

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

85027

**AKRİLİK ASİT ESASLI SÜPER ABSORBAN JELLERLE
İLGİLİ ÇALIŞMALAR**

Kimya Yük. Müh. Osman İSMAIL

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 06-05-1999

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Abdülkadir KUYULU

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Murat ORBAY

: Prof. Dr. Tuncer ERCİYES

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

İSTANBUL, 1999

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	i
KISALTMA LİSTESİ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iii
ÇİZELGE LİSTESİ	v
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii

1.	GİRİŞ	1
2.	KAYNAK TARAMASI	3
2.1	Polimerlerle İlgili Genel Bilgiler	3
2.1.1	Polimerlerin sınıflandırılması	3
2.2	Polimerizasyon Yöntemleri ve Kinetiği	4
2.2.1	Adım (kondenzasyon) polimerizasyonu	4
2.2.2	Zincir (katılma) polimerizasyonu	5
2.2.2.1	Serbest radikal polimerizasyonu	6
2.2.2.1.1	Serbest radikal polimerizasyonu kinetiği	8
2.2.2.2	İyonik polimerizasyon	9
2.3	Polimerizasyon Sistemleri	10
2.3.1	Kütle (bulk) polimerizasyon	10
2.3.2	Çözelti polimerizasyonu	11
2.3.3	Emülsiyon polimerizasyonu	11
2.3.4	Süspansiyon polimerizasyonu	12
2.3.4.1	Klasik süspansiyon polimerizasyonu	12
2.3.4.2	İnvers (ters) süspansiyon polimerizasyonu	14
2.3.4.2.1	İnvers süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar	15
2.3.4.2.2	İnvers süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan sürfaktanlar	17
2.4	Hidrojeller ve Çapraz Bağlanma	19
2.5	Süper Absorban Jeller	21
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	26
3.1.1	Kullanılan kimyasal maddeler	26
3.1.2	Kullanılan cihazlar	26

3.2	Akrilik Asidin İnvers Süspansiyon Polimerizasyonu	27
3.2.1	Çözelti fazının hazırlanması ve organik faz	27
3.2.2	Polimerizasyon deney düzeneği	27
3.2.3	Akrilik asidin polimerizasyonunda optimum şartların belirlenmesi ...	28
3.2.4	Akrilik asidin değişik monomerlerle polimerizasyonu	30
3.2.4.1	Akrilik asidin, NaOH ile nötralizasyonu sonucunda yapılan deneyler	30
3.2.4.2	Akrilik asidin, KOH ile nötralizasyonu sonucunda yapılan deneyler	32
3.2.5	Polimerizasyon sonrası yapılan işlemler	35
3.3	Polimerlerin Karakterizasyonu	35
3.3.1	Polimerlerin yapılarının incelenmesi	35
3.3.2	Polimerlerin su absorblama kapasitesi ve su absorblama hızı tayinleri	44
3.4	Polimerlerin Toprak ve Bitki Üzerindeki Deneyleri	51
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	76
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR		82
EKLER		87
Ek 1 Polimersiz toprağın bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....		87
Ek 2 Saksı ve Bitki Fotoğrafları		88
ÖZGEÇMİŞ.....		89

SİMGE LİSTESİ

R	: Benzen halkası
$R\bullet$	: Radikal
I	: Başlatıcı
M	: Monomer
$M_1 \bullet$	: M_1 tipi uç gruba sahip polimer radikali
$M_2 \bullet$	: M_2 tipi uç gruba sahip polimer radikali
$M_3 \bullet$	: M_3 tipi uç gruba sahip polimer radikali
C^*	: Serbest radikal konsantrasyonu
$R_{i,th}$	: Termal olarak başlayan reaksiyonun hız sabiti
R_p	: İlerleme aşamasında ilerleme hızı
f	: Başlatıcının etkinlik faktörü
k_d	: Başlatıcının ayrışma hız sabiti
k_i	: Başlama basamağının hız sabiti
k_p	: İlerleme reaksiyonun hız sabiti
k_{tc}	: Orantılı sonlanma reaksiyonun hız sabiti
k_{td}	: Orantısız sonlanma reaksiyonun hız sabiti

KISALTMA LİSTESİ

EGDM : Etilen glikol dimetakrilat

HEMA : 2-hidroksi etil metakrilat

PEG 200 : Polietilen glikol

PEG 1000 : Polietilen glikol

PEG 4000 : Polietilen glikol

HLB : Hidrofilik-lipofilik dengesi



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Heterojen faz polimerizasyonun sınıflandırılması	11
Şekil 3.1 Polimerizasyon deney düzeneği	28
Şekil 3.2 Akrilik asidin FTIR spektrumu	36
Şekil 3.3 HEMA-potasyum akrilat esaslı polimerin FTIR spektrumu	37
Şekil 3.4 HEMA-sodyum akrilat esaslı polimerin FTIR spektrumu.....	38
Şekil 3.5 EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin FTIR spektrumu.....	39
Şekil 3.6 PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimerin SEM mikrografı.....	41
Şekil 3.7 PEG 200-sodyum akrilat esaslı polimerin SEM mikrografı.....	42
Şekil 3.8 EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin SEM mikrografı.....	43
Şekil 3.9 HEMA-potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	46
Şekil 3.10 EGDM-potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	46
Şekil 3.11 Potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	46
Şekil 3.12 PEG 200-potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	47
Şekil 3.13 PEG 1000-potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	47
Şekil 3.14 PEG 4000-potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	47
Şekil 3.15 EGDM-sodyum akrilat (organik faz gazyağı) esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	48
Şekil 3.16 HEMA-sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	48
Şekil 3.17 EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	48
Şekil 3.18 Sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	49
Şekil 3.19 PEG 200-sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	49
Şekil 3.20 PEG 1000-sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	49
Şekil 3.21 PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi.....	50
Şekil 3.22 HEMA-potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	52
Şekil 3.23 EGDM-potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	53

