

Akrilik asit – akrilamit kopolimerizasyon kinetiğinin bilgisayarla sürekli izlenmesi

Ahmet PARIL*, **Huceste ÇATALGİL-GİZ**

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Suda çözünen doğal ve sentetik polimerler gündelik hayatımızda geniş yer tutar. Polielektrolit denilen ve suda çözüldüğünde yüklü gruplar veren polimerler de bu grubun önemli bir üyesidir. Polielektrolitler ya yüklü monomerin polimerizasyonu yada yüklü ve yüksüz monomerlerin kopolimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu çalışmada akrilik asit (Aac) – akrilamit (Aam) kopolimerizasyonu, pH 5 ve pH 2’de gerçekleştirildi ve tüm reaksiyonlar ACOMP (Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization – Polimerizasyon Reaksiyonlarının Bilgisayarla Sürekli İzlenmesi) sistemi ile sürekli olarak izlendi. Kopolimerizasyon süresince her iki monomerin polimere giren miktarları ve monomer haldeki konsantrasyonları ultraviyole spektrofotometre (UV) dedektörü ile belirlendi. Yapılan kinetik incelemeler her iki pH’taki reaksiyonların monomere göre 1’inci dereceden sapma gösterdiğini fakat 1.25’inci ve 1.5’uncu derece kinetiğe uyduğunu gösterdi. Sürekli izleme metodunun sağladığı geniş çaplı veri alma imkanı sayesinde pH 5’te gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda, akrilamidin daha aktif olduğu dolayısıyla daha hızlı tükendiği ve akrilik asitin aktivitesinin ise iyonlaşma ve elektrostatik etkileşimlerden dolayı daha az olduğu belirlendi. pH 2’deki reaksiyonlarda ise tam tersine akrilamit protonlanma nedeniyle aktivitesini kaybederken akrilik asitin bu pH’da daha aktif olduğu gözlemlendi. Reaksiyon kinetiğindeki bu farklılaşmanın sebebi kafes etkisi açısından tartışıldı. Aynı zamanda ACOMP sisteminde yer alan dedektörlerden biri olan ışık saçılması dedektörü vasıtasıyla pH 5 ve pH 2’de yapılan tüm deneylerdeki molekül ağırlığı değişimi reaksiyon süresince izlendi.

Anahtar Kelimeler: *Polielektrolitler, suda çözünen polimerler, kopolimerizasyon, reaksiyon kinetiği, molekül ağırlığı, sürekli izleme.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ahmet PARIL. paril@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 69 62.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı’nda tamamlanmış olan "Kinetic investigations in homopolymerization and copolymerization reactions in aqueous media" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 04.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Online monitoring of acrylic acid - acrylamide copolymerization reaction kinetics

Extended abstract

Water soluble macromolecules include a numerous class of polymers ranging from biopolymers essential to life process to synthetic resins of many commercial uses. Solution properties and behaviour of water soluble polymers depend on the structural characteristics of polymer chain solvated in the solution.

Polymers having charged groups when dissolved in water are called polyelectrolytes. Most biopolymers are polyelectrolytes, and that natural and synthetic polyelectrolytes have a variety of uses in diverse industries. The monomers of polyelectrolytes are usually expensive and difficult to polymerize. Hence, polyelectrolytes are commonly used in copolymer form with cheaper non-polyelectrolytic comonomers. Acrylic acid (Aac) - acrylamide (Aam) copolymers form polyelectrolytes in water. Due to their charged nature, their properties closely depend on the ionization of the acid groups which is a function of the system pH. PKa of the acrylic acid is 4.56. In this study working pHs of the system are chosen as to be one above and one below the pKa value which are 5 and 2, respectively.

Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization (ACOMP) technique was used to follow the copolymerization of Aam and Aac at pH 5 and pH 2. In the ACOMP application, a small amount of reactor material was continuously removed from the reactor by an isocratic pump and mixed at high pressure with a much larger volume of solvent drawn by another similar pump. The diluted reaction solution was then passed through a train of detectors comprising a multi-angle light scattering detector, a single capillary viscometer detector and an ultraviolet spectrophotometer detector.

At pH 5 and at pH 2 copolymerization reactions were performed at different monomer compositions. The reaction kinetics was extensively discussed and reaction order with respect to monomers was determined at these pH values.

Evolution of molecular weight (M_w) also was determined through ACOMP system. The reaction rate depends on the initiator and comonomer concentra-

tions and the propagation, termination and initiator decomposition rate constants.

Evolution of the logarithm of monomer concentration versus time indicated that the reactions showed a marked slowing down as compared to 1st order kinetics. The "slowing down" of the polymerization reaction can be due to a combination of a) decrease of the initiator concentration, b) composition drift and c) higher order effects. All three factors probably have a role. However, If the reaction is 1st order in monomer and the depletion of the initiator during the reaction is taken into account then it was seen that initiator decomposition was still inadequate by itself to account for the reaction kinetics.

At pH 5 the reaction system contains Aam, Aac in sodium acrylate form and negatively charged initiator ACV. Due to the ionic nature of ACV, its decomposition rate will also depend on the amount of acidic comonomer at the reaction medium. If they play such a role through cage effect, then the reaction is no longer first order in monomer but 1.25th order according to Noyes, or 1.50th order according to Hamielec. Although it is possible to fit for both initiator life-time and reaction order from the curve of the reaction rate, such a fit procedure involves too many fit parameters and is thus not reliable. Instead, the kinetic data was fitted to 1.25th order kinetics and 1.5th order kinetics with initiator decay. It was seen that equations for 1.25th order and 1.50th order kinetics both fitted the data. The results showed that the first order kinetics failed at pH 2 as well; on the other hand both 1.25th and 1.5th order kinetics satisfactorily fitted the data.

The M_w results obtained from measurements at pH 5 showed that higher Aam content led to higher molecular weight which was consistent with higher reactivity of Aam at this pH. The decrease of the molecular weight with increasing Aac content and hence with decreasing reaction rates originates from the propagation step. Also, M_w and the reaction rate were higher at pH 2 than pH 5 for the reaction carried out at the same feed composition. This arises from the propagation step, not initiation. If initiation step were responsible, then the increase in reaction rate would result in the decrease in M_w .

Keywords: Polyelectrolytes, water soluble polymers, copolymerization, reaction kinetics, molecular weight, online monitoring.

Giriş

Yapısında yüklü gruplar içeren polimerlere polielektrolit adı verilir. Bu grubun doğal olarak bulunan çok sayıda üyesi (proteinler gibi) yaşamsal süreçlerde önemli roller oynar. Sentetik olarak elde edilenlerin ise endüstride geniş uygulama alanları vardır (Dautzenberg vd., 1994).

Polielektrolitlerin sentezinde kullanılan monomerler oldukça pahalı ve polimerizasyonu güç monomerlerdir. Bu sebeple, polielektrolitler genellikle daha ucuz ve daha kolay elde edilebilir iyonik olmayan monomerlerle hazırlanan kopolimer formunda kullanılırlar. Bu kullanımın diğer bir sebebi ise polielektrolit etkilerin Bjerrum uzunluk başına bir yük ile sınırlandırılmış, lineer yük yoğunluğuna bağlı olmasıdır. Bu sayede maksimum hidrodinamik hacime sahip zincirler, zincir üzerindeki yüklü birimlerin iki yüksüz monomer birimi ile ayrılması sonucunda daha ekonomik ve daha kolay bir şekilde elde edilebilir.

