

Bu çalışma 09 / 07 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından KİMYA Anabilim Dalı FİZİKSEL KİMYA programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç.Dr. Cemal ÖZEROĞLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr.Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr.İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç.Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç.Dr. Gül HİSARLI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-872/020606 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında 3-Merkaptopropionik asit - Ce(IV) redoks çifti kullanılarak suda çözünen akrilamid polimerleri ve su ile şişen akrilamid jelleri sentezlendi.

Tez çalışmam süresince bilimsel ve manevi yönden bana destek olan tez danışman hocam Sayın Doç. Dr. Cemal ÖZEROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü laboratuvar imkanı sağlayan Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'na ve bu bölümdeki tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan sevgili aileme, çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma birimi'ne teşekkürlerimi borç bilirim.

Haziran, 2007

Ceyda ÖZDUĞANCI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
SUMMARY	X
1. GİRİŞ	[1]
2. GENEL KISIMLAR.....	[3]
2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	[3]
2.1.1- Polimerlerin Sentezi	[6]
2.1.1.1- Kondenzasyon Polimerizasyonu	[6]
2.1.1.2- Katılma Polimerizasyonu.....	[8]
2.2. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU	[9]
2.2.1- Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği	[12]
2.2.2- Serbest Radikal Polimerizasyonu Başlatma Yöntemleri	[13]
2.3. REDOKS POLİMERİZASYONU	[14]
2.3.1. Redoks Polimerizasyonunun Mekanizması.....	[15]
2.3.2. Monomer Konsantrasyonuna Bağlılık.....	[15]
2.3.3.Yükseltgen ve İndirgen Maddeye Bağlılık.....	[16]
2.3.4. Sıcaklık Etkisi	[16]
2.3.5. pH Etkisi	[16]
2.3.6. Monomerin Yapısı.....	[17]
2.3.7. Redoks Sistemler	[17]
2.3.7.1. <i>Ce(IV) Redoks Sistemi</i>	[17]

2.3.7.2. <i>KMnO₄ Redoks Sistemi</i>	[18]
2.4. AKRİLAMİD POLİMERLERİNİN ÇÖZELTİDEKİ SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU.....	[20]
2.4.1. Akrilamid Polimerlerinin Özellikleri	[22]
2.5. MOLEKÜL AĞIRLIĞI.....	[24]
2.5.1. Molekül ağırlığı-sayı ortalaması ($\bar{M}_n$).....	[24]
2.5.2. Molekül Ağırlığı-Ağırlık Ortalaması ($\bar{M}_w$).....	[24]
2.5.3. Molekül Ağırlığı-Viskozite Ortalaması ($\bar{M}_v$)	[25]
2.6. HİDROJELLER	[26]
2.6.1. Hidrojellerin Hazırlanması	[29]
2.6.2. Jellerin Faz Geçişi	[29]
2.6.2.1. <i>Van der Waals Etkileşimleri</i>	[30]
2.6.2.2. <i>Hidrofobik Etkileşimler</i>	[30]
2.6.2.3. <i>Hidrojen Bağları</i>	[31]
2.6.2.4. <i>Elektrostatik Etkileşimler</i>	[31]
2.6.3. Jellerin Şişme Davranışı.....	[31]
3. MALZEME VE YÖNTEM	[36]
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ	[36]
3.2. KULLANILAN ARAÇ VE CİHAZLAR	[36]
3.2.1. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı	[36]
3.2.2. Reaksiyon Balonu ve Büret	[37]
3.2.3. UV-Visible Spektrofotometre.....	[37]
3.2.4. Atomik Absorbisyon Spektrofotometre.....	[37]
3.2.5. Floresans Spektrofotometre	[37]
3.2.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	[37]
3.3. YÖNTEMLER	[37]
3.3.1. Ce(SO ₄) ₂ 4H ₂ O Çözeltisinin Hazırlanması	[37]
3.3.2. KMnO ₄ Çözeltisinin Hazırlanması	[38]
3.3.3. 3-Merkaptopropionik Asit Çözeltisinin Hazırlanması.....	[38]
3.3.4. Ce(IV) – MPA Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu	[39]

3.3.5. KMnO ₄ – MPA Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu.....	[39]
3.3.6. Verim Hesabı	[40]
3.3.7. Viskozite Ölçümü	[40]
3.3.8. Ce(IV) –MPA Başlatıcılı Akrilamid Hidrojellerinin Sentezi	[41]
3.3.9. Jellerin Şişme Davranışının İncelenmesi	[41]
4. BULGULAR.....	[42]
4.1. Ce(IV)-MPA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONUNDA İNCELENEN FİZİKOKİMYASAL FAKTÖRLER	[42]
4.1.1. Sıcaklık Etkisi	[42]
4.1.2. Zaman Etkisi	[43]
4.1.3. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi.....	[44]
4.1.4. Asit Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi.....	[45]
4.1.4.1. $n_{AAM}/n_{Ce(IV)} = 100$	[45]
4.1.4.2. $n_{AAM}/n_{Ce(IV)} = 250$	[46]
4.1.5. Akrilamid Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi	[46]
4.2. KMnO ₄ – MPA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONU	[48]
4.1.5. KMnO ₄ Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi	[48]
4.3. UV/VISIBLE SPEKTROFOTOMETRE SONUÇLARI.....	[49]
4.3.1. Farklı Konsantrasyonda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin İncelenmesi	[49]
4.3.2. Farklı Konsantrasyonlarda Monomer İçeren Ce(IV)-MPA Başlatıcılı Akrilamid Polimerlerinin İncelenmesi	[50]
4.4. FTIR SPEKTROFOTOMETRE SONUÇLARI.....	[52]
4.5. FLORESANS ÖLÇÜM SONUÇLARI	[57]
4.6. ATOMİK ABSORBSİYON ÖLÇÜM SONUÇLARI	[59]
4.7. AAm/NMBA ÇAPRAZ BAĞLI JELLERİN SENTEZİ VE ŞİŞME DAVRANIŞLARI	[60]
4.7.1. AAm/NMBA Mol Oranının Etkisi	[60]
4.7.2. Asit Konsantrasyonunun Etkisi	[62]
4.7.3. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi	[64]
4.8. JELLERİN GÖRÜNÜMÜ.....	[65]

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	[67]
KAYNAKLAR.....	..[69]
ÖZGEÇMİŞ	[72]

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	: Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda reaksiyon sıcaklığının polimerin molekül ağırlığına (▲) ve polimerizasyon verimine(●) etkisi	42
Şekil 4.2	: Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda, polimerizasyon süresinin polimerizasyon reaksiyonunun verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi	43
Şekil 4.3	: Ce(IV)-MPA redoks sistemi ile başlatılan akrilamid Polimerizasyonunda monomer/başlatıcı mol oranının polimerizasyon verimine(o) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi	44
Şekil 4.5	: Ce(IV)-MPA redoks sistemi ile başlatılan akrilamid polimerizasyonunda asit konsantrasyonunun polimerizasyon verimine (o) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi	47
Şekil 4.6	: KMnO ₄ -MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda başlatıcı konsantrasyonundaki değişimin polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi	48
Şekil 4.7	: Polimer çözeltisinin(0.25 g polimer/100 mL çözelti) 254nm deki absorbans değerleri ile başlatıcı konsantrasyonu arasındaki ilişki.	50
Şekil 4.8	: Polimer çözeltisinin (0.25 g polimer/100 ml çözelti) 254 nm' deki absorbans değerleri ile AAm/Ce(IV) mol oranının arasındaki ilişki ...	53
Şekil 4.9	: Farklı miktarda başlatıcı içeren poliakrilamidlerin FT-IR spektrumları	54
Şekil 4.10	: KMnO ₄ -MPA başlatıcı sistem ile polimerleştirilen akrilamid polimerlerinin FT-IR spektrumları	55
Şekil 4.11	: Akrilamid monomeri (—) ve 3-Merkaptopropionik asit uç grubu içeren akrilamid polimerinin(----) FTIR spektrumları	56
Şekil 4.12	: Farklı miktarda başlatıcı içeren polimer çözeltilerinin floresans spektrumları.....	57
Şekil 4.13	: Farklı miktarda başlatıcı içeren polimer çözeltilerinin (Cpolimer:0,25/100ml) 356 nm deki pik şiddetleri ile n _{AAm} n _{Ce(IV)} arasındaki ilişki	58
Şekil 4.14	: Polimere bağlanan Mn(II) konsantrasyonu ve polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcındaki permanganat konsantrasyonu arasındaki ilişki	59
Şekil 4.15	: n _{AAm} /n _{Ce(IV)} =150 olduğunda farklı çapraz bağ konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin zamana bağlı şişme oranı grafiği.....	60
Şekil 4.16	: Ce (IV)-MPA başlatıcılı ve farklı çapraz bağ konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin zamana bağlı şişme oranı.....	61

Şekil 4.17	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=250$ olduğunda aynı çapraz bağ konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin asit konsantrasyonu değişimi ile göstermiş olduğu zamana bağlı şişme oranı62
Şekil 4.18	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=250$ olduğunda aynı çapraz bağ konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin asit konsantrasyonu değişimi ile göstermiş olduğu zamana bağlı şişme oranı63
Şekil 4.19	: Farklı başlatıcı konsantrasyonu ve aynı çapraz bağ konsantrasyonuna sahip akrilamid jellerinin zamana bağlı şişme denge değerleri64
Şekil 4.20	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$ oranı 250 , $n_{AAm} / n_{NMBA} =60$, asit konsantrasyonu: 0.2 mol/L iken sentezlenen hidrojel.....65
Şekil 4.21	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$ oranı 250 , $n_{AAm} / n_{NMBA} =60$, asit konsantrasyonu: 0.1 mol/L iken sentezlenen hidrojel.....65
Şekil 4.22	: $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}$ oranı 250 , $n_{AAm} / n_{NMBA} =20$, asit konsantrasyonu: 0.1 mol/L iken sentezlenen hidrojel.....66

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1	: Ce(IV)-MPA redoks sistemi ile başlatılan akrilamid polimerizasyonunda monomer konsantrasyonunun polimerizasyon ve polimerin molekül ağırlığına etkisi	47
Tablo 4.2	: 254 nm de ölçülen polimer çözeltisinin başlatıcı konsantrasyonu ile absorbens değerleri	49
Tablo 4.3	: 254 nm’de ölçülen polimer çözeltilerinin absorbens değerleri	51

ÖZET

3-MERKAPTOPROPİONİK ASİT-Ce(IV) BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONU VE AKRİLAMİD JELLERİNİN SENTEZİ

Sulu asidik ortamda akrilamid monomerlerinin polimerizasyonu 3-Merkaptopropionik asit-Ce(IV) sülfat, 3-Merkaptopropionik asit-KMnO₄ redoks sistemi ve akrilamid-metilenbis(akrilamid) kopolimerizasyonu düşük sıcaklıkta gerçekleştirildi. 3-Merkaptopropionik asit uç grupları içeren suda çözünen poliakrilamidler ve suda çözünmeyen fakat şişebilen hidrojeller sentezlendi.

Monomer/başlatıcı mol oranının, polimerizasyon zamanının, sıcaklığın ve sülfirik asit konsantrasyonunun polimerizasyon verimi ve molekül ağırlığı üzerine etkisi araştırıldı. Kopolimerizasyon reaksiyonlarında elde edilen jellerin, başlatıcı konsantrasyonunun, asit konsantrasyonu ve aynı asit konsantrasyonunda metilen bis(akrilamid) miktarının artışı ile sentezlenen jellerin şişme özelliği incelendi.

Sabit monomer konsantrasyonunda akrilamid/Ce(IV) mol oranının düşmesi, polimerin veriminde yükselme, polimerin molekül ağırlığında ise bir düşme gösterdi. Reaksiyon sıcaklığının 20 °C' den 70 °C' ye yükselmesi sonucu, verimde bir düşme, molekül ağırlığında ise değişme olmamıştır. Polimerizasyon zamanının yükselmesi ile polimerin verimi ve molekül ağırlığı değişmedi.

Sentezlenen hidrojellerde sabit monomer konsantrasyonunda akrilamid/Ce(IV) mol oranının ve akrilamid/NMBA mol oranının düşmesi ile şişme denge değerleri düştü. Hidrojinin düşük asit konsantrasyonunda ise daha çok su absorbladığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda Ce(IV) ve Mn(VII) iyonları sırasıyla Ce(III) ve Mn(II) iyonlarına indirgenir. Polimere bağlanan Ce(III) iyonlarının varlığı UV/visible spektrofotometresi ve floresans spektrofotometresi ile araştırıldı. Polimerlerin yapıları FTIR ölçümleri ile incelendi. Polimerde tutulmuş olan Mn(II) miktarı grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak belirlendi. Bu gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizması tartışıldı.

SUMMARY

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED WITH 3-MERCAPTOPROPIONIC ACID-Ce(IV) REDOX SYSTEM AND SYNTHESIS OF ACRYLAMIDE GELS

Polymerization of acrylamide monomer was performed at low temperatures using 3-mercaptopropionic acid-cerium(IV) sulfate and 3-mercaptopropionic acid-KMnO₄ and redox systems in acid aqueous medium. Water soluble polyacrylamides containing 3-Mercaptopropionic acid end groups were synthesized. Moreover by using 3-Mercaptopropionic acid-Ce(IV) redox system, insoluble copolymers of acrylamide-methylene bis(acrylamide) in water were synthesized.

The effects of mole ratio of acrylamide to initiator ($n_{\text{MPA}} = n_{\text{Ce(IV)}}$), polymerization time, temperature, and concentration of sulfuric acid on the yield and molecular weight of polymer were investigated. Swelling properties of gels obtained in copolymerization reactions, depending on initiator concentration, acid concentration and the amount of methylene bis(acrylamide) at constant acid concentration were examined.

The decrease in the mole ratio of acrylamide/Ce(IV) at constant monomer concentration resulted in an increase in the yield but a decrease in molecular weight of polymer. The increase of reaction temperature from 20 °C to 70 °C resulted in a decrease in the yield but indicated generally a constant value for the molecular weight of polymer. With increasing of polymerization time, the yield and molecular weight of polymer did not change considerably.

Swelling equilibrium ratios decreased with a decrease in the molar ratios of acrylamide/Ce(IV) and acrylamide/NMBA. It was observed that the hydrogels synthesized at lower acid concentration absorbed more water.

Ce(IV) and Mn(VII) ions are reduced to Ce(III) and Mn(II) ions, respectively in the polymerization reaction. The existence of Ce(III) ion bonded to polymer was investigated by UV-visible spectrometry and fluorescence measurements. The amount of Mn(II) that is incorporated to the polymer was determined using graphite furnace atomic absorption spectrometry. The mechanism of this phenomenon is discussed.

GİRİŞ

Asidik ortamda KMnO_4 yada seryum tuzları başlatıcı olarak kullanılarak akrilamid polimerleri sentezlenmiştir. Bu tuzlar alkol, aldehit, karboksilli asitler, amino asitler ve poliamino asitler gibi indirgen maddelerin varlığında etkili bir redoks sistemi oluşturur. Bu redoks sistemler akrilonitril, akrilik asit ve akrilamid gibi graft kopolimerlerin sentezinde de kullanılmıştır.

Son yıllarda tiol, amino, hidroksi grubu içeren karboksilik ve dikarboksilik asitler ve Ce(IV) redoks sistemi kullanılarak suda çözünen veya çözünmeyen polimer ve kopolimerler sentezlenmektedir [1-15]. Suda çözünen düşük molekül ağırlıklı akrilamid polimerleri, polimer-protein ve polimer-metal-protein komplekslerinin elde edilmesinde ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Seryum sülfat tuzları kullanılarak akrilamid-metilen bis(akrilamid) jellerinin sentezi ve bu jellerin özellikleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu kopolimerler herhangi bir çözücüde çözünmezler, fakat belirli miktarda çözücü tutarak şişme özelliklerine sahiptirler. Bu jellerin kimyasal yapıları ve içerdiği sıvıyı vermesi ya da alması üzerine çalışmalar incelenmektedir.

Hidrojel suda şişebilen çapraz bağlı 3 boyutlu hidrofil ağ yapılarıdır. Süper absorban polimerler olarak, çocuk bezleri, toprak katkı maddesi; Akıllı jel olarak da, moleküler ayırma sistemleri, jel bazlı hareketlendiricilerde, kimyasal vanalar, ilaç ve diğer maddelerin kontrollü salım sistemleri, Robotik aletler için yapay kas, geri döngülü adsorbantlar olarak kullanılırlar [16-20].

Bu çalışmada, 3-Merkaptopropionik asit - Ce(IV) yada 3-Merkaptopropionik asit- KMnO_4 redoks sistemleri kullanılarak sulu asidik ortamdaki akrilamid polimerizasyonunda, polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına zaman, asit konsantrasyonu, monomer/başlatıcı mol oranı ve sıcaklık gibi fizikokimyasal

faktörlerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca 3-merkaptopropiyonik asit-Ce(IV) redoks sistemi kullanılarak suda çözünmeyen şişen akrilamid metilen bis akrilamid kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin özellikleri viskozimetrik, atomik absorpsiyon, UV-Visible, FT-IR, Floresans ölçüm teknikleriyle araştırıldı. Sentezlenen jellerin, başlatıcı konsantrasyonunun, asit konsantrasyonu ve aynı asit konsantrasyonunda metilen bis akrilamid miktarının değişimi ile şişme oranları değişimi incelendi.

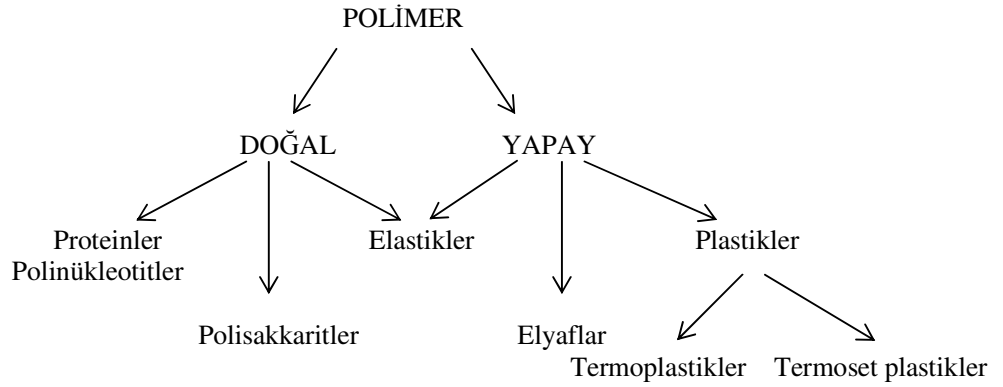
2.GENEL KISIMLAR

2.1 POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Polimerler çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [1].

Polimer kelimesi, Yunanca poli (çok) ve meros (kısım) sözcüklerinden türetilmiştir. Bir polimer küçük birimlerinin binlerce kez tekrarlanmasından oluşur. Bu birimlere *monomer* denir [2]. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara *polimerizasyon reaksiyonları* denir.

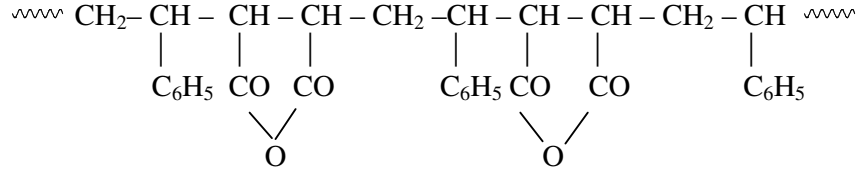
Polimerler doğal ve sentetik polimerler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. İpek, elyaf ve enzimler gibi proteinler, nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler ve nükleik asitler doğal olarak oluşan polimerlerdir. Sentetik polimerler doğal polimerler kadar çeşitlidir ve doğal polimerlerin taklit edilmesiyle ortaya çıkmıştır [3].



Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilir: Zincirinde tek tip monomer içeren polimerler homopolimer, iki tip monomer içerenler ise kopolimer adını alır. Kopolimer de kendi aralarında sınıflara ayrılırlar [4].

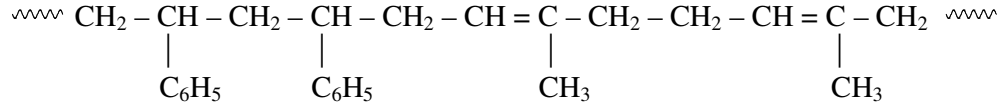
a) Ardarda (alternatif) kopolimer: -A-B-A-B-A-B- şeklindedirler.

Örnek: Stiren ve maleik anhidridi böyle bir kopolimer oluşturur.



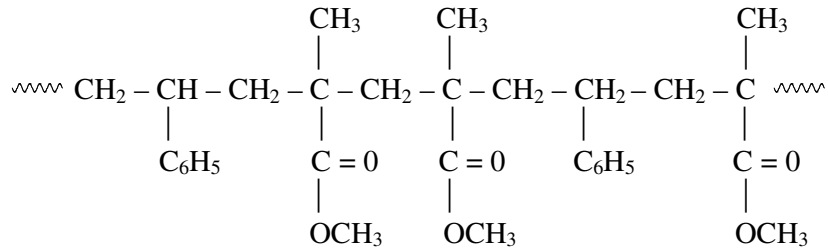
b) Blok kopolimer: -A-A-A-B-B-B-A-A-A-

Örnek: Stiren ve izopren bir blok kopolimerdir.

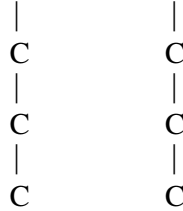


c) Rastgele kopolimer: -A-A-B-B-A-B-A-A-B-

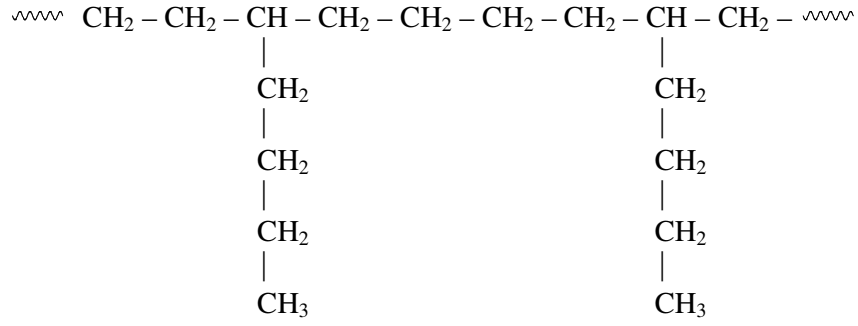
Örnek: stiren ve metilmetakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile bir rastgele kopolimer elde edilir.



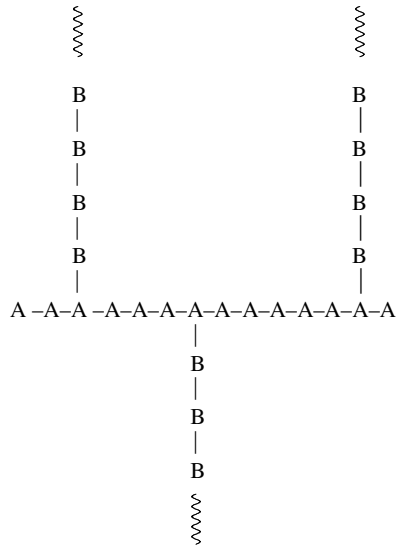
d) Dallanmış kopolimer: -A-A-A-B-A-A-A-A-B-A



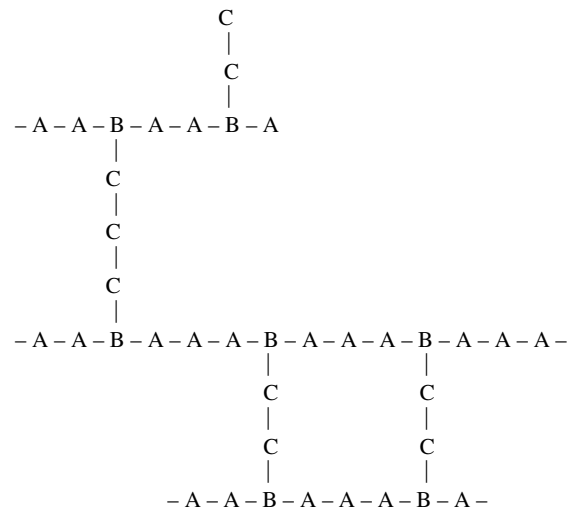
Örnek: Dallanmış polietilen yüksek sıcaklıkta ve basınçta etilenin polimerizasyonu ile elde edilir.