Şekil 3.24	Potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	54
Şekil 3.25	PEG 200-potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	55
Şekil 3.26	PEG 1000-potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	56
Şekil 3.27	PEG 4000-potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	57
Şekil 3.28	Çözücü olarak ortamda gazyağı kullanılması ile elde edilen polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	58
Şekil 3.29	HEMA-sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	59
Şekil 3.30	EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	60
Şekil 3.31	Sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	61
Şekil 3.32	PEG 200-sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	62
Şekil 3.33	PEG 1000-sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	63
Şekil 3.34	PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	64
Şekil 3.35	HEMA-potasyum akrilat ve HEMA-sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri.....	66
Şekil 3.36	EGDM-potasyum akrilat ve EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri.....	67
Şekil 3.37	Potasyum akrilat ve sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri.....	68
Şekil 3.38	PEG 200-potasyum akrilat ve PEG 200- sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri.....	69
Şekil 3.39	PEG 1000-potasyum akrilat ve PEG 1000-sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri.....	70
Şekil 3.40	PEG 4000-potasyum akrilat ve PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlıkdeğişimleri.....	71
Şekil 3.41	EGDM-sodyum akrilat esaslı, siklohekzan ve gazyağı ortamında elde edilen polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri.....	72
Şekil 3.42	Sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri.....	74
Şekil 3.43	Potasyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri.....	75
Şekil 3.44	Polimersiz toprağın bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi.....	87

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları	16
Çizelge 2.2 Süper absorban polimer bileşimlerinde kullanılan yüzey aktif maddeler	19
Çizelge 3.1 Polimerlerin su absorplama kapasiteleri ve su absorplama hızları	44
Çizelge 3.2 Polimerlerin bitki ve toprak üzerindeki deney sonuçları	65



TEŐEKKÖR

Doktora çalıőmalarım sırasında deneyimlerini benden esirgemeyen ve bana her zaman destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Abdölkadir KUYULU'ya teőekkör ederim.

Tez yazımı esnasındaki yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım araştırma görevlisi Sayın Dr.Serap KOCABIYIK'a, Sayın Kim.Yük. Müh. İlknur KÜÇÜK'e, Sayın Kim. Yük. Müh. Serkan BARIő'a ve diğer araştırma görevlisi arkadaşlarıma teőekkör ederim.

OSMAN İSMAIL

ÖZET

Bu çalışmada, invers süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak tanecikli yapıda ve tarım toprağını şartlandırmak üzere akrilik esaslı süper absorban polimerler sentezlendi.

Söz konusu süper absorban polimerler, monomerlerin sulu çözeltisinin sürekli organik faz içinde dağıtılması ile elde edildi. Invers süspansiyon polimerizasyonu, sikloheksan içinde çapraz bağlayıcı /monomer oranı belirlenmiş kısmen nötralize edilmiş akrilik asidin sulu çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Süspansiyonu sağlamada sorbitan monostearat kullanıldı.

Süper absorban polimerlerin davranışlarına etki eden parametrelerin etkisini incelemek için; başlangıç monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, nötralizasyon derecesi, çözelti fazının ilave hızı, başlatıcı miktarı ve cinsi, sürfaktan miktarı ve cinsi, sıcaklık, karıştırma hızı, karıştırıcının tipi, organik fazın cinsi ve miktarı denenerek optimum şartlar sağlandı.

Akrilik asitin, nötralizasyonu için NaOH ve KOH, ikinci bir monomer olarak 2-hidroksi etilmetakrilat, reaksiyona girmeyip gözenek oluşturucu olarak polietilen glikol (PEG 200, PEG 1000, PEG 4000), çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilendiakrilamid, ayrıca ikinci bir monomer ve çapraz bağlayıcı olarak etilen glikoldimetakrilat, başlatıcı olarak potasyum persülfat, organik faz olarak sikloheksan ve gazyağ, sürfaktan olarak da sorbitan monostearat kullanıldı.

Elde edilen absorban polimerlerin, suyu absorplama kapasiteleri ve absorplama hızları gibi karakteristik özellikleri tayin edildikten sonra toprak ve bitki üzerindeki denemeleri yapıldı. EGDM (etilen glikoldimetakrilat)-sodyum akrilat esaslı polimerin en iyi absorpsiyon kapasitesine (193.4883 g/1g), HEMA-sodyum akrilat ve PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimerlerin de en iyi su absorplama hızlarına (sırasıyla 1gr polimer 43.1744 g/ 85 s - 88.995 g/ 105 s) sahip olduğu görüldü. Bitkiler üzerindeki, denemelerde de EGDM- sodyum akrilat esaslı polimerin en iyi sonucu verdiği tespit edildi.