Akrilik asitin (Aac) akrilamid (Aam) ve diğer monomerlerle oluşturduğu kopolimerlerin önemli uygulama alanları arasında madencilik, tekstil üretimi, toprak iyileştirilmesi ve petrol geri kazanımı sayılabilir (Sabhondit vd., 2003). Aynı zamanda, akrilamid kağıt yapımı, katı/sıvı ayrılması ve endüstriyel atık suların temizlenmesi gibi alanlarda kullanılmak üzere bazı katyonik monomerlerle kopolimerleştirilir.

Endüstride kullanım alanlarının fazla olması nedeni ile akrilik asit akrilamid homopolimer ve kopolimerleri için güvenilir kinetik çalışmalara halen ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sistemle ilgili olarak Cabaness ve diğerleri (1971), Mast ve Cabaness (1973), Cabaness ve Wang (1975) pH 2-6 aralığında %10'dan daha düşük dönüşümlerde elde edilen verileri incelemişlerdir. Bu çalışmada reaksiyonlar 60°C'de yapılmıştır. Aynı zamanda Cabaness'in verilerini yeniden değerlendiren Hamielec 40°C'de deneyler yapmış fakat deneyler ve hesaplamalar sırasında ortam pH'ı hesaba katılmamıştır (Shawki ve Hamielec, 1979). Ponratnam ve Lal Kapur (1977) pH 2-9 aralığında 30°C sıcaklıkta ve %5 ile %60 arasında değişen dönüşüm oranlarında deneyler gerçekleştirmiş ve kompozisyon kaymasını in-

celemiştir. Bu çalışmaların hepsinde incelemeler reaksiyonun sonlandırılmasını takiben elde edilen polimer üzerinde yapılmıştır. Çözücü özelliklerinin, ortamın dielektrik sabiti ve polaritesinin ve ortam pH'ının akrilik asit akrilamid kopolimerizasyonuna etkisi Kurenkov ve Myagchenkov (1980) tarafından incelenmiştir. Bu sistemin mikroyapısı Truong ve diğerleri (1986) tarafından NMR spektroskopisi ile araştırılmıştır.

En son ve detaylı çalışma Rintoul ve Wandrey (2005) tarafından yapılmıştır. Sıralı örnekleme (Sequential Sampling) yöntemi kullanılarak yapılan incelemelerde 40°C'de, pH=2-12 aralığında çalışılmıştır.

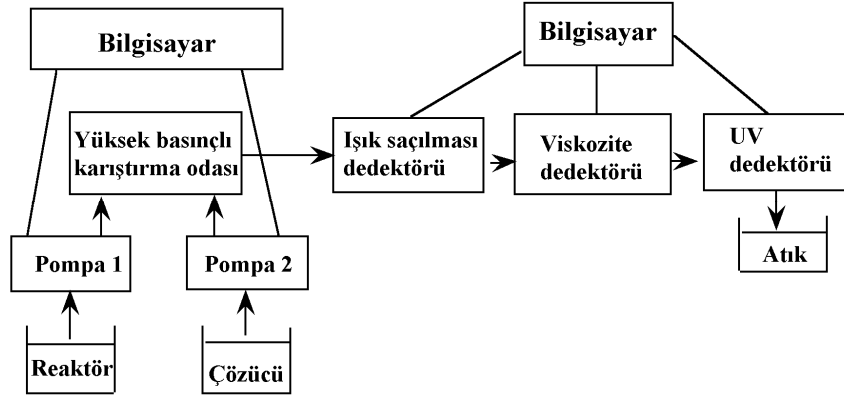
Son yıllarda geliştirilen izleme teknikleri binlerce veri alınmasına imkan sağladığından reaksiyon her aşaması dikkate alınarak sürekli izlenebilir (Florenzano vd, 1998; Giz vd, 2001; Çatalgil-Giz vd., 2002). Bu tekniklerde reaksiyonlardan elde edilen çok sayıda nokta vasıtasıyla polimerizasyon parametreleri daha hassas bir şekilde belirlenebilmektedir.

Bu çalışmada Aac – Aam kopolimerizasyonu yeni geliştirilen bir yöntem olan ACOMP metodu ile izlendi. pH 5 ve pH 2 olmak üzere iki farklı pH'da kopolimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonlar sabit toplam monomer konsantrasyonunda yapıldı. İki farklı pH'da gerçekleştirilen reaksiyonlarda kinetik incelemelerin yanısıra reaksiyon süresince molekül ağırlığının değişimi de ACOMP vasıtasıyla izlendi.

Deneyel çalışmalar

ACOMP sistemi

Sistemin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. ACOMP metodunun prensibi bir pompa vasıtasıyla sürekli olarak reaksiyon ortamında çekilen reaktör çözeltisinin başka bir pompa vasıtasıyla çekilen çözücü ile karıştırılarak seyreltilmesi ve seyreltilmiş reaktör içeriğinin sırasıyla ışık saçılması dedektörü, viskozite dedektörü ve UV dedektöründen oluşan bir dizi dedektörden geçirilmesine dayanır. Vinil piroldon (Florenzano vd., 1998) ve akrilamidin



Şekil 1. ACOMP sistemi akım şeması

(Giz vd., 2001) serbest radikal polimerizasyonu ACOMP metodu ile detaylı bir şekilde izlenmiştir. Aynı zamanda, ACOMP organik fazda gerçekleştirilen stiren-metil metakrilat kopolimerizasyonunda kompozisyon, sekans uzunluğu, molekül ağırlığı dağılımı ve reaktivlik oranlarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Çatalgil-Giz vd., 2002). Sürekli izleme metodu akrilamidin ters emülsiyon polimerizasyonuna da uygulanmıştır (Alb vd., 2006). Son zamanlarda ise ACOMP metodu Parıl ve diğerleri (2007) tarafından Aac – Aam reaktivlik oranlarının bulunmasında, Alb ve diğerleri (2007) tarafından ise 4 – vinilbensülfonikasit (VB) – Aam kopolimerizasyon reaksiyonlarının izlenmesinde kullanılmıştır.°

Polimerizasyon

Akrilamit (Aam, Aldrich) ve Akrilik asit (Aac, Aldrich) ve başlatıcı olarak kullanılan 4,4'-Azo bis (4-siyanovalerik asit) (ACV, Aldrich) temin edildiği gibi kullanıldı. Deneyler Modulab UF/UV marka deiyonize su cihazında elde edilen ve 0.22µm filtre ile filtrelenmiş deiyonize suda gerçekleştirildi. Ortamın pH'ını ayarlamak için NaOH (Aldrich) kullanılırken sistemde taşıyıcı çözücü olarak 0.1 M NaCl (Aldrich) çözeltisi kullanıldı. Polimerizasyon reaksiyonlarına başlamadan önce çözücü pompası vasıtasıyla bütün dedektörlerden çözücü geçirilerek her bir dedektör için taban sinyal değerleri ölçüldü.