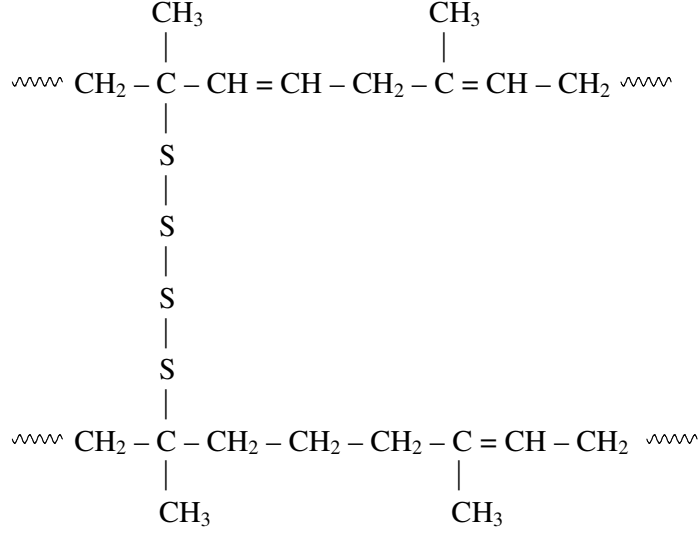
e) Graft kopolimerler: B monomerinden oluşan homopolimerin bir yan zinciri olan poli A ana zincirine yan zincirler olarak bağlanması ile oluşurlar.



f) Çapraz bağlı kopolimer:



Örnek: Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk. Burada çok sayıda poliizopren molekülleri kükürt atomlarının küçük zincirleri ile birbirlerine bağlanırlar.



2.1.1. Polimerlerin Sentezi

Doğal polimerler kadar çeşitli olan sentetik polimerler, doğal polimerler kadar çeşitlidir. Yapay polimerler Carothers'ın yaptığı sınıflandırmaya göre ikiye ayrılır:

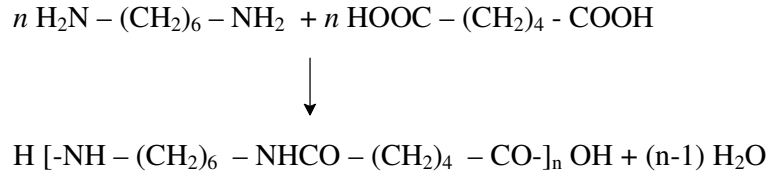
- 1- Kondensasyon polimerizasyonu
- 2- Katılma polimerizasyonu

2.1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

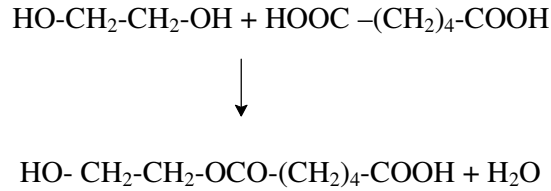
Basamaklı polimerizasyon reaksiyonu da denir. Genel olarak iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküller arasında meydana gelen reaksiyonları kapsar. Kondenzasyon polimerizasyonunda küçük moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak polimer moleküllerini meydana getirirler. Ancak, bu sırada su gibi küçük moleküller de oluşur. Örneğin, dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin oluşmasından yan ürün olarak su çıkar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan başka karbondioksit, hidrojen klorür, metanol vb. küçük moleküller de meydana gelebilir.

Polimerik maddelerin basamaklı reaksiyon polimerizasyonu ile sentezinde çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanılır. Esterleşme, amidleşme, üretan oluşması, aromatik süstitüsyon reaksiyonları sayabiliriz.

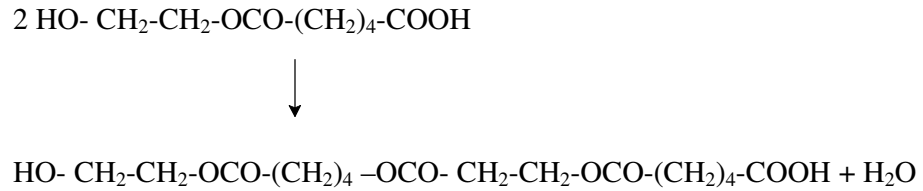
Etil alkol ile asetik asit kondenzasyon reaksiyonuna girerek etil asetat verdiği alkoldeki hidroksil ve asitteki karboksil gruplarının değişikliğe uğrayan önemli gruplar oldukları bilinir. Bu gruplara fonksiyonlu gruplar denir. Etil alkol ile asetik asit yalnız birer tane fonksiyonlu grup içerir. Bu nedenle bu moleküllere tek fonksiyonlu moleküller denir. Etilen glikol ile adipik asitin kondenzasyona uğraması durumunda (bu moleküllerin her birinde fonksiyonlu grup bulunur) karboksil ve hidroksil gruplarının reaksiyon vermesi ile yüksek molekül ağırlıklı lineer bir polimer molekülü oluşur. Poliamidler, diamin ve dikarboksilik asit arasındaki kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenebilirler.



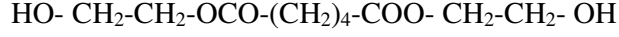
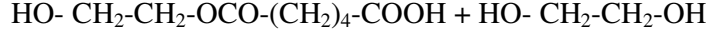
Etilen glikol (diol) ile adipik asit (diasit) arasında kondenzasyon reaksiyonu ile bir poliester sentezi oluşur.



Oluşan dimer, kendisi gibi bir dimer vererek tetramer oluşturur.



yada henüz reaksiyona girmemiş bir monomerle kondenzasyona girerek bir trimer verir.



Meydana gelen tetramer ve trimer birbirleri ile kendi aralarında başka bir monomer yada dimer molekülü ile reaksiyona girebilir. Böylece polimerizasyon, basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli olarak artar. Polimerizasyon ortamına üç ya da dört fonksiyonlu grubu bulunan moleküllerin katılmasıyla dallanmış polimerlerin ve ağların oluşabileceği görülür.

2.1.1.2. Katılma Polimerizasyonu

Işık, ısı ve katalizörlerin etkisiyle monomer moleküllerinde bulunan çift bağlar parçalanır ve oluşan aktif merkezler diğer monomer molekülleri ile zincir mekanizmasıyla reaksiyona girerek makromolekülleri meydana getirir. Bu aşama çok yüksek hızda yüzlerce, binlerce kez tekrarlanır [5]. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Bir zincir polimerizasyonun reaksiyonu olabilmesi için zincir sonunda doymamış ya da heterosiklik bir monomerle reaksiyona girebilecek aktif bir yapı olmalıdır. En çok karşılaşılan aktif uç gruplar yani zincir taşıyıcıları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- Serbest radikaller, serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonlarında,
- Karbanyonlar (karbon metal bağları) anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,
- Karbenyum iyonları katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında ,
- Bir geçiş elementi ile beraber kordinasyon bağları Ziegler-Natta polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılır [6].

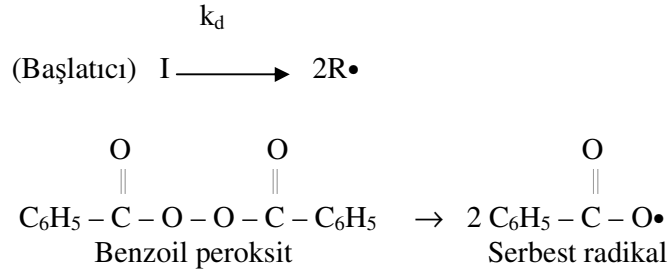
Zincir polimerizasyon yöntemlerinin ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa süre sonra dahi, ortamda çok az, fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer → polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

2.2. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU

Yüksek molar kütleli polimer eldesinde önemli genel bir prosestir [7]. Polietilen (PE) polistiren (PS), polivinil klorür (PVC) bu yöntem ile üretilen ekonomik önemi olan polimerlerdir. Dünyada bu yöntem ile yılda 100 milyon ton polimer üretilmektedir [8]. Serbest radikal polimerizasyonunun önemi, yanında yeni kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniğinin endüstriyel alanda uygulama alanı bulmasıdır.

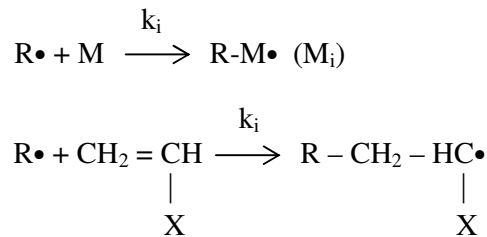
Serbest radikal polimerizasyonu bir zincir reaksiyonu olup, başlama, ilerleme ve sonlanma basamakları üzerinden ilerler.

Radikal oluşum reaksiyonu: Başlama prosesi serbest radikal polimerizasyonunun ilk basamağıdır. Bu basamakta başlatıcı radikal vermek üzere parçalanır.



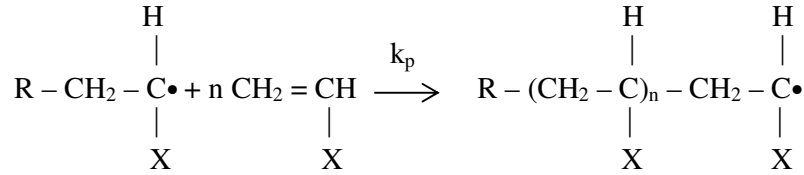
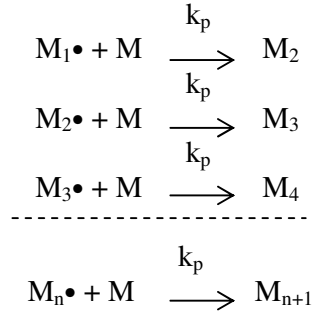
reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalın meydana geldiğini belirtir. Burada k_d başlatıcının ayrışma reaksiyonunun hız sabitidir. Klasik radikal başlatıcılarının yavaş parçalanmasına bağlı olarak başlama genellikle tamamlanmaz. $k_d \cong 10^{-4} \text{ } 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Başlama: Monomerin $R\bullet$ radikale katılması ile; zincir başlatıcı M_i radikalinin oluşmasını sağlar



Burada M bir monomer molekülünü k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir.

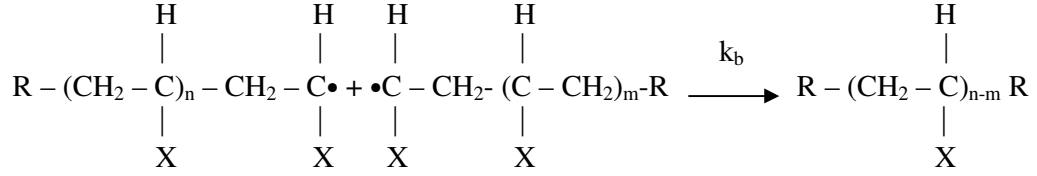
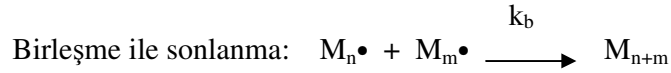
İlerleme: Zincir radikali, monomer molekülündeki çift bağa etki ederek makro radikalin oluşmasını sağlar. İlerleme reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce birimi zincire katılabilir. Zincir büyümesi:



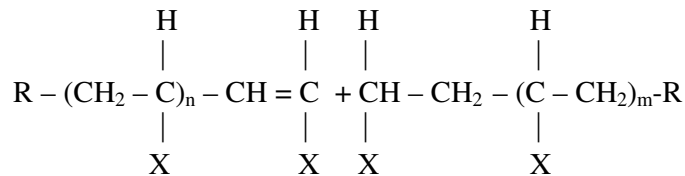
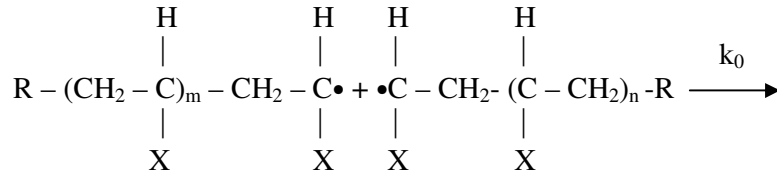
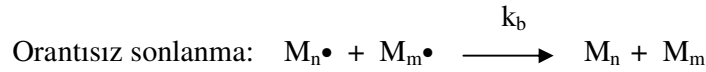
reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir. Burada k_p ilerleme reaksiyonunun hız sabitidir. Zincirin büyümesine ve yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşmasına yol açan ilerleme reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Birçok monomerlerde k_p 'nin değeri $10^{3\pm 1}$ (L/mol s) düzeyinde bulunur [7]. Bu değerler, kimyasal reaksiyonlarda rastlananlara kıyasla büyük reaksiyon hızları olduğunu gösterir.

Sonlanma: Büyümekte olan polimer zincirinin ilerlemesi bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmesi yönünde büyük eğilim vardır. Böyle olmasa idi; ortamdaki bütün monomer tükeninceye kadar ilerleme sürüp giderdi. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir. Sonlanma basamağı iki türlü olabilir:

Birleşme ile sonlanma: iki zincirin serbest radikal uçlarındaki elektronların çiftleşmesi ile homopolar bir bağ oluşumuyla zincir sonlanır.



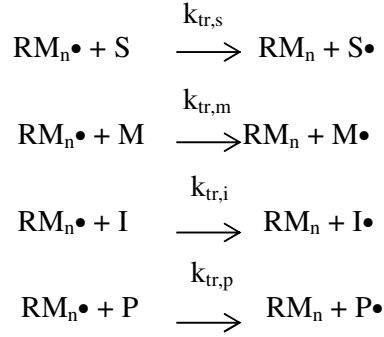
Orantısız sonlanma: Burada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Bu moleküllerden birinde doymuş, ötekine ise doymamış son gruplar bulunan ölü polimerler elde edilir. Ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Sonlanma hız sabitlerinin değerleri, ilerleme reaksiyonlarından çok daha büyüktür.



Burada k_b ve k_0 karşılıklı olarak, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının hız sabitlerini gösterir.

Zincir Transferi: Birçok polimerizasyon sistemlerinde, elde edilen polimer zincirlerinin uzaklıklarının sonlanma reaksiyonlarının sadece birleşme ile sonlanma veya orantısız sonlanma olarak dikkate alınması ile hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni büyümekte olan bir zincir radikalının aktifliğinin sistemde

bulunan bir başka moleküle aktarmasıdır ki, bu bir zincir transferdir. Bu reaksiyonlar çözücüye, monomere, başlatıcıya, polimere olan transfer reaksiyonlarıdır. Zincir transferi ile ilgili reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Bu bağıntılarda, S, M, I, P sırası ile çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini, k_{tr} ise zincir transferi reaksiyonu hız sabitini gösterir.

2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği

Zincir polimerizasyonu kinetiği aşağıda gösterildiği gibi ana hatları ile özetlemek mümkündür. Radikal oluşumu için:



$$R_d = d[\text{R}\bullet] / dt = -2 (d[\text{I}] / dt) = 2f \cdot k_d \cdot [\text{I}]$$

yazılabilir. $[\text{I}]$ başlatıcı konsantrasyonudur. Buradaki f başlatıcı etkinliği olup genellikler 0,6–1 arasında değişir. Oluşan her radikal bir zinciri başlatamaz. Önemli bir kısmı etrafını saran likit moleküllerinde difüzenmeden tekrar birleşir.

Başlama adımı için:



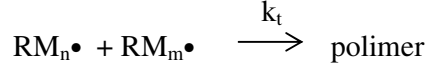
$$R_i = k_i \cdot [\text{R}\bullet] \cdot [\text{M}]$$

İlerleme adımı için:



$$R_p = -d [M] / dt = k_p \cdot [M] \cdot [M\bullet]$$

Aynı şekilde sonlanma reaksiyonları için:



$$R_t = -d [M\bullet] / dt = k_t \cdot [M\bullet]^2$$

Burada k_t birleşme ve orantısız sonlanma ile gerçekleşen sonlanma reaksiyonlarının hız sabitleri toplamıdır. Eğer zincir difüzyon etkileri, çeşitli kompleksler ihmal edilecek olursa düşük dönüşümler için radikal polimerizasyonunun kararlı durumunda radikal oluşma hızı R_i 'nin yok olma hızı R_t 'nin eşitliği söz konusu olduğundan, $R_i=R_t$ ve

$$2f \cdot k_d \cdot [I] = k_t \cdot [M\bullet]^2 \text{ yazılabilir. Buradan } M\bullet \text{ ise}$$

$$[M\bullet] = (2f \cdot k_d / k_t)^{1/2} ([I])^{1/2}$$

olduğundan, bu değer büyüme hız denkleminde yerine konduğunda;

$$R_p = k_p [M] [M\bullet] = k_p \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} \cdot [M]$$

bulunur. Buradan anlaşılaçağı üzere büyüme hızı, monomer konsantrasyonu $[M]$ ile ve başlatıcı konsantrasyonunun $[I]$ karekökü ile doğru orantılıdır.

2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunu Başlatma Yöntemleri

İyi bir başlatıcı demek, ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Oluşan radikaller monomerle reaksiyona girerek aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gerekir. Radikal oluşumu aşağıdaki tepkimelerle sağlanır[7,8].

- Isı ile parçalanarak radikal verenler.
- Fotoliz.
- Redoks tepkimeleri.
- Işınlama yolu.

2.3 REDOKS POLİMERİZASYONU

Redoks başlatıcı polimerizasyonu ilk kez Almanya’da (1937) keşfedilmiş, daha sonra Amerika’da (1945) ve İngiltere’de (1946) oksidan başlatıcısına bir indirgen madde ekleyerek sulu ve emülsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyodunu uzaklaştırma girişiminde bulunmuştur [9]. Hemen hemen tüm serbest radikalli zincir tepkimeler bir radikal türün tepkime karışımında oluşturulduğu ayrı bir başlangıç basamağı gerektirir. Bazı zincir reaksiyon türleri reaktana direkt kararlı serbest radikal eklenerek başlatılır, fakat ayrı bir başlangıç basamağı hala gereklidir. Çünkü bu kararlı radikaller çoğunlukla inorganik iyonlar ya da metallerdir.

Bu sebeple, radikal başlangıç tepkimeleri ilk radikal türün oluşturulması açısından iki genel bölüme ayrılır: Birincisi enerji absorbe ederek kovalent bağların homolitik ayrışması, ikincisi alıcı moleküldeki bağ kopmasını izleyen eşleşmemiş elektron içeren atom ya da iyonlardan elektron transferidir.

Serbest radikalleri uygun şartlar altında oluşturmanın oldukça etkili yöntemi bir elektron transferli reaksiyonlar ki bunlar redoks başlatıcılar arasında en etkili olanlarıdır. Bu yöntem polimerizasyon tepkimelerini başlatmada geniş bir kullanıma sahiptirler ve endüstriyel önemleri vardır. Örneğin, düşük sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonlarıdır [10].

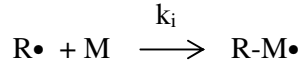
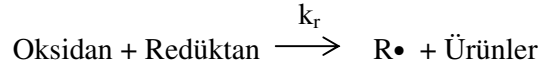
Oksidasyon – Redüksiyon aktifleşmesi ya da redoks katalistleri olarak bilinen redoks başlatmada, polimerizasyonu başlatan serbest radikaller ara ürün üretirler. Bu olay serbest radikali vermek üzere bir elektron transferini gerektirir. Genellikle okside edici madde katalizör ya da başlatıcı olarak ve indirgen madde hızlandırıcı ya da aktive edici olarak bilinir.

Bir redoks polimerizasyonunun özelliği: Çok kısa indüklenme periyoduna rağmen, nispeten düşük enerji aktifleşmesine sahiptir (termal başlatma için 30 kcal / mol enerji gerektirirken, redoks başlatmak için 10-20 kcal /mol enerji gerekir.). Bu olay düşük

sıcaklıkta polimerizasyonun yapılmasını mümkün kılar. Böylece reaksiyon kinetiğini ve polimerin özelliklerini değiştirebilen yan reaksiyonların olasılığı azalır. Redoks polimerizasyonu, redoks reaksiyonunda üretilen geçici radikal ara ürün deneysel kanıtını gösterir ve redoks reaksiyonlarının reaksiyon mekanizmalarına ışık tutacak, polimerin uç grup olarak bu radikallerin tanınmasını mümkün kılar.

2.3.1. Redoks Polimerizasyonunun Mekanizması

Başlama:

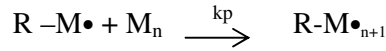


$\text{R}\bullet$: İlk serbest radikal

$\text{R-M}\bullet$: İkincil serbest radikali

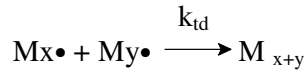
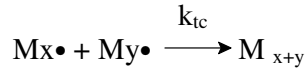
k_r ve k_i : Radikal oluşum ve başlatma hız sabitleri

İlerleme:



$\text{R-M}\bullet_{n-1}$ büyüyen makromoleküller , k_p : İlerleme adımındaki hız sabitini gösterir.

Sonlanma:



2.3.2. Monomer Konsantrasyonuna Bağlılık

Eğer oksidan ve redüktan konsantrasyonu monomerden bağımsız ise, polimerizasyonun hız sabiti; $R_p \cong [M]$ dir. Reaksiyon hızının monomere bağlılığı, başlatıcı etkisi (verimi) yüksek olduğunda, düşük dönüşümlerdeki sulu ortamdaki homojen redoks reaksiyonlarının çoğunda görülür. Ancak polimere dönüşümün yüksek olduğu, yüksek

monomer konsantrasyonlarında bu ilgi olmaz. Bu sapma çözünen polimerden dolayı ortamın viskozitesindeki değişimden meydana gelir.

Eğer başlatıcı hızı monomer konsantrasyonundan bağımsız ise, ya da ilk radikal sonlanması ya da zincir transferi ile erken sonlanma meydana gelirse, monomerdeki birinci mertebe bağımlılığından sapmaları ayrıca gözlenebilir. Genelde polimerizasyon hızı ve polimerin molekül ağırlığı, monomer konsantrasyonunun artışı ile artar.

2.3.3. Yükseltgen ve İndirgen Maddeye Bağımlılık

Oksidan ve redüktanın konsantrasyonunun yarı kuvvetine bağımlılık hem homojen ve hem de heterojen sistemlerdeki birçok redoks sistemlerle gösterilmiştir. Fakat birçok sistemler aktivatör konsantrasyonu üzerine yarı mertebe bağımlılığı göstermesine rağmen reaksiyon hızının aktivatör konsantrasyonunda bağımsız olduğu henüz bulunamamıştır.

Katalizör konsantrasyonunun 0.5'inci kuvveti, sonlanma işleminin bimoleküler olduğunu gösterir. Ancak katalizör konsantrasyonu üstel değişimi 0.5-1 arasında, sonlanma reaksiyonu bimolekülerden ünimoleküllere değiştiği gözlenmiştir. Ünimoleküler sonlanma reaksiyon mekanizması, lineer zincir sonlandırıcıları olarak etki eden çözünmüş metal iyonları ya da safsızlıkların varlığına yorumlanır. Diğer taraftan 0.5'in daha altındaki değerler ilk radikal sonlanma oluşumunun bir göstergesidir.

2.3.4. Sıcaklık Etkisi

Polimerizasyon reaksiyon hızı sıcaklık arttıkça artar. Aktif merkez oluşumu ve ilerleme hızındaki bir artış polimer içinde monomerin dönüşüm hızını artırır. Buna karşılık sonlanma reaksiyonundaki artış bu işlemi geciktirir, reaksiyon zincirini kısaltır ve polimerin molekül ağırlığını azaltır.

2.3.5. pH Etkisi

Hem redoks hem de redoks olmayan sistemlerdeki reaksiyon ortamının, polimerizasyon hızının pH'a bağımlılığı önemlidir. Örneğin persülfat-sülfite redoks çifti ile akrilonitrilin

polimerizasyonu düşük pH'da gerçekleşir, Stiren yüksek pH dışında üniform hızla reaksiyona girer, metil metakrilatın kopolimerizasyonu düşük pH'da hızlanır.

pH, dispers fazı toplama eğilimi ile ya da başlatma prosesinin hızını etkileyerek polimerizasyon hızını etkiler. pH'daki değişim ya redoks potansiyelinin değişiminin ya da redoks sisteminin komponentlerinin değişiminin veya reaksiyon hızını etkileyen bir komponentin parçalanması sonucudur.

2.3.6. Monomerlerin Yapısı

Polimerizasyon hızını etkileyen temel faktör monomer yapısıdır. Vinil monomerlerin polimerleşmesi çift bağların düzenine, doğasına ve onların süstitüentlerinin sayısına bağlıdır.

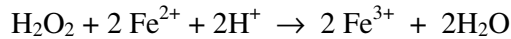
2.3.7. Redoks Sistemler

Birçok indirgeme veya yükseltgeme reaksiyonları radikal oluşturur ve radikaller polimerleşmeyi başlatır. Bu tür başlatıcıların önemli avantajı çok geniş sıcaklık aralıklarında hatta düşük sıcaklıklarda radikal oluşumunu gerçekleştirebilmektedir.

Peroksitler: Fe^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} ve Co^{3+} gibi indirgen maddelerin varlığında, peroksitler radikal verebilirler. Örnek olarak, hidrojen peroksit ve benzoil peroksit verilebilir.

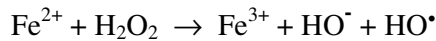
Fenton reagenti olarak bilinen Fe^{2+} ve H_2O_2 redoks sistemi ile akrilamid ve metilmetakrilat sulu ortam polimerizasyonu yapılır.

Fe^{2+} ve H_2O_2 'nin reaksiyonu; a) Fe^{2+} fazlasında;

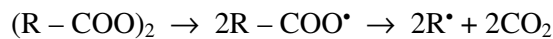


b) Peroksit fazla olduğu zaman H_2O_2 'ye karşılık gelen Fe(II) iyonu daha az oksitlenir.