ABSTRACT

In this study, acrylic based super absorbent polymers were synthesized with inverse suspension polymerization technique to be used for conditioning soil. The said super absorbent polymers were obtained from the aqueous solution of monomers dispersed in a continuous organic phase. The inverse suspension polymerization was accomplished with the use of the aqueous solution of partly neutralized acrylic acid with a predetermined cross-linker agent/monomer rate in cyclohexan. Sorbitan monostearat was used to obtain the suspension.

In order to examine the effect of parameters having influence on the behaviours of super absorbent polymers, optimal conditions were obtained on an empirical basis by adjusting the beginning monomer and cross-linker concentration, the neutralization degree, the initiator type and amount, the surfactant amount and type, the organic phase amount and type, rate of addition of the aqueous phase, the temperature, stirring speed, and the type of the mixer.

NaOH and KOH, for the neutralization of acrylic acid, 2-hydroxy ethylmetacrylate as a secondary monomer, polyethylene glycol (PEG 200, PEG 1000, PEG 4000) as a pore making agent N,N'-methylendiacylamide as a cross-linker agent, ethylene glycoldimetacrylate as secondary monomer and a cross-linker agent, potassium persulfate as the initiator, cyclohexane as the organic phase and gas oil, sorbitan monostearat as the surfactant agent were used.

The characteristic features of the obtained absorbent polymers such as water absorption capacities and absorption rates were determined experiment were conducted on the soil and plants. It was observed that the EGDM (ethylene glycoldimetacrylate)-sodium acrylate based polymers had a good absorption capacity (193.4881 g / 1 g), HEMA-sodium acrylate and PEG 4000 – sodium acrylate based polymers has best water absorption rates (43.1744 g / 85 sec and 88.995 g / 105 sec, relatively). The EGDM-sodium acrylate based polymer turned out to yield best results in experiments conducted on plants.

1. GİRİŞ

Günümüzde polimerlerin kullanım alanları giderek genişlemekte ve bunun doğal sonucu olarak önemleri artmaktadır. Özellikle endüstriyel olarak pek çok kullanım alanı bulunan polimerlerin değişik özelliklerinin ortaya çıkarılması ve geliştirilmesi yönünde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

İnsan sağlığına ve çevreye gösterilen özen, sanayi kuruluşlarını, özellikle insana ve çevreye zararlı atıkların ortadan kaldırılması ve zararlı olanların uzaklaştırılması için uygulanırlığı kolay, verimi yüksek ve ekonomik açıdan ucuz yöntemlerin geliştirilmesi amaçlı araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmaların en önemlilerinden biri de yüksek oranda su absorplama kapasitesine sahip polimer jellerin eldesidir.

Yüksek oranda su absorplayan polimerler ya da hidrojel suda çözünmez (hidrofilik) polimerler olup, kendi ağırlıklarının 10-1000 katı kadar su, tuzlu su veya fizyolojik sıvıyı emerek şişebilirler. Hidrojel, yüksek hidrofilliğe sahip olmalarına rağmen, çapraz bağlı makromolekül yapısına sahip olduklarından suda çözünmezler. Bu polimerler genellikle karboksilik grupları içerirler. Polimer yumağı, eksi yüklerin elektrostatik itimi sonucunda uzar ve genişlerler. Karboksilik gruplar, su ile hidrojen bağları oluşturarak birbirlerini karşılıklı olarak etkilerler. Çapraz bağlanmanın varlığı, faz ayrışımı olmaksızın jel oluşumuna ve üç boyutta ağırlık şişmesine neden olur. Süper absorban polimerler kimyasal yapılarına göre üç ana gruba ayrılırlar (Riccardo, 1994):

1. Çapraz bağlanmış poliakrilikler ya da poliakrilamidler,
2. Selüloz ya da nişasta ilaveli akrilonitritli graft kopolimerler,
3. Çapraz bağlanmış maleik anhidrit kopolimerleri.

Bu çalışma birinci gruba dahildir. Süper absorban polimerlerde istenilen özelliklerin başında su emme gücünün yüksek olması, emmeden sonra akıp gitmemesi, iyi bir mekanik dirence sahip olması gelir. Aynı zamanda sıvıyı bir kaç kez emebilip serbest bırakması gerekir. Bu nedenle polimerin dış yapısı birçok uygulamalarda önemlidir. Polimer toksik olmamalı, reaksiyona girmemiş monomerleri içermemelidir. Monomer ve üretim işleminin maliyeti düşük olmalıdır (Riccardo, 1994).

Uygulamada, bir polimerde birçok zıt özelliğin bir arada bulunması istenir, bunu sağlamak her zaman kolay olmamaktadır. Örneğin bir polimerin çapraz bağ derecesi artırıldığında emme oranı ve jel kuvveti artar, fakat emme kapasitesi azalır. Bu nedenle endüstriyel araştırma gruplarının çabaları, istenilen özellikler ve sonuç arasında en iyi dengeyi

sağlamak yönündedir Polimerlerin su emme özellikleri, farklı şekillerde değerlendirilir. Emme kapasitesi bir polimer örneğini denge noktasına gelene kadar yeterli bir zaman içerisinde su içine koyup, fazla suyun uzaklaştırılmasından sonra elde edilen jeli tartmakla belirlenir (Riccardo, 1994).

Absorban polimerler, ilk defa 1950'lerin sonlarına doğru Amerika'da sentezlenmiş ve çok spesifik kullanımlar için tasarlanmışlardır. Fakat bunların endüstriyel alanda gelişimi Japonya'da 1970'lerin ortalarında başlar. 1980'lerin başında Amerika'da ve daha sonra Avrupa'da sentetik süper absorban polimerlerin belli bir basınç altında su tutma kapasiteleri hesaplanmıştır (Trijasson vd., 1990).

