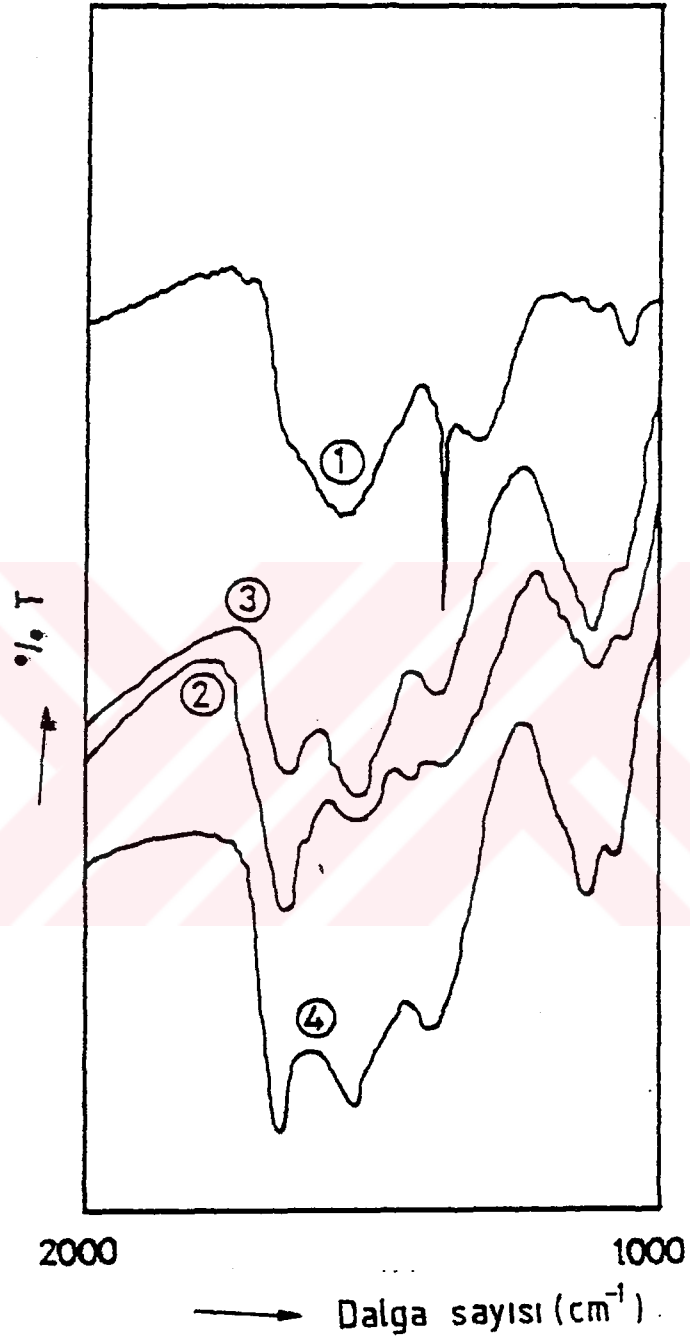
b) Ce(IV) amonyum nitrat-NTA ile başlatılmış poliakrilamid için:

Seryum sülfat yerine seryum amonyum nitrat kullanıldığı zaman, titrasyonun aynı şekilde yürüdüğü ve çözünmeyen titrasyon ürünü, bulanık titrasyon çözeltisine aşırı sodyumhidroksit ilave edilmesiyle elde edildiği gözlemlendi. Bu polimer seryum sülfat-NTA ile sentez edilmiş polimere çok benzeyen FT-IR spektrumu ve iletkenlik eğrisi verdi (Şekil 4.18). Polimerin molekül ağırlığı on kat daha büyük (~ 13.000) olmasına karşın, başlangıçtaki ekivalent noktası ($0,25\text{ meqv}$) ve iletkenlik değeri ($\sim 100\text{ }\mu\text{s}$) daha düşüktü. Bu da göstermektedirki, seryum iyonu sadece polimer zincirinin uç grubunda, sonlandırıcı bir birim olarak bulunur. Bu yüzden, iletkenlik değeri molekül ağırlığı ile ters orantılı olarak azalmaktadır.