Tüm dedektörlerin sinyal stabilizasyonu sağlandıktan sonra akrilik asit ve akrilamit içeren reaktör çözeltisi seyreltilerek dedektör sistemine

yollandı. Seyreltilmiş polimerizasyon çözeltisi sırasıyla çok açılı ışık saçılması dedektörü, diferansiyel basınç sensörüne sahip kapiler viskozimetre dedektörü (Validyne), Shimadzu SPD-10AV Ultraviyole (UV) spektrofotometre dedektöründen geçirildi ve monomer karışımının temel sinyali belirlendi. Monomer karışım çözeltisinin dedektörlere varması ile monomerlerdeki c=c bağının absorpsiyonundan dolayı UV sinyalinde artış meydana geldi. Tüm reaksiyonlarda kullanılan akış hızları reaktörden 0.06 ml/dakika ve taşıyıcı çözücü kabından 1.94 ml/dakika olacak şekilde ayarlandı. Bu akış hızları reaksiyon boyunca sabit tutuldu. Tüm bu işlemler yapılırken inert atmosfer sağlamak için reaktörden sürekli düşük hızda N₂ geçirildi ve buna reaksiyon sonuna kadar devam edildi. Monomerlerin temel sinyal değerleri alındıktan sonra reaktör 60°C'ye ayarlanmış sıcaklık kontrollü su banyosuna yerleştirildi ve reaktör sıcaklığı bir termometre yardımıyla gözlendi. Monomer çözeltisinin sıcaklığı 60°C'ye ulaşır ulaşmaz toz halindeki ACV başlatıcısı reaktöre ilave edilerek polimerizasyon başlatıldı (ACOMP sisteminde dedektörlere ulaşan seyreltilmiş reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 25°C'dir). ACV ilavesi ile istenen pH değerlerine ulaşıldı (pH 5 deneylerinde ACV ilave edilmeden önce reaktör PH'ı 7 iken pH 2 deneylerinde ACV ilavesi ile pH'da büyük bir değişiklik olmadı). Çözelti reaksiyon boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen karışım sağlandı. Reaktör çözeltisinin pH değişimi reaktör içerisine yerleştirilmiş pH metre elektrodu vasıtasıyla reaksiyon boyunca izlendi. Reaksiyon sonunda reaktörde kalan çö-

zelti diğer kimyasal işlemlerde kullanılmak üzere soğutulmuş muhafaza edildi. Tablo 1’de kopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan parametreler verilmiştir. Tüm reaksiyonlarda kullanılan başlatıcı konsantrasyonu $2.5 \cdot 10^{-3}$ g/ml ($8.9 \cdot 10^{-3}$ M) olarak seçildi. Aynı zamanda UV dedektörü 205 nm ve 226 nm dalga boylarına ayarlandı. Monomer ve polimer konsantrasyonlarının belirlenmesinde bu dalga boylarında elde edilen UV sönümlenme katsayıları kullanıldı.

Tablo 1. Kopolimerizasyon reaksiyon parametreleri (Sıcaklık = 60°C)

| pH | Aac % | C _{Aac} (M) | C _{Aam} (M) | C _{NaOH} (M) |
|----|-------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 5 | 0 | ----- | 0.47164 | 0.0025 |
| | 10 | 0.04764 | 0.42289 | 0.04682 |
| | 23 | 0.11261 | 0.37585 | 0.09369 |
| | 30 | 0.14135 | 0.32929 | 0.14102 |
| | 50 | 0.23506 | 0.23523 | 0.23521 |
| | 70 | 0.33039 | 0.14181 | 0.32851 |
| | 76 | 0.35736 | 0.11291 | 0.35688 |
| | 90 | 0.42455 | 0.04732 | 0.42755 |
| 2 | 100 | 0.46536 | ----- | 0.46534 |
| | 50 | 0.23506 | 0.23523 | ----- |
| | 70 | 0.32877 | 0.14112 | ----- |

ACOMP vasıtasıyla monomer ve polimer konsantrasyonlarının belirlenmesi

Kopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan iki monomerin polimere girmiş olan miktarı ile monomer haldeki miktarı UV sonuçları kullanılarak hesaplanmaktadır.

Bu çalışmada Aam A türü monomer, Aac ise B türü monomer olarak alınmaktadır. Seçilmiş bir dalga boyunda ölçülen UV voltajı, monomerler ve bunların polimerleri olan dört türün sorumlu olduğu sinyalleri ihtiva eder:

$$V_{UV} = s \left(\frac{\partial V_{UV}}{\partial [M_A]} [M_A] + \frac{\partial V_{UV}}{\partial [P_A]} [P_A] + \frac{\partial V_{UV}}{\partial [M_B]} [M_B] + \frac{\partial V_{UV}}{\partial [P_B]} [P_B] \right) \quad (1)$$

Bu eşitlikte $[M_A]$ ve $[P_A]$ herhangi bir anda reaktördeki A türünün monomer ve polimer kon-

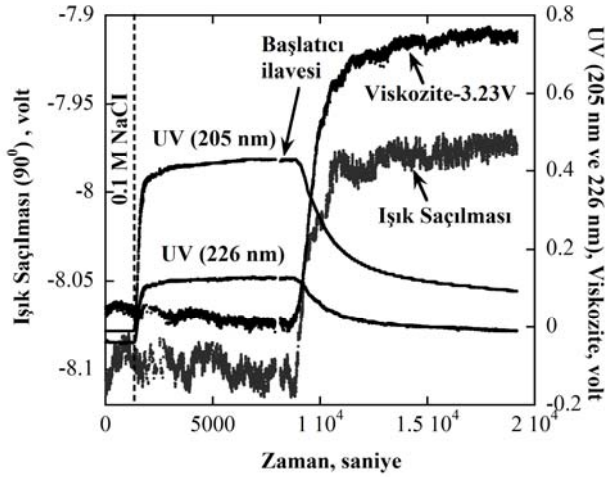
santrasyonlarına karşılık gelirken, $[M_B]$ ve $[P_B]$ ise B türünün monomer haldeki ve polimerdeki konsantrasyonlarına karşılık gelmektedir. $s=0.06/2.00$ ise seyreltme faktörüdür. Konsantrasyon hesabı yapılırken seçilen dalga boylarındaki UV absorpsiyon ölçümleri korunum denklemleri ile birlikte değerlendirilmekte ve herbir türün konsantrasyonu an be an izlenmektedir. Aam ve Aac’nin 205 ve 226 nm dalga boylarındaki absorpsiyon katsayıları oranlarının farklı olması, iki farklı dalga boyu için (1) nolu denklemden elde edilen iki ilişkinin linear bağımsız olmasını sağlar. Korunum yasası bir türün monomer haldeki konsantrasyonu ve polimerdeki konsantrasyonu ile ilişkilidir,

$$[P_A] + [M_A] = [M_A]_0 \quad (2)$$

burada $[M_A]_0$ A türü monomerin başlangıç konsantrasyonunu gösterir. Benzer bir denklem B türü monomer için de yazılır. Burada dönüşümün artması ile birlikte reaksiyon ortamının yoğunluğundaki artış ihmal edilmektedir. Çünkü bu etki seyreltik çözelti polimerizasyonunda çok küçüktür. Yukarıdaki denklemler ışığında monomer ($[M_A]$, $[M_B]$) ve polimer ($[P_A]$, $[P_B]$) konsantrasyonları sürekli olarak izlenmektedir.