Süper absorban polimerlerin en önemli uygulaması, insanların sağlığına yararlı ürünlerin imalatı içindir. Bunlar kullanılıp atılabilen bezler, peçeteler, havlular, süngerler, cerrahi yastıklardır. Bu durumda zehirsiz olması en önemli faktörlerden biridir. Günümüzde ultra bezlerin kullanımı (süper absorban polimer içeren) Avrupa'da % 65'e ulaşmış ve dünya çapında bu polimerlerin üretimi yılda 100 000 tonu aşmıştır (Trijasson vd., 1990).

Bunların dışında süper absorban polimerler tarımda, eczacılıkta, atık sularda, petrol endüstrisinde, yağların dehidrate edilmesinde kullanılırlar.

İnvers süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile polimerizasyonu gerçekleştirmek için literatür ve deneysel verilere dayanılarak; karıştırma hızı, sıcaklık, akrilik asidin nötralizasyon derecesi, çözelti fazının reaktöre beslenme hızı, monomer/çapraz bağlayıcı oranı, çapraz bağlayıcı ve sürfaktan miktarı gibi parametreler üzerinde değişiklikler yaparak optimum şartlar belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmanın amacı dört maddede özetlenebilir:

- a) İnvers süspansiyon polimerizasyonu tekniğinin oluşturulması,
- b) Polietilen glikollerin (PEG-200, PEG-1000, PEG-4000), 2-hidroksi etilmetakrilat (HEMA) ve etilen glikoldimetakrilat'ın (EGDM) elde edilecek olan polimerlerin su absorpsiyon kapasitesine ve hızına etkisinin incelenmesi,
- c) Sodyum akrilat ve potasyum akrilat esaslı absorban jellerin, su absorpsiyon kapasitesi ve hızları arasındaki farklılığın incelenmesi,
- d) Elde olunan tanecik yapılı absorban jellerin laboratuvar şartlarında bitki ve toprak üzerindeki etkileşimlerinin incelenmesidir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1 Polimerlerle İlgili Genel Bilgiler

Polimerler, ufak moleküllü basit organik bileşikler olan monomerlerin reaksiyonu sonucunda oluşan makro molekülüdür. Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler birbirinin aynı olabileceği gibi iki veya daha çok türden de olabilir. Ortalama bir polimer molekülünde bulunan tekrar ünitesi sayısına polimerizasyon derecesi denir. Bir monomer, yeni bağlar oluşturan herhangi bir reaksiyon ile bir polimere dönüştürülebilir. Herhangi bir polimerizasyon şemasının esasını bir monomerin oluşturabileceği bağ sayısı belirler. Bu bağ sayısına fonksiyonluluk denir. İki fonksiyonlu grup içeren monomerlerin birleşmesi ile lineer polimer molekülleri elde edilir. Eğer monomer ikiden fazla fonksiyonlu grup içeriyorsa dallanmış ya da çapraz bağlı polimerler oluşur. Tek tür monomerden oluşan polimerler homopolimer, iki farklı tekrar ünitesine sahip polimerler kopolimer olarak adlandırılır. Üç ayrı tür monomerden elde edilen polimere ise terpolimer denir (Baysal, 1981).

2.1.1 Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılması, değişik kriterler göz önüne alınarak farklı şekillerde yapılabilir. Polimerler doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılırlar (Pişkin, 1982):

1- Doğal polimerler : Proteinler, polisakkaritler, reçineler ve elastomerler,

2- Yapay polimerler : Termoplastikler, termosetler, elastomerler ve elyaflar.

Elastomerler hem doğada vardır, hem de yapay olarak üretilirler. Plastikler, elastomerler ve elyaflar arasında kesin bir sınır yoktur. Katı plastikler ve elyaflar şekil değiştirmede dirençli olup uzama katsayıları azdır. Elastomerler şekil değiştirebilirler. Basınç altında uzayıp tekrar kısalabilirler. Esneklik özelliği gösterirler. Örneğin poliamidler, poliesterler ve polipropilen hem elyaf hem de plastik maddeler sınıfına girerler. Polietilen, politetrafloroetilen, polistiren, polimetilmetakrilat, üre formaldehit, melamin formaldehit, fenol formaldehit, yalnız plastikler sınıfına girerler. Poliizopren, polibütadien yalnız elastomer sınıfına girerler. Polivinilklorür, poliüretanlar ve polisiklozanlar hem elastomer hemde plastik sınıfına girerler.

Polimerler genel olarak dört durumda bulunabilirler. Amorf, yarı kristalin, kristalin ve elastomer polimerlerden bahsedilebilir. Amorf polimerlerde, polimer zincirleri gelişigüzel

şekilde birbirinin içine girmiş yumaklar şeklindedir. Kristalin polimer yapısında ise polimer zincirlerinin büyük bir kısmı belli bir düzende kristallenmiştir. Yarı kristalin durumda ise polimer yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümleri ise amorf yapıdadır. Düzensiz hal, camsı veya kırılğan olabilir. Ayrıca polimerler, bir sıvının viskozite karakteristiklerini gösterir şekilde veya lastiğimsi katıların elastikliğini gösterir şekilde, erimiş halde bulunabilir. Bu farklılıklar sıcaklığa, molekül ağırlığına ve kimyasal yapıya bağlı olarak oluşmaktadır (Şenvar, 1986).