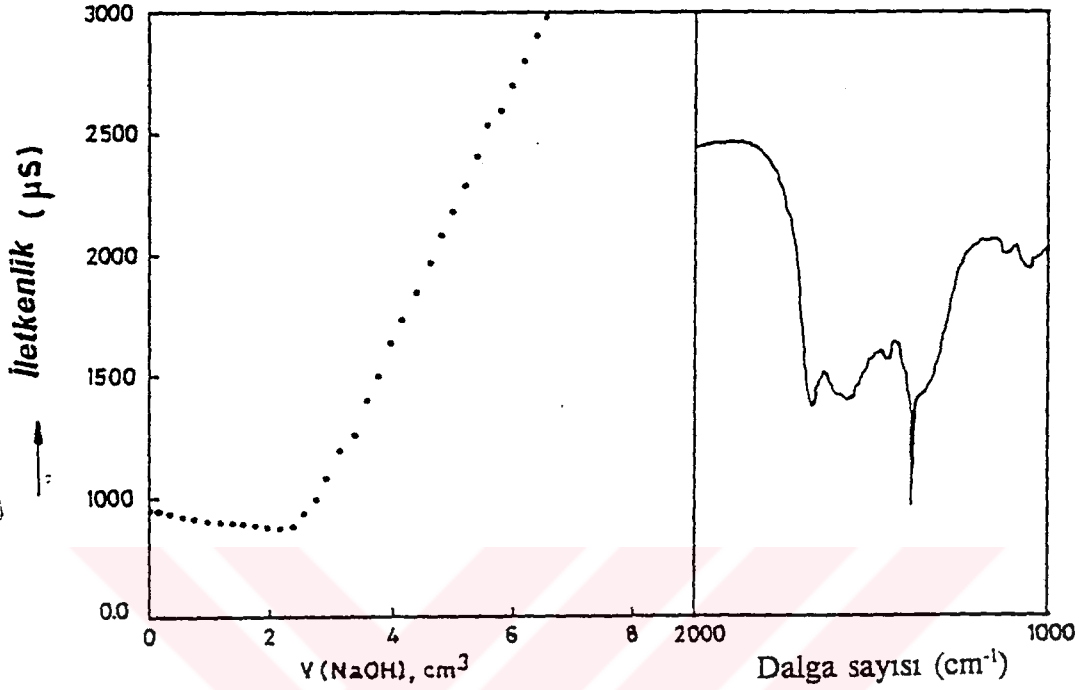


Şekil 4.16. Ce(IV) sülfat-aminokarboksilli asit uç gruplu poliakrilamidlerin potansiyometrik titrasyon eğrileri.

1) Ce(IV)-NTA(1) 2) Ce(IV)-CDTA(1) 3) Ce(IV)-DTPA(1)
4) Ce(IV)-EDTA (1) [AAm]=0.4 M.



Şekil 4.17. Ce(IV) sülfat-aminokarboksilli asit uç gruplu poliakrila-
midlerin çözünmeyen titrasyon ürünlerinin FT-IR spektrumları.
1) Ce(IV)-NTA(1) 2) Ce(IV)-CDTA(1) 3) Ce(IV)-EDTA(1)
4) Ce(IV)-DTPA(1)