DeneySEL çalışMA sonUçları

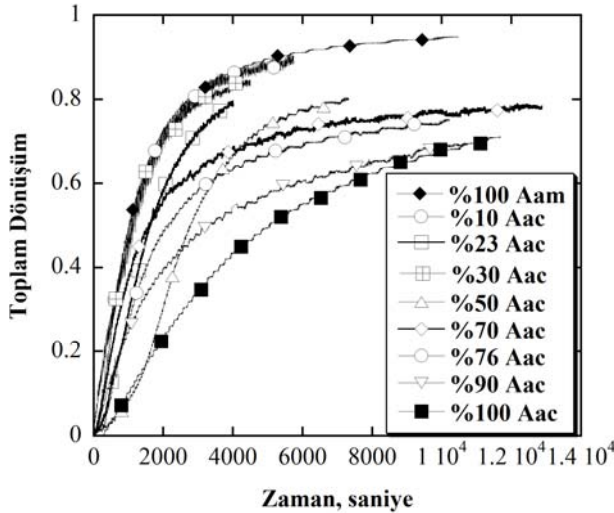
Şekil 2’de pH 5’te yapılmış olan %76 Aac-%24 Aam başlangıç bileşimine sahip olan kopolimerizasyon reaksiyonu için işlenmemiş ACOMP voltajları görülmektedir. Şekil 2’de sırasıyla çözücü sinyali temel değeri, monomer karışımının sinyal değeri, başlatıcının ilave edilme zamanı ve polimerizasyon aşaması görülmektedir. Monomer çözeltisinin sisteme beslenmesi boyunca iki UV sinyalinde artış gözlenirken ışık saçılması ve viskozite sinyalleri değişmemektedir. Polimerizasyon boyunca monomerlerin polimere katılması sırasında çift bağlarını kaybetmeleri her iki dalga boyunda da çift bağa karşılık gelen absorpsiyon değerlerinin azalmasına neden olmaktadır. Buna karşılık reaksiyon süresince polimer konsantrasyonunun artması ile ışık saçılması ve viskozite değerleri artış göstermektedir.



Şekil 2. pH 5'te gerçekleştirilen % 76 Aac-%24 Aam reaksiyonunun ham ışık saçılması, UV ve viskozite voltajları

Reaksiyon kinetiği

pH 5'te gerçekleştirilmiş olan Aac-Aam kopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen toplam dönüşüm grafikleri Şekil 3'de verilmiştir.



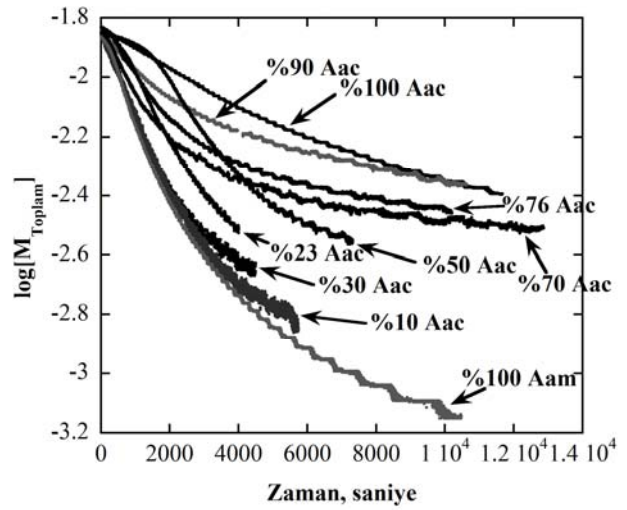
Şekil 3. pH 5'te yapılan tüm reaksiyonlar için toplam dönüşüm – zaman grafiği

Reaksiyon hızı başlatıcı ve monomerlerin konsantrasyonlarına, ilerleme, sonlanma ve başlatıcı bozunma hız sabitlerine bağlıdır. Tüm hız sabitleri için tek bir değer yazarak, reaksiyon boyunca başlatıcı konsantrasyonunun azalmasını da ihmal ederek 1'inci derece kinetik ile işlem yapmak ve 1'inci derece efektif hız sabitini (k_{eff}) belirlemek mümkündür.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{eff}[M] \quad (3)$$

Burada t zamanı, [M] toplam monomer konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Monomer konsantrasyonunun logaritmasının zamana karşı grafiği bu basit tasarımın bu reaksiyonların kinetiğini ifade etmede başarısız olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4'te görüldüğü üzere reaksiyonlar 1'inci derece kinetik ile karşılaştırıldığında, zamanla 1'inci dereceden belirgin bir sapma göstermektedir.



Şekil 4. Monomer konsantrasyonunun logaritmasının zamanla değişimi (pH=5)

Bu sapma reaksiyonun monomere göre daha yüksek dereceli olmasından, reaksiyon ilerledikçe başlatıcı konsantrasyonunun azalmasından yada daha aktif olan türün konsantrasyonunun daha hızlı azalması sonucunda oluşan kompozisyon kaymasından kaynaklanabilir. Muhtemelen bu üç etki de sistemde rol oynamaktadır.

Eğer reaksiyon boyunca başlatıcı konsantrasyonundaki azalma hesaba katılırsa, başlatıcı konsantrasyonunun $[I_2]_0$ zamanla azalması aşağıdaki gibi ifade edilir.

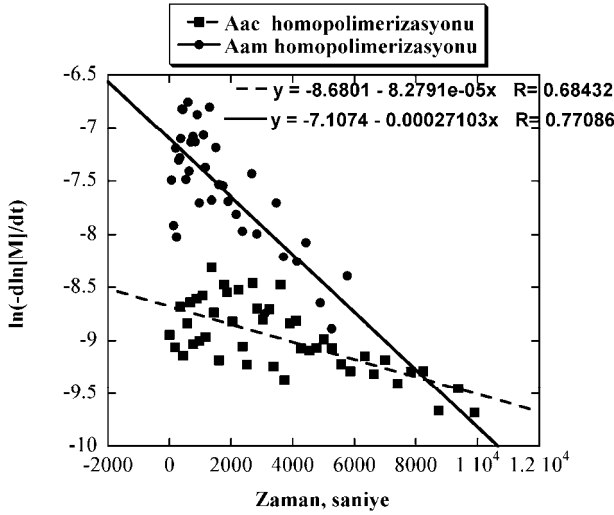
$$[I_2] = [I_2]_0 \exp(-k_d t) \quad (4)$$

Burada k_d başlatıcı bozunma hız sabitidir. Eğer bu durumda reaksiyonun 1'inci mertebeden ol-

duğu kabul edilirse, monomer konsantrasyonunun azalması aşağıdaki gibi yazılır.

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_{\text{eff}} (1 - \exp(-k_d t / 2)) \quad (5)$$

Burada $[M]_0$ başlangıçtaki toplam monomer konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bunun Aac ve Aam homopolimerizasyonlarına uygulanması Şekil 5'te görülmektedir.

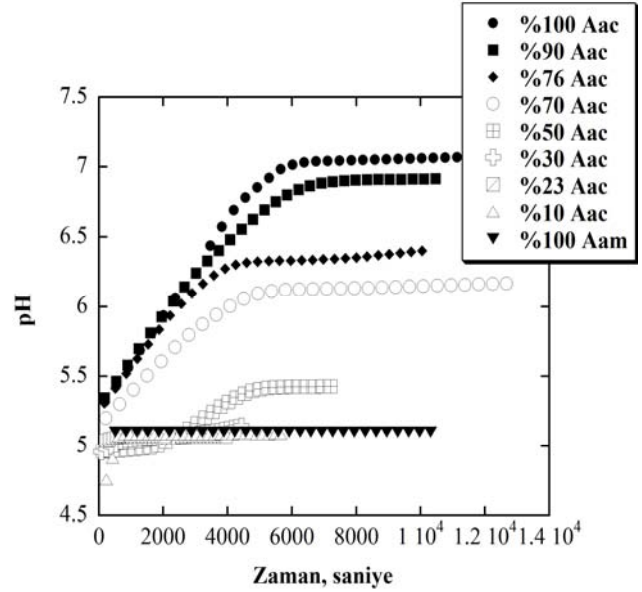


Şekil 5. pH 5'te gerçekleştirilen Aac ve Aam homopolimerizasyonlarından elde edilen ve başlatıcı bozunmasını gösteren fit eğrileri

Şekil 5'te görülen saçılma, başlatıcı bozunmasının reaksiyon kinetiğini açıklamada tek başına hala yetersiz olduğunu ortaya koymaktadır. Bunun yanında Aac ve Aam homopolimerizasyonlarından elde edilen ve başlatıcı bozunmasını gösteren en iyi fit değerleri arasında 3 kat daha fazla fark görülmektedir. Bu fark monomerler başlama prosesinde yer almadığı sürece açıklanamaz.

pH 5'te yapılan deneylerde reaksiyon karışımı akrilamit monomerini, sodyum akrilat formundaki akrilik asiti ve başlatıcı ACV'yi içermektedir. Şekil 6'da gösterildiği gibi, reaksiyon ortamının pH'ı reaksiyon süresince artmaktadır. Bu değişimler akrilamitçe zengin kompozisyonlarda çok küçükken akrilik asitin başlangıç çözeltisindeki yüzdesinin artmasıyla belirgin hale gelmektedir. Akrilik asit homopolimerizasyonunda

reaksiyon sonu çözeltisinin pH değeri 7'ye yakındır.

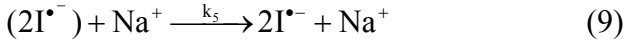


Şekil 6. pH 5'te yapılan reaksiyonlarda ortam pH'ının zamanla değişimi

pH 5'te akrilik asit %98 iyonlaşmış durumda, tuz formunda ve Na^+ karşıt iyonlarına sahiptir. Fakat aynı pH'ta çözünmüş olan ACV'nin kendisi de aynı pozitif sodyum iyonlarını paylaşmak istemektedir. Sonuç olarak negatif yüklü Aac ve ACV iyonları birbirlerini itmekte ve bu da Aam'nin reaksiyona daha hızlı girmesine neden olmaktadır. Bu durum gözönüne alındığında, kafes etkisi (cage effect) önemli bir rol oynar (Ishige ve Hamielec, 1973; Noyes, 1955).



Buna göre reaksiyon artık monomere göre 1'inci dereceden değildir. Bu etkiyi göz önüne alan Noyes reaksiyonların 1.25'inci derece olduğunu Hamielec ise 1.5'uncü derece olduğunu ifade etmişlerdir. Aynı zamanda başlatıcı iyonlaşmış olduğundan, katyonik karşıt iyon aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi kafesi parçalayabilir.

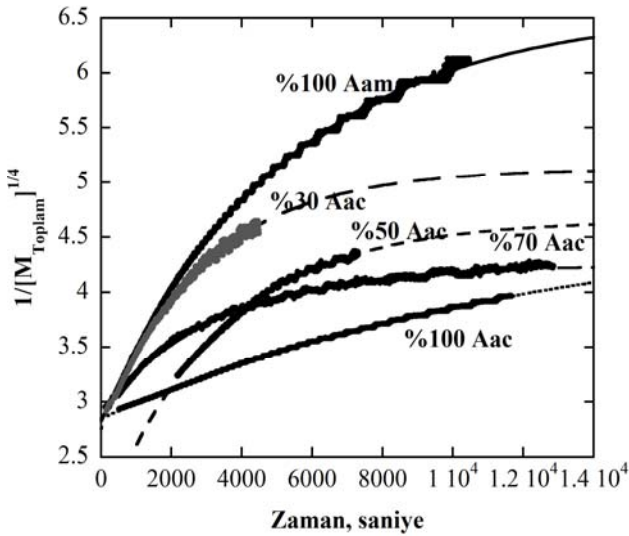


Reaksiyon hız eğrilerinden başlatıcı ömrü ve reaksiyon derecesini bulmak mümkün olmasına rağmen böyle bir işlem çok sayıda fit parametresi içereceğinden çok güvenilir olmayacaktır. Bunun yerine başlatıcı azalması dikkate alınarak, kinetik verilerin (10) denklemi kullanılarak 1.25'inci derece kinetiğe, (11) denklemi kullanılarakta 1.5'uncu derece kinetiğe uygunluğu irdelenmiştir.

$$\frac{1}{[M]^{1/4}} = \frac{1}{[M]_0^{1/4}} + k_{\text{eff}} (1 - \exp(-k_d t/2)) \quad (10)$$

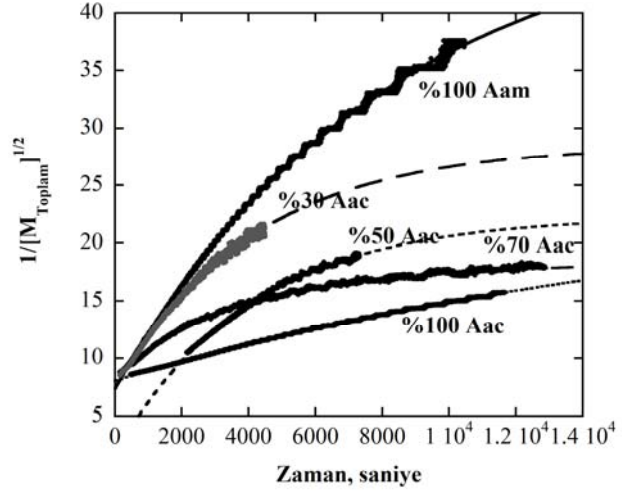
$$\frac{1}{[M]^{1/2}} = \frac{1}{[M]_0^{1/2}} + k_{\text{eff}} (1 - \exp(-k_d t/2)) \quad (11)$$

Şekil 7 farklı kompozisyondaki reaksiyonlara uygulanan 1.25'inci derece kinetik için data fit eğrilerini göstermektedir.



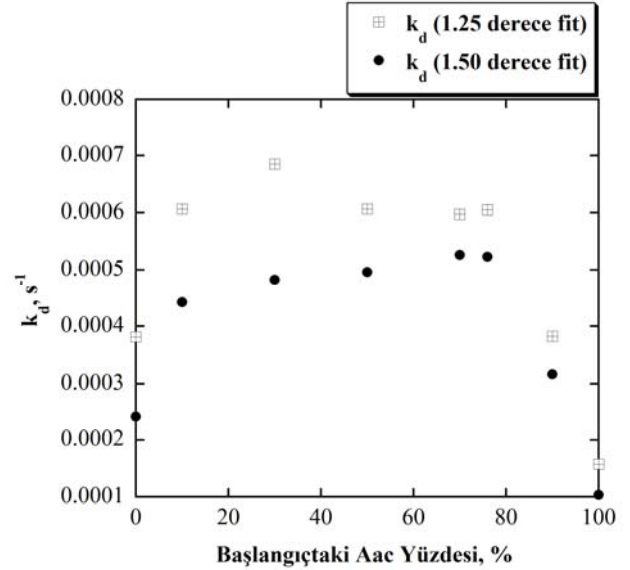
Şekil 7. pH 5'te yapılan reaksiyonlarda 1.25'inci derece kinetik için başlatıcı bozunma hızı fit eğrileri

1.5'uncu derece kinetik için data fit eğrileri ise Şekil 8'de görülmektedir. Aam homopolimerizasyonundan elde edilen başlatıcı bozunma hız sabiti Aac homopolimerizasyonundakinden daha büyüktür. Bu da nötral Aam'nin birincil radikali başlatmada daha aktif olduğunu gösterir.



Şekil 8. pH 5'te yapılan reaksiyonlarda 1.5'uncu derece kinetik için başlatıcı bozunma hızı fit eğrileri

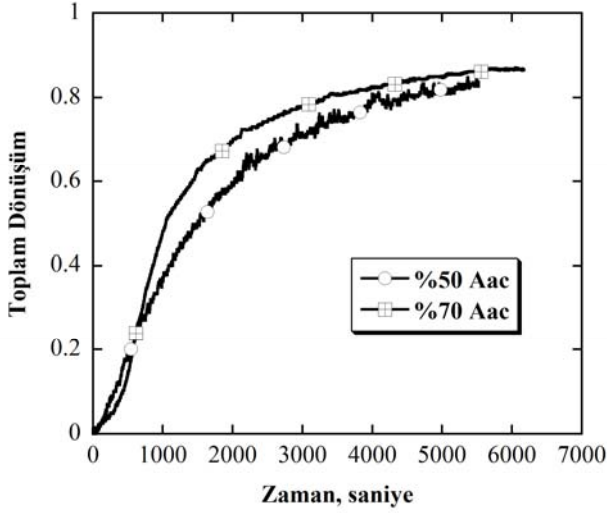
Şekil 9'da pH 5'te gerçekleştirilen deneyler için akrilik asit içeriğinin bir fonksiyonu olarak başlatıcı bozunma hız sabitleri görülmektedir.



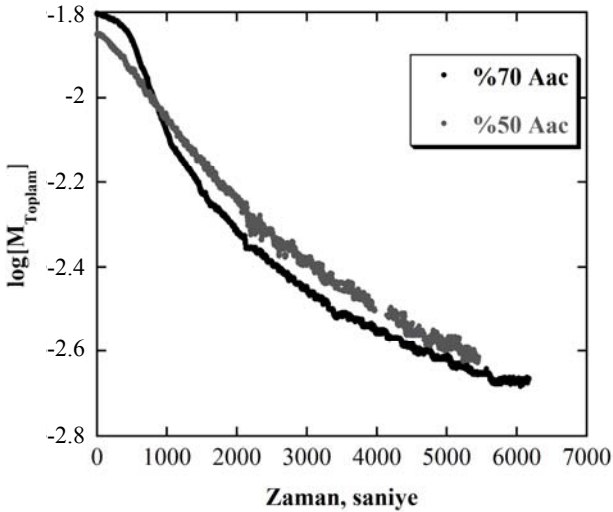
Şekil 9. Başlatıcı bozunma hız sabitinin başlangıç Aac bileşimi ile değişimi (pH = 5)

Bozunma hızlarının kopolimerizasyon bölgesinde daha yüksek olması muhtemelen kompozisyon kaymasından kaynaklanmış olabilir. Sonuç olarak pH 5'te reaksiyon kinetiği kafes etkisi, başlatıcı konsantrasyonunun azalması ve kompozisyon kayması gibi faktörlere bağlıdır. pH 5'te, reaksiyon başlangıç kompozisyonu ne

olursa olsun Aam daha hızlı tükenmektedir. Bu Aam'nin besleme çözeltisindeki fraksiyonundan daha büyük bir hızda kopolimere girdiğini gösterir. pH 2'de gerçekleştirilen kopolimerizasyon reaksiyonları için toplam dönüşüm grafiği Şekil 10'da görülmektedir. Monomer konsantrasyonunun logaritmasının zamana karşı değişimi ise Şekil 11'de verilmiştir.

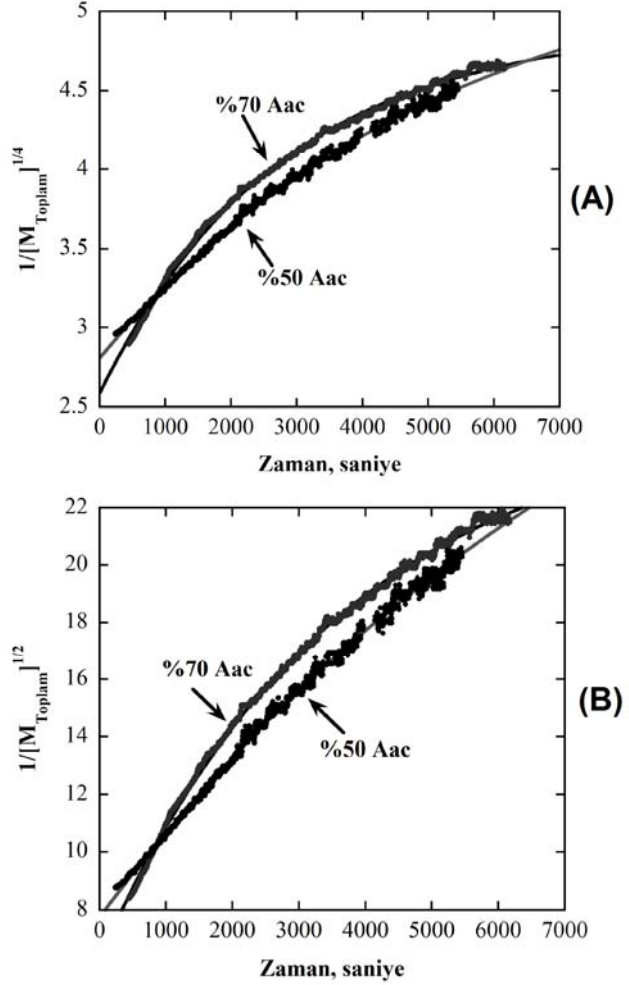


Şekil 10. pH 2' de yapılan tüm reaksiyonlar için toplam dönüşüm – zaman grafiği



Şekil 11. Monomer konsantrasyonunun logaritmasının zamanla değişimi (pH=2)

Grafik pH 2'deki reaksiyonların 1'inci derece kinetikten saptığını göstermektedir. Şekil 12'de ise 1.25'inci ve 1.5'uncu derece kinetiğin pH 2 deney sonuçlarına uyduğu görülmektedir.