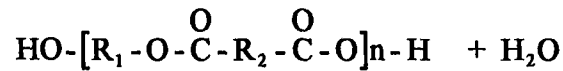
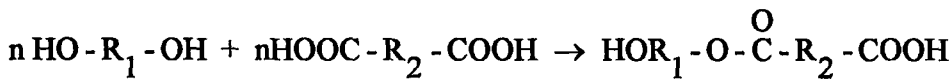
Polimerler, günlük yaşantıda ve sanayinin pek çok alanında kullanılırlar. Sahip oldukları farklı özellikler dolayısıyla da kendilerine pek çok yeni kullanım alanları bulabilmektedirler. Son yıllarda polimerlerin gösterdiği absorpsiyon yeteneği dikkate alınarak, absorpsiyon yeteneğine sahip polimerler üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Klasik absorbanlarla kıyaslanarak, bunlara alternatif olabilecekleri görülmüştür. İlerleyen bölümde absorban polimerler ve kullanım alanları ile ilgili, literatürlerde bulunan çalışmalardan yararlanılarak bilgiler verilmektedir.

2.2 Polimerizasyon Yöntemleri ve Kinetiği

Polimerleri elde etmede kullanılan başlıca iki ana yöntem vardır. Bunlar, adım polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonudur (Baysal, 1981; Pişkin, 1982).

2.2.1 Adım (kondenzasyon) polimerizasyonu

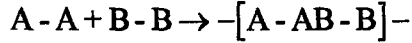
Adım polimerizasyonunda iki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip monomerler, genellikle katalizör yardımı ile reaksiyona girerek polimeri meydana getirirler. Polimer molekülleri oluşurken, çoğu kez bazı küçük moleküllerin de oluştuğu görülür. Adım polimerizasyonu, polimerik maddenin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Bir diol ile bir diasit arasında adım polimerizasyonu ile poliestерleşme reaksiyonu örnek olarak verilebilir. Eğer açığı çıkan su sürekli olarak ortamdan uzaklaştırılırsa,



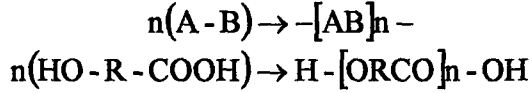
denge kurulamayacağı için önce iki fonksiyonlu grup taşıyan dimerler meydana gelecek ve

sonra büyük moleküller oluşacaktır. Polimerizasyon, basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı sürekli artacaktır.

Bir tür fonksiyonlu grup taşıyan monomerler (esterleşmede olduğu gibi) ;



birden fazla tür fonksiyonlu grup taşıyan monomerler (hidroksi asitlerde olduğu gibi) ;



şeklinde polimerleşecektir.

Adım polimerizasyonunun önemli karakteristik özellikleri şöyle sıralanabilir:

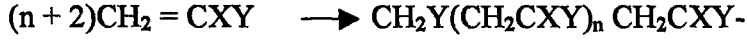
- Polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcında monomer, oligomerleri oluşturmak üzere reaksiyon ortamından kaybolur.
- Polimerizasyon ilerledikçe zincir uzunluğu artar.
- Zincir uzunluğu arttıkça fonksiyonlu grupların konsantrasyonu azalacağı için, yüksek molekül ağırlıklı polimerler daha yavaş olarak sonra meydana gelir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edebilmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
- Adım polimerizasyonu reaksiyonlarında polimerizasyonun başlama, ilerleme, sonlanma aşamalarının hızları ve yürüyüş şekilleri birbirlerine benzer.
- Polimerizasyon hızının, sıcaklık ile artmasına karşılık, polimerin molekül ağırlığı bundan pek fazla etkilenmez.
- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edebilmek için, yüksek dönüşümlere gitmek gerekir. Bunun için monomerler saf ve stokiometrik oranlarda alınmalıdır.
- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her büyüklükte moleküllerin bir karışımı bulunur.

Adım polimerizasyonu kinetiği incelenirken, aynı tür fonksiyonel grupların molekül ağırlığından bağımsız olarak aynı ölçüde reaktif oldukları kabul edilir. Başka bir ifade ile bir monomer molekülünün başka bir monomerle veya bir polimer zinciri ile aynı reaktivlikle reaksiyon verdiği kabul edilir (Baysal, 1981; Pişkin, 1982).

2.2.2 Zincir (katılma) polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde genellikle çok sayıda doymamış moleküller birleşerek polimerleri oluştururlar. Monomer birimleri kovalent bağlarla bağlanırlar.

Örneğin:



Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, aynı cins monomerler olabileceği gibi iki veya daha fazla çeşitli monomerler de olabilir. Bu polimerizasyon yöntemi ile polimerleşen monomerler, başlıca vinil ve dien monomerleri olup, etilen ve bütadien türevleri olarak incelenebilirler .

Katılma polimerizasyonu, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmesi ile olur. Zincir taşıyıcı, serbest radikal olabileceği gibi bir iyon (kation, anyon) da olabilir (Baysal, 1981; Pişkin, 1982).