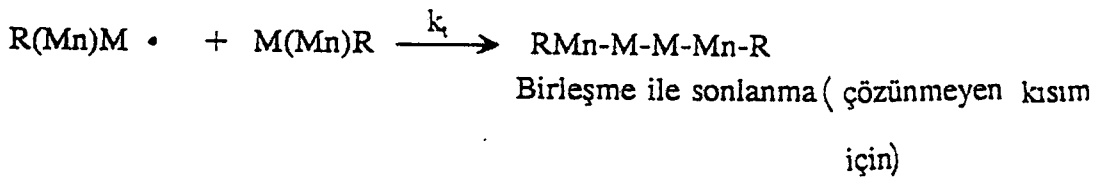
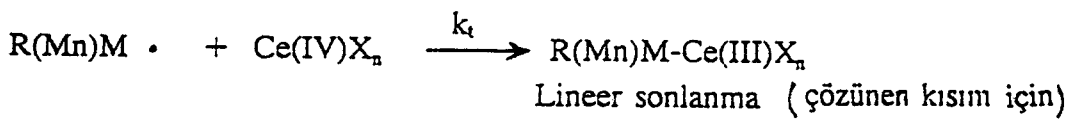
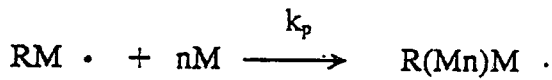
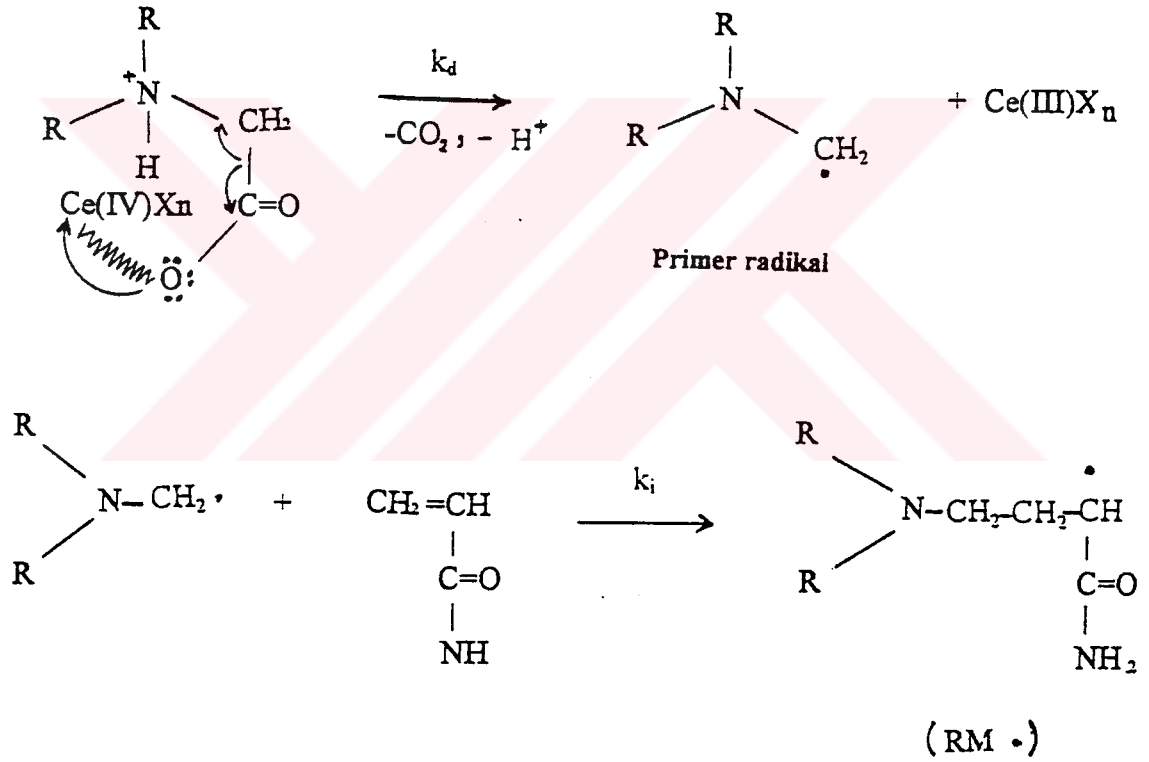
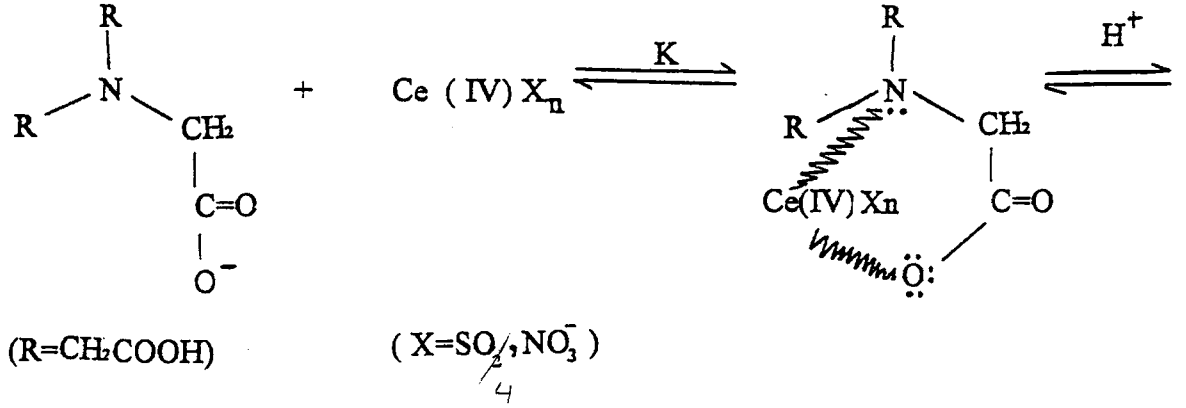


