

75200

**AKRİLONİTRİLİN POLİAKRİLİK ASİT VARLIĞINDA
KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE
YÜKSELTGEN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Hamit YILDIRIM

75200

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Subat 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Sezai SARAC

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK

Doç. Dr. Candan ERBİL

[Signatures]
20.03.1998

ENCERİME VE KAYIT İÇİN

ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Öncelikle çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteğinden dolayı hocam Prof.Dr A.Sezal SARAÇ'a,

Ayrıca tezime sağladıkları katkılardan dolayı Yrd.Doç.Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na, Dr. Esmâ SEZER, Dr.Orhan GÜNEY, Araş.Gör.Gürsel SÖNMEZ , Araş.Gör. Şerife ÖZKARA, Özlem YAVUZ'a ,

Polarize mikrokopta ölçüm yapmama olanak sağlayan Prof.Dr. Tülay TOLUN'a ve ölçümlerde bana yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Ahmet GÜLEÇ'e,

Tezimin yazılmasında bana yardımcı olan arkadaşlarım; Hüseyin YALÇINKAYA, Yalçın YILDIZ ve İbrahim KARATAŞ'a,

Tezimin hazırlanması aşamalarında yardımcı olan arkadaşlarım; Canan EKİNCİ, Fevzi Çakmak CEBECİ ve Erol GÜNERSEL'e,

Tezimin her aşamasında yapmış oldukları yardımlardan dolayı teşekkür ederim.

Son olarak bugüne kadar bana gösterdikleri her türlü özveriden ve bana vermiş oldukları maddi ve manevi desteklerinden dolayı ailemin her üyesine teşekkürü bir borç bilirim.

OCAK 1998

Hamit YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

	sayfa no
ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1 GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2 DISPERSİYON, EMÜLSİYON, SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1 DISPERSİYON POLİMERİZASYONU	3
2.1.1 Tarihsel Perspektif	4
2.1.2 Serbest Radikal Dispersiyon Polimerizasyonunun Mekanizması	5
2.1.3 Parçacık Çekirdekleşmesi	6
2.1.4 Öngörülen Mekanizmalar	7
2.2 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	8
2.2.1 Emülsiyon Sistemi	10
2.2.2 Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması	12
2.3 SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU	13
2.3.1 Süspansiyon Tanecik Büyüklüğü	14
2.3.2 Tıpkı Ticari Ürünler	16
2.3.3 Proses Tanımı ve Teorisi	16
2.3.4 Damla Oluşumu	18
2.3.5 Yüzey Aktif Maddeler	20
BÖLÜM 3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
3.1 Kullanılan Maddeler	22
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	22
3.2.1 Elektroliz Düzeneği	22
3.2.2 UV-Visible Spektrofotometresi	22
3.2.3 Infrared Spektrofotometresi	23
3.2.4 Döngülü Voltametri	23
3.2.5 Yüzey Analizi	23
	23

3.2.6 pH Metre	24
3.2.7 Tanecik Boyutu Ölçüm Cihazı	24
3.2.8 Deney Düzeneği	24
3.3 Akrilonitrilin Polimerizasyonu	25
3.3.1 Akrilonitrilin Kimyasal Polimerizasyonu	25
3.3.2 Akrilonitrilin Elektrokimyasal Polimerizasyonu	26
3.4. Akrilonitrilin Poliakrilik Asit Varlığında Çözelti Polimerizasyonu	26
3.4.1 Akrilonitrilin Poliakrilik Asit Varlığında Kimyasal ve Elektrokimyasal Çözelti Polimerizasyonu	26
BÖLÜM 4 DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI	28
4.1 Akrilonitrilin Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Polimerizasyonu	28
4.1.1 Polimerizasyona Monomer Konsantrasyonunun Etkisi	28
4.1.2 Polimerizasyona Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi	29
4.1.3 Polimerizasyona Asit Konsantrasyonunun Etkisi	29
4.1.4 Polimerizasyona Zamanın Etkisi	30
4.1.5 İnfrared Analizi	32
4.1.6 Döngülü Voltamogram	32
4.2 Çözelti Polimerizasyonu	40
4.2.1 Çözelti Polimerizasyonuna Başlatıcı Konsantrasyonun Etkisi	40
4.2.2 Çözelti Polimerizasyonuna Monomer Konsantrasyonun Etkisi	41
4.2.3 Çözelti Polimerizasyonuna Dispersant Konsantrasyonun Etkisi	41
4.2.4 Çözelti Polimerizasyonuna Sıcaklık Etkisi	42
4.2.5 Çözelti Polimerizasyonuna Asit Konsantrasyonun Etkisi	42
4.3 Polarize Mikroskopta Yapılan Ölçümler	51
4.4 pH Ölçümü	43
4.5 İletkenlik Ölçümü	43
4.6 İnfrared Analizi	61
4.7 UV-Visible Ölçümler ve Kinetik Bulgular	62
BÖLÜM 5 SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	75
KAYNAKLAR	78
EKLER	80
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan çift cidarlı hücre	24
Şekil 4.1 Akrilonitrilin Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime monomer konsantrasyonunun etkisi	36
Şekil 4.2 Akrilonitrilin Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime başlatıcı konsantrasyonunun etkisi	36
Şekil 4.3 Akrilonitrilin Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime asit konsantrasyonunun etkisi	37
Şekil 4.4 Akrilonitrilin Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime zamanının etkisi	37
Şekil 4.5 Poliakrilonitrilin FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.6 Voltamogram	39
Şekil 4.7 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kim. ve elekt.kim.çözelti polimerizasyonunda katı madde miktarına başlatıcı konsant. etkisi	45
Şekil 4.8 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kim. ve elekt.kim. çözelti polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne başlatıcı konsant.etkisi	45
Şekil 4.9 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kim. ve elekt.kim. çözelti polimerizasyonunda katı madde miktarına monomer konsant. etkisi	47
Şekil 4.10 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kim. çözelti polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne monomer konsant. etkisi	47
Şekil 4.11 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kim. ve elekt.kim. çözelti polimerizasyonunda katı madde miktarına surfaktant konsant.etkisi	48
Şekil 4.12 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal çözelti polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne surfaktant konsant. etkisi	48
Şekil 4.13 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kim. ve elekt.kim. çözelti polimerizasyonunda katı madde miktarına sıcaklığın etkisi	50
Şekil 4.14 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında Kimyasal çözelti polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne sıcaklığın etkisi	50

Şekil 4.15 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kim. ve elekt.kim. çözelti polimerizasyonunda katı madde miktarına asit konsant. etkisi	51
Şekil 4.16 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kim. çözelti polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne asit konsant. etkisi	51
Şekil 4.17 PAN'ın resmi x4 büyültme	52
Şekil 4.18 PAN'ın resmi x10 büyültme	52
Şekil 4.19 PAA'nın resmi x10 büyültme	53
Şekil 4.20 PAA'nın resmi x40 büyültme	53
Şekil 4.21 Numune 5x10 büyütme resmi	54
Şekil 4.22 Numune 12x10 büyütme resmi	54
Şekil 4.23 Numune 36x10 büyültme resmi	55
Şekil 4.24 Numune 24x10 büyültme resmi	55
Şekil 4.25 Numune 36x40 büyütme resmi	56
Şekil 4.26 Numune 24x40 büyütme resmi	56
Şekil 4.27 AN'nin PAA varlığında çözelti pol. PH'nin değişimine (AN) etkisi	57
Şekil 4.31 AN'nin PAA varlığında çözelti pol. iletkenlik değişimine (asit) etkisi	57
Şekil 4.28 AN'nin PAA varlığında çözelti pol. PH'nin değişimine (AN) etkisi	58
Şekil 4.32 AN'nin PAA varlığında çözelti pol. iletkenlik değişimine (AN) etkisi	58
Şekil 4.29 AN'nin PAA varlığında çözelti pol. PH'nin değişimine (PAAN) etkisi	59
Şekil 4.33 AN'nin PAA varlığında çözelti pol. ilet. değişimine (PAA) etkisi	59
Şekil 4.30 AN'nin PAA varlığında çözelti pol. PH'nin değişimine (Ce(IV)) etkisi	60
Şekil 4.34 AN'nin PAA varlığında çözelti pol. ilet. değişimine (Ce(IV)) etkisi	60
Şekil 4.35 PAA-PAN fiziksel karışımının FT-IR spektrumu	63
Şekil 4.36 Numune 1'in FT-IR spektrumu	64
Şekil 4.37 Numune 2'nin FT-IR spektrumu	65

Şekil 4.38 Numune 3'ün FT-IR spektrumu	66
Şekil 4.39 Numune 4'ün FT-IR spektrumu	67
Şekil 4.40 Numune 5'in FT-IR spektrumu	68
Şekil 4.41 Numune 6'nın FT-IR spektrumu	69
Şekil 4.42 başlatıcı konsantrasyonunun değişiminin UV'si	70
Şekil 4.43 monomer konsantrasyonunun değişimini gösteren UV	70



TABLO LİSTESİ	Sayfa No.
Tablo 4.1 Akrilonitrilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime monomer konsantrasyonunun etkisi	31
Tablo 4.2 Akrilonitrilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime başlatıcı konsantrasyonunun etkisi	33
Tablo 4.3 Akrilonitrilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime asit konsantrasyonunun etkisi	34
Tablo 4.4 Akrilonitrilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime zamanın etkisi	35
Tablo 4.5 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elekt.kim. polimerizasyonuna başlatıcı konsantrasyonunun etkisi	44
Tablo 4.6 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elekt.kim. polimerizasyonuna monomer konsantrasyonunun etkisi	46
Tablo 4.7 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elekt.kim. polimerizasyonuna surfaktant konsantrasyonunun etkisi	46
Tablo 4.8 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elekt.kim. polimerizasyonuna sıcaklığın etkisi	49
Tablo 4.9 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elekt.kim. polimerizasyonuna asit konsantrasyonunun etkisi	49
Tablo 10 Çeşitli Konsantrasyonlarda reaksiyonların k değerleri	71
Tablo 11 Rayleigh eşitliği ile bulunan eğimler	72

ÖZET

Bu çalışmada, boya ve ilaç sanayinde çokça kullanılan dispersiyon polimerleri elde edilmeye çalışıldı.

Bu amaçla, monomeri suda az miktarda çözünen, polimeri ise çözünmeyen Akrilonitrilin (AN), çalışmanın ilk kısmında Ce(IV) varlığında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle polimerizasyonu gerçekleştirilerek. Bu yöntemler üzerine polimerizasyonda kullanılan değişkenlerin etkisi incelendi (monomer, başlatıcı, asit, konsantrasyonları ve zamanın etkisi).

Çalışmanın ikinci kısmında dispersiyon polimerizasyonu gerçekleştirmek üzere, akrilonitrilin polimerizasyonu sırasında yapılan denemeler, dispersant olarak poliakrilik asit kullanılarak ile tekrar edildi ve değişik koşullar ve parametreler kullanılarak optimum dispersiyon koşulları elde edilmeye çalışıldı. Bu yöntemle çökme polimerizasyonu ile polimerleşen akrilonitril poliakrilik asit varlığında ince tanecik boyutunda ve dispers halde elde edilmiş oldu.

Elde edilen numunelerin tanecik büyüklüğü tane boyut ölçüm cihazında (Multi Sizer) alınan değerlerin, diğer deney koşulları ile olan ilişkisi incelendi. Polarize mikroskop kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerle tane boyut değerleri karşılaştırıldı.

UV-visible Spektrofotometre ile yapılan ölçümler sonucu elde edilen absorbans değerlerinden, reaksiyon kinetiği ile ilgili bilgiler elde edilere, bu sistemin Rayleigh eşitliğine uyup uymadığı kontrol edildi.

Ayrıca bu çalışmada elde edilen tanecik boyutları denel koşullara bağlı olarak dar tanecik boyut dağılımı göstermektedir ve bunların denel koşullara bağlı olmak üzere 1-5 μm arasında oldukları gözlenmiştir.

SUMMARY

Electroinduced Graft Copolymerization of Acrylonitrile with Polyacrylic Acid, Resulting Monodispers PAA-g-PAN Particles.

Micron size monodisperse polymer particles are used in a wide variety of applications such as tuners, instrument calibration standards, column packing materials for chromatography, model systems, and biomedical and biochemical analysis. Because of the commercial and scientific interest in these particles, preparation of these microspheres has been an active research field in recent years. Monodispers particles in the micron-size range are difficult to obtain because this size is just between the diameter range of particles produced by conventional emulsion polymerization (0.1-0.7 μm) and suspension polymerization (50-100 μm).

Dispersion polymerizations have received much attention as a simple and convenient method to prepare monodispers polymer particles in the micron size range.

Dispersion polymerization is commonly used as a unique method forming particles in a single step with sizes ranging from ca. 0.1 μm up to ca. 15 μm . Under appropriate conditions these particles may be formed with a very narrow size distribution. Such particles, prepared from a variety of monomers i.e., styrene, chloromethylestyrene,....

The mechanism of dispersion polymerization is complex and poorly understood. Dispersion polymerization processes are composed of two major stages: (a) nuclei formation and then (b) nuclei growth. At the start of the process, the monomer, stabilizer (surfactant), and initiator are dissolved and form a homogeneous solution in the continuous phase. Upon polymerization, the initiator radicals react with solute monomer molecules to form oligomeric radicals which at a critical chain length precipitate as small nuclei. These nuclei may then grow to the final size by a variety of mechanisms, i.e., agglomeration of small nuclei, polymerization of the monomer in the swelled nuclei, and seeded polymerization of the monomer on the nuclei surfaces. The stabilizer in the dispersion polymerization is adsorbed on the particle surfaces and thereby stabilizes the particles by a process which is only qualitatively understood. The particles stop growing when all of the monomer consumed and/or when the stabilizer is adsorbed and forms a relatively packed coating on the particle surfaces. The stabilizer adsorption on the particles surfaces depending on its packing, may prevent, or significantly decrease, some or all, of the processes previously described through which the nuclei grow to their final size.

Dispersion polymerization processes were previously investigated in two main continuous phase classes: hydrocarbons and polar solvents, such as alcohols. It was clearly demonstrated that various conditions, such as the nature of the stabilizer, stabilizer concentration, initiator concentration, etc. play an important role in determining size, size distribution, and molecular weight of the formed particles. However, there is still a lack of basic understanding of the reason for these changes and also inconsistency in the reports on the effect of a few of these changes, i.e., a few reports claim that increasing the stabilizer or initiator concentration causes a decrease in the particle size while others claim no significant change.

Barett has prepared polymethyl methacrylate monosize microbeads in hydrocarbon media. Almog et al. have reported the preparation of monosize polystyrene and polymethyl methacrylate microbeads up to 5 μm . Corner has described polystyrene microbeads produced in aqueous ethanol media using polyacrylic acid as the steric stabilizer. Ober and his coworkers have produced monosize polystyrene microbeads up to 9 μm by polymerization of styrene in a variety of solvent systems (e.g., 2-methoxyethanol/ethanol) by using different nonionic cellulosic polymers as steric stabilizers (e.g., hydroxypropylcellulose) with no charged cosurfactants. They were also successful in forming large monosize copolymer microbeads by dispersion polymerization in the presence of polyacrylic acid as a steric stabilizer. Paine et al. studied dispersion polymerization of styrene in alcoholic media in the presence of poly(N-vinyl pyrrolidone) as a steric stabilizer. They have reported the production of monosize polymer microbeads up to 18 μm in size. Paine has also proposed a simple mathematical model to predict the particle size in dispersion polymerization of styrene in polar solvents. Okubo et al. have reported preparation of monosize polymer microbeads having chloromethyl groups by following two-step polymerization in a dispersion medium consisting of water/ethanol mixtures.

In this study chemical and electrochemical dispersion polymerization of acrylonitrile was carried out in the presence of polyacrylic acid, cerium(IV), sulfuric acid, under various experimental conditions. By the electrochemical method anode and cathode separated from each other by a frit. The effects of polyacrylic acid, acrylonitrile, cerium(IV), and sulfuric acid concentration on the polymerization and size of the dispersant was studied in detail.

For comparison purposes electrochemical and chemical polymerization of acrylonitrile was carried out under different experimental conditions. The results were given in Table (1). From the Table (1), it can be seen that increase in the monomer concentration and then it reaches a constant value.

Table 1 Effect of monomer concentration on the chemical and electrochemical polymerization of acrylonitrile on the reaction yield.

"(Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, (H₂SO₄)=0.13 M, T=50°C, t =90 minute"

(AN), M	Chemical Yield, %	Electrch. Yield, %
0.10	-	
0.30	1.00	4.51
0.40	3.51	19.80
0.60	11.18	32.40
0.80	17.90	55.74
1.00	17.40	53.75
1.10	16.95	51.40

Chemical and electrochemical polymerization of acrylonitrile in the presence of polyacrylic acid as a dispersant was also studied under different experimental conditions. Changes in the monomer concentrations does not effect the size of the particles which is between 1.18-1.20 μ m (Table2) . Solids content of the solution of the polymer does not also show increase due to precence of pollacrylic acid both in the beginning and end of the reaction (Table2).

Table 2 Effect of the monomer concentration on the chemical and electrochemical solution polymerization of acrylonitrile in the presence of polyacrylic acid on particle mean diameter and solid content .

"(Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, (H₂SO₄)=0.13 M, (PAA)= 0.12M, T=50°C, t =180 minute *MD=Mean Diameter, SC=Solid Content

(AN),M	Chemical		Electrochemical	
	MD, μ m	SC, %	MD, μ m	SC, %
0.10	1.120	2.32	-	2.14
0.20	1.365	3.82	-	2.58
0.30	1.410	3.44	-	2.97
0.40	1.395	2.82	-	4.40

Effect of the initiator on the chemical and electrochemical dispersion polymerization of acrylonitrile by cerium (IV) shows an increase in the solids content of polymerization reaction by increasing cerium(IV) concentration up to about $1.65 \cdot 10^{-3}$ M for chemical polymerization (Table 3). But on the other hand electrochemical polymerization of acrylonitrile in the presence of poliacrylonitrile exhibits an increase in the mean particle diameter from about 1.0-2.0 μ m to 8.0-9.0 μ m by increase in cerium(IV) concentration . This might be due to the presence of more micelles which is formed by coagulation of acrylonitrile particles with poliacrylic acid, the production of more micelles of high concentration of cerium (IV) is due to regeneration of cerium (III), on the cerium (IV) electrode surface which causes more electron transfer from cathode results radical anions.

Table 3 Effect of the initiator concentration on the chemical and electrochemical solution polymerization of acrylonitrile in the presence of polyacrylic acid on particle mean diameter and solid content .

$^{\circ}(\text{AN})=0.40 \text{ M}$, $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13 \text{ M}$, $(\text{PAA})= 0.12\text{M}$, $\text{T}=50^{\circ}\text{C}$, $\text{t} =180 \text{ minute}$ MD=mean Diameter, SC=Solid Content

(Ce(IV)), M	Chemical		Electrochemical	
	MD, μm	SC, %	MD, μm	SC, %
$4.12.10^{-4} \text{ M}$	-	-	1.707	2.35
$8.25.10^{-4} \text{ M}$	1.139	1.00	1.359	2.91
$1.65.10^{-3} \text{ M}$	1.207	4.62	8.746	2.81
$2.50.10^{-3} \text{ M}$	1.030	3.28	8.989	2.88
$3.30.10^{-3} \text{ M}$	1.395	2.82	8.850	2.97

The effect of surfactant (polyacrylic acid) and acid concentration on the chemical and electrochemical dispersion polymerization of acrylonitrile also causes a slight increase in the solid content of reaction solution (Table 4.5).

Table 4 Effect of the surfactant concentration on the chemical and electrochemical solution polymerization of acrylonitrile in the presence of polyacrylic acid on particle mean diameter and solid content .

$^{\circ}(\text{AN})=0.40 \text{ M}$, $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13 \text{ M}$, $(\text{Ce(IV)})= 3.3.10^{-3} \text{ M}$, $\text{T}=50^{\circ}\text{C}$, $\text{t} =180 \text{ minute}$ MD=Mean Diameter, SC=Solid Content

(PAA).M	Chemical		Electrochemical	
	MD, μm	SC, %	MD, μm	SC, %
0.06	3.196	4.11	-	2.59
0.12	1.395	2.82	-	2.97
0.24	8.894	6.04	-	4.60
0.40	2.364	5.01	-	5.98

Table 5 Effect of the acid concentration on the chemical and electrochemical solution polymerization of acrylonitrile in the presence of polyacrylic acid on particle mean diameter and solid content .

$^{\circ}(\text{AN})=0.40 \text{ M}$, $(\text{Ce(IV)})=3.3.10^{-3} \text{ M}$, $(\text{PAA})= 0.12\text{M}$, $\text{T}=50^{\circ}\text{C}$, $\text{t} =180 \text{ minute}$ MD=Mean Diameter, SC=Solid Content

(H_2SO_4)	Chemical		Electrochemical	
	MD, μm	SC, %	MD, μm	SC, %
0.13	1.395	2.82	-	2.97
0.26	1.997	4.58	-	3.98
0.39	1.608	10.02	-	4.97

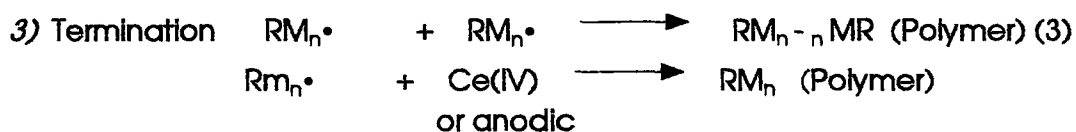
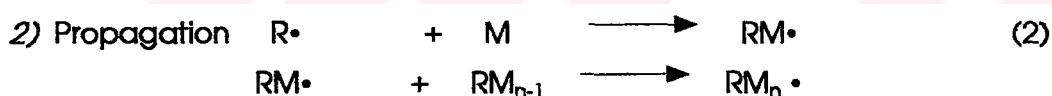
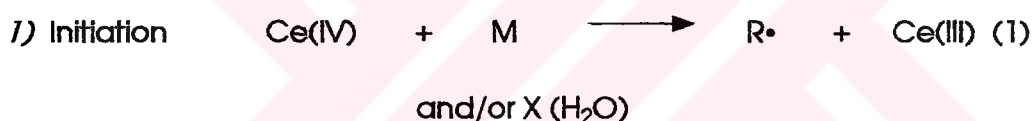
For the effect of the temperature on the chemical and electrochemical dispersion polymerization of AN, temperature was increased it was found the temperature causes a slightly decrease in the solid content of the reaction solution. For chemical dispersion polymerization causes a gradual decrease in the particle size diameter (Table, 6), by decrease in temperature, this might be due to the homopolymer of AN.

Table 6 Effect of the temperature on the chemical and electrochemical solution polymerization of acrylonitrile in the presence of polyacrylic acid on particle mean diameter and solid content .

"(AN)=0.40 M, (Ce(IV))=3.3.10⁻³M , (PAA)= 0.12M, T=50°C, t =180 minute"MD=Mean Diameter, SC=Solid Content

T,°C	Chemical		Electrochemical	
	MD, μm	SC, %	MD, μm	SC, %
30	2.103	3.85	-	4.11
50	1.395	2.82	-	2.97
70	1.117	3.31	-	3.33

Reaction mechanism which was proposed for the AN polymerization in PAA dispersion medium is following:



For this study following conclusions can be drawn:

Yield of homopolymerization of acrylonitrile in electrochemically induced polymerization about 3 times higher than chemical polymerization .

By chemical and electrochemically in polyacrylic acid stabilizer, acrylonitrile polymerization (using cerium(IV)) give homogenous dispersion polymerization

In electrochemically induced polymerization of acrylonitrile in polyacrylic acid stabilizer in the presence of cerium(IV) gives micron size particul containing dispersions, with a narrow size distribution.

BÖLÜM 1

GİRİŞ ve AMAÇ

Dispersiyon polimerizasyonu, mikron büyüklükteki monodispers polimer taneciklerinin hazırlanmasında kullanılabilecek en kolay ve en pratik yöntemdir [1]. Dispersiyon polimerizasyonunun mekanizması çok kompleks ve anlaşılmazdır. Çekirdeğin oluşumu ve büyümesi olmak üzere iki aşamadan oluşur [2] . Dispersiyon polimerizasyonu ile tek basamakta 0.10 μm 'den 15 μm 'ye kadar çeşitli büyüklükte tanecikler elde edilebilir [3] .

Mikron büyüklükteki mono dispers polimer taneciklerinin; kalibrasyon aletlerinin standardizasyonu, kromatografik kolonların kaplanması, biyomedikal ve biyokimyasal analizler ... gibi birçok kullanım alanı vardır [4] . Ticari ve bilimsel açıdan, bu tür taneciklere duyulan ihtiyaçtan dolayı son yıllarda bu alandaki çalışmaların sayısı çok artmıştır.

Ce(IV) tuzlarının sulu asidik çözeltilerinin vinil monomerlerini polimerleştirebildikleri bilinmektedir [6] . Ce(IV) ve indirgeyici bir madde örneğin alkol [7.8] , keton [9] , glisikol, aldehit, karboksilli asit [10] arasındaki redoks reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar sonucu Ce(IV) vinil monomerlerini polimerleştirebilecek şekilde radikaller oluşturur. Bu çalışmanın ilk kısmında da, grubumuzda daha önce yapılmış çalışmalar gözönüne alınarak [5] . Akrilonitril (AN), seryum (IV) sülfat (Ce(IV)) tuzuyla kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle polimerize edilmesi amaçlanmıştır. Polimerizasyon yöntemleri üzerine, polimerizasyondaki değişkenlerin (monomer, asit, başlatıcı konsantrasyonları ile zamanın) etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, birinci kısımdan elde edilecek sonuçların ışığında, akrilonitril monomerinin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve

elektrokimyasal yöntemlerle dispers edilmesi, ilk kısımda olduğu gibi bu yöntemlere reaksiyon ortamındaki değişkenlerin etkisinin incelenmesi ile optimum dispersiyon polimerizasyonu koşullarının elde edilmesi amaçlanmıştır.



BÖLÜM 2

DİSPERSİYON, EMÜLSİYON, SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONLARI HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 DİSPERSİYON POLİMERİZASYONU

Dispersiyon polimerizasyonu terimi bir mismonomer olarak düşünülebilir. Bulk, solusyon, süspansiyon, emülsiyon, mikro emülsiyon ve makro emülsiyon terimlerinin hepsi, polimerizasyonların nasıl gerçekleştiğini belirtir. Bu durum, genellikle polimerizasyon sisteminin başlangıç evresini işaret etsede bazen de monomerlerin polimerlere dönüşmüş olduğu son etabı gösterir (örneğin; bulk, solusyon, süspansiyon). Öte yandan, bu üç emülsiyon türü, polimer kolloidleri veya lateksleri şeklinde son bulur (hernekadar bazen "emülsiyon polimeri" şeklinde işaret etsede). Dispersiyon polimerizasyonu, burada tanımlandığı gibi, monomerin bir başka sıvı fazdaki dispersiyonu değil de, çözelti polimerizasyonundaki gibi oldukça homojen bir çözeltide başlar. Yinede ürün dispersiyon olarakta anılabilir, çünkü kararlı polimer parçaları, sürekli sıvı fazda dispers bir halde bulunurlar. Bu durumdan dolayı bazıları bunun, benzer bir başlangıç evresine sahip (örneğin homojen), ancak bulk polimer olarak polimerizasyon sonuçlanmış ve inert sıvı fazından ayrılmış olan çöktürme polimerizasyonuna daha fazla benzediğini söylerken, bazılarında bunun daha çok başlangıç emülsiyonunun yokluğu halindeki bir emülsiyon polimerizasyonuna benzediğini söyler. Bu kulağa hoş gelmese de, polimerizasyondaki bu mekanizmalar birbirine benzerlik gösterirler. Dispersiyon polimerizasyonunun emülsiyon polimerizasyonundan türemiş olduğu unutulmamalıdır. Bu iki polimerizasyon türünün nasıl bir araya geldiği ise aşağıda tanımlanmıştır.

2.1.1 Tarihsel Perspektif

Dispersiyon polimerizasyonunun kökeni 1950'lerdeki iki gelişmeye dayanır. Bu gelişmeler: i) Monodispers lateksin emülsiyon ile sulu sistemde çekirdeklenmiş emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanması ve ii) Organik ortamda dispersiyon polimerizasyonu üzerinden lateksin hazırlanmasıdır. Herikisi de, başka mikrondan küçük taneciklerinin hazırlanmasını ve büyümesini kapsar.

Monodispers polistiren (PS) lateksleri, bundan 40 yıl önce, 0.1 μm den küçük ve 1.0 μm 'nin üzerindeki boyutları elde edilmiştir. Bunlar, kısa sürede küçük bir sektör haline geldi. Özellikle biyomedikal alanında kalibrasyon standartları şeklinde geniş bir uygulama alanını kapsadı. Monodispers lateksler, çekirdek parçacıkları halinde emülsiyon polimerizasyonunun temel kinetik mekanizmalarının incelenmesinde geniş bir yer kapsamıştır.

Mikron büyüklük aralığında (1-100 μm) yeralan büyüklükteki parçacıklara duyulan ihtiyaç daha öncelere dayansa da, ancak 25 yıl öncesine kadar küçük bir dağılım halinde eldesi mümkün olmadı. 1980'lerin başında, çekirdek polimerizasyon teknikleriyle, monodispers polistiren (PS) lateksi bu büyüklük aralığında sentezlenmiştir. Ancak yine de bu polimerizasyon metodları çoğu kez yeniden elde edilmesi zor veya usandırıcı olarak yorumlanmıştır.

Aynı zamanda dispersiyon polimerizasyonu, endüstriyel ihtiyaç nedeniyle hızla gelişmiştir. 1950'lerde kaplama uygulamaları için genellikle ya organik çözücülerde olabildiğince hafif malzemelerle ya da suda dispers haldeki olabildiğince yüksek molekül ağırlıklı lateks halindeki polimerlere ihtiyaç duyulmuştur. Her iki sistemdeki dezavantajlar nedeniyle iki sistemi kombine edecek alternatif bir model aranmıştır. Bu modelde organik ortamda dispers olabilen yüksek molekül ağırlıklı polimerleri içermiştir.

1950 sonlarından 1970'lerin başlangıcına kadar dispersiyon polimerizasyonu hakkındaki literatürlerin fazlalığı, şirketlerin yüksek hacimdeki kaplama işlemleri için polimerlere ne kadar ihtiyaç duyduklarının kanıtıdır.

Bunun yanısıra mikron boyuttaki, dar dağılım gösteren poli(metil metakrilat) (PMMA) parçalarının nasıl üretilbileceği ile sonuçları açıklanmıştır.

Daha sonra dispersiyon polimerizasyonu, mono dispers polistiren (PS) ve PMMA latekslerin tek basamakta 1-10 μm ebatında hazırlanılması için alternatif metod olarak incelenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda PMMA parçacıklarının petrol distilatıta dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilebildiği görülmüştür. Yinede bu parçacıkların boyutları çok az kontrollü olabilmektedir. Bu nedenle bu kontrol birçok araştırmalara sebep olmuştur. Bu araştırmaların birçoğu kinetik veri ve de polimerizasyon mekanizmasının anlaşılmasıyla ilgiliydi. Emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi, reaksiyonun heterojen olması, karışıklık seviyesinin çok fazla artmasına neden olmuştur.

2.1.2 Serbest Radikal Dispersiyon Polimerizasyon Mekanizması

Dispersiyon polimerizasyonu, kararlı kolloid polimer parçacıklarının sürekli sıvı ortamdaki monomer (veya monomerlerin) polimerizasyona uğradıkları prosestir. Buradaki monomer tamamen çözücü ile karışabilir haldedir ve ortamda daha önce çözünmüş stabilizerler vardır. Emülsiyon polimerizasyonu ise, kararlı kolloid polimer parçacıklarının sürekli sıvı ortamdaki dispers haldeki monomer (veya monomerlerin) polimerizasyona uğradıkları prosestir. Bu tanımlamanın altında yatan karışıklık, bütün prosesin kontrolü için hem fiziksel hemde kimyasal uygulamalarının biliniyor olması gerektiğidir. Çok daha fazla yanlış anlaşılan ve şu anda dispersiyon polimerizasyonundaki en önemli proses olan çekirdekleşmedir.

Çoğu serbest radikal polimerizasyonlarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar, başlatıcı türlerinin dekompozisyonunu, başlama, ilerleme ve sonlanmayı içerir. Başta bütün bunlar, çözelti polimerizasyonunda olduğu gibi ortamda gerçekleşir, ancak polimer parçacıkları farklı uzunluklarda (parçalanma nedeniyle) her iki fazda da bulunur. Bu parçalanma ortamın doğası tarafından kontrol edilir. Ortamın doğası bundan başka dispersiyon polimerizasyonunda gerçekleşen fiziksel prosesleri de kontrol eder. Bu,

çekirdekleşme ve de polimer parçacıklarının büyümesini etkileyen şu olayı içerir: i) Çekirdeğin oluşumu ii) stabilizörün adsorpsiyon/desorpsiyon'u iii) çekirdeğin yüzdürülmesi iv) oligomerin (ölü yada serbest radikal) adsorpsiyon/desorpsiyonu v) polimer parçacıklarının diffüzyon sınırlı sonlanması ve ilerlemesidir.

Bundan sonraki bölümler, dispersiyon polimerizasyonundaki parçacıkların oluşumunu etkileyen çeşitli deneysel etkenlerin nasıl seçildiği ile ilgilidir.

2.1.3 Parçacık Çekirdekleşmesi

Dispersiyon polimerizasyonundaki parçacık oluşumu mekanizması biraz güvensizdir. Çünkü, emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi, deneysel verilerden çıkarılması gerekmektedir. Ancak bu veriler çekirdekleşme prosesini moleküler seviyedeyken doğrudan görüntülenemezler. Çekirdekleşme ile ilgili teoriler, ağırlıkça polimerizasyon kinetiği, parçacık büyüklüğü ile moleküler ağırlığı üzerine kurulmuştur. Buna ek olarak mekanizması kendisine çok benzeyen çöktürme ile emülsiyon polimerizasyonlarının ekstrapolasyonu sonucunda anlaşılabilmiştir.

Daha ziyade nasıl özgün boyutta spesifik polimerlerin bazı çalışma koşulları altında oluşup oluşmadığı ve nedenleri hakkında bilgi mevcutsa mikron büyüklük aralığında geniş çeşide sahip monodispers polimer parçacıklarının hazırlanması için birçok reçete literatürde bulunmaktadır. Bu reçeteler sadece ürün tarafından duyulan ihtiyacı değil, aynı zamanda proseslerin sınırlanması ve onların kontrolünede ışık tutacak şekilde ampirik olarak geliştirilmiştir. Parçacık boyutu ve dağılımını etkileyen faktörler: 1) Monomer ve derişimi 2) Stabilizatörün cinsi ve miktarı 3) Ortam 4) Başlatıcı ve onun derişimi 5) Reaksiyon sıcaklığıdır. Bu prosesin sınırlamaları : 1) Monomer ortamda öylesine çözünmeliki, çözeltinin üzerinde ayrı bir monomer fazı olmamalıdır 2) Oluşturulan polimer ortamda tamamen çözünmeden kalmalı, öyleki polimer sadece parçacık fazında oluşabilsin 3) Stabilizatör ortamda

çözünür olmalı ve parçacıkların yüzeyine ulaşip onları stabilize edebilmeli ve 4) başlatıcı ortamda kullanıldığından daha fazlasını çözebilmelidir. Bütün bunlar ortama bağlıdır . Bu ise çözünürlük ile ifade edilir ve çekirdekleşme mekanizmasının dispersiyon polimerizasyonunda anlaşılmasını sağlar.

2.1.4 Öngörülen Mekanizmalar

Dispersiyon polimerizasyonundaki parçacıkların oluşumu için, çok sayıda çekirdekleşme mekanizması öngörülmüştür. Monodispers parçacıkların tamamen çekirdekleşmesi (yani yeni ve kararlı parçacıkların oluşumu) düşük dönüşümlü olarak gerçekleşir (Monodispersite sadece çekirdekleşme basamağına göre uzun bir büyüme basamağına sahipse elde edilebilir). %1'lik dönüşümünde, 1µm'lik son boyuta ulaşılabilmesi için parçacıkların çapının 200 nm'nin üzerinde olmalıdır. Daha düşük limit burada göz önünde bulundurulmuştur. Bu boyut emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış lateks parçacıklarınınkinden daha büyüktür.

Herhangi bir serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi burada da gerçekleşen ilk olay başlatıcı taneciklerinin , monomer üniteleri ile ilerleme reaksiyonu ile kopabilen serbest radikallerin oluşumudur. Adsorpsiyon (veya adsorpsiyon) yokluğunda bu radikaller (R.) monomer ile ilerleme reaksiyonu verebilirler, başka radikallerle sonlanma olabilirler veya stabilizörleri içeren taneciklere transfer olabilirler. Daha sonra graft halindeki stabilizatör oluşabilir.

Parçacık çekirdeğini i) Kendiliğinden çekirdekleşme ii) Topaklanma ile çekirdekleşme iii) Misel-çekirdekleşme veya iv) Koagulative-çekirdekleşme ile oluşabilir.

i) Kendiliğinden çekirdekleşme oligomerik zincir, kritik bir zincir uzunluğuna (KKU) a ilerleme yada sonlanma (birleşme ile) ile ulaşip ortamda çözünmez hale gelir ve adsorbe olmuş stabilizörlerle katlayıp çekirdek oluşur .

ii) Topaklanma ile çekirdekleşmede oligomerik zincirler büyüdüklerinde ve sayıları arttıkça birbirleriyle birleşerek çözünmeyen bir agregat veya

çekirdeği oluşturlar. Bu agregat veya çekirdek stabilizörlerin adsorbansı ile kararlı hale getirilebilir.

iii) Misel-çekirdekleşme sadece stabizarün ortamda bir tür misel veya prudo-micel oluşturulursa görülür. Bu mekanizma, dispersiyon polimerizasyonunda monomerin yüksek derişiminde ortamda bulundurulabildiğinden oldukça azalmış elde edilmiştir.

iv) Koagulative-çekirdekleşme de çekirdekler birbiriyle koagüle olurlar. Çekirdekleşme sona erince kalan parçacıklarla yüzdürmeye devam edebilir. Bu mekanizma Homojen/koagülatif çekirdekleşmeye benzer.

Çekirdek oluşumu, bütün polimerizasyon parametrelerini içeren bir fonksiyondur. Çöktürme ve topaklanmanın K_{KU}'ları, ortamın çözünürlük gücüne (monomer ile solvent) ve polimerin doğasına bağlıdır. Çekirdek oluşum oranı, oligomerik zincirlerin sayısı (derişim) ve büyüme oranı ile kontrol edilir (Bu oligomerleri adsorbe edebilen parçacıklar bu ortamda bulunmadığı takdirde). Parçacıkların stabilizasyonu ise ortamın çözünürlüğünün bir fonksiyonu olan stabilizörün adsorbasyon oranı (ve stabilizasyondaki etkisi) ve üzerine adsorbe polimerin doğası ile tayin edilir. Parçacık çekirdekleşmesi, herhangi bir radikalın kararlı parçacıkları oluşturacak yerde ya var olan büyüyen oligomer şeklindeki parçacıkları tarafından adsorbe olur ölü (ortamda çözünen ve adsorbe olan) polimer oluşturur yada parçacıklarının üzerine karasız çekirdek olarak çökerlerse sona erir.

2.2 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Emülsiyon polimerizasyonu radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir yöntemdir. Bunun için, suda çözünmeyen bir monomerin suda dağıtılması gerekir. Bu tür polimerizasyonlar Süspansiyon polimerizasyonundan farklıdır. Dağılan monomer tanecikleri daha küçük olduğu gibi, polimerizasyon mekanizmasında tamamen değişiktir.

Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin özsu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemi örneğidir. Kauçuk özsu (lateks) su içinde

süt gibi kolloidal dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon yapıcıdoğal proteinlerle örtülmüş olan taneciklerin dolgunlaşmasını (pıhtılaşması) önlenmiştir.

Sentetik emülsiyon polimerizasyonunun temel öğeleri 1910'dan beri bilinmekte ise de, endüstriyel ölçülerde kullanılması, 1940 yıllarında stiren butadien kauçuğunun üretilmesiyle başlar. Bu yöntemle, butadien ve izopren gibi konjuge dienlerin polimerizasyonu ve kopolimerizasyonu yapılmaktadır. Bundan başka, vinil asetat, vinil klorür, akrilatlar, metakrilatlar ve bu monomerlerin çeşitli kopolimerleri emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilir.

Emülsiyon yapıcı olarak ortama katılan madden gelen sakınca dışında, emülsiyon prosesinin diğer yöntemlerden üstünlükleri vardır. Her şeyden önce emülsiyon sistemi kolayca denetlenebilir. Polimerizasyon ısısı kolayca alınabilir. Ortamın viskozitesi blok ve çözelti polimerizasyonlarına göre düşüktür. Emülsiyon polimerizasyonu ürünleri, başka bir ayırma işlemine uğratılmadan doğrudan doğruya, ya da gerekli bir karıştırma (blending) işlemi sonunda kullanılabilir. Örneğin, kaplama, cila, boya için elde edilen polimer dispersiyonları, poli(vinil asetat), poli(vinil propionat), poli(akrilik esterler), dolgu işlemine gerek kalmadan kullanılabilir.

Emülsiyon polimerizasyonunu sistemi ile diğer polimerizasyon sistemlerinden fiziksel açıdan farklı olduğunu gibi reaksiyon kinetiği açısından da çok büyük farklılıklar vardır. Bütün diğer polimerizasyon yöntemlerinde polimerizasyon hızının büyümesi ile elde edilen polimerin molekül ağırlığının küçüldüğü bilinir. Emülsiyon polimerizasyonu sisteminde ise, polimerizasyon hızını azaltmadan, elde edilen polimerin molekül ağırlığı büyütülebilir. Bir başka deyişle, reaksiyon mekanizmasını farklı olduğu için, reaksiyon hızlı tutularak yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilir.

2.2.1 Emülsiyon Sistemi

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi, polimer yıllardan beri kullanılmakta ise de reaksiyon mekanizmasının bütün ayrıntıları tam olarak bilinmemektedir.

Bunun nedeni, sisteme katılan maddelerin çokluğuna, değişik fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde yer almasına bağlanabilir.

Emülsiyon sistemlerinin nitel olarak açıklamasını Harkins yapmıştır. Ancak, aynı görüşler Alman ve Rus bilim adamları tarafından da geliştirilmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak genellikle su kullanılır. Monomer (ya da monomerler), emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla bu ortamda dağıtılmıştır. polimerizasyon başlatıcısı suda çözünebilen bir maddedir. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Emülsiyon sisteminde bu temel bileşenlerin dışında çeşitli maddeler bulunur. Örneğin, polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transfer ajanı olarak bir merkaptan katılır. Başlatıcı olarak, hidro peroksit-demir(II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Başlama reaksiyonunda meydana gelen demir (III) iyonlarını indirgeme görevini fruktoz görür. Sodyumpirofosfat ise, kuvvetli bazik reaksiyon ortamında demir tuzlarının çözünmesini sağlar. Reaksiyon süresince emülsiyon iyice karıştırılır.

Emülsiyon sisteminde bulunan bu bileşenlerin durumları incelersek. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kısmı ise, suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Işığın saçılması yöntemi ile yapılan ölçmeler kolloidal misellerin çubuk biçimde olduğunu göstermiştir. Her misel 50-100 emülsiyon yapıcı molekülden oluşur. Bu misellerin boyu $1000-3000\text{\AA}$ ($0.1-0.3\mu$) çaplarını ise yaklaşık iki emülsiyon yapıcı madde uzunluğundadır. Miseli oluşturan moleküller, hidrokarbon kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru yönelmek üzere düzenlenmişlerdir. Misellerin sayısı ve büyüklükleri, kullanılan monomer ile emülsiyon yapıcının göreceli miktarlarına bağlıdır. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa, daha küçük boyutlarda, ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur. Bir başka deyişle misellerin yüzey alanı artar.

Suda az çözünen ya da çözünmeyen bir monomer sisteme katıldığında monomerin çok küçük bir kısmı suda moleküler halde çözünür. Monomerin küçük bir kısmı ise misellerin içine girerek hidrokarbon gruplarının bulunduğu bölgeye yerleşir. Gerçektende , ışığın saçılması ve x-ışınları ile yapılan ölçümler, monomer katılması ile misellerin büyüdüğünü göstermiştir(41). Monomerin büyük bir kısmı monomer damlaları halinde dağılır. Bu damlaların büyüklükleri karıştırmanın şiddetine bağlıdır. Emülsiyon yapıcı moleküller, monomer damlalarının yüzeyinde adsorplanır ve stabilizatör etkisi yaparak, emülsiyonun bozulmasını önler. Monomer damlacıklarının çapı genellikle 1μ 'dan ($1000\text{\AA}$) büyüktür. Tipik bir emülsiyon sisteminde misel konsantrasyonu 10^{18} misel/ml, monomer damlacığı konsantrasyonu ise 10^{10} - 10^{11} damla/ml dolaylarındadır. Emülsiyonlarda tanecik büyüklüğü ve tanecik sayıları electron mikroskopu, ışık saçılması, ultrasantrifüj yöntemleri ile belirlenebilir.

Polimerizasyonu başlatan serbest radikalleri sulu fazda çözünmüş başlatıcı üretir. Radikal üretimi hızı R_i saniyede 10^{13} radikal/ ml dolayındadır.

Polimerizasyonun emülsiyon sisteminde nasıl ilerlediği araştırılırsa ; monomerin çözeltideki konsantrasyonunu çok düşük olduğundan çözelti polimerizasyonu önemsizdir. Öte yandan, başlatıcı madde monomer damlacıklarında çözünmediği için, polimerizasyonun monomer fazında ilerlediği söylenemez. Süspansiyon polimerizasyonunda ise başlatıcı monomer damlacıklarında çözündüğü için, polimerizasyon monomer fazında ilerler. İki sistem arasındaki önemli ayrım burada toplanmaktadır. Gerçekten, emülsiyon polimerizasyonu, reaksiyon sürerken birden bire durdurulup monomer damlaları analiz edilirse, monomer fazındaki polimerleşmenin %0.1'den az olduğu görülür. Emülsiyon sistemlerinde polimerizasyon misellerin içinde ilerler. Miseller organik monomer molekülleri ile suda çözünen başlatıcıdan üretilen radikallerin buluşma yeridir. Misellerin içinde monomer konsantrasyonu yüksek olduğu gibi, misellerin sayısı monomer damlacıklarında çok daha fazla olduğundan yüzey alanlarında büyük olur. Misel içinde polimerizasyon başladığında, sulu fazda çözünmüş monomer molekülleri miselere akın eder. Sulu fazdaki monomer

konsantrasyonunu çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer damlacıklardan ayrılıp sulu faza geçer.

2.2.2 Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması

Bir serbest radikalın misel içine diffüzenmesi ile polimerleşme başlar ve misel aktifleşmiş olur. Bu durumda sistemde üç çeşit tanecik bulunur: monomer damlacıkları, aktiflenmiş miseller ve polimerleşmenin sürdüğü aktif miseller.

Polimerizasyon sisteminde başlangıçtaki misellerin yaklaşık binde biri aktiflendiğinde ve toplam monomerin yüzde birkaçı polimerleştiğinde, emülsiyonda önemli bir değişme görülür. Polimer ve monomer içeren aktiflenmiş miseller büyürken, çözeltideki emülsiyon yapıcı molekülleri yüzeylerinde adsorplar. Çözeltideki emülsiyon yapıcı maddenin konsantrasyonu kısa sürede kritik misel konsantrasyonunun (KMK) altına düşer. Emülsiyon sistemindeki misellerin oluşması ve sürekli kalabilmesi için KMK'nın korunması gereklidir. Emülsiyon yapıcı maddenin sudaki konsantrasyonu bu kritik değerin altına düşerse, aktiflenmiş miseller kararsız hale geçer ve dağılarak suda çözünürler. İncelenen polimerizasyon sistemine bağlı olmak üzere, dönüşüm %2-15 ilerlediğinde, aktif misellerin, başlangıçtaki misellere göre çok fazla büyüdükleri görülür. Bu tanecikler misel olmaktan çıkarak birer polimer taneciği oluştururlar. Gerçekte bu tanecikler monomerle şişmiş bulunan polimer tanecikleridir. Çünkü polimerin oluşturduğu ortamda daha çok monomer molekülü rahatça barınabilir. Polimerizasyonu başlatan serbest radikallerin saldırısına uğramayan bütün miseller çözünüp kaybolur ve sonuç olarak sistemdeki emülsiyon yapıcı maddenin tümü polimer taneciklerinin yüzeylerinde adsorplanmış olur. Polimer taneciklerinin sayısı fazla ise, monomer damlacıkları da kararlılığını yitirebileceği için karıştırma durdurulursa topaklanma başlayabilir.

Polimerizasyon, polimer taneciklerinin homojen bir biçimde sürdürülür. Bu tanecikler içinde, monomer konsantrasyonu sabit kalır. Çünkü damlacıklardan diffüzyon yoluyla geçen monomer, polimer taneciklerini sürekli olarak besler.

polimerizasyon süresince polimer taneciklerinin sayılarında sabit kalır. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları küçülür. Polimerleşme %50-80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Geri kalan monomerin tümü polimer tanecikleri içinde bulunur. Genellikle %100 polimerleşmeye erişilir. Polimerizasyon sonucunda taneciklerin çapları 500-2000 Å kadardır.

2.3 SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU

Süspansiyon polimerizasyonu içinde monomerlerin sürekli fazda , damlacıkların sürekli olmayan süspansiyon ortamında olduğu ve polimerleştiği sistemlerdir. Reaktör ürünü bulanık süspansiyon polimer tanecikleridir. Süspansiyon polimerizasyonu için en uygun monomerler, genellikle serbest radikal mekanizmasıyla polimerleştirilebilir. Monomerlerin çoğu suda çözünmediği için, sürekli faz genellikle sudur. İnci polimerizasyonu, boncuk polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen pürüzsüz ve küresel tanecikleri tanımlar.

2.3.1 Süspansiyon Tanecik Büyüklüğü

Reçinenin birçok karışım operasyonunda ve uygulanmasında nasıl oluşacağı ekonomik değerini etkiler. Süspansiyon tanecikleri 50-100 µm çapındadır ve tam büyüklükleri monomerin tipine, yüzey aktif maddelere ve reaktördeki karıştırmaya bağlıdır. Tanecik çapı bazı ürünlerde 400 µm' ye kadar genişletilebilir. Bu tanecikler Emülsiyon polimerizasyonunda oluşarlardan 20-1000 nm daha büyüktür, kuru ve sudaki karışımından santrifüjlenme ile nispeten kolay elde edildiklerinde serbest akış göstererek toz gibi hareket ederler, hava akımları ile taşınabilirler. Küçük tanecik büyüklüğü süspansiyon polimerizasyonu prosesi yardımıyla, diğer bileşenlerin reçine ile karışımından elde edilir. Birçok durumda tanecik morfolojisi, süspansiyon polimer ürünlerinin değerine katkıda bulunur.

Mikrosüspansiyon prosesleri 20-30 µm büyüklüğünde tanecikler yapmak için kullanılır, ama bu ürünler ticari pazarda küçük bir yüzde oluşturur, bu materyaller {poli(vinil klorür)} sıradan süspansiyon reçinelerinden daha yüksek düzeyde yüzey aktif madde ve daha fazla karıştırma gerektirir. Tanecikler gözeneksiz ve diğer reçinelerle plastisol uygulamaları için harmanlanmıştır.

Genellikle süspansiyon polimerizasyonundan elde edilen polimer taneciklerini istenilen tanecik büyüklüğü aralığında yapmak için alternatif teknolojiler vardır. Bunlardan bir tanesi kütle polimerizasyon prosesidir. Saint Gobain ve Chole Chmie tarafından poli(vinil klorür) için ticari hale getirilmiştir. Tanecik monomer değişiminin %7-10'u için polimerizasyon öncesi oluşur. Monomerler polimerizasyonun tamamlandığı anda reaktöre transfer edilirler. En son ürün polimer tanecikleri tohum gibi davranırlar. Son zamanlarda polietilenin polimerizasyonu için akışkan yataklar (Fluized Bed) kullanılmaktadır. Bu tür bir prosesin başarısı büyük ölçüde etkili ve hızlı polimerizasyon katalizine bağlıdır. Poliolefinlerin polimerizasyonunda kullanılan katalizler su içerisinde kararsızdır. Vinil klorür ve viniliden klorürle verimsiz reaksiyon verirler. Bu gibi bir teknolojinin Süspansiyon polimerizasyonu ile geleneksel olarak elde edilen monomerlerle de yapılabileceği ve transfer edilebileceği açık değildir.

Önemli polimer ürünlerinin büyük bir kısmı süspansiyon polimerizasyonu ile yapılır; stirenik iyon değişim reçineleri, ekstraksiyon ve püskürtmeli kalıplama uygulamaları için poli(vinil klorür) kalıptan çekme uygulamaları için poli(viniliden-ko-vinilklorür) kullanılır.

Süspansiyon polimerizasyonunun çeşitli karakteristik özellikleri birçok sistemde yaygındır. Sürekli su fazının sürekli olmayan monomer faza ağırlık oranı birçok ticari proseste 1:1'den 1:4'e kadar değişir. Slurry'nin bulk viskozitesi polimerizasyon süresince suyunkine yakındır. Düşük Bulk sıvı viskozitesi reaktör içeriğinin en az enerji girişiyle çok iyi karışmasına ve polimerizasyon reaktöründe ısı transferinin artmasına olanak sağlar. Su hem yüksek ısı kapasitesi, hem de yüksek ısı iletkenliğine sahip olduğu için polimerize olan damlacıklardan ısının alınması için iyi bir ortamdır. Bununla birlikte, Süspansiyon polimerleri su fazından ayrılmalı ve kurutulmalıdır. Süspansiyon damlacıkları termodinamik olarak kararlı

değildirler ve birleşmeleri karıştırma sistemi ve süspansiyon sağlayıcı yardımcı maddeler'lerin dengelenmesiyle kontrol edilir.

Günlük hayatta kullanılan eşyaların yapıldığı polimerlerinin birçoğu sudaki süspansiyon polimerizasyonu ile yapılır. Bulk, çözelti ve emülsiyon polimerizasyonunda potansiyel mühendislik avantajları;

i) Dönüşmenin çeşitli tanecik özelliklerindeki esneklikle birlikte düşük maliyetli olması,

ii) Mükemmel ısı transferleri: Birleşim kontrol edildiğinde ısı, taneciklerden su fazına ve ardından reaktördeki ısı transfer yüzeylerine kolayca transfer edilir.

iii) Tanecik büyüklüğü kontrolü, ortalama tanecik büyüklüğü ve tanecik büyüklüğü dağılımı dar bir aralıkta kontrol edilebilir. Tanecikleri gaz veya su buharından geri kazanmak nispeten kolaydır. Tanecik morfolojisi karışım ve uygulamalarındaki performansını etkiler.

iv) Polimerdeki katkıların düşük düzeyde olması nedeniyle, Süspansiyon ürünleri Emülsiyon polimerlerinden daha düşük katkı içerir, ama Çözelti ve Bulk polimerizasyonu ürünlerinden daha fazla katkı maddesi içerirler.

Süspansiyon polimerlerinin kimyasal özellikleri bulk veya emülsiyon polimerizasyonu teknikleriyle hazırlananlardan farklılıklar gösterebilir (bkz bulk/emülsiyon polimerizasyonu) Asılı parçacıklar polimer taneciklerini içerebilir ve karışım boyunca taneciklerin birleşmesi gibi özelliklerini etkileyebilirler. Su sürekli faz olarak kullanıldığı için potansiyel kirlenici kaynağıdır. Örneğin, metal iyonları ürünün termal kararlılığını etkilerler. Monomerlerin ve başlatıcıların su fazındaki çözünürlüğü düşüktür, fakat sıfır değildir. Su fazı polimeri oluşabilir ve normal reçineden farklı özelliklere sahiptir.

2.3.2 Tipik Ticari Ürünler

Sulu süspansiyonda polimerleşen ince monomer damlacıkları kavramının 1910 yıllarında geliştiği görülmüştür. Bu yaklaşım doğal plastiklerin bitkilerde lateks formunda polimerizasyonun gözlenmesiyle oluşturulmuştur. Bu polimerizasyon su fazında oldukça daha ılımlı koşullarda meydana gelir. İlk

patentlerde bahsedilen koruyucu kolloidler (qV) süspansiyon stabilizerleri olarak davranırlar ve reaksiyon az miktarda oksijen varlığında katalizlenir. Süspansiyon prosesinde karıştırmanın önemi ilk patente tanımlanmıştır.

Ticari boyutta hazırlanan ilk süspansiyon reçinesi poli(vinil-kloroasetat)tır. Polimerik küreciklerinin birleşmesinin kontrolü prosesin başarıya ulaşması için en önemli teknik yöntemlerden biridir. Birleşme, çalışmayan büyük polimerik kütlelerin oluşmasına sebep olur. Bu kütleler polimerizasyonun ısısını 54-96 kJ/mol artıracak kadar soğutamazlar . Bu problemin üstesinden koruyucu kolloidler olarak adlandırılan çeşitli suda çözünebilir yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kullanılmasıyla gelindi. Talk, baryum sülfat, magnezyum hidroksit, alüminyum hidroksit ve diğer malzemeler süspansiyonu sürdürmesi için sonraki yıllarda keşfedildi.

Süspansiyon polimerizasyonu prosesi hızla gelişmiştir. Bu proses ticari önemi olan polimerlerin; Akrilik esterler, metakrilik esterler, stiren, divinil benzen, vinil asetat, vinil klorür, tetrafloroetilen ve tetraklorofloroetilen üretiminin temelini oluşturur. Bu polimerlerin kopolimerleri ve diğer doymamış monomerlerde süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilir.

2.3.3 Proses Tanımı ve Teorisi

Tipik polimerizasyon prosesinin basamakları süspansiyon sağlayıcı yardımcı maddeler, tamponlar ve başlatıcıların hazırlanması; su-sürekli fazda monomer süspansiyonunun oluşması; monomerin geri alınması, su çekilmesi ve tozun depolanması. Bununla birlikte, detaylar üretilen polimerler ve polimer üreticileri arasında farklılıklar gösterir. Bu makalede spesifik polimer sistemlerinden bir çok örnek süspansiyon polimerizasyonu proseslerinin temel kavramlarını canlandırmak için kullanılmıştır. Süspansiyon damlaları, emülsiyon sistemlerinin (monomerler ve polimer parçacıkları uzun süre dispers kalabilir.) aksine termodinamik olarak kararsızdır. Monomer damlalarının süspansiyonun

büyüklik aralığı 50-200 μm birleşmeler karıştırma olmadığı ortamda hızlıca ayrı bir monomer fazı oluşur. Tanecik birleşmesi kısmen polimer fazındaki monomerin çözünürlüğüne bağlıdır. Parçacık büyüklüğü dağılımı sağlandığında "reaksiyon kabındaki dönme sırasında oluşan kuvvetler yardımıyla oluşan parçacık dispersiyonu" ile "reaktör yüzeyinde ıslanma ile birleşme" arasında bir dinamik denge gösterdiği düşünülür. Damlalar nemli reaktör yüzeylerinde polimerleşebilir ve sonuçta polimer oluşur veya tutunma olur.

Her parçacık örnekleme amacı için küçük bir "kesikli reaktör" olarak düşünülebilir. Polimerizasyonun bitmesine yakın zaman dışında, reaksiyona girmemiş monomerlerin çoğu damlaların veya polimerleşen parçacıkların içindedir. Çünkü bu monomerler su fazı içinde çok zor çözünürler. Polimerizasyonun başlamasında kullanılan başlatıcılar monomer fazında çözünebilirler. Polimerizasyon genellikle oda sıcaklığının üstünde ve sürekli fazın kaynama noktasının altında yürütülür (100°C, su için). Homopolimerizasyonları için reaktör basıncı prosesin başlangıcında üç veya daha fazla atmosferdir (monomerin buhar basıncından dolayı) ve prosesin sonunda atmosfer basıncına veya altına düşer. Bazı kopolimer prosesleri basınçla artar, örneğin; Vinil klorür ve olefinlerin kopolimerleri. Polimerizasyon sıklıkla, oksijen ve diğer serbest-radikal tuzakları tarafından kullanılan zaman (geciktirici) süresince daha önce olur. Yüksek çevrimlerde, polimerizasyon oranı, monomerin reaksiyona giren zincir uçlarına yavaş diffüzyonundan dolayı düşebilir. Birçok serbest radikal polimerizasyonu çok keskin bir basınç düşüşü gösterir. Bu durum son sıvı monomer tüketildiğinde ve sadece monomer suda ve polimer fazında kaldığında meydana gelir. Reaktör basıncı atmosfer basıncına indirildiğinde, genelde oranlar ekonomik olması için çok düşüktür ve reaktör serbest bırakılır.

Reaktör devrinin sonunda polimer fazı katı özelliklere sahiptir ve reaksiyona girmemiş radikaller için tuzak olabilir. Bunlar genellikle güvenli depolama ve taşıma için ortamdan uzaklaştırılmalıdır, bu işlem sıcaklığın artırılmasıyla, serbest radikal tuzakların etkilenmesiyle veya yokedicilerle yardımcı

madde'ler eklenmesiyle yapılabilir. Kalan monomerler, serbest radikal monomerlerin yok edilmesinden sonra yeniden ele geçirilir veya tekrar tekrar devreye sokulabilir. Süspanse katı polimerin santrifüjleme ve kurutma ile suyu alınabilir. Kurutulmuş katı polimer tanecikleri mekanik veya pnomatik metodlarla taşınabilir ve silolarda depolanır.

2.3.4 Damla Oluşumu

Süspansiyon polimerizasyonunun Emülsiyon polimerizasyonu üzerindeki temel yararı polimer yapmak için daha az katkı maddesi gerektirmesidir. Anahtar problem, monomer damlalarının su fazında düzenli süspansiyon oluşturması ve damlaların polimerizasyon boyunca indirgenmesidir. Pratikte taneciklerin monodispers dağılımları, dar dağılımları, geniş dağılımları ve bimodal dağılımları rapor edilmiştir. Monodispers dağılımları iyon-değişimi reçinelerinin üretimi için istenilebilir . Çünkü bu reçineler daha düzenli toplanırlar ve daha az basınç düşmesiyle geniş büyüklük dağılımlarından daha iyi dağılım verir. Geniş tanecik büyüklüğü dağılımı bazı uygulamalarda istenmez, örneğin, süspansiyonda "poli(vinil klorürün)" küçük taneciklerin geniş fraksiyonu toz karışımında zararlı olabilir , çünkü düzenli bir karışım elde etmek için daha yüksek tork gereklidir. Geniş dağılımlar genellikle daha yüksek, bulk yoğunluklu toz ürünleriyle sonuçlanır, çünkü küçük tanecikler ayrılan daha geniş taneciklerin boşluğunu doldurur. Dar veya monodispers büyüklüklü dağılımlar ısı ile şekillendirme prosesindeki tanecik - tanecik sürtünmesini indirgeyebilir.

Monomer damlaları oluşturmak için su içinde nispeten çözünme olmamalıdır. Tipik bir su- çözünmeyen organik monomer sudan daha az yüzey gerilimine sahiptir. Yüzey aktif madde olmadan ortamda bu tür bir monomer sürekli su fazında disperse faz gibi sürekli karıştırılırsa sürekli faz bozulup monomer damlaları birleşeceği için kararsız dispersiyon oluşur. Şayet karıştırma durursa monomer-su sistemi iki faza ayrılacaktır. Partikül birleşmesi

engellenemez fakat yüzey katif madde ve karıştırma-sisteminde oluşan bir kombinasyonla kontrol edilebilir. Karıştırmanın büyüklüğü ile ilgili üzerine 1950'ler ve 1960'lar boyunca daha fazla araştırma yapılmıştır.

Damlaların birleşmeye veya taneciklerin topaklaşma olan eğilimleri reaksiyon süresince değişir. Polimerizasyonun ilk safhaları boyunca monomer damlaları oldukça kararlı bir dispersiyonda kalma eğilimindedir. İlimli bir çevrilme düzeyinde (yaklaşık %20) damlalar polimer ve monomer içerir, yüzeyleri yapışkan olur ve partiküller kolloidlerde ise topaklaşma olabilirler. Yapışkanlık safhası monomerin polimer içinde çözünür olduğunu ve monomerin polimeri şişirdiği (özellikle, vinil klorür monomerinin içinde pol(vinil klorür)) sistemlerde meydana gelir. Monomerin fazlası tüketildiği için tanecikler daha fazla katı gibi olurlar ve topaklanmaya olan eğilimleri azalır. Geniş topakları kurutmak zordur ve prosesin işlemlerini güçleştirebilir. Topakların reaktör yüzeyinde birikmesi ısı transferini zayıflatır ve ısı kontrolünün kaybolmasına yol açabilir. Seçilen yüzey aktif madde-karıştırma paketi istenilen ilk dispersiyonu oluşturmali ve yapışkanlık safhası boyunca topaklaşma kontrol edilebilmelidir.

Sürekli sıvı ortamında sıvı damlalarının kararlı dispersiyonu için koşullar:

i) Su-organik damla yüzeyi arasında birden oluşacak birleşmeyi önlemek için koruyucu bir film olmalıdır. Film normal olarak yüzey aktif maddeler ve diğer katkıları kullanılarak oluşturulabilir. yüzey aktif madde sistemin özellikleri, hidrofobik, hidrofilik denge (HLB) ve monomer ve su fazındaki çözünürlüğüdür, bu özellikler, damla büyüklüğünü, damla koagülasyonunu ve özgün karıştırma sistemi için tanecik birleşmesini belirler .

ii) Karıştırma, damla çiftlerinin ve kümelerinin redispersiyonu için yeterli olmalıdır. Karışmayan iki sıvının özel bir karıştırma sistemiyle dispersiyonu sağlamak için, gerekli minimum damla büyüklüğü vardır. Şayet ortalama büyüklük bundan daha küçükse, damlalar kararsız dispersiyonda olduğu gibi, minimum büyüklüğe ulaşmaya kadar birleşmesi lazımdır.

iii) Karıştırma, dipersiyonun ayrılmasını önleyecek kadar yeterli olmalıdır. Çünkü iki faz arasındaki özel çekim farkı vardır.

2.3.5 Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif madde temel monomer damla büyüklüğü dağılımının oluşmasına yardım eder, damla birleşmesini kontrol eder ve tanecik birleşmesini indirger. Süspansiyon stabilizörü taneciğin büyüklüğünü ve şeklini ayrıca berraklık, geçirgenlik ve reçinenin film oluşturma özelliklerini etkiler. Bazı sistemlerde reçine kıvamını kontrol etmek için suspansiyon yapıcı kullanılabilir. Suyun monomerde çözünürlüğünden ve suyun monomerde mümkün olabilecek çözünürlüğünden dolayı süspansiyon stabilizörü damla berraklığını etkileyebilir.

Bu konuda ilk çalışanlar yüzey aktif maddelerin sürekli fazın viskozitesinin artmasıyla çalıştığına inandılar. Bununla birlikte, bazı süspansiyonlarda (%0.06-0.10 wt monomer ağırlığı) su-çözünbilir polimerlerin düşük düzeyi kullanıldı. Bu durumda su-faz viskozitesindeki oldukça küçük artışların damlaların stabilizasyonunun temel nedeni olabileceği mümkün görünmez. Diğer araştırmacılar stabilizörün adsorbsiyonunun damlaların etrafında sert bir yüzey oluşturduğunu, bu yüzden çarpışmalar boyunca yapışmadığını göstermiştir. İyonik olmayan yüzey-aktif maddeler ve polimerik süspansiyon stabilizörleri yüzeyler arası adsorbsiyondan dolayı sterik veya çözücü ile etkileşimengeli oluşturma eğilimindedir.

i) Spesifik yüksek ağırlıklı polimerlerin az miktarı, spesifik monomer-polimer sistemleri için yeterli süspansiyon koruması sağlar. Diğer spesifik koruyucu kolloidler, sudaki viskoziteyi daha yüksek dereceye artırır, daha yüksek konsantrasyonları polimerleşen sistem için yeterli koruma sağlayabilir. Adsorbsiyon ilgisi viskozitedeki artıştan daha önemli görünür.

ii) Süspansiyon stabilizörlerinin küçük miktarı, mikroskopik incelemeler altında granüller reçine partiküllerinin yüzeyinde gözlenebilir. Poli(vinil klorür)

ürünlerinde süspansiyon oluşturan maddeler ve monomer membran oluşturabilir bu izole edilip fotoğraflanabilir .

iii) Dispersiyon methodu partiküllerinin kararlılığını etkileyebilir.

iv) %90'ı tek monomer içeren bir komonomer damlası bir homopolimerden farklı tipte ve daha fazla konsantrasyonda süspansiyon stabilizörü gerektirebilir. Bu durum monomer karışımı homopolimerden daha farklı adsorbtif özelliklere sahip olduğundan oluşmuştur. Monomerler içindeki kopolimerlerin çözünürlüğündeki farklılıklar da önemli bir faktör olabilir.

Tanecik büyüklüğünü etkileyen çeşitli kimyasal tekniklerde vardır. Elektrolitler yüzey aktif maddelere tamamlayıcı olarak kullanılır. Tamponlar ve diğer elektrolitler genellikle monomer ve su fazı arasındaki gerilimi artırırlar. Aynı zamanda bunlar su fazındaki monomer çözünürlüğünü indirger ve bu durum sıklıkla aynı yüzey aktif madde düzeyinde daha küçük partiküllerle sonuçlanır. Sulu fazın yoğunluğu monomer -polimer fazındakine ayarlanabilir bu yüzden polimerleşen kütle nötral olarak yüzer. Bu teknik sadece belirli sistemlerde faydalı olabilir, polimerleşen damlada genellikle bir yoğunluk artışı vardır. Su fazının viskozitesini arttırıp birleşme veya birleşme için çarpışan damlaların sayısını indirmek için kullanılır. Bazı süspansiyon stabilizörleri reaktörde prosesinde sabun oluşturabilir.

Yüzey aktif madde seçimi ve uygulama metodu süspansiyon polimerleşasyonunun en önemli parçasıdır. Üreticiler kendi uygulamaları için çok geniş özelliklere sahip ürünler üretmelerine olanak sağlayan yüzey aktif maddeleri ve metodları tercih ederler.

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Maddeler

Poliakrillik Asit (PAA), Akrilonitril (AN), Seryum (IV) Sülfat Ce(IV) ve Sülfirik Asit, hepsi yüksek saflıkta olup herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

3.2.1. Elektroliz Düzeneği

Doğru akım kaynağı olarak çift çıkışlı (0.32V) göstergeli (-2A;+2A) duyarlılıkta okunabilen THURLBY-THANDAR PL 320 marka akım kaynağı kullanılmıştır.

3.2.2. UV- Visible Spektrosfotometresi

Bu çalışmada SHIMADZU UV-160A model dijital çift ışınlı UV/VIS Spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu alet görünür bölgeyi içermekte olup, deuterium ve tungsten ışık kaynakları ile 200-400 ve 400-1100 nm dalga boylarında çalışmaktadır. Referans ve çözeltiler için 10 mm'lik Kuvartz hücreler kullanılmıştır. Örneklerin spektrumları 200-400nm dalga boyları arasında 0.1/10ml seyreltilerek (su ortamında) alınmıştır

3.2.3. İnfrared Spektrofotometresi

Bu çalışmada MATTSON 100 FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. 2.5 ile 16µ dalga boyları veya 4000 ile 400 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spektrumu alınabilmektedir. Spektrumlar 1 polimer örneği /100KBr oranında kantitatif olarak hazırlanan peletlerle alınmıştır.

3.2.4. Döngülü Voltametri

Elektrokimyasal ölçümler 3 elektrotlu standart bir hücrede, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), yardımcı elektrot olarak platin tel ve çalışan elektrot olarak platin kullanılarak çizimler bilgisayara bağlı Wenking POS 73 model potansiyostat ve Kipp and Zonen marka kaydedici ile yapılmıştır. Elektrolit olarak 0.1M NaClO_4 kullanılmıştır

3.2.5 Yüzey Analizi

Bu çalışmada Euromax Tek Nikol, 2.5 h Oküler Polarize Mikroskop kullanılmıştır. x4, x10, x40 büyütme yapılmıştır. Verilen büyütme gerçekte boyuttaki büyütme karşılığı sırasıyla yaklaşık x4'de 70-80 kat, x10'da 140-150 kat, x40'da ise 300-350 kattır.

3.2.6 pH Metre

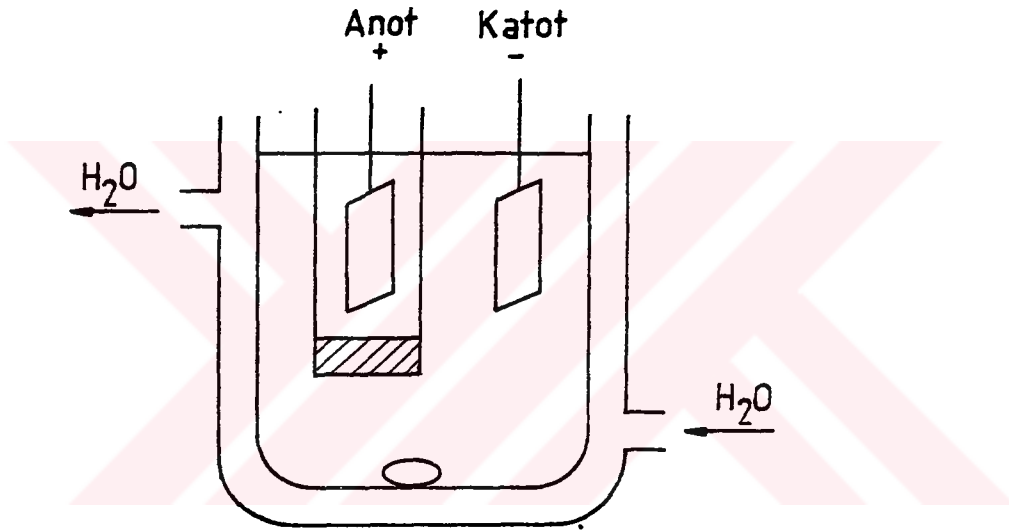
Bu çalışmada VTW Mikroprosesör pH metre kullanılmış.

3.2.7 Tanecik Boyut Ölçüm Cihazı (Multi - Sizer)

Bu çalışmada Counter-Counter marka Multi-Sizer'la tanecik boyutları ölçülmüştür.

3.2.8 Deney Düzeneği

Çalışmamızdaki tüm denemeler, çalışma sıcaklığının sabit tutulabilmesi için, çift cidarlı bir hücre içinde yapılmıştır. Şekil 3.1'de kullanılan deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan çift cidarlı hücreyi gösteren şekil.

3.3. Akrilonitrilin Polimerizasyonu

Grubumuzda daha önce yapılan çalışmalar gözönüne alınarak (1) Akrilonitril (AN), Seryum (IV) Sülfatla (Ce(IV)) kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmiştir ve polimerizasyon verimine başlatıcı, asit, monomer konsantrasyonları ve süre ile sıcaklık etkileri incelenmiştir.

3.3.1 Akrilonitrilin Kimyasal Polimerizasyonu

Bu amaçla 50°C sabit sıcaklıkta bir hücre içine (Şekil 3.1), (0.4M) AN'ın sulu çözeltisi konuldu ve karıştırılırken (3.3.10⁻³M) Ce(IV)'ün (0.13M) H₂SO₄ içindeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi ve toplam hacim 100 ml'ye tamamlandı. Polimerleşmenin tamamlanması için 90 dakika beklenildi ve oluşan polimer süzülüp yıkandıktan sonra havada kurutuldu. KBr ile pelet hazırlanıp Infrared analizi yapıldı. Aşağıdaki bağıntıdan % dönüşüm hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{Gram Polimer} / \text{Gram Monomer}) \times 100 \quad (1)$$

3.3.2. Akrilonitrilin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Elektrokimyasal polimerizasyon'da kimyasaldan farklı olarak (Şekil 3.1) anot ile katot orta gözenekli (G04) bir frit yardımıyla ayrıldı. 3.3.1.'deki gibi önce (0.4M) AN'ın sulu çözeltisi sabit sıcaklıktaki hücre içine konulup üzerine (3.3.10⁻³M) Ce(IV)'ün (0.13M) H₂SO₄ içindeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi ve toplam hacim 130 ml'ye tamamlandı (Bu arada dikkat edilen bir husus hücre içindeki asid konsantrasyonu ile aynı, asid çözeltisinin bu işlemler sırasında frit içine konulması ve hücre içi ve frit içi çözelti seviyelerinin aynı olmasına dikkat edilmesidir). *Katot* hücre içindeki çözeltide (AN, Ce(IV), H₂SO₄ karışımının çözeltisi) , *anot* frit içindeki çözeltide (sadece H₂SO₄ çözeltisi) olmak üzere platin elektrodlar çözeltilere daldırıldı ve 3V gerilim uygulandı. Polimerizasyonun tamamlanması için 90 dakikaya beklendikten sonra oluşan polimer, süzülüp yıkandıktan sonra havada kurutulup 3.3.1'deki (1) bağıntısından %Dönüşüm hesaplandı. Polimer ve KBr karışımlarından yapılan peletlerle İnfrared analizi yapıldı.

3.4. Akrilonitrilin Poliakrilik Asit Varlığında Çözelti Polimerizasyonu

Suda çökerek polimerleşen Akrilonitril monomeri, dispersant olarak PAA varlığında, Ce(IV)'le kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle çözelti polimerizasyonu sonucunda dispers hale getirilmeye çalışıldı. Dispersiyon Polimerizasyonu üzerine monomer, dispersant, başlatıcı, asit konsantrasyonları ve süre ve sıcaklık etkileri incelendi. Polimerizasyon esnasında çözeltiye daldırılan elektrotlar yardımıyla pH ve iletkenlikteki değişimler, yine çözeltiden alınan 0.1 ml numunenin 10 ml'ye seyreltilerek UV-Visible Spektrofotometresinde gerçekleştirilen ölçümlerden monomer ve başlatıcının vermiş oldukları piklerlerdeki değişimler incelendi. Elde edilen dispersiyon polimerlerinin tanecik boyut ölçümü (*Multisizer*'la) yapıldı. Polarize mikroskop kullanılarak polimer çözeltisinin değişik büyütmelemlerde fotoğrafları çekildi. Dispersiyonların çözeltileri uçurularak içerilerindeki katı madde miktarı tayin edildi. Elde edilen bu katı maddeler birkaç defa suyla yıkanarak kuruttuktan sonra KBr ile peletleri hazırlanıp İnfrared analizleri yapıldı.

3.4.1 Akrilonitrilin Poliakrilik Asit Varlığında Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Çözelti Polimerizasyonu

Kimyasal Polimerizasyonda, daha önce stok çözeltisi hazırlanmış PAA çözeltisinden belli bir konsantrasyonda alınan (0,12M) PAA 50°C sabit sıcaklıktaki hücre içine konuldu (Şekil 3.1) , üzerine (0,4M) Akrilonitrilin sulu çözeltisi eklendi, karışımın üzerine Ce(IV)'ün (0,13M) H₂SO₄ içindeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Toplam hacim 100 ml'ye tamamlandı. Polimerizasyonun tamamlanması için 120- 180 dakika beklendi.

Elektrokimyasal Polimerizasyonda hücre içine yerleştirilen bir frit yardımıyla Anot ve Katot birbirinden ayrıldı. yine Kimyasal Polimerizasyonda anlatıldığı gibi çözeltiler hücre içine konuldu (Bu arada çözelti içindeki seviye ile frit içindeki asit çözeltisinin seviyelerinin aynı olmasına dikkat edildi.). Toplam

hacim 130 ml'ye tamamlan dıktan sonra *Katot* hücre içindeki çözelti (AN, PAA, Ce(IV), H₂SO₄ karışımının çözeltisi) içine, *Anot* frit içindeki (sadece H₂SO₄ çözeltisi) çözelti içine daldırılmak üzere platin elektrotlar çözeltilere yerleştirildi. Polimerizasyonun tamamlanması için 120-180 dakika beklendi.



BÖLÜM 4.

DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI

4.1. Akrilonitrilin Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Polimerizasyonu

Çalışmanın bu kısmında, Akrilonitril (AN) monomeri Ce(IV) varlığında polimerleştirilmeye çalışıldı. Polimerizasyon üzerine monomer, başlatıcı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkileri incelendi.

4.1.1. Polimerizasyona Monomer Konsantrasyonunun Etkisi

Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonda, monomerin 0.1-1.1M konsantrasyonları arasında çalışılmıştır. Bu denemelerle ilgili toplu sonuçlar Tablo 4.1 ve Şekil 4.1’de toplu halde verilmiştir. Her iki polimerizasyon türünde de 0.6M monomer konsantrasyonunda yüzde dönüşümde bir maksimum görülmüş, bu değer üstündeki konsantrasyonlarda yüzde dönüşümde kayda değer bir artış görülmemiştir.

Yapılan denemeler sonucu elektrokimyasal polimerizasyonda yüzde dönüşümün, Ce(IV) - Ce(III) dönüşümü ile katottan elektron transferinin kolayca gerçekleşmesi sayesinde, Ce(IV)’le yükseltgenme polimerizasyonu ek olarak elektrokimyasal yollarda polimer oluşması nedeniyle kimyasal polimerizasyondakinden yaklaşık 3 kat daha fazla olduğu görülmüştür.

4.1.2. Polimerizasyona Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi

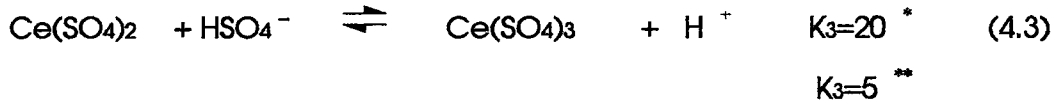
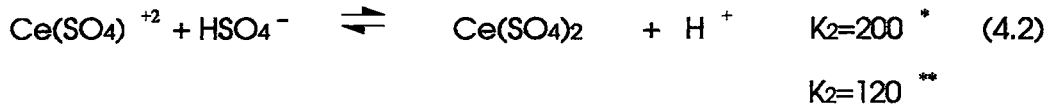
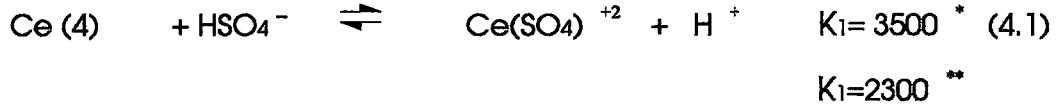
Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonlarda, başlatıcının $4.125 \cdot 10^{-4}$ - $6.6 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonları arasında çalışılmıştır, bu denemelerle ilgili sonuçlar Tablo 4.3 ve Şekil 4.2’de toplu halde verilmiştir. Kimyasal polimerizasyonda $4.125 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyonda başlatıcı miktarı polimerizasyon için yeterli olmazken Elektrokimyasal polimerizasyonda bu konsantrasyonda polimer oluşumu gözlemlendi. Her iki polimerizasyon türünde de $5 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda yüzde dönüşümde bir maksimum gözlenirken, bu değer üzerindeki konsantrasyonlarda ise yüzde dönüşümünde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Bunun oluşan radikallerin büyük bir kısmının Ce(IV) tarafından yok edilmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Elektrokimyasaldaki yüzde dönüşümün Ce(IV) - Ce(III) dönüşümü ile katottan elektron transferinin kolayca gerçekleşmesi sayesinde, Ce(IV)’le yükseltgenme polimerizasyonu ek olarak elektrokimyasal yollarda polimer oluşması nedeniyle kimyasal polimerizasyondak yüzde dönüşümden yaklaşık 3 kat daha fazla olduğu görülmüştür.

4.1.3. Polimerizasyona Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonda, 0.06M-0.90M konsantrasyonları arasında çalışılmıştır, bu denemelerle ilgili sonuçlar Tablo 4.3 ve Şekil 4.3’de topluca verilmiştir. Kimyasal polimerizasyonda 0.06M konsantrasyonunda polimer oluşmazken, elektrokimyasal polimerizasyonda oluştuğu gözlenmiştir. Her iki polimerizasyon türünde de 0.60M asit konsantrasyonunda yüzde dönüşümde bir maksimum gözlenmiş, bu değer üzerindeki konsantrasyonlarda yüzde dönüşümde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Bunun Ce(IV)’ün yüksek asit konsantrasyonlarında H_2SO_4 ’le

daha az aktif sülfat kompleksleri oluşturmamasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [11.12], ilgili reraksiyonlar (4.1,4.2,4.3) aşağıda verilmiştir.



(iyonik şiddet $^* I=2.0$, $t=25^\circ\text{C}$) (iyonik şiddet $^{**} I=1$)

Bu bağıntıda $\text{Ce(4)} = \text{Ce}^{4+}, \text{Ce(OH)}^{3+}, \text{Ce(OH)}_2^{2+}$ türlerinin toplamıdır.

Bu koşullarda da burada da elektrokimyasal polimerizasyondaki yüzde dönüşümün kimyasal polimerizasyondaki yüzde dönüşümden yaklaşık olarak 3 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedenide diğerlerinde olduğu gibi, elektrokimyasal polimerizasyonda $\text{Ce(IV)} - \text{Ce(III)}$ dönüşümü ile katottan elektron transferinin kolayca gerçekleşmesi sayesinde, Ce(IV) 'le yükseltgenme polimerizasyonu ek olarak elektrokimyasal yollada polimer oluşmasıdır.

4.1.4. Polimerizasyona Zamanın Etkisi

Kimyasal ve Elektrokimyasal polimerizasyonlarda, polimerizasyonun ilk 10 dakikasına kadar bir değişim gözlenmemiş polimerizasyonlar 20. dakikadan sonra başlamıştır. Her iki polimerizasyon türünde de 50. dakikada maksimum bir yüzde dönüşüm görülmüş, sürenin uzatılmasının polimerizasyon verimi üzerinde

Tablo 4.1 Akrilonitril'in kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime monomer konsantrasyonunun Etkisi

(AN)	(Ce(V))	(H ₂ SO ₄)	Kimyasal	Elektrokim.	Süre	Sıcaklık	Verim
0.10M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	-
0.30M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%1.00
0.40M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%3.51
0.60M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%11.18
0.80M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%17.90
1.00M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%17.40
1.10M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%16.95
0.10M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	-
0.30M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%4.51
0.40M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%19.80
0.60M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%32.40
0.80M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%55.74
1.00M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%53.75
1.10M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%51.40

50. dakikadan sonra kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmüştür, bu denemelerle ilgili sonuçlar Tablo 4.4 ve Şekil 4.4’de toplu halde verilmiştir.

Tüm değişkenlerin polimerizasyon verimi üzerine etkisi denemelerinde görüldüğü gibi, burada da Elektrokimyasal polimerizasyondaki yüzde dönüşümün Kimyasal polimerizasyondaki yüzde dönüşümden yaklaşık olarak 3 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle diğerlerinde olduğu gibi.

4.1.5. İnfrared Analizi

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, $2260-2240\text{ cm}^{-1}$ ’de $\text{-C}\equiv\text{N-}$ ’e ait absorbsiyon bantları, $1608-1595\text{ cm}^{-1}$ ’de $\text{-C}\equiv\text{N-}$ ’e ait konjuge bandları 2934 cm^{-1} ’de $\text{-CH}_2\text{-}$ ’ye ait bandlar gözlenmiştir. Bu bantlar akrilonitril için beklenen spesifik bantlardır. [13] .

4.1.6 Döngülü Voltamogram Sonuçları

Akrilonitrilin (AN), seryum amonyum nitrat ile asetonitril ortamındaki kimyasal polimerizasyonunda, Ce(IV) ’ün poliakrilonitrilin yapısına girdiğini göstermek amacıyla reaksiyon başlangıcından itibaren 45.60.75.90 ve 150. dakikalarda Ce(IV) ’ün azalması döngülü voltamogram ile incelenmiştir. Zamanla seryuma ait oksidasyon pikinin Şekil 4.6’da görüldüğü gibi (a)’dan (e)’ye azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç seryumun poliakrilonitrilin yapısına girdiğini göstermektedir.

Tablo 4.2 Akrilonitril'in kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime başlatıcı konsantrasyonunun etkisi

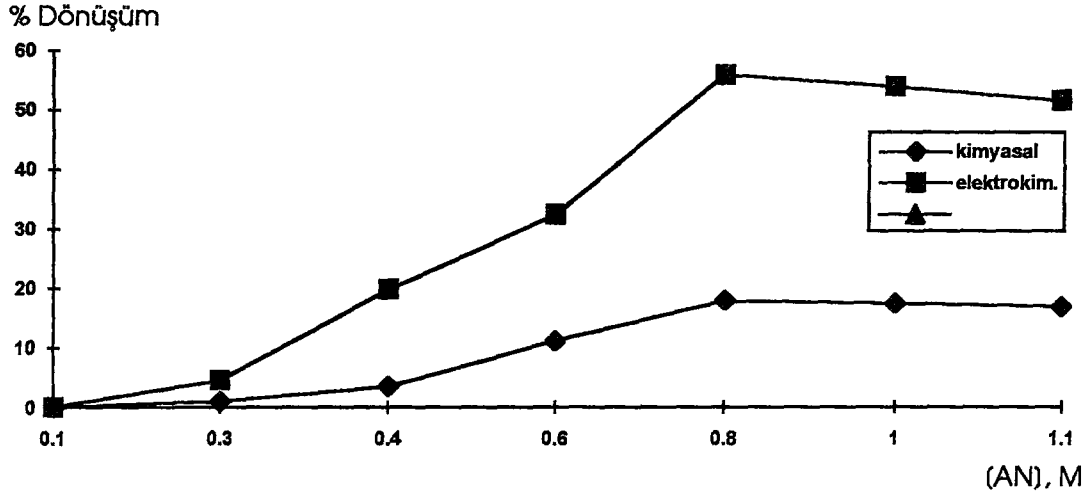
(AN)	(Ce(IV))	(H ₂ SO ₄)	Kimyasal	Elektrokim.	Süre	Sıcaklık	Verim
0.40M	4.125.10 ⁻⁴ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	-
0.40M	8.250.10 ⁻⁴ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	-
0.40M	1.650.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%1.00
0.40M	3.300.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%3.51
0.40M	5.000.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%18.70
0.40M	6.600.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%17.60
0.40M	4.125.10 ⁻⁴ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	-
0.40M	8.250.10 ⁻⁴ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%1.00
0.40M	1.650.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%6.50
0.40M	3.300.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%19.80
0.40M	5.000.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%65.80
0.40M	6.600.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%62.75

Tablo 4.3 Akrilonitril'in kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verime asit konsantrasyonunun etkisi

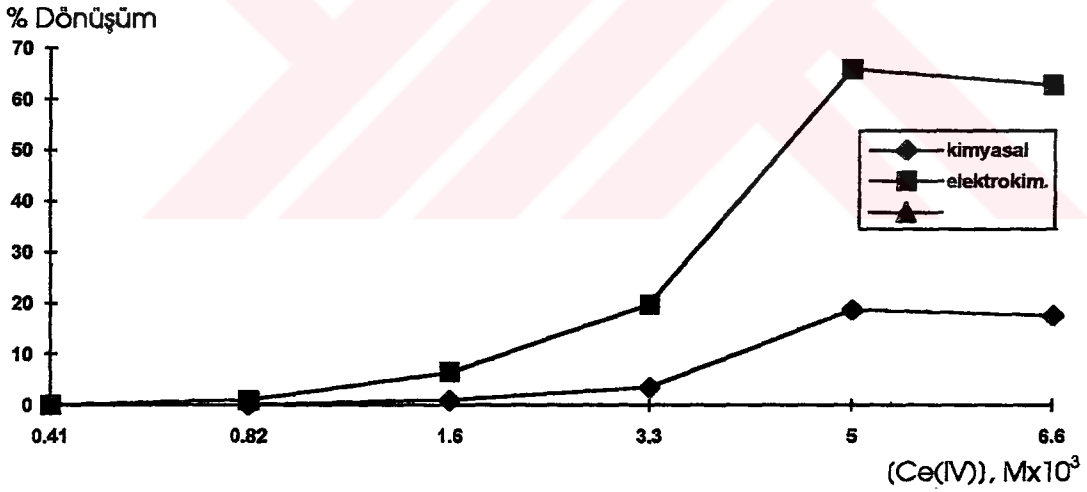
(AN)	[Ce(IV)]	(H ₂ SO ₄)	Kimyasal	Elektrokim.	Süre	Sıcaklık	Verim
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.06M	+	-	90dakika	50°C	-
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	+	-	90dakika	50°C	%3.51
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.26M	+	-	90dakika	50°C	%12.75
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.39M	+	-	90dakika	50°C	%16.90
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.60M	+	-	90dakika	50°C	%26.50
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.90M	+	-	90dakika	50°C	%21.70
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.06M	-	+	90dakika	50°C	%15.65
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.13M	-	+	90dakika	50°C	%19.80
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.26M	-	+	90dakika	50°C	%36.50
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.39M	-	+	90dakika	50°C	%37.30
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.60M	-	+	90dakika	50°C	%62.40
0.4M	3.3.10 ⁻³ M	0.90M	-	+	90dakika	50°C	%53.25

Tablo 4.4 Akrilonitril'in kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda verme zamanının etkisi

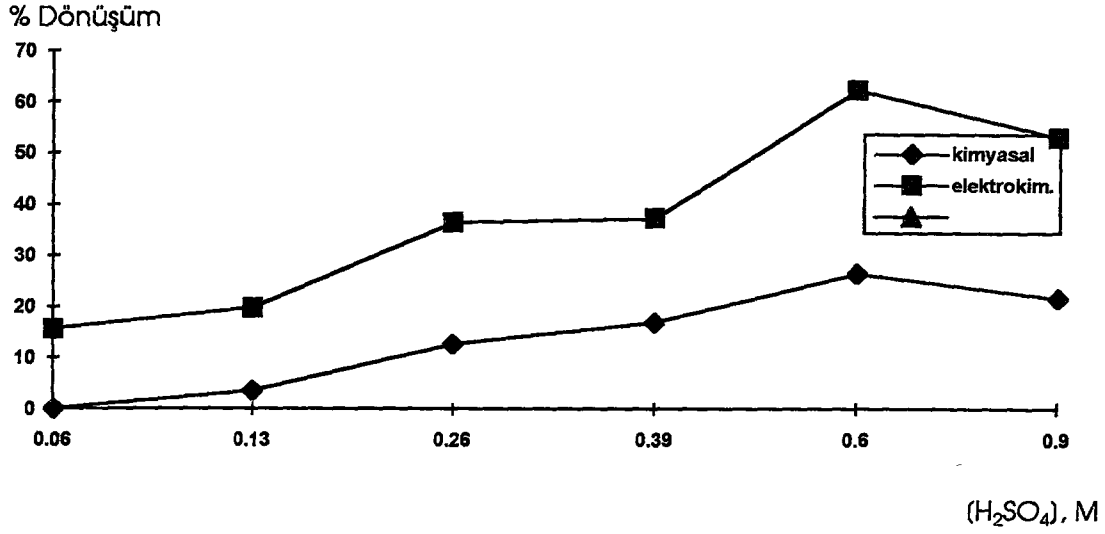
(AN)	(Ce(IV))	(H ₂ SO ₄)	Kimyasal	Elektrokim.	Süre	Sıcaklık	Verim
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	+	-	10 dakika	50°C	-
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	+	-	20 dakika	50°C	%1.00
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	+	-	30 dakika	50°C	%1.80
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	+	-	50 dakika	50°C	%3.12
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	+	-	60 dakika	50°C	%3.35
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	+	-	70 dakika	50°C	%3.46
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	+	-	90 dakika	50°C	%3.51
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	+	-	120 dakika	50°C	%3.50
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	-	+	10 dakika	50°C	-
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	-	+	20 dakika	50°C	%5.22
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	-	+	30 dakika	50°C	%7.50
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	-	+	50 dakika	50°C	%18.25
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	-	+	60 dakika	50°C	%18.70
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	-	+	70 dakika	50°C	%19.20
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	-	+	90 dakika	50°C	%19.80
0.40M	$3.3 \cdot 10^{-3}M$	0.13M	-	+	120 dakika	50°C	%19.70



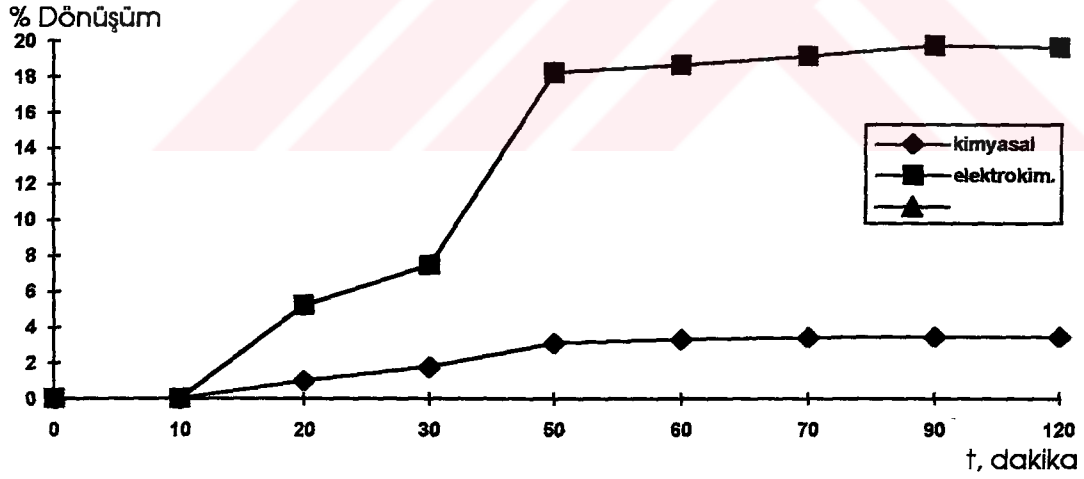
Şekil 4.1 Akrilonitril'in kimyasal ve elektrokimyasal homopolimerizasyonunda verime (AN) konsantrasyonunun etkisi. ($\text{Ce(IV)}=3.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13\text{M}$, $T=50^\circ\text{C}$, $t=90$ dakika.



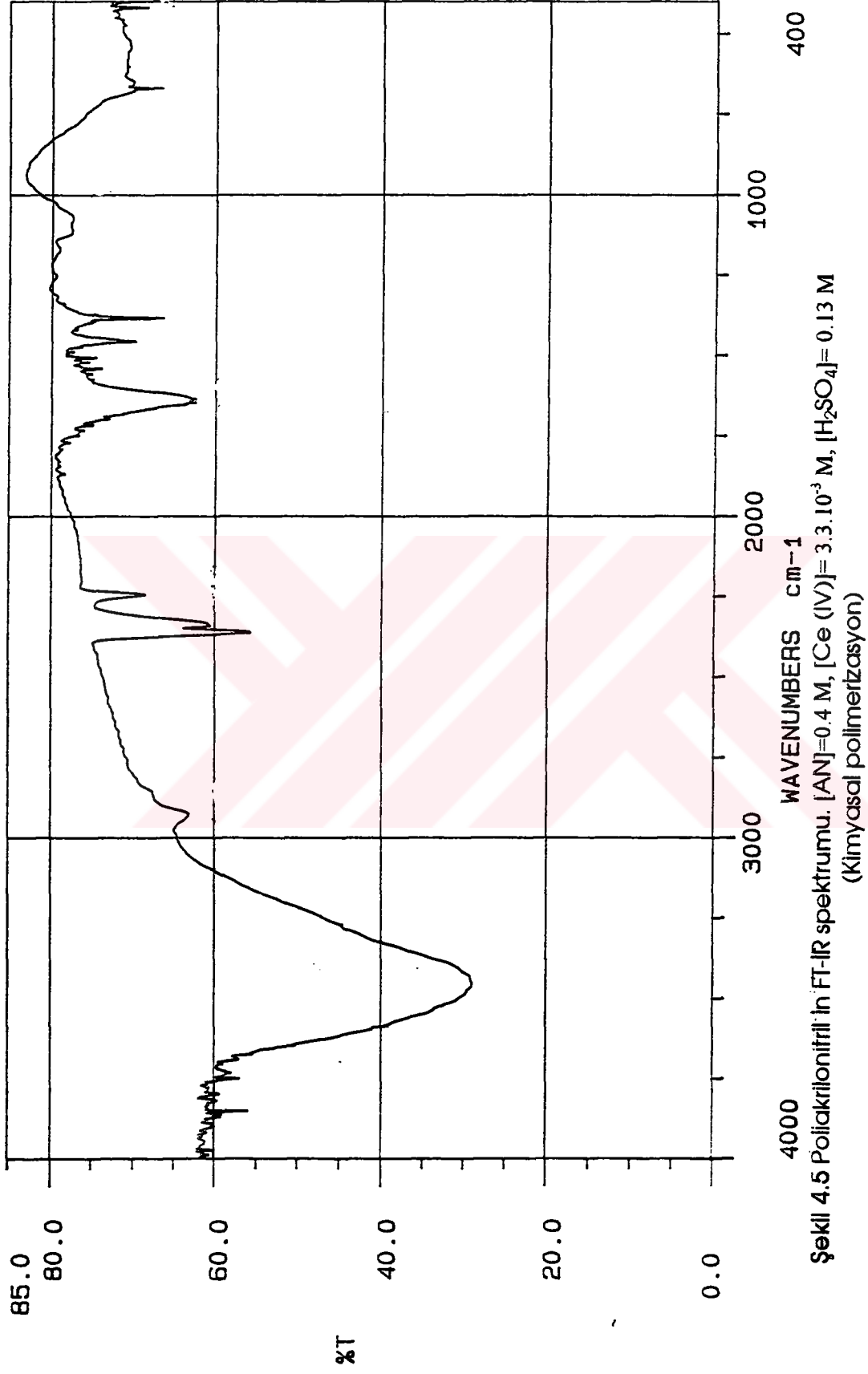
Şekil 4.2 Akrilonitril'in kimyasal ve elektrokimyasal homopolimerizasyonunda verime (Ce(IV)) konsantrasyonunun etkisi. (AN)=0.4 M, $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13\text{M}$, $T=50^\circ\text{C}$, $t=90$ dakika.

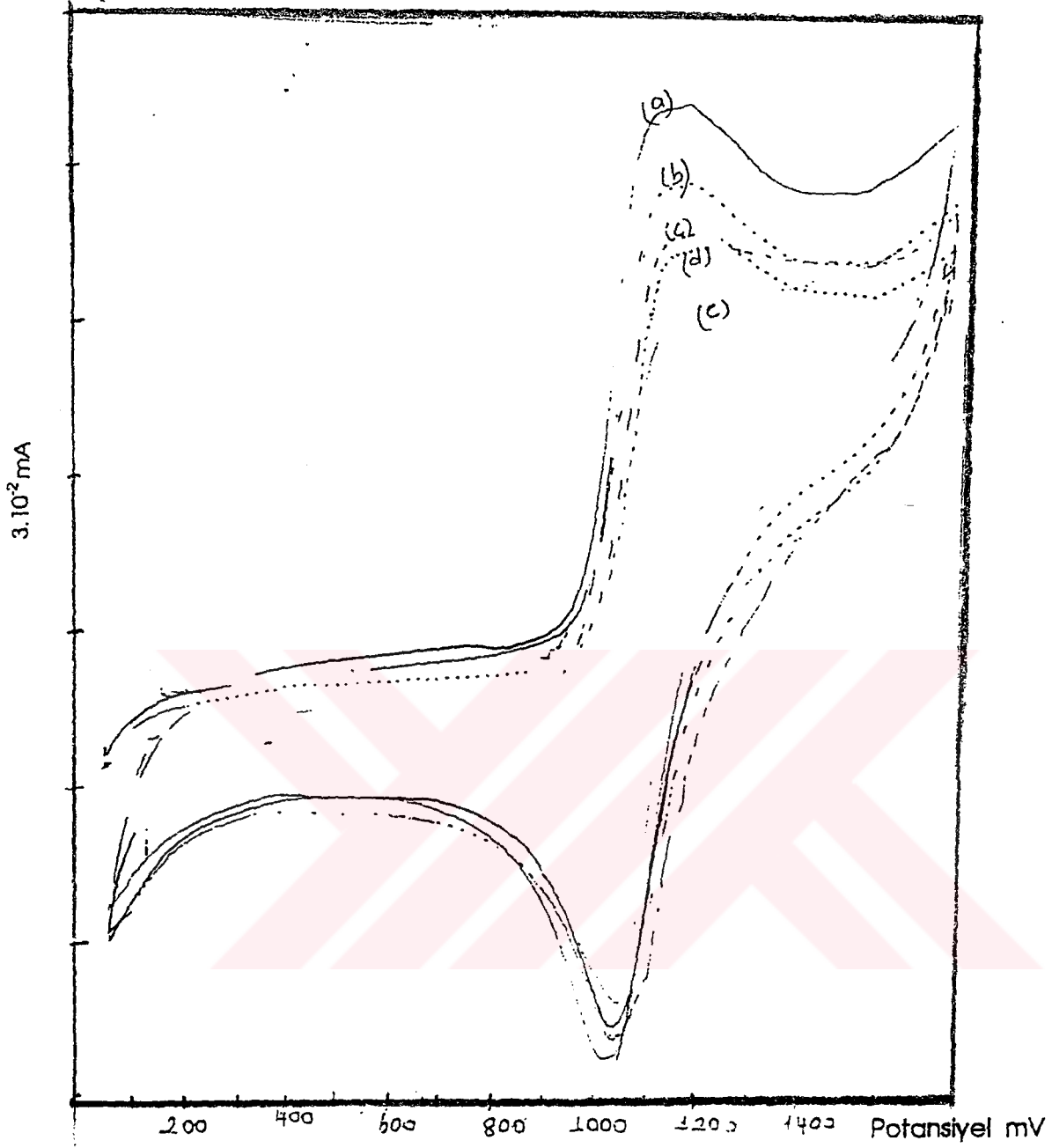


Şekil 4.3 Akrilonitril'in kimyasal ve elektrokimyasal homopolimerizasyonunda verime (H₂SO₄) konsantrasyonunun etkisi. (Ce(IV))=3.3.10⁻³M, (AN)=0.4M, T=50°C, t=90 dakika.



Şekil 4.4 Akrilonitril'in kimyasal ve elektrokimyasal homopolimerizasyonunda verime zamanının. (H₂SO₄)=0.13M, (Ce(IV))=3.3.10⁻³M, (AN)=0.4M, T=50°C, t=90 dakika.





Şekil 4.6 Akrilonitrilin polimerizasyonunda Ce(IV) 'ün yapıya girerek azalmasını gösteren Voltamogram.

- (a) reaksiyon başlangıcından 45 dakika sonra,
 - (b) reaksiyon başlangıcından 60 dakika sonra,
 - (c) reaksiyon başlangıcından 75 dakika sonra,
 - (d) reaksiyon başlangıcından 90 dakika sonra,
 - (e) reaksiyon başlangıcından 150 dakika sonra,
- alınan döğülü voltamogramlar.

4.2. Çözelti Polimerizasyonu

4.2.1. Çözelti Polimerizasyonuna Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi

Kimyasal ve elektrokimyasal graft kopolimerizasyonlarında, $0.41 \cdot 10^{-3}$ - $6.6 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonları arasında çalışılmış, bu denemelerle ilgili sonuçlar Tablo 4.5 toplu olarak verilmiştir. Graft kopolimerizasyonda $0.41 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonunda polimer oluşmazken, elektrokimyasal graft kopolimerizasyonda olduğu gözlenmiştir. Elektrokimyasal graft kopolimerizasyonunda, yüzde katı madde miktarında tüm konsantrasyonlarda fazla bir değişiklik görülmezken, kimyasal graft kopolimerizasyonunda ise $1.65 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda bir maksimum görülürken (Şekil 4.7), artan konsantrasyonlarda başlatıcı konsantrasyonunun fazlasının oluşan radikallerle reaksiyona girerek etkisiz hale getirmesi sonucu, kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir.

Tanecik çapı (mean diameter) ölçümleri sonucu, graft kopolimerizasyonu sonucu elde edilen dispersiyon polimerlerinde, dispersiyon polimerizasyonunun doğal bir sonucu olarak kimyasal graft kopolimerizasyonunda tanecik çapları ile başlatıcı konsantrasyonu arasında tutarlı bir ilişki kurulamamış, kimyasal graft kopolimerizasyonunda tanecik çaplarının birbirine yakın olduğu görülmüş, elektrokimyasal graft kopolimerizasyonu sırasında elde edilen dispersiyon polimerleride ise $1.65 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda birden bire bir artış gözlenmiş (Şekil 4.8), yukarıda açıklanan sebepten dolayı, artan konsantrasyonlarda kayda değer bir değişiklik olmamıştır.

4.2.2. Çözelti Polimerizasyonuna Monomer Konsantrasyonunun Etkisi

Kimyasal ve elektrokimyasal graft kopolimerizasyonlarında, 0.10-0.80 M konsantrasyonları arasında çalışılmıştır (Tablo 4.6). Kimyasal graft kopolimerizasyonunda 0.1 M konsantrasyonda polimer oluşmazken,

elektrokimyasal grafit kopolimerizasyonunda oluştuğu gözlenmiştir. Her iki polimerizasyon türünde de 0.40M'ın üzerindeki monomer konsantrasyonlarında yüksek verimde grafit kopolimer elde edilirken, 0.4M ve altındaki konsantrasyonlardaki polimerizasyonlarda, stabil dispersiyonlar elde edilmiştir. Kimyasal grafit kopolimerizasyonunda 0.20M konsantrasyonda katı madde miktarında artma görölmüş fakat artan konsantrasyonlarda katı madde miktarında azalma olmuştur. Buna karşılık elektrokimyasal grafit kopolimerizasyonunda artan monomer konsantrasyonuna karşılık, monomer fazlasının miseller içine girerek polimerin miktarını arttırmamasından dolayı, katı madde miktarında bir artış gözlenmiş (şekil 4.9) ve 0.40M konsantrasyonda bu artışın bir maksimum verdiği görölmüştür. Kimyasal grafit kopolimerizasyonda tanecik çapında 0.20 M'da bir artış olurken bunun üzerindeki değerlerde bir azalma olmuştur (şekil 4.10).

4.2.3. Çözelti Polimerizasyonuna Poliakrilik Asit (PAA) Konsantrasyonunun Etkisi

Kimyasal ve elektrokimyasal grafit kopolimerizasyonlarında, 0.06-0.4M konsantrasyonları arasında çalışılmıştır (Tablo 4.7). Kimyasal grafit kopolimerizasyonunda, yüzde katı madde miktarı, artan PAA konsantrasyonuna göre düzensiz olarak artmış ve azalmış, elektrokimyasal grafit kopolimerizasyonunda ise artan PAA konsantrasyonuna karşı yüzde katı madde miktarında devamlı bir artış gözlenmiştir (şekil 4.11). PAA konsantrasyonu ile grafit kopolimerizasyonu sonucu elde edilmiş dispersiyon polimerlerinin tanecik çapı arasındaki değişimleri gösteren grafikli şekil 4.12'de verilmiştir.

4.2.4. Çözelti Polimerizasyonuna Sıcaklık Etkisi

Kimyasal ve elektrokimyasal grafit kopolimerizasyonlarında 30-70°C sıcaklığı arasında çalışılmıştır (Tablo 4.8). Her iki polimerizasyon türünde de yüzde katı madde miktarı düşük sıcaklıklarda homopolimer miktarının artması nedeniyle, en

fazla 30°C de elde edilirken, tüm sıcaklıklar karşılaştırıldığında, yüzde katı madde miktarında düzenli bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.13) Kimyasal grafit kopolimerizasyonu sonucu elde edilen dispersiyon polimerlerinde sıcaklık artışı ile tanecik çapının azaldığı görülmüştür (Şekil 4.14).

4.2.5. Çözelti Polimerizasyonuna Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Kimyasal ve elektrokimyasal grafit kopolimerizasyonlarında 0.13-0.39M konsantrasyonları arasında çalışılmıştır (Tablo 4.9). Kimyasal grafit kopolimerizasyonunda yüzde katı madde miktarında düzenli bir artış olmazken, elektrokimyasal grafit kopolimerizasyonunda düzenlidir. Elektrokimyasal yöntemde 0.39M konsantrasyonda yüzde katı madde miktarında 0.39M konsantrasyonda maksimum bir artış gözlenmiştir (Şekil 4.15). Asit konsantrasyonu ile tanecik çapı arasındaki değişimleri gösteren grafik Şekil 4.16'da verilmiştir.

4.3. Polarize Mikroskopta Yapılan Ölçümler

Polarize mikroskopta yapılan ölçümlerde, Poliakrilonitril (PAN) tek başına incelendiğinde, PAN'ın tanecik büyüklüğünün homojen olmayan bir şekilde 40-350 mikron arası bir tanecik büyüklüğünde olduğu görülmüştür (Şekil 4.17-4.18). Poliakrilik asitte (PAA) ise oldukça homojen dağılımla 0.3 mikron tanecik büyüklüğünde olduğu görülmüştür (Şekil 4.19-4.20).

Aynı mol oranına sahip (AN/PAA=6.66) numune 5 ve 12 karşılaştırıldığında, numune 12'ye göre iki kat AN ve PAA sahip numune 5'de, PAN birleşmesi sonucu 20-30 mikron boyutunda birleşen ve çöken tanecikler gözlenmiş (Şekil 4.21), numune 12'de ise homojen bir dağılım gözlenmiştir (Şekil 4.22). Numune 24 ve 36 karşılaştırıldığında mol oranları aynı (AN/PAA=5) olan biri kimyasal (24) diğeri elektrokimyasal (36) iki numuneden elektrokimyasal olanın (Şekil 4.23-4.25)

kimyasala göre (Şekil 4.24-4.26) çok daha homojen ve küçük taneciklerden oluştuğu görülmüştür.

Bütün bu sonuçlar göstermektedir ki çok büyük tanecikli polimere sahip AN ve küçük tanecik boyutuna sahip PAA'nın dispersiyon polimerizasyonu sonucu, koşullara bağlı olmak üzere, polarize mikroskopta çekilen resimlerden görüldüğü üzere 1-2 mikron civarında tanecik boyutlu polimerler oluştuğu gözlenmiş, tanecik boyutu ölçme cihazı ile (MultiSizer) yapılan ölçümler bunu desteklemiştir.

4.4. İletkenlik Ölçümü

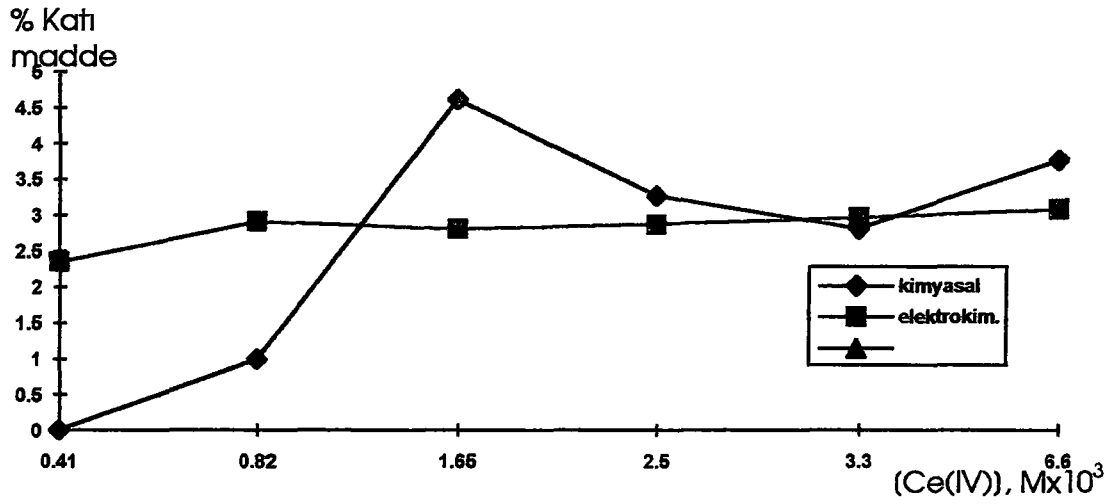
Kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonu ile yapılan tüm denemelerde iletkenliğin reaksiyon süresince kayda değer bir artış göstermediği gözlenmiş, bu az miktardaki değişimin ortamda yeterince (PAA) ve (H_2SO_4) kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. İletkenliğe, asit konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.27, monomer konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.28, poliakrilik asit konsantrasyonunun etkisi 4.29, başlatıcı konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.30'daki grafiklerde verilmiştir.

4.5. pH Ölçümü

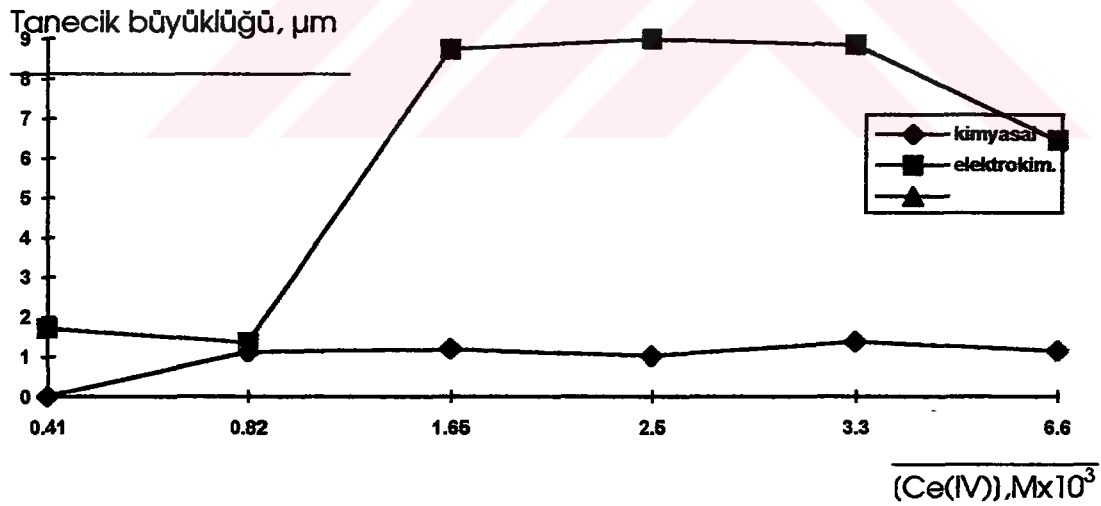
Kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonu ile yapılan tüm denemelerde pH'nın reaksiyon süresince kayda değer bir artış göstermediği gözlenmiş, bu az miktardaki değişimin ortamda yeterince (PAA) ve (H_2SO_4) kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. pH'a, asit konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.31, monomer konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.32, poliakrilik asit konsantrasyonunun etkisi 4.33, başlatıcı konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.34'deki grafiklerde verilmiştir.

Tablo 4.5 Akrilonitril'in poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonunda (Ce(IV)) konsantrasyonun etkisi *OYÇ= ortalama tanecik yarıçapı, %KM=%katı madde miktarı

(AN)	[Ce(IV)]	(PAA)	(H ₂ SO ₄)	Kim.	Elekt.	Süre	T	OYÇ, µm	%KM, %
0.4 M	4.1.10 ⁻⁴ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	-	-
0.4 M	8.2.10 ⁻⁴ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.139	1
0.4 M	1.6.10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.207	4.62
0.4 M	2.5.10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.030	3.28
0.4 M	3.3.10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.395	2.82
0.4 M	6.6.10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.164	3.78
0.4 M	4.1.10 ⁻⁴ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	1.707	2.35
0.4 M	8.2.10 ⁻⁴ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	1.359	2.91
0.4 M	1.6.10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	8.746	2.81
0.4 M	2.5.10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	8.989	2.88
0.4 M	3.3.10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	8.850	2.97
0.4 M	6.6.10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	6.452	3.09



Şekil 4.7 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle dispersiyon polimerizasyonunda % katı madde miktarına başlatıcı konsantrasyonunun etkisi. (AN)=0.4M. (PAA)=0.12M. (H₂SO₄)=0.13M, T=50°C, t=180 dakika.



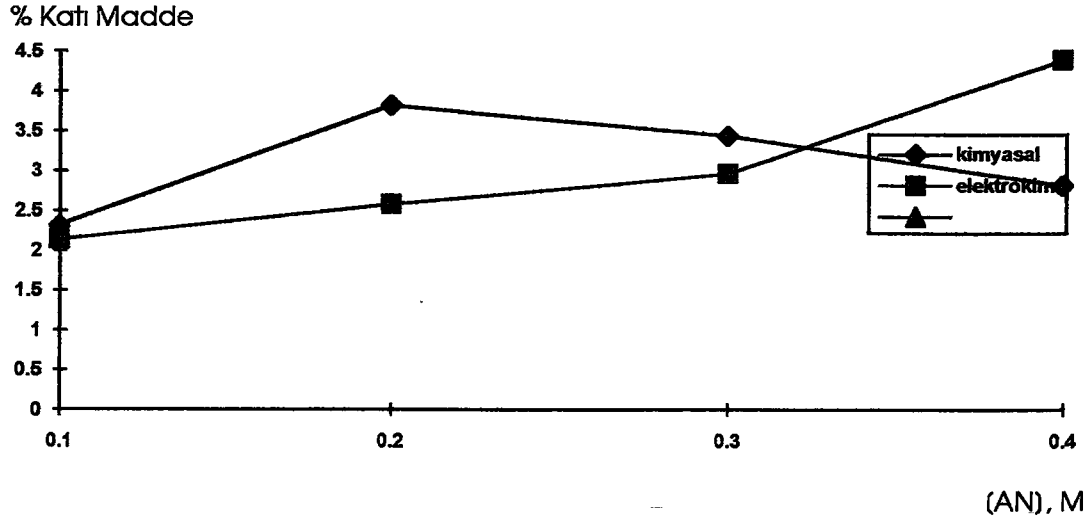
Şekil 4.8 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle dispersiyon polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne başlatıcı konsantrasyonunun etkisi. (AN)=0.4M. (PAA)=0.12M. (H₂SO₄)=0.13M, T=50°C, t=180 dakika.

Tablo 4.6 Akrilonitril'in polakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonuna (AN) konsantrasyonun etkisi *OYÇ= ortalama tanecek yarıçapı, %KM=%katı madde miktarı

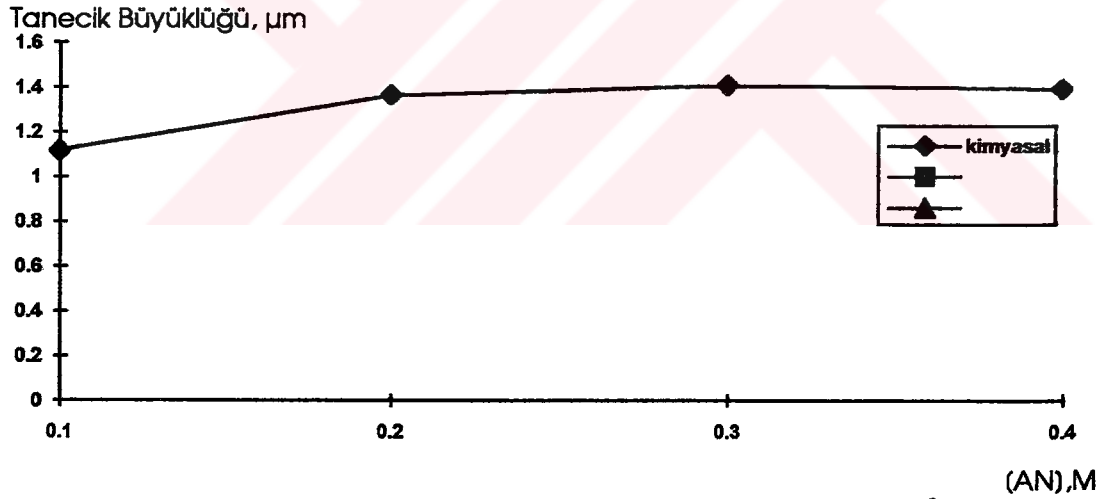
(AN)	(Ce(IV))	(PAA)	(H ₂ SO ₄)	Kim.	Elekt.	Süre	T	OYÇ, µm	%KM,%
0.1 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.120	2.32
0.2 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.365	3.82
0.3 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.410	3.44
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.395	2.82
0.1 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	-	2.14
0.2 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	-	2.58
0.3 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	-	2.97
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	-	4.40

Tablo 4.7 Akrilonitril'in polakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonuna (PAA) konsantrasyonun etkisi *OYÇ= ortalama tanecek yarıçapı, %KM=%katı madde miktarı

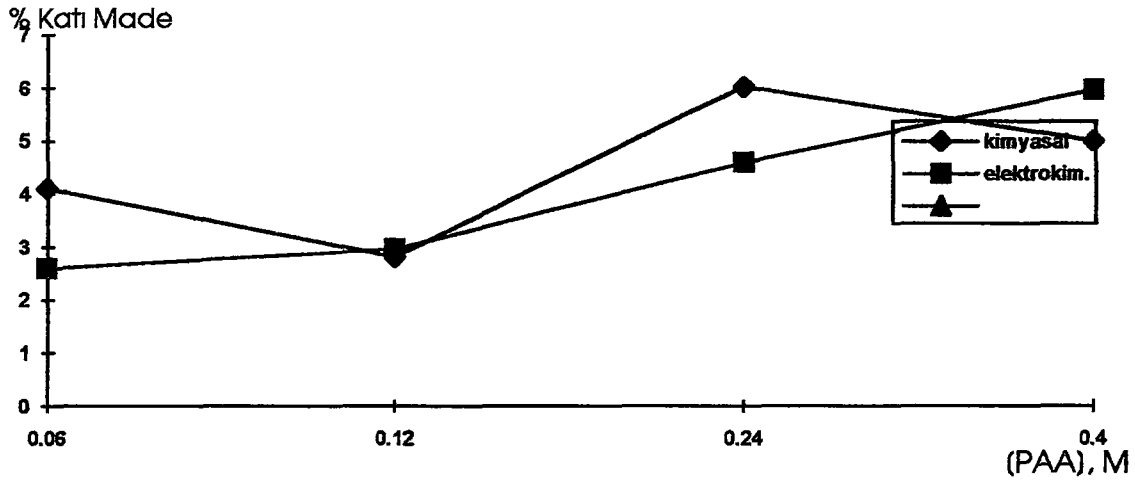
(AN)	(Ce(IV))	(PAA)	(H ₂ SO ₄)	Kim.	Elekt.	Süre	T	OYÇ, µm	%KM,%
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.06 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	3.196	4.11
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	1.395	2.82
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.24 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	8.894	6.04
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.40 M	0.13 M	+	-	180 dak	50°C	2.364	5.01
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.06 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	-	2.59
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	-	2.97
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.24 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	-	4.60
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.40 M	0.13 M	-	+	180 dak	50°C	-	5.98



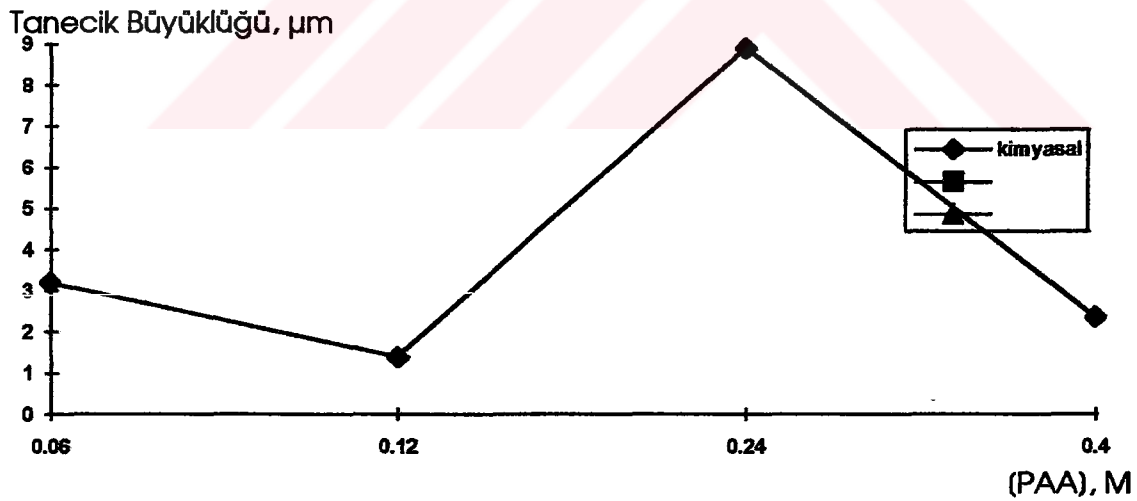
Şekil 4.9 Akrilonitril'in poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonunda % katı madde miktarına monomer konsantrasyonu etkisi. $(\text{Ce(IV)})=3.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$. $(\text{PAA})=0.12\text{M}$. $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13\text{M}$, $T=50^\circ\text{C}$, $t=180$ dakika.



Şekil 4.10 Akrilonitril'in poliakrilik asit varlığında kimyasal dispersiyon polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne monomer konsantrasyonu etkisi. $(\text{Ce(IV)})=3.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$. $(\text{PAA})=0.12\text{M}$. $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13\text{M}$, $T=50^\circ\text{C}$, $t=180$ dakika.



Şekil 4.11 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle dispersiyon polimerizasyonunda % katı madde miktarına (PAA) konsantrasyonunun etkisi. (AN)=0.4M. (Ce(IV))=3.3.10⁻³M, (H₂SO₄)=0.13M, T=50°C, t=180 dakika.



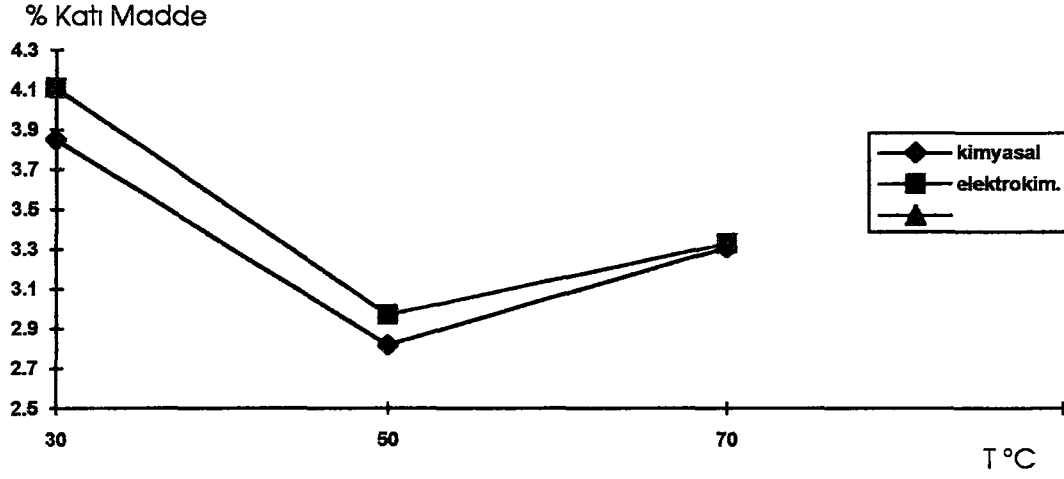
Şekil 4.12 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında kimyasal yöntemlerle dispersiyon polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne (PAA) konsantrasyonunun etkisi. (AN)=0.4M. (Ce(IV))=3.3.10⁻³M. (H₂SO₄)=0.13M, T=50°C, t=180 dakika.

Tablo 4.8 Akrilonitril'in poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonuna sıcaklığın konsantrasyonun etkisi *OYÇ= ortalama tanecek yarıçapı, %KM=%katı madde miktarı

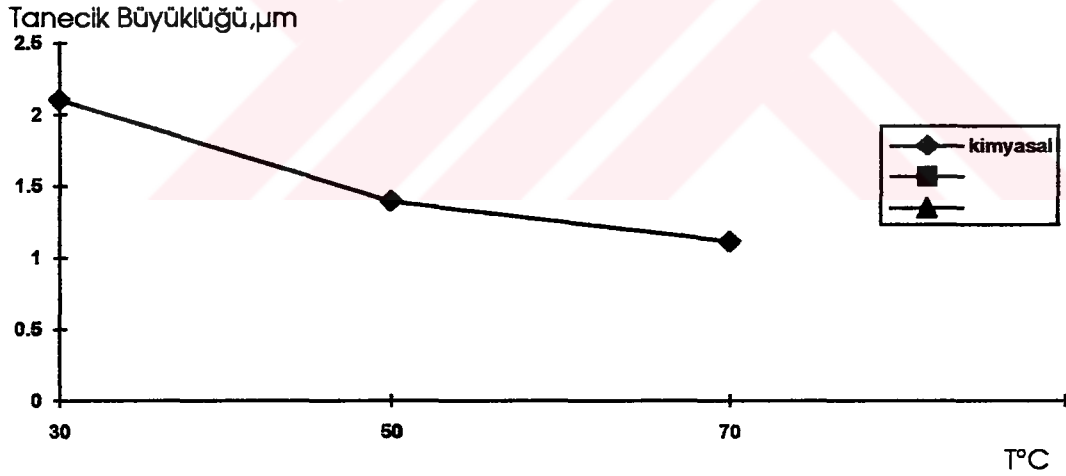
(AN)	(Ce(IV))	(PAA)	(H ₂ SO ₄)	Klm.	Elekt.	Süre	T	OYÇ, µm	%KM,%
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	30 °C	2.103	3.85
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50 °C	1.395	2.82
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	70 °C	1.117	3.31
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	30 °C	-	4.11
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50 °C	-	2.97
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	70 °C	-	3.33

Tablo 4.9 Akrilonitril'in poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonuna (H₂SO₄) konsantrasyonun etkisi *OYÇ= ortalama tanecek yarıçapı, %KM=%katı madde miktarı

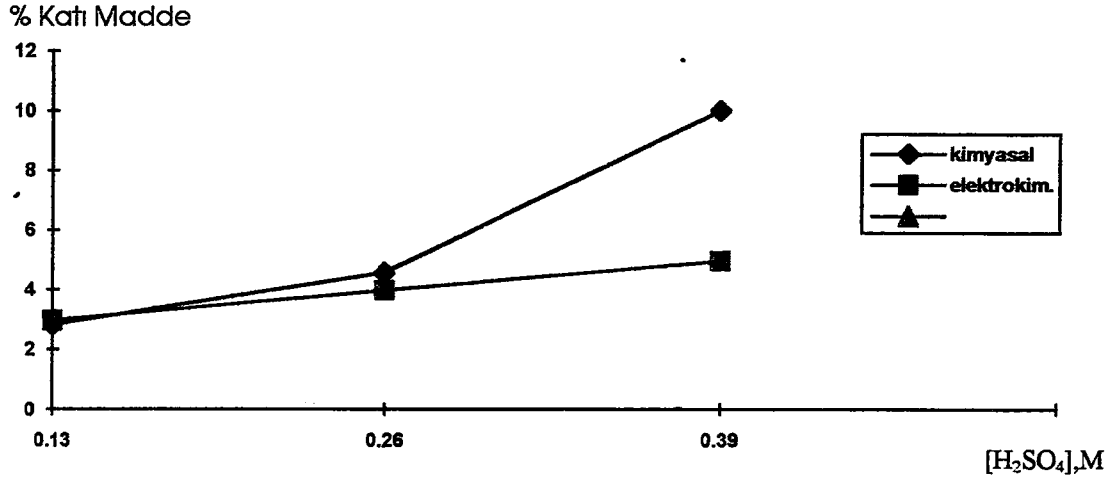
(AN)	(Ce(IV))	(PAA)	(H ₂ SO ₄)	Klm.	Elekt.	Süre	T	OYÇ, µm	%KM,%
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	+	-	180 dak	50 °C	1.395	2.82
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.26 M	+	-	180 dak	50 °C	1.997	4.58
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.39 M	+	-	180 dak	50 °C	1.608	10.02
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.13 M	-	+	180 dak	50 °C	-	2.97
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.26 M	-	+	180 dak	50 °C	-	3.98
0.4 M	3.3. 10 ⁻³ M	0.12 M	0.39 M	-	+	180 dak	50 °C	-	4.97



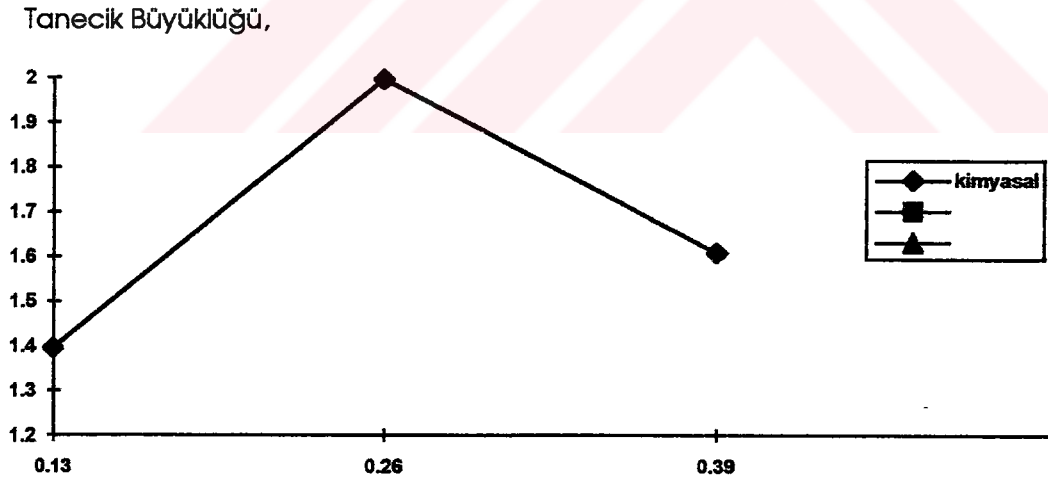
Şekil 4.13 Akrilonitril polimerizasyonunda kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonunda % katı madde miktarına sıcaklık değişiminin etkisi. $(\text{Ce(IV)})=3.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$. $(\text{PAA})=0.12\text{M}$. $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13\text{M}$, $(\text{AN})=0.4\text{M}$, $t=180$ dakika.



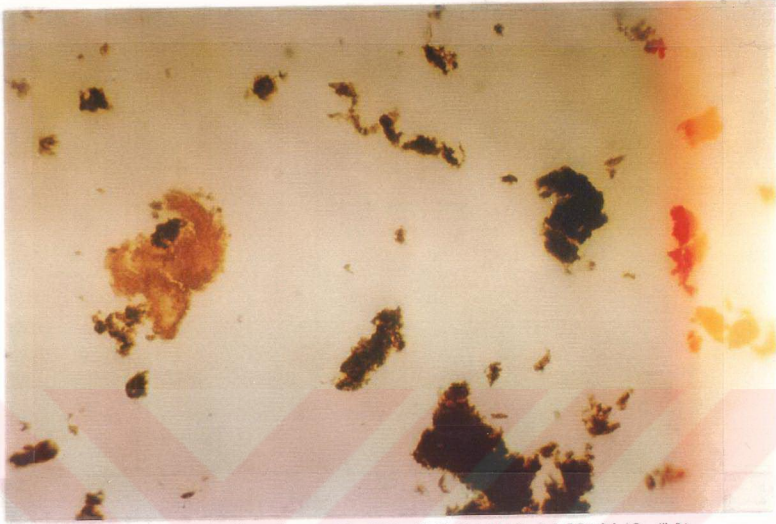
Şekil 4.14 Akrilonitril polimerizasyonunda kimyasal dispersiyon polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne sıcaklık değişiminin etkisi. $(\text{Ce(IV)})=3.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$. $(\text{PAA})=0.12\text{M}$. $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13\text{M}$, $(\text{AN})=0.4\text{M}$, $t=180$ dakika.



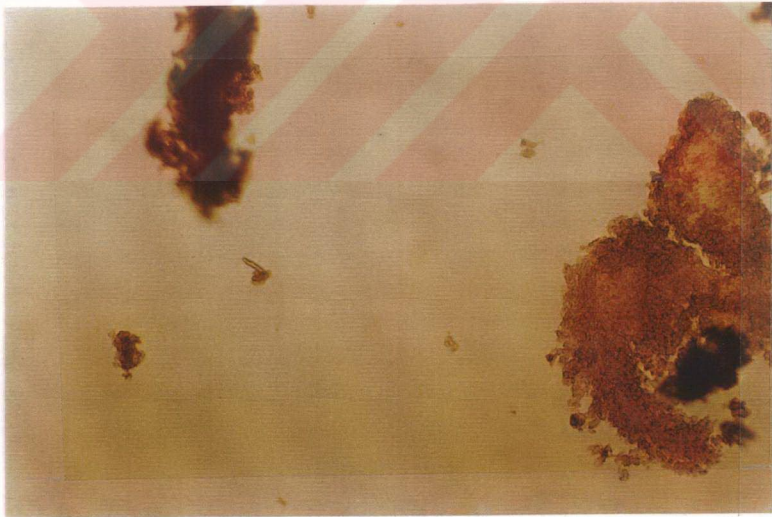
Şekil 4.15 Akrilonitril'in poliakrilik asit varlığında kimyasal ve elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonunda % katı madde miktarına asit konsantrasyonunun etkisi. (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M. (PAA)=0.12M. T=50°C, (AN)=0.4M, t=180 dakika.



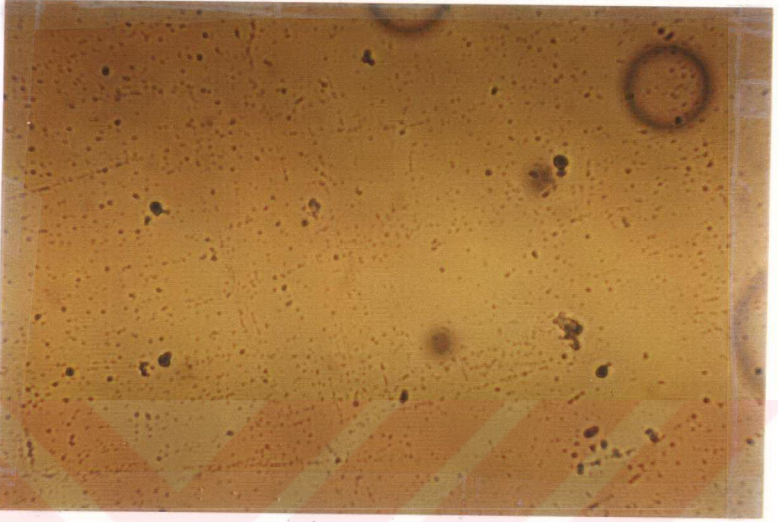
Şekil 4.16 Akrilonitril'in poliakrilik asit varlığında kimyasal dispersiyon polimerizasyonunda tanecik büyüklüğüne asit konsantrasyonunun etkisi. (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M. (PAA)=0.12M. T=50°C, (AN)=0.4M, t=180 dakika.



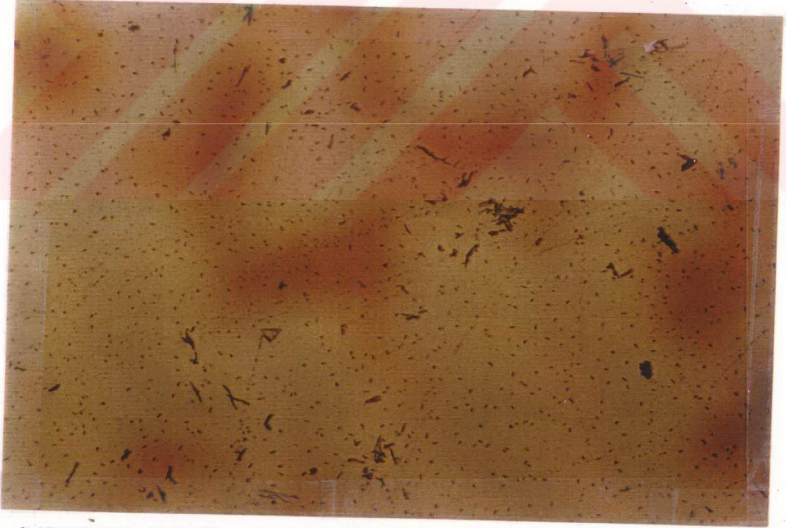
Şekil 4.17 PAN x 4 büyültme "gerçekte 72 kat" (0.8M (AN), $3.3 \cdot 10^{-3}$ M (Ce(IV)), 0.13M (H_2SO_4))



Şekil 4.18 PAN x 10 Büyültme "gerçekte 144 kat" (0.8M (AN), $3.3 \cdot 10^{-3}$ M (Ce(IV)), 0.13M (H_2SO_4))



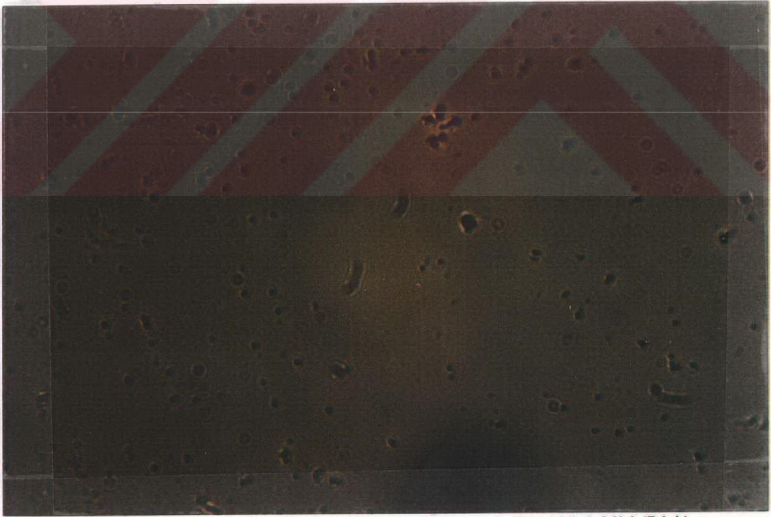
Şekil 4.19 PAAx10 Büyütlme "gerçekte 144 kat"



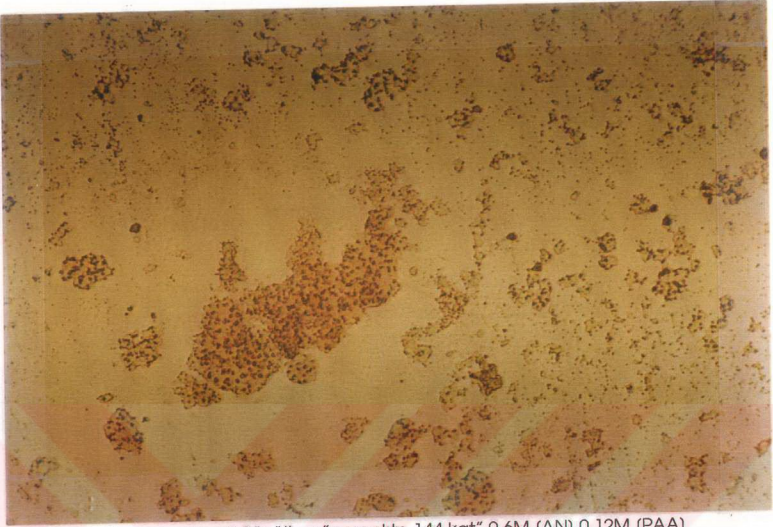
Şekil 4.20 PAAx40 Büyütlme "gerçekte 300 kat"



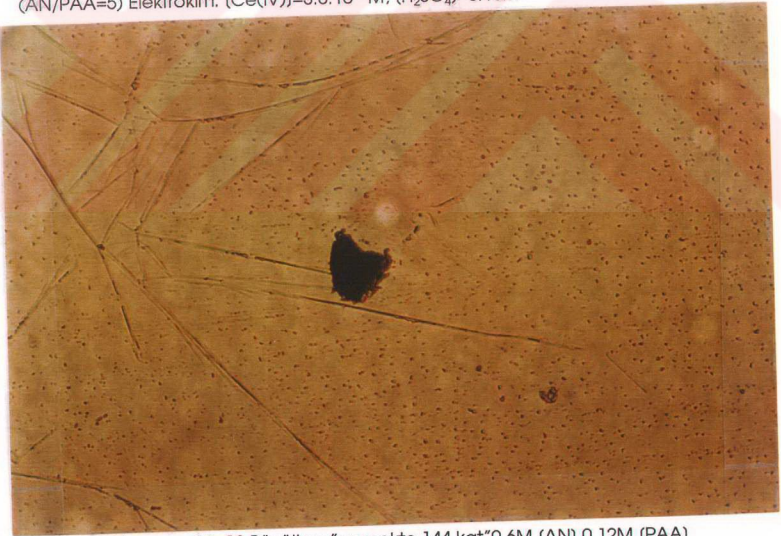
Şekil 4.21 Numune 5x10 Büyütlme "gerçekte 144 kat" 0.8M (AN), 0.12M (PAA) (AN/PAA=6.66), $(\text{Ce(IV)})=3.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13\text{M}$



Şekil 4.22 Numune 12 x10 Büyütlme "gerçekte 144 kat" 0.4M (AN), 0.06M (PAA) (AN/PAA=6.66), $(\text{Ce(IV)})=3.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.13\text{M}$



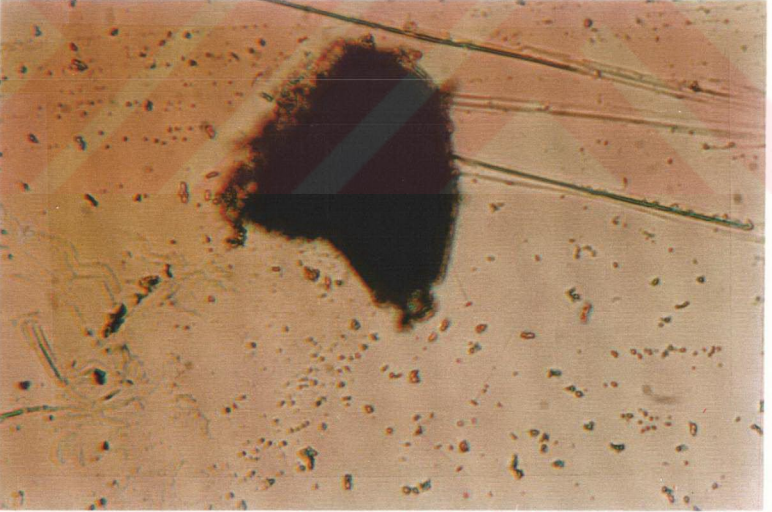
Şekil 4.23 Numune 36 x10 Büyültme "gerçekte 144 kat" 0.6M (AN),0.12M (PAA) (AN/PAA=5) Elektrokim. (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, (H₂SO₄)=0.13M



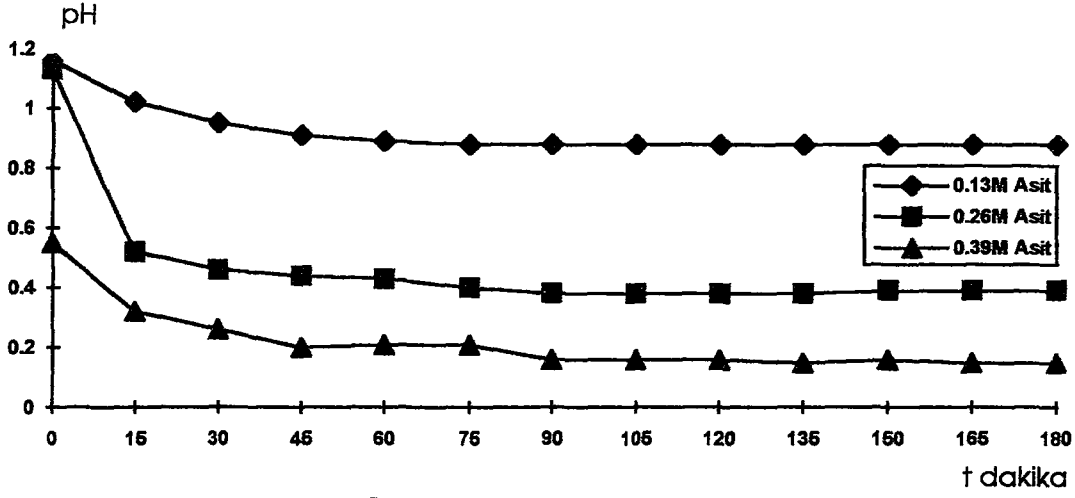
Şekil 4.24 Numune 24 x10 Büyültme "gerçekte 144 kat" 0.6M (AN),0.12M (PAA) (AN/PAA=5) Kimyasal, (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, (H₂SO₄)=0.13M



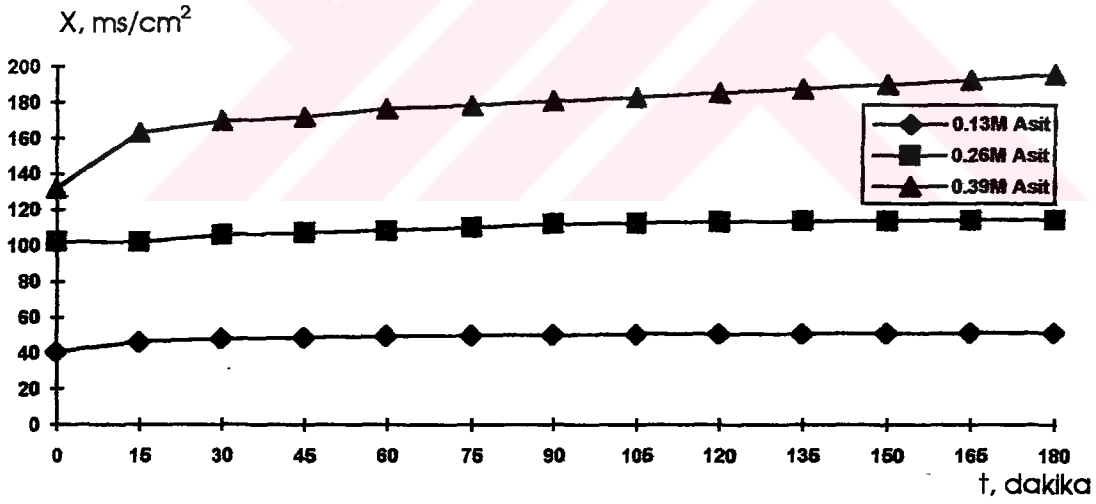
Şekil 4.25 Numune 36 x40 Büyültme "gerçekte 300 kat" 0.6M (AN),0.12M (PAA) (AN/PAA=5)Elektrokim., (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, (H₂SO₄)=0.13M



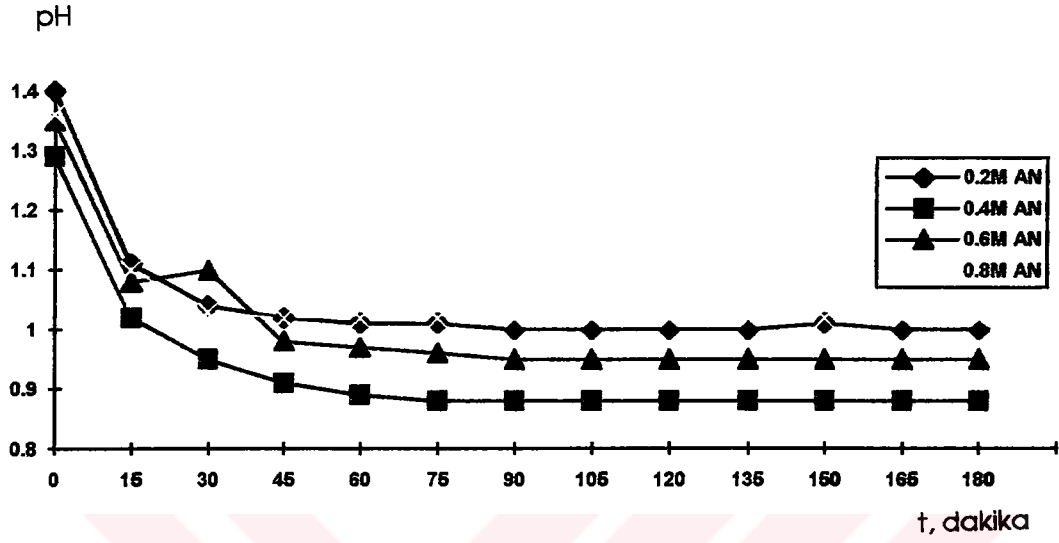
Şekil 4.26 Numune 24 x40 Büyültme "gerçekte 300 kat" 0.6M (AN),0.12M (PAA) (AN/PAA=5)Kimyasal, (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, (H₂SO₄)=0.13M



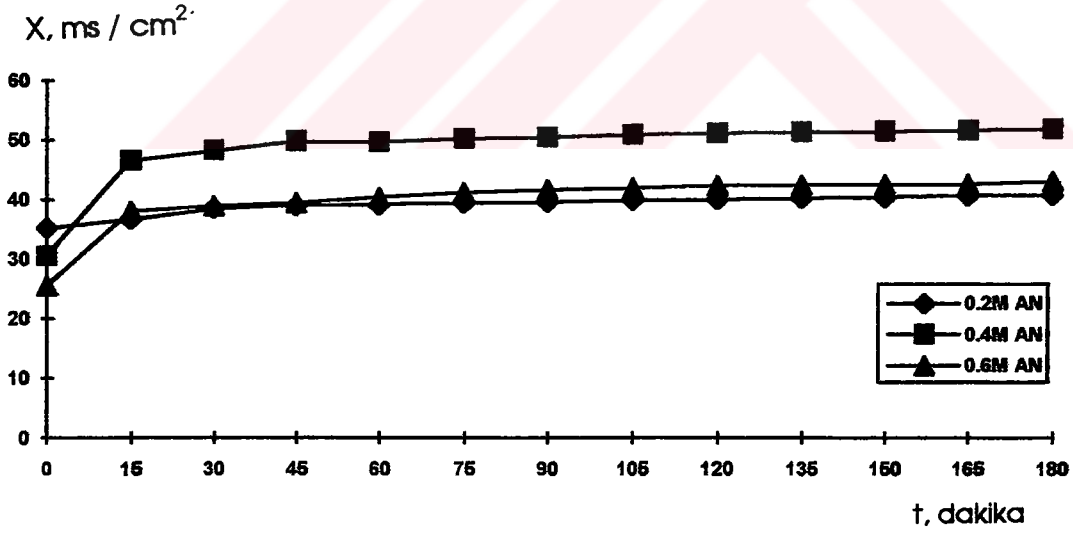
Şekil 4.27 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında dispersiyon polimerizasyonunda pH'nın zamanla değişimine asit konsantrasyonunun etkisi. (AN)=0.4M, (PAA)=0.12M, (Ce(IV))=3.3.10⁻³M, T = 50°C.



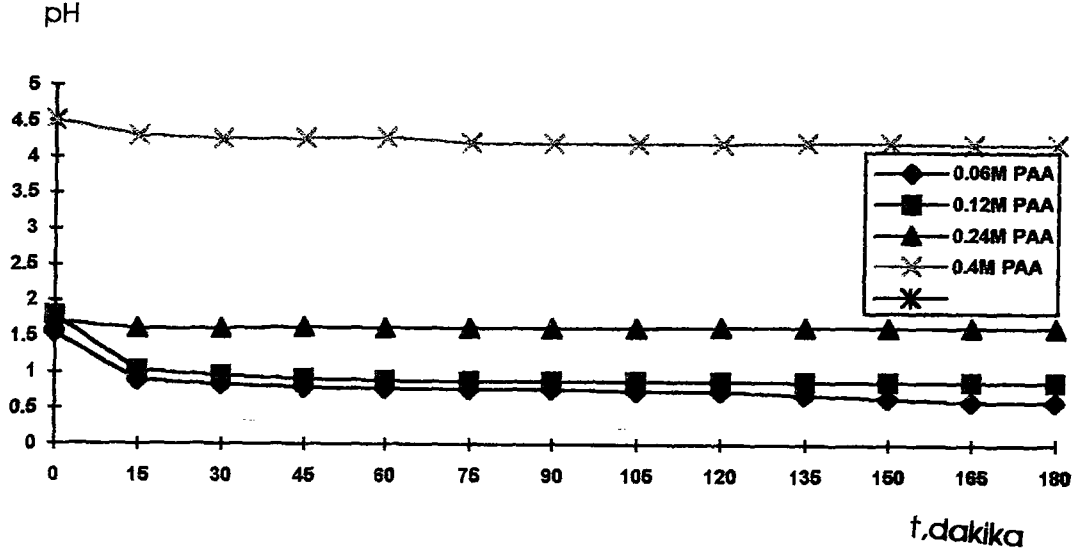
Şekil 4.31 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında dispersiyon polimerizasyonunda iletkenliğin zamanla değişimine asit konsantrasyonunun etkisi. (AN)=0.4M, (PAA)=0.12M, (Ce(IV))=3.3.10⁻³M, T = 50°C.



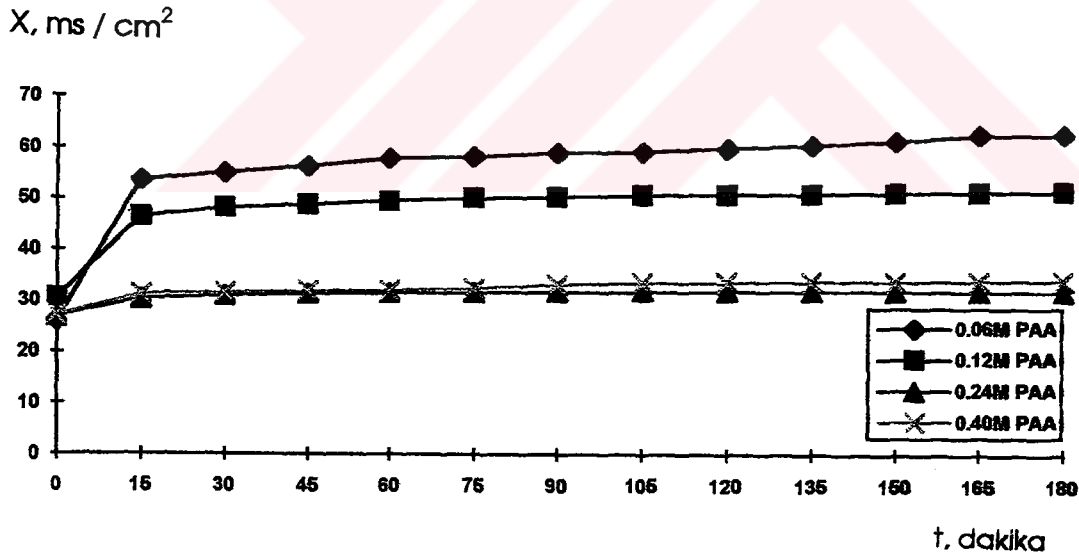
Şekil 4.28 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında dispersiyon polimerizasyonunda pH'ın zamanla değişimine monomer konsantrasyonunun etkisi. (H_2SO_4)=0.13M, (PAA)=0.12M, (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 50^\circ C$.



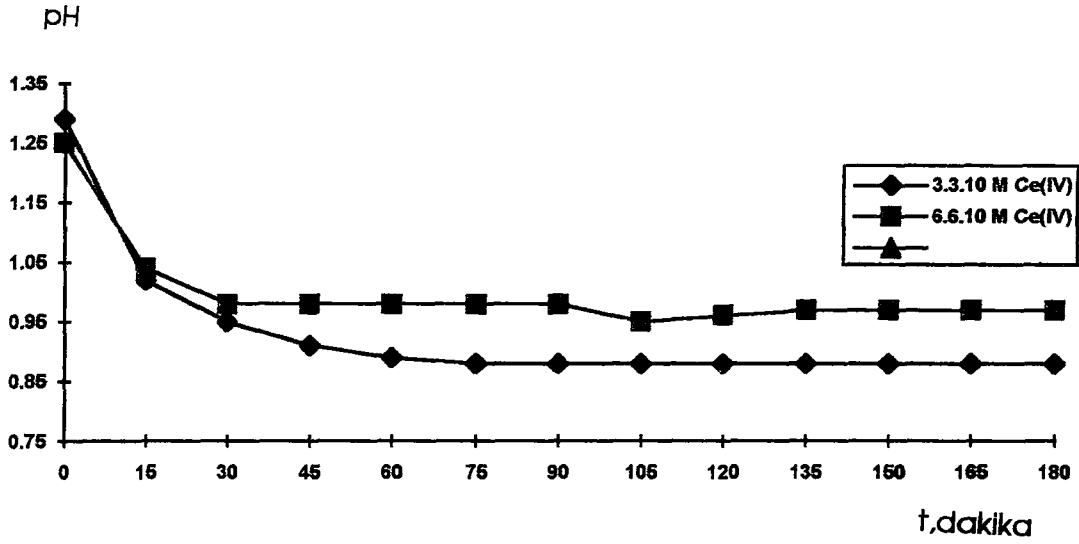
Şekil 4.32 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında dispersiyon polimerizasyonunda iletkenliğin zamanla değişimine monomer konsantrasyonunun etkisi. (H_2SO_4)=0.13M, (PAA)=0.12M, (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 50^\circ C$.



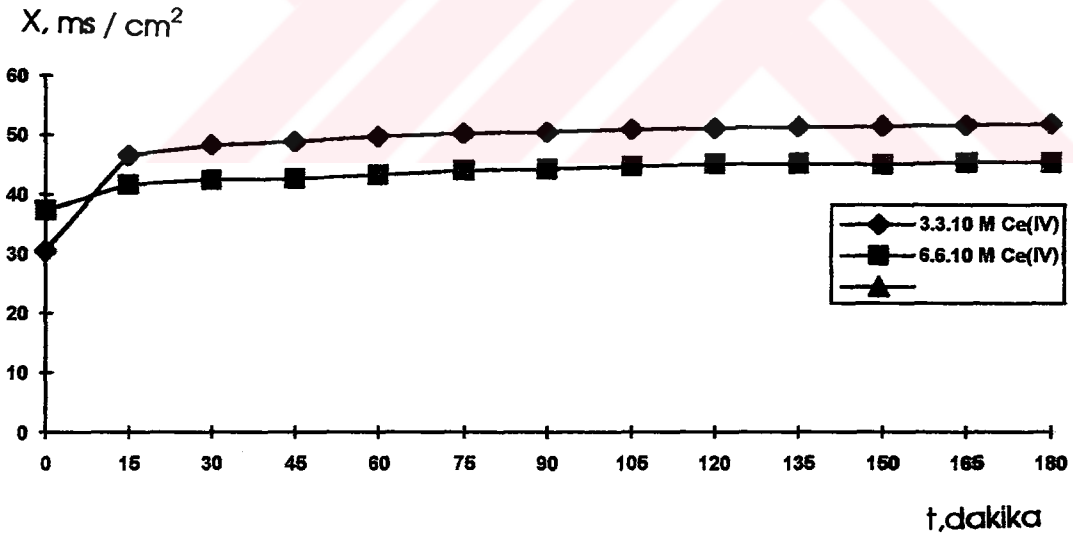
Şekil 4.29 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında dispersiyon polimerizasyonunda pH'nın zamanla değişimine (PAA) konsantrasyonunun etkisi. (H_2SO_4)=0.13M, (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, (AN)=0.4 M, T = 50°C.



Şekil 4.33 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında dispersiyon polimerizasyonunda iletkenliğin zamanla değişimine PAA konsantrasyonunun etkisi. (H_2SO_4)=0.13M, (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, (AN)=0.4 M, T = 50°C.



Şekil 4.30 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında dispersiyon polimerizasyonunda pH'ın zamanla değişmesine başlatıcı konsantrasyonunun etkisi. (H_2SO_4)=0.13M, (PAA)=0.12M, (AN)=0.4 M, $T = 50^\circ C$.



Şekil 4.34 Akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında dispersiyon polimerizasyonunda iletkenliğin zamanla değişimine başlatıcı konsantrasyonunun etkisi. (H_2SO_4)=0.13M, (PAA)=0.12M, (AN)=0.4 M, $T = 50^\circ C$.

4.6. Infrared Analizi

Infrared analizinde, poliakrilik asit(PAA)-poliakrilonitril(PAN) fiziksel karışımının 1421 cm^{-1} 'de gözlenen C-N titreşimine ait pikinin (Şekil4.35), akrilonitrilin poliakrilik asit varlığında Ce(IV) ile kimyasal dispersiyon polimerizasyonundan elde edilen FT-IR spektrumunda 1450 cm^{-1} 'e (Şekil4.36) kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca dispersiyon polimerizasyonu sonucu elde edilmiş numunede 1650 cm^{-1} 'deki PAA'nın karbonil pikinin yanısıra 1728 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşumu gözlenmiştir. Bu pik PAA'deki karbonil bağının daha karalı olması yani karboksil grubunun azot ile etkileşiminin sonucu karbonilin konjugasyonunu engellediğini gösterir, bu da 1650 cm^{-1} 'deki pikin yarılarak 1728 cm^{-1} 'e şift etmesine neden olur. 1650 cm^{-1} 'deki pikin halen görünür olması, PAA zinciri üzerindeki tüm -COOH gruplarının akrilonitrildeki -CN grubunun azotu ile etkileşmediğini gösterir.

AN , PAA ve PAA-PAN fiziksel karışımına ait FT- IR spektrumlarında 1728 cm^{-1} 'de bir pik görülmezken, dispersiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen numunelerden alınan FT-IR soektrumlarında 1728 cm^{-1} 'de bir pikin görülmesi yeni gözlenen bu pikin dispersiyon polimerizasyonu ürününe ait olduğunu kesinleştirmiştir. Bu pikin şiddeti (Ce(IV))'ün konsantrasyonunun artması ile fazla değişmezken, (AN) ve (PAA) etkileşmesine bağlı bir pik olduğu için (Şekil 4.37) (AN) konsantrasyonuna bağlı olarak şiddeti değişmektedir. AN'in kimyasal dispersiyon polimerizasyonunda (PAA), (Ce(IV)), (Asit) konsantrasyonları sabit tutulduğunda, (AN)'in 0.40M 'dan 0.80M 'a değiştirildiği üç ayrı örneğin 1728 cm^{-1} 'deki pik şiddetleri karşılaştırıldığında en şiddetli pikin 0.60M konsantrasyonda gözlemlendiği saptanmıştır (Şekil 4.36-4.38-4.39), bu da zamanla bulut şeklinde çöken, ama karıştırıldığında tekrar dispers alabilen örneğe karşılık gelmektedir. Bu sonuç 0.60M (AN) konsantrasyonun, bu şartlarda kullanılabilecek en yüksek değer olduğunu gösterir. 0.8M (AN)'in kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle polimerizasyonunda benzer koşullarda yüksek verimle bulk olarak polimerleştiği gözlenmiş olduğundan , bu konsantrasyonda ortamda (PAA)'le etkileşecek yeterli miktarda (AN) monomer kalmadığı ve

bunun bir sonucu olarak etkileşimin dolayısıyla 1728 cm⁻¹'deki pikin şiddetinin azaldığı sonucuna varıldı (Şekil 4.40).

0.80M (AN) kullanılan elektrokimyasal ve kimyasal dispersiyon polimerizasyonundaki denemelerin sonuçları karşılaştırıldığında, elektrokimyasalda 1728 cm⁻¹'deki pikin maksimum etkileşmeye ait olacak şekilde şiddetli olup, kimyasalda bu konsantrasyonda olduğu gibi azalmaması ve aynı zamanda çökmenin çok uzun sürede olması yüzde katı madde miktarında verim-AN konsantrasyonu (Tablo 4.6) incelendiğinde, elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonunun yaklaşık 1.5 misli daha fazla olduğu göz önüne alındığında beklenen bir sonuçtur.

Yine 1728 cm⁻¹'deki pikin şiddeti kimyasal dispersiyon polimerizasyonunda 30-50°C'de elde edilen iki dispersiyon için incelendiğinde, 30°C'deki (Şekil 4.41) pikin çok şiddetli oluşu, polimerizasyon sıcaklığı için 30°C'nin 50°C'den daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu sonucu dispersiyon polimerizasyonunda katı madde miktarı/sıcaklık ve aynı zamanda tanecik büyüklüğü/sıcaklık grafiklerinden de yüzde katı madde miktarının sıcaklıkla azalması ve tanecik çapının sıcaklığın artmasıyla azalması Şekil 4.13-4.14'de görülmektedir ve dispersiyon ürünlerinin FT-IR analizlerinde gözlenen 1728 cm⁻¹'deki pikin şiddetinin sıcaklıkla değişimini desteklemektedir.

4.7. UV-visible ile Ölçümleri ve Kinetik bulgular

Yapılan tüm denemelerde alınan numunelerin seyreltilmesi ile başlatıcı (Şekil 4.42) zaman ve monomer (Şekil 4.43) zaman değişimleri incelenmiştir

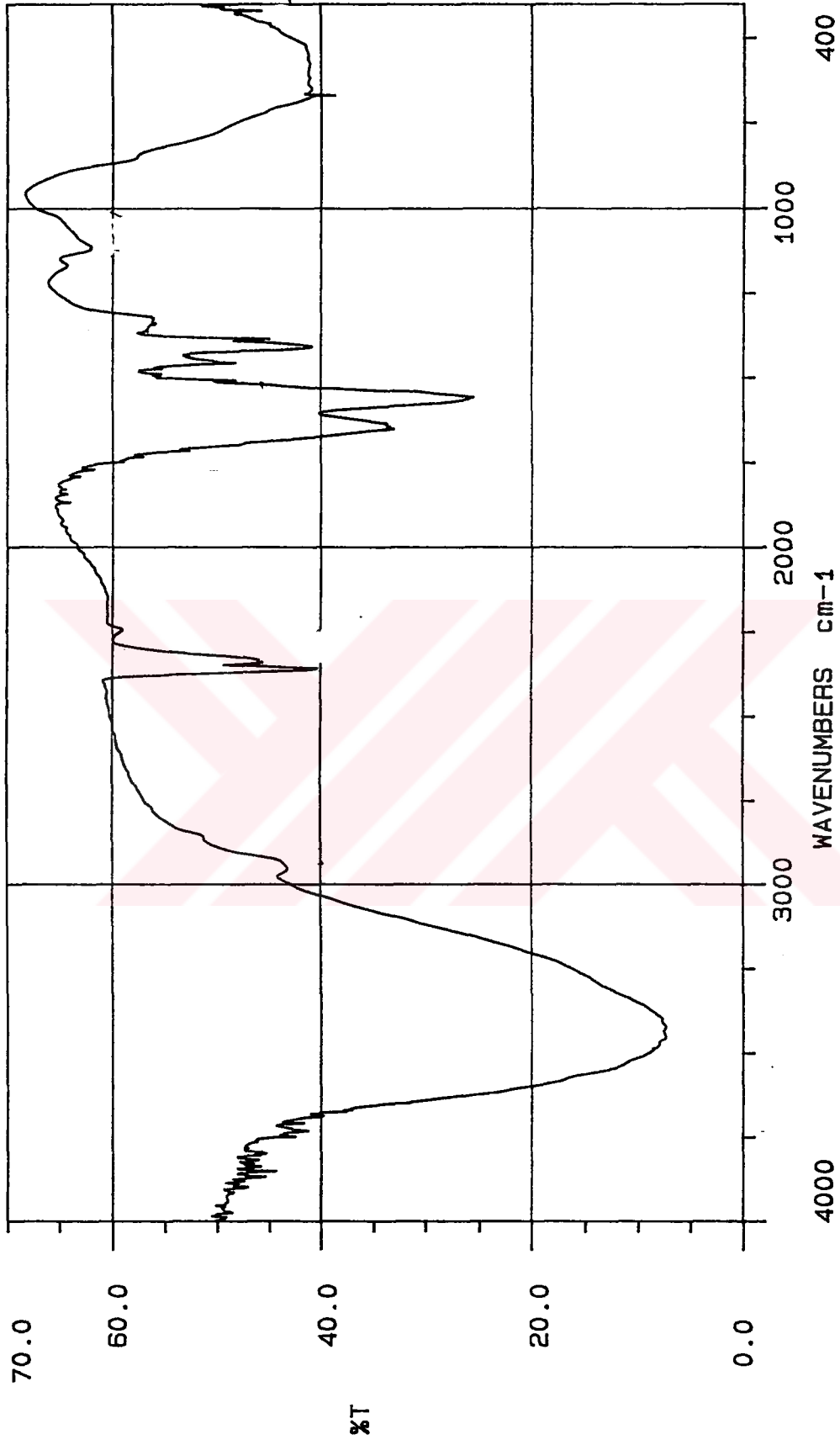
Bu çalışmada kinetik, ortamdaki Ce(IV)'ün azalması gözönüne alınarak incelenmiştir. Ce(IV)'ün azalma hızı;

$$-d(Ce(IV)) / dt = k(Ce(IV))$$

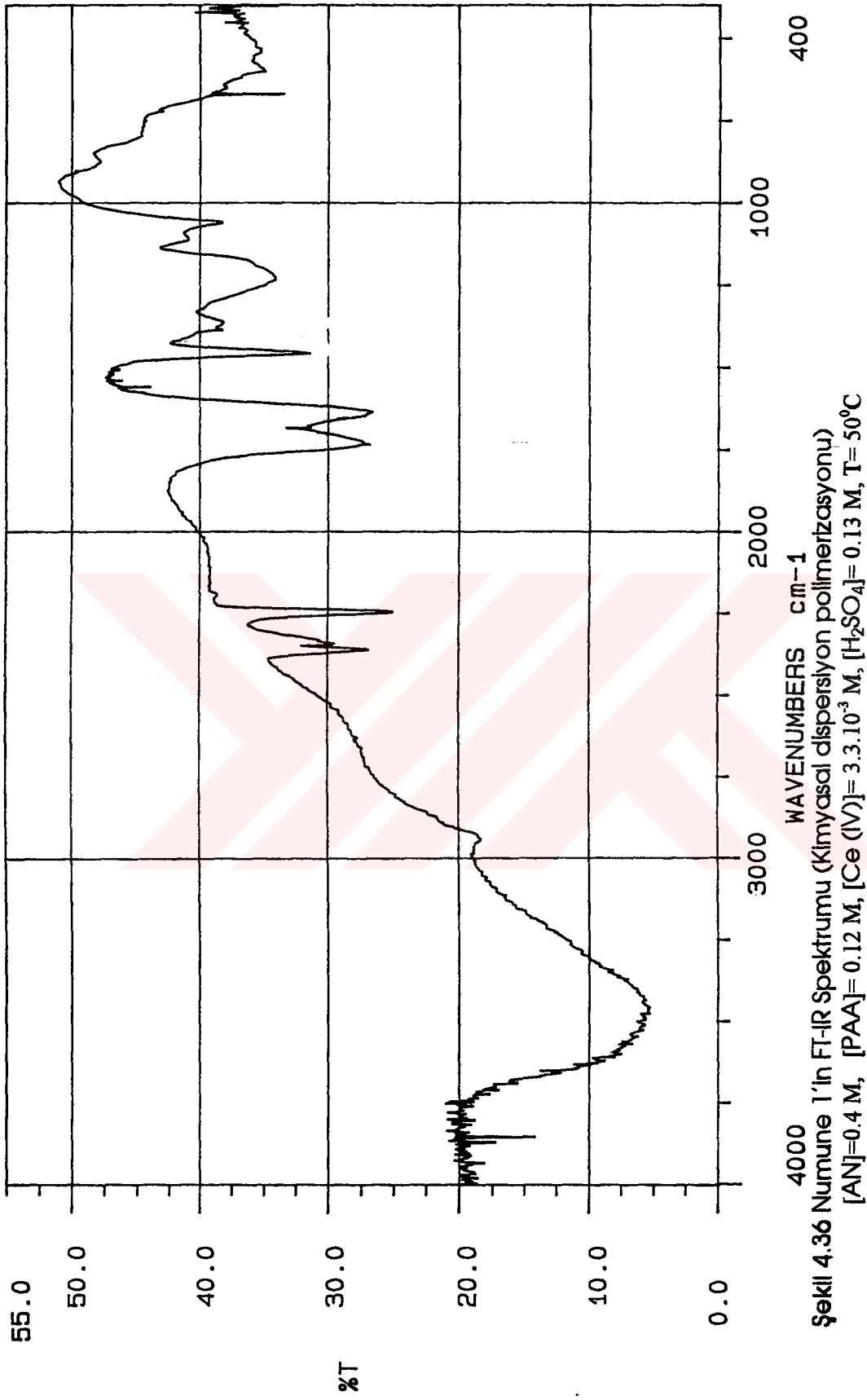
$$-d(Ce(IV)) / (Ce(IV)) = k dt$$

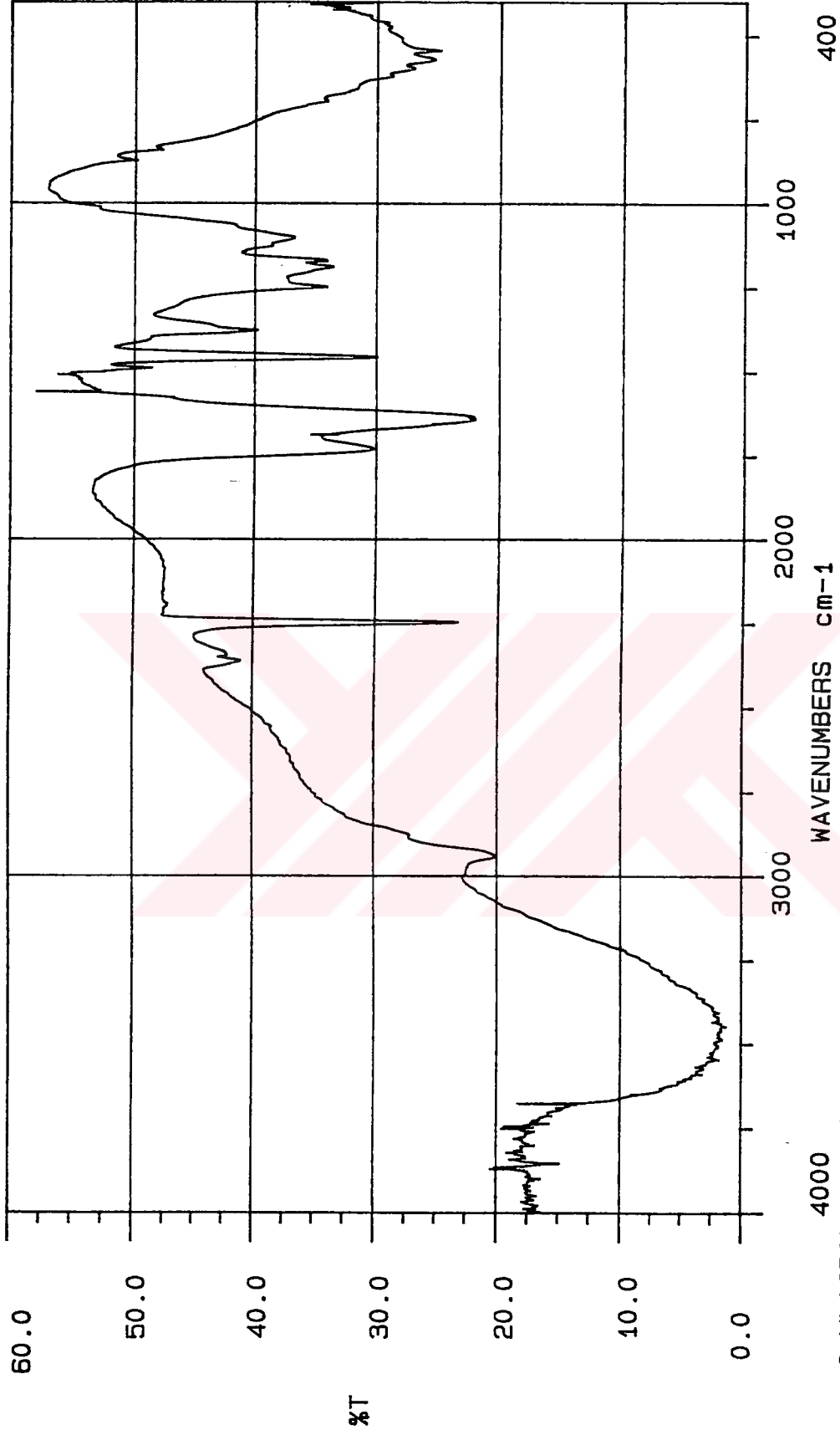
her iki tarafın integralini alırsak ;

$$\ln(Ce(IV))_t = \ln(Ce(IV))_0 - kt \quad \text{bulunur}$$

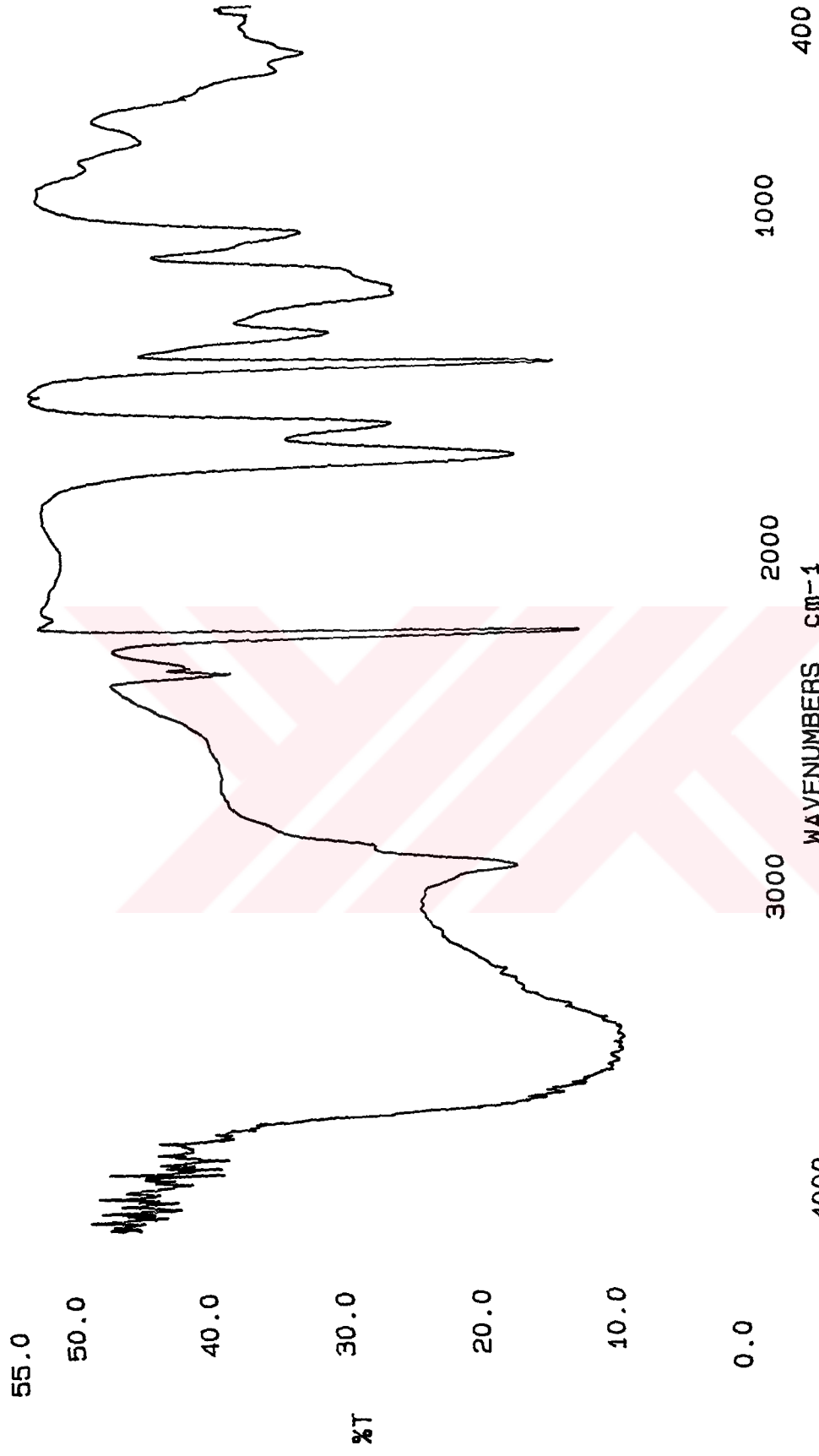


Şekil 4.35 Pollakrillik asit- pollakrilonitril'in fiziksel karışımının FT-IR spektrumu

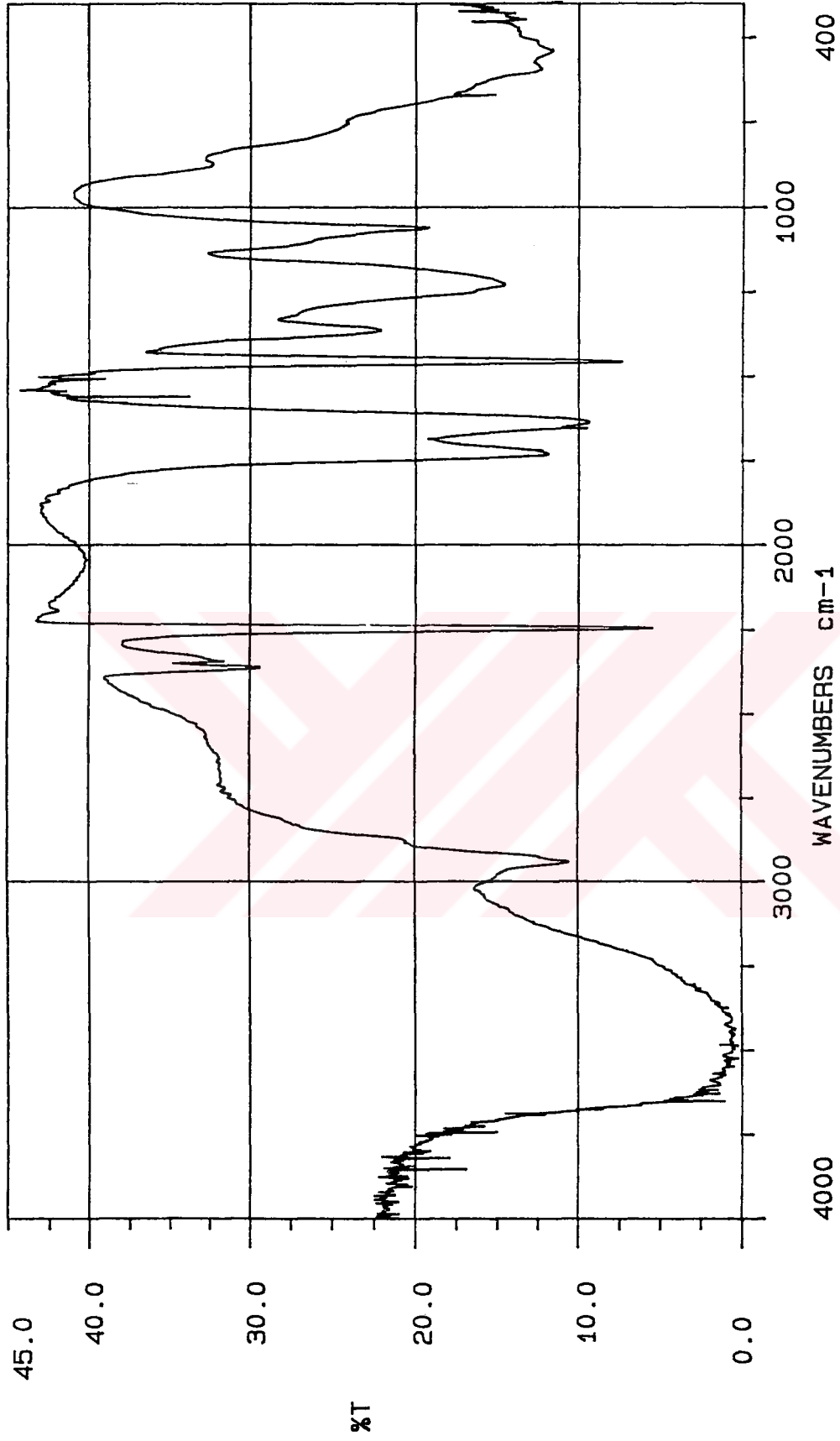




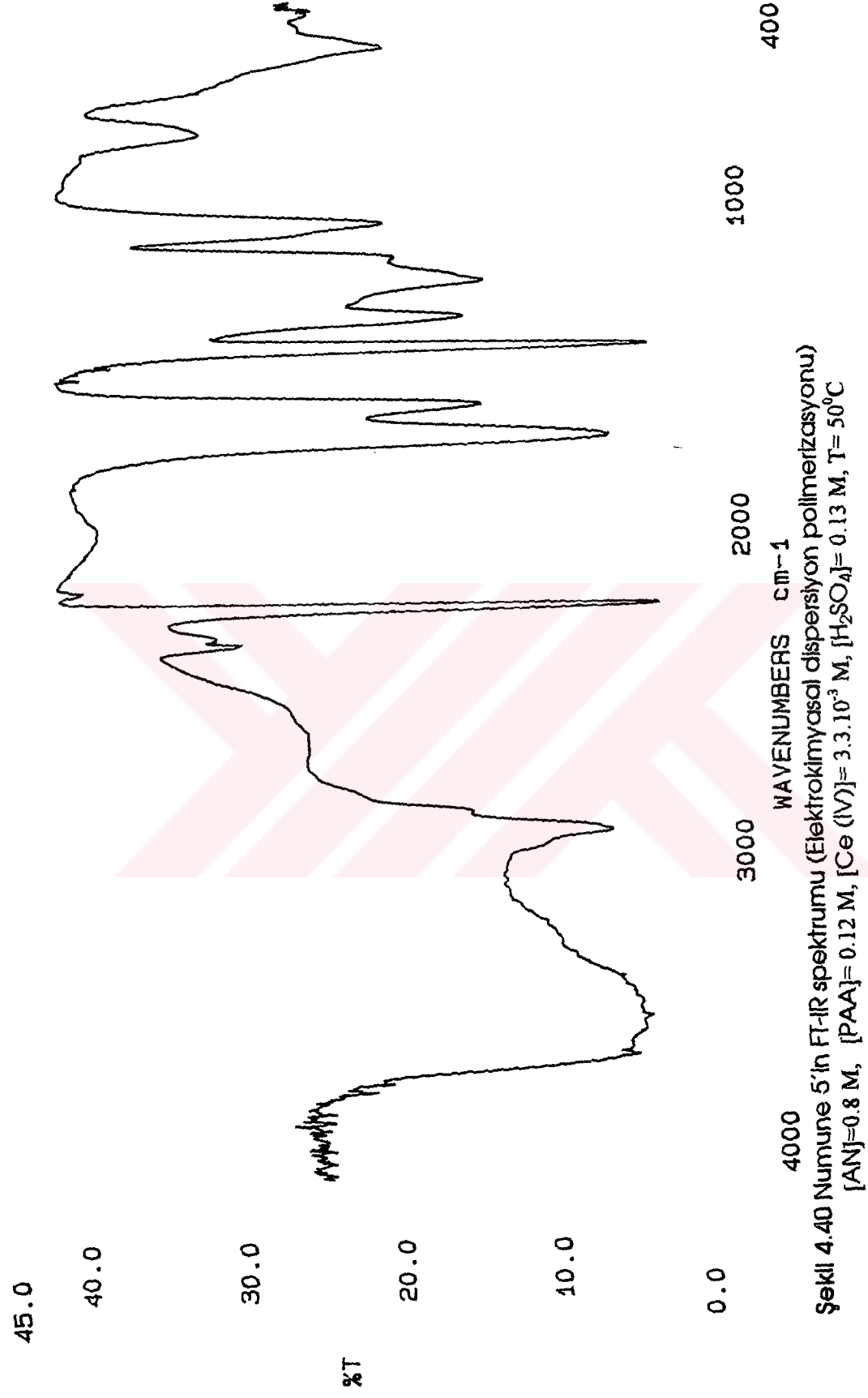
Şekil 4.37 Numune 2'nin FT-IR spektrumu (Kimyasal dispersiyon polimerizasyonu)
 $[AN]=0.4\text{ M}$, $[PAA]=0.12\text{ M}$, $[Ce(IV)]=6.6 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, $[H_2SO_4]=0.13\text{ M}$, $T=50^\circ\text{C}$

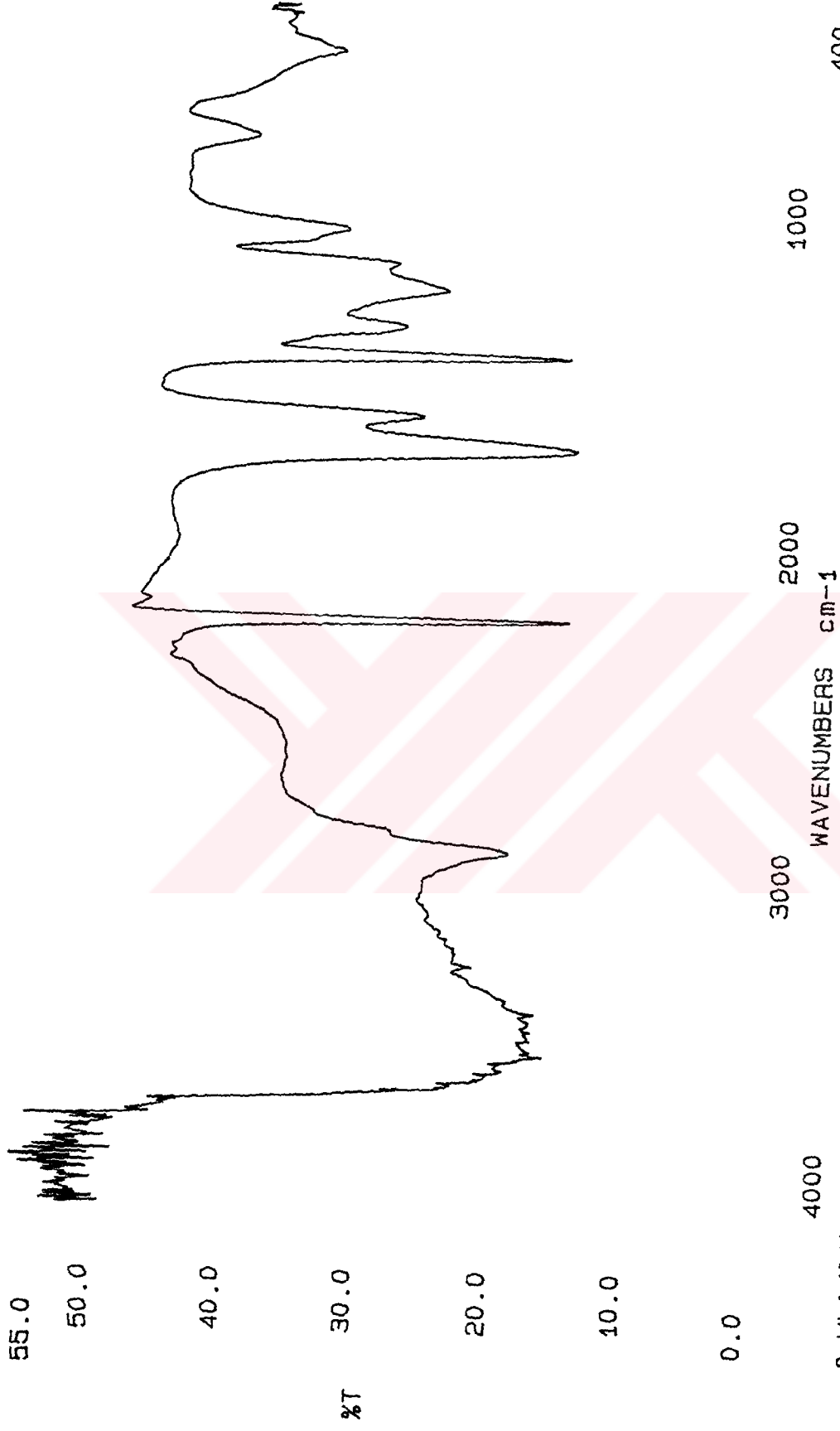


Şekil 4.38 Numune 3'ün FT-IR spektrumu (Kimyasal dispersiyon polimerizasyonu)
 $[AN]=0.6\text{ M}$, $[PAA]=0.12\text{ M}$, $[Ce(IV)]=3.3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, $[H_2SO_4]=0.13\text{ M}$, $T=50^\circ\text{C}$

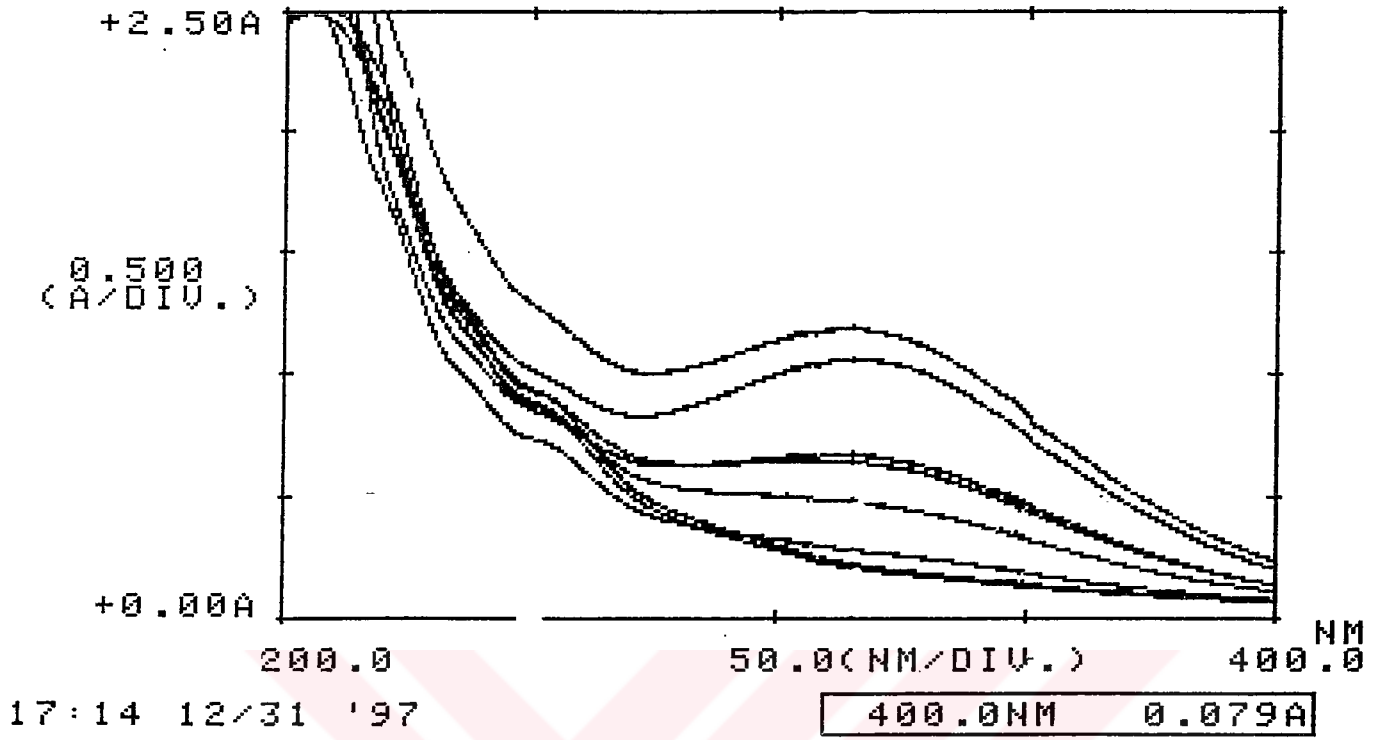


Şekil 4.39 Numune 4'ün FT-IR spektrumu (Kimyasal dispersiyon polimerizasyonu)
 $[AN]=0.8\text{ M}$, $[PAA]=0.12\text{ M}$, $[Ce(V)]=3.3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, $[H_2SO_4]=0.13\text{ M}$, $T=50^\circ\text{C}$

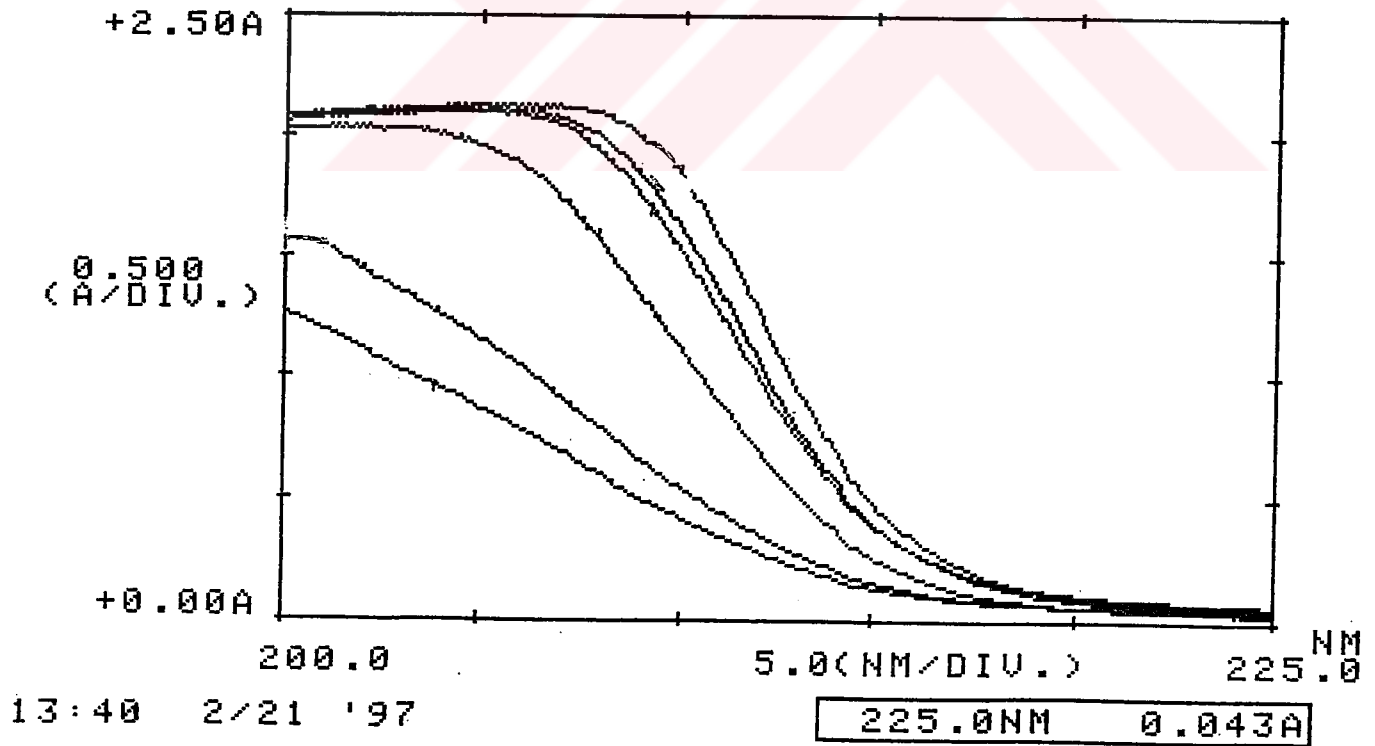




Şekil 4.41 Numune 6'nin FT-IR spekturumu (Kimyasal dispersiyon polimerizasyonu)
[AN]=0.4 M, [PAA]= 0.12 M, [Ce (IV)]= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, $[\text{H}_2\text{SO}_4]= 0.13$ M, $T= 30^\circ\text{C}$



Şekil 4.42 Başlatıcı konsantrasyonunun zamanla değişimini gösteren UV spektrumu
(Kimyasal dispersiyon polimerizasyonu)



Şekil 4.43 Monomer konsantrasyonunun zamanla değişimini gösteren UV spektrumu
(Kimyasal dispersiyon polimerizasyonu)

Bu çalışmada kinetik ,dsorbsiyon ölçümüyle incelendiğinden, eşitlik buna göre düzenlenmiştir. Ce(IV)'ün başlangıçta ölçülen absorpsiyonu A_0 ve reaksiyon sonunda ölçülenine ise A_∞ denilirse. Bu iki değer arasındaki fark Ce(IV)'ün gerçek konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Herhangi bir t anındaki Ce(IV) konsantrasyonu son oluşuma ve t anındaki okuma farkına eşittir. ($A_t - A_\infty$) buna göre yukarıdaki eşitlik düzenlenirse;

$$\ln (A_t - A_\infty) = \ln (A_0 - A_\infty) - kt \text{ halini alır,}$$

$\ln (A_t - A_\infty)$ ile t arasında çizilen grafik bir doğru verirse bu reaksiyon birinci mertebededir, eğimden hız sabiti (k) bulunabilir.

Tablo 4.10 Çeşitli konsantrasyonlardaki reaksiyonların absorbansının incelenmesinden elde edilen sonuçlardan hesaplanmış k denge sabitleri.

(AN), M	(PAA), M	(Ce(IV), M	(H ₂ SO ₄),M	k
0.8	0.12	$3.3 \cdot 10^{-3}$	0.13	$8.27 \cdot 10^{-3}$
0.4	0.12	$3.3 \cdot 10^{-3}$	0.39	$1.27 \cdot 10^{-3}$
0.4	0.12	$3.3 \cdot 10^{-3}$	0.13	$6.55 \cdot 10^{-3}$

Tablodaki hız sabitleri karşılaştırıldığında AN konsantrasyonunun iki katına çıkması hızı az miktarda attırırken asit konsantrasyonunun üç katına çıkması hızı yaklaşık altı kat düşürmektedir. Buda Ce(IV)'ün sülfirik asitle sülfat kompleksleri oluşturarak reaksiyon hızını düşürdüğünü destekleyen bir sonuçtur.

Yine uv-visible'daki çalışmamızdan yola çıkarak elde ettiğimiz dispersiyon polimerizasyonu çözeltilerinin 400-800nm aralığında absorbanlarını inceleyerek yaptığımız bir çalışma da Rayleigh' in ışık saçılımı eşitliği kullanarak taneciklerimin çok küçük boyutlu olduğunu kanıtlamaktr.

$$I(Q)_R = A N_p V_p^2 \frac{16 \pi^4 n_o^4}{\lambda_o^4} \left[\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2} \right]^2 \dots$$

Yukarıdaki Rayleigh eşitliğinden yola çıkarak ;

$I(Q)_R$ intensity, absorbans olarak alındığında $A = I(Q)_R$ olacak eşitlikteki tüm sabitlerin hepsine birden "S" dersek eşitlik:

$A = S \cdot 1 / \lambda^4$ olacak , her iki tarafın integrali alınırsa

$\ln A = \ln S - 4 \ln \lambda$ olacak ,

$\ln A$ 'ya karşılık $\ln \lambda$ değerlerle çizilen grafikte eğimin -4 bulunması bu dispersiyondaki taneciklerin çok küçük olduğu sonucunu verecektir.

Bizim çalışmamızda ise bazı numunelerin uv ölçüm sonuçları ile çizilen grafiklerin eğimleri hesaplandığında aşağıdaki sonuçları elde ettik.

Tablo 4.11 Bazı numuneler ile bulunan eğimler arasındaki ilişki.

(AN),M	(PAA),M	AN/PAA	Eğim, k	Kim.	Elekt.
0.2	0.12	1.66	-3.76	+	-
0.2	0.12	1.66	-4.48	-	+
0.3	0.12	2.5	-3.65	+	-
0.3	0.12	2.5	-3.81	-	+
0.4	0.12	3.3	-4.76	+	-
0.4	0.12	3.3	-4.85	-	+
0.4	0.40	1	-4.07	+	-
0.4	0.40	1	-4.20	-	+
0.6	0.12	5	-5.64	+	-
0.6	0.12	5	-5.85	-	+
0.8	0.12	6.66	-5.95	+	-
0.8	0.12	6.66	-6.05	-	+

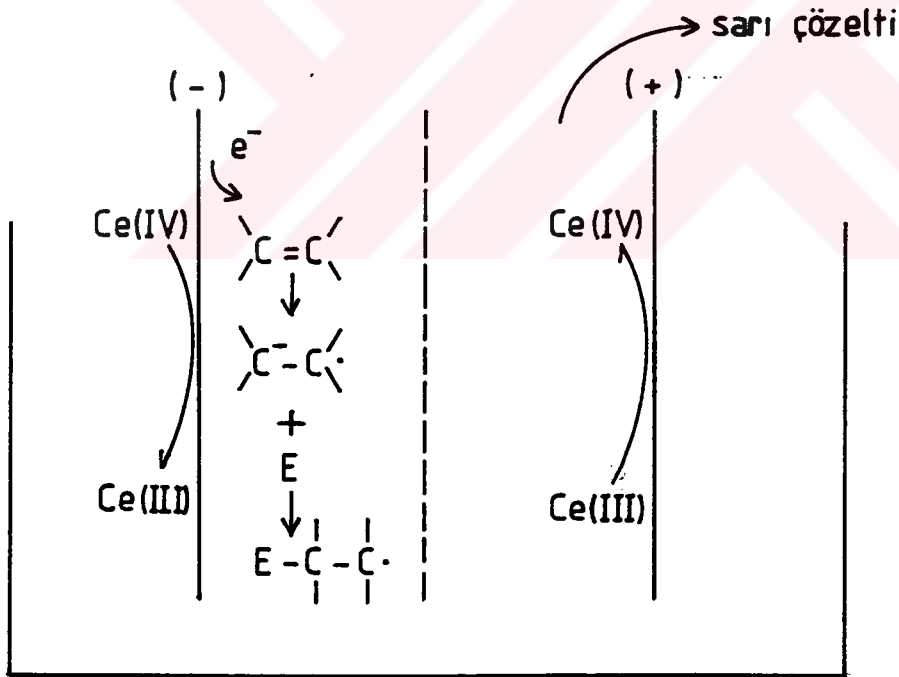
Yukarıdaki tablodanda anlaşılabileceği gibi elde edilen dispersiyon polimerlerinin alınan ölçümler sonucu hesaplanan eğimleri Rayleigh eşitliğinde istenilen -4 eğime yakın değerlerdir, -4'ün üzerindeki değerlerin verildiği konsantrasyonlardaki numuneler zamanla çöktüğü için, zaten uymasının beklenmediği çözeltilerdir. Buradan da anlaşılabileceği gibi elde edilmiş olan numuneler içindeki tanecikler çok küçüktür, buda multi sizer'dan alınmış olduğumuz ölçümleri doğrulamaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Bu çalışmada elde edilmek istenen dispersiyon polimerlerinin FTIR sonuçları gözönüne alınarak, Akrilonitril (AN) monomerlerinin poliakrilik asit (PAA) zincirleri üzerine grafit olarak polimerleştiği fakat ortamda bulunan PAA zincirlerinin dispersant olarak görev yapması sonucu oluşan polimerlerin, bu PAA zincirleri tarafından sarılması sonucu stabil tanecikler halinde oluştuğu sonucuna varılmıştır.

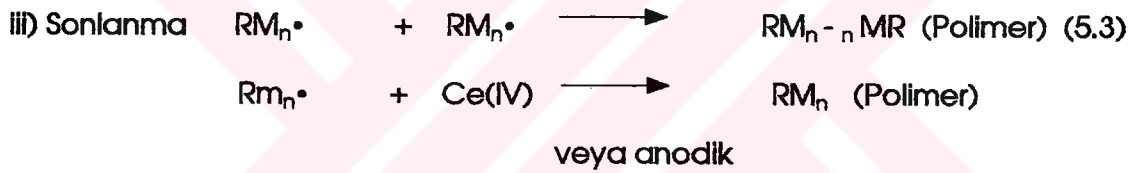
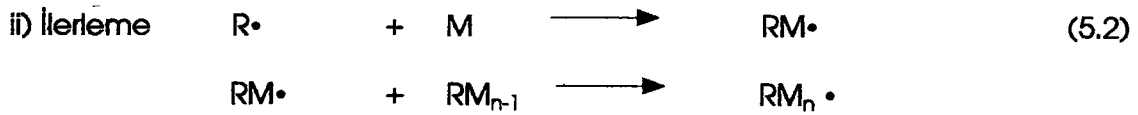
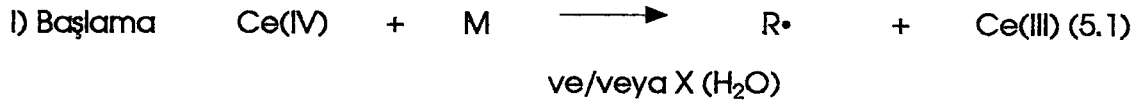
Yani elde edilen dispersiyon polimeri PAA zincirleri üzerinde AN'in grafit kopolimerizasyonu sonucu elde edilmiş monodispers, oldukça stabil dispersiyon polimerleridir.



Elektrofil (E): H^+ , Ce(III)

Şekil 5.2 Elektrot yüzeyinde radikal anyon oluşumunu gösterir şema.

Bu çalışmadaki denel sonuçlār Şekil 5.2’de gösterilen radikal anyon oluşumu mekanizması ile gerçekleştirilen homopolimerizasyona (PAN) ek olarak, stabilizatör kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon deneyleri için polimerizasyon mekanizması, seryum (IV)’ün monomer ile etkileşerek misel içinde radikal oluşturmaları ile yürümektedir. İlgili mekanizma aşağıda verilmiştir :



Bu ifade de X : çözelti, inorganik asitli ifade etmektedir.

Tüm verilerin ışığında düşük sıcaklıkta kimyasal ve elektrokimyasal homopolimerizasyonda, elektrokimyasal yöntemde kimyasala göre daha yüksek verimde polimer eldesi, seryum(IV)’le yükseltgen polimerizasyonun, yanısıra Ce(IV) / Ce(III) dönüşümü nedeniyle, elektron etkileşimi artacağından yüksek verim eldesi nedeniyle dispersiyon polimerizasyonunda 30°C’de 50 ve 70 °C’den daha fazla yüzde katı madde elde edilmektedir. Yüzde katı madde miktarı ortamda bulunan PAA’ye ek olarak polimerleşen AN(PAN)’in varlığını göstermektedir. PAA arttıkça misel sayısı buna bağlı olarak, misel içinde polimerleşen AN miktarının artmasına neden olmaktadır.

H₂SO₄ miktarının artması ile yüzde katı madde miktarının artıyor (%3’den %8’e) Bu önerilen AN radikal anyon mekanizmasında elektrofil olarak H⁺ iyonunun yapıya

girmesi ve serbest radikal oluşumunu göstermektedir. pH'daki az miktardaki değişim ortamda yeterince H_2SO_4 ve PAA bulunmasındandır .

Elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonunda tanecik büyüklüğünün kimyasal dispersiyon polimerizasyonuna göre büyük olması elektrot yüzeyinin Ce(IV), Ce(III) dönüşümü ile katottan elektron transferinin kolayca gerçekleşmesi sayesinde Ce(IV) ile yükseltgen polimerizasyona ek olarak elektrokimyasal yolla da polimer oluşmasıdır. Buda aynı oranda PAA kullanımında daha fazla PAN oluşumu ile taneciklerin birleşmesine neden olacak ve büyük boyutlu ($9\mu m$) tanecikler elde edilmesine neden olacaktır.

Bu çalışmada genel olarak seryum (IV) ile yükseltgen dispersiyon polimerizasyonu ve seryum(IV) varlığında elektrokimyasal dispersiyon polimerizasyonu yöntemi ilk kez AN için gerçekleştirilmiş ve yüksek verimde dar tanecik boyut dağılımı elde edilmiştir. Tanecik boyutu denel koşullara bağlı olarak herbiri için çok dar bir aralıkta olmak üzere genel olarak 1-5 μm aralığında bulunmuştur.

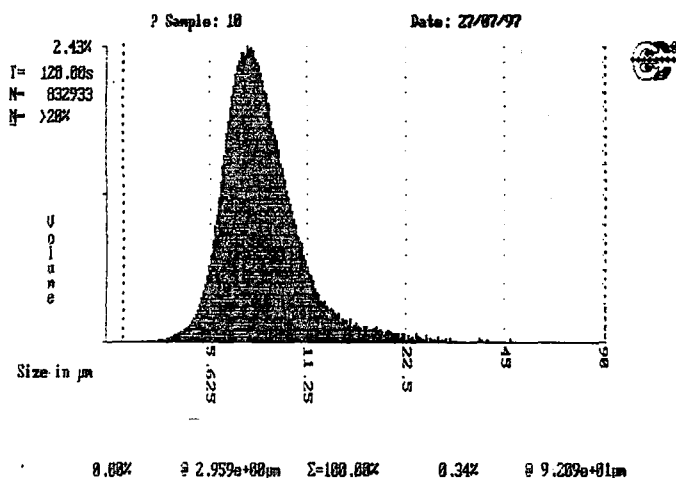
KAYNAKLAR

- [1] Kazuhiko,T.,Shigeo,M., Hrisho,U
J.of Poly.Sci.: Part A: Poly.Chem. vol 34.175-1182 .(1996)
- [2] Bamnolker,H.,margel, S.,
J.of Poly.Sci.: Part A: Poly.Chem. vol 34..1857-1871 .(1996)
- [3] Saenz, C.M., Asua,J.S.,
J. Poly. Sci.: Part A: Poly.Chem. vol.34, 1977-1992(1996)
- [4] Renbean,A.,Dryer,W.J,
Macromolucules, 11.19(1980)
- [5] Tuncel,A.,Kahraman,R.,Pişkin,E.,
J.Appl. Poly, Sci. Vol 50.3303-3319.(1993)
- [6] Samal, R.K.,Nayak,M.C.,Suryanaryan,G.V.
Journal of Polymer:Sci. Polymer Chem.Edition 19.2759 .(1981)
- [7] Tajuddin, I.,Abdulkader,K.S.,
J.Appl. Poly.: Sci. Chem. A23 (1),149-155 .(1986)
- [8] Ananthanaryan, V.s., Santappa,M. ,
J.Appl. Poly.: Sci. Chem.,9.2437 .(1965)
- [9] Erbil,C.,Soydan,A.B.,Saraç,A.S.,
Die Angew Macromol.Chem.,213.55-63.(1993)
- [10] Erbil,C., Cln,C, Saraç,A.S.,
J. App.Poly.Sci. 47.1643-1648 .(1993)
- [11] Saraç,A.S.,Başak,H.,Akar,A.,
Die Angew Macromol.Chem. 198.191-198.(1992)
- [12] Saraç,A.S., Erbil,C., Soydan,A.B.,
J.Appl Poly.Sci., 44.877-881 .(1992)
- [13] Ottewill, R.H.,
Scholl of Chemistry, University of Bristol,

- [14] Dispersion Polymerization
Sudol,A.D.,Emulsion Polymerization Institute Leigh University
- [15] Baysal,B. Polimer Kimyası
ODTU; Fen Edebiyat Fakültesi Yayın No.33
- [16] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering
Volume 6, p 1
- [17] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering
Volume6 p 443



EK A



STATISTICS RESULTS

Sample: 10 Date: 27/07/97

Results are calculated using the arithmetic mean and a volume weighted distribution of diameters.

Calculation Range: 2.959e+00 μm to 9.209e+01 μm
(Channel 009) (Channel 256)

N: 832933 N: 1

Median diameter: 7.818e+00 μm Mode (diameter): 7.336e+00 μm

Mean diameter: 8.894e+00 μm

Mean is D(4,3)

Variance: 3.486e+01 μm^2 SD: 5.904e+00 μm Coef Var: 66.384 %

Skewness: 0.000e+00 Normal Kurtosis: 0.000e+00 Normal

Counts per ml: 1665865 S.S.A. = 0.762 m^2/g

Fixed and Variable Percentiles:

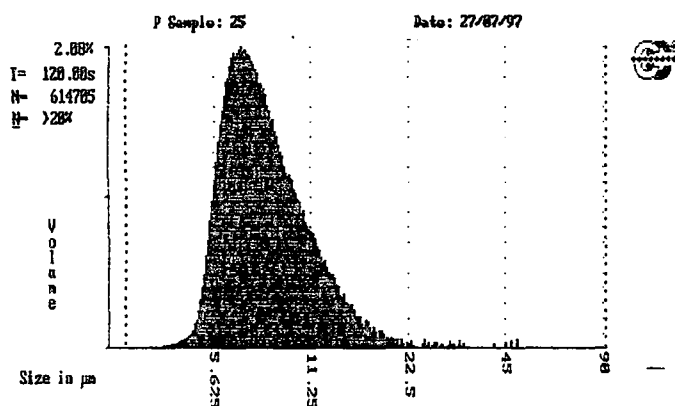
4.00% > 1.589e+01 μm	5.00% > 1.465e+01 μm	10.00% > 1.171e+01 μm
16.00% > 1.042e+01 μm	25.00% > 9.366e+00 μm	37.00% > 8.494e+00 μm
50.00% > 7.818e+00 μm	75.00% > 6.752e+00 μm	84.00% > 6.343e+00 μm
90.00% > 6.004e+00 μm	95.00% > 5.581e+00 μm	98.00% > 5.054e+00 μm

Size to Percentile Conversion:

19.03% > 1.000e+01 μm	0.38% > 4.400e+01 μm
0.34% > 6.000e+01 μm	0.34% > 7.500e+01 μm

(PAA)= 0.24 M, (AN)= 0.4M, (H_2SO_4)= 0.13 M, (Ce(IV))= $3.3 \cdot 10^{-3}$ M, $T=50^\circ\text{C}$,
t= 180dak. kimyasal

EK B



0.00% @ 2.959e+00µm Σ=188.00% 0.00% @ 9.209e+01µm

STATISTICS RESULTS

Sample: 25 Date: 27/07/97

Results are calculated using the arithmetic mean and a volume weighted distribution of diameters.

Calculation Range: 2.959e+00 µm to 9.209e+01 µm
(Channel 009) (Channel 256)

N: 614705 N: J
Median diameter: 7.764e+00 µm Mode (diameter): 6.845e+00 µm
Mean diameter: 8.746e+00 µm

Mean is D(4,3)

Variance: 1.410e+01 µm² SD: 3.755e+00 µm C of Var: 42.928 %

Skewness: 3.909e+00 right-skewed Kurtosis: 2.729e+01 leptokurtic

Counts per ml: 1229410 S.S.A. = 0.764 m²/g

Fixed and Variable Percentiles:

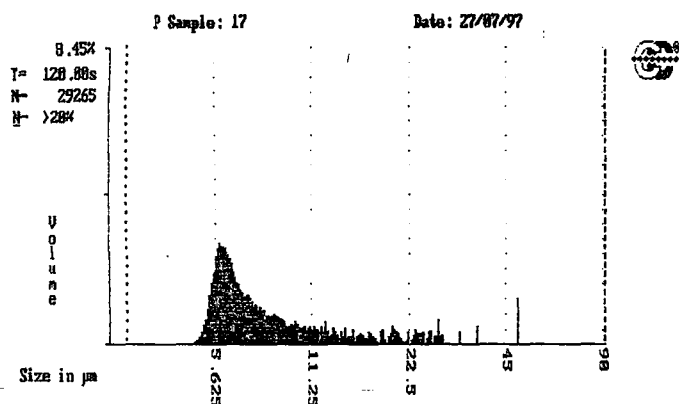
4.00% > 1.556e+01 µm	5.00% > 1.480e+01 µm	10.00% > 1.258e+01 µm
16.00% > 1.116e+01 µm	25.00% > 9.809e+00 µm	37.00% > 8.637e+00 µm
50.00% > 7.764e+00 µm	75.00% > 6.530e+00 µm	84.00% > 6.127e+00 µm
90.00% > 5.828e+00 µm	95.00% > 5.499e+00 µm	98.00% > 5.136e+00 µm

Size to Percentile Conversion:

23.45% > 1.000e+01 µm	0.18% > 4.400e+01 µm
0.00% > 6.000e+01 µm	0.00% > 7.500e+01 µm

(PAA)= 0.12 M, (AN)= 0.4M, (H₂SO₄)= 0.13 M, (Ce(IV))=2.54.10⁻³M, T=50°C,
t= 180dak. elektrokimyasal

EK C



0.86% @ 2.959e+00µm Σ=188.83% 8.45% @ 9.289e+01µm

STATISTICS RESULTS

Sample: 17 Date: 27/07/97

Results are calculated using the arithmetic mean and a volume weighted distribution of diameters.

Calculation Range: 2.959e+00 µm to 9.209e+01 µm
(Channel 009) (Channel 236)

N: 29265 N: 1
Median diameter: 7.521e+00 µm Mode (diameter): 9.146e+01 µm
Mean diameter: 1.707e+01 µm

Mean is D(4.3)

Variance: 5.622e+02 µm² SD: 2.371e+01 µm C of Var: 138.870 %
Skewness: 0.000e+00 Normal Kurtosis: -2.927e+00 platykurtic
Counts per ml: 58530 S.S.A. = 0.703 m²/g

Fixed and Variable Percentiles:

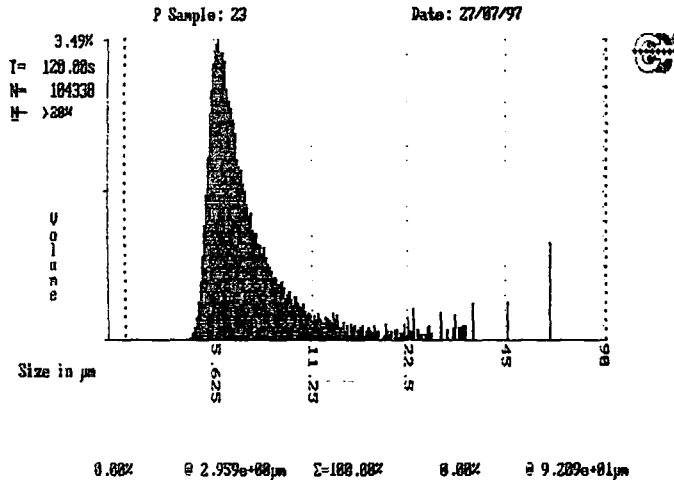
4.00% > 9.149e+01 µm	5.00% > 9.134e+01 µm	10.00% > 3.666e+01 µm
16.00% > 2.118e+01 µm	25.00% > 1.334e+01 µm	37.00% > 9.346e+00 µm
50.00% > 7.521e+00 µm	75.00% > 6.097e+00 µm	84.00% > 5.824e+00 µm
90.00% > 5.651e+00 µm	95.00% > 5.461e+00 µm	98.00% > 5.272e+00 µm

Size to Percentile Conversion:

34.32% > 1.000e+01 µm	9.75% > 4.400e+01 µm
8.45% > 6.000e+01 µm	8.45% > 7.500e+01 µm

(PAA)= 0.12 M, (AN)= 0.4M, (H₂SO₄)= 0.13 M, (Ce(IV))=4.125.10⁻³ M, T=50°C,
t= 180dak. elektrokimyasal

EK D



STATISTICS RESULTS

Sample: 23 Date: 27/07/97

Results are calculated using the arithmetic mean and a volume weighted distribution of diameters.

Calculation Range: 2.959e+00 μm to 9.209e+01 μm
(Channel 009) (Channel 256)

N: 104338 N: 1
Median diameter: 6.495e+00 μm Mode (diameter): 5.796e+00 μm
Mean diameter: 8.989e+00 μm

Mean is D(4,3)

Variance: 6.409e+01 μm^2 SD: 8.005e+00 μm C of Var: 89.058 %

Skewness: 4.504e+00 right-skewed Kurtosis: 2.339e+01 leptokurtic

Counts per ml: 208676 S.S.A. = 0.849 m^2/g

Fixed and Variable Percentiles:

4.00% > 2.601e+01 μm	5.00% > 2.300e+01 μm	10.00% > 1.343e+01 μm
16.00% > 1.009e+01 μm	25.00% > 8.254e+00 μm	37.00% > 7.152e+00 μm
50.00% > 6.495e+00 μm	75.00% > 5.785e+00 μm	84.00% > 5.577e+00 μm
90.00% > 5.425e+00 μm	95.00% > 5.257e+00 μm	98.00% > 5.089e+00 μm

Size to Percentile Conversion:

16.31% > 1.000e+01 μm	1.63% > 4.400e+01 μm
1.16% > 6.000e+01 μm	0.00% > 7.500e+01 μm

(PAA)=0.12 M, (AN)=0.4M, (H₂SO₄)=0.13 M, (Ce(IV))=1.65.10⁻³M, T=50°C,
t= 180dak.elektrokimyasal

ÖZGEÇMİŞ

Hamit YILDIRIM, 1971 yılında İstanbulda doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini sırasıyla; Küplüce İlkokulu, Beylerbeyi Ortaokulu, Beylerbeyi Lisesinde tamamladı. Liseden sonra bir yıl Almanya'da Almanca öğrendikten sonra, 1990 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 1 Temmuz 1994 yılında mezun olduktan sonra, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesinde Yüksek Lisans sınavlarını kazandı. Bir yıl Yüksek Lisans hazırlık sınıfında İngilizce öğrenen Hamit YILDIRIM, İngilizce ve Almanca bilmektedir.