2.2.2.1 Serbest radikal polimerizasyonu

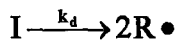
Serbest radikaller, başlatıcı olarak tanımlanan kararsız bileşiklerin bazı koşullarda parçalanması ile oluşur (Baysal, 1981). Bir serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftlenmemiş elektronu bulunan bir monomer radikali verir. Bu monomer radikali, bir başka monomer ile reaksiyona girerek polimer zincirini büyötmeye başlar. Çok kısa sürede, çok sayıda monomer molekölü büyömekte olan zincire katılır. Sonunda büyöyen zincir radikalleri birbirleri ile sonlanarak polimer molekölü meydana gelmiş olur.

Serbest radikal polimerizasyonu için şunlar söylenebilir:

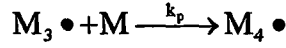
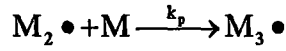
- Reaksiyonun başlama aşamasında aktif merkezler oluşur ve bu aktif merkezler monomerler ile reaksiyona girerek monomer birimlerinin zincire eklenmesini sağlar.
- Polimerizasyon sırasında monomer konsantrasyonu sürekli olarak azalır.
- Büyük moleköl ağırlıklı polimerler bir anda oluşur. Reaksiyon süresinin uzaması ile monomer birimlerinin artmasına rağmen, polimerin moleköl ağırlığı veya zincir uzunluğu pek etkilenmez.
- Sıcaklığın artması ile reaksiyon hızı artar, fakat polimerin moleköl ağırlığı azalır.
- Serbest radikal polimerizasyonu başlama, ilerleme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür.

a -) Başlama basamağı

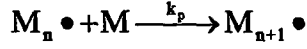
Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden meydana gelen radikal R ile gösterilirse;



k_d , başlatıcının ayrışma reaksiyonunun hız sabitidir. Başlama reaksiyonu, başlatıcı radikal



.....

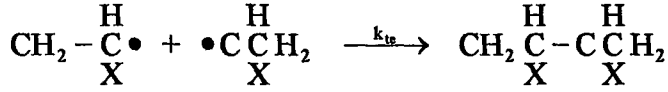


reaksiyon denklemleri ile gösterilir. Burada k_p ilerleme reaksiyonunun hız sabitidir. Zincirin büyümesine ve yüksek polimerlerin oluşmasına yol açan bu aşama, genellikle büyük bir hızla ilerler. Birçok monomerlerde hız sabitinin değeri 10² -10⁴ litre/mol-saniye düzeyinde bulunur. Bu değerler kimyasal reaksiyonlarda rastlananlara oranla çok büyük reaksiyon hızlarını belirtir.

c -) Sonlanma basamağı

Büyümekte olan polimer zincirlerinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikallerin aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Sonlanma basamağı iki türlü olabilir:

1- Orantılı (birleşmeyle) sonlanma : İki radikalın birbirine katılmasıdır.

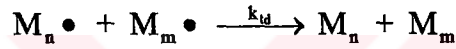
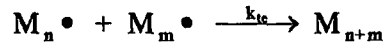


2- Orantısız (disproporsiyonlanmayla) sonlanma

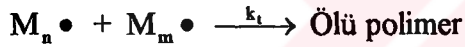


Burada hidrojen transferi ile polimer molekülü meydana gelir. Görüldüğü gibi polimer moleküllerinden birinde doymuş, ötekinde ise doymamış son gruplar bulunmaktadır.

Sonlanma reaksiyonları genel olarak;



reaksiyon denklemleri ile gösterilir. Burada k_{tc} ve k_{td} sırasıyla birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının hız sabitlerini gösterir. Sonlanma basamağı,



reaksiyonu ile sonlanma topluca gösterilerek de yazılabilir. k_t , sonlanma reaksiyonu hız sabitidir.

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (1)$$

Ölü polimer terimi çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir.

2.2.2.1.1 Serbest radikal polimerizasyonu kinetiği

a-) Başlama aşaması

Bu aşamada reaksiyon hızı R_i ile gösterilir. Polimerizasyonda bir başlatıcı madde kullanılıyor ise, R_i aşağıdaki formül ile verilir;

$$R_i = 2fk_d[I] + R_{i,th} \quad (2)$$

Bu denklemde, k_d başlatıcı olarak kullanılan maddenin birinci mertebe homolitik parçalanmasının hız sabiti, $R_{i,th}$ termal olarak başlayan reaksiyonun hız sabitidir. f faktörü

ise etkinlik faktörü olup, polimer zincirlerinin oluşmasında etkin olan primer radikallerin yüzdesini gösterir.

Reaksiyon başladığında, polimerizasyon sisteminde, başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest radikallerin konsantrasyonu yükselir. Her çeşit serbest radikalin konsantrasyonu,

$$[C^*] = \sum [RM_n \bullet] \quad (3)$$

bağıntısı ile verilir.