Şekil 4.18. Ce(IV) amonyum nitrat-NTA uç gruplu poliakrilamidin kondüktometrik titrasyon eğrisi ve çözünmeyen titrasyon ürününün FT-IR spektrumu.

Bu sonuçlardan, NTA ile başlatılmış poliakrilamidler için gözlenen düşük iletkenlik değerlerinin, bu indirgen maddenin şelat yapma kabiliyeti, nitrik asit konsantrasyonu ve anyon türü (SO_4 ya da NO_3^-) ile ilgili olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, Ce(IV) sülfat ve Ce(IV) amonyum nitrat-poliaminokarboksilli asit redoks sistemiyle başlatılmış poliakrilamidler için şu mekanizmayı önerebiliriz.

(NTA) polimeri için :



BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Sonuç olarak, seryum(IV) sülfat ve seryum(IV) amonyum nitrat-aminokarboksilli asit redoks polimerizasyonunda sülfat ve nitrat ligantlarının $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_n^{x(+veya-)} ve \text{Ce}(\text{NO}_3)_n^{x(+veya-)} metal iyonu ile birlikte başlama ve sonlanma aşamalarında polimer yapısına girdiği gösterilmiştir.$

- Sülfürik asit ortamında dört poliaminokarboksilli asit seryum(IV) sülfat redoks çiftleriyle üretilen primer radikallerin kararlılığının verime göre değişimi

$$\text{NTA} > \text{DTPA} > \text{CDTA} > \text{EDTA}$$

olarak,

Nitrik asit ortamında, seryum(IV) amonyum nitrat redoks çiftiyle üretilen primer radikallerinin kararlılığının verime göre değişimi ise

$$\text{DTPA} < \text{EDTA} < \text{NTA} < \text{CDTA}$$

olarak bulunmuştur.

- Sülfatlı polimerlerin kondüktometrik titrasyon sonucu başlangıç noktaları ve ekivalent noktalarındaki iletkenlik değerleri şu şekilde bulunmuştur.

$$\text{NTA} < \text{CDTA} < \text{EDTA} < \text{DTPA}$$

Burada, Ce(III) sülfat komplekslerinin şelat yapıcı ile birlikte büyüyen poli(AAm) ve primer radikallerinin kabiliyetini azalttığı gözlenmiştir.

- Ce(IV) sülfatın, buradaki deneysel koşullar altında tek başına polimerizasyonu başlatmadığı, başlamanın seryum(IV) sülfat poliaminokarboksilli asit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan primer radikaller ile meydana geldiği gözlenmiştir. Ce(IV) sülfat-poliaminokarboksilli asit redoks sistemi ile gerçekleştirilen poliakrilamidler için spektroskopik sonuçlardan, iki farklı sonlanma mekanizması olduğu gözlenmiştir.

a) Çözünen kısım için seryum polimer zincirine sülfat iyonu ile birlikte katılırken (lineer sonlama),

b) Çözünmeyen kısım için birleşme ile sonlanma (kuvvetli amid ve metilen piklerinden dolayı) olmaktadır.

- Ce(IV) amonyum nitrat-poliaminokarboksilli asit redoks sistemi ile gerçekleştirilen poliakrilamidlerde sonlanmanın Ce(III) nitrat şeklinde (lineer sonlanma) olduğu gözlenmiştir.

- Ce(IV) amonyum nitrat-NTA redoks çifti ile sentezlenmiş poliakrilamidin fraksiyonları FT-IR ve UV-visible sonuçları iki türlü başlama mekanizması olabilceği gözlemlendi.

I) Ce(IV)-NTA arasındaki koordinasyon kompleksiyle (1380 cm^{-1} 'deki NO_3^- bandı).

II) Ce(IV)-NTA arasındaki koordinasyon kompleksinin dekompozisyonu vasıtasıyla üretilen primer radikaller ile.

KAYNAKLAR

- [1] SARAÇ, A.S., "Redox Polymerization", The Polymeric Materials Encyclopedia Synthesis, Properties and Applications, CRC, Florida, (1995) (baskıda).
- [2] MISRA, G.S. and BAJPAI, V.D.N., Prog.Polym.Sci., 8, 61-13 (1982).
- [3] MISRA, G.S., Encyclopedia of Poly. Sci., 8, 61-131 (1985-1989).
- [4] VANDERHOFT, J.W. in HAM, G.E., ed. Vinyl Polymerization, Marcel Dekker N.Y., Ch.1, (1969).
- [5] FENTON, H.J.W., J. Chem. Soc., 65, 899, (1894).
- [6] JELLINEK, H.H.G., Degradation of Vinyl Polymers, Academic Press, N.Y., (1955).
- [7] JELLINEK, H.H.G., Pure Appl. Chem., 4, 419, (1962).
- [8] BAXENDALE, J.H., EVANS, M.C. and KILHAM, J.K., Frans. Faraday Soc., 42, 668, (1946).
- [9] BARO, W.G., BAXENDALE, J.H., GEORGE, P. and HARGRAVE, K., Trans. Faraday Soc., 47, 462, (1951).
- [10] DANTON, F.S., J.Phys.Colloid Chem., 52, 490, (1948).
- [11] GULLIET, J.E. and NORRISH, R.G.W., Proc.Rey. Soc., London Ser., A.233, 172, (1955).

- [12] WISSBURN, K.F., J.Am.Chem.Soc., 81, 58, (1959).
- [13] MERZ, J.H. and WATER, W.A., Discuss. Faraday Soc., 2, 179, (1974).
- [14] KOLTHOFT, I.M., MEDALIA, A.I. and RAAEN, H.P., J.Am.Chem.Soc., 73, 1733, (1951).
- [15] ORR, R.J. and WILLIAMS, H.L., J.Am.Chem.Soc., 77, 5195, (1955).
- [16] BERRY, K.L. and Peterson, J.H., J.Am.Chem.Soc., 73, 5195, (1951).
- [17] PALIT, S.R. and GUHA, T., J.Polymer Sci. A-1, 877, (1963).
- [18] MANICKOM, S.P., SINGH, V.C., VENKETRAO, K. and SUBBARATNAM, N., Polymer, 20(7), 917, (1979).
- [19] WOLFRAM, L.J. and MENKAR, J., Am. Dystuff Repr., 56, 110, (1967).
- [20] ARAI, K., KOMINE, S. and NEGISHI, M., J.Polym.Sci., A-1, 8, 917, (1970).
- [21] PROCHESS, H. and PATAT, F., Macromol. Chem., 114, 11, (1968).
- [22] MARK, P.C. and UGELSTAD, J., Macromol. Chem., 128, 83, (1969).
- [23] RIGGS, J.P. and RODRIQUEZ, F., J.Polymer Sci., A-1, 5(12), 3167, (1967).
- [24] BERRY, K.L. and PETERSON, J.H., J.Am.Chem.Soc., 73, 5195, (1951).
- [25] TSUDA, Y., J.Appl.Polymer Sci., 5, 104, (1961).

- [26] ARIFF, M., JAINUDDIN, M.D. and GOPALAN, V., J.Poly.Sc., 23, 2063, (1985).
- [27] TAJUDDIN, I. and ABDUL KADER, K.S., J.Macromol. Sci.Chem., A23(1), 149, (1986).
- [28] NARAIN, H., JAGADALE, S.M. and GHATGE, N.D., J.Polym.Sci., 19, 1225, (1981).
- [29] SARPUDEENM, A., TAJUDDIN, I. and ANWARUDDING, Q., Eur.Polym.J., 20(10), 1019, (1984).
- [30] LENKA, S. and DHAL, A.K., J.Polym. Sci., 19, 2115, (1981).
- [31] BASHA, P.G., ARIFF, M., JAINUDDIN, M.D. and GOPALAN, V., J.Macromol. Sci.Chem. A23(4), 473, (1986).
- [32] PANTAR, A.V., ATREYI, M. and RAV, M.V.R., Die Ang. Macromol. Chem., 129, 163, (1963).
- [33] MISRA, G.S. and GUPTA, C.V., Macromol. Chem., 165, 205, (1978).
- [34] PATNAIK, S., ROY, A.K., BAROL, N. and NAYAK, P.L., J.Macromol. Sci. Chem., 13(6), 797, (1979).
- [35] HARINARAN, S.S. and MEENAKSHI, E., J.Polym.Sci.Polym.Lett., 15(1), (1977).
- [36] HARIHARAN, S.S. and MEENAKSHI, Macromol. Chem., 180(9), 2175, (1979).
- [37] HARIHARAN, S.S. and MEENAKSHI, Macromol. Chem., 180(10), 2513, (1979).
- [38] BAJPAI, U.D.N. and AHI, A., J.App.Polym.Sci., 40, 359, (1990).

- [39] GUPTA, K.C., VERMA, M. and BEHARI, K., *Macromol*, 19, 548, (1986).
- [40] CONNICK, R.E., *J.Chem.Soc. (Supp.2)*, 5235, (1949).
- [41] WIBERG, K.B., *Oxidation in Organic Chemistry, Part A*, Academic Press, New York, (1965).
- [42] SMITH, G.F., *Cerate Oxidimetry*, G.Frederic Smith, Chemical Co, Columbus, Ohio, (1942).
- [43] COLLINSON, E., DAINTON, I.S. and MONAUGHTOM, G.S., *Trans. Faraday Soc.*, 489, (1957).
- [44] HARDWICK, T.J., ROBERTSON, E., *Association of Ceric Ions with Sulfate (A Spectral Study)*, *Canadian Journal of Chemistry*.
- [45] SHERILL, M.S., KING, C.B. and SPOONER, R.C., *J.Am.Chem.Soc.*, 65, 170, (1943).
J.J.Mo and R.M.Noyes, *J.Am.Chem.Soc.*, 97, 5422, 1975.
A.Mc.Arley, *Coord.Chem.Rew.*, 5, 245, 1970.
H.O.T.L. *Synthesis* 347, (1973).
- [46] HARDWICK, T.C. and ROBERTSON, E., *Ionic Species in Ceric Perchlorate Solutions*, *Canadian, Journal of Chemistry*, 29, 818, (1951).
- [47] EVERETT, K.G., SKOOG, D.A., *Analytical Chemistry*, 43, 12, 1541, (1971).
- [48] NAGARI, R.R., MAHENDRA, M. and MEHROTIA, R.N., *Indian, J.Chem.*, 2898, 11, (1981).
- [49] SARIVASTAVA, V.K., SARIVASTAVA, K.K., SARIVASTAVA, M.M. and SAXENA, B.B.L., *Kinetics and Mecanics of Silver(I) Catalysed Cerium(IV) oxidation of Glycine in Nitrit Acid Medium*, *Indian J. of Chem.*, 19A, 1011, (1980).

- [50] BATYAEV, I.M., PALCEVSKY, V.V., ZAHAREVSKY, M.S., STRIJEV, E.F., Fiziko, Khimiceskie Svoystva Rastvorov, Leningrad Gas. Univ., 148, (1964).
- [51] SUBRAMANIAM, S.V. and SANTAPPA, M., Macromol. Chem., 112, 1, (1968).
- [52] SANTAPPA, M. and ANONTHANORAYANAN, V., Proc.Ind.Acad. Sci. Sect.A, 62(3), 150, (1965).
- [53] SUBRAMANIAM, S.V. and SANTAPPA, M., a) Curr.Sci(India) 35(17), 437, 1966; b) J.Polym.Sci. A-1, 6(3), 493, (1968).
- [54] WALLACE, R.A. and YOUNG, D.G., J.Polymer Sci., A-1, 4(5), 1179, (1966).
- [55] GUZMAN, G.M., Anales.Real.Soc.Espan Fiz. Quim (Madrid) Ser. B60(4), 307, 1964, 60(7-8), 523, (1964).
- [56] MINO, G., KAIZERMAN, S. and RASMUSSEN, E., J.Am.Chem.Soc., 81, 1494, (1959).
- [57] NARITA, H., OKAMOTA, S. and MACHIDA, S., a) Macromol. Chem., 125, 15, 1969; b) J.Polymer Sci. A-1, 8,2725, (1970).
- [58] NARITA, H., SAKATA, S., ODA, T. and MACHIDA, S., Angew. Macromol. Chem., 32(1), 91, (1973).
- [59] NARITA, H., OKIMOTO, T. and MACHIDA, S., Kyoto Kogei Sen'i Daigaku Sen'igakubu Gakujutsu Hokoku, 18(1), 63, (1976).
- [60] SAHA, S.K. and CHOUDHARY, A.K., a) J.Ind.Chem.Soc., 41(10), 735, 1965; b) J.Polymer Sci., A-1, 10(3), 797, (1972).
- [61] PRAMANICK, D., Colloid and Polymer Sci., 257(1), 41, (1979).

- [62] LALITHA, J. and SANTAPPA, M., Vijnana Parishad Anusaudhan Patrika, 4, 139, (1961).
- [63] KATAI, A.A., KULSHRESTHA, V.K. and MARCHESSANTT, R.H., J.Polym. Sci., C-1, 403, (1963).
- [64] KAESUYAMA, K., Bull.Chem.Soc. (Japan), 42(5), 1342, (1969).
- [65] ROUT, A., ROUT, S.P., SINGH, B.C. and SANTAPPA, M., Macromol. Chem., 178(3), 639, (1977).
- [66] MOHAVTY, N., PRADHAN, B. and MOHANTAY, M.C., Eur.Polymer J., 15(8), 743, (1979).
- [67] SAJJAD, K., ANWARRUDDIN, Q and NATRAJAN, L.V., Curr. Sci. (India), 48(4), 156, (1979).
- [68] RAO, K.N., SONDU, S., SETHURAN, B. and RAO, T.N., Polymer Bull. 2(1), 43, (1980).
- [69] ROUT, A., ROUT, S.P., SINGH, B.C. and SANTAPPA, M., Eur.Polym.J. 13(6), 497, (1977).
- [70] PRAMANICK, D., CHATTERJEE, A.K. and SARKAL, S.K., Macromol. Chem., 180(4), 1085, (1979).
- [71] PRAMANICK, D. and CHATTERJEE, A.K., J.Polym.Sci., A-1, 18, 311, (1980).
- [72] SWAYAN, A.R., ROUT, P., MULLICK, N. and SINGH, B.C., J.Polym.Sci., A-1, 16, 391, (1978).
- [73] MISRA, G.S. and DUBEY, G.P., Polymer Bull., 1(10), 671, (1979).

- [74] HUSSAIN, M.M. and GUPTA, A., J.Macromol. Sci.Chem., A-11(72), 2177, (1977).
- [75] ULBRITCH, J. and SEIDEL, Plaster Kantschuk, 20, 6, (1979).
- [76] AKAR, H., GALİOĞLU, O., GÖÇMEN, A., SARAÇ, A.S., J.Appl.Polym.Sci., 39, 1967, (1990).
- [77] GALİOĞLU, O., SOYDAN, A.B., AKAR, A., SARAÇ, A.S., Die.Ang.Macromol. Chem., 9, 24, (1994).
- [78] SAHA, S.K. and CHOUDHARY, A.K., J.Polymer Sci., A-1, 10(3), 797, (1972).
- [79] HINTZ, H.L., and JOHNSON, D.C., J.Org.Chem., 32, 556, (1967).
- [80] DUKE, F.R., J.Am.Chem.Soc., 69, 2885, (1947).
- [81] SARAÇ, A.S., BAŞAK, H., SOYDAN, A.B., AKAR, A., Die. Ang.Macromol. Chem., 198, 191, (1992).
- [82] ERBİL, C., USTAMEHMETOĞLU, B., UZELLİ, G. and SARAÇ, A.S., Eur.Polym.J., 30, 149, (1994).
- [83] SARAÇ, A.S., USTAMEHMETOĞLU, B., ERBİL, C., Polym. Bull., 32, 91, (1994).
- [84] BAYÜLKEN, S., "Oxidation of amino acids by Cerium(IV)", Ph.D. Thesis, İstanbul Technical University, (1994).
- [85] ERBİL, C., SOYDAN, A.B., AROĞUZ, A.Z. and SARAÇ, A.S., Die. Macromol. Chem., 23, 55, (1993).
- [86] SARAÇ, A.S., ERBİL, C., SOYDAN, A.B., Journal of Applied Polym. Sci., 44, 877, (1992).

- [87] HANNA, S.B., AL HASHIMI, S., WEBB, W.H. and CARROLL, W.R., Z. Anal.Chem., 246, 231-236, (1969).
- [88] HANNA, S.B., HESSLEY, R., WEBB, W.H. and CARROLL, W.R., Z.Anal.Chem., 255, 30, (1971).
- [89] HANNA, S.B., CARROLL, W.R., ATTIGA, S.A. and WEBB, W.H., Z. Naturforsch., 30b, (1975).
- [90] HANNA, S.B., NICHOLSON, L.M. and HESSLEY, R.K., Z.Anal.Chem., 258, 126, (1972).
- [91] HANNA, S.B., HESSLEY, R.K., Inorg.Nucl.Chem.Lett., 7, 83, (1971).
- [92] HSU, W.C., KUO, J.F. and CHEN, C.Y., Journal of Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., 30, 2459, (1992).
- [93] HSU, W.C., KUO, J.F. and CHEN, C.Y., Journal of Polym.Sci. Part A, Polym.Chem., 3, 267, (1993).
- [94] HSU, W.C., KUO, J.F. and CHEN, C.Y., Journal of Polym.Sci. Part A, Polym.Chem., 31, 3213, (1993).
- [95] ERBİL, C., CİN, C., SOYDAN, A.B., SARAÇ, A.S., Journal of Applied Polym.Sci., 47, 1643, (1993).
- [96] PALIT, S.R. and KONAR, R.S., J.Polym.Sci., 57, 609, (1962).
- [97] SARAÇ, A.S. and ERBİL, C., "End Group Analysis in Polymer Characterization", The Polymeric Materials, Encyclopedia, Synthesis Properties and Applications, CRC, Florida, (1995) (baskıda).
- [98] NARITA, H. and MACHIDA, S., Macromol. Chem., 97, 209, (1966).

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve ortaokul öğrenimini İstanbul'da bitirdikten sonra lise öğrenimini Pertevniyal Lisesi'nde tamamladı. 1988 yılında İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1993 Haziran döneminde mezun oldu. 1993-94 öğrenim yılında aynı bölümde Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.

1995 Nisan ayında GEMSAN A.Ş. Araştırma Geliştirme Bölümü'ne girdi. Halen aynı şirkette Metal ve Özel Kimyasallar Departmanı'nda çalışmaktadır.