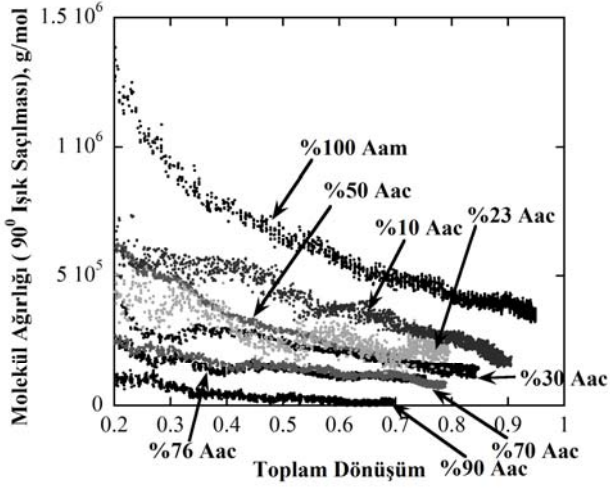
Şekil 12. 1.25'inci (A)-1.50'uncu (B) derece kinetik için başlatıcı bozuma hızı fit eğrileri

Molekül ağırlığı

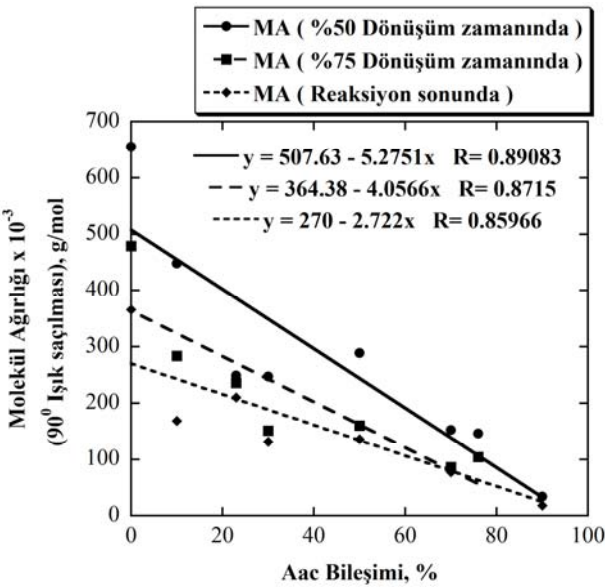
pH 5'te gerçekleştirilen çeşitli reaksiyonlar için ACOMP sisteminden elde edilen molekül ağırlığı evrimi Şekil 13'te verilmiştir. Şekilde ölçüm zamanı boyunca üretilen polimerin molekül ağırlığı görülmektedir. Dönüşümle birlikte molekül ağırlığı azalmaktadır. Reaksiyon süresince reaktördeki monomer konsantrasyonu azaldığından dolayı reaksiyonun ileriki aşamalarında daha küçük zincirli polimer molekülleri üretilmektedir. Aynı zamanda reaksiyon ortamındaki Aam oranı arttıkça daha yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılmaktadır. Bu durum pH 5'de Aam'nin daha büyük bir aktiviteye sahip olduğunun diğer bir göstergesidir.

Şekil 14 pH 5'te yapılan reaksiyonlar için %50, %70 ve sonuç dönüşümlerde elde edilen mole-

kül ağırlıklarının başlangıçtaki Aac içeriğine karşı değişimini göstermektedir.



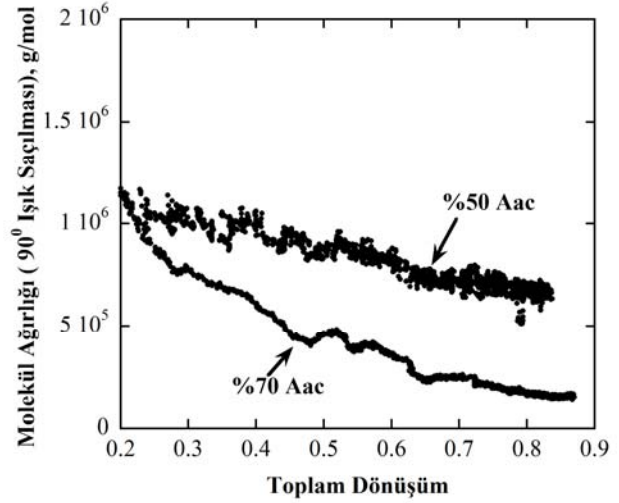
Şekil 13. pH 5'te gerçekleştirilen çeşitli kompozisyondaki reaksiyonlar için molekül ağırlığı değişimi



Şekil 14. Farklı dönüşümlerdeki molekül ağırlığı-başlangıçtaki Aac bileşim grafiği (pH=5)

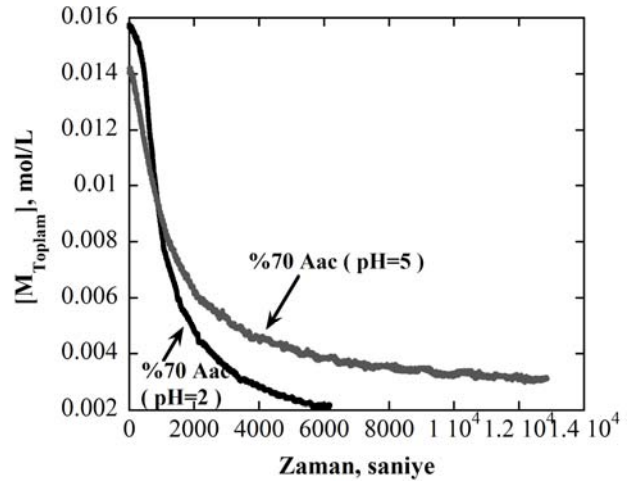
Aac içeriğinin artması ve dolayısıyla reaksiyon hızının azalması ile molekül ağırlığında azalma görülmektedir. Bu durum ilerleme basamağın- dan kaynaklanmaktadır. Başlama ve sonlanma hızları değişmezken ilerlemenin bastırılması daha düşük reaksiyon hızları ve daha düşük molekül ağırlıklarına neden olur. pH 2'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda molekül ağırlığının top-

lam monomer dönüşümü ile azalması Şekil 15'te görülmektedir.



Şekil 15. pH 2'deki reaksiyonlar için molekül ağırlığı-toplam dönüşüm grafiği

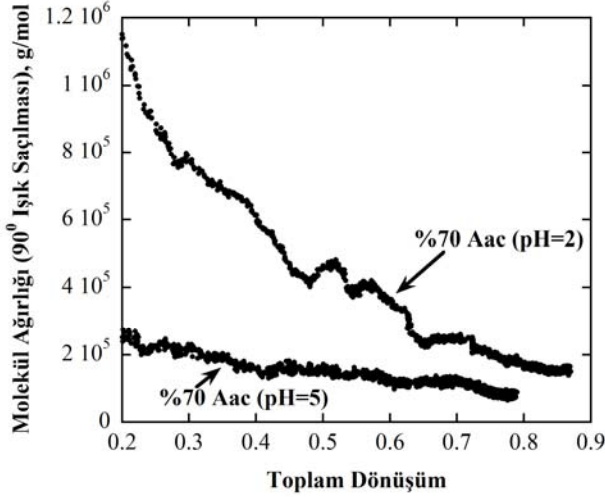
Şekil 16 pH 2 ve pH 5'te gerçekleştirilen %70 Aac bileşimli deneylerde monomer konsantrasyonunun değişimini Şekil 17 ise molekül ağırlığının değişimini göstermektedir.



Şekil 16. pH 5 ve pH 2'de %70 Aac ihtiva eden reaksiyonlarda toplam monomer konsantrasyonunun zamanla azalması

Aynı başlangıç bileşimine sahip olmasına rağmen, pH 2'deki molekül ağırlığı ve reaksiyon hızı pH 5'tekinden daha yüksektir. Benzer bir davranış saf akrilik asit homopolimerizasyonunda gözlenmiştir (Çatalgil-Giz vd, 2004). pH

2’de gerçekleştirilen homopolimerizasyon pH 5’tekenden daha hızlı ve 8-10 kat daha yüksek molekül ağırlığında ürün elde edilmesine neden olmuştur.



Şekil 17. pH 5 ve 2’deki %70 Aac bileşimli reaksiyonlarda toplam dönüşüm- molekül ağırlığı değişimi

Sonuçlar

Bu çalışmada ACV başlatıcısı varlığında ve çözücü olarak su kullanılarak pH 5 ve pH 2’de Aac – Aam kopolimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar bilgisayarla sürekli izleme yöntemi olan ACOMP tekniği ile an be an izlenmiş ve reaksiyon kinetiği incelenmiştir.

Toplam monomer dönüşümleri pH 5’te Aam’nin daha aktif pH 2’de ise Aac monomerinin daha aktif olduğunu göstermiştir. pH 5’te elde edilen sonuçlar, reaksiyon süresince başlatıcı konsantrasyonunun sabit kaldığı göz önünde bulundurulduğunda, reaksiyonların 1’inci mertebe kinetiğe uymadığını göstermiştir. Yine pH 5’te yapılan homopolimerizasyon reaksiyonları incelendiğinde reaksiyonların birinci mertebe olduğu varsayıp, reaksiyon boyunca başlatıcı konsantrasyonundaki azalma dikkate alındığında ise her bir monomer için farklı başlatıcı bozunma hız sabiti bulunmuştur. Bu fark, monomerler başlama prosesinde hesaba katılmadan açıklanamayacağından reaksiyonların daha yüksek mertebelere kaydığını göstermiştir. Kafes etkisi

dikkate alınarak ve reaksiyon süresince başlatıcı konsantrasyonundaki azalma hesaba katılarak pH 5’teki kopolimerizasyon verileri 1.25’inci ve 1.5’uncu mertebe kinetiğe göre değerlendirilmiştir. Sonuçlar 1.25’inci ve 1.5’uncu mertebe kinetiğin verilerimizle uyumlu olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda 1’inci mertebe kinetiğin pH 2 deney sonuçlarını da yeterince karşılamadığı diğer taraftan sonuçların 1.25’inci ve 1.5’uncu mertebe kinetiğe uyduğu görülmüştür.

pH 5’te gerçekleştirilen kopolimerizasyonlar için yapılan molekül ağırlığı analizinde, kopolimer molekül ağırlığının başlangıçtaki Aam bileşimi ile doğru orantılı bir şekilde arttığı saptanmıştır. Aynı zamanda başlangıç bileşimindeki Aac içeriğinin artması ve dolayısıyla reaksiyon hızının azalması ile molekül ağırlığında gözlenen azalma bu etkinin ilerleme basamağından kaynaklandığını ortaya koymuştur.

pH 5 ve pH 2’de gerçekleştirilen ve aynı başlangıç bileşimine sahip deneylerde molekül ağırlığı ve reaksiyon hızının pH 2’deki reaksiyonda daha büyük olduğu görülmüş ve bu durumun ilerleme aşamasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Eğer başlama aşamasından kaynaklanmış olsaydı daha çok zincir radikali oluşacağından bu radikaller birbirlerini daha hızlı sonlandırıyorlardı ve reaksiyonun hızlanması molekül ağırlığının düşmesine neden olurdu.

Kaynaklar

- Alb, A. M., Farinato, R., Calbick, J. ve Reed, W. F., (2006). Online monitoring of polymerization reactions in inverse emulsions, *Langmuir*, **22**, 831-840.
- Alb, A. M., Paril, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A., ve Reed, W. F., (2007). Evolution of composition, molar mass, and conductivity during the free radical copolymerization of polyelectrolytes, *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 8560-8566.
- Cabaness, W. R. ve Wang, M. C., (1975). The effect of SiCl_4 , GeCl_4 and SnCl_4 in the copolymerization of acrylic acid and acrylamide, *Journal of Polymer Science, Polymer Letter Edition*, **13**, 269-272.
- Cabaness W. R., Yen-Chin-Lin, T. ve Parkanyl, C., (1971). Effect of pH on the reactivity ratios in the

- copolymerization of acrylic acid and acrylamide, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, **9**, 2155-2170.
- Çatalgil-Giz, H., Giz, A., Alb, A. M., Öncül-Koç, A. ve Reed, W. F., (2002). Online monitoring of composition, sequence length, and molecular weight distributions during free radical copolymerization, and subsequent determination of reactivity ratios, *Macromolecules*, **35**, 6557-6571.
- Çatalgil-Giz, H., Giz, A., Alb, A. M. ve Reed, W. F., (2004). Absolute online monitoring of acrylic acid polymerization and the effect of salt and pH on reaction kinetics, *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 1352-1359.
- Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötz, J., Philipp, B., Seidel, Ch. ve Stscherbina, D., (1994). *Polyelectrolytes: formation, characterization and application*, Hanser Publication, New York.
- Florenzano, F.H., Strelitzki, R. ve Reed, W. F., (1998). Absolute online monitoring of molar mass during polymerization reactions, *Macromolecules*, **31**, 7226-7238.
- Giz, A., Çatalgil-Giz, H., Alb, A. M., Brousseau, J. L., ve Reed, W.F., (2001). Kinetics and mechanism of acrylamide polymerization from absolute, online monitoring of polymerization reaction, *Macromolecules*, **34**, 1180-1191.
- Ishige, T. ve Hamielec, A. E., (1973). Solution polymerization of acrylamide to high conversion, *Journal of Applied Polymer Science*, **17**, 1479-1506.
- Kurenkov, V. F. ve Myagchenkov, V. A., (1980). Effects of reaction medium on the radical polymerization and copolymerization of acrylamide, *European Polymer Journal*, **16**, 1229-1239.
- Mast, C. J., ve Cabaness W. R., (1973). The effect of zinc chloride on the copolymerization of acrylic acid and acrylamide, *Journal of Polymer Science, Polymer Letter Edition*, **11**, 161-163.
- Noyes, R. M., (1955). Kinetics of competitive processes when reactive fragments are produced in pairs, *Journal of American Chemical Society*, **77**, 2042-2045.
- Paril, A., Alb, A. M., Giz, A. T. ve Çatalgil-Giz, H., (2007). Effect of medium pH on the reactivity ratios in acrylamide acrylic acid copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 968-974.
- Ponratnam, S. ve Lal Kapur, S., (1977). Reactivity ratios of ionizing monomers in aqueous solution, *Die Makromolekulare Chemie*, **178**, 1029-1038.
- Rintoul, I. ve Wandrey, C., (2005) Polymerization of ionic monomers in polar solvents: Kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid, *Polymer*, **46**, 4525-4532.
- Rintoul, I. ve Wandrey, C., (2005). Approach to predict copolymer composition in case variable monomer reactivity, *Macromolecules*, **38**, 8108-8115.
- Sabhapondit, A., Borthakur, A. ve Haque, I., (2003). Characterization of acrylamide polymers for enhanced oil recovery, *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 1869-1878.
- Shawki, S. M. ve Hamielec, A. E., (1979). Estimation of the reactivity ratios in the copolymerization of acrylic acid and acrylamide from composition-conversion measurements by an improved nonlinear least squares method, *Journal of Applied Polymer Science*, **23**, 3155-3166.
- Truong, N. D., Galin, J.C., Francois, J. ve Pham, Q. T., (1986). Microstructure of acrylamide-acrylic acid copolymers: 2. as obtained by direct copolymerization, *Polymer*, **27**, 467-475.