Her sonlanma reaksiyonu iki polimer radikalının kaybolmasına yol açtığı için,

$$R_t = 2k_{tc} + 2k_{td} [C^*]^2 \quad (4) \quad \text{yazılabilir.}$$

b -) İlerleme aşaması

R_p , ilerleme aşamasında polimerizasyon hızı ise,

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p [C^*][M] \quad (5)$$

denklemini ile verilir. Yukarıdaki (4) ve (5) denklemlerinden,

$$R_p^2 = ([M]^2 / 2B) R_t \quad (6)$$

elde edilir. Burada,

$$B = (k_{tc} + k_{td}) / k_p^2 \quad (7)$$

yerini tutar. R_t 'yi (6) denkleminde yerine koyarsak;

$$R_p^2 = (R_{i,th} / 2B) [M]^2 + (f k_d / B) [I][M]^2 \quad (8)$$

bağıntısı elde edilir.

c -) Sonlanma aşaması

Termal polimerizasyon hızı küçükse, sonlanma reaksiyonunun hız sabitini topluca k_p ile göstererek R_p^2 polimerizasyon hızı için;

$$R_p = k_p [M] (f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (9) \quad \text{bağıntısı elde edilir.}$$

2.2.2.2 İyonik polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden yürüyebileceği gibi iyonlar yani anyon

ve katyonlar üzerinden ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden yürüyeceği süstitüye gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller sadece serbest radikallerle polimerleşirler. Eğer vinil monomerine elektron verici gruplar takılmış ise sadece katyonik polimerizasyon söz konusudur. Süstitüye grup elektron çekici ise polimerizasyon anyonik mekanizma üzerinden yürür (Baysal, 1981).

2.3 Polimerizasyon Sistemleri

Endüstriyel anlamda polimer üretimi için uygun olan sistemlerin seçiminde göz önüne alınması gereken kriterler, polimerizasyon reaksiyonunun özelliklerine göre farklılıklar gösterir. Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir ve ortaya çıkan ısıya dikkate alınması gerekir. Çünkü polimerlerin ısı iletkenlikleri azdır ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü güç olmaktadır. Bir başka nokta da ortam viskozitesinin, genellikle molekül ağırlığının artışına paralel olarak artmasıdır. Bu kriterler göz önüne alındığında, polimer elde etmek için başlıca 4 yöntem kullanılır.

- Kütle (Bulk) Polimerizasyonu
- Çözelti Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu

Monomerlerin çoğu, çeşitli yöntemlerle polimerleştirilebilirler (Pişkin, E., 1987). Ancak endüstriyel ölçülerde polimer eldesi söz konusu olduğunda bu yöntemlerden uygun olanı kullanılır.

2.3.1 Kütle (bulk) polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer veya monomer karışımı belli sıcaklık ve basınçta polimerleştirilir. Reaksiyon ortamında sadece monomer ve gerekli ise başlatıcı bulunur. Bundan dolayı oldukça saf polimerler elde edilebilir, ancak polimerleşme ekzotermik bir reaksiyon olduğundan ve genellikle reaksiyon termik olarak başlatıldığı için çok yüksek ısılar söz konusudur. Sıcaklık kontrolü güçtür. Polimerizasyon ısısı nedeniyle hız kontrolü zor olur. Bu yüksek ısıya uzaklaştırılmasına, yüksek viskozite ve düşük ısı iletkenlik engeldir. Viskozite sonsuz duruma gelebilir. Düşük difüzyon hızları dolayısı ile son üründen reaksiyona girmemiş monomer birimlerini uzaklaştırmak zordur. Yine aynı

nedenden ötürü monomerin tamamen polimere dönüştürülmesi de zordur (Pişkin, 1987).

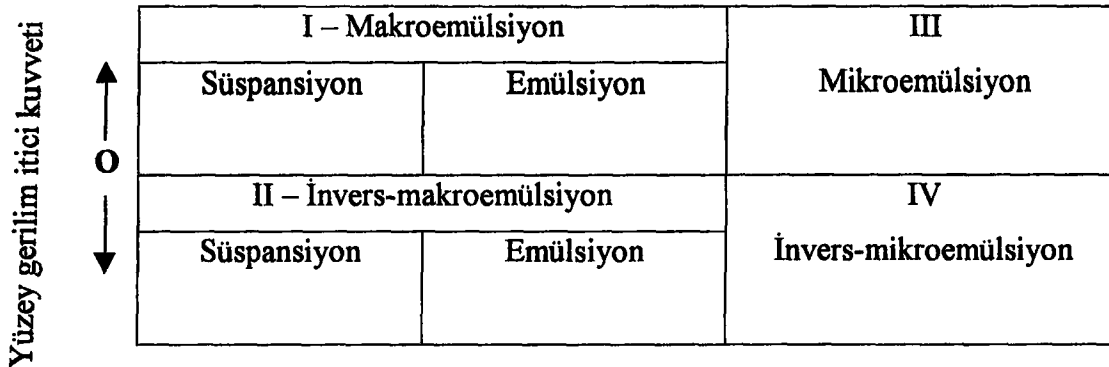
2.3.2 Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu ortamında monomer, çözücü ve gerekiyorsa başlatıcı bulunur. Çözücünün başlıca avantajı; polimerizasyon ısını, sıcaklığın yükselmesi veya buharlaşma ile uzaklaştırılmasıdır. Çözücü etkisi ile ortamın viskozitesi düşük kalır ve sıcaklık kontrolü de kolaylaşır. Ancak ortamda çözücünün bulunması reaksiyon hızını azalttığı gibi bazen zincir transferine neden olarak molekül ağırlığının düşmesine yol açabilir. Bu yüzden kullanılacak çözücünün seçimi dikkatle yapılmalıdır. Üretim sonunda çözücünün ürünlerden ayrılması gerektiği durumda olacak ek masraflar bu polimerizasyon sisteminde söz konusudur (Pişkin, 1987).