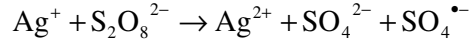
H_2O_2 ; su ve O_2 'ye parçalanır. Fe^{2+} ve H_2O_2 arasındaki reaksiyonlar,



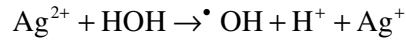
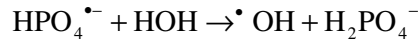
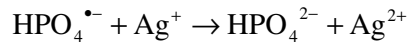
Benzoil peroksit sistemleri: Hem sulu hem de susuz ortam polimerizasyonunda en etkili kullanılan organik peroksit benzoil peroksittir.



Peroksidisülfat: Metaller, oksitlenebilen metaller, metal kompleksleri, sülfürün çeşitli oksitlerinin tuzları, hidroksilamin, hidrazin, tioller ve polihidrik fenoller gibi çeşitli indirgeyici bileşiklerle persülfatların etkin hale gelmesi birçok çalışmalarla açıklanmıştır.



Peroksidifosfat Sistemleri : Suda çözülebilen peroksidifosfat vinil polimerleşmesi için yeni bir başlatıcı olarak geliştirilmiştir. Ag^+ , V^{5+} , Co^{2+} asitlerle birlikte peroksidifosfat, akrilonitril ve metil metakrilatın polimerleştirilmesi için bir redoks sistemi oluşturmuştur.



Peroksomonosülfat: Farklı türde indirgeyici varlığında vinil polimerizasyonunu başlatan ve suda çözünebilen Peroksomonosülfat (PMS, HSO_5) üzerinde çalışmalar yapılmış. Akrilonitril için Co(II) li bir sistem kullanılmıştır. Asidik ortamda ve zayıf basit ortamda metal iyonlarla peroksomonosülfatın katalitik ayrışması, $\text{Ag}^{+2} - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ çift sistemi ve ketonlar gözlemlenmiştir [9].

2.3.7.1. *Ce(IV) Redoks Sistemi*

Seryum tek başına veya formaldehit, malonik asit, dekstran, dimetilformamid, pinakol aminler, alkoller, tioüre, asetofenon, tiyomalik asit gibi indirgeyici maddeler ile birlikte vinil monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilir.

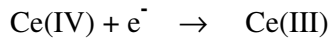
Son yıllarda Ce^{4+} redoks sistemi ile glikoz, maltoz, dikarboksilli asit, hidroksi asitler ve aminoasitlerin, laktik asit ve kelatlaşma maddesi olarak amino metilen fosforik asit, redoks sistemleri kullanılarak akrilamidin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [11,12].

Seryum tuzları hakkında genel bilgi verecek olursak; seryum tuzları kuvvetli oksitleyici maddelerdir. Birçok organik bileşiklerin oksidasyonunda kullanılır. Halojen asitleri, oksalik asit demir tuzları, sülfürik asit, asit çözeltisindeki hidrojen peroksit ile kolayca indirgenirler. Seryum tuzları asit çözeltileri içinde, gümüş katalizli amonyum persülfat, kurşun dioksit ile bazikleştirilmiş çözeltilerde ise alkali permanganat ve hipokloritlerle oksitlenir [13].

Elektrot potansiyeli; $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$ reaksiyonu için ortam koşullarına bağlıdır. E_{298} için elde edilen değerler 2 N HCl içinde -1,28 V; 1 N H_2SO_4 içinde -1,44 V; 1 N $HClO_4$ içinde -1,7 V; 1 N HNO_3 içinde -1,61 V şeklindedir. Ce(IV) ile çeşitli anyon türleri bu değerlerin farklı olmasına neden olmaktadır.

İyi bir yükseltgen olan Ce(IV) sülfat çözeltisinin yararları şunlardır:

Ce(IV) sülfat çözeltileri uzun zaman asidik çözeltide bekletilse bile kolay kolay bozunmayan oldukça kararlı çözeltilerdir. Hatta konsantrasyonda önemli bir değişiklik olmadan kısa zaman kaynatılabilirler. Litresinde 10-14 ml derişik H_2SO_4 bulunduran Ce(IV) sülfat çözeltileri bile oldukça kararlıdır. Yüksek derişimlerdeki HCl çözeltilerinde indirgen madde tayinlerinde kullanılabilir. 0,1 N Ce(IV) sülfat çözeltileri büret ya da diğer volumetrik cihazlarda okuma yanlışlıklarına neden olmayacak oranda sarı renge sahiptir. İndirgen maddelerle Ce(IV) sülfatın reaksiyonunun bir elektron alışverişı ile oluştuğu bilinmektedir.

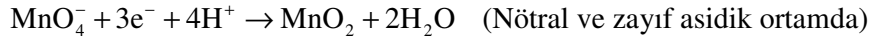
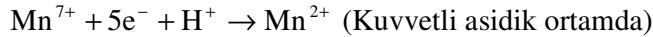


Bu nedenle Ce(IV) sülfatın eşdeğer ağırlığı mol ağırlığına eşittir. Bu da işlem yaparken kolaylık sağlar.

Ce(III) iyonları renksizdir. Bu yüzden Ce(IV) konsantrasyonlarındaki değişim kolaylıkla izlenir. Arsenik asit, sodyum oksalat, saf demir ya da susuz potasyum ferro siyanür gibi birçok madde ile kolaylıkla nötrale edilebilir. Seyreltik sülfürik asit çözeltileri ile hazırlanan Ce(IV) sülfat çözeltileri kaynama sıcaklığında bile kararlıdır.

2.3.7.2. *KMnO₄ Redoks Sistemi*

Permanganat, tek başına yada indirgenlerle birlikte (malonik asit, dekstran, tioüre, timolik asit vb.) vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanılabilir. KMnO₄ organik asit reaksiyonu ile başlatılan akrilamid sulu polimerizasyonunda, permanganat öncelikle mangandioksit üretmek üzere monomer ile reaksiyona girer ya da Mn³⁺ üreterek asitte çözünür. Bu Mn⁴⁺ ve Mn³⁺ iyonları polimerizasyonu başlatabilen aktif serbest radikalleri üretmek üzere asit ile reaksiyona girer.



Bu çalışmada asidik ortamda KMnO₄-MPA redoks sistemi kullanılarak suda çözünen asit uç grubu içeren akrilamid (AAm) polimerleri sentezlenmiştir.

2.4. AKRİLAMİD POLİMERLERİNİN ÇÖZELTİDEKİ SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU

Serbest radikaller varlığında, monomer olarak, akrilamid oldukça hızlı ve yüksek molekül ağırlıklı polimerik ürünler verir. Akrilamidin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak peroksitler, azo bileşikler, redoks çiftleri, fotokimyasal sistemler ve X-ışınları kullanılır.

Sulu çözeltideki vinil polimerizasyonu, esas olarak serbest radikal polimerizasyonuna çok uygun olduğundan genellikle sulu çözeltideki polimerizasyon tercih edilir. Örneğin, %10'luk monomer konsantrasyonu ve %1'lik peroksit başlatıcı varlığında çözeltideki polimerizasyon 90°C'de 2 saate tamamlanır. Monomer konsantrasyonu %10'nun üzerinde çıktığında yan ürünler meydana gelebilir. Bu yüzden konsantrasyon bu değerin altında tutulur. Elde edilen polimerler, aseton veya metanol ile çöktürülür. Sıcaklığın 100°C'nin üzerinde tutulduğu reaksiyonlarda çözünmeyen ürünler elde edilebilir. Çökelti halinde ayrılan polimer süzülerek ortamdan uzaklaştırılır; düşük sıcaklıklarda kurutularak muhafaza edilir.

Akrilamid polimerizasyonunda tercih edilmeyen diğer bir yol ise, akrilamidi çözemeyen organik çözücüler varlığında polimerizasyonu gerçekleştirmektir. Bu halde, polimer kısa sürede çöker ve kurutma problemi ortadan kalkar. Elde edilen polimerin molekül ağırlığının çoğunlukla düşük olması sebebiyle tercih edilmez.

Sulu çözeltide gerçekleştirilen polimerizasyonda redoks katalizörleri kullanılabilir: Örneğin bu çalışmada KMnO_4 -MPA redoks sistemi kullanılarak akrilamidin sulu çözeltideki polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Peroksidisülfat-bisülfid çiftinin ve demir amonyum sülfatın peroksit ile verdiği polimerizasyon reaksiyonları da bilinen, başlıca örneklerdir. İyonlaştırılan kristaller monomer için olduğu gibi sulu çözeltisi için de başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bazı boyaları içeren akrilamid çözeltileri, UV-ışık altında hızla polimerleşir. Gazdan tümüyle arındırılmış çözeltiler ultrasonik ışınların etkisiyle yüksek molekül ağırlıklı polimerler verirler. Akrilamid kolay polimerize olan bir monomer olduğundan tüm radikal kaynakları rahatlıkla kullanılabilir.

Serbest radikal polimerizasyonunun başlama, ilerleme, sonlama aşamalarıyla gerçekleşen mekanizmasının hız sabitleri 25°C 'de aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$k_p = 1,80 \cdot 10^4 \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} \quad \text{zincir büyümesi için}$$

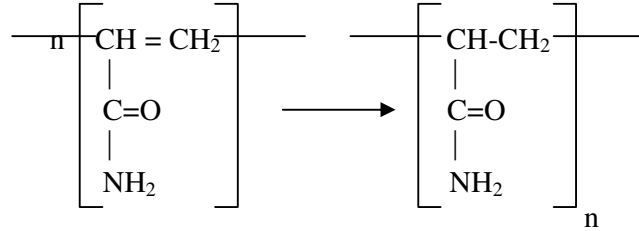
$$k_t = 1,45 \cdot 10^7 \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} \quad \text{zincir sonlaması için}$$

$$k_{tm} = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ lt. mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} \quad \text{monomere transfer için}$$

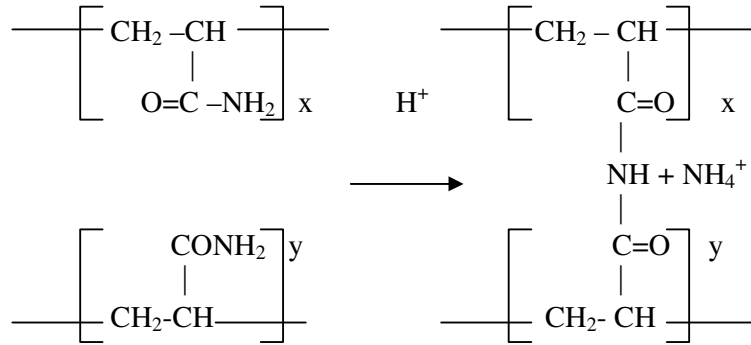
k_p / k_t oldukça düşüktür, bu da k_t 'nin oldukça küçük olduğu anlamına gelir ki, buradan monomer olarak akrilamid diğer monomerlerden daha az başlatıcı konsantrasyonlarında bile kolaylıkla polimerize olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu oran polimerizasyonun oldukça hızlı, zincirin uzun, dolayısıyla moleküler ağırlığın oldukça yüksek olduğunu gösterir.

Molekül ağırlığı ayarı, merkaptanlar, alkoller veya diğer transfer maddeleri ile yapılabilir. Organik tuzlarından bazıları bu konuda oldukça etkilidir. Redoks sistemlerinin çoğunda yer alan bisülfid anyonu $0,17$ 'lik bir zincir transfer sabitine sahiptir. Demir ve vanadyum iyonları da, bir elektron transfer ederek indirgenen, zincirleri etkin bir biçimde sonlandıran katyonlardır.

Akrilamidin önemli özelliklerinden birisi, oldukça yüksek molekül ağırlıklı, çözünebilen polimerler vermeye yatkınlığıdır. En basit şekilde polimerizasyon reaksiyonunun denklemi aşağıdaki gibidir.



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



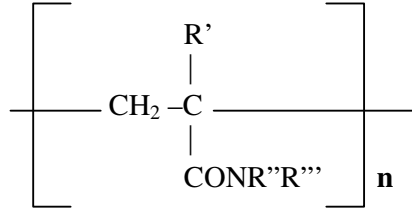
2.4.1. Akrilamid Polimerlerinin Özellikleri

Poliakrilamid, baş-kuyruk yapısında düz bir polimerdir. N-substüue türevlerin büyük oranda kristallendiğı varsayılır. Poliakrilamidin molekül ağırlığı ile intrinsik viskozitesi $[\eta]$ dL/g arasındaki bağıntılar aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} n &= 3,73 \cdot 10^{-4} (M_w)^{0,66} && \text{ağırlık ortalaması (30°C, 1 N NaNH}_3\text{'te)} \\ n &= 6,8 \cdot 10^{-4} (M_n)^{0,66} && \text{sayı ortalaması (30°C suda)} \\ n &= 6,31 \cdot 10^{-5} (M_z)^{0,66} && \text{sedimentasyondan yaklaşık bir ağırlık ortalaması (25°C suda)} \end{aligned}$$

Poliakrilamid sulu çözeltildeki kullanımlarının yoğunluğu, katı polimerin mekanik ve elektriksel özellikleri konusunda bilgi edinilmesini zorlaştırmaktadır. Sert cam gibi, 200°C'nin üstünde yumuşayan katılardır. Filmleri, pirollerin veya polietilen oksid

türevlerinin birleşmesi ile bir dereceye kadar plastikleşebilirler, kopolimerizasyon ile yada kimyasal iyileştirmelerle daha iyi sonuçlara ulaşılabilir.



Genel formülü ile ifade edilen akrilamid, sert ve kırılğan polimerlerden yumuşak ve yapışkan polimerlere kadar uzanan yelpazede polimerler oluştururlar. Molekül ağırlıkları düşük olan polimerleri daha düşük sıcaklıkta erir ve daha kolay çözünürler.

Poliakrilamid bazı asitler (asetik, akrilik, laktik, klorlanmış asetik asitler) ve bazı hidroksi bileşikleri (etilen, glikol, gliserol), bazı azot bileşikleri (formamid), erimiş üre hariç hiçbir organik çözücünde çözünmez.

Poliakrilamid, sulu süspansiyondaki çok ince katı parçacıkları etkin bir biçimde çöktürür. Bu özelliğinden dolayı, hızlı çökmeye neden olan çok seyreltik çözeltileri kullanılır. Özellikle maden filizleri, metal tanecikleri, kanalizasyon ve endüstriyel atıkların inceleme ve değerlendirilmesinde geniş bir kullanıma sahiptir.

Akrilamid polimerlerinin çoğu zehirli değildir, ancak polimerik üründe reaksiyona girmeden kalan monomer ve miktarının zehir etkisi gösterebilecek dozda olması, farklı sonuçlara yol açar. %0,2'den daha az akrilamid içeren poliakrilamid, toksik etki gösteremeyeceğinden gıda ambalajlama da kullanılabilir.

Poliakrilamidler ; katkı maddesi olarak, deri sanayiide, reçinelerin kaplanması, diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak, emülsiyon stabilizasyonu için, atıksuların temizlenmesinde, saç sprelerinde, iyon değiştirici reçine olarak, kağıt yapımında katkı maddesi olarak, fotoğraf filmleri yapımında, poliester film yapımında, matbaacılıkta baskı pastası yapımında, traş kremlerinde, tekstil endüstrisinde, kalınlaştırıcı madde olarak, süspansiyon yapımlarında kullanılmaktadır [13-15].

2.5. MOLEKÜL AĞIRLIĞI

Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidispersdir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı molekülün bir karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için ise çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlığı;

- Molekül ağırlığı sayı ortalaması ($\overline{M}_n$),
- Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ($\overline{M}_w$),
- Molekül ağırlığı viskozite ortalaması ($\overline{M}_v$)'dir.

2.5.1. Molekül Ağırlığı-Sayı Ortalaması ($\overline{M}_n$)

Donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. $\overline{M}_n$; bir polimer örneğinde bulunan bütün molekülün toplam M_i ağırlığını, bütün molekülün sayısına (n_i) bölmekle bulunur. Bu tanımlamaya göre, molekül ağırlığı sayı ortalaması;

$$\overline{M}_n = \sum n_i.M_i / \sum n_i = \sum x_i.M_i = M_0 \sum i.x_i = 1 / \sum (w_i/M_i)$$

bağıntısı ile verilir. w_i : Moleküllerin ağırlıkça % miktarıdır.

2.5.2. Molekül Ağırlığı- Ağırlık Ortalaması ($\overline{M}_w$)

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi, dağılımda büyük molekülün taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı-ağırlık ortalaması;

$$\overline{M}_w = \sum n_i.M_i^2 / \sum n_i.M_i = \sum w_i.M_i$$

bağıntıları ile verilir.

2.5.3. Molekül Ağırlığı-Viskozite Ortalaması ($\overline{M}_v$)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\overline{M}_v = \left[\sum w_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha} = \frac{\left[\sum n_i M_i^{\alpha+1} \right]^{1/\alpha}}{\left[\sum n_i M_i \right]^{1/\alpha}}$$

Burada α , bir sabiti gösterir. molekül ağırlığı – ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması $\alpha=1$ için eşittir. Genellikle $\alpha = 0.5 - 0.9$ arasında değerler aldığından, $\overline{M}_v < \overline{M}_w$ olur.

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

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

bağıntısı yardımı ile bir çözeltinin bağıl (relative) viskozitesi bulunabilir. Burada η_r bağıl viskoziteyi; η , çözeltinin viskozitesini; η_0 , saf çözücünün viskozitesini; t, belirli bir hacimdeki çözeltinin bir kapiler viskozimetreden akış süresini; t_0 , saf çözücünün aynı viskozimetreden akış süresini göstermektedir. Yukarıdaki eşitlikten görüldüğü gibi, sabit sıcaklıkta bir çözeltinin bir viskozimetreden akış süresi bir kronometre ile bulunur ve saf çözücünün aynı viskozimetreden, aynı sıcaklıktaki akış süresine bölünürse, çözeltinin bağıl viskozitesi bulunabilir.

η_{sp} , özgül (spesifik) viskozite ise,

$$\eta_{sp} = \eta_r - \eta_0 / \eta_0 = \eta_r - 1$$

olarak tanımlanır.

Özgül viskozitenin konsantrasyona oranına, η_{sp}/C indirgenmiş viskozite denir. İndirgenmiş viskozite ile intrinstik viskozite arasındaki bağıntılardan en tanınmışı Huggins eşitliğidir.

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

Burada; k' Huggins sabitini; C, konsantrasyonu (g/dL çözelti) gösterir. İntrinstik viskozite, yukarıdaki eşitliğe göre,

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Bir polimerin intrinstik viskozitesi, molekül ağırlığı ve moleküler boyutları ile orantılıdır.

Bir polimerin çeşitli molekül ağırlıklı örneklerinin belli bir çözücüdeki intrinstik viskoziteleri ölçülüp, bunların logaritmaları ile, molekül ağırlığının logaritmaları arasında bir grafik çizilirse, kesim noktası $\log K'$, eğimi α olan bir doğru elde edilir. Bu bağıntıya Mark-Houwink bağıntısı denilmektedir.

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

Bu şekilde belli bir sıcaklıkta belli bir polimer-çözücü sistemi için deneyler yapıp K' ve α sabitleri bir kez saptanırsa, daha sonra bu sabitler ile, polimerin intrinstik viskozitesi ölçülüp, molekül ağırlığı bulunabilir. α 'nın hem çözücüye hem de polimere bağlı olduğu görülmüştür ve genellikle 0.5-0.9 arasında değerler alır [16].

2.6. HİDROJELLER

Hidrojeller sulu ortamda şişebilen, çapraz bağlı 3 boyutlu hidrofil ağ yapılarıdır. Primer ve sekonder bağlarla oluşturulan çapraz bağlanma nedeniyle suda çözünmeyip, suyun polimer içerisine hapsedilmesiyle su absorblayarak şişer. Hidrojelin hidrofilliği hidroksil karboksil, amin, amid alkol ve sülfonik gibi hidrofilik fonksiyonel gruplar sayesinde suya karşı ilgileri çok yüksektir [17].

Hidrojeller çeşitli yollarla sınıflandırılabilir. Bağlı yan gruplarının yapısına göre nötral ve iyonik (anyonik ve katyonik) olarak; ağ yapısının morfolojisine bağlı olarak amorf, kristalin, hidrojen bağlı yapılar, süper moleküler yapılar ve hidrokolloidal agregatlar olarak sınıflandırılabilir. Ek olarak hidrojel yapısına bağlı olarak makro gözenekli, mikro gözenekli yada gözeneksiz olarak sınıflandırılabilir. Ayrıca çapraz bağlı şebeke, yüzey aşılı polimer, iç içe girmiş ağ yapılı polimerler (Interpenetrating Polymer Networks= IPN) gibi hidrojellerin elde edilmesine göre de sınıflandırabiliriz.

Hidrojeller yapılarında çok fazla miktarda su bulundurmaları, yumuşak ve esnek yapıları gibi taşıdıkları bir çok fiziksel özellikler açısından canlı dokularla karşılaştırıldıklarında çok büyük benzerlik gösterir. Hidrojellerin bazı uygulamaları kontak lensleri, biyosensörleri, yapay kasları, dişçilik malzemelerini ve kontrollü ilaç salımını içerir. Kontrollü salım uygulamasındaki işlevselliğe sahip polimerik bir jelin en önemli değerlendirme özelliklerinden ikisi ağ geçirgenliği ve şişme davranışdır. Hidrojellerin geçirgenliği ve davranışı, ağ yapısı ve morfolojisine ve jeli oluşturan polimerin kimyasal yapısına bağlıdır [18].

Hidrojeller dış çevreye bağlı şişme davranışıyla ayırt edilebilir. Dış çevrede meydana gelen uyarılara karşı şişme büzülme tepkisini verebilen hidrojellere uyarıya duyarlı hidrojeller ya da akıllı polimerler denir [19,20].

Geçen otuz sene içerisinde, akıllı veya duyarlı jellerin analizi ve geliştirilmesinde ilgi artmıştır [18]. Bu hidrojeller, dışarıdan oluşan pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, elektrik alan ve magnetik alan radyasyon değişimlerine karşı şişme büzülme davranışı gösterirler.

Sıcaklığa duyarlı jeller : Sıcaklığa duyarlı polimerlerin en önemli özelliği bir kritik çözelti sıcaklığının varlığıdır [20]. Sıcaklık belli bir değerin üzerine çıkarıldığında faz ayrımı meydana gelerek büzülür. Bu sınır sıcaklık değerine alt kritik çözelti sıcaklığı adı verilir ve bu değer LCST (lower critical solution temperature) olarak kısaltılmıştır. Düz zincirli polimerler LCST değerinin altında çözünür, üstünde çöker. Çapraz bağlı polimer LCST değeri altında şişer, üstünde büzülür. Polimerik jellerin sıcaklığa duyarlılığı, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerin sıcaklığa duyarlılığı ile ilgilidir. Düşük sıcaklıkta hidrofobik polimerler zincirlerinin etrafındaki su molekülleri hidrojen bağları ile bağlıdır. Bu hidrojen bağlarının etkileşimi karışımın serbest enerjisini büyük miktarda azalttığı için polimer zincirleri düşük sıcaklıkta suda çözünür veya şişer. Daha yüksek sıcaklıklarda ise hidrojen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler artar. Sıcaklığa duyarlı polimerlere en iyi örnek Poli(N-izopropilakrilamid) PNIPAM ve Poli(vinilmetileter) PVME' dir. Sıcaklığa duyarlı jellerin en önemli uygulama alanı kontrollü ilaç salımı uygulamalarıdır.

pH' a duyarlı jeller : pH' a bağlı olarak şişme ya da büzülme davranışına iyonik ağ yapılarına sahip hidrojellerde gözlenir. Bu iyonik ağ şeklindeki yapılar zincirlerine takılı asidik veya bazik gruplar içeren, anyonik veya katyonik jellerdir. Anyonik ve katyonik jellerin pH'a bağlı şişmeleri birbirinden farklıdır. Anyonik bir jel asidik çözeltide büzülürken, katyonik bir jel asidik ortamda şişme özelliği göstermektedir. Asidik grup taşıyan anyonik bir hidrojel düşük pH'da iyonize olmaz, yüksek pH'da iyonize olarak eksi yükü yüklenir. Eksi yüklü zincirler birbirlerini iterek genişlerler, su difüzyonu sağlanarak hidrojel şişer. Yaygın olarak pH' a duyarlı jeller şeker hastalığının tedavisinde insilün salım sisteminde kullanılır.

Manyetik alana duyarlı jeller: Steven B. Leeb ve grubu tarafından manyetik alan etkisiyle şişip büzüşen jeller geliştirilmiş bulunmaktadır. Ferromagnetik malzemeyi jel içersine yerleştirilerek ve jeli magnetik alana maruz bırakarak ısınmasını sağlamışlardır. Magnetik alan kaldırıldığında jel soğuyarak başlangıç haline dönmüştür. Vücut içersine yerleştirilen ilaç salım sistemlerinde, yapay kas uygulamalarında, kimyasal tepkimeler için kimyasalları salan ve karıştıran sistemlerde kullanılabilir.

Elektriksel alana duyarlı jeller: Elektriksel alan altında şişen büzülen jeller kimyasal vanaların temelini oluşturur. Bu tür uygulamalar için jel, gözenekli jel şeklinde hazırlanır ve kenarlarından bir desteğe tutturulur. Jel büzüştüğünde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan içeri girmesine izin verir. Akım orta derecede tutularak gözenek boyutu kontrol edilebilmektedir. Hangi akım değerinde hangi molekülün geçebileceğinin tayini mümkündür. Bu sistemler değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılmaktadır [21].

Bir polimerin çözünmesi iki aşamadır. Önce çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine difüzlenererek onu şişirir ve sistem bir jel görüntüsü alır. İkinci aşamada, jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisinde dağılır. Çözücü molekülleri, polimer zincirlerinin arasına difüzlendiği halde polimer-çözücü molekülleri arasındaki etkileşim polimer-polimer molekülleri arasındaki etkileşimi yenemezse polimer çözücünün difüzlmesi sonucu şişer. Polimerin suda çözünemeyip şişmesini sağlayan en önemli faktör çapraz bağıdır. Çapraz bağlar sayesinde çözücü polimer içersine hapsolür. Polimerin çapraz bağ yoğunluğu şişme üzerine etkisi vardır. Çapraz bağ yoğunluğu ne kadar çok ise polimer o kadar az şişer [2].

2.6.1. Hidrojellerin Hazırlanması

Hidrojellerin hazırlanması için birçok yöntem uygulanmaktadır. Yapıdaki çapraz bağlanma ışınlama ve kimyasal reaksiyonlarla sağlanmaktadır.

2.6.1.1. Işınlama ile çapraz bağlanma :

Polimer molekülü elektron bombardımanı, X, UV veya gama ışınları ile uyarılmış hale geçirilir. Böylece uyarılarak aktif hale gelen polimer molekülünden radikaller oluşur. Çapraz bağlanma ise oluşan polimer molekülü radikallerin birleşmesi ile elde edilir.

2.6.1.2. Kimyasal reaksiyonlarla çapraz bağlanma :

Bir veya daha fazla monomerin çapraz bağlanma reaktifi ile reaksiyonundan sağlanır.

2.6.2. Jellerin Faz Geçişi

Polimer jelleri şişmiş veya büzüşmüş olarak iki ayrı fazla bulunmaktadırlar. Faz geçişi fiziksel veya kimyasal uyarılara (sıcaklık, çözücü, pH, iyonik etki, elektriksel alan, ışık gibi) cevap olarak sürekli veya süresiz olarak meydana gelir. Jellerin faz geçişi,

polimer şebekesinde genişlemede rol oynayan itici güçler ile şebekede büzülmeğe yol açan çekici güçler arasındaki karşılıklı dengenin bir sonucudur. En etkin itme gücü, aynı tür polimer yükleri arasındaki elektrostatik etkileşimdir ki bu durum şebeğe iyonize olabilen grupların dahil edilmesi ile sağlanabilir. Çekici etkileşimler Van der Waals, hidrofobik etkileşim, zıt yüklü iyon-iyon ve hidrojen bağı olabilir. Başka bir deyişle bir polimerik jelin şişmeye cevabı, jel şebekesindeki fonksiyonel grupların itme ve çekme etkileşimleri ile ilişkilidir. Bu itme ve çekme kuvvetleri, dört adet kovalent olmayan etkileşimin bir kombinasyonundan oluşmaktadır (elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağı).

2.6.2.1 Van der Waals Etkileşimleri

Kısmen hidolizlenmiş akrilamid jelinin aseton-su karışımındaki faz geçişi bu etkileşimlere örnek olarak gösterilebilir. Polimer-polimer ilgisinin temelinde Van der Waals etkileşimiyle sağlanması nedeniyle suya polar olmayan bir çözücünün, yani asetonun eklenmesi, geçise sebep olacak yeterli bir yük değerine (çekim artmasına) ulaşılmasını sağlamaktadır. Faz geçişi sıcaklığın değişmesiyle de sağlanabilir.

2.6.2.2. Hidrofobik Etkileşimler

Hitrosu ve diğerleri N-izopropilakrilamid-sodyum akrilat jellerinin sudaki hacimlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemiştir [22]. Sodyum akrilat içermeyen jel, 33°C’de süresiz bir hacim değişimi sergilerken, sodyum akrilat konsantrasyonunun artmasıyla jelde iyonize olabilen grup miktarlarının, geçiş sıcaklığının ve hacim değişiminin arttığı gözlenmiştir.

Bu jellerin düşük sıcaklıklarda ise büzülmesi (bu durum Van Der Waals etkileşimi ile olan geçişin tersidir), polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Hidrofobik polimer zincirlerinin etrafındaki su moleküllerinden daha düzenli bir şekilde sıralanmıştır. Bu nedenle düşük bir entropiye sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda polimer şebeksi büzülür ve daha düzenli bir hal alır. Ancak polimer şebekesinden dışlanan su molekülleri daha düzensiz olurlar. Sıcaklığın artmasıyla tüm jel sisteminin entropisinde bir artış gözlenir. Bunun sonucunda yüksek sıcaklıklarda jelde büzülme meydana gelir. Ayrıca sıcaklığın artması sonucu, jeldeki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler baskın olur. Böylece büzülme gerçekleşir.

2.6.2.3. Hidrojen Bağları

Okano ve diğerleri poliakrilik asit ve poliakrilamidden oluşan IPN yani iç içe geçmiş ağ yapısı elde etmişlerdir [22]. Bu jel, suda düşük sıcaklıklarda büzülürken, sıcaklığın artmasıyla jelin hacminde bir artış gözlenmiştir. Hacim değişimi keskin, sürekli ve yaklaşık 30°C civarındadır. Araştırmacılar bu etkinin hidrojen bağları olduğunu, ayrıca iki polimer arasındaki etkileşimin birleşik yapısı olarak tanımlanan “fermuar” (“zipper”) etkisinin önemini vurgulamaktadırlar.

2.6.2.4. Elektrostatik Etkileşimler

Hem anyonik hem katyonik gruplar içeren polimerlere poliamfolitler denir. Bu polimerler, pozitif veya negatif yüklü olup, kısa mesafelerde birbirlerini iterlerken uzun mesafelerde birbirlerini çekerler. Myoga ve Katayama, nötr pH’larda büzülen, yüksek ve düşük pH’larda ise şişen jeller elde etmişlerdir [22]. Nötr pH’larda katyonların ve anyonların her ikisi de iyonize olup birbirlerini çekerler ve böylece jel büzülür. Düşük ve yüksek pH’larda ise iyonize olan gruplardan bir tanesi nötralize olurken, diğeri iyonize olur ve böylece jel şişer. Hacim geçişi kademeli ve sürekli.

2.6.3. Jellerin Şişme Davranışı

Çapraz bağlı polimerlerin absorblama özelliği şişme olarak tanımlanmaktadır. Şişme, şişen malzemenin moleküllerinin temasta olduğu sıvının moleküllerine ilgisi sebebiyle oluşan bir difüzyon olayıdır. Absorblayıcı polimerler noniyonik ve iyonik polimerler olarak iki ana kısımda incelenebilir. İyonik olmayan polimerler hidrofilik gruplara sahip polimer zinciri ile sulu akışkanların karıştırılmasıyla oluşturulan enerjetik ve entropik etkileşimler vasıtasıyla su ve sulu akışkanları absorblar. Hidrofilik gruplar hidrojen bağları yoluyla su ile solvate olur. Buna ek olarak sistemin entropisi karışma esnasında artabilir. Bu olay yapıda çapraz bağlanma yoksa polimerin suda çözünmesine, varsa çözücü absorpsiyonu ile polimerin şişmesine neden olur. İyonik hidrojellerin şişme dengesi ise üç temel gücün dengesiyle belirlenir.

- Şebeke zincirleri ve çözücünün molar karışma serbest enerjisi ($\Delta\mu_m$),
- Hareketli karşıt yüklü iyonlardan kaynaklanan osmotik basınç ($\Delta\mu_i$: iyonik şişme
- Elastik şişme ($\Delta\mu_E$: geri çekme kuvveti).

Çapraz bağlı bir şebeke polimer-çözücü etkileşimleri ve spiral haldeki polimer zincirlerinin entropileri ile belirlenen termodinamik güçler arasındaki bir denge ile kontrol edilen şişme sınırına sahiptir. Jelin içinde yaratılan osmotik basınç nedeniyle, jelin içindeki ve dışındaki suyun kimyasal potansiyelinde oluşan fark ($\Delta\mu$), bu üç kuvvetin etkisi altındadır.

$$\Delta\mu = \Delta\mu_m + \Delta\mu_i + \Delta\mu_E$$

$\Delta\mu_m$, polimer ve çözücü arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu bağıntı Flory-Huggins denklemi ile aşağıda gösterilmektedir.

$$\Delta\mu_m = RT[\ln(A - V_2) + V_2 + X_1 V_2^2] \text{ (Flory-Huggins)}$$

X_1 : Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşimi

V_2 : Şişmiş jeldeki polimer hacim fraksiyonu

R: Gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

X_1 parametresinin değeri ve işareti $\Delta\mu_m$ 'in değerini belirler. Hidrofilik jeller için $\Delta\mu_m$, osmotik basınca pozitif katkıda bulunur. $\Delta\mu_i$ terimi, polimer zincirinde iyonik grupların varlığından kaynaklanan donnan etkisi nedeniyle, molar serbest enerjiye iyonik katkıdır ve jelin içindeki ve dışındaki iyonik konsantrasyon farkından oluşmaktadır. $\Delta\mu_i$, jelin şişmesine her zaman pozitif katkıda bulunur ve dış çözeltinin pH'ından ve iyonik şiddetinden etkilenir.

Asidik ve/veya bazik yan gruplar içeren çapraz bağlı bir polimer jel, jelin bulunduğu ortamın pH'ı ve iyonik bileşimine bağlı olarak belli miktarda çözücü absorblar. Düşük pH değerlerinde karboksil gruplarının kimyasal asosiyasyon dengesi, H^+ iyonları karboksilat gruplarına asosiyasyon olacağından değişir. Bu nedenle, jeldeki yüklerin konsantrasyonu, yüksüz bir jel oluşumuna yol açarak azalacaktır. Bu durumda $\Delta\mu_i$ terimi etkisiz hale gelir ve jelin şişme kapasitesi azalır. pH=7-9 aralığındaki bazik bir çözeltide aksi bir davranış gözlenir. pH arttıkça, dış çözeltideki baz katyonlarının konsantrasyonu artar. Bu katyonlar jel tarafından çekilir ve H^+ iyonları ile yer değiştirirler. Böylece jel, iyon değiştirici olarak etki eder. Reçinenin henüz disosiyasyon olmamış karboksil gruplarından yeni H^+ iyonları temin edilir. Jeldeki hareketli iyon

konsantrasyonu, dış çözültidekinden daha hızlı artar ve böylece iyonik şişme basıncı artar. Bununla birlikte H^+ iyonlarının temini sınırlıdır. Polimerdeki bütün karboksil grupları disosiye olur. Jelde bir katyon fazlalığı ve anyon eksikliği olur. Fakat osmotik basınca katkı yapan bu iki durum birbirini nötralize eder. pH'ın daha fazla artması ile jel yapısındaki iyonik grupların varlığından kaynaklanan şişme basıncı tekrar düşmeye başlar. Böylece hidrojinin şişme kapasitesi azalır.

$\Delta\mu_E$, çapraz bağlar arasındaki polimer zincirinin geri çekme elastikliğini gösterir ve osmotik basınca her zaman negatif katkıda bulunur. Çapraz bağlanma derecesi bu parametre üzerinde etkilidir.

Polimerik iyonların varlığında, absorpsiyonun (şişmenin) artması kuvvetli iyon-dipol etkileşimlerinin sonucu olarak iyonların, non-iyonik fonksiyonel gruplardan daha güçlü bir şekilde solvate edilmesinden kaynaklanmaktadır. Polimer zincirindeki bu aynı cins iyonlar (negatif yüklü karboksilat ve sülfonat grupları ile pozitif yüklü kuarterner amonyum grupları gibi) birbirlerini iterler (Coulombik etkileşimler) ve polimer zincirini gererler. Sonuçta bu gerilmiş zincirler daha büyük bir solvate edilmiş hacim kaplarlar. Polimer için elektriksel nötralite gerektiğinden, polimer zincirleri boyunca her bir yük ters yüklü bir iyonla nötralize edilmektedir. Bu zıt yüklü iyonlar aynı zamanda güçlü bir şekilde solvate halledirler. Sonuçta polimer sisteminde zıt yüklü iyonların büyük miktarda bulunması şişme için büyük bir itici güç oluşturmaktadır [23].

Çapraz bağlayıcının türü ve miktarı, başlatıcı konsantrasyonu, toplam monomer konsantrasyonu, kullanılan monomerlerin yapısı ve miktarı, polimerizasyon sıcaklığı gibi etkenler, şişme üzerinde etkilidirler. Bu kapsamda incelenen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Redoks polimerizasyon metodu ile hazırlananan çapraz bağlı poli(akrilamid-ko-2-hidroksietil metakrilat) hidrojellerinde çapraz bağlayıcı etkisinin şişme özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Akrlamid monomer, 2-hidroksil metakrilat (HEMA) komonomer, potasyum persülfat (KPS) ve tetrametilen diamin (TEMED) redoks çifti olarak kullanılmıştır. Çapraz bağ konsantrasyonu %7 ve %10.2 arasında değiştirilirken toplam monomer konsantrasyonu 1,11 g/ml , AAm/HEMA mol oranı 94.5/5.5 olarak sabitlenmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça % şişmede bir düşme gözlenmiştir.

Bunun sebebi ise çapraz bağlayıcı molekülleri, monomer zincileri arasına yerleşerek hidrofilik grup sayısını ve şişme yüzdesini düşürmesi ile açıklanmıştır.

Kopolimer yapının HEMA içeriğinin artması ile kütle denge şişme yüzdesinin düştüğü gözlenmiştir. Hidroksil ve amid gruplarının arasındaki intermoleküler hidrojen bağları ve amid grupları arasındaki intramoleküler hidrojen bağları sebebi ile kopolimerin hidrofilik grup sayıları düşer. Az hidrofilik grup sayısı polimerin az şişmesine neden olur [24].

AAm-sodyum akrilat süper absorbant hidrojel akrilamid ve komonomer olarak kullanılan sodyum akrilatın(SA) sulu çözeltide serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Anyonik sodyum akrilat monomerinin ve bazı multifonksiyonel çapraz bağlayıcıların eklenmesi ile şişme üzerine etkisi incelenmiştir. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS), aktive edici olan N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) kullanılmıştır. Komonomerin etkisi incelendiğinde, hidrojeldeki sodyum akrilat içeriği arttıkça % şişmede artış gözlenmiştir. Hidrojin şişmesi, ağ yapısındaki iyonik kuvvetlerin elektrostatik itme kuvvetleri ile ilgilidir. SA komonomeri iyonik (-COONa) yük içermektedir. AAm/SA kopolimerinde SA miktarının artması ile anyonik birimlerde artacağından % şişme oranıda artış göstermiştir. Başka bir ifadeyle AAm/SA sisteminde hidrofilik grup miktarı AAm hidrojelindekinden daha fazladır.

Dört farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen AAm ve AAm/SA hidrojellerin % şişmesi incelenmiştir. NMBA içeren AAm ve AAm/SA hidrojellerinin denge şişme değerleri 1,4-bütandiol dimetakrilat (BDMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve trimetilolpropan tri akrilat (TMPTA) içeren hidrojellerden daha fazladır.

$$S_{NMBA} > S_{BDMA} > S_{EGDMA} > S_{TMPTA}$$

Bu çapraz bağlayıcılardan NMBA, BDMA ve EGDMA tetrafonksiyonel grup, TMPTA ise hekzafonksiyonel grup içermektedir. TMPTA' nın hekzafonksiyonel çapraz bağlayıcı olması ile pek çok çapraz bağlanma yeri vardır ve çapraz bağlanma yoğunluğu diğer çapraz bağlayıcılardan daha yüksektir. Şişmenin düşmesi ile beraber çapraz bağlanma derecesi de düşer. Bu çapraz bağlayıcıdaki CO-OR grupları, hidrojin az şişmesine neden olmaktadır. NMBA' deki (CO-NH-R) grupları hidrofilik etkileşimden dolayı AAm ve AAm/SA hidrojellerinin daha fazla şişmesini sağlar [25].

N-izopropilakrilamid-ko-itakonik asit P(NIPAM/IA) hidrojel, N-izopropilakrilamid/itakonik asit/su ile oluşan üçlü karışımın gama kaynağı ile oda sıcaklığında ışınlanması ile hazırlanmıştır. IA mol yüzdesi arttıkça iyonize grupların konsantrasyonu artmaktadır. İtakonik asitdeki karboksil grupları arasında elektrostatik interaksyonu artarak jellerin daha çok şişmesine neden olur. P(NIPAM/IA) hidrojellerinin 25 °C de pH 2-8 aralığında dengedeki şişme yüzdesi, polielektrolitlerin davranışına uygun olarak jellerin şişme davranışı pH arttıkça artmaktadır [26].

Akrilamid /Akrilik asit (AAm/AA) ve Akrilamid/Akrilik asit/polietilen glikol hidrojel sistemleri redoks kopolimerizasyon methodu ile hazırlanmıştır. NMBA çapraz bağlayıcı, KPS başlatıcı, TEMED hızlandırıcı olarak kullanılmış, şişme denemeleri AAm/AA hidrojel sistemleri için, toplam monomer konsantrasyonu 0.55 ve 1.66 g/ml arasında değiştirilerek AAm/AA mol oranı 94.5/5.5 de sabitlenmiştir. Toplam monomer konsantrasyonu düşük olarak sentezlenen hidrojellerin yüksek şişme kapasitesi gösterdiği gözlemlenmiştir. Jelin kütle denge şişmesi toplam monomer konsantrasyonunun artması ile düştüğü görölmüştür. Sabit jel hacmi için toplam monomer konsantrasyonunun düşmesi sistemin seyreltiklik derecesinin artmasına sebep olur. Bu da jelin denge su içeriğinin artmasına yol açar. Hidrojelin şişme olayındaki bu artış jelin mikroforoziti yapının artması ile açıklanır [27].

Farklı bileşimdeki yeni çapraz bağlı kopolimer N-akrilol-N'-metil piperazin ve metil metakrilat hidrojelleri kütle ve fotobaşlatıcılı serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Kütle polimerizasyonu ile hazırlanan jeller ilave çapraz bağlanma sebebiyle çözeltide hazırlanandan daha kötü şişme özelliği göstermiştir. Düşük pH'da gözlemlenen yüksek şişme, piperazin grubunun üçüncü amine grubunun protonasyonu sebebiyle oluşmuştur. Protone edilmiş türler elektrostatik itmeye sebep olur ve bu sebeple artan bir şişme olur. Protonasyon bu sebeple jel iyonizasyonunda bir değişiklik yaratır ve dolayısıyla şişme kapasitesinde değişiklik olur. 25 °C'de jellerin pH'a bağımlı şişme-inme grafiği incelemişler. Başlangıçtaki kuru jel, pH 2.6'lık tampon çözeltide sadece 150 dakika içinde şişme oranı 60 olmuştur ve Karşılaştırılabilir bir oranda pH 7 çözeltide jel büzülmüştür. Sonuçlar üç şişme-büzüşme döngüsü için tekrar yapılabilmiş ve sorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmemiştir [28].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

Akrilamid: $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ % 98 Merck saflığındadır. Su ve asetonda çözünebilen beyaz renkli kristaller halindedir ve direk olarak kullanılmıştır. Moleküler ağırlığı 71,08 g/mol dür.

Seryum (IV) sülfat tetrahidrat: $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ % 98 saflıkta Merck ürünü olup çözelti halinde kullanılmıştır. $M = 404,3$ g/mol

3-Merkaptopropionik asit: $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ formülüne sahip Merck ürünü olup, % 98 saflığındadır. $d = 1.22$ g/cm³

Potasyum permanganat KMnO_4 , % 99 saflıkta Merck ürünüdür. Çözelti halinde kullanılmıştır. $M = 158$ g/mol

Sülfirik asit: H_2SO_4 % 98 saflıkta Merck ürünüdür. $d = 1.84$ g/cm³ , $M = 98$ g/mol

Aseton: Akrilamid polimerlerin asetonda çözünmemesinden yararlanılarak polimer çöktürmek için kullanılan aseton piyasadan temin edilen teknik asetondur. Yaklaşık %95 -98 saflıkta olup, kaynama noktası 56 °C olan bu madde destilasyonla saflaştırılarak yeniden kullanıldı.

N,N'-Metilenbis(akrilamid) (NMBA): $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ formülüne sahiptir. Çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. $M:154.17$ g/mol

3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR

3.2.1. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı

Deneyler, sıcak su banyosu içerisinde ve sıcaklığı termostatla ± 1 °C duyarlılıkla ayarlanabilen manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde yapıldı. Deneyler süresince, başlatıcıların indirgen maddelerle verebileceği suda çözünmeyen komplekslerin çökmesini önlemek ve homojen madde dağılımını sağlamak amacıyla karıştırıcı

hızı sabit tutulmuştur.

3.2.2. Reaksiyon Balonu ve Büret

Deneyler 2 boyutlu 250 ml hacminde bir balonda gerçekleştirildi. Seryum (IV) ve permanganat çözeltileri ortama ilave edilirken bir büret kullanıldı.

3.2.3. UV-Visible Spektrofotometre

Poliakrilamid çözeltilerinin spektrumları, çift ışın demeti spektrofotometre olan UNIKOM UV-100 UV/Visible spektrofotometrede ölçüldü.

3.2.4. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre

Polimerde Mn(II) tayini için Perkin-Elmer Model Zeeman-3030 HGA-600 grafit fırınlı atomik absorbsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Mangan lambası 30 mA' da çalıştırıldı. Dalga boyu 403.2 nm ve slit aralığı 0.7 nm' dir.

3.2.5. Floresans Spektrofotometre

Polimer tarafından absorblanan Ce(III) iyonlarının varlığı Perkin-Elmer model LS-50 floresans spektrofotometresi ile ölçüldü.

3.2.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Polimerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için, FTIR analizleri polimerler için KBr disk methodu kullanılarak, ATI Unicam (Mattson 1000) marka fourier transform infrared spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirildi.

3.3. YÖNTEMLER

3.3.1. Ce(SO₄)₂ 4H₂O Çözeltisinin Hazırlanması

% 98'lik H₂SO₄ çözeltisinden uygun miktarda behere alınır. Üzerine 18-20 ml oluncaya kadar destile su ilave edilir. Belirli miktarda Ce(IV) tuzu tartılarak hazırlanan asitli çözeltide çözülür.

3.3.2. KMnO_4 Çözeltisinin Hazırlanması

%98'lik H_2SO_4 çözeltisinden belirli miktarda behere alınır ve 18-20 ml oluncaya kadar destile su ilave edilir. Uygun miktarda tartılan KMnO_4 , asit çözeltisine eklenir. Karışımın homojen olmasına dikkat edilir.

3.3.3. 3-Merkaptopropionik Asit Çözeltisinin Hazırlanması

Sıvı halde bulunan 3-Merkaptopropionik asit çözeltisinin %10'luk çözeltisi hazırlanarak kullanıldı.

3.3.4. Ce(IV) – MPA Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu

Polimerizasyon işlemi farklı sıcaklık, süre ve farklı asit, monomer ve başlatıcı konsantrasyonunda gerçekleştirildi ve molekül ağırlığına ve polimerizasyon verimine etkilerini incelemek üzere toplam hacim 100 mL olacak şekilde 250 mL'lik reaksiyon balonunda gerçekleştirildi.

Önceden hesaplanmış olan derişimlerde akrilamid tartıldı. Bilinen miktarlarda su ile çözülerek, üzerine 3-Merkaptopropionik asit çözeltisi ilave edildi. Bu karışım reaksiyon balonuna aktararak termostatlı su banyosuna yerleştirildi. Bu esnada karışım magnetik karıştırıcı vasıtasıyla sabit sıcaklıkta karıştırıldı.

Ce(IV) çözeltisi bir büret yardımıyla damla damla eklendi ve reaksiyon süresi başlatıldı.

Belli bir zaman sonra reaksiyon durduruldu. Akrilamid monomeri asetonda çözündüğünden ve polimerlerininde asetonda çöktüğünden dolayı polimer çözeltisi hacminin yaklaşık 8 katı olacak şekilde asetonda çöktürülerek polimer ayrıldı. Oluşan polimer süzüldü, ve küçük parçalara ayrılarak oda sıcaklığında kurutuldu.

3.3.5. KMnO_4 – MPA Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu

Polimerizasyon farklı başlatıcı konsantrasyonlarında polimerizasyon süresi 1 saat, reaksiyon sıcaklığı ise 30 °C iken toplam hacim 100 mL olacak şekilde 250 mL'lik reaksiyon balonunda gerçekleştirildi.

Önceden hesaplanmış olan derişimlerde akrilamid tartıldı. Bilinen miktarlarda su ile çözüldü. Üzerine 3-Merkaptopropionik asit çözeltisi ilave edildi. Bu karışım reaksiyon balonuna aktarılarak manyetik karıştırıcılı su banyosuna konuldu.

KMnO₄ çözeltisi bir büret yardımıyla damla damla eklendi ve reaksiyon süresi başlatıldı.

Suda çözünen akrilamid polimeri asetonda çözünmediğinden dolayı polimer çözeltisi hacminin yaklaşık 8 katı olacak şekilde asetonda çöktürüldü, böylece polimer oluştu. Elde edilen polimer süzüldü ve küçük parçalara ayrılarak oda sıcaklığında kurutuldu.

3.3.6. Verim Hesabı

Polimerizasyon reaksiyonunun verimi gravimetrik olarak aşağıdaki formül uygulanarak hesaplandı.

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Elde Edilen Polimerin Ağırlığı (g)}}{\text{Kullanılan Monomerin Ağırlığı (g)}} \times 100$$

3.3.7. Viskozite Ölçümü

Viskozimetrik ölçümler için Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Polimerlerin 0,5 g/dL konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlandı. Poliakrilamid polimerinin çözücüsü olan saf suyun akış süresi (t_0) ölçüldü. Hazırlanmış olan polimer çözeltilerinden belli bir miktar alınarak viskozimetreye aktarıldı, 30°C’de ve çözeltilerin akış süreleri (t_c) belirlendi.

$$\eta_r = t_c/t_0 \quad \text{ve} \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

bağıntılarından η_r ve η_{sp} değerleri bulundu.

Örnek hesaplama:

$$\left. \begin{array}{l} t_0 = 163 \\ t_{\zeta} = 173 \\ c = 0,5 \text{ g/dL} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \eta_r = 1,0613 \\ \eta_{sp} = 0,0613 \end{array}$$

Bulunan η_{sp} ve η_r değerlerinin aşağıdaki tek nokta bağıntısında yerine konularak intrinsik viskozite değerleri hesaplandı. Literatürde poliakrilamid için verilmiş olan Mark-Houwling Bağıntısı'nda yerine konularak molekül ağırlıkları hesaplandı [16,29-31].

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

$$[\eta] = 0,1199$$

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad K = 6,8 \cdot 10^{-4}$$

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} M_v^{0,66} \quad a = 0,66$$

$$M_v = 2531 \cong 2550 \text{ g/mol}$$

3.3.8. Ce(IV) –MPA Başlatıcılı Akrilamid Hidrojellerinin Sentezi

Ce(IV) –MPA redoks çifti ile başlatılan çapraz bağlı akrilamid hidrojellerinin sentezinde, farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, ve başlatıcı konsantrasyonunun şişme oranı üzerine etkisi incelemek üzere toplam hacim 100 mL olacak şekilde 250 mL'lik reaksiyon balonunda gerçekleştirildi.

Önceden hesaplanmış olan derişimlerde akrilamid ve N'N-Metilenbisakrilamid (NMBA) tartıldı. Bilinen miktarlarda su ile çözülerek, üzerine 3-Merkapto propionik asit çözeltisi ilave edildi. Bu karışım reaksiyon balonuna aktarılarak sabit sıcaklıktaki manyetik karıştırıcılı su banyosuna konuldu.

Asidik ortamda hazırlanan Ce(IV) çözeltisi bir büret yardımıyla damla damla eklendi ve reaksiyon süresi başlatıldı.

20 dakika sonra reaksiyon durdurularak, balondaki çözelti 3 cm çapında 100 ml'lik tüplere aktarıldı. Jelleşmesi için oda sıcaklığında bekletildi. Tüpler kırılarak silindirik halindeki hidrojeller oda sıcaklığında bir hafta kurumaya bırakıldı. Jeller kurudukça küçük parçalara ayrıldı.

3.3.9. Jellerin Şişme Davranışının İncelenmesi

Jellerin şişme davranışları ağırlıkça incelendi. Denge şişme değerleri hesaplanırken aşağıdaki formül kullanıldı [32].

$$S : \text{Şişme Değeri (gH}_2\text{O= /g polimer)} = \frac{(m_t - m_o) (g)}{m_o (g)}$$

m_o = Başlangıçtaki kuru jelin ağırlığı

m_t = t zamanındaki şişmiş jelin ağırlığı

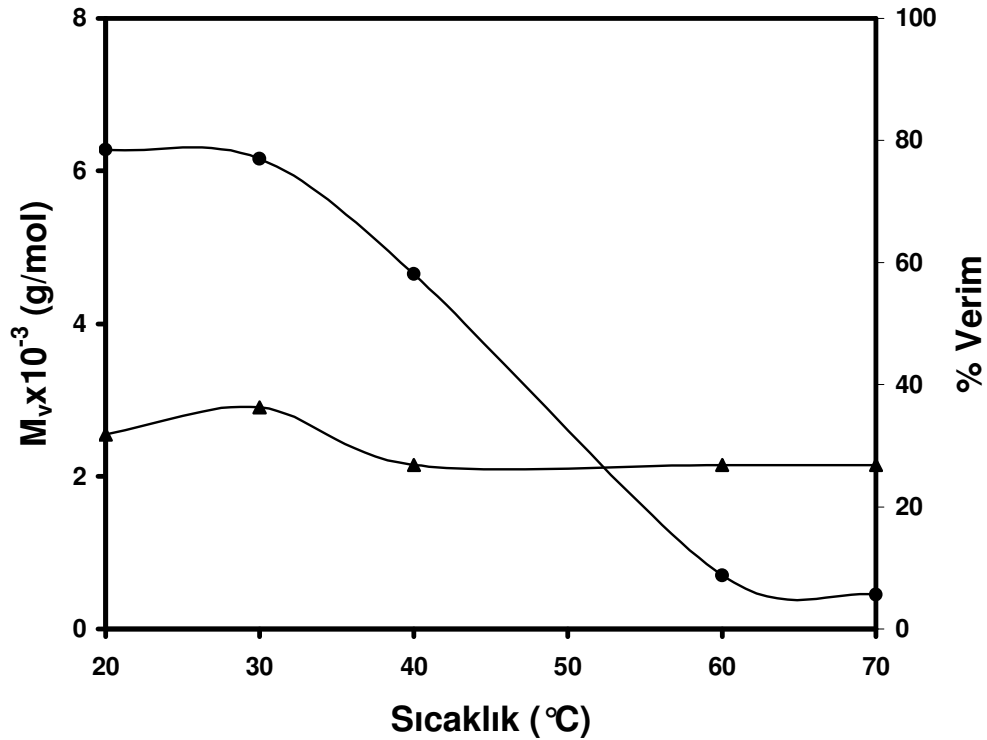
$$SD : \text{Şişme Denge Değeri (gH}_2\text{O= /g polimer)} = \frac{(m_{\max} - m_o) (g)}{m_o (g)}$$

4. BULGULAR

4.1. Ce(IV)-MPA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONUNDA İNCELENEN FİZİKOKİMYASAL FAKTÖRLER

4.1.1. Sıcaklık Etkisi

Polimerizasyon reaksiyonları, monomer, başlatıcı ve asit konsantrasyonları aynı, 1 saat süreyle farklı sıcaklıklarda (20°C, 30°C, 40°C, 60°C, 70°C) ve monomer/başlatıcı oranı 100 iken yapıldı. Buna bağlı olarak polimerizasyon verimi ve sentezlenen polimerin molekül ağırlığı incelendiğinde; polimerizasyon reaksiyonundaki radikallerin sonlanmasından dolayı polimerizasyon veriminde düşme gözlenirken, polimerin molekül ağırlığında sıcaklık artışıyla bir değişme gözlenmedi (Şekil 4.1).



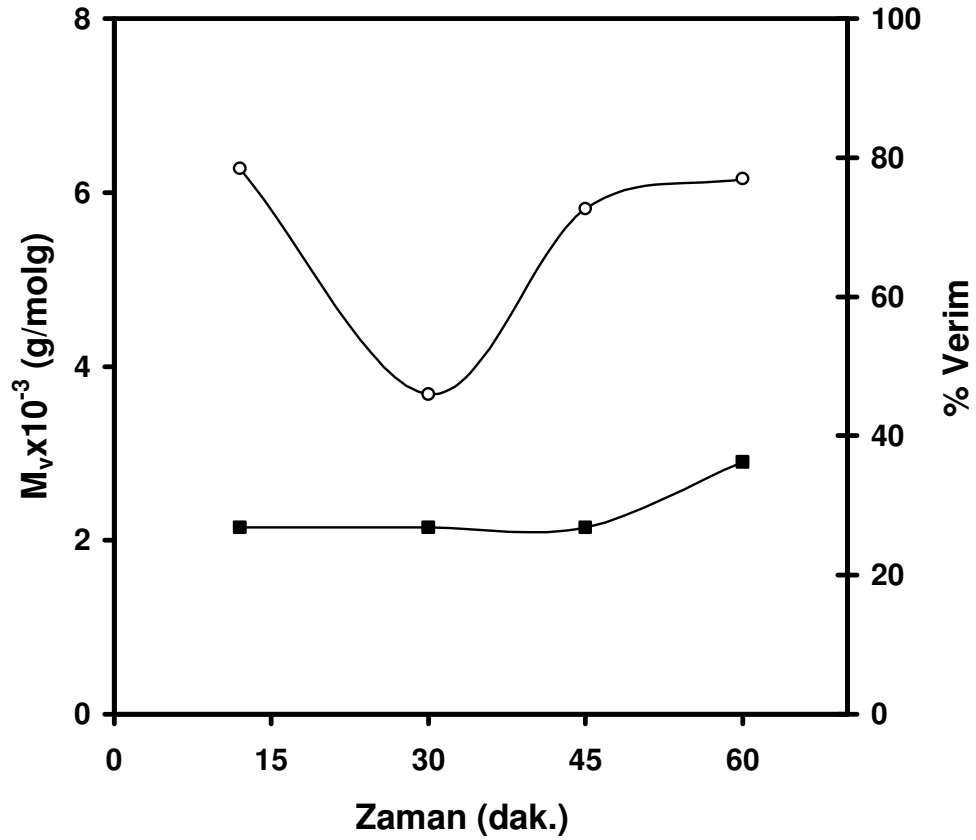
Şekil 4.1: Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda reaksiyon sıcaklığının polimerin molekül ağırlığına (▲) ve polimerizasyon verimine (●) etkisi.

t= 1 saat; $[H_2SO_4] = 0.2 \text{ mol/L}$; $[AAm] = 0.7 \text{ mol/L}$; $n_{Ce(IV)} = n_{MPA}$; $n_{AA}/n_{Ce(IV)} = 100$

4.1.2. Zaman Etkisi

Polimerizasyon reaksiyonu 30°C’de, farklı sürelerde (15, 30, 45 ve 60 dakika) gerçekleştirilerek, reaksiyon süresinin polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. Polimerizasyon reaksiyonunda sülfirik asit konsantrasyonu 0.2 mol/L, seryum(IV) ve 3-Merkaptopropionik asit konsantrasyonları eşit, monomer / başlatıcı mol oranı ise 100 olarak alındı.

Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda, polimerizasyon zamanının polimerizasyon veriminde ve molekül ağırlığında önemli bir değişiklik gözlenmedi (Şekil 4.2).



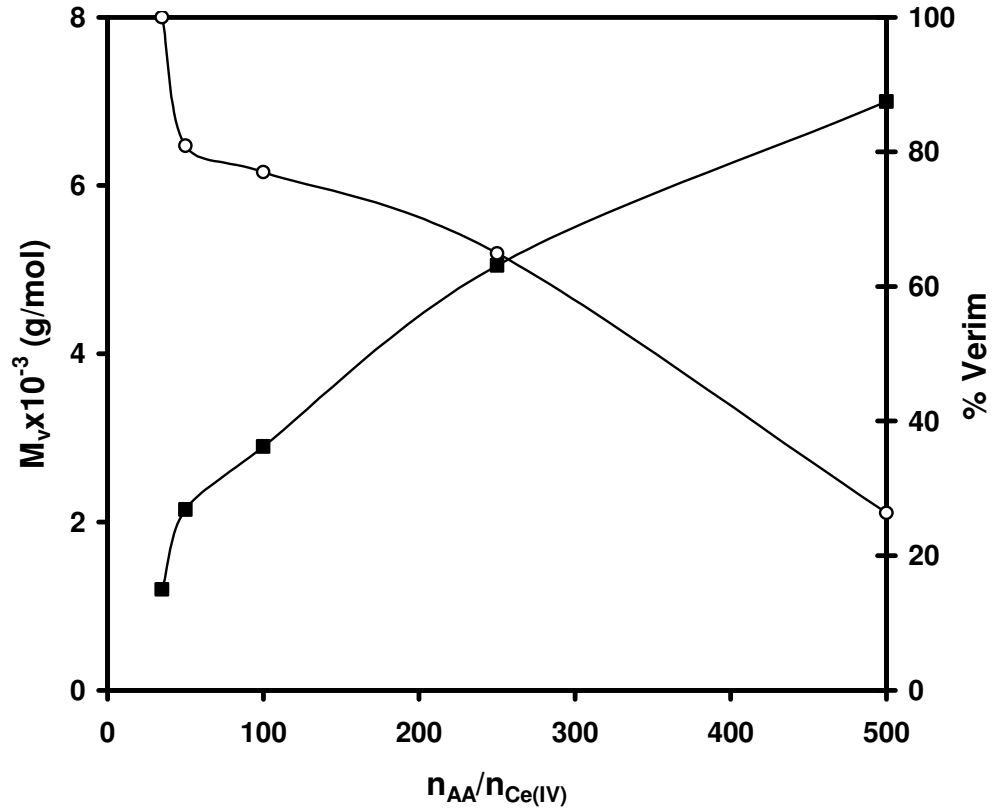
Şekil 4.2: Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda, polimerizasyon süresinin polimerizasyon reaksiyonunun verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi.

T= 30 °C; [H₂SO₄]=0.2 mol/L; [AAM]=0.7 mol/L; $n_{Ce(IV)} = n_{MPA}$; $n_{AAM} / n_{MPA} = 100$

4.1.3. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

Ce(IV) molar konsantrasyonu ($1.4 \times 10^{-3} \sim 20 \times 10^{-3}$) değişiminin polimerizasyon verimi ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. Polimerizasyon sıcaklığı 30°C , polimerizasyon süresi 1 saat olarak alındı. Reaksiyon ortamına ilave edilen maddelerden asit konsantrasyonu 0.2 mol/L, monomer konsantrasyonu ise 0.7 mol/L olarak alındı.

Sülfürik asit ve monomer konsantrasyonu sabit tutularak 3-Merkaptopropionik asit uç grupları içeren akrilamid polimerizasyonunda, akrilamid / seryum mol oranının artması sonucu, moleküler ağırlık yükselirken polimerizasyon veriminde ise bir düşme gözlemlendi (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : Ce(IV)-MPA redoks sistemi ile başlatılan akrilamid polimerizasyonunda monomer/başlatıcı mol oranının polimerizasyon verimine (o) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi.

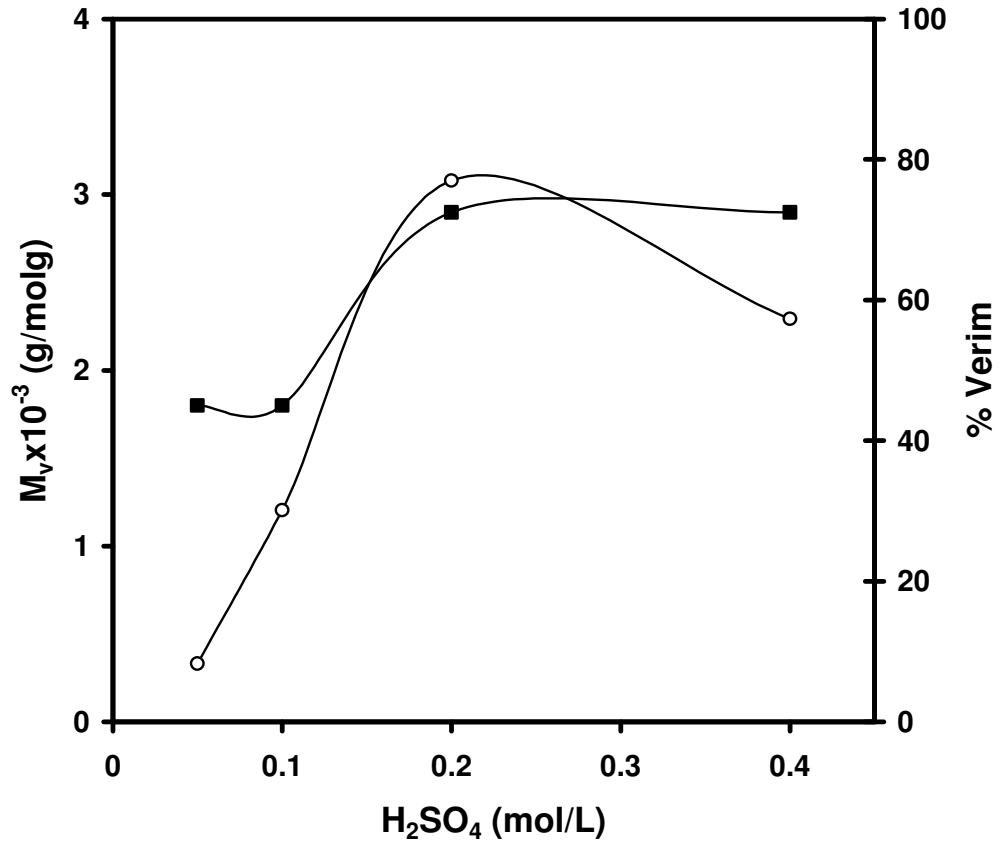
$T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1$ saat; $[H_2SO_4] = 0.2 \text{ mol/L}$; $[AAm] = 0.7 \text{ mol/L}$; $n_{Ce(IV)} = n_{MPA}$

4.1.4. Asit Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

4.1.4.1. $n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 100$

Polimerizasyon reaksiyon sıcaklığı 30 °C iken 1 saat süre ile, asit konsantrasyonu 0.05 M ile 0.4 M arasında değiştirilerek, diğer madde konsantrasyonları ve deney koşulları sabit tutularak polimerler sentezlendi. Asit konsantrasyonundaki değişimin, polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi.

Ce(IV) – MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda asit konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak polimerizasyon verimi önce arttı, sonra azalma gösterdi, sentezlenen polimerin molekül ağırlığı ise değişmedi (Şekil 4.4).



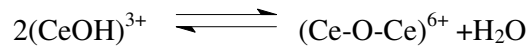
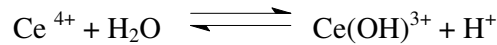
Şekil 4.4: Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonda, asit konsantrasyonundaki değişimin polimer verimine (o) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi.

$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=1\text{ saat}$; $[AAm]=0.7\text{ mol/L}$; $n_{Ce(IV)} = n_{MPA}$; $n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 100$

4.1.4.2. $n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 250$

30°C’de 1 saat süreyle gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında akrilamid konsantrasyonu 0,7 mol/L iken ve akrilamid / seryum(IV) mol oranı 250 olduğu zaman ki asit konsantrasyonu 0.05 M ile 0.4 M arasında değiştirilerek diğer parametreler sabit tutuldu. Asit konsantrasyonundaki bu değişimin polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi.

Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda asit konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak polimerizasyon verimi ilk önce arttı ve $[H_2SO_4] \cong 0,2$ mol/L olduğunda verim maksimum değere ulaştı. Daha sonraki yüksek asit konsantrasyonunda ise polimerizasyon veriminde azalma gözlemlendi. Asit konsantrasyonundaki değişime bağlı olarak polimerin molekül ağırlığında önemli bir değişme gözlenmedi (Şekil 4.5). Asit konsantrasyonuna bağlı olarak sulu asidik çözeltide seryum iyonları $Ce(OH)^{3+}$, $(Ce-O-Ce)^{6+}$ ve Ce^{4+} gibi farklı türler içerdiği literatürde verilmiştir.

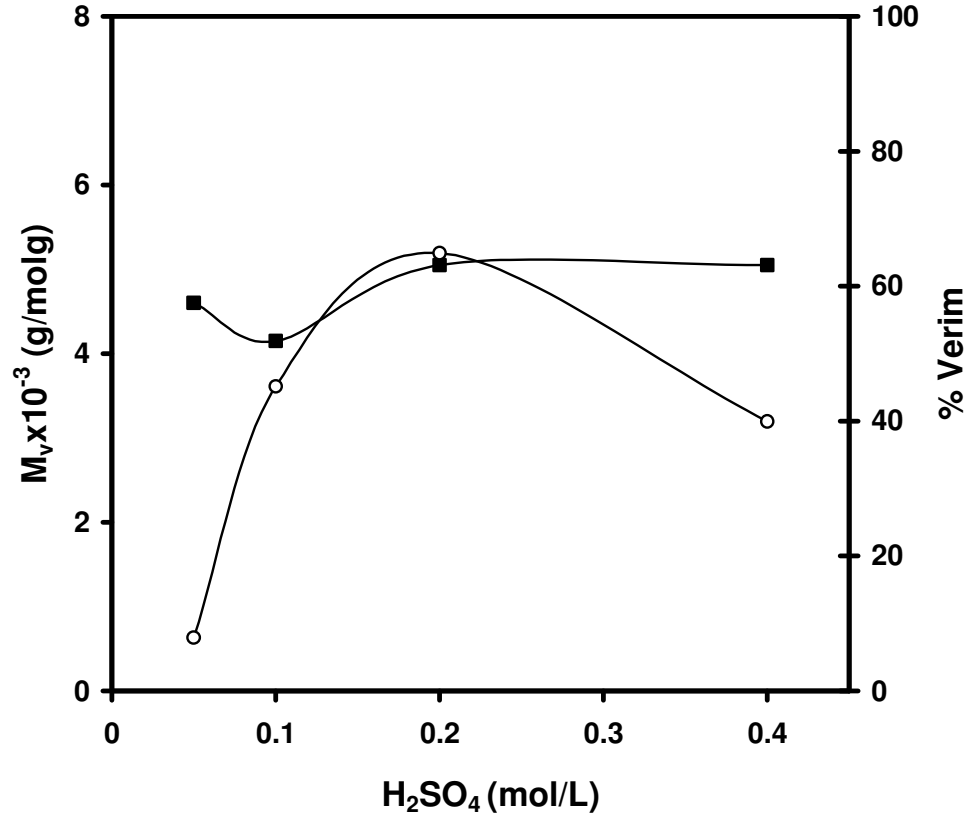


Ce^{4+} aktif bir yükseltgeyici maddedir. Bu denge reaksiyonunda asit konsantrasyonunun artması ile denge sola kayarak Ce^{4+} türlerinin oluşmasına neden olur. Reaksiyon hızı artar. Başka bir açıklama ile asit konsantrasyonu artması ile ortamın iyonik kuvveti artar. Asit konsantrasyonunun 0,2 mol/L den büyük olduğu değerlerde 3-Merkaptopropionik asit üzerinde üretilen radikallerin birleşerek sonlanma reaksiyonları hızlanır ve polimerizasyon verimi düşer. Benzer çalışmalar literatürdeki diğer çalışmalarda da rapor edilmiştir [35].

4.1.5. Akrilamid Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

Reaksiyon sıcaklığı 30°C ve polimerizasyon süresi 1 saat olmak şartıyla akrilamid polimerizasyonu gerçekleştirildi. Akrilamid konsantrasyonundaki değişimin polimerizasyon verimine ve polimerlerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. Ce(IV)–MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda monomer konsantrasyonundaki artışa

bağlı olarak polimerizasyon veriminde ve molekül ağırlığında artış gözlemlendi (Tablo 4.1).



Şekil 4.5 : Ce(IV)-MPA redoks sistemi ile başlatılan akrilamid polimerizasyonunda asit konsantrasyonunun polimerizasyon verimine (o) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi.
T= 30 °C; t= 1 saat; n_{Ce(IV)}= n_{MPA}; [AAm]=0.7 mol/L; n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 250

Tablo 4.1: Ce(IV)-MPA redoks sistemi ile başlatılan akrilamid polimerizasyonunda monomer konsantrasyonunun polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi.

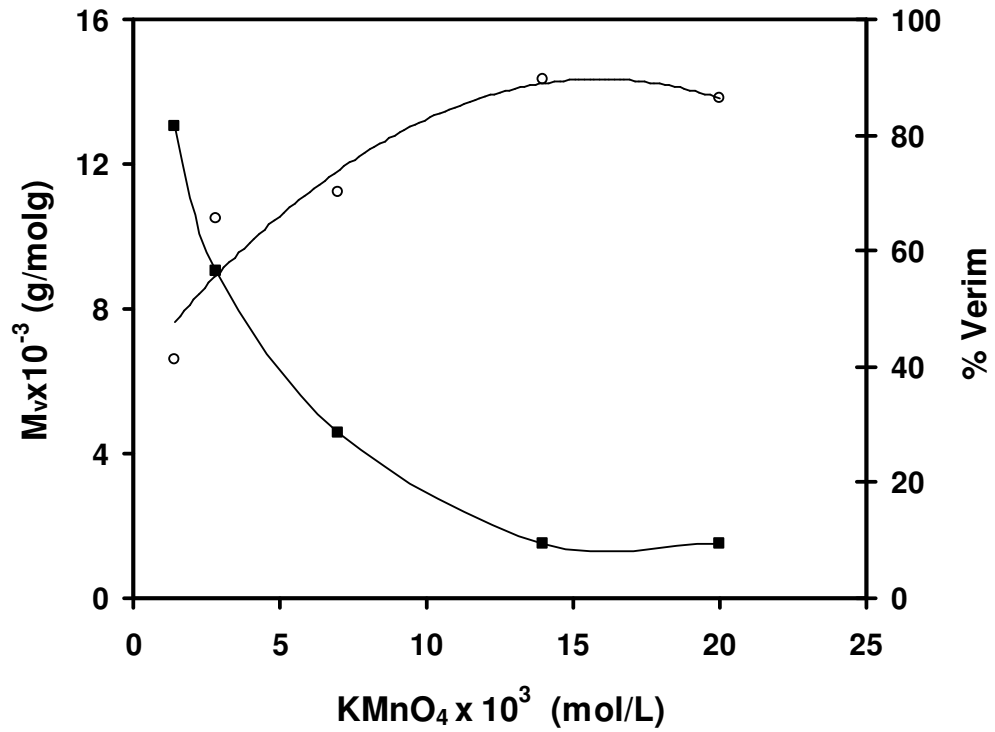
AAm (mol/L)	% Verim	M _v (g/molg)
0.35	35.72	2150
0.525	26.85	2900
0.7	77.01	2900
0.5	77.08	2900
1.4	92.88	4150

T= 30 °C; t= 1 saat; n_{Ce(IV)}= n_{MPA}; [H₂SO₄]=0.2 mol/L; [Ce(IV)]=0.7 mol/L.

4.2. KMnO_4 – MPA BAŞLATICILI AKRİLAMİD POLİMERİZASYONU

4.2.1. KMnO_4 Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

Polimerizasyon süresi 1 saat, polimerizasyon sıcaklığı 30°C iken akrilamid konsantrasyonu 0.7 mol/L, sülfürik asit konsantrasyonu 0.2 mol/L alınarak farklı başlatıcı konsantrasyonlarında akrilamid polimerleri sentezlendi. KMnO_4 konsantrasyonundaki bu değişimin polimerizasyon verimine ve polimerin molekül ağırlığına etkisi incelendi. KMnO_4 -MPA redoks sisteminde başlatıcı konsantrasyonun artmasıyla polimerizasyon veriminde artış, sentezlenen polimerin molekül ağırlığında ise azalma gözlemlendi. Aynı polimerizasyon reaksiyonunda 3-Merkaptopropionik asit yerine merkaptosüksinik asit kullanıldığında da aynı sonuçlar gözlemlenmiştir [34].



Şekil 4.6 : KMnO_4 -MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunda başlatıcı konsantrasyonundaki değişimin polimerizasyon verimine (○) ve polimerin molekül ağırlığına (■) etkisi.

$T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1$ saat; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{AAm}] = 0,7 \text{ mol/L}$; $n_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{MPA}}$

4.3. UV/VISIBLE SPEKTROFOTOMETRE SONUÇLARI

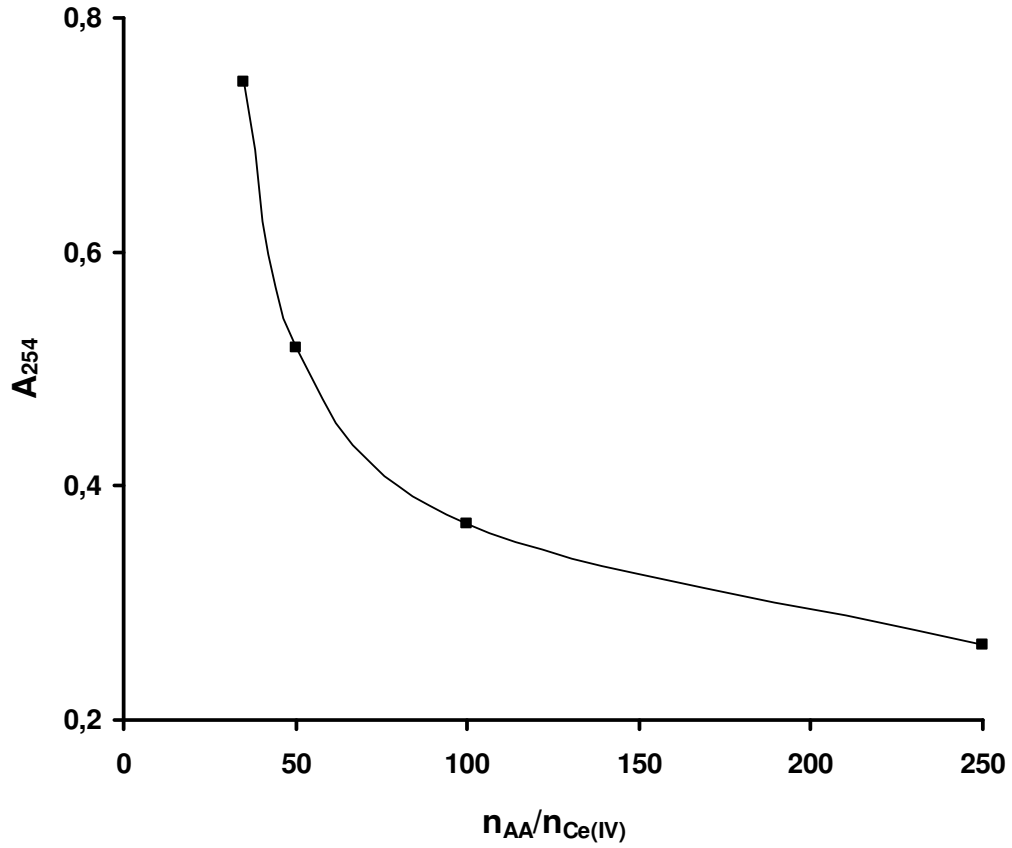
4.3.1. Farklı Konsantrasyonda Başlatıcı İçeren Akrilamid Polimerlerinin İncelenmesi

30°C’de 1 saat süreyle sentezlenen ve farklı konsantrasyonlarda başlatıcı içeren akrilamid polimerlerinin sulu çözeltileri (0.25g/100 mL çözelti) 254 nm dalgaboyunda pik vermektedir. Bu dalga boyundaki absorbans değerleri Tablo 4.2 deki gibidir.

Tablo 4.2 : 254 nm de ölçülen polimer çözeltisinin başlatıcı konsantrasyonu ile absorbans değerleri:

<u>[Ce(IV)]x10³</u>	<u>Absorbans</u>
20	0,745
14	0,518
7	0,368
2,8	0,264

Ce(IV)-3-Merkaptopropionik asit redoks sistemi ile başlatılan ve 3-Merkaptopropionik asit uç grubu içeren akrilamid polimerleri sentezlendi. Polimerizasyon reaksiyonu esnasında Ce(IV) iyonları Ce(III) iyonlarına indirgenir. Oluşan Ce(III) iyonları polimerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen 3-Merkaptopropionik asit uç gruplu akrilamid polimerleri tarafından absorblanır. Karboksil uç grupları içeren akrilamid polimerleri metal iyonları ile kompleks oluşturduğu daha önceki çalışmalarda da incelenmiş ve bu komplekslerin 254 nm’de pik verdiği bulunmuştur. Başka yöntemlerle elde edilen poliakrilamid sulu çözeltilerinin UV spektrumları alındığında 254 nm’de herhangi bir pik gözlenmemiştir [35]. Polimer çözeltilerinin spektrumları UNIKOM UV-100 UV/Visible spektrofotometrede ölçüldü. Gözlenen absorbsiyon bantları, polimere bağlanan yada serbest halde tutulan Ce(III) iyonlarının varlığını gösterir. Polimerizasyon reaksiyonundaki başlatıcı konsantrasyonunun artışı ile 254 nm’de pik şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Monomer/başlatıcı mol oranının yükselmesi ile polimerizasyon reaksiyonunda Ce(IV) içeriğinin azalmasına bağlı olarak 254 nm deki absorbans değerleri azalmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : Polimer çözeltisinin(0.25 g polimer/100 mL çözelti) 254nm'deki absorbans değerleri ile başlatıcı konsantrasyonu arasındaki ilişki.

T= 30 °C; t= 1 saat; [H₂SO₄]=0.2 mol/L; [AAm]=0.7 mol/L; $n_{Ce(IV)} = n_{MPA}$

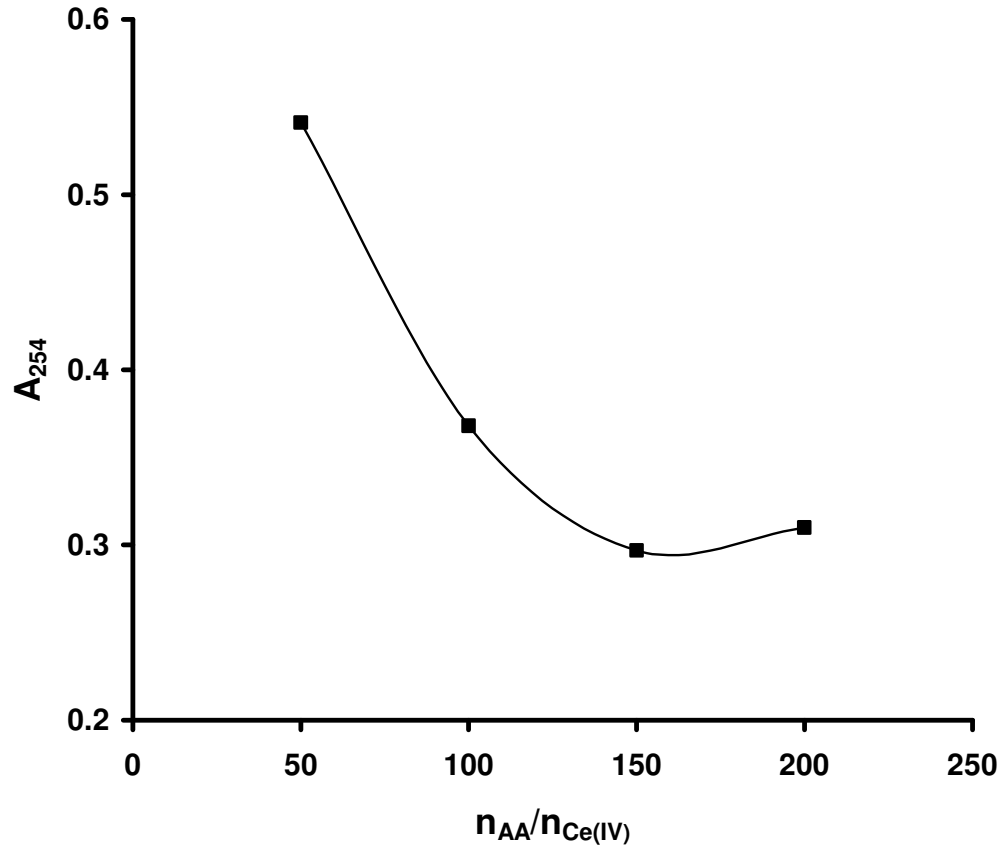
4.3.2. Farklı Konsantrasyonlarda Monomer İçeren Ce(IV)-MPA Başlatıcılı Akrilamid Polimerlerinin İncelenmesi

Ce(IV)-MPA redoks çifti ile başlatılan polimerizasyon reaksiyonu, monomer konsantrasyonları değiştirilip, asit konsantrasyonu ve Ce(IV) ve MPA içeriği sabit tutularak 1 saat süre ile 30°C'de gerçekleştirildi. Farklı miktarda monomer içeren akrilamid polimerlerinin sulu çözeltileri hazırlandı (0.25 g/100 mL). Polimer çözeltilerinin spektrumları UV/Visible spektrofotometrede ölçüldü. Polimer çözeltilerinin içindeki monomer miktarına bağlı olarak 254 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri Tablo 4.3'deki gibidir.

Tablo 4.3: 254 nm’de ölçülen polimer çözeltilerinin absorbans değerleri:

<u>[AAm] mol/L</u>	<u>Absorbans</u>
0,35	0,541
0,7	0,368
1,05	0,297
1,4	0,310

Monomer konsantrasyonuna bağlı olarak 254 nm dalga boyundaki absorbans değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. 3-Merkaptopropionik asit - Ce(IV) başlatıcılı akrilamid polimerinde monomer konsantrasyonu artarken 254 nm dalga boyundaki absorbans değerleri düşmektedir.



Şekil 4.8: Polimer çözeltisinin (0.25 g polimer/100 ml çözelti) 254 nm dalga boyundaki absorbans değerleri ile AAm/Ce(IV) mol oranının arasındaki ilişki.

T= 30 °C; t= 1 saat; [H₂SO₄]=0.2 mol/L; $n_{Ce(IV)} = n_{MPA}$

4.4. FTIR SPEKTROFOTOMETRE SONUÇLARI

Bir organik bileşikte çeşitli fonksiyonel grupların ayrı ayrı titreşim şekilleri vardır. Bu titreşim şekillerinin hepsi IR piki vermez. Kendine özgü titreşim bantları görülür ve bileşiğin çeşitli fonksiyonel gruplarının aynı anda incelenmesini sağlar. Aşağıda bazı karakteristik bağların dalga sayıları verilmektedir.

<u>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</u>	<u>Karakteristik bağ</u>
3600-3400	O-H gerilmesi
3550-3420	N-H asimetrik gerilmesi
3450-3320	N-H simetrik gerilmesi
3300-3050	C-H gerilmesi
2980-2900	C-H gerilmesi(alkan)
2900-2700	C-H gerilmesi (aldehit)
1600	NH ₂ gerilmesi
1450	NH eğilmesi
1650-1850	C=O gerilmesi
675-750	-CH ₂ -S-CH ₂
2600-2400, 800-925	-SH
3200-3500, 1550-1700,	-CONH ₂
1250-1450	
1550-1625, 1350-1400	- COO ⁻ iyonize karboksil grup

Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.9) 3199, 2975, 1670, 1616, 1458, 1430, 1358, 1335, 1193, 1123, 1058 cm⁻¹ dolaylarında pikler gözlenmiştir

2975 cm⁻¹ de gözlenen pikler, 2900-2700 cm⁻¹ arasındaki C-H gerilmesinin bir kanıtıdır.

Poliakrilamidde, amid ve asit gruplarının karakteristik C=O titreşim bantları 1670 cm⁻¹ de gözlenmiştir (Şekil 4.9).

1458 cm⁻¹ deki bant N-H eğilmesini, 3199 cm⁻¹ deki bant C-H gerilmesini, 1335 ve 1358 cm⁻¹ deki bantlar -CONH₂ grubunu göstermektedir (Şekil 4.9).

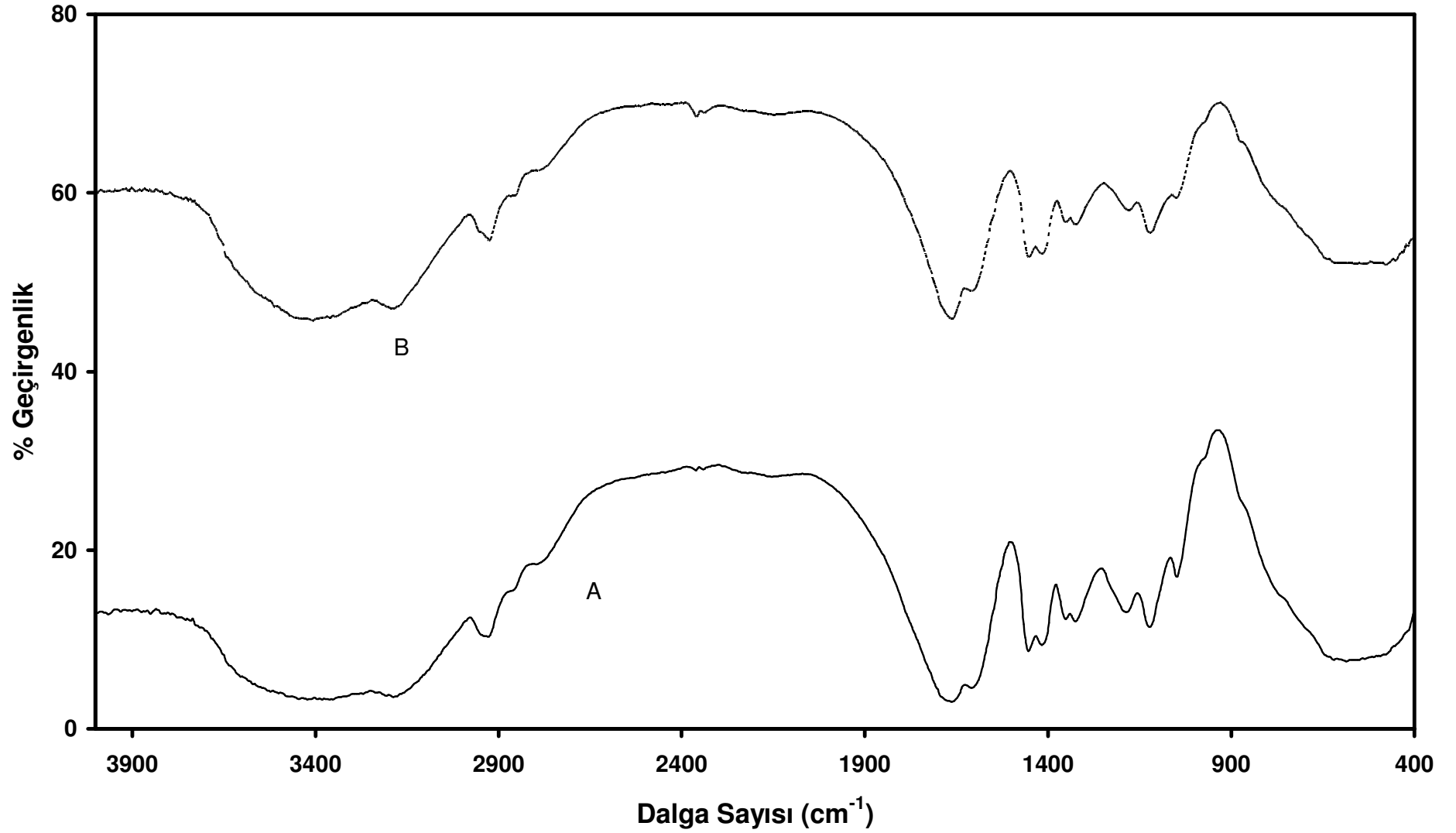
Polimerizasyon reaksiyonunda Ce(IV) ve 3 merkaptopropiyonik asit içeriğinin artması, Ce(III) iyonu ile reaksiyon sonucunda polimere uç grup olarak bağlanan 3-Merkaptopropionik asit ile Ce(III) iyonları arasında kompleks yapı oluşabilir. Polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak polimerlerin FTIR spektrumları Şekil 4.9 da görülmektedir.

Ce(IV)-KMnO₄ redoks çifti ile sentezlenen akrilamid polimerlerinin başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak, polimerlerin FTIR spektrumları Şekil 4.10 da görülmektedir.

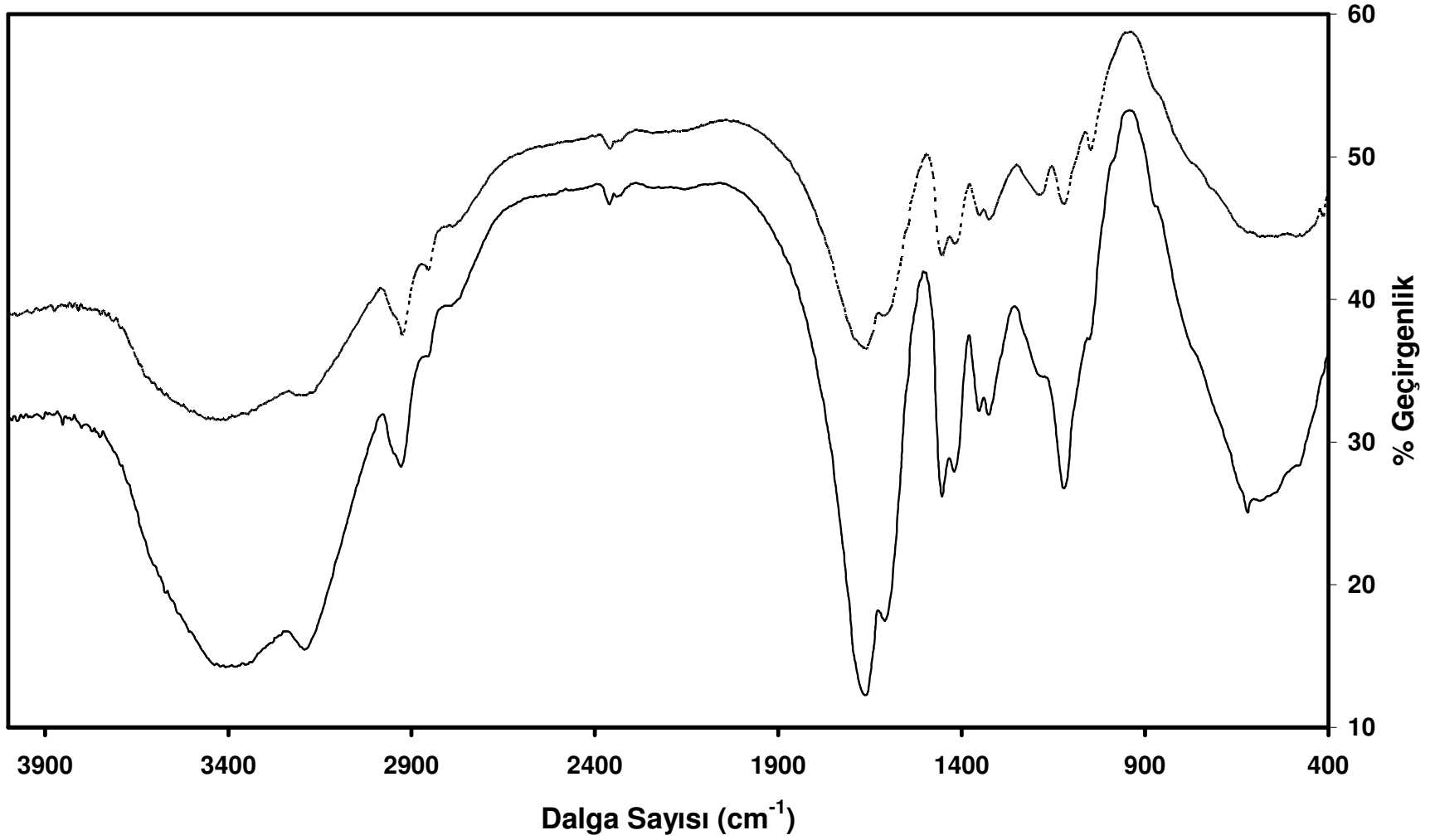
Akrilamid monomerleri 3400 cm⁻¹ de N-H gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesi gözlenmiş, uç grup içeren akrilamid polimerinin spektrumları 3450 cm⁻¹ bandına doğru kaymıştır (Şekil 4.11).

Akrilamid monomerinde 1680 ve 1620 cm⁻¹ de keskin pikler gözlenmektedir. Poliakrilamidde ise çift bağların kaybolmasından dolayı bu piklerin şiddeti azalmıştır (Şekil 4.11).

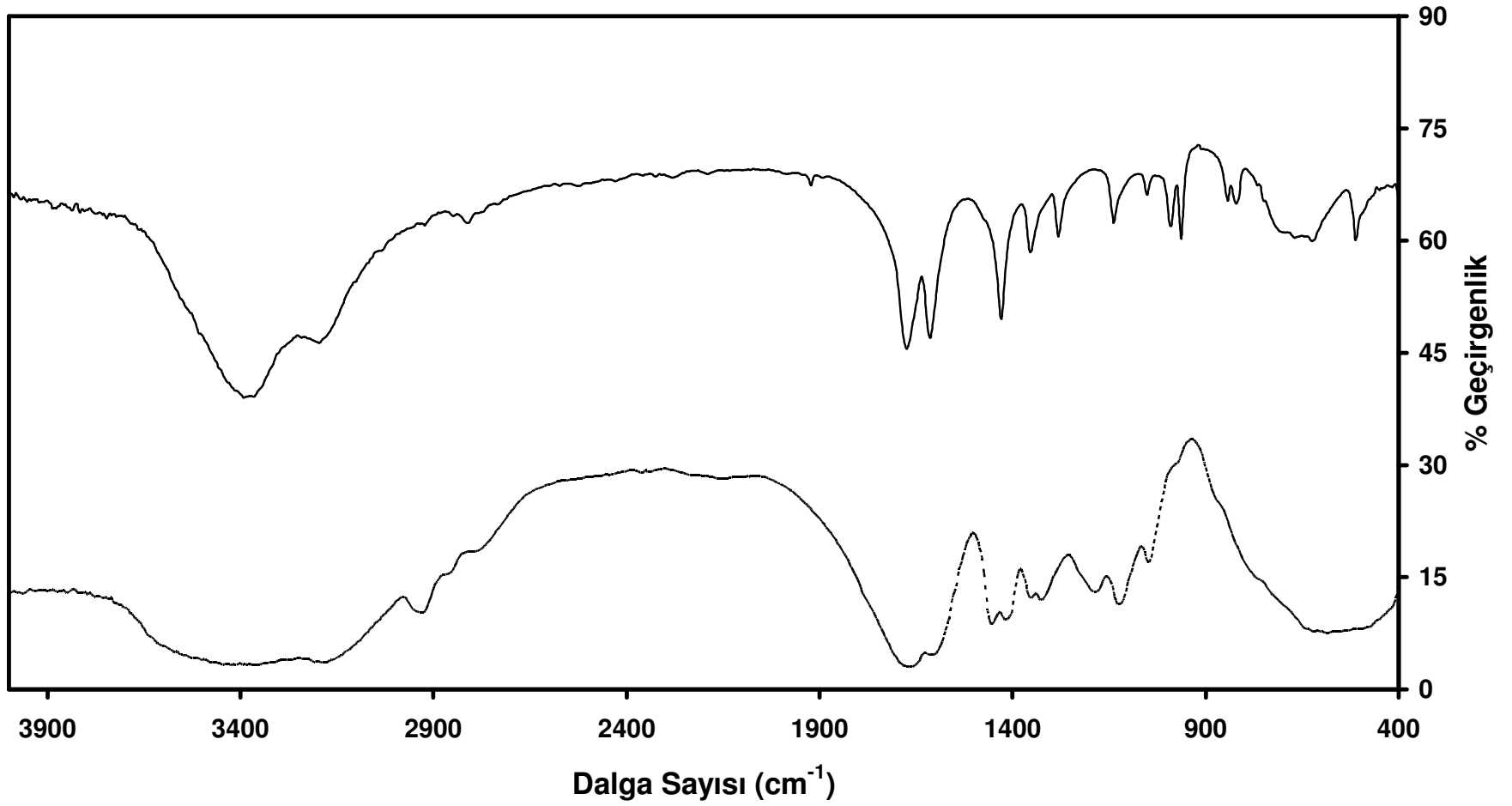
1430 cm⁻¹ deki bant MPA içinde düzlem içi C-O-C eğilmesinde C-O gerilmesinin ve O-H bükülmesini gösterir.



Şekil 4.9: Farklı miktarda başlatıcı içeren poliakrilamidlerin FT-IR spektrumları $n_{A\text{Am}}/n_{\text{Ce(IV)}} = 100$ (A) ve 500 (B)
 $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 1$ saat; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.2\text{ mol/L}$; $M_{A\text{Am}} = 0.7\text{ mol/L}$; $n_{\text{Ce(IV)}} = n\text{ MPA}$.



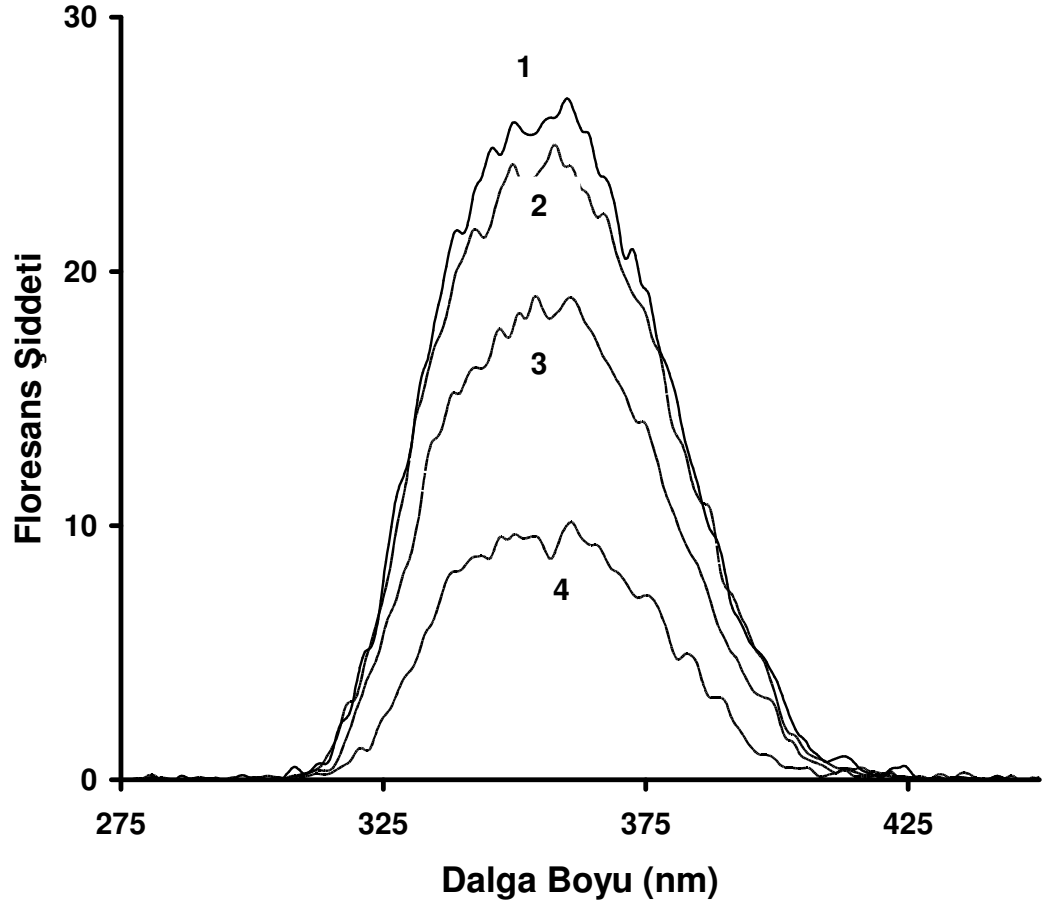
Şekil 4.10: KMnO_4 -MPA başlatıcı sistem ile polimerleştirilen akrilamid polimerlerinin FT-IR spektrumları, $M_{\text{KMnO}_4}=0.02 \text{ mol/L}$ (—), $M_{\text{KMnO}_4}=0.007 \text{ mol/L}$ (----). $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$; $t=1 \text{ saat}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.2 \text{ mol/L}$; $M_{\text{AAm}}=0.7 \text{ mol/L}$; $n_{\text{KMnO}_4}=n_{\text{MPA}}$.



Şekil 4.11: Akrilamid monomeri (—) ve 3-Merkaptopropionik asit uç grubu içeren akrilamid polimerinin (-----)FTIR spektrumları.

4.5. FLORESANS ÖLÇÜM SONUÇLARI

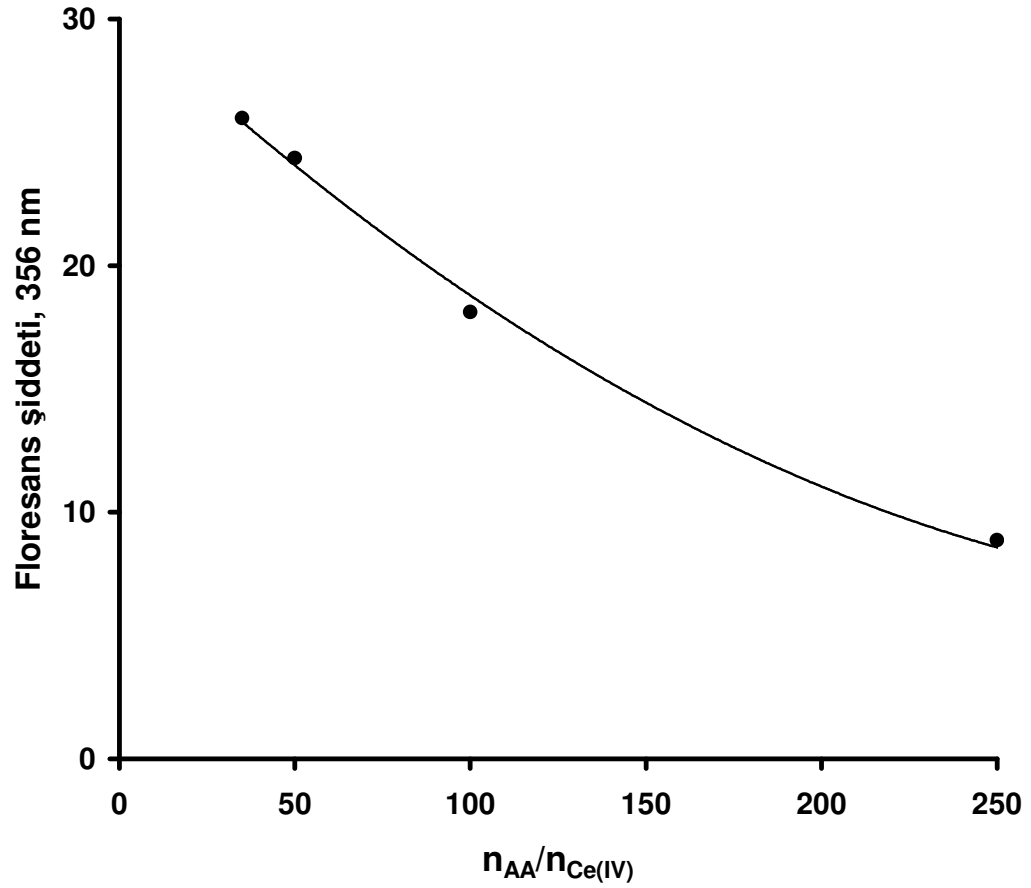
3-Merkaptopropionik asit ve Ce(IV) redoks sistemi ile elde edilen polimerlerin 0.25 gramı 100 ml suda çözülerek 356 nm dalga boyunda floresans ölçümleri alınmıştır. Redoks başlatıcılı polimerizasyon reaksiyonunda, Ce(IV) iyonu Ce(III) iyonuna indirgenir ve polimerizasyon sonucunda polimere bağlanan Ce(III) çözeltilerinin floresans ölçümleri alındığında 356 nm dalga boyunda bir pik verdiği gözlenmiştir. (Şekil 4.12). Başka yöntemle elde edilen akrilamid polimer çözeltilerinin floresans ölçümleri alındığında herhangi bir pik gözlenmemektedir [36].



Şekil 4.12: Farklı miktarda başlatıcı içeren polimer çözeltilerinin floresans spektrumları (uyarma dalga boyu 260 nm) $n_{\text{AAm}} / n_{\text{Ce(IV)}} = 35(1), 50(2), 100(3), \text{ ve } 250(4)$ olarak tanımlanmıştır.

$T = 30^\circ\text{C}$; $t = 1$ saat; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.2 \text{ mol/L}$; $M_{\text{AAm}} = 0.7 \text{ mol/L}$; $n_{\text{Ce(IV)}} = n_{\text{MPA}}$.

Polimerizasyon reaksiyonunda Ce(IV) içeriğinin artması ile 356 nm dalga boyunda polimer çözeltisinin floresans şiddeti artmaktadır. Bunun nedeni polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Ce(III) miktarının artışı ile polimere bağlanan Ce(III) iyonlarının artışıdır. Polimerizasyon çözeltisinin 356 nm dalga boyundaki floresans şiddeti değerleri ile polimerizasyon reaksiyonundaki akrilamid / seryum mol oranı arasındaki ilişki Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

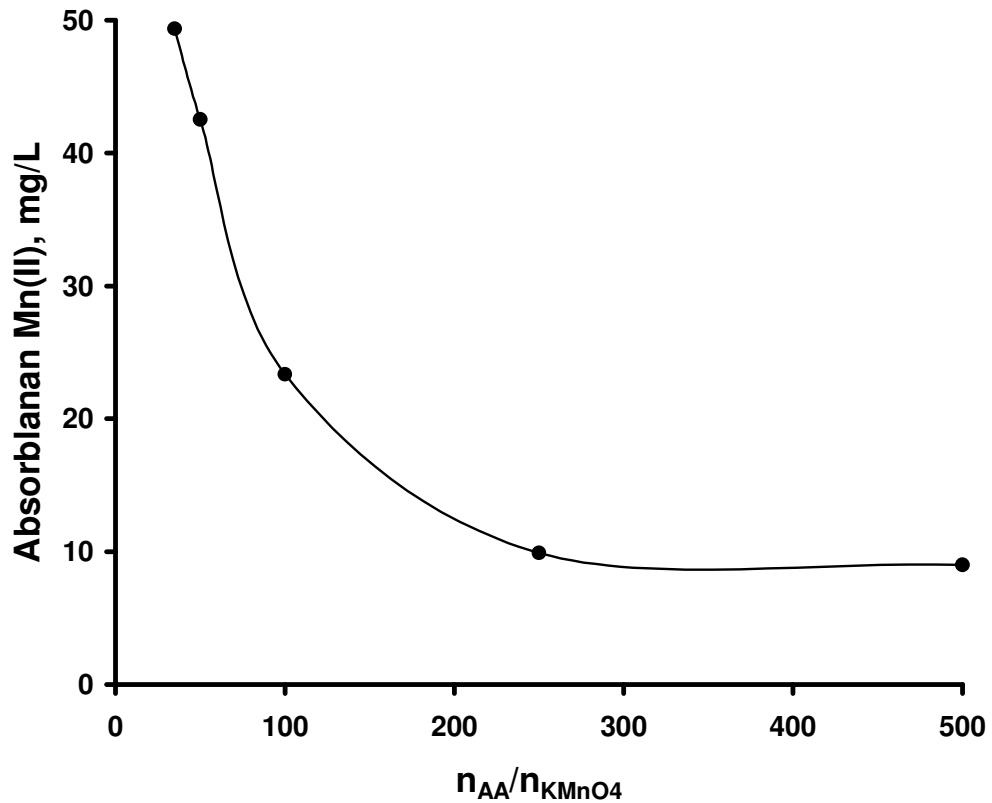


Şekil 4.13: Farklı miktarda başlatıcı içeren polimer çözeltilerinin (Cpolimer :0,25/100ml) 356 nm deki pik şiddetleri ile $n_{AA}/n_{Ce(IV)}$ arasındaki ilişki. Uyarma dalga boyu:260 nm.

$T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t= 1\text{ saat}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.2\text{ mol/L}$; $M_{AAm}=0.7\text{ mol/L}$; $n_{Ce(IV)}= n_{MPA}$.

4.6. ATOMİK ABSORBSİYON ÖLÇÜM SONUÇLARI

Permanganat ile vinil monomerlerinin etkileşimi ile oluşan mangandioksit, asitte çözündüğünde reaktifliği yüksek olan Mn(III) iyonlarını verir. Polimerizasyon reaksiyonunda oluşan Mn(IV) yada Mn(III) iyonları Mn(II) iyonlarına indirgenir. Polimerizasyon reaksiyonu sonunda oluşan Mn(II) türleri polimer tarafından absorblanır [35,36]. Polimerizasyon reaksiyonunda farklı miktarda başlatıcı içeren akrilamid polimerlerine Mn(II) iyonlarının bağlandığını göstermek için, farklı miktarlarda başlatıcı alınarak sentezlenen akrilamid polimerlerinin sulu çözeltileri atomik absorbsiyon spektrofotometresi yöntemi ile mangan tayini yapıldı. Akrilamid / Ce(IV) mol oranına bağlı olarak absorblanan Mn(II) iyonları arasındaki ilişki Şekil 4.14 te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi polimerizasyon reaksiyonundaki permanganat miktarı artışı ile absorblanan Mn(II) iyonlarının arttığı gözlenmektedir.



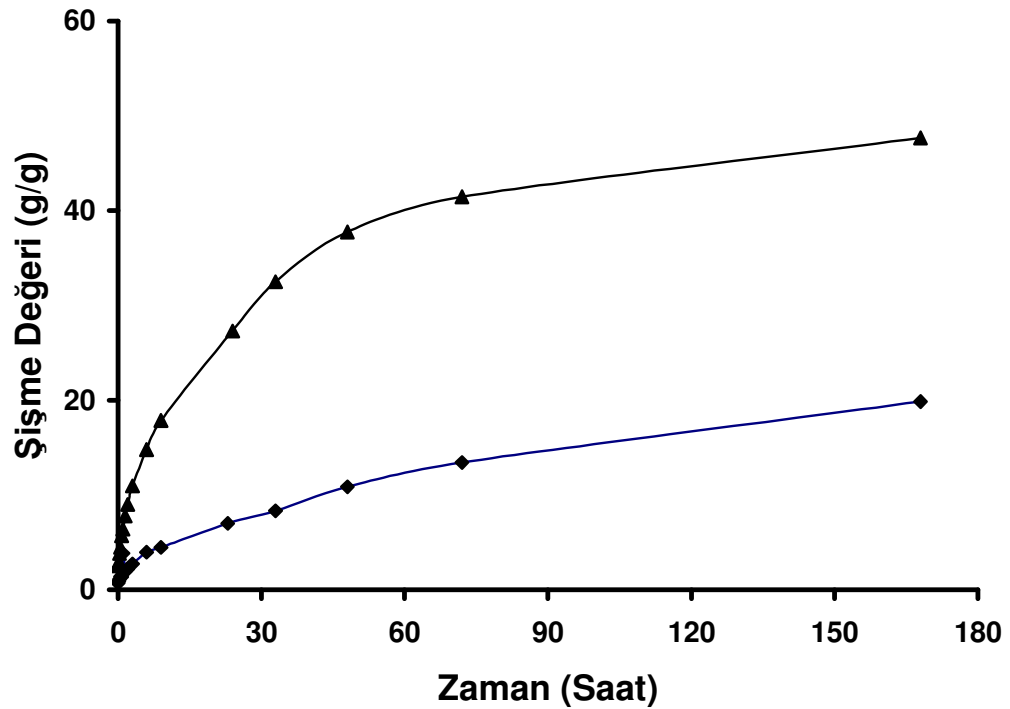
Şekil 4.14: Polimere bağlanan Mn(II) konsantrasyonu ve polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcındaki permanganat konsantrasyonu arasındaki ilişki.

T= 30 °C; t= 1 saat; [H₂SO₄]=0.2 mol/L; M_{AAm}=0.7 mol/L; n_{KMnO4}= n_{MPA}; (Cpolimer :0.25 g/ 100ml)

4.7. AAm/NMBA ÇAPRAZ BAĞLI JELLERİN SENTEZİ VE ŞİŞME DAVRANIŞLARI

4.7.1. AAm/NMBA Mol Oranının Etkisi

NMBA çapraz bağlı AAm hidrojel­leri Ce(IV)-MPA başlatıcı­lı redoks polimerizasyonu ile sentezlendi. Sentezlenen hidrojellerde farklı oranda çapraz bağlayıcı miktarı kullanılarak şişme oranları incelendi. Polimerizasyon reaksiyon sıcaklığı 30 °C ve polimerizasyon süresi 20 dakika olarak alındı. AAm/Ce(IV) mol oranı 150 ve asit miktarı 0.1 mol/L olarak sabit tutuldu. Monomer çapraz bağlayıcı oranı 20 ve 40 olan iki hidrojin şişme oranları incelendiğinde AAm/NMBA mol oranı 20 iken denge şişme değeri 19.87 g H₂O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 40 iken 47.67 g H₂O/ g polimerdir (Şekil 4.15).

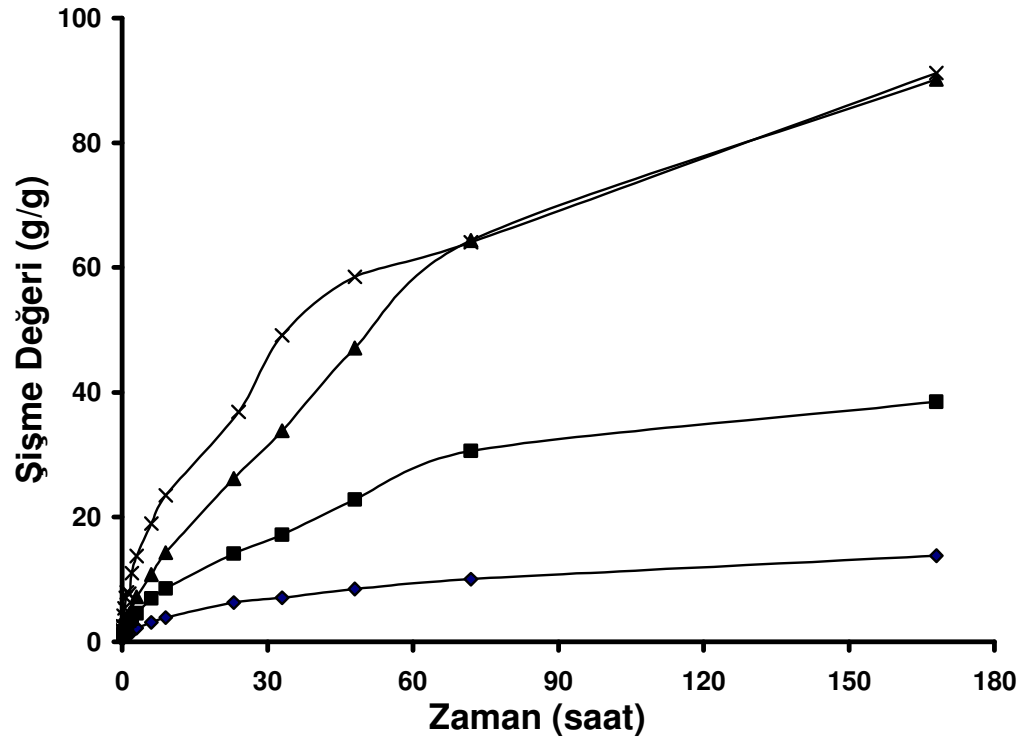


Şekil 4.15 : $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=150$ olduğunda farklı çapraz bağ konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin zamana bağlı şişme oran grafiği. $n_{AAm} / n_{NMBA} =20$ (◆), 40 (▲)
 $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=20\text{dak}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{ mol/L}$.

Polimerizasyon reaksiyonunda monomer / başlatıcı mol oranı 250 olduğunda asit konsantrasyonu 0,1 mol/L olarak sabit tutularak aynı polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinde, monomer / çapraz bağ mol oranı 20, 40, 60, 80 olan dört hidrojel sentezlendi. Bu hidrojellerin denge şişme oranları incelendiğinde en çok su absorblayan hidrojin AAm/NMBA= 80 mol oranına sahip hidrojel olduğu gözlemlendi. AAm/NMBA mol oranı 20 iken denge şişme değeri 13.79 g H₂O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 40 iken 38.47 g H₂O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 60 iken 90.18 g H₂O/ g polimer, AAm/NMBA mol oranı 80 iken 91.

17 g H₂O/ g polimer su absorbladığı gözlemlendi (Şekil 4.16).

Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça şişme oranında bir düşme gözlemlendi. Bu hidrojeller sentezlenirken çapraz bağ konsantrasyonu çok kullanıldığı zaman hidrojin su absorblama yeteneğinin azaldığını gözlemledik. Bunun sebebi ise çapraz bağlayıcı molekülleri, monomer zincirleri arasına yerleşerek, zincirler arasına suyun girmesini önler ve su absorblanmasının azalmasını sağlar.

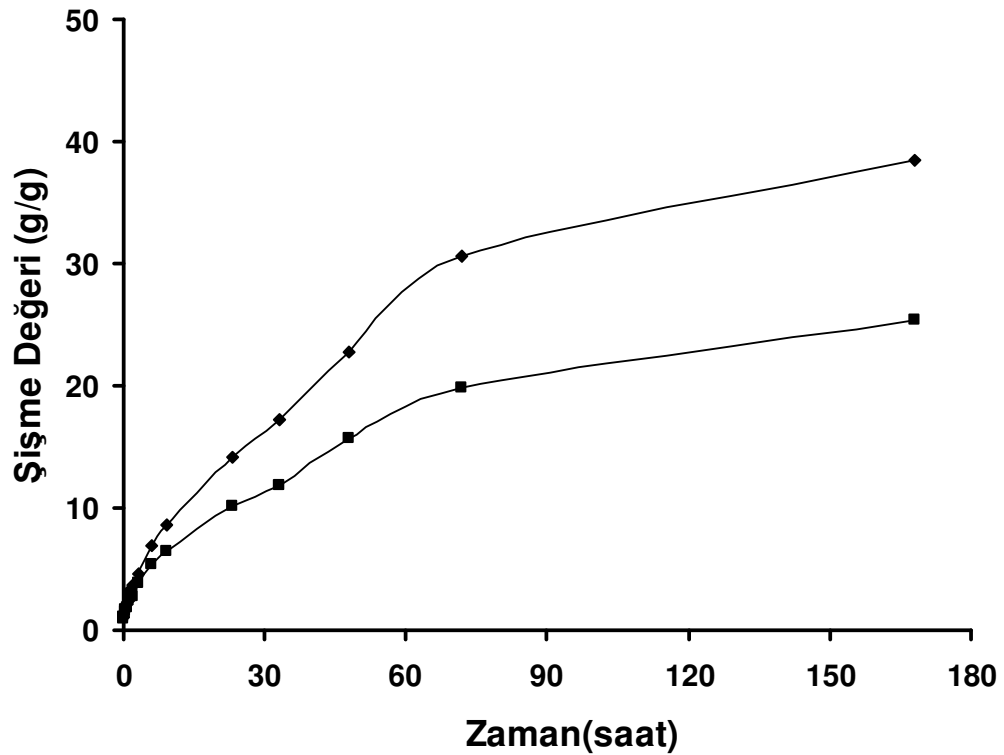


Şekil 4.16: Ce (IV)-MPA başlatıcılı ve farklı çapraz bağ konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin zamana bağlı şişme oranı. $n_{AAm} / n_{NMBA} = 20(\diamond)$, $40(\blacksquare)$, $60(\blacktriangle)$, $80(\times)$ $T=30$ °C; $t=20$ dak.; $n_{AAm}/n_{Ce(IV)}=250$; $[H_2SO_4]=0.1$ mol/L.

4.7.2. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

AAM/NMBA çapraz bağlı hidrojelileri, farklı asit konsantrasyonlarında sentezlenerek, şişme oranı üzerine etkisi incelendi. Polimerizasyon reaksiyon süresi 20 dakika ve polimerizasyon sıcaklığı 30 °C' de ve Monomer/başlatıcı mol oranı 250 iken reaksiyonlar gerçekleştirildi.

AAM/NMBA mol oranı 40 iken farklı asit konsantrasyonu içeren hidrojellerin şişme davranışı incelendiğinde şu sonuçlar elde edildi: 0.2 M H₂SO₄ ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri 25.30 g H₂O/ g polimer, 0.1 M H₂SO₄ ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri 38.47 g H₂O/ g polimerdir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17: $n_{\text{AAM}}/n_{\text{Ce(IV)}}=250$ olduğunda aynı çapraz bağ konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin asit konsantrasyonu değişimi ile göstermiş olduğu zamana bağlı şişme oranı.

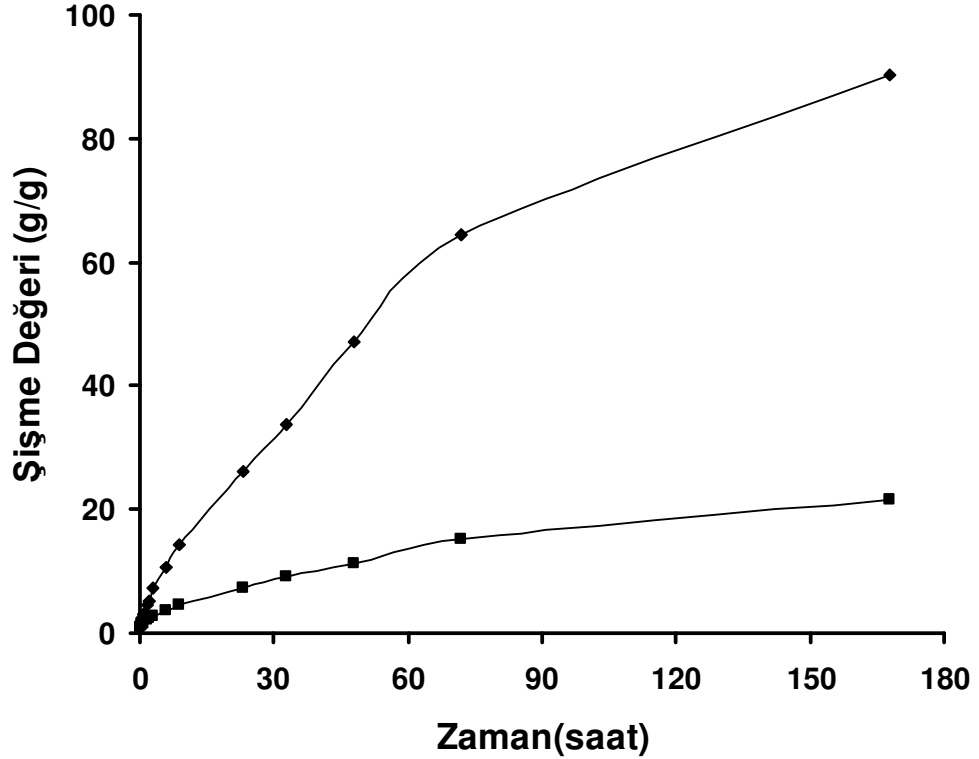
[H₂SO₄]=0,1 mol/L (◆), 0,2 mol/L (■)

T=30 °C; t=20dak.; $n_{\text{AAM}} / n_{\text{NMBA}} =40$

AAM/NMBA mol oranı 60 olduğunda farklı asit konsantrasyonlarında sentezlenen iki hidrojinin şişme davranışı incelendiğinde şu sonuçlar elde edildi: 0.2 M H₂SO₄ ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri 21.71 g H₂O/g polimer, 0.1 M

H_2SO_4 ile sentezlenen AAm jelinin denge şişme değeri 90.18 g H_2O / g polimerdir (Şekil 4.18).

Grafiklerden anlaşıldığı üzere asit konsantrasyonunu az içeren hidrojel daha çok su absorbe etmiştir. Bunun nedeni, divalent değere sahip sülfürik asit miktarının artışı ile, iki polimer zinciri arasına sülfürik asit girerek amid grupları arasında iyonik bağ oluşturması ile açıklanabilir. Bu iyonik bağ sebebiyle iki zincirin birbirine yaklaşımı da artar ve su moleküllerinin polimer içine düfüzlenmesi olayı zorlaşır. Bu yüzden yüksek derişimlerdeki asit konsantrasyonunda sentezlenen hidrojellerin şişme değerleri düşüktür.

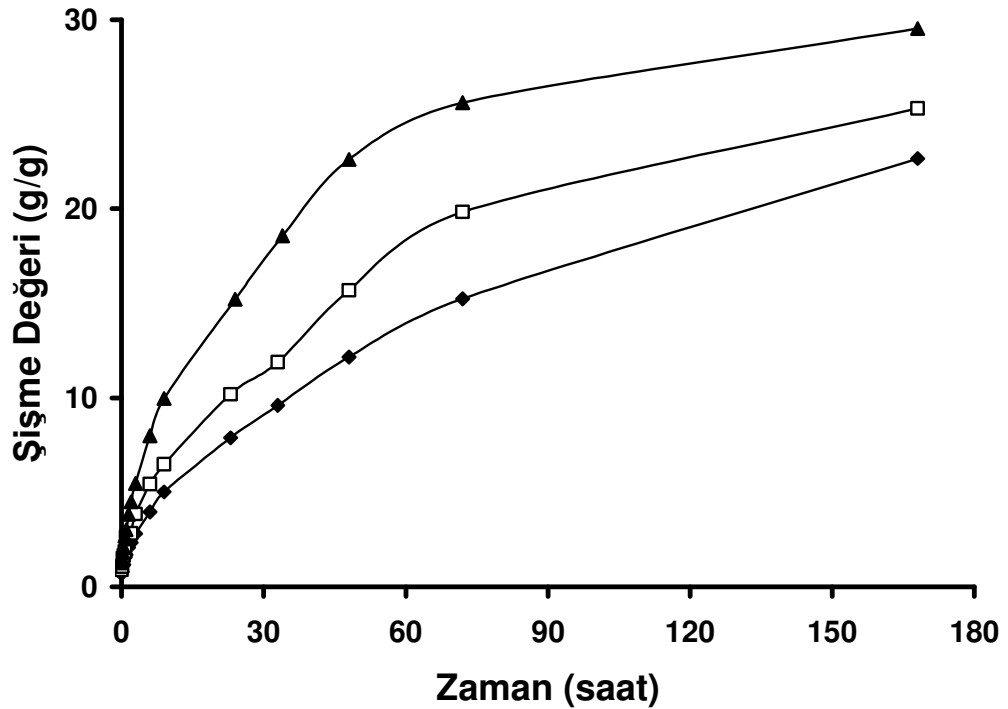


Şekil 4.18 : $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}=250$ olduğunda aynı çapraz bağ konsantrasyonunda sentezlenen akrilamid jelinin asit konsantrasyonu değişimi ile göstermiş olduğu zamana bağlı şişme oranı. $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1 \text{ mol/L}$ (♦) , 0.2 mol/L (■)
 $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$; $t=20 \text{ dak}$; $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=60$.

4.7.3. Başlatıcı Konsantrasyonundaki Değişimin Etkisi

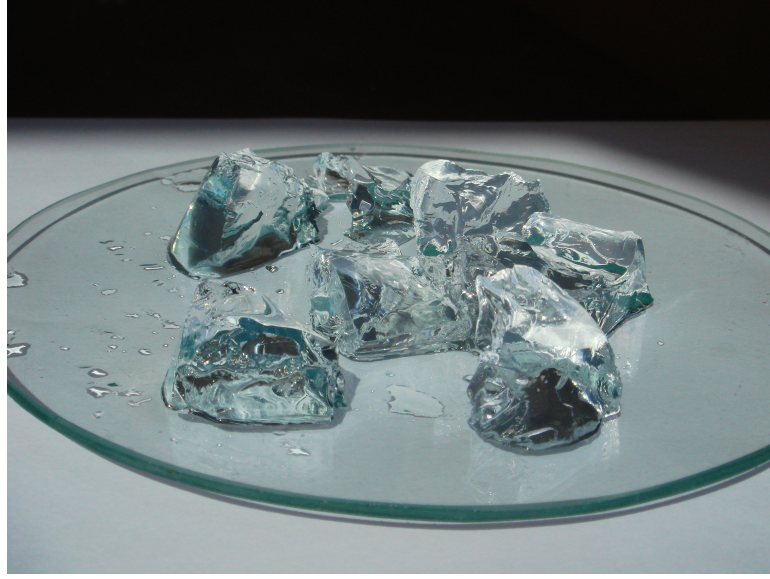
Farklı başlatıcı konsantrasyonu içeren üç hidrojin denge şişme değerleri incelendi. AAm/NMBA çapraz bağlı hidrojinler sentezlenirken reaksiyon sıcaklığı 30 °C, reaksiyon süresi 20 dakika alındı ve AAm/NMBA oranı 40, H₂SO₄ konsantrasyonu da 0.2 mol/L olarak sabit tutuldu.

AAm/Ce(IV) mol oranı 150 iken sentezlenen hidrojin denge şişme değeri 22.65 g H₂O/g polimer, AAm/Ce(IV) mol oranı 250 olan hidrojin denge şişme değeri 25.30 g H₂O/g polimer, AAm/Ce(IV) mol oranı 400 olan hidrojin denge şişme değeri 29.53 g H₂O/g polimerdir (Şekil 4.20). Sabit monomer konsantrasyonunda monomer başlatıcı mol oranının artması ile Ce(IV) içeriği azalmaktadır. Başlatıcı miktarının azalması ile denge şişme değerleri artmaktadır. Bu da bize başlatıcı miktarının azalması daha az çapraz bağlı jellerin oluştuğunun kanıtı olduğunu açıklar.

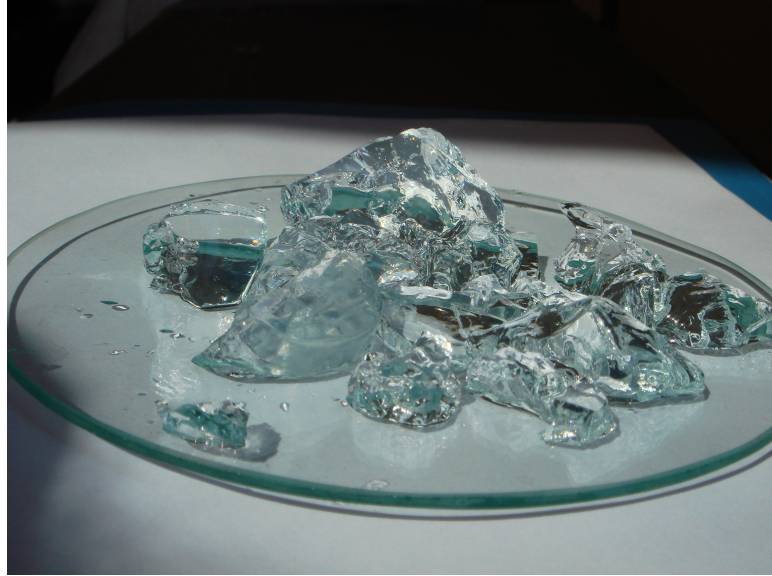


Şekil 4.19 : Farklı başlatıcı konsantrasyonu ve aynı çapraz bağ konsantrasyonuna sahip akrilamid jellerinin zamana bağlı şişme denge değerleri. $n_{AAm}/n_{Ce(IV)} = 150$ (◆), 250 (□), 400 (▲)
 $T=30$ °C; $t=20$ dak.; $n_{AAm}/n_{NMBA} = 40$; $[H_2SO_4] = 0,2$ mol/L

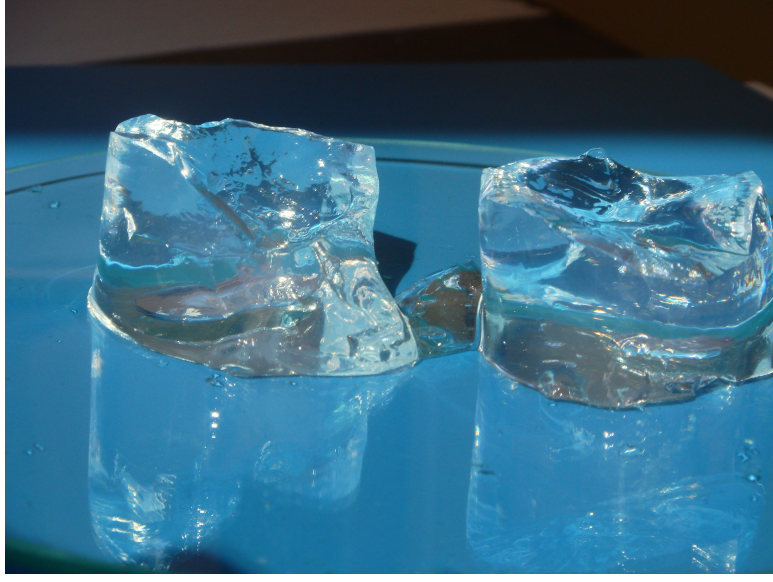
4.8. JELLERİN GÖRÜNÜMÜ



Şekil 4.20: $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}$ oranı 250 , $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=60$, asit konsantrasyonu: 0.2 mol/L iken sentezlenen hidrojel



Şekil 4.21: $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}$ oranı 250 , $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=60$, asit konsantrasyonu: 0.1 mol/L iken sentezlenen hidrojel



Şekil 4.22: $n_{\text{AAm}}/n_{\text{Ce(IV)}}$ oranı 250 , $n_{\text{AAm}}/n_{\text{NMBA}}=20$, asit konsantrasyonu: 0.1 mol/L iken sentezlenen hidrojel

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada akrilamid monomerlerinin düşük sıcaklıkta redoks polimerizasyonu gerçekleştirildi ve bu polimerizasyon reaksiyonundaki ortam şartları tek tek değiştirilerek elde edilen sonuçlar aşağıda sunuldu.

Sulu asidik çözeltide seryum (IV) sülfat kararlı bir maddedir. Başlatıcı olarak kullanılan seryum(IV) konsantrasyonu 2×10^{-2} mol/L iken monomerin polimere dönüşüm yüzdesi oldukça yüksektir. 1.4×10^{-3} mol/L konsantrasyon mertebesinde bile reaksiyon vermiştir.

Diğer başlatıcı olarak kullanılan KMnO_4 konsantrasyonu 2×10^{-2} mol/L iken verimi en yüksek değere ulaşmıştır, fakat seryum(IV) kullanılarak yapılan polimerizasyon reaksiyonunun verimi daha yüksek olduğu gözlemlendi.

Düşük sıcaklıkta elde edilen polimerlerin verimi daha yüksek olduğu gözlemlendi. Polimerizasyon reaksiyon sıcaklığı 30°C olduğu zaman iyi bir verim elde edildi.

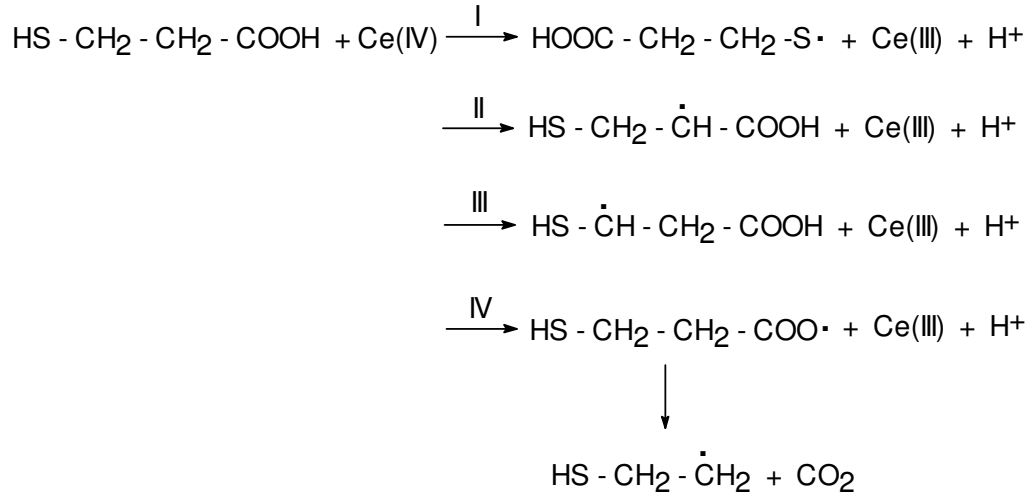
Ortamın pH ile verim arasında ki ilişkiyi incelediğimizde; asit konsantrasyonunun artışı ile verim, ilk önce yükseldi, $0.2 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ konsantrasyonunda optimum verim gözlemlendi. Bu değerden daha yüksek konsantrasyonlarda ise verimde bir düşme gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonlarında monomer konsantrasyon artışı polimerizasyon veriminde orantılı olarak artmıştır.

Polimerleri molekül ağırlıkları bakımından incelediğimizde Ce(IV) ve KMnO_4 konsantrasyonlarının artması ile molekül ağırlığı düşmektedir. Yüksek monomer konsantrasyonu alınarak sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı daha yüksektir.

Ce(IV)-MPA redoks çifti kullanılarak sentezlenen akrilamid hidrojenlerinin şişme davranışı incelendi. Gözlemler sonucunda reaksiyon ortamında NMBA çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, Ce(IV) konsantrasyonu, asit konsantrasyonu düşük tutulduğu zaman hidrojenlerin daha fazla su absorbladığı saptandı.

Ce(IV)-MPA başlatıcılı akrilamid polimerizasyonunun reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğunu düşünmekteyiz.



KAYNAKLAR

- [1] PİŞKİN, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitapevi
- [2] SAÇAK, M., Polimer Kimyası, 2004, Gazi Kitapevi, Ankara
- [3] AKAR, A., 1989, *Polimer Kimyasına Giriş*, İTÜ Yayınları
- [4] BAYSAL, B., 1981, *Polimer Kimyası*, İTÜ Yayınları
- [5] TSURUTA, T., 1999, *Polimer Kimyası*, Seç Yayınları
- [6] EDWARD, R.P., *Polymer Synthesis, 1986*, Hothing and weft Heidelberg
- [7] COLOMBANI D., 1997, Chain-Growth Control in Free Radical Polymerization Progress *Polymer Science.*, 22, 1649-1720.
- [8] VANA, P., CHRISTOPHER, B., DAVIS, P.,T., MATYJASZEWSKI K., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11, 359-473.
- [9] MISRA, G.S.,U.,D., N., BAJPAI, 1982, Redox Polymerization, *Progress Polymer Science*, 8, 61-131.
- [10] SARAÇ, A.S., 1999, *Redox Polymerization*, Polymer Science 24, 1149.
- [11] ÖZ, N., AKAR A., 2000, Aminomethylene Phosphonic Acid – Ceric Ion Redox Systems For Aqueous Polymerization of Vinyl Monomers. *European Polymer Journal*, 36, 193-199.
- [12] MAHADEVIAIAH, T., D., (2007), Polymerization Kinetics of Methylmethacrylate by Oxidation: Reduction System Using Cerium(IV)/Lactic Acid in Aqueous Medium. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3498–505.
- [13] Encyclopedia of Chemical Technology, IV, 840-841.
- [14] DURAP, F., 1989, Ce(IV)- *Organik Asit Başlatıcılı Sistemleri ile Akrilamid ve Akrilonitril Polimerizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [15] Acrylamide Polymers ,*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1, 41- 79.
- [16] Chuah H. H., Lin Vien D., SONI U.,2001, Poly(trimethylene terephthalte) Molecular Weight and Marc-Houwink Equation, *Polymer*, 42, 7137-7139.
- [17] KUNZLER, J., F.,*Encyclopedia of Polymer Science and Ttechnology*, 2, 691.
- [18] LOWMAN, A.M., T.D. DZIUBLA, Hydrogels, *Encyclopedia of Smart Materials Gels*, Drexel University, Philadelphia, 490 – 503.

- [19] IGOR, Y., GALAEV and MATTIASSON, B., 1999, Smart Polymers and What They Could Do In Biotechnology And Medicine, *TIBTECH*, VOL 17 335-340.
- [20] GIL, E.S., HUDSON, S.M., 2004, Stimuli Responsive Polymers and Their Bioconjugates, *Prog. Polymer Science*, 29, 1173-1222.
- [21] GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., KESGİN, D., 2001, Akıllı Polimerler, *Bilim Teknik Dergisi*, 409, 52-54.
- [22] HARLAND, R.S., PRUD'HOMME, R.K., 1992, Polyelectrolyte Gels, Properties preparation and Applications, *American Chemical Society*, Washington, 08812-2176-6.
- [23] KAÇMAZ, A., 2005, *Sıcaklığa ve pH' a duyarlı Poli (N-t-Butilakrilamid) Kopolimerlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, İstanbul Üniversitesi.
- [24] ISIK, B., 2000, Swelling Behavior of Acrylamide-2-Hydroxyethyl Methacrylate Hydrogels, *Turk J. Chem.*, 24, 147 - 156.
- [25] KARADAĞ, E., SARAYDIN, D., 2002, Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared Using Multifunctional Crosslinkers, *Turk J. Chem* 26 , 863 – 875.
- [26] TAŞDELEN, B., GÜVEN, O., BAYSAL, B., ERKOL, A.Y., Poly(N-izopropilakrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojellerinin Radyasyonla Sentezi ve Kontrollü Salım Davranışı.
- [27] ISIK B., KIŞ M., 2004, Preparation and Determination of Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels in Water. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1526-1531.
- [28] GAN L.H., ROSHAN DEEN G., GAN Y.Y., TAM K.C., 2001, Water Sorption Studies of New pH-Responsive N-akrilol-N'-Methyl Piperazine and Methyl Methacrylate Hydrogels, *European Polymer Journal*, 37, 1473-1478.
- [29] ÖZEROĞLU C., ERDOĞAN S., 2005, Oxidative Polymerization of Acrylamide in Presence of Thioglycolic acid, *Central European Journal of Chemistry*, 3, 705-720.
- [30] ÖZEROĞLU C., ÖZDUĞANCI C., 2006, Low Temperature Initiation by 3-Mercaptopropionic acid-Ce(IV) or -KMnO₄ Redox System for Polymerization of Acrylamide Monomer, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, 549- 554.
- [31] SUI, K.Y., GU, L.X., 2003, Preparation and Characterization of Amphiphilic Block Copolymer of Polyacrylonitrile-Block-Poly(ethylene oxide), *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 1753-1759.

- [32] LIU, Y., U., FAN X.D., 2006, pH-responsive Amphiphilic Hydrogel Networks With IPN Structure: A Strategy for Controlled Drug Release, *International Journal of Pharmaceutics*, 308, 205–209.
- [33] YAGCI, Ç., YILDIZ, U., 2005, Redox Polymerization of Methyl Methacrylate With Allyl Alcohol 1,2-Butoxylate-Block-Ethoxylate Initiated by Ce(IV)/HNO₃ Redox System, *European Polymer Journal*, 41, 177-184.
- [34] ÖZEROĞLU, C., SEZGİN, S., 2007, Polymerization of Acrylamide Initiated With Ce(IV)- and KMnO₄-Mercaptosuccinic Acid Redox Systems in Acid-Aqueous Medium, *Express Polymer Letters*, 1, (3), 132-141.
- [35] ÖZEROĞLU, C., GÜNEY, O., SARAÇ, A.S., MUSTAFAEV, M. I., 1996, The Polymerization of Acrylamide Initiated With Ce(IV) and KMnO₄ Redox Systems In The Presence of Glycine, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 759-765.
- [36] ÖZEROĞLU, C., KURTOĞLU, A., E., 2001, The synthesis and Characterization of Acrylamide Polymer Containing R-(+)-cysteine End Groups, *European Polymer Journal*, 37, 1053-1059.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul’da doğdum. 1998 yılında K. Orhan Cemal Fersoy Y.D.A. Lisesi, 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitime başladım, şuan eğitime devam etmekteyim.