



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİAKRİLİK ASİT SODYUM TUZUNUN SENTEZİ VE
TEKSTİL SANAYİNDE İYON TUTUCU OLARAK
KULLANILMASI**

Refik GÜLBAHAR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman
Yard. Doç. Dr. Tuncer YALÇINNYUVA

Haziran, 2005

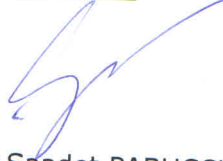
İSTANBUL

Bu çalışma 22/07/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

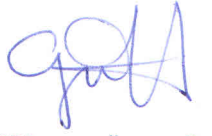


Y.Doç.Dr.Tuncer YALÇINYUVA
(Danışman)
İstanbul Üniversitesi

Tez Jürisi



Prof.Dr.Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi



Doç.Dr.Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi



Doç.Dr.Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi



Y.Doç.Dr.Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında hazırladığım Yüksek Lisans Çalışmam boyunca bana büyük destek olup, bütün problemlerimde bir arkadaş yakınlığı gösteren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yard.Doç.Dr. Tuncer YALÇINYUVA başta olmak üzere Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında görevini sürdürmekte olan Yard.Doç.Dr. Tülin Banu İYİM, Arş.Gör. Serkan Emik, Dr. Işıl ACAR, Dr. Hüseyin DELİGÖZ ve Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca desteğini her zaman hissettiğim Sayın Prof.Dr.Saadet PABUCCUOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen ERTAŞ KİMYA'ya teşekkürü borç bilirim.

Ocak, 2005

Refik GÜLBAHAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1.POLİMERİZASYON.....	2
2.1.1.Genel Bilgi.....	2
2.1.2.Polimerizasyon Reaksiyonları	2
2.1.2.1.Basamaklı Polimerizasyon Metodları.	3
2.1.2.2.Zincir Polimerizasyonu.....	4
2.1.2.2.1Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu..	4
2.1.2.2.2İyonik Zincir Katılma Polimerizasyonu.....	10
2.1.3.Polimerizasyon Yöntemleri	10
2.1.3.1.Çökelti Polimerizasyonu.	11
2.1.4.Kopolimerizasyon.....	11
2.2.AKRİLİK ASİT MONOMERİ.....	12
2.2.1.Akrilik Asitin Eldesi	12
2.2.2.Akrilik Asit Monomerinin Fiziksel Özellikleri	12
2.2.3.Akrilik Asitin Türevleri	14
2.2.4.Akrilik Asitin Polimerizasyon Reaksiyonları.....	14
2.2.4.1.Sulu Çözeltilerdeki Polimerizasyonları	15
2.2.4.2.Sulu Olmayan Çözeltilerdeki Polimerizasyonları	16
2.2.4.3.Polimerizasyon Hızının pH'a Göre Değişimi.....	16
2.2.4.4.Kopolimerizasyonları.	17

2.2.4.5. Dizilişleri.....	17
2.3. POLİAKRİLİK ASİT	18
2.3.1. Termal Özellikleri.....	18
2.3.2. Çözünürlüğü.....	18
2.3.3. Çökme Sıcaklığı.....	21
2.3.4. Diğer Özellikleri.....	23
2.3.5. Kimyasal Özellikleri.....	23
2.3.5.1. Asidik Kuvveti.....	23
2.3.5.2. İyon Tutma.....	24
2.3.6. Kullanım Alanları.....	25
2.3.6.1. Kıvamlaştırıcı Olarak.....	25
2.3.6.2. Tekstilde.....	25
2.3.6.3. Petrolde.....	26
2.3.6.4. İyon Değiştirici Reçinelerde.....	26
2.3.6.5. Kağıt Yapımında.....	26
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	27
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	27
3.2.1. Akriklik Asitin Polimerizasyonu.....	27
3.3. ANALİZDE KULLANILAN METODLAR VE YÖNTEMLER.....	27
3.3.1. Metodlar.....	27
3.3.1.1. <i>Hempshire Testi</i>	27
3.3.1.2. <i>Ubbelohde Viskozimetresi İle Viskosite Ortalama Molekül Ağ Hesaplanması</i>	31
3.3.2. Cihazlar.....	31
3.3.2.1. <i>DSC</i>	31
3.3.2.2. <i>TGA</i>	31
3.3.2.3. <i>Reaksiyon Sistemi</i>	31
3.3.3. Yapılan Denemeler.....	31
3.3.3.1. <i>Farklı Başlatıcı Konsantrasyonlarıyla Yapılan Denemeler</i>	32
3.3.3.2. <i>Farklı Monomer Konsantrasyonlarıyla Yapılan Denemeler</i>	35
3.3.3.3. <i>Farklı Sıcaklıkta Yapılan Denemeler</i>	37
3.3.3.4. <i>Farklı Polimerizasyon Sürelerinde Yapılan Denemeler</i>	37

4. BULGULAR	43
4.1.DÖNÜŞÜME ETKİ EDEN DEĞİŞKENLER.	43
4.1.1.Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi.	43
4.1.2.Monomer Konsantrasyonunun Etkisi.	44
4.1.3.Sıcaklığın Etkisi.....	46
4.1.4.Polimerizasyon Süresinin Etkisi.	47
4.2.VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞ.'NA ETKİ EDEN DEĞİŞKENLER.	48
4.2.1.Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi.	48
4.3.İYON TUTMA KAPASİTESİ'NE ETKİ EDEN DEĞİŞKENLER.	51
4.3.İYON TUTMA KAPASİTESİNE ETKİ EDEN DEĞİŞKENLER.	51
4.4.ÜRÜNLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ.	55
4.4.1.Termogravimetrik Analiz.	55
4.4.2.DSC.	56
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	57
KAYNAKLAR	60
EKLER	64
ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Poliakrilik asit (1) ve sodyum tuzlarının (2) 25°C deki çeşitli relatif nem miktarlarında nem alma özelliği	19
Şekil 2.2.	: İnfrared ve raman spektroskopisiyle tespit edilmiş (a-d) Akriklik asitlerin dimerleri ve (e) poliakrilik asit.	20
Şekil 2.3.	: 1,5 N sodyum bromit çözeltisindeki poliakrilat sodyum tuzunun kritik çözelti sıcaklıkları.	21
Şekil 2.4.	: Poliakrilik asitin 25°C sudaki farklı derecelerdeki nötralizasyonlarındaki iyon bağları.	25
Şekil 3.1.	: Spesifik viskozitenin konsantrasyonla değişimi.....	31
Şekil 4.1.	: Poliakrilik asitin tolüen içerisindeki çökelti polimerizasyonunda 1,105 mol/l akrilik asit konsantrasyonunda, 90 °C’de 30 dakikalık reaksiyonlarda farklı başlatıcı konsantrasyonlarının dönüşüm üzerine etkisi.....	44
Şekil 4.2.	: Poliakrilik asitin tolüen içerisindeki çökelti polimerizasyonunda 0,026 mol/L Benzoil Peroksit konsantrasyonunda 90 °C’de 60 dakikadaki reaksiyonlarda farklı monomer konsantrasyonlarının dönüşümüne etkisi.....	45
Şekil 4.3.	: Poliakrilik asitin tolüen içerisindeki çökelti polimerizasyonunda 0,026 mol/l benzoil peroksit, 1,105 mol/l akrilik asit konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda 30 ve 60 dakika süre ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisi.....	46
Şekil 4.4.	: Poliakrilik asitin tolüen içerisindeki çökelti polimerizasyonunda 0,026 mol/l benzoil peroksit, 1,105 mol/l akrilik asit konsantrasyonunda 90 °C’deki farklı polimerizasyon denemelerinde sürenin dönüşüm üzerindeki etkisi.....	47
Şekil 4.5.	: Farklı başlatıcı konsantrasyonlarına karşılık viskozite ortalama molekül ağırlığı grafiği.....	49
Şekil 4.6.	: Farklı monomer konsantrasyonlarına karşılık viskozite ortalama molekül ağırlığındaki değişim.....	49
Şekil 4.7.	: Farklı başlatıcı konsantrasyonlarıyla elde edilen poliakrilik asit sodyum tuzlarının iyon tutma kapasitelerinin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ile değişimi.....	51
Şekil 4.8.	: Farklı monomer başlangıç konsantrasyonlarıyla elde edilen poliakrilik asitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ile %10 luk çözeltilerinin sodyum tuzlarının iyon tutma kapasiteleri arasındaki ilişki.....	52
Şekil 4.9.	: Farklı monomer başlangıç konsantrasyonlarıyla elde edilen poliakrilik asitlerin polimerizasyon süreleri ile %10 luk çözeltilerinin sodyum tuzlarının iyon tutma kapasiteleri arasındaki ilişki.....	53

- Şekil 4.10.** : Örneklerin iyon tutma kapasitelerinin viskozite ortalama molekül ağırlığına göre değişimi.....54
- Şekil 4.11.** : Deneme 4 ürünü poliakrilik asidin TGA ve DTG eğrileri.....55



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	:Akrilik asitin birtakım özellikleri.....	14
Tablo 2.2.	:Akrilik asit için relatif reaktivite oranları.	17
Tablo 2.3.	:Poliakrilik asitin bazı çözücülerdeki çözünürlüğü.(25°C)	19
Tablo 2.4.	:Poliakrilik asitin bazı çözücülerdeki teta sıcaklıkları.....	23
Tablo 3.1.	: Yapılan denemelere ait reaksiyon şartları.....	42
Tablo 4.1.	:Farklı başlatıcı konsantrasyonunda yapılan denemeler.....	43
Tablo 4.2.	:Farklı monomer konsantrasyonunda yapılan denemeler.....	45
Tablo 4.3.	:Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemeler.....	46
Tablo 4.4.	:Farklı polimerizasyon sürelerinde yapılan denemeler.....	47
Tablo 4.5.	:Farklı başlatıcı konsantrasyonlarına tekabül eden viskosite ortalama molekül ağırlıkları.....	49
Tablo 4.6.	:Farklı monomer konsantrasyonlarına tekabül eden viskosite ortalama molekül ağırlıkları.....	50
Tablo 4.7.	:Farklı viskozite ortalama molekül ağırlıklarına karşılık Ca ⁺² ve Fe ⁺³ iyon tutma kapasiteleri.....	54

ÖZET

POLİAKRİLAT SODYUM TUZUNUN SENTEZİ ve TEKSTİL SANAYİNDE İYON TUTUCU OLARAK KULLANILMASI

Tekstil sanayiinde boyama öncesi işlemlerde iyon tutucu olarak fosfonat bazlı kimyasalların kullanıldığı bilinmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte tekstil sanayiinde poliakrilik asit sodyum tuzunun iyon tutucu olarak kullanımı giderek artan bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu tez çalışmasının amacı poliakrilik asit sodyum tuzunun sentezinin incelenmesi, önemli proses parametrelerinin ve optimum sentez şartlarının tespiti ve farklı şartlarda elde edilecek olan polimerik malzemenin sınıai şartlarda test edilerek iyon tutma kapasitelerinin incelenmesidir.

Akrilik asit monomerinden başlayarak çözelti polimerizasyonu yöntemine göre benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi değişkenlerin ürün özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen poliakrilik asit viskozite ortalama molekül ağırlıkları tespit edilmiş ve diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri DSC ve TGA teknikleriyle incelenmiştir. Sentezlenen poliakrilik asitler 1N NaOH çözeltisi ile muamele edilerek poliakrilik asit sodyum tuzu formuna çevrilmiştir.

Elde edilen poliakrilik asit sodyum tuzlarının Ca^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarını tutma kapasiteleri Hampshire yöntemiyle test edilmiştir. Sentez şartları ve polimer özellikleri ile iyon tutma kapasiteleri arasındaki ilişki ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Başlatıcı ve monomer başlangıç konsantrasyonlarının polimerizasyon reaksiyonlarının dönüşümü ve poliakrilik asit molekül ağırlığı üzerinde etkin olduğu, poliakrilik asit sodyum tuzunun Fe^{+3} iyonlarını Ca^{+2} 'a göre daha fazla bağladığı, artan molekül ağırlığı ile Ca^{+2} ve Fe^{+3} tutma kapasitelerinin az miktarda değiştiği tespit edilmiştir.

SUMMARY

SYNTHESIS OF POLYACRYLIC ACID SODIUM SALT AND USING IN TEXTILE INDUSTRY AS A SEQUESTERING AGENT.

It is known that phosphonate based chemicals are used in textile industry as a sequestering agent before dyeing process. Usage of sodium salt of polyacrylic acid as a sequestering agent is becoming a more common application in textile industry by means of growing technology. The aim of this thesis study is; examining synthesis of the polyacrylic acid sodium salt, establishing the important process parameters and determining the ion binding (sequestering) capacities of obtained polymeric materials in different conditions testing in industrial conditions.

The polymerization reactions were carried out starting from the acrylic acid monomer by using the benzoyl peroxide initiator. The effects of the process parameters such as monomer concentration, initiator concentration, temperature reaction time and reaction time on the product's characteristics were examined. The viscosity average molecular weight of the obtained polyacrylic acid were determined, and the other physical and chemical characteristics were examined by DSC and TGA techniques. Obtained polyacrylic acids were treated with 1 N NaOH solution and converted into the polyacrylic acid sodium salt form.

After the purifying the obtained polyacrylic acid sodium salt, Ca^{+2} and Fe^{+3} ions binding capacities were tested with the Hempshire method. The relationship between polymerization conditions of synthesis and polymer characteristics as well as the capacities of ion binding were established.

It is observed that initial concentrations of initiator and monomer are effective on conversion and molecular weight of polyacrylic acid, Na salt of polyacrylic acid has better ability to bind Fe^{3+} compared to Ca^{2+} ion and, Ca^{2+} and Fe^{3+} binding capacities of polyacrylic acid hardly change as molecular weight increases.

1. GİRİŞ

Tekstil sanayiinde pamuklu ve karışım kumaşlar boyanmadan önce bir ön terbiye işleminden geçirilirler. Pamuklu ve karışım kumaşların terbiyesinde prosesin sağlıklı bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Pamuklu ve karışımların terbiyesindeki proses akışı genel olarak aşağıdaki gibidir.

ÖN TERBİYE → BOYAMA – BASKI → APRE

Ön terbiyesi iyi yapılmamış materyaller, boyama hatalarına sebep olmaktadır. Boyamalarda meydana gelen hatalar ise materyal üzerinde açık ve net olarak gözükmemektedir. Bu hataların önlenmesi için ilk önce iyi bir ön terbiye işlemi yapılmalıdır.

Boyama hataları malzemenin iplik ya da kumaş oluşuna, açık en ve halat şeklinde işlem görmesine, uygulanan prosese göre, kimyasal maddelerin kullanımına, reçete miktarına, uygulayıcıların dikkatli ve özenli çalışmasına bağlı olabilmektedir.

Boya banyosunda Ca^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının varlığı Abraşa sebep olmaktadır. Abraş; boyarmaddenin kumaş üzerinde farklı yoğunluklarda birikmesidir.

Biz bu çalışmada ön terbiye aşamasında boya banyosuna bir şekilde gelmiş Ca^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması için kullanılacak olan poliakrilat sodyum tuzunun değişik koşullarda üretilmesi ve üretilen bu polimerlerin sanayiide uygulanması çalışmalarını ortaya koymaya çalışacağız.

Tekstil sanayiinde boyama öncesi işlemlerde iyon tutucu olarak fosfonat bazlı kimyasalların kullanıldığı bilinmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte tekstil sanayiinde poliakrilik asit sodyum tuzunun iyon tutucu olarak kullanımı giderek artan bir uygulama alanı bulmaktadır.

2.GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERİZASYON

2.1.1.Genel Bilgi

Polimerler birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmış, fonksiyonlu grup/birim içeren basit moleküllerin (monomer) uygun şartlarda farklı birimlerle tepkimeleri ile oluşan bileşiklerdir.

Polimerler, genel anlamda doğal ve yapay olarak temel iki kısma ayrılır. Doğada bulunan ve yaşamın temel maddelerinden olan selüloz, nişasta, proteinler, doğal kauçuk, polifosfatlar ve diğer mineraller doğal polimerlere örnek olarak verilebilir.

Yapay moleküller ilk kez geçtiğimiz yüzyılın sonlarında keşfedilmiştir ve giderek artan bir hızla çoğalan yeni tür yapay polimerlerin hemen hepsi son 60 yıl içinde bulunmuştur. En çok kullanılan yapay polimerler arasında polietilen (PE), polivinilklorür (PVC) ve polistiren (PS)'i sayabiliriz[1].

2.1.2.Polimerizasyon Reaksiyonları

Doğal ve sentetik polimerler, primer kimyasal bağlarla oluşmuşlardır ve bunların dissosiasyon enerjileri 50000-100000 cal/mol civarındadır. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için başlıca iki şart vardır.

- 1- Reaksiyona girecek olan monomerler birden fazla fonksiyonel gruba sahip olmalıdır.
- 2- Reaksiyon ya bir katılma veya kondenzasyon reaksiyonu veya bunların herikisinin aynı anda yürüdüğü bir reaksiyon olmalıdır.

Eğer bir molekül iki veya daha fazla fonksiyonel grup taşıyor veya reaksiyon esnasında bunlar oluşuyorsa, böyle maddelere bi- veya polifonksiyonel adı verilmektedir. Bunlara örnek olarak hidroksi veya amino asitleri, di veya polialkoller, aminleri, asitleri sayabiliriz.

İki monofonksiyonel molekülün reaksiyona girmesi ile oluşan yeni madde artık reaksiyona girecek grup içermez ve reaksiyon bu kademededir duracağından makromoleküler bir bileşik elde edilemez.

Bifonksiyonel monomerlerin reaksiyonu ise zincir şeklinde uzayan bir makromoleküler bileşik verebilir ve oluşan yeni bileşiğin uçlarında reaksiyon kabiliyeti henüz kaybolmamış gruplar mevcuttur.

Trifonksiyonel monomerlerin reaksiyonuyla ise karşıt bağlanmış, ağ şeklinde yapıya sahip bir polimer elde edilir ve burada da reaksiyona girmeden kalmış bazı fonksiyonel gruplar vardır.

Bir diğer tip bifonksiyonellik ise çifte veya üçlü bağ taşıyan moleküllerde görülebilir. Monomerde fonksiyonel grup görülmesine rağmen ısı veya ışık enerjisi gibi bir radyasyonla çifte bağın π elektronları eksite duruma geçerek monomeri bifonksiyonel bir reaksiyon için uygun hale getirirler.

Çifte bağ taşıyan moleküllere bifonksiyonellik kazandırmanın bir diğer yolu ise orjinal olarak nötr veya az polar olan molekülü kuvvetli polar hale getirmektir. Bunun için uygun şartlarda reaksiyon karışımına BF_3 gibi kuvvetli polar molekül sokmak gerekir. Bu katalizörün etkisiyle monomerdeki çifte bağ oluşturulan 2π elektronu molekülün bir atomuna kayarak o tarafı negatif, karşı tarafı pozitif hale geçirerek molekülün polarlaşmasına, yani bifonksiyonel bir görünüm kazanmasına sebep olur.

2.1.2.1. Basamaklı Polimerizasyon Reaksiyonu

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonu, genel olarak büyüklükleri farklı iki molekül arasında meydana gelen reaksiyonları kapsar. Bu tür reaksiyonların en önemli örneği kondenzasyon polimerizasyonudur. Kondenzasyon polimerizasyonunda (polikondenzasyon) küçük moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak polimer moleküllerini meydana getirirler. Ancak, bu sırada başka bazı küçük moleküllerde oluşur. Örneğin, dikarboksilli asitler ile glikollerden poliesterlerin, dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan ürün olarak su çıkar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan başka amonyak, karbondioksit, sodyumbromür, klorlu hidrojen, azot, metanol, v.b. küçük moleküller de meydana gelebilir.

Basamaklı polimerizasyon, polimerin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Etilen glikol (bir diol) ile adipik asit (bir asit) arasındaki kondenzasyon reaksiyonunu

örnek olarak verecek olursak, bir dimer oluşur. Bir dimer daha sonra kendisi gibi bir dimerle reaksiyon vererek bir tetramer oluşturur, ya da henüz reaksiyona girmemiş bir monomer ile kondenzasyona girerek bir trimer verir. Meydana gelen tetramer ve trimer, birbirleri ile, kendi aralarında, bir başka monomer ya da dimer molekülü ile reaksiyona girebilirler. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli olarak artar. Reaksiyon karışımında bulunan küçük, büyük her çeşit iki molekül birbiri ile reaksiyon verebilir. Bu tür polimerizasyonda, reaksiyonun daha başlangıç aşamasında, yüksek molekül ağırlığına (yaklaşık >5000-10000) ulaşılabilir ve herhangi bir polimerin oluşmasından önce, monomer ortadan kaybolur. Uygulamada, monomerin tümünü kullanarak küçük ve orta molekül ağırlıklı polimerin elde edilmesinde pratik bir üstünlük sağlanır[13].

2.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu (Zincir Polimerizasyonu)

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür, vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar (kasyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği polimer zincirinin 0,1 saniye gibi çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ($10^5 - 10^7$ gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda, çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

2.1.2.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

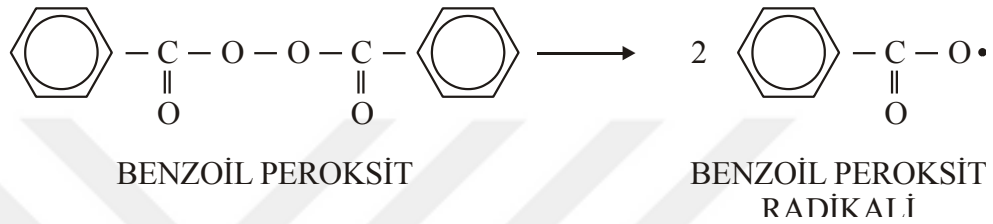
Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür Polimerizasyon başlıca üç basamakla gerçekleşir Bu basamaklar kısaca aşağıda verilmektedir

(a) Başlama Basamağı :

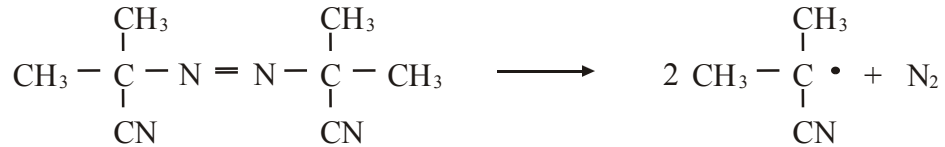
Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısıl, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonuyla (α - β - γ - ısınları) sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme

dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, vb. gibi) ve diazo bileşikleri (azobisizobutironitril, trifenil azobenzen, vb. gibi) veya redoks başlatıcılar (alkil veya aril peroksit veya hidroperoksitler ile okside olabilen metal iyonları) kullanılır.

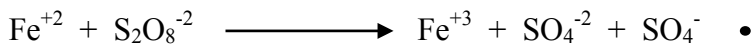
Peroksit başlatıcılara tipik bir örnek benzoil peroksittir. Bu organik peroksit, aşağıdaki reaksiyona göre kolaylıkla parçalanarak radikal oluşturur.



Alifatik azonitriller ve benzeri bileşikler ısı veya fotokimyasal yolla parçalanarak kolaylıkla radikal oluştururlar. Bu tür başlatıcılara tipik bir örnek, radikal polimerizasyonunda çok yaygın olarak kullanılan azobisizobutironitril'dir.

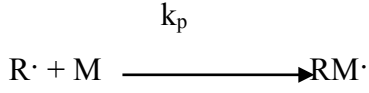
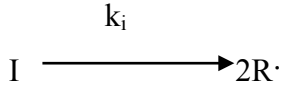


Redoks başlatıcıların en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir. Sulu ortamda polimerizasyon için kullanılan persülfat ve Fe^{+2} çifti buna tipik bir örnektir.



Kullanım sıcaklık aralığı: 40° - 60°C.

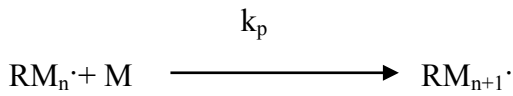
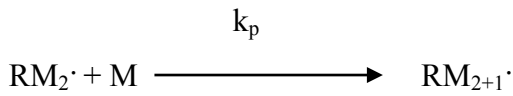
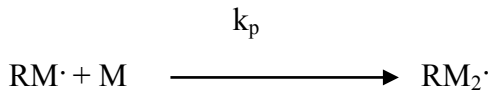
Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar su şeklinde gösterilebilir:



Burada, I ve R \cdot : Sırasıyla başlatıcı ve radikali; M ve RM \cdot : Sırasıyla monomer ve radikali; k_i ve k_p : ilgili hız sabitleridir.

(b) İlerleme Basamağı:

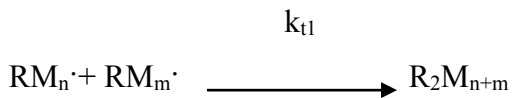
Bu basamakla monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri, aşağıda genel terimlerle belirtildiği gibi, hızla büyür.



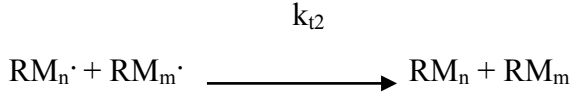
Yukarıda verilen seri reaksiyonlarda, her basamakta "k_p" eşit varsayılabilir. Birçok radikal polimerizasyonunda k_p 'nin değeri 10² – 10⁴ lt /mol. san civarındadır.

(c) Sonlanma Basamağı:

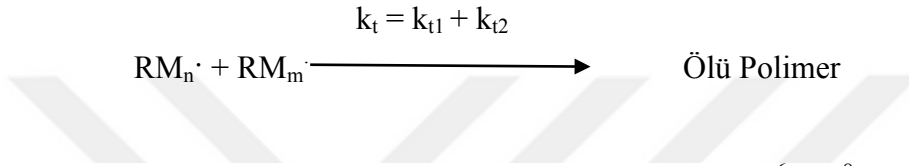
Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma:



Bir radikal polimerizasyonunda, her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Örneğin polistiren hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, polimetilmetakrilat % 50 orantısız, % 42 birleşme ile sonlanır. Bu iki sonlanmanın beraberce gözleendiği örneklerde sonlanma reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir.



Sonlanma hız sabitleri k_{t1} ve k_{t2} nin değerleri genellikle $10^6 - 10^8$ lt/ mol.san aralığındadır. Üreme reaksiyonlarına göre bu çok hızlı reaksiyonların polimer zincirinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal konsantrasyonu düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz.

Radikal polimerizasyonunda zincir reaksiyonunun temel mekanizmasının aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Çeşitli katalizörlerle başlatılan homojen polimerizasyonlarda, reaksiyon kinetiğinin ifadesi için genellikle aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$R_p = - d[M] / dt = k_p / (f \cdot k_i \cdot k_t)^{0,5} \cdot [M] \cdot [I]^{0,5}$$

Burada, R_p Polimer oluşum hızını ; $[M]$ ve $[I]$: Sırasıyla monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarını; f : Başlatıcının monomer ile reaksiyona giren kesrini; k_i , k_p ve k_t : Sırasıyla başlama ve sonlanma hız sabitlerini; t : zamanı göstermektedir.

Denklemindeki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi. K , içinde toplanırsa ifade şu şekli alır:

Burada başlatıcı konsantrasyonunun zamanla çok fazla değişmediği varsayılırsa ($[I]$ sabit alınıp) ifadenin integrasyonu aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln ([M]_0 / [M]) = K \cdot [I]^{0,5} \cdot t$$

Bu ifadede, $[m]_0$: Monomerin başlangıçtaki konsantrasyonudur. Dikkat edileceği gibi bu 1. dereceden bir kinetik, ifadedir. Ancak, radikal polimerizasyonunda, difüzyon etkileri ve ısı transferi gibi birçok faktörün polimerizasyon kinetiğini etkilediği ve sıfırıncı dereceden ikinci dereceye kadar değişik kinetik mekanizmaların gözlenebildiği not edilmelidir.

Radikal polimerizasyonunda oluşan polimerin molekül ağırlığını belirlemek için genellikle iki tanım kullanılır.

(a) Kinetik zincir uzunluğu (\bar{V}_n):

Kinetik zincir uzunluğu şu şekilde tanımlanır:

$$\bar{V}_n = \frac{\text{Monomer Harcanma Hızı}}{-\text{Radikal Oluşma Hızı}}$$

Yukarıdaki kinetik ifadeler kullanılarak kinetik zincir uzunluğu şu şekilde ifade edilebilir:

$$\bar{V}_n = - (d[M] / dt) / 2k_i[I] = k_p / 2(f \cdot k_i \cdot k_t)^{0.5} \cdot [M] \cdot [I]^{-0.5}$$

(b) Sayıca ortalama polimerizasyon derecesi (\bar{X}_n):

Sayıca ortalama polimerizasyon derecesi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Sistemde Reaksiyona Girmiş Monomerlerin Toplam Sayısı}}{\text{Sistemdeki Moleküllerin Toplam Sayısı}}$$

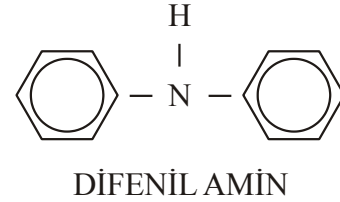
Eğer sonlanma orantısız sonlanma ise,

$$\bar{X}_n = \bar{V}_n$$

Birleşme şeklinde sonlanma ise,

$$\bar{X}_n = 2\bar{V}_n$$

Radikal polimerizasyonunda polimerizasyon derecesini kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamına "zincir transfer ajanı" denilen maddeler ilave edilir. Bu maddeler aktif moleküllerle aynı hızda reaksiyona girdiklerinden polimerizasyon hızını etkilemezler. Ancak, bu ajanların varlığında, en basit ifade ile bir radikale karşılık birden fazla ölü polimer olduğu için polimerin ortalama molekül ağırlığı düşer. Başka bir ifadeyle \bar{V}_n değeri sabit kalırken, \bar{X}_n değeri azalır. Polimerizasyon sırasında aktif moleküllerin, başlatıcı, çözücü ve ölü polimerle de reaksiyona girip aktifliklerini yitirebilecekleri, başka bir ifade ile bu tür zincir transfer reaksiyonlarının da gözlenebileceği unutulmamalıdır. Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir, hatta durdurulabilir. Bu maddelere "İnhibitör" denir. Özellikle monomerlerin saklanmasıyla önemli olan bu maddelere iki örnek aşağıda verilmiştir.



Polimer üretimine başlanmadan önce inhibitörlerin, destilasyon, ekstraksiyon, vb. gibi yöntemlerle ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Örneğin hidrokinon gibi inhibitörler, suda çözünmeyen monomerler için NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilebilir. Başka bir pratik yöntem de, polimerizasyonda başlatıcı konsantrasyonunu gerekliliğinden fazla tutmaktır.

Oksijen birçok serbest radikal polimerizasyonunda radikal söndürücü (inhibitör) olarak rol alır. Bu nedenle, bu tür polimerizasyonda ortamdan O_2 'nin tamamen

uzaklaştırılması ya da tiyosülfat, persülfat gibi indirgeme ajanlarının kullanılması veya polimerizasyonun inert bir gaz (N_2 gibi) atmosferinde yürütülmesi gerekir.

Oksijenin radikal polimerizasyonunda etkisi ilginçtir. Çoğu kez inhibitör olarak davranan O_2 bazı polimerizasyonlarda başlatıcı olarak da kullanılmaktadır. Örneğin, kloropren gibi bazı dien monomerler oksijen ile kendi peroksitlerini oluştururlar. Bu peroksitlerin parçalanmasıyla oluşan radikallerle dien polimerizasyonu gerçekleşir.

2.1.2.2.2. İyonik Zincir (katılma) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu reaksiyonu serbest radikal mekanizmadan başka, iyonik yollarla da ilerleyebilir. Polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise bu tür polimerizasyonlara ‘katyonik polimerizasyon’ ; zincir taşıyıcılar karbanyonlar ise bu tür polimerizasyona da ‘anyonik polimerizasyon’ denir. Bundan başka, koordinasyon bileşikleri , metaller yada metal oksitler ile başlatılan zincir polimerizasyonları da genel olarak iyonik mekanizma gösterir[2].

2.1.3. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimer reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Açığa çıkan ısı, büyük ölçüde polimer üretiminde önemli problemlere yol açar. Özellikle zincir polimerizasyonunda çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıktığı için, ısı transferi ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü zorlaşır. Bu nedenle endüstriyel boyutta polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Her polimerin üretimi ile ilgili reaksiyon mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı, reaksiyon hızı, viskozite artışı gibi parametreler dikkate alınarak uygun polimerizasyon yöntemi seçilir. Başlıca kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon polimerizasyonu yöntemleri mevcuttur. Biz bu çalışmada poliakrilatı üretirken çökelti polimerizasyonu yöntemini kullanacağız.

2.1.3.1. Çökelti Polimerizasyonu

Kütle veya çözelti polimerizasyonunda bir polimerin kendi monomerinde ya da herhangi bir monomer-çözücü karışımında çözünmediğini düşünelim. Bu durumda polimer oluşmakta iken çöker. Polimer, küçük küreler halinde ayrılırken zincirin ucunda polimerde mevcut bir radikal bulunursa, iki zincir ucunun sonlanma reaksiyonu verme olasılığı çok azalacağı için polimerizasyon hızı büyür. Bu tür polimerizasyon

reaksiyonlarına çökelti polimerizasyonu (heterojen polimerizasyon) denir. Bu reaksiyonların kinetiği, homojen kütle polimerizasyonlarından oldukça farklıdır. Stirenin alkollü çözücülerde, metil metakrilatın suda vinil klorür ve viniliden klorürün kendi monomerlerindeki kütle polimerizasyonlarında bu tür çökelti polimerizasyonu sistemleri oluşur. Vinil klorürde %40 dönüşümlere kadar, çöken polimerin reaksiyon hızının büyüdüğü görülür. Molekül ağırlığı da katalizör konsantrasyonuna ve dönüşme miktarına bağlı değildir. Bu olay büyümekte olan radikallerin ölü polimere zincir transferi yaptığı varsayımı ile açıklanabilir. Böylece polimer taneciklerinin yüzeylerinde uzun ömürlü hareketli serbest radikaller oluşur. Bu radikaller , polimerde gömülü kalmayıp, monomere transfer olur (vinil klorürün zincir transfer eğilimi büyüktür).

Akrilonitril redoks başlatıcı sistemleri ile sulu çözeltilerde polimerleştirilir. Poliakrilonitril sulu çözeltiden ince bir toz halinde çöker (heterojen polimerizasyon). Akrilonitrilin monomere radikal transferi çok yavaştır. Bu yüzden , büyümekte olan poliakrilonitril radikalleri polimer yumağı içerisinde tutsak kalır. Serbest radikal içeren bu polimerler,vinil monomerleri ile ısıtılırsa , çok hızlı bir polimerleşme ile graft ya da blok polimerler oluştururlar.

Bu tür kütle polimerizasyonlarla çok saf polimerler elde edilebilir. Çünkü ortamda çözücü emülsiyon veya süspansiyon yapıcı olarak katılan yabancı bir madde bulunmaz. Ancak şiddetli reaksiyonu denetleme olanağı bulunmadığı için bu yöntem endüstride pek az kullanılır.

Endüstrideki uygulamaya bir örnek olarak çok yavaş polimerleşen klorotrifluoroetilen'in polimerizasyonu verilebilir. Heterojen blok polimerizasyonun çeşitli uygulama yöntemleri bulunur. Patlamış mısır polimerizasyonu denilen ve polimerleşme sırasında donuk polimer bölgelerin bir anda oluşturduğu bir yöntemden çözünmeyen bazı polimerlerin hazırlanmasında yararlanır.

2.1.4.Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomerin reaksiyona girmesi ile elde edilen polimere kopolimer denir. Bu tür reaksiyonlara da, kopolimerizasyon adı verilir. Kopolimerler monomer birimlerinin zincir üzerinde sıralanmış özelliklerine göre; ardarda, rastgele, blok ve graft kopolimer olarak adlandırılırlar.

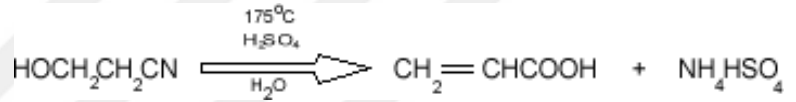
2.2. AKRİLİK ASİT MONOMERİ

Monomerik akrilik asit ($\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$) akrolein in oksidasyonu ile 1843 yılında üretilmiştir. Polimerin üretimi ise ancak 1872 de meydana gelmiştir. 1944 yılına kadar akrilik asit'e bir laboratuvar kimyasalı gözüyle bakılırken 1961 yılında soğuk akrilik asitler sarnıç vagonlarında kullanılmaya başladıktan sonra 5.528 ton üretim kapasitesine ulaşılmıştır.

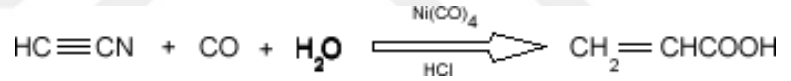
2.2.1. Akrilik Asitin Eldesi

Akrilik asitin üretilmesinde birkaç endüstriyel metod vardır.

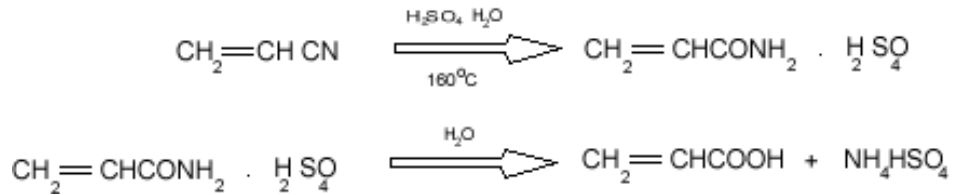
1-Etilen siyanohidrinin sülfirik asit ve sıcak istim ile muamele edilmesiyle akrilik asite dönüşümüyle elde edilebilir.



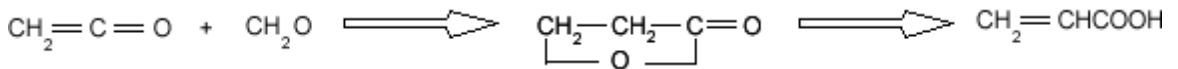
2-Asetilenden Reppe yöntemiyle karbonmonoksit su ve nikel veya karbonilli diğer metallerin varlığında üretilebilir.



3-Akriloamid sülfat yoluyla akrilonitrilin akrilik asitte dönüşmesiyle üretilebilir.

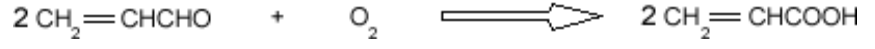


4-Keten ve formaldehitten β -propiolakton yardımıyla üretilmesi.



5-Acroleinin bizmut fosfomolibdat veya uygun bazı katalizörlerle[4,5]

oksidasyonundan elde edilebilirler.



Akrilik asit ışık ve ısıyla desteklenerek kolaylıkla polimerize olur. %10 asitlerini içeren sulu çözeltileri buzdolabında polimerizasyonun inhibitörü varlığında saklanmalıdır. Saklandığı ortam sıcaklığı erime noktasından yüksek olmalıdır (18-20 °C). Genelde kullanılan inhibitörlerin başlıcaları : 0,5-1% metilen mavisi ; oksijen varlığındaki 0,1% hidrokinon ; 0,05% N,N'-difenil-p-fenilendiamin ; 0,05-0,1 hidrokinonun monometil eteridir ve bunlar rahatlıkla buzdolabındaki saklama koşullarında kullanılabilir.

Akrilik asit monomerleri inhibitörden süblimasyon yardımıyla uygun adsorbentlerin kullanılmasıyla [14] veya düşük basınçlarda destilasyonlarıyla kurtarılabilirler. Polymer formları kolayca oluşabildiğinden bu monomerlerin düşük basınçtaki destilasyonları zordur. Destilasyon boyunca ortamda uçucu olmayan inhibitör (kalsiyum tuzları gibi) olması gerekmektedir.

Akrilik asit demir ve çeliği paslandırır. Bu asitlerin ete karşı korrozif etkileri mevcuttur tene temas etmesi ağız yoluyla içilmesi ve buharının solunması özellikle kaçınılması gereken durumlardır.

2.2.2.Akrilik Asit Monomerinin Fiziksel Özellikleri

Akrilik asit oda sıcaklığında berrak, renksiz bir sıvı olup oldukça keskin ve içe işleyen asetik asidi andıran bir kokusu vardır. Daha düşük sıcaklıklarda ise donarak renksiz prizmatik kristallere dönüşürler. Suda, metanolde, etanolde, benzende, kloroformda, etileterde, asetonunda ve buna benzer çözücülerde çözünürler. Akrilik asitin bir takım özellikleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 2.1. Akrilik asitin birtakım özellikleri.

ÖZELLİK	%ASİT	SICAKLIK °C	DEĞERİ	REFERANS
ERİME NOKTASI	99,3		13,5	7
ERİME NOKTASI	99,0		13,2	35

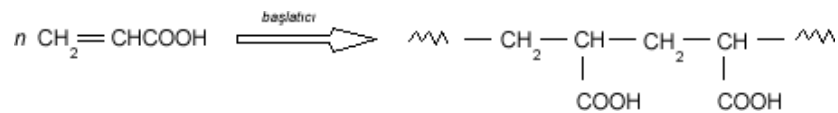
KIRLIMA İNDEKSİ	99,3	25	1,4185	7
KIRLIMA İNDEKSİ	99	25	1,4182	35
KIRLIMA İNDEKSİ	99	20	1,4202	35
VİSKOZİTESİ cP	99,3	25	1,149	7
VİSKOZİTESİ Cp	99	25	1,156	35
VİSKOZİTESİ cP	99	20	1,232	35
POLİMERİZASYON ISISI – ΔH , kcal/mol			18,5	7
PARLAMA NOKTASI °F	99,3		150	7
$K_A \times 10^5$			4,25	10
SPEŞİFİK ISISI cal/g °C	99	25	0,66	35
GENLEŞME KATSAYISI		20-25	$9,76 \times 10^{-4}$	35
TUTUŞMA ISISI kcal/mol			327,3	36
OLUŞMA ISISI kcal/mol			-91,5	36
NÖTRALİZASYON ISISI kcal/mol			-13,85	34
BUHARLAŞMA ISISI kcal/mol			10,9	36
ERİME ISISI cal / g			37,02	13

2.2.3. Akrilik Asitin Türevleri

Akrilik asitlerin tuzları, anhidritleri ve asit klorürleri kısaca sayılabilir.

2.2.4. Akrilik Asitin Polimerizasyon Reaksiyonları

Akrilik asitin polimerleri diğer vinil monomerlerinde kullanıldığı gibi genel metotlarla lineer bir zincir oluşturacak şekilde hazırlanabilir.



Sulu çözeltilerdeki polimerizasyonlarında %25 lik veya daha düşük konsantrasyonlar uygundur. Daha yüksek konsantrasyonlardaki çözeltilerde veya sulandırılmamış çözeltilerde polimerizasyon tercih edilmez , bunun sebebi yüksek sıcaklıklardaki polimerizasyon polimerizasyonu zorlaştırmakta ve çözülmez polimerleri üretmektedir.

2.2.4.1. Sulu Çözeltilerdeki Polimerizasyonları

Akrilik asitler peroksidisülfat başlatıcı varlığında 90 – 100 °C de polimerleşebilirler. En kullanışlı formülasyon , 10 birim akrilik asit , 90 birim su ve 0,2 birim amonyum peroksidisülfattır. Ve bu prosten elde edilen polimer kalıntısı homojendir. Polimerizasyon daha düşük sıcaklıklarda redox tipi başlatıcılarda yapılabilir. 60 °C de 167 birim %60 lık akrilik asit, 232 birim su, 0,50 birim potasyum peroksidisülfat ve 0,25 birim potasyum meta bisülfid ten oluşan formülasyon en çok kullanılanıdır. Katalizörler 60 °C suya eklendikten sonra akrilik asit eklenir ve 30 dakika muamele edilir. Çözelti yarım saatte 60 °C ye ısıtılır elde edilen polimer poliakrilik asitin %25 lik çözeltisi olup spesifik viskozitesi 1,5 tur.

Polimerizasyon 0-10°C aralığında da ferrik demir ile aktive edilmiş redox tipi başlatıcılarda yapılabilir. Bu tür düşük sıcaklıklardaki redox tipi başlatıcıların kullanıldığı polimerizasyonlarda başlatıcının aktivasyonunu düşüren moleküler oksijenin ortamdan çok iyi bir şekilde temizlenmiş olması gerekmektedir. Polimerler sulu çözeltileri halinde veya beyaz parçacık halinde kurutulmuş biçimde kullanılabilir.

Poliakrilik asidin tuzları sulu çözeltilerde hazırlanabilir. Çözelti asitli ortamda yapılırsa polimerizasyon kolayca yapılabilir. Monomer karışımı, su ve başlatıcı 150-580 °C arasındaki sıcak hava ortamına püskürtülürse akrilik asitlerin tuzları tek bir adımda polimerleştirilebilir ve kurutulabilir[26]. Poliakrilik asitler aynı zamanda monomerik esterlerin hidrolizlenmesi genel metoduyla kendilerine karşılık gelen polisterlerin hidrolizi ile hazırlanabilirler. Akriyatlar çok kolay hidrolizlenirler [39,16]. Akrilik asitin polimerleşmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise şöyledir: 15 mL akrilik asit 500 ml lik 3 boyunlu cam reaktörün içerisindeki 150 mL toluen içerisine dökülür. Cam kapa yoğuşturucu ve mekanik karıştırıcı takılır. %4 lük 35 mL benzoil peroksit polimerizasyon reaksiyonu başlayana kadar damla damla verilir. Reaksiyon 110°C de 90 dakika tutulur ve ardından polimer 50°C de kurutulur. Elde edilen ürün yaklaşık olarak %90'lıktır [33].

Akrilik asitin dispersiyon içerisindeki polimerizasyonunda manyetik karıştırıcı ceketli 200 mL lik cam reaktör kullanılır ve bu reaktörün içerisinde 50°C de azot gazı geçirilir. Akrilik asit ve yüzeyaktif madde toluen içerisinde veya sikloheksan içerisinde çözülür. Ardından bu karışım 45 dakika boyunca azot gazından geçirilir. Reaksiyon başlatılmadan önce ise küçük bir miktar su eklenir. Polimerizasyon ortama şırınga ile bir miktar solventte çözülmüş 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitril) ilave edilerek başlatılır. Polimerizasyon 30 dakika içerisinde tamamlanır. Elde edilen dispersiyonun büyük bir kısmı berraktır[30].

2.2.4.2. Sulu Olmayan Çözeltilerdeki Polimerizasyonları

Akrilik asitler sulu olmayan ve monomer için çözücü olupta polimeri çözemeyen benzer tipi çözücülerde kolaylıkla polimerize edilebilirler. Başlatma basamağı benzoil peroksit veya azobisisobutironitril gibi başlatıcılarla veya ışık aktivasyonu ile yürütülebilir. Akrilik asitler görünür veya ultraviyole ışığa maruz bırakılarak kolaylıkla polimerize edilebilir. Görünür ışık yardımıyla yapılan polimerizasyonlarda asit içerisinde riboflavin çözülmüşse reaksiyon hızlandırılabilir [38]. Akrilik asitler kristal formlarındayken ultraviyole ışıkta polimerize edilebilmişlerdir [19].

2.2.4.3. Polimerizasyon Hızının pH' a Göre Değişimi.

Akrilik asitin sulandırılmış çözeltileri düşük pH larda yüksek pH lara göre daha hızlı polimerleşebilirler. Akrilik asitin polimerizasyonunda pH 7 ye kadar polimerizasyon hızı gittikçe düşer 7 den sonra yavaşça hızlanır[23]. Ortama tuz eklenmesi pH 10 dan düşük olduğu durumlarda polimerizasyonun hızını yükseltirken bu hız pH 10-12 lerde düşer. Yüksek tuz konsantrasyonlarında hız eğrisinde bir minimum gözlenir. Monomer konsantrasyonunun yükselmesi de aynı etkiyi gösterir. Sodyum ve potasyum tuzları da aynı şekilde davranırlar[20].

2.2.4.4. Kopolimerizasyonları

Akrilik asitler birçok monomer ile kolayca kopolimerize edilebilirler. Bu kolaylığın iki önemli sebebi; yüksek reaktiviteli çifte bağları ve yağda ve suda çözünebilir

monomerlere uygunluklarındandır. Bazı monomerle kopolimerizasyonlarından sağlanan reaktivite oranları r_1 , r_2 Tablo 2.2 de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Akrilik asit için relatif reaktivite oranları.

MONOMER, M_1	KOMONOMER, M_2	ÇÖZÜCÜ	r_1	r_2	REFERANS
AKRİLİK ASİT	AKRİLONİTRİL	SU	1,15	0,35	20
SODYUM AKRİLAT	AKRİLONİTRİL	SU	0,77	0,21	20
AKRİLİK ASİT	AKRİLAMİD	SU	1,43	0,60	3
SODYUM AKRİLAT	AKRİLAMİD	SU	0,35	1,10	3
AKRİLİK ASİT	AKRİLAMİD	ASETON	0,36	1,38	23
AKRİLİK ASİT	SODYUM STİRENESÜLFONAT	SU	0,1	1,0	55
SODYUM AKRİLAT	SODYUM STİRENESÜLFONAT	SU	0,34	2,3	11
AKRİLİK ASİT	N-BÜTİLAKRİLAT	ETANOL	0,58	1,07	25
AKRİLİK ASİT	N-BÜTİL METAKRİLAT	ETANOL	0,29	3,67	25
AKRİLİK ASİT	N,N- DİMETİLAKRİLAMİ D	DİOKSAN	0,40	0,50	26

2.2.4.5. Dizilişleri

Polimerizasyon boyunca başarılı olmuş monomer birimleri bir önceki monomer birimleriyle aynı veya tersi yönünde dizilerek polimer zincirinin bir parçası olurlar. Serbest radikal katılma polimerizasyonu ile üretilen polimerlerin yerleşimlerinin dağılımı –diziliş- monomere, polimerizasyon sıcaklığına ve solvente bağlıdır. Eğer polimerdeki bütün monomer üniteleri ana zincire göre aynı şekilde oriente olmuşlarsa (- aaaa - veya - dddd -) buna izotaktik yapı adı verilir. Eğer yönelim alternatifliği düzenli ise (- dadada -) sindiyotaktik, eğer bu alternatiflik rasgele ise buna ataktik yapı adı verilir (- ddadaddddada - veya - daddaadadaaddda -...v.b.).

Poliakrilik asitin dizilişini direkt olarak ölçülemediği ama 2 yolla önceden bulunabileceği tespit edilebilmiştir. (1) Polimerlerin diziliş yapısı bilinen polimerlerden diziliş yapılarını bozmayacak bir yöntemle hazırlanmasıyla (örneğin izotaktik poliesterlerin hidroliziyle), (2) Dizilişleri bilinen bileşiklere dönüştürülmeleriyle bulunabilir. İzotaktik poliakrilik asit izotaktik politerilbütülaakrilat veya izotaktik poliizopropil akrilatın hidrolizi ile hazırlanabilir[24].

2.3.Poliakrilik Asit

2.3.1.Termal Özellikleri

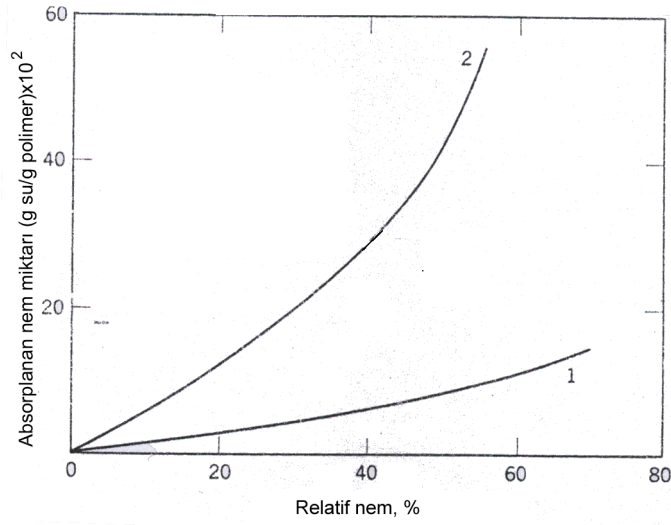
Poliakrilik asit azot gazı içerisinde dakikada 10°C olacak şekilde ısıtılırsa 250-260°C aralığında anhidrit oluşumu başlar ve polimer suda çözünmez hale gelir. Daha da ısıtılırsa anhidrite ayrışarak bozunur. 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ayrışma hızlanır. Eğer sulandırılmış çözeltileri ve konsantre haldeki tuz çözeltileri yüksek enerjideki radyasyonlara (γ ışınları ve x ışınları) uğrarlarsa polimer zinciri kırılır.

Poliakrilik asit temiz, kırılğan bir katıdır. Polimetakrilik asit monomerde çözüldüğü halde poliakrilik asit monomerde çözülmez. Poliakrilik asitin camsı geçiş sıcaklığı dilatometrik yöntemle bulunmuştur ve 106°C'dir [38].

2.3.2.Çözünürlüğü

Poliakrilik asitler çapraz bağlanmayı önleyecek kadar yumuşak olduğu durumlarda kurutulduğu sürece molekül ağırlıkları 1 milyon veya daha üstünde olsa bile suda aşırı derecede çözünürler. Bununla beraber polimer şiddetli bir şekilde kurutulursa özellikle yüksek sıcaklıklarda çözünürlükleri fazlasıyla azalır.

Poliakrilik asitler nemli bir havaya maruz bırakıldıklarında nemi içlerine hızlı bir şekilde absorbe ederler. Poliakrilik asit ve sodyum tuzlarının 25°C deki birkaç relatif rutubet için absorbladığı nem miktarı veren eğriler Şekil 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1. Poliakrilik asit (1) ve sodyum tuzlarının (2) 25°C deki çeşitli relatif nem miktarlarında nem alma özelliği

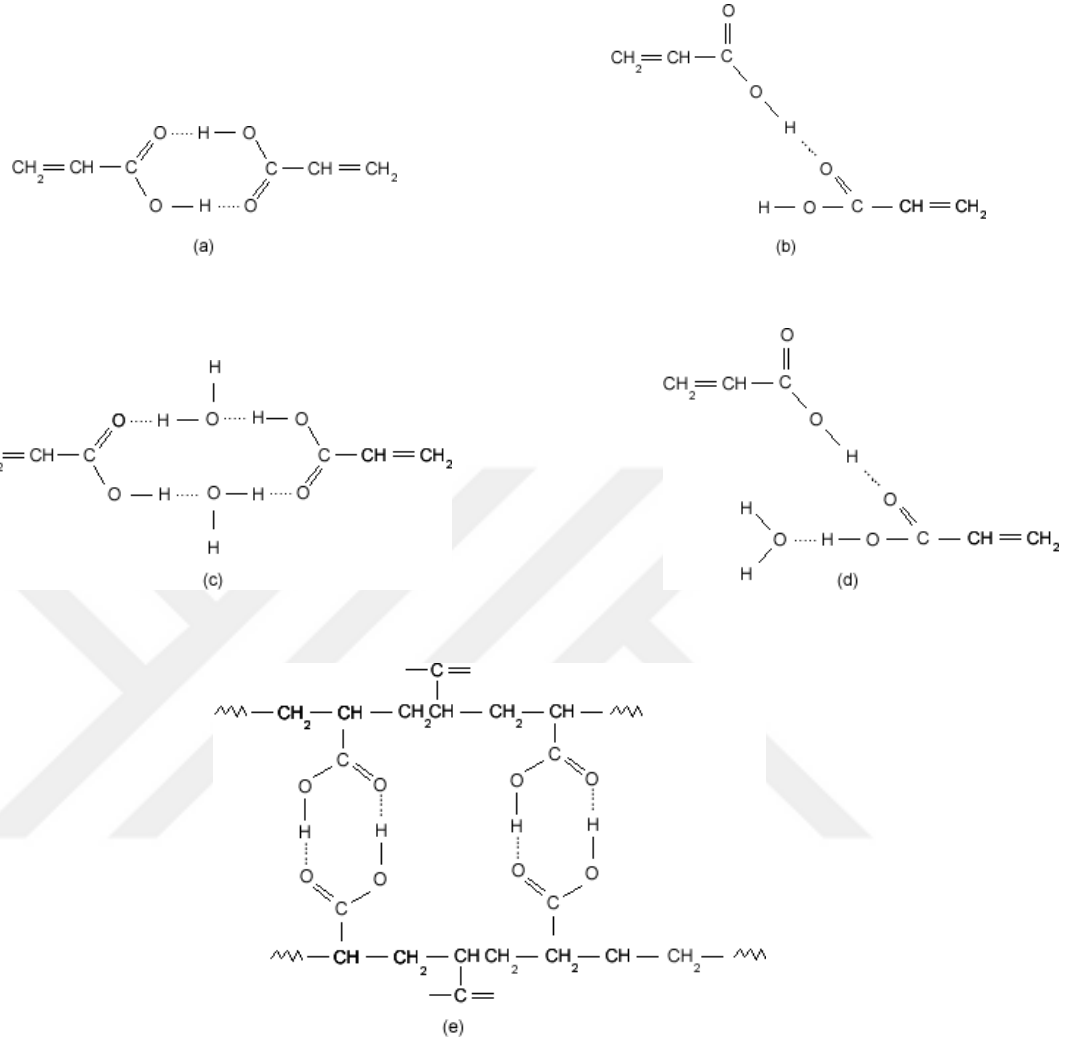
Poliakrilik asidin 25°C deki bazı solvenlerdeki çözünürlüğü Tablo 2.3. te verilmiştir.

Tablo 2.3. Poliakrilik asitin bazı çözücülerdeki çözünürlüğü. (25°C)

ÇÖZÜCÜ	POLİAKRİLİK ASİTİN ÇÖZÜNMESİ
SU	ÇÖZÜNÜR
DİOKSAN	ÇÖZÜNÜR
DİMETİLFORMAMİD	ÇÖZÜNÜR
ETANOL	ÇÖZÜNÜR
METANOL	ÇÖZÜNÜR
2-PROPANOL	ÇÖZÜNÜR
ASETON	ÇÖZÜNMEZ
PROPİLEN KARBONAT	ÇÖZÜNMEZ
ETİLEN KARBONAT	ÇÖZÜNMEZ
ETİL ETER	ÇÖZÜNMEZ
BENZEN	ÇÖZÜNMEZ
SİKLOHEKZAN	ÇÖZÜNMEZ

Poliakrilik asitin hidrit ve anhidrit monomer çiftleri İnfrared ve Raman spektroskopisi ile belirlenmiş ve aşağıda gösterilmiştir. Kuvvetli bir şekilde kurutulmuş poliakrilik asitin

çözülmesindeki zorluğun tek sebebi çapraz bağlanmanın anhidrit yapısına sebep olması değil karboksil grupları arasındaki hidrojen bağlarının sebep olduğu çapraz bağlardır.



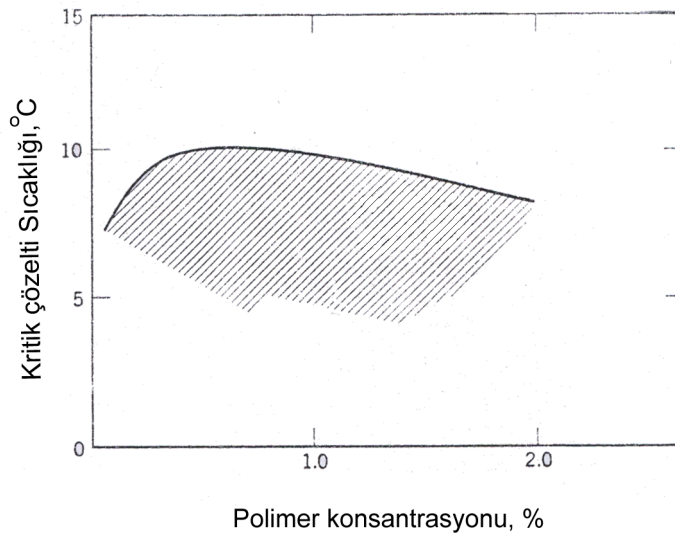
Şekil 2.2. İnfrared ve raman spektroskopisiyle tespit edilmiş (a-d) Akrilik asitlerin dimerleri ve (e) poliakrilik asit.

2.3.3.Çökeltme Sıcaklığı

Poliakrilik asitin çözünürlüğü farklı komplekslerdeki konsantrasyonlarda , sıcaklıklarda ve nötralizasyon derecelerinde farklılıklar göstermektedir. Bu etkiler çökeltme süresi boyunca veya kritik çözelti sıcaklığında dikkate alınmalıdır. Örneğin , sıcaklığın yükselip alçalmasına göre polimer çözeltisi bulanıklaşır veya bulanıklığını kaybedebilir. Poliakrilik asitin çözünürlüğü sıcaklık düştükçe artar. Çökelti normalde konsantrasyon

ve molekül ağırlığı çok yüksek iken veya tuz veya mineral asitler mevcut değilken sulu çözeltilerin soğutulmasıyla meydana gelmez.

Dioksanın içerisinde poliakrilik asitin çözünürlüğü sıcaklığın yükselmesiyle düşer. Hidrojen bağıyla bağlanmış bileşiklerde sıcaklığın yükselmesiyle çözünürlüğün düşmesi olağanüstü bir durumdur. Bazı çözücü-çözünen kombinasyonlarında çökelti sıcaklıkları polimer konsantrasyonları grafiğinde kapalı çözünürlük halkası şeklinde bir davranış gösterirler (Normalde bu tür grafiklerde çözünürlük bu halkanın sadece bir parçası şeklinde gözlemlenir ve bunuda sebebi ancak ulaşılabilen, yapılabilen deneylerin sonuçlarından yararlanılarak çizildiğinden bazı sıcaklıklar ve bazı konsantrasyonlar mümkün olmaz). Şekil 2,3'te poliakrilat sodyum tuzunun 1,5 N sulu sodyum bromit içerisinde çözülmesiyle oluşturulan çökeltme sıcaklığı- polimer konsantrasyonu grafiği görülmektedir.



Şekil2.3. 1,5 N sodyum bromit çözeltisindeki poliakrilat sodyum tuzunun kritik çözelti sıcaklıkları.

Grafik çözeltideki %1 lik polimer için oda sıcaklığında berrak olmasına karşın 10°C ye düşüldüğünde polimeri içeren çözelti bulanıklaşır. Çökeltinin oluştuğu sıcaklığa çözeltinin *üst kritik çözelti sıcaklığı* denir. Çökelti tamamen tersinirdir. Çözeltinin sıcaklığının arttırılmasıyla çözelti berraklaşır.

%0,2 – 1 kadar az poliakrilik asit içeren çözeltinin içine 1-3 N tuz eklenmesi poliakrilik asitin sulu çözeltilerindeki çözünürlüğünü düşürecek ve bulanıklık ortaya çıkacaktır.

Poliakrilik asitin çözünürlüğü nötralizasyon uzunluğuna bağlı olarak değişir ve bazı değişiklikler gösterir. 0,01 N hidroklorik asit içerisindeki %0,5-1 polimer içeren poliakrilik asit çözeltisi 0,4 N sodyum klorür içerisinde bulanıklaşır. Eğer polimer %20 oranında nötralize olursa 0,9 N , eğer %40 nötralize olursa 1,55 N sodyum klorür ancak çökeltme ve bununla beraber bulanıklığa sebep olabilir.

Polimerin doğal yapısı çözünürlüğü etkilemektedir. Yüksek derecede izotaktik yapının varlığı poliakrilik asidin çözünürlüğünü düşürür. Molekül ağırlığının artması yüksek çökelti sıcaklığı üst çökelti sıcaklığını yükseltir, düşük olanı ise alt çökelti sıcaklığını düşürür. %1,5 lik poliakrilik asit çözeltisinin nötralize olmuş ve 1.245 N sulu sodyum klorür çözeltisinde molekül ağırlığı 800.000 iken üst kritik çözelti sıcaklığı 31°C dir. Molekül ağırlığı 134.000 iken ise 26°C dir. Eğer kritik sıcaklıklar - $(1/M^{1/2})$ (M :molekül ağırlığı) değerleri arasında bir grafik çizilirse düz bir çizgi halinde ortaya çıkan sonuçlar $1/M^{1/2} = 0$ a ekstrapolasyonu hesaplanırsa burada çıkan değer bize sonsuz molekül ağırlığı için kritik sıcaklığı verecektir ki buna teta sıcaklığı denir. Aşağıdaki tabloda poliakrilik asit için bazı çözücülerdeki teta sıcaklıkları verilmiştir. (Tablo 2.4.)

Tablo 2.4. Poliakrilik asitin bazı çözücülerdeki teta sıcaklıkları.

SOLVENT	%NÖTRALİZASYON	TETA SICAĞLIĞI°C	REFERANS
DİOKSAN	0	30	9
NaCl, 1,245 N sulu	33	32	9

NaSCN 1,00 N sulu	100	16	30
NaSCN 1,25 N sulu	100	30	30
NaSCN 1,50 N sulu	100	40	30
NaBr 1,50 N sulu	100	15	30

2.3.4. Diğer Özellikleri

Poliakrilik asitler polielektrolit davranışları yüzünden birçok bilimsel çalışmada ayrıntılı bir şekilde kullanılmışlardır. Bu tür çalışmalarda ölçülen özellikleri : Ozmotik basınç [25] , ışık saçılması [39] , sedimentasyon [39,34] , taşınım [31] , difüzyon [36] , yüzey aktivitesi [22] , yüzey filmleri olarak kullanılmaları [4] , akış [28] , termal difüzyon [27] , yüksek frekanslı dielektrik sabitleri [21] .

2.3.5. Kimyasal Özellikleri

2.3.5.1. Asidik kuvveti

Poliakrilik asitler monomerik yapılarına göre daha zayıf asitlerdir ve titrasyon eğrileri (pH a karşı nötralizasyon fraksiyonu grafiği) yüksek nötralizasyon da daha yavaş yükselir. Titrasyon eğrilerinin şeklinin iki önemli sonucu vardır. Birincisi; poliakrilik asit pH 4 – 6,4 aralığında çok önemli bir tampondur ve ikincisi poliakrilik asiti suda tek başına çözmüşken kesin olarak titre etmek zordur. Bununla beraber eğer titrasyon 0,01- 1 N doğal tuzların çözeltisinde yapılırsa bitiş noktası kati olur ve titrasyon kesin olarak yapılmış olur.

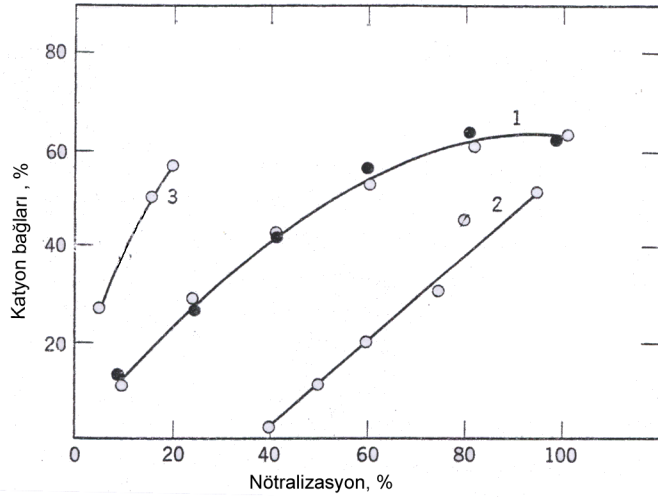
Poliakrilik asitin titrasyonu boyunca pH nötralizasyonun yarısına gelindiğinde denge değerine tam olarak ulaşamaz sabit kalması için zamana ihtiyaç duyar (Yüksek molekül ağırlıkları için çoğu zaman saatler sürebilir) .

2.3.5.2. İyon Tutma

Poliakrilik asitlerin alkali metal tuzlarının serbest asitlere dönüşmesi için sıradan bir diyaliz yetmez. Bunun için elektrodializ veya iyon değiştirici reçinesiyle muamele edilmesi gerekir. Sodyum veya diğer poliakrilatların ozmotik ve taşınım olaylarının incelenmesi çalışmaları göstermiştir ki; küçük katyonların birçoğu sanki polimerik

anyona bağlanmış gibi davranmaktadır. Bu sahada çalışan bilim adamları bu bağlanmanın doğasıyla alakalı kesin bir fikir birliğine varamamışlardır. Bir kısmı katyon bağının fraksiyonu terimini ön plana çıkarırken diğerleri indirgenmiş aktiviteyi tanımlarken katyonların aktivite katsayılarını kullanmayı tercih etmişlerdir. İyon bağlanması, bütün zamanlarını güçlü elektrostatik yapısı bulunan polimerik anyonun zinciri etrafında çevrelenmiş olan iyonize karboksil gruplarının sebep olduğu pozitif iyonları kapatmaya veya bağlamaya harcaması sebebiyle olur.

İyon bağlama kapasitesi polimer zincirindeki iyonizasyon derecesi ile, katyonun valens değerinin büyüklüğüyle, katyonun daha küçük boyutta olmasıyla, iyonlaşabilen gruplarının asidik kuvvetlerinin yüksekliğiyle artar. Şekil 2.4’de birinci eğri sodyum iyonlarının poliakrilik asite bağlanmasını difüzyonla ölçülmüş farklı nötralizasyon derecelerinde vermektedir [18]. İkinci eğride ise sabit hal elektrolizi ile ölçülmüş sodyum iyon bağlarının farklı nötralizasyon derecelerine göre vermektedir [8]. Birinci eğrideki verileri elde etmek için kullanılan metodta bir çok gevşek ve sağlam bağlar sayılmış, buna karşın ikinci eğrideki verileri elde etmek için kullanılan metodta nispeten daha uzun zaman bağlı kalmış veya polimer zincirine çok yakın olan bağları tespit etmiştir. Küçük iyonlar büyük olanlardan çifte valensliler teklilerden daha sıkı bağlar oluştururlar. Alkali metallerin poliakrilik asite bağlanma istekleri $Li > Na > K > Rb$ sırasıyla düşmektedir. Bivalens iyonların daha kapsamları bağları üçüncü eğride gözükmektedir. Bu eğri birinci eğride ki yöntemin aynısıyla elde edilmiştir ve burda daha değişik nötralizasyon dereceleri için stronsiyum iyonlarının bağlanması açıkça görülmektedir[44]. Sodyum iyonlarının bağlanmasının poliasidin konsantrasyonundan bağımsız olduğu görülmektedir (en az 0,015 – 0,038 N poliakrilik asit)[36]. Bununla beraber 0,05-0,15 N sodyum klorür miktarından daha çok sodyum klorür ilavesinden de bağımsızdır [44]. Sodyum iyonlarının bağlanması molekül ağırlığından bağımsızken daha yüksek değeriğe sahip iyonların bağlanmasının molekül ağırlığına göre değiştiği görülmektedir [14].



Şekil 2.4. Poliakrilik asitin 25°C sudaki farklı derecelerdeki nötralizasyonlarındaki iyon bağları.

2.3.6.Kullanım Alanları

Poliakrilik asit madencilikte, tekstilde , kozmetikte ve kağıt yapımında kullanılmaktadır.

2.3.6.1.Kıvamlaştırıcı olarak

En eski kullanım alanıdır[46]. Bu maksatla poliakrilik asit veya kopolimerleri sodyum veya amonyum tuzlarının konsantre çözeltileri şeklinde veya kuru polimerin asit formu şeklinde kolayca çözülebilir ve nötralize edilebilir şekilde satılır. Akirlik asit ve kopolimerleri sentetik veya doğal kauçuğun kıvamlaştırıcı lateksi olarak daldırmayı ve yüzey kaplamayı kolaylaştırdıklarından kullanılırlar[47]. Kozmetikte [48] losyon ve saç hazırlanmasında [49], cilalama malzemesi olarak ve emülsiyonlarda kullanılmaktadır. Poliakrilik asit geçici tutkal gibi davranarak seramiklerin pişirilmeden önce güçlü bir yapı edinmesini sağlayıp çevreye fayda sağlamaktadır.

2.3.6.2.Tekstilde

Tekstil liflerinin bir çok mekanik işleme tabi tutulduğu proses boyunca kullanılır. Örgü ve dokuma boyunca liflerin çözümlenme boyutuna zarar gelmesini önlemek için kullanılır. Poliakrilik asitin özellikle naylonun çözümlenme büyüklerinde kullanıldığı ve başarılı olduğu bilinmektedir[37]. Ayrıca tekstil terbiye de boya banyosundaki Ca ve Fe gibi istenmeyen iyonların uzaklaştırılmasında iyon tutucu olarak kullanılmaktadır.

2.3.6.3.Petrolde

Akrilik asitin kopolimerleri delgi ve çamur katkısı olarak kullanılırlar[51]. Petrol kuyularının matkap stili ile açılması prosesi boyunca çamur matkap deliklerine pompalanmaktadır. Bu durumda çamur suyunu bu deliklerde bırakıp kekleşme eğilimindedir. 0,3 lb akrilik asit ve akrilamidin kopolimerinin eklenmesiyle (%25-70 akrilik asit içeren ve molekül ağırlığı 250.000 olan) varil çamur başına su kaybını azaltmakta ve kekleşmesini engellemektedir.

2.3.6.4. İyon Değiştirici Reçinelerde

Akrilik ve metakrilik asitler divinilbenzen ile kopolimerizasyonlarıyla iyon değiştirici reçinelerde kullanılırlar[29,53].

2.3.6.5. Kağıt Yapımında

Akrilik asit akrilamid kopolimerleri kağıt sanayinde kullanılmaktadır[54,55].



3.MALZEME ve YÖNTEM

3.1.KİMYASAL MADDELER

Akrilik asit $M=72,06$ g/mol, $1L=1,05kg$, erime nok= $13^{\circ}C$ kaynama noktası= $141^{\circ}C$ özelliklerine sahip Merck ürünüdür. Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit, çözücü olarak kullanılan toluen, analiz işlemleri için kullanılan $FeCl_6 \cdot 6H_2O$ çözeltisi, Na_2CO_3 , ve $Ca(CH_3COO)_2$ Merck ürünü olup sentez saflığındadır. Su olarak destile su kullanılmıştır.

3.2.DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. Akrilik Asitin Polimerizasyonu

Polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi: Bu denemenin yapılışında 3 boyunlu cam reaktör kullanılmıştır. Polimerizasyon yapılmadan önce 3 boyunlu cam reaktörden 30 dakika boyunca azot gazı geçirilmiş, (bunun sebebi ortamdaki çifte bağların korunması ve oksijenin ortadan tamamiyle kaldırılmasıdır) cam reaktörün içerisine karıştırmayı sağlamak için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Cam reaktör bir su banyosuna oturtulup geri soğutucu takılmamış ve termokupl ile sıcaklık ölçülmüştür. 15 mL akrilik asit (A.A.) 500 ml'lik 3 boyunlu cam reaktörün içerisindeki 150 mL toluen içerisine dökülüp, %4'lük 35 mL benzoil peroksit (B.P.) damla damla ilave edilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyona $110^{\circ}C$ 'de 90 dakika devam edilmiş ve ardından elde edilen polimer süzülüp $50^{\circ}C$ 'de kurutulur. Elde edilen verim yaklaşık olarak %90'dır [33].

3.3.ANALİZLERDE KULLANILAN METOTLAR ve CİHAZLAR

3.3.1.Metotlar

3.3.1.1.Hempshire Testi

İyon tutma kapasiteleri tayin edilirken değişik yöntemler kullanılabilir. Bunlardan en çok kullanıma sahip olanı Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile yapılan tayindir. Bu yöntemde elde edilen ürün üzerine belli miktarlarda bazı iyonlar ilave edilir

ve ardından belli zamanlarda numuneler alınarak bu örneklerde tutulmadan kalan iyonlar Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilebilir.

Biz burada daha kolay bir yöntem olan ve tekstil işletmelerinde en çok kullanılan volümetrik bir yöntem olan Hepshire Metodunu kullanacağız.

Kompleks yapıcı maddelerin iyon tutma kapasiteleri modifiye Hempshire testi ile tayin edilir.

1-Ca⁺² için :

Reaktifler: 0,25 mol Ca(CH₃COO)₂, 1 N NaOH çözeltisi, % 2 lik NaCO₃ çözeltisi, kompleks yapıcı madde.

1 gr iyon tutucu madde 100 ml saf suda çözülür. Büretlerden bir tanesine 1 N NaOH , diğerine ise 0.25 mol Ca(CH₃COO)₂ çözeltisi koyulur. Hazırlanan 1 g / 100 ml çözeltisi 250 ml lik bir behere koyulduktan sonra üzerine 10 ml % 2 lik Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilir ve 1 N NaOH çözeltisiyle pH_{max}=11 e ayarlanır. Bu pH değerinde diğer büretten pH_{min} =10 oluncaya kadar Ca(CH₃COO)₂ ilave edilir. Bu işlem açık, kalıcı bulanıklık oluşuncaya kadar devam ettirilir. Büretten Ca(CH₃COO)₂ sarfiyatı okunur.

0.25 M Ca(CH₃COO)₂ çözeltisinin hazırlanması :

$$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 158 \text{ g/mol}$$

$$0.25 \text{ M Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 39.5 \text{ g}$$

$$158 \text{ g Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \quad 40 \text{ g Ca}^{2+}$$

$$39.5 \text{ g Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \quad x$$

$$x = 10.00 \text{ g Ca}^{+2} / 1$$

$$x = 10.00 \text{ g Ca}^{+2} / 1 \text{ ml}$$

Hesaplama: Kalıcı bulanıklığa kadar yapılan işlem sonunda x ml Ca(CH₃COO)₂ harcanırsa test edilen iyon tutucu madde 100 ml de kaç mg Ca⁺² tutar.

$$1 \text{ ml } 0.25 \text{ M Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \quad 10.0 \text{ mg Ca}^{+2}$$

$$x \text{ ml } 0.25 \text{ M Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \quad y$$

$$y = (x). (10) \text{ mg Ca}^{+2} / 100 \text{ ml}$$

2-Fe⁺³ için :

Reaktifler: 0,25 mol FeCl₃.6H₂O, 1N NaOH çözeltisi, kompleks yapıcı madde.

1 gr yardımcı madde 100 ml saf suda çözülür. Büretlerden bir tanesine seyreltik NaOH çözeltisi, diğerine 0.25 mol FeCl₃.6H₂O çözeltisi koyulur. Seyreltik NaOH çözeltisiyle pH_{max}= 11 e ayarlanır. Bu pH değerinde diğer büretten pH_{min}= 10 oluncaya kadar FeCl₃.6H₂O ilave edilir. Bu işlem kalıcı bulanıklık oluşuncaya kadar devam ettirilir. Büretten FeCl₃.6H₂O sarfiyatı okunur.

0.25 M FeCl₃.6H₂O çözeltisinin hazırlanması:

$$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 270.5 \text{ g/mol}$$

$$0.25 \text{ mol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 67.62 \text{ g}$$

$$270.5 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$56 \text{ g Fe}^{+3}$$

$$67.62 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$x$$

$$x = 13.99 \text{ g Fe}^{+3}/1$$

$$x = 13.99 \text{ mg Fe}^{+3}/1 \text{ ml}$$

Hesaplama: Kalıcı bulanıklığa kadar yapılan işlem sonunda x ml FeCl₃.6H₂O harcanırsa test edilen iyon tutucu madde 100 ml de kaç mg Fe⁺³ tutar.

$$1 \text{ ml } 0.25 \text{ M FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$13.99 \text{ mg Fe}^{+3}$$

$$x \text{ ml } 0.25 \text{ M FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$y$$

$$y = (x) \cdot (13,99) \text{ mg Fe}^{+3}/100 \text{ ml}$$

Hempshire yöntemiyle aynı numuneler için yapılan denemelerde ±%5 sapma gösterdiği gözlenmiştir.

3.3.1.2. Ubbelohde Viskozimetresi İle Viskosite Ortalama Molekül Ağırlığının Hesaplanması

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltisinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir. Çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesinde aşağıda verilen Ostwald viskozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan Ubbelohde viskozimetresi kullanılabilir. Kapillerler üzerinde işaretlenen A ve B noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek , Poiseuille bağıntısından sıvıların viskozite (η) hesaplanabilir.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l$$

r : Kapiler yarıçapı

l : Kapiler boyu

p : Çözeltinin basıncı

Viskozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa r, l ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır.

$$V/ t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad \text{çözelti}$$

$$V/ t = \pi p_0 r^4 / 8 \eta_0 l \quad \text{çözücü}$$

Seyreltik çözeltiler için $p=p_0$ varsayımı ile yukarıdaki iki bağıntı oranlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$$

Yukarıdaki bağıntıdan viskozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının bağıl viskozitesi (η_r) bulunabilir.

Polimer çözeltilerinde bağıl viskozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik viskoziteyi(η_{sp}) kullanma daha yararlıdır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta$$

Spesifik viskozitenin polimer derişimine bağıllığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla verilir.

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

Yukarıdaki bağıntıda k' Huggins sabitidir. η_{sp} / c oranı viskozite sayısı veya indirgenmiş viskozite olarak tanımlanır. Polimer derişimi arttıkça viskozite sayısı küçülür ve limit

halde indirgenmiş viskozite, limit viskozite sayısı ya da intrinsik viskozite olarak bilinen $[\eta]$ bulunur.

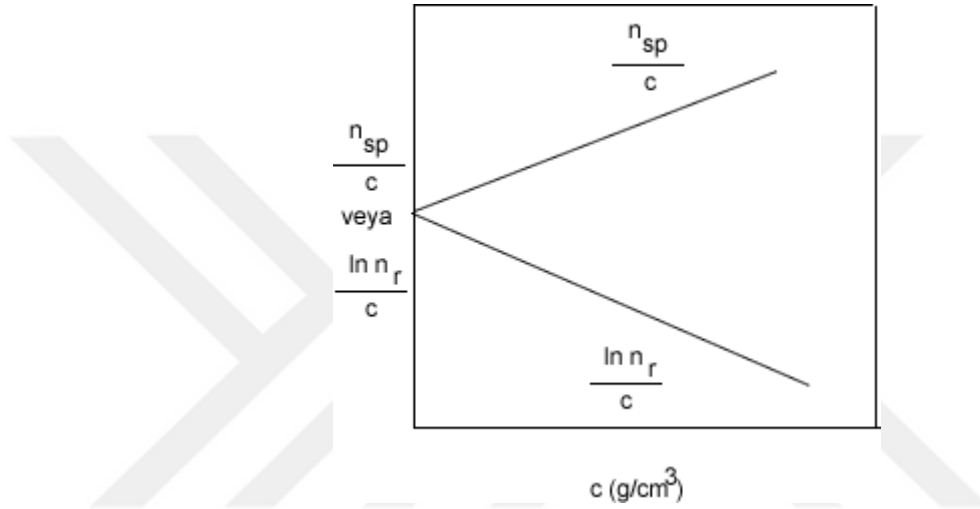
$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/c)$$

$$\ln \eta_r/c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c$$

Bağıntıdaki $\ln \eta_r/c$ oranı inherent viskozite yada logaritmik viskozite sayısı olarak tanımlanır.

İntrinsik viskozite molekül ağırlığı ilişkisi

$$[\eta] = K M_v^\alpha \text{ (Mark Houwink bağıntısı).}$$



Şekil 3.1. Spesifik viskozitenin konsantrasyonla değişimi.

3.3.2.Cihazlar

3.3.2.1.DSC

Örneklerin tüm ısıl analizleri SETARAM DSC 131 cihazında gerçekleştirilmiştir.Cihaz -150 ile 600°C arasında izotermal ve izotermal olmayan şartlarda ısıl analiz yapılabilir.

3.3.2.2.TGA

Shimadzu TGA-50 cihazı kullanılmıştır.

3.3.2.3.Reaksiyon sistemi

Polimerizasyon reaksiyonları için 3 boyunlu cam reaktör sistemi kullanılmıştır. Reaksiyon karışımı mekanik karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Reaktör üzerinde geri soğutucu ve azot girişi bulunmaktadır. Reaktör, sıcaklığı bir termal element çifti ile kontrol edilen gliserin banyosu vasıtasıyla ısıtılacaktır.

3.3.3.Yapılan Denemeler

3.3.3.1.Farklı Başlatıcı Konsantrasyonlarıyla Yapılan Denemeler

Akrilik asitin toluen içerisindeki çökelti polimerizasyonu 90 °C ve 30 dakikada, 1,105 mol/l akrilik asit başlangıç konsantrasyonuyla ve farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarıyla çalışılmıştır (Deneme 1,2,4,5,11,12).

Deneme 1 : 150 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 30 dakika sürede yapıldı.3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 ° C ye çıkılarak 30 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 15,4 gr.

Dönüşüm = %96,85

Deneme 2 :185 ml TOLUEN

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 120 dakika sürede yapıldı.3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 ° C ye çıkılarak 120 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 0 gr.

Dönüşüm = % 0

Deneme 2'nin sonunda herhangi bir polimer çökeltisi gözlenmemiştir.

Deneme 4 :230 ml TOLUEN

5,6 gr BENZOİL PEROKSİT (140 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

31,8 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 ° C de ve 30 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 ° C ye çıkılarak 30 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 31,1 gr.

Dönüşüm = %97,79

Deneme 5 : 45 ml TOLUEN

5,6 gr BENZOİL PEROKSİT (140 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 ° C de ve 30 dakika sürede yapıldı.3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 ° C ye çıkılarak 30 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 15,70 gr.

Dönüşüm = %98,74

Deneme 11 : 167,5ml TOLUEN

0,7gr BENZOİL PEROKSİT (17,5 Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 ° C de ve 30 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 ° C ye çıkılarak 30 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nüçerleninde vakumla süzildikten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 14,70 gr.

Dönüşüm = %92,45

Deneme 12 : 180,57 ml TOLUEN

0,159 gr BENZOİL PEROKSİT (4,43 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 ° C de ve 30 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 ° C ye çıkılarak 90 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nüçerleninde vakumla süzildikten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 13,10 gr.

Dönüşüm = %82,39

3.3.3.2.Farklı Monomer Konsantrasyonlarıyla Yapılan Denemeler

Akrilik asitin toluen içerisindeki çökelti polimerizasyonu 90 °C’de ve 30 ve 60 dakikada, 0,026 mol/l benzoil peroksit başlangıç konsantrasyonuyla ve farklı monomer başlangıç konsantrasyonlarıyla çalışılmıştır (Deneme 1,7,8,13,14,15).

Deneme 7 : 157,5 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 30 dakika sürede yapıldı.3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 ° C ye çıkılarak 30 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nüçerleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etövinde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 5,14 gr.

Dönüşüm = %64,65

Deneme 8 : 270 ml TOLUEN

2,8 gr BENZOİL PEROKSİT (70 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

31,8 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 30 dakika sürede yapıldı.3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 ° C ye çıkılarak 30

dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 °C de vakum etöväünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönuşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 31,21 gr.

Dönuşüm = %98,14

Deneme 13 : 150 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözelitisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 60 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişı, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 °C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 °C ye çıkılarak 60 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 °C de vakum etöväünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönuşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 15,45 gr.

Dönuşüm = %97,16

Deneme 14 : 157,5 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözelitisi)

7,95 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 60 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişı, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 °C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 °C ye çıkılarak 60

dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 °C de vakum etöväünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönuşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 6,73 gr.

Dönuşüm = %84,65

Deneme 15 : 135 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözelitisi)

31,8 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 60 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 °C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 °C ye çıkılarak 60 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 °C de vakum etöväünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönuşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 31,60 gr.

Dönuşüm = %99,37

3.3.3.3.Farklı Sıcaklıkta Yapılan Denemeler

Akrilik asitin toluen içerisindeki çökelti polimerizasyonu 30 ve 60 dakikada, 0,026 mol/l benzoil peroksit ve 1,105 mol/l akrilik asit başlangıç konsantrasyonu ile farklı sıcaklıklarda çalışıldı (Deneme 1,9,10,13,16,17).

Deneme 9 : 150 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözelitisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 50 °C de ve 30 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı

100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 50 ° C ye çıkılarak 30 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 6,03gr.

Dönüşüm = %**37,92**

Deneme 10 : 150 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 105 ° C de ve 30 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 105 ° C ye çıkılarak 30 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 15,4gr.

Dönüşüm = %**96,85**

Deneme 16 : : 150 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 80 ° C de ve 60 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı

100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 80 ° C ye çıkılarak 60 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 13,92 gr.

Dönüşüm = %87,54

Deneme 17 : 150 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 100 ° C de ve 60 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 ° C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 100 ° C ye çıkılarak 60 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzöldükten sonra 50 ° C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 15,55 gr.

Dönüşüm = %97,80

3.3.3.4. Farklı Polimerizasyon Sürelerinde Yapılan Denemeler

Akrilik asitin toluen içerisindeki çökelti polimerizasyonu 90 ° C de , 0,026 mol/l benzoil peroksit ve 1,105 mol/l akrilik asit başlangıç konsantrasyonuyla farklı polimerizasyon sürelerinde çalışıldı (Deneme 1,6,18,19,20).

Deneme 6 : 300 ml TOLUEN
2,8 gr BENZOİL PEROKSİT (70 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)
31,8 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 120 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 °C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 °C ye çıkılarak 120 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nüçerlerinde vakumla süzildikten sonra 50 °C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 31,6gr.

Dönüşüm = %99,37

Deneme 18 : 150 ml TOLUEN
1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)
15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 15 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 °C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 °C ye çıkılarak 15 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nüçerlerinde vakumla süzildikten sonra 50 °C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 12,3 gr.

Dönüşüm = %77,35

Deneme 19 : 150 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 60 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 °C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 °C ye çıkılarak 60 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzildikten sonra 50 °C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 15,5 gr.

Dönüşüm = % 97,48

Deneme 20 : 150 ml TOLUEN

1,4 gr BENZOİL PEROKSİT (35 ml Toluendeki %4 lük çözeltisi)

15,9 gr AKRİLİK ASİT

Deneme 90 °C de ve 90 dakika sürede yapıldı. 3 boyunlu reaktörün bir boynuna azot gazı girişi, bir boynuna mekanik karıştırıcı ve geri kalan boynuna da geri soğutucu takıldı. Azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra geri soğutucu suyu açıldı. Mekanik karıştırıcı 100 devir/dakika ya ayarlandı ve karıştırma prosesi balatıldı. Geri soğutucudan toluen reaktöre girildikten sonra, akrilik asit monomeri yavaşça verildi. Ardından 50 °C de benzoil peroksit ilavesi 35 ml / 5 dakika hızında verildi. Sıcaklık 90 °C ye çıkılarak 90 dakika da reaksiyon tamamlandı. Ardından toluen ortamında oluşan polimer nuçe erleninde vakumla süzildikten sonra 50 °C de vakum etüvünde 1 gün süresince tutularak kurutuldu. Elde edilen polimer tartılarak dönüşüm hesaplandı.

Oluşan polimer = 15,7 gr.

Dönüşüm = %98,74

Yapılan bütün denemelere ait reaksiyon şartları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Yapılan denemelere ait reaksiyon şartları.

DENEME	B.P. (mol / L)	A.A. (mol / L)	SICAKLIK (° C)	SÜRE (dak.)	DÖNÜŞÜM (%)
1	0,026	1,105	90	30	96,85
2	0	1,105	90	120	0
3	0,026	1,105	90	90	97,17
4	0,052	1,105	90	30	97,79
5	0,104	1,105	90	30	98,74
6	0,026	1,105	90	120	99,37
7	0,026	0,55	90	30	64,65
8	0,026	2,206	90	30	98,14
9	0,026	1,105	50	30	37,92
10	0,026	1,105	105	30	96,85
11	0,013	1,105	90	30	92,45
12	0,0033	1,105	90	30	82,39
13	0,026	1,105	90	60	97,16
14	0,026	0,55	90	60	84,65
15	0,026	2,206	90	60	99,37
16	0,026	1,105	80	60	87,54
17	0,026	1,105	100	60	97,8
18	0,026	1,105	90	15	77,35
19	0,026	1,105	90	60	97,48
20	0,026	1,105	90	90	98,74

4. BULGULAR

Bu tez çalışmasında tekstil sanayiinde iyon tutucu olarak kullanımı giderek artan bir polimerik malzeme olan poliakrilik asit sodyum tuzunun sentezi ve ürün özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Akrilik asit monomerinden başlayarak çözelti polimerizasyonu yöntemine göre benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak bir seri polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi değişkenlerin ürün özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen ürünlerde polimerizasyon dönüşümü, viskozite ortalama molekül ağırlığı, Ca^{2+} , Fe^{3+} iyonları tutma kapasiteleri incelenmiştir. Ayrıca ürünlerin termogravimetrik analiz ve diferansiyel scanning calorimetri ile ısı özellikleri tespit edilmiştir.

4.1. DÖNÜŞÜME ETKİ EDEN DEĞİŞKENLER

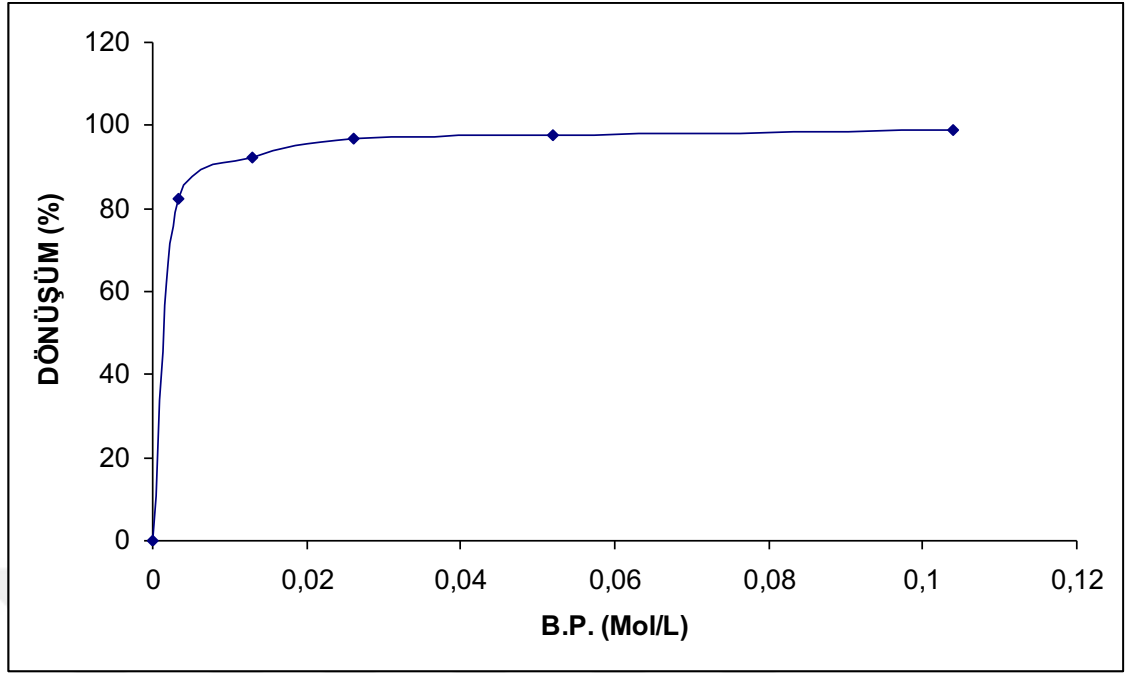
4.1.1. Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi

Başlatıcı konsantrasyonunun dönüşüme etkisi 2, 12, 11, 1, 4, 7 no.lu denemelerde incelendi. 1,105 mol/L akrilik asit başlangıç konsantrasyonunda, 90 °C'de ve 30 dakikada farklı başlatıcı konsantrasyonlarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan başlatıcı başlangıç konsantrasyonları aşağıdaki Tablo 4.1. de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı başlatıcı konsantrasyonunda yapılan denemeler.

DENEME	B.P. (mol / L)	A.A. (mol / L)	SICAKLIK (° C)	SÜRE (dak.)	DÖNÜŞÜM (%)
2	0	1,105	90	120	0
12	0,003	1,105	90	30	82,39
11	0,013	1,105	90	30	92,45
1	0,026	1,105	90	30	96,85
4	0,052	1,105	90	30	97,79
5	0,104	1,105	90	30	98,74

Yapılan bu denemelerin ardından farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonlarından dönüşümün nasıl etkilendiğini göstermek için başlatıcı konsantrasyonu-dönüşüm arasında grafik çizilmiş ve Şekil 3.1. de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Poliakrilik asitin toluen içerisindeki çökelti polimerizasyonunda 1,105 mol/l akrilik asit konsantrasyonunda, 90 °C’de 30 dakikalık reaksiyonlarda farklı başlatıcı konsantrasyonlarının dönüşüm üzerine etkisi.

Şekil 4.1.den anlaşılacağı gibi, hiç başlatıcı kullanılmadığında 30 dakikalık reaksiyon sonunda polimer çökeltisi oluşmamıştır. Bu denemede reaksiyona 120 dakika süreyle devam edilmesine rağmen herhangi bir polimer oluşumu gözlenmemiştir. Bununla beraber monomere göre ağırlıkça %1 (0,0033 mol/l) başlatıcı kullanıldığında bile 30 dakika sonunda %82,39 dönüşüme ulaşılmıştır. Başlatıcı konsantrasyonu 0,013 mol/l ye çıkarıldığında dönüşüm artmış, 0,026 mol/l ve daha yüksek başlatıcı konsantrasyonlarında ise dönüşüm yaklaşık olarak % 97-98 değerlerinde kalmıştır.

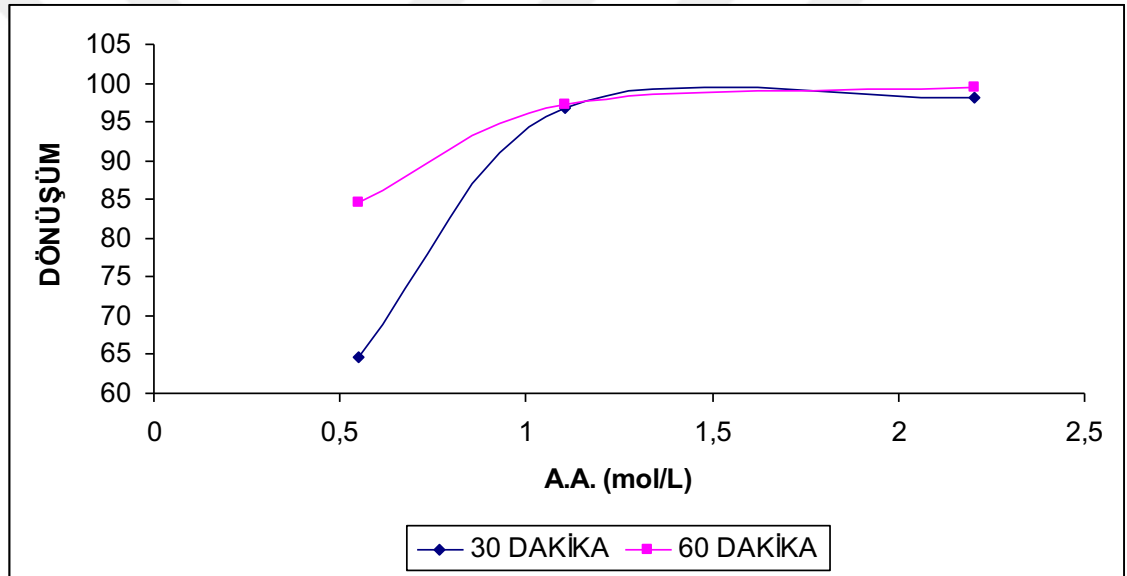
4.1.2. Monomer Konsantrasyonunun Etkisi

Monomer konsantrasyonunun dönüşüm üzerindeki etkisi 1,7,8,13,14,15 no.lu denemelerde incelenmiştir. 0,026 mol/l benzoil peroksit başlangıç konsantrasyonunda 90 °C de ve 30 dakikada farklı başlatıcı konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Kullanılan monomer başlangıç konsantrasyonları Tablo 4.2.de gösterilmiştir.

Tablo 4.2.Farklı monomer konsantrasyonunda yapılan denemeler.

DENEME	B.P. (mol / L)	A.A. (mol / L)	SICAKLIK (° C)	SÜRE (dak.)	DÖNÜŞÜM (%)
7	0,026	0,550	90	30	64,65
1	0,026	1,105	90	30	96,85
8	0,026	2,206	90	30	98,14
14	0,026	0,550	90	60	84,65
13	0,026	1,105	90	60	97,16
15	0,026	2,206	90	60	99,37

Yapılan bu denemelerin ardından farklı monomer konsantrasyonlarının dönüşümü nasıl etkilediğini göstermek için monomer konsantrasyonları ile dönüşüm arasında bir grafik çizilmiştir ve şekil 4.2. de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Poliakrilik asitin tolüen içerisindeki çökelti polimerizasyonunda 0,026 mol/L Benzoil Peroksit konsantrasyonunda 90 °C'de 60 dakikadaki reaksiyonlarda farklı monomer konsantrasyonlarının dönüşüme etkisi.

Şekil 4.2'den de anlaşılacağı gibi, 0,55 mol/L monomer başlangıç konsantrasyonu için 30 dakika sonunda % 64,65 dönüşüme ulaşılırken, aynı şartlarda 60 dakika sonunda % 84,65 dönüşüme ulaşılmaktadır. 1,105 mol/l monomer konsantrasyonundan sonra 30 ve 60 dakika süreyle gerçekleştirilen denemeler için dönüşüm yaklaşık % 97 olarak tespit edilmiştir. Bu başlatıcı konsantrasyonun üzerinde yapılan reaksiyonlarda dönüşümde fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

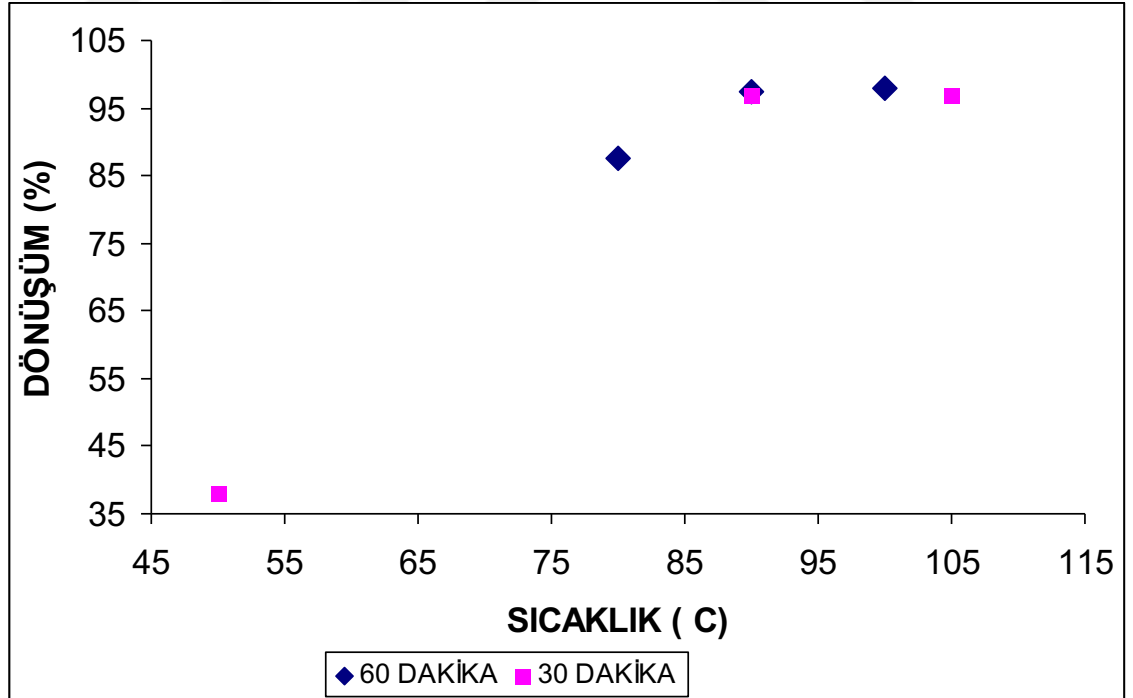
4.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın dönüşüm üzerindeki etkisi 1, 9, 10, 16, 17, 19 no.lu denemelerde incelenmiştir. 0.026 mol/l benzoil peroksit, 1,105 mol/l akrilik asit kullanılarak, 30 ve 60 dakikalık sürelerle farklı sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.3.te yapılan denemeler gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemeler.

DENEME	B.P. (mol / L)	A.A. (mol / L)	SICAKLIK (° C)	SÜRE (dak.)	DÖNÜŞÜM (%)
9	0,026	1,105	50	30	37,92
1	0,026	1,105	90	30	96,85
10	0,026	1,105	105	30	96,85
16	0,026	1,105	80	60	87,54
19	0,026	1,105	90	60	97,48
17	0,026	1,105	100	60	97,80

Yapılan bu denemelerin ardından farklı polimerizasyon sıcaklıklarının dönüşümü nasıl etkilediğini göstermek için sıcaklık ile dönüşüm arasında bir grafik çizilmiştir ve Şekil 4.3. de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Poliakrilik asitin toluen içerisindeki çökelti polimerizasyonunda 0,026 mol/l benzoil peroksit, 1,105 mol/l akrilik asit konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda 30 ve 60 dakika süre ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisi.

Şekil 4.3'te anlaşılabacağı gibi düşük sıcaklıklarda daha düşük dönüşümler elde edilmektedir. 90-110 °C aralığında dönüşümler yaklaşık % 97'ye ulaşmakta ve çok fazla değişmemektedir.

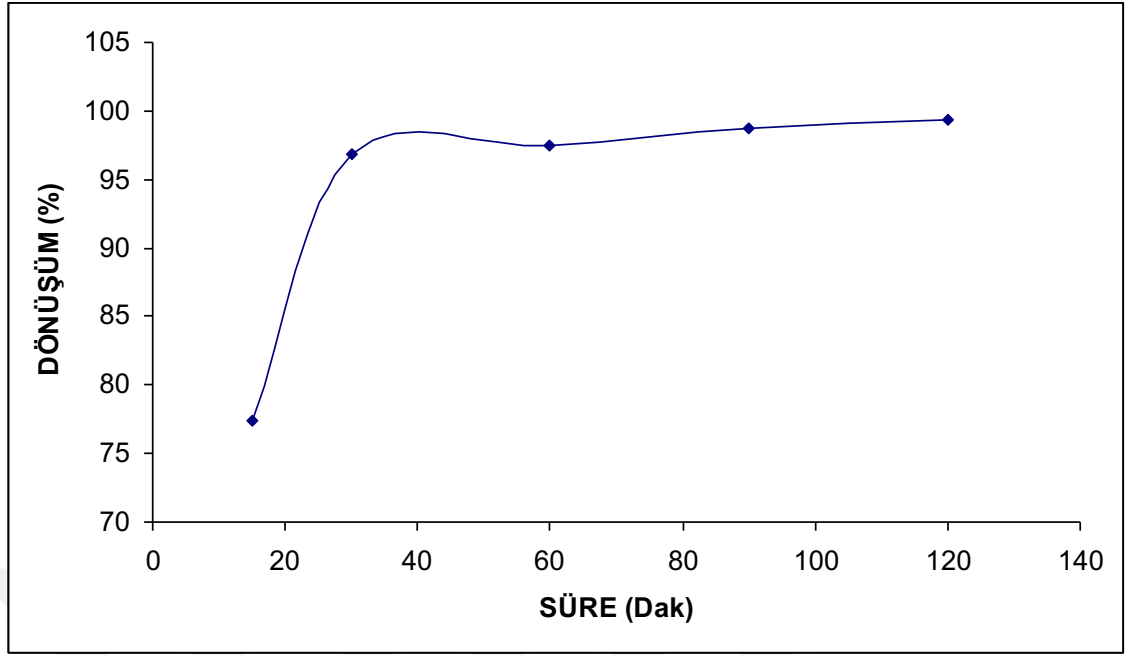
4.1.4. Polimerizasyon Süresinin Etkisi

Polimerizasyon süresinin dönüşüme olan etkisi 1,6,18,19,20 no.lu denemelerde incelenmiştir. 0.026 mol/l benzoil peroksit, 1,105 mol/l akrilik asit kullanılarak 90 °C'de farklı polimerizasyon sürelerinde denemeler yapılmıştır. Tablo 4.4.te söz konusu denemelere ait reaksiyon şartları gösterilmektedir.

Tablo 4.4. Farklı polimerizasyon sürelerinde yapılan denemeler.

DENEME	B.P. (mol / L)	A.A. (mol / L)	SICAKLIK (° C)	SÜRE (dak.)	DÖNÜŞÜM (%)
18	0,026	1,105	90	15	77,35
1	0,026	1,105	90	30	96,85
19	0,026	1,105	90	60	97,48
20	0,026	1,105	90	90	98,74
6	0,026	1,105	90	120	99,37

Yapılan bu denemelerin ardından farklı polimerizasyon sürelerinin dönüşümü nasıl etkilediğini göstermek için polimerizasyon süreleri ile dönüşüm arasında çizilen grafik Şekil 4.4.te gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Poliakrilik asitin toluen içerisindeki çökelti polimerizasyonunda 0,026 mol/l benzoil peroksit, 1,105 mol/l akrilik asit konsantrasyonunda 90 °C'deki farklı polimerizasyon denemelerinde sürenin dönüşüm üzerindeki etkisi.

Şekil 4.4.ten de anlaşılacağı gibi seçilen şartlar için reaksiyon dönüşümü 30 dakikaya kadar hızla artmakta, 30 dakikanın üstündeki sürelerde ise yüksek dönüşümler elde edilmekte olup 120 dakika sonunda % 99,37 dönüşüme ulaşılmaktadır.

4.2. VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞINA ETKİ EDEN DEĞİŞKENLER

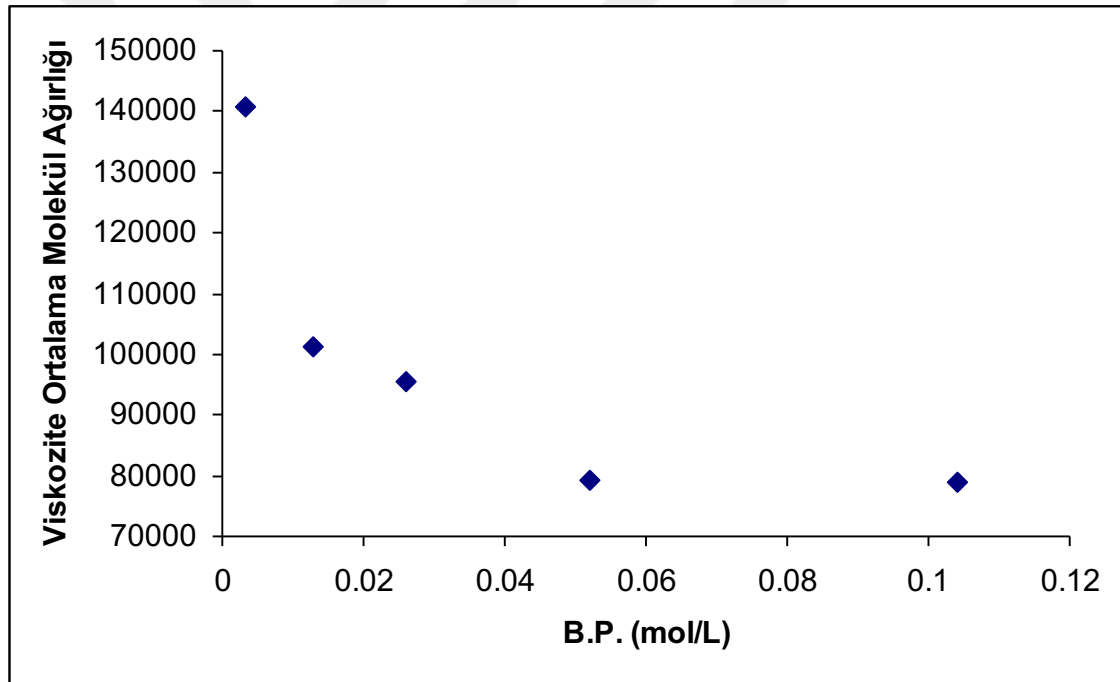
4.2.1. Başlatıcı Konsantrasyonunun etkisi

1,4,5,11,12 no.lu denemelerde elde edilen polimerlerin 1,4 dioxane çözeltisi içerisinde Ubbelohde Viskozimetresinde 30 °C'de viskozite ortalama molekül ağırlıkları tayin edilmiştir. Denemeler 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 gr/100 ml için yapılmıştır ($K = 76 \times 10^{-5}$ dl/gr, $a = 0,5$). Farklı başlatıcı konsantrasyonları için elde edilen viskozite ortalama molekül ağırlıkları Tablo 4.5. te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Farklı başlatıcı konsantrasyonlarına tekabül eden viskozite ortalama molekül ağırlıkları

DENEME	B.P. (mol/l)	VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI
12	0,003	140625
11	0,013	101392
1	0,026	95611
4	0,052	79286
5	0,104	78916

Başlatıcı konsantrasyonunun molekül ağırlığı üzerindeki etkisini gösterebilmek için başlatıcı başlangıç konsantrasyonu ile viskozite ortalama molekül ağırlığı arasında bir grafik çizilmiş ve Şekil 4.5. te gösterilmiştir.



Şekil 4.5.Farklı başlatıcı konsantrasyonlarına karşılık viskozite ortalama molekül ağırlığı grafiği.

Şekil 4.5.te başlatıcı konsantrasyonu 0,06 mol/l seviyesine kadar arttıkça viskozite ortalama molekül ağırlığı düşmektedir. 0,06 mol/l seviyesinden sonra ise molekül ağırlığının daha fazla düşmediği gözlenmektedir.

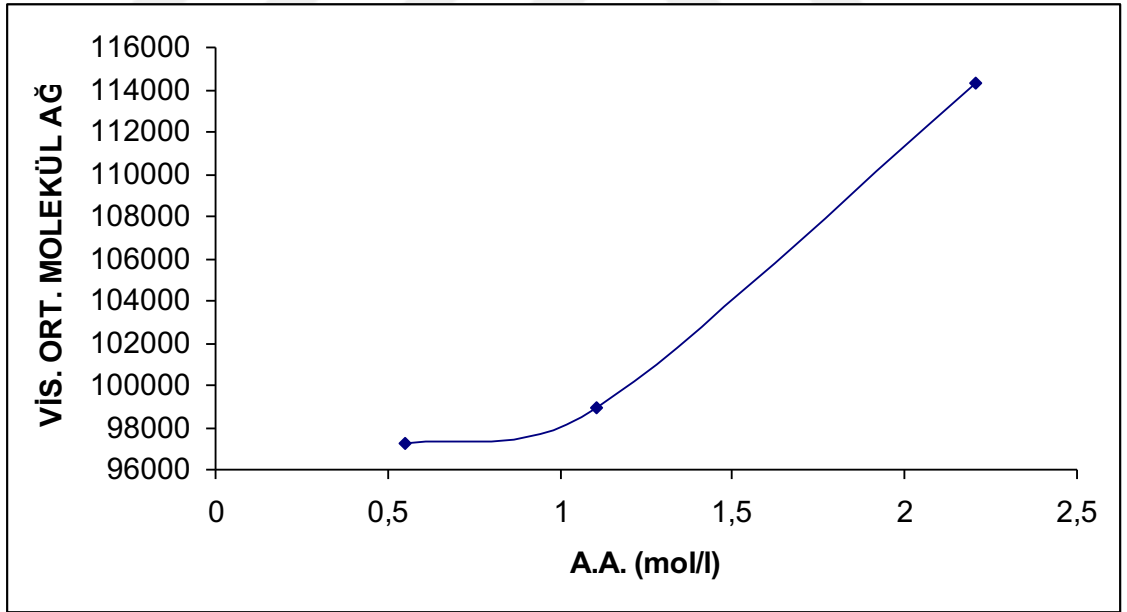
4.2.2. Monomer Konsantrasyonunun etkisi

Farklı monomer konsantrasyonlarında gerçekleştirilen 13, 14, 15 no.lu denemelerde elde edilen polimerlerin viskosite ortalama molekül ağırlıkları Tablo 4.6.da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Farklı monomer konsantrasyonlarına tekabül eden viskosite ortalama molekül ağırlıkları.

DENEME	A.A. (mol/L)	VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI
14	0,55	97245
13	1,105	98893
15	2,206	114350

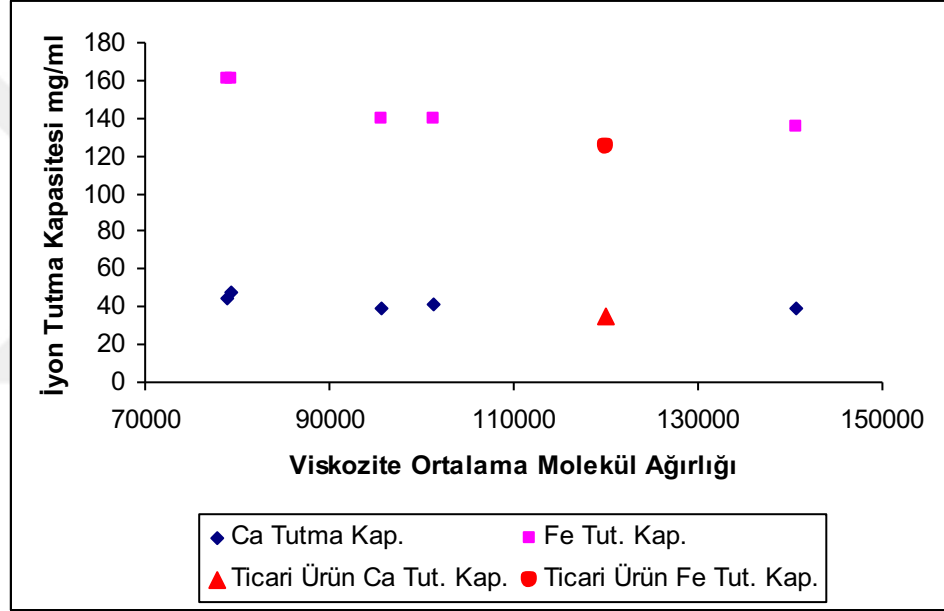
Tablo 4.6. incelendiğinde monomer konsantrasyonunun artışıyla viskozite ortalama molekül ağırlığında da bir miktar artış meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.6.da monomer konsantrasyonu ile viskosite ortalama molekül ağırlığı arasındaki bağıntı gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Farklı monomer konsantrasyonlarına karşılık viskosite ortalama molekül ağırlığındaki değişim.

4.3. İYON TUTMA KAPASİTESİNE ETKİ EDEN DEĞİŞKENLER

Bütün değişkenler sabit tutulup farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonları kullanılarak yapılan denemelerin (1,2,4,5,11,12) sonucunda elde edilen polimerlerin %10'luk sulu çözeltileri hazırlanmış ve 1 N NaOH ile pH = 7 noktasına kadar nötrale edilerek poliakrilat sodyum tuzu elde edilmiştir. Elde edilen bu çözeltilerin iyon tutma kapasiteleri Hampshire yöntemiyle belirlenmiştir. Farklı başlatıcı konsantrasyonlarının kullanılarak üretilen poliakrilik asitlerin hesaplanan viskozite ortalama moleköl ağırlıkları ile %10'luk poliakrilat sodyum tuzlarının iyon tutma kapasiteleri arasında grafik çizilmiş ve Şekil 4.7.de gösterilmiştir.



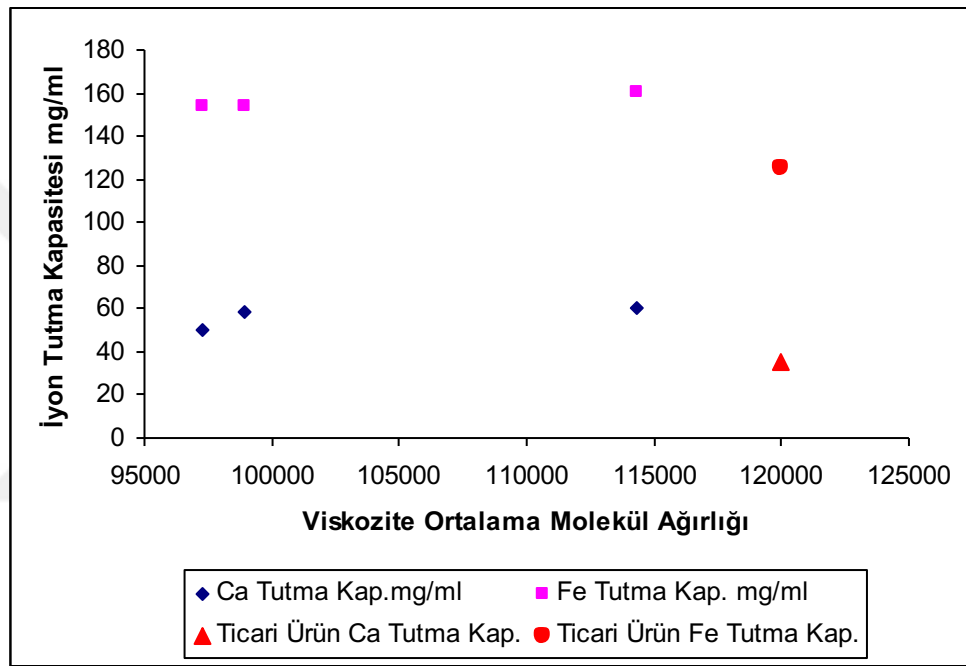
Şekil 4.7. Farklı başlatıcı konsantrasyonlarıyla elde edilen poliakrilik asit sodyum tuzlarının iyon tutma kapasitelerinin viskozite ortalama moleköl ağırlıkları ile değişimi.

Şekil 4.7.de Fe^{+3} iyonlarını tutma kapasitesi 140-160 mg/ml olmasına karşın Ca^{+2} iyonlarını tutma kapasitesi 40-50 mg/ml arasında değiştii gözükmetedir.Çalışılan moleköl ağırlığı aralığında, moleköl ağırlığının artmasıyla Fe^{+3} iyonlarını tutma kapasitesi hafif derecede azalmış, buna karşın Ca^{+2} iyonlarını tutma kapasiteleri fazla değişmemiştir.

Şekil 4.7.de ayrıca Hegzan Kimya ürünü Hegzaquest BA-conz (poliakrilat sodyum tuzu, viskozite ortalama moleköl ağırlığı: 120000 g/mol) adlı ticari ürüne ait iyon tutma test sonuçları da karşılaştırma amacıyla gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere bu tez

kapsamında elde edilen ürünlerin demir ve kalsiyum tutma kapasitelerinin ticari ürüne göre bir miktar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

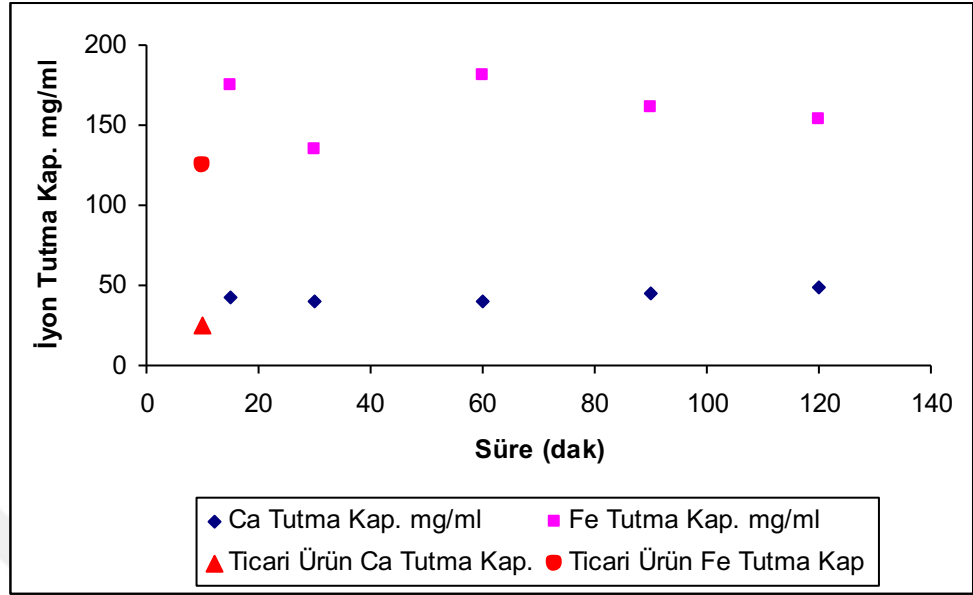
Farklı monomer konsantrasyonuyla çalışılan denemelerden elde edilen poliakrilik asitlerin deneysel olarak hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlıkları ile hazırlanan %10'luk çözeltilerinin sodyum tuzlarının iyon tutma kapasiteleri arasında bir grafik çizilmiş ve Şekil 4.8.de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı monomer başlangıç konsantrasyonlarıyla elde edilen poliakrilik asitlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ile %10 luk çözeltilerinin sodyum tuzlarının iyon tutma kapasiteleri arasındaki ilişki.

Şekil 4.8.de iyon tutma kapasitelerinin Fe^{+3} ve Ca^{+2} için viskozite ortalama molekül ağırlığının artışıyla pek değişmediği ve Fe^{+3} için 140-160 mg/ ml arasına kaldığı, Ca^{+2} içinse 40-60 mg/ml arasında olduğu görülmektedir.

Farklı polimerizasyon sürelerinde çalışılan denemelerden elde edilen poliakrilik asitlerin polimerizasyon süreleriyle %10'luk çözeltilerinin sodyum tuzlarının iyon tutma kapasiteleri arasında bir grafik çizilmiş ve Şekil 4.9.da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı polimerizasyon sürelerinden elde edilen poliakrilik asitlerin polimerizasyon süreleri ile %10 luk çözeltilerinin sodyum tuzlarının iyon tutma kapasiteleri arasındaki ilişki.

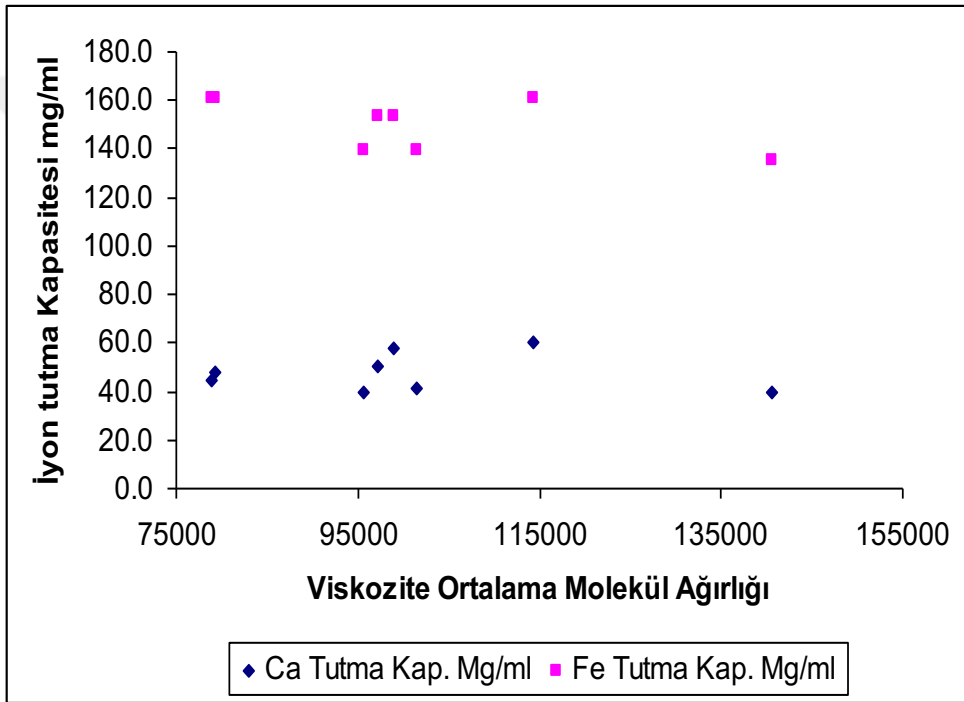
Şekil 4.9. incelendiğinde polimerizasyon süresinin artmasıyla Fe^{+3} tutma kapasitesinde hafif bir düşme gözlenmekle birlikte Ca^{+2} tutma kapasitesinde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir.

Şekil 4.7., 4.8. ve 4.9.da görüldüğü üzere bu tez kapsamında elde edilen ürünlerin demir ve kalsiyum tutma kapasitelerinin ticari ürüne(Hegzaquest BA-conz) göre bir miktar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Viskozite ortalama molekül ağırlıkları deneysel olarak hesaplanan (farklı başlatıcı başlangıç ve monomer başlangıç konsantrasyonları için) tüm değerlere karşılık Ca^{+2} ve Fe^{+3} tutma kapasiteleri Tablo 4.7.de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.7. Farklı viskozite ortalama molekül ağırlıklarına karşılık Ca^{+2} ve Fe^{+3} tutma kapasiteleri.

Viskozite ortalama Molekül Ağırlığı	Ca Tutma Kap. mg/ml	Fe Tutma Kap. mg/ml
140625	39.5	135.400
114350	60.0	160.885
101392	41.5	139.900
98893	58.0	153.890
97245	50.0	153.890
95611	39.5	139.900
79286	47.5	160.885
78916	44.5	160.885



Şekil 4.10. Örneklerin iyon tutma kapasitelerinin viskozite ortalama molekül ağırlığına göre değişimi.

Şekil 4.10.da farklı şartlarda çalışılarak elde edilen polimerlerin hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlıkları ile hazırlanan poliakrilat sodyum tuzlarının %10'luk çözeltilerinin iyon tutma kapasiteleri arasındaki ilişki verilmektedir. Burada ortalama olarak Fe^{+3} tutma kapasitesinin 140-160 mg/ml aralığında, Ca^{+2} tutma kapasitesinin de 40-60 mg/ml arasında yer aldığı gözlenmektedir.

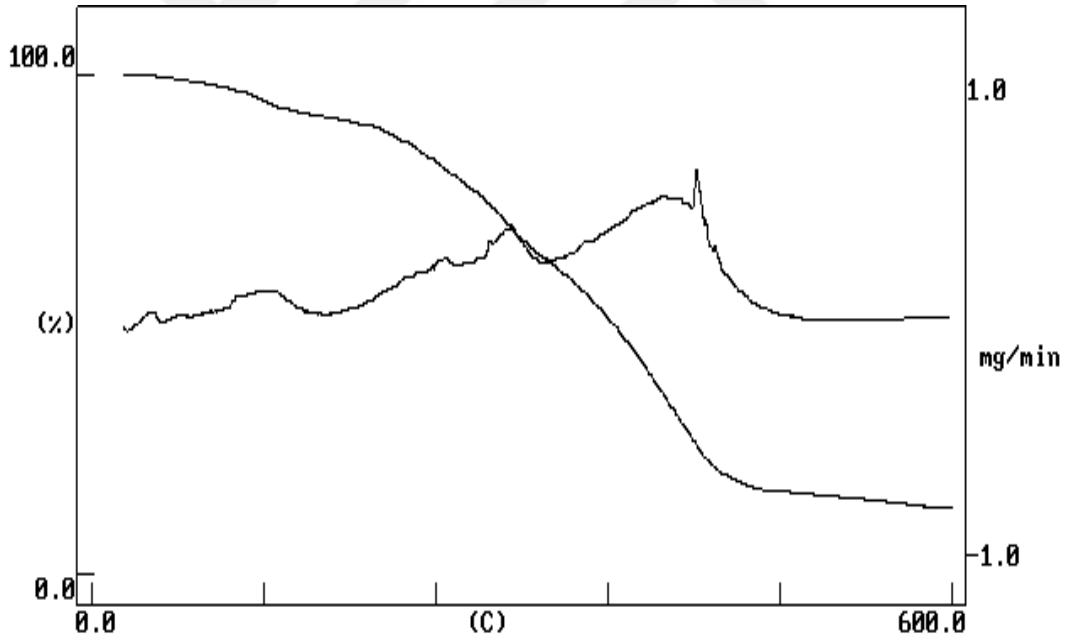
Ayrıca deneme 1 ve 13'ten elde edilen % 10'luk poliakrilik asit sodyum tuzu çözeltileri tekstil sanayiinde kasar banyosuna 2 g / l konsantrasyonunda ilave edilmiştir. Bu işlem

sonucunda banyodaki demir ve kalsiyum varlığında kumaş üzerinde oluşabilecek demir ve kalsiyum kaynaklı çökelmeler ve renk farklanmaları gözlenmemiştir. Bu testte kullanılan polimerik malzemenin iyon tutma işlevini yerine getirdiği ve boyanan kumaşların spektral analizlerinin olumlu sonuç verdiği tespit edilmiştir.

4.4. ÜRÜNLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ

4.4.1. Termogravimetrik Analiz

Elde edilen poliakrilik asit örneğinin 10 °C/dak hız ile azot atmosferinde gerçekleştirilen termogravimetrik analizinde söz konusu polimerin ısı dayanımı ve bozunması incelenmiştir. Şekil 4.10.da deneme 4 ürünü poliakrilik asidin TGA eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Deneme 4 ürünü poliakrilik asidin TGA ve DTG eğrileri.

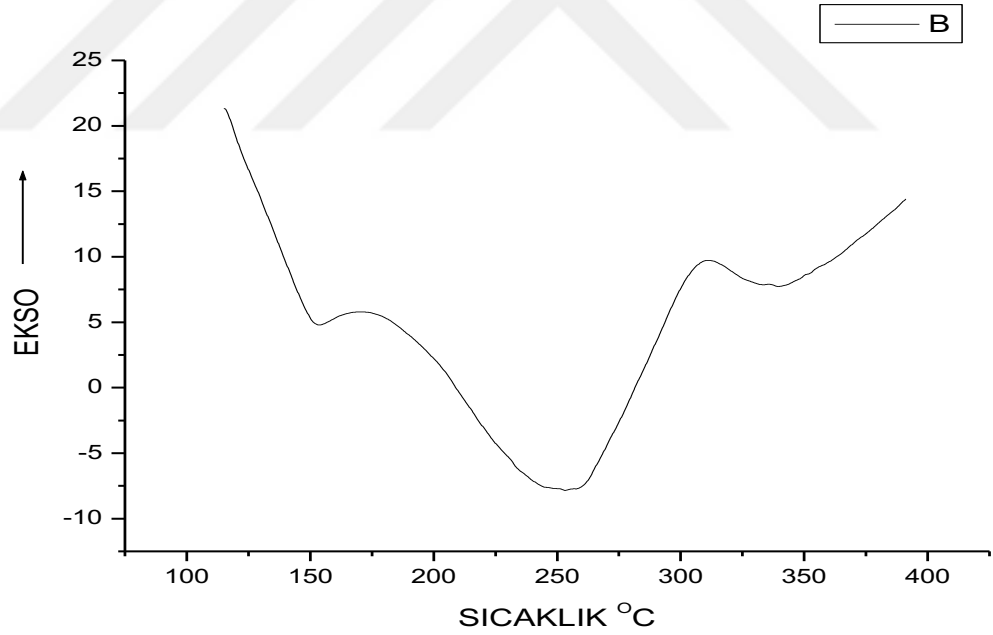
Şekil 4.11.de polimer örneğinin 110 °C'ye kadar yaklaşık % 3'lük bir ağırlık kaybettiği görülmektedir. Bu kaybın polimerde absorplanmış olan çözücünden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. 110 °C'den itibaren polimerde ağırlık kaybıyla birlikte yürüyen bir bozunma başlamaktadır. Grafikten ısı bozunmanın üç farklı bölgede gerçekleştiği tespit edilmiştir. Polimer birinci bozunma aşamasında 200 °C'ye kadar

% 10'lük bir ağırlık kaybına, ikinci bozunma bölgesinde yaklaşık 300 °C'ye kadar yaklaşık % 32'lik bir ağırlık kaybına ve üçüncü bölgede ise yaklaşık 440 °C'ye kadar yaklaşık % 80'lik bir ağırlık kaybına uğramaktadır. 440 °C'den itibaren ağırlık kayıp hızı azalmakta ve 582 °C'de % 86'ya ulaşmakta ve bu sıcaklıktan sonra ağırlık kaybı sona ermektedir. Analiz sonucunda % 14'lük bir bakiye kaldığı gözlenmiştir.

Yapılan erime noktası tayininde söz konusu polimerin yumuşama noktasının 108 °C olduğu tespit edilmiştir.

4.4.2. Diferansiyel Scanning Calorimetri (DSC)

Deneme 4 ürünü poliakrilik asidin SETARAM DSC 131 cihazında gerçekleştirilen DSC analizinde bozunma bölgelerine ait endotermik tepeler gözlemlenmektedir. Şekil 4.12. de DSC eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Deneme 4 ürününün DSC eğrisi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada tekstil sanayiinde boyama öncesi kasar işlemlerinde iyon tutucu olarak yaygın kullanım alanı bulan poliakrilik asit sodyum tuzunun sentezinin incelenmesi, önemli proses parametreleri ve optimum sentez şartlarının tespiti ve farklı şartlarda elde edilen polimerik malzemelerin sınaî şartlarda test edilerek iyon tutma kapasitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Polimerizasyon reaksiyonları akrilik asit monomerinden başlayarak toluen içerisinde çözelti polimerizasyonu ile benzoil peroksit başlatıcısı varlığında mekanik karıştırıcılı cam reaktör sisteminde ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Akrilik asitin toluen içerisinde çözünmesine karşılık, reaksiyon boyunca meydana gelen poliakrilik asit toluende çözünmediğinden meydana gelen polimer reaksiyon süresince çökerek ayrılmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonları farklı başlatıcı oranı, monomer konsantrasyonu, sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda çökerek ayrılan poliakrilik asit, nuçe erleniyle süzülerek toluenden ayrılmış, süzülen ürün saf toluen ile yıkanmış, ve vakum etüvünde 50 °C’de sabit tartıma ulaşınca kadar saf ürün tartılarak gravimetrik olarak reaksiyon dönüşümleri hesaplanmıştır.

Elde edilen polimerlerden 1,4 dioxane ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak 30 °C’de Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak, çözeltilerin kapilerden akma süreleri ölçülmüş ve Mark Houwink bağıntısı eşitliği yardımıyla viskozite ortalama molekül ağırlıkları tespit edilmiştir. Ayrıca termogravimetrik analiz, differansiyel scanning calorimetri ile polimerlerin ısı dayanımları incelenmiştir.

Elde edilen poliakrilik asit örnekleri %10 luk poliakrilik asit sodyum tuzu elde edilecek şekilde suda çözülerek 1N NaOH ile fenol ftalein indikatörlüğünde nötralize edilmiştir. Daha sonra bu çözeltilerin iyon tutma kapasiteleri Hampshire yöntemine göre tespit edilmiştir.

Akrilik asitin polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere 90 °C sıcaklık 30 dakika reaksiyon süresi ve 1,105 mol/l akrilik asit başlangıç konsantrasyonu kullanılarak 0 ile 0,104 mol/l arasında 5 farklı başlatıcı başlangıç konsantrasyonu kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Hiç başlatıcı

kullanılmadığı durumda reaksiyona 120 dakika devam edilmesine rağmen herhangi bir polimer oluşumu gözlenmemiştir. Buna karşılık 0,003 mol/l (monomerin %1'i kadar) benzoil peroksit kullanıldığında dönüşüm 30 dakikada %82,39 olarak elde edilmiştir. Böylece çok düşük miktarıyla bile söz konusu şartlarda reaksiyonun hızla ilerlediği görülmüştür. Artan başlatıcı konsantrasyonlarıyla dönüşüm 0,026 mol/l benzoil peroksit için %96,85'e ulaşılmış daha yüksek başlatıcı konsantrasyonları için çok fazla artış gözlenmemiştir (%97-98). Bundan sonraki denemelerimizde etkin başlatıcı konsantrasyonu olarak 0,026 mol/l tespit edilmiştir.

Başlangıç monomer konsantrasyonunun etkisini incelemek için 3 ayrı monomer konsantrasyonu kullanılmıştır. 0,55 mol/l monomer konsantrasyonu için 30 dakikada %64,65, 60 dakikada %84,65 dönüşümler elde edilirken, monomer konsantrasyonu 1,105 mol/l ' ye yükseltildiğinde 30 ve 60 dakikalık reaksiyonlar sonucunda yaklaşık %97 dönüşüme ulaşılmıştır. Dolayısıyla başlangıç monomer konsantrasyonunun artışı reaksiyon dönüşümünü yükseltecek yönde etki yapmaktadır. Bu çalışma sonucunda 1,105 mol/l monomer konsantrasyonu etkin monomer konsantrasyonu olduğu tespit edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 30 ve 60 dakikalık 2 farklı reaksiyon süreleri için 3'er farklı sıcaklıkta reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon dönüşümünün 50 °C'de 30 dakika sonunda yaklaşık %38 dönüşüme ulaştığı görülmüştür. 80 °C'de 60 dakika reaksiyon sonucu %87,54 dönüşüm elde edilmiştir. 90 °C'de dönüşümün %97 gibi yüksek bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça sabit reaksiyon süresinde dönüşümün arttığı görülmektedir. 90 °C'de reaksiyonun oldukça hızlı ilerlediği 30 dakika gibi kısa bir sürede daha yüksek dönüşümlere ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Başlatıcı konsantrasyonunun artışıyla oluşan polimerin molekül ağırlığı azalmaktadır. Çalışmamızda kullanılan en düşük konsantrasyon olan 0,003 mol/l başlatıcı konsantrasyonu için, elde edilen en yüksek viskozite ortalama molekül ağırlığı 140625 g/mol olarak bulunmuştur. Kullanılan daha yüksek başlatıcı konsantrasyonu için viskozite ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 79000 g/ mol değerine kadar düşmüştür. Diğer yandan monomer başlangıç konsantrasyonunun artışıyla elde edilen polimerin viskozite ortalama molekül ağırlığının bir miktar arttığı gözlenmiştir.

Denemeler sonucu elde edilen poliakrilik asit sodyum tuzlarının Hepshire yöntemiyle Fe^{+3} ve Ca^{+2} iyon tutma kapasiteleri incelendiğinde söz konusu polimerik malzemenin

Fe^{+3} iyonunu Ca^{+2} iyonuna göre daha fazla bağladığı tespit edilmiştir. Bu davranış Ca^{+2} (1,97 °A) atom çapının Fe^{+3} ' e (1,26 °A) göre daha büyük olmasıyla açıklanabilir. Polimerik malzemenin iyon tutma kapasiteleri Fe ve Ca için ayrı ayrı tespit edilmiştir. Sözkonusu polimerin Fe^{+3} ve Ca^{+2} iyon çifti için iyon tutma seçimliliği ve stabilite sabitlerinin tayini ayrı bir çalışma konusudur. Polimerin molekül ağırlığına bağlı olarak, iyon tutma kapasitesindeki değişim incelendiğinde artan molekül ağırlığıyla Ca^{+2} tutma kapasitesinde belirgin bir değişim gözlenmemiş, Fe^{+3} tutma kapasitesi ise bir miktar azalmıştır. Elde edilen polimerlerin iyon tutma kapasiteleri tekstil sanayinde kullanılan viskozite ortalama molekül ağırlığı 120000 g/mol olan poliakrilat sodyum tuzu esaslı Hegzaquest BA-Conz adlı ticari ürüne göre 20-40 mg/ml daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen deneme 4 ürünü poliakrilik asitin yumuşama sıcaklığı 108 °C olarak tespit edilmiş yapılan 10 °C/dakika ısıtma hızı ve azot ortamda termogravimetrik analiz sonucunda erimeyi takiben ağırlık kaybıyla yürüyen ısıl bozunmanın başladığı ve 3 kademede tamamlandığı gözlenmiştir. Söz konusu polimer 200 °C'ye kadar %10, 300 °C'ye kadar %32, 440 °C'ye kadar %80 lik bir ağırlık kaybına uğradığı, ağırlık kaybının 582 °C'de (%86) sonlandığı ve %14 lük bir bakiye kaldığı gözlenmiştir.

10 °C/dakika ısıtma hızı ve azot ortamda yapılan DSC analizinde bozunma bölgelerine ait tekabül eden endotermik tepeler gözlenmiştir.

Sonuç olarak; poliakrilik asit sentezinde başlatıcı ve monomer başlangıç konsantrasyonunun elde edilen polimerin molekül ağırlığı üzerine etkin olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon dönüşümü sabit sıcaklık ve süreler için monomer başlangıç konsantrasyonu ile artmaktadır. Sıcaklık reaksiyon dönüşümü ve hızı üzerinde etkindir. Molekül ağırlığının iyon tutma kapasitesinin çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Yapılan denemelerde optimum reaksiyon şartları için benzoil peroksit konsantrasyonu 0,026 mol/l, akrilik asit konsantrasyonu 1,105 mol/l, reaksiyon sıcaklığı 90 °C olarak tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. BAMFORD C. H., EASTMOND G. C., and WARD G. C., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 271, 357 (1963).
2. BAYSAL, B., 1981, *Polimer Kimyası Cilt 1*, O.D.T.Ü., Ankara, 33
3. BOURDAIS J., Bull. Soc. Chim. France 22,485 (1955).
4. BOYER S., RONDEAU A., GUASTALLA J., and POURADIER J., *J. Chim. Phys.* 55, 520 (1958).
5. ÇATALTAŞ, İ., 1980, *Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler 2*, İnkilap ve Aka Kitapevi, İstanbul.
6. DUX J. P. and STEIGMAN V., *J. Phys. Chem.* 62,288 (1958).
7. EVANS A. G. and TYRRALL, *J. Polymer Sci.* 2,387 (1947).
8. FERRY G. V. and GILL S.J., *J. Phys. Chem.* 66,999 (1962).
9. FLORRY P. J. and OSTERHELD J. E., *J. Phys Chem.* 58, 653 (1955).
10. GLAVIS F. J., DOWNING D. G., and GORTTA H.M. (to Rohm & Haas Co.), U.S Pat. 2,956,046 (Oct. 11, 1960); Chem. Abstr. 55, 9950 (1961).
11. GRABIEL C. E. and DECKER, *J. Polymer Sci.* 59, 425 (1962).
12. GREGOR H. P. and FREDERICK M., *J. Polymer Sci.* 23, 451 (1957).
13. GROHINGS P.H., ed., *Unit Proseses in Organic Chemistry, 5th ed.*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1958, p. 531.
14. HEININGER S. A. and DOERR E. L., U.S. Pat. 2,836,615 (may 27, 1958); *Chem. Abstr.* 52, 15961f (1958).
15. HOWARD G. V. and JORDAN D. O., *J. Polymer Sci.* 12,209 (1954).
16. HOWE E. E. and PUTTER I. (to Merck and Co. and Rohm & Haas Co.), U.S. Pat. 2,541,320 (Feb. 13, 1951); *Chem. Abstr.* 45, 4893g (1951).
17. HUGES L. J. T. and FORDYCE D.B., *J. Polymer Sci.* 22,509 (1956).

18. HUZENGA J. R., GRIEGER P. F., and WALL F. T., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2636 (1950).
19. ITO H., SHIMIZU S., and SUZUKI S., *Kogyo Kagaku Zasshi* 58, 194, 278 (1958); *Chem. Abstr.* 49, 14375d (1955).
20. ITO H. and SUZUKI S., *Kogyo Kagaku Zasshi* 58, 627 (1955); *Chem. Abstr.* 50, 7501e (1956).
21. JOHNSON G. A. and NEALE S. M., *J. Polymer Sci.* 54, 229 (1961).
22. KATCHALSKY A. and MILLER I., *J. Phys. Colloid Chem.* 55, 1182 (1951).
23. KARGIN V. A., KABANOVA V. A., and N. Ya. Rapoport-Molodtsova, *Vysokomolekul. Soedin.* 3, 787 (1961).
24. KARGIN V. A. et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 135, 893 (1960).
25. KERN W., *Z. Physik. Chem.* 181A, 249 (1938). OROFINO T. A. and FLORY P. J., *J. Phys. Chem.* 63, 283 (1959).
26. KILPATRICK M. and MORSE J. G., *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1854 (1953).
27. KUHN W., OSWALD H., and KUHN H., *Helv. Chim. Acta* 36, 1209 (1953).
28. LANGHAMMER G., *Naturwiss.* 41, 552 (1954).
29. LOEBL E. M. and O'NEILL J. J., *J. Polymer Sci.* 45, 538 (1960).
30. MAHR U., PURNAMA H., KEMPIN E., SCHOMACKER R., REICHERT K. H., *J. Membrane Sci.* 171, 285-291 (2000).
31. MATHIESON A. R. and J. McLAREN V., *J. Chem. Soc. (London)* 1960, 3581.
32. MILLER M. L., O'DONNELL K., and SKOGMAN J., *J. Colloid Sci.* 17, 649 (1962).
33. MISHRA S. and PATIL I. D. 2002, *Effect of Polyacrylic Acid as Antiscalant Agent on Heat Exchangers*, Wiley – Vch Verlag GmbH. D-69469 Weinheim (2002).
34. MOUREU C. and BOUTARIE A., *J. Chim. Phys.* 18, 348 (1920).
35. *New Products Bulletin N-85*, Celanese Chemical Co., New York, 1962.
36. *New Products Bulletin No. 28*, American Cyanamid Co., New York, 1953.
37. NUSSLE A. C. and CRAWFORD R. C., *Textile Res J.* 23, 462 (1953).
38. OSTER G., *Nature* 173, 300 (1954).
39. OTH A. and DOTY P., *J. Phys. Chem.* 56, 43 (1952).

- 40.ÖZPINAR, C.,2001, *Nişasta Üzerine Stiren, Akrilik Asit ve Türevlerinin Graft Kopolimerizasyonu*, Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 41.PAXTON T. R., *Polymer Letters* 1,73 (1963).
- 42.PETERSON D. H. (to Raymond Labs.), U.S. Pat. 2,464,281 (March 15, 1949); *Chem. Abstr.* 43,3574f (1949).
- 43.REYNOLDS W. F., Jr. Et al., *Tappi* 40, 839 (1957).
- 44.SAINI G., POLLA-MATIOT G., and MERIONE M., *J. Polymer Sci.* 50, S12 (1961).
- 45.SANETS G. and HESBAIN A. M., *J. Polymer Sci.* 40, 217 (1959).
- 46.SCANLEY C. S., *World Oil* July 1959.
47. SCHILDKNECHT C., *Vinyl and Related Polymers*, John Wiley & sons, Inc., New York, 1952.
- 48.SCHÖLLER C., Scifen-öle-Fette-Wasche 76, 52 (1950); *Chem. Abstr.* 44, 4195 (1950).
49. SCHROEDER W. D. and BROWN G. L., *Rubber Age* 69, 433 (1951).
- 50.*Service Bulletin GC-31*, B.F. Goodrich Chemical Co., New York, 1953.
- 51.SODA A. and KAGAWA I., *Nippon Kagaku Zasshi* 83, 412 (1962).
- 52.Standart Oil of Ohio, Brit. Pat. 822,140 (Oct. 21, 1959); *Chem. Abstr.* 54,22364c (1960).See also U. S. Pat. 2,881,212.
- 53.TAKAHASHI A., KAMEI T., and KAGAWA I., *Nippon Kagaku Zasshi* 83, 11, 14 (1962).
- 54.*Technical Bulletin SP88*, Rohm & Haas Co., New York, 1960; *Technical Bulletin SP160*, 1962.
- 55.WALL F. T. and EITEL M. J., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1550, 1556 (1957).
- 56.WINTERS J. C. and KUNIN R. (to Rohm & Haas Co.), U.S. Pat. 2,649,390 (Aug. 18, 1953); *Chem. Abstr.* 47, 10883b (1953).
- 57.WOODBERRY N. T., *Tappi* 44 (9), 156A (1961).

ÖZGEÇMİŞ

Refik GÜLBAHAR, 1979 yılında Antakya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Antakya'da tamamlayarak 1997 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2000 yılında Novaplast A.Ş.'de Stajyer Kimya Mühendisi olarak çalıştı. 2001 yılında lisans eğitimini tamamlayarak, aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans Eğitimine başladı.