2.3.3 Emülsiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonuna benzeyen bu proseste, polimerizasyon genellikle sulu ortamda yürütülür. Monomer çok küçük damlalar halinde dağıtma ortamında dağıtılır. Ortamda monomer ve başlatıcının yanısıra emülgatör ve stabilizasyonu sağlayan köpük kesici gibi maddeler bulunur. Süspansiyon polimerizasyonundan en önemli farkları; başlatıcının sulu fazda olması, elde edilen polimer taneciklerinin boyutunun çok daha küçük olmasıdır. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonunda ürün bir lateks, yani polimer taneciklerinin sulu ortamdaki kararlı emülsiyonu şeklindedir. Katkı maddelerinin çokluğu ürünün kirli olmasına yol açar. Kirlilikten kurtulmak için ek sistem ekipmanları gereklidir ve bu da ek harcamalar gerektirir (Pişkin, 1982).

Suda çözünen akrilik polimerlerin heterojen faz polimerizasyonunun 4 bölgesi vardır (Hunkeler ve Hamielec, 1992). Bunlar; makroemülsiyon, invers-makroemülsiyon, mikroemülsiyon, invers-mikroemülsiyon bölgeleridir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Heterojen faz polimerizasyonun sınıflandırılması (Hunkeler ve Hamielec, 1992)

Bu bölgelerin sınıflandırılmasında iki kriter önemlidir. Birinci kriter, yüzey gerilim itici kuvvetidir. Bu kuvvet, sıfırdan küçükse su içinde yağ dispersiyonu, sıfırdan büyükse yağ içinde su dispersiyonu oluşur. İkinci kriter, başlangıç emülsifier konsantrasyonunun fazla olması durumunda termodinamik olarak kararlı mikroemülsiyon kendiliğinden oluşur. Bu kriterin altında sıcaklığa, monomer konsantrasyonuna ve emülsifier kimyasına bağlı termodinamik olarak kararlı olmayan (kinetik olarak kararlı) makroemülsiyonlar üretilir.

2.3.4 Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu günümüzde bir çok önemli polimerin, yüksek kapasitede üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, viniliden klorür ve daha pek çok doymamış monomer bu proses ile polimerleştirilebilir.

Bu proste monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon hale getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Polimerizasyon asılı damlacıklar halinde yürür. Bu arada su fazı, ısı transfer ortamı haline gelir. Bu sürekli bir faz olduğundan dönüşümle birlikte viskozite değişikliği oldukça azdır. Damlaların çapı 10 - 100µm mertebesindedir. Damlacıklar sıvı halden katı hale geçerken yapışkan bir hal alırlar. Viskozitesi gittikçe artan bu taneciklerin yapışmasını önlemek ve ortamın kararlılığını sağlamak için süspansiyon ajanlarından yararlanılır ve sürekli karıştırma uygulanır.

Her dört prosesin de birbirine göre avantaj ve dezavantajları söz konusudur. Bu çalışmada süspansiyon polimerizasyonu tekniği uygulanmıştır (Baysal, 1981; Pişkin, 1982).

Süspansiyon polimerizasyonu klasik süspansiyon ve invers (ters) süspansiyon polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır (Richardo, 1994).

2.3.4.1 Klasik süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu terimi; sürekli bir fazda, monomer damlacıklarının süreksiz bir faz olarak süspanse ve polimerize edildiği bir sistemi ifade eder. Reaktör ürünü süspanse edilmiş polimer taneciklerinin karışımıdır. Süspansiyon polimerizasyonu için uygun monomerler, genellikle serbest radikal polimerizasyonuyla polimerize edilebilirler. Sürekli faz genellikle sudur. En önemli monomerler nispeten suda çözünenlerdir.

Süspansiyon tanecik morfolojisi; monomer tipine, sürfaktanlara ve reaktördeki karıştırmaya bağlı olarak kesin boyutları 50 - 250 µm çapındadır. Bu aralık bazı ürünler

için 400 µm'e kadar genişleyebilir. Bu tanecikler emülsiyon polimerizasyonunda oluşarlardan (20 - 10 nm) daha büyüktür ve kuru iken bir toz gibi kolayca hareket ederler, santrifüjleme ile suyun uzaklaştırılması sonucu kolayca tanecik şeklinde elde edilebilirler.

Süspansiyon polimerizasyonunda en önemli husus, polimer yığılmasının önlenmesidir. Monomerin yaklaşık % 10-20 ' si polimere dönüştüğünde monomer küreleri, polimerin oluşması nedeni ile daha viskoz ve yapışkan hale gelir, çökme ve yapışarak yığılma eğilimi gösterirler. Eğer gerekli önlemler alınmazsa yaklaşık % 50 dönüşümde tanecikler son derece yapışkan bir hal alırlar ve yığılmayla tüm ortam bir blok haline geçer.

Süspansiyon prosesinde birleşme ve yığılmayı önlemek için alınması gerekli ilk önlem, üretim reaktöründe yeterli karıştırma hızı ve düzeninin sürekli olarak sağlanmasıdır. Karıştırma hızı ve düzeni, yalnız yığılmayı önlemez, aynı zamanda ürün tanecik boyutunu ve boyut dağılımını da belirler. Ayrıca iyi karıştırma ile iyi sıcaklık kontrolü yapılabilir. Böylece ürünün molekül ağırlığı da iyi ayarlanabilir.

Kararlı bir süspansiyon ve istenilen ürün özellikleri için karıştırma hızı optimize edilmelidir. Fakat burada yalnız karıştırma hızı değil karıştırma düzeni de önemlidir. Süspansiyon polimerizasyon reaktörlerinde, genellikle pervane veya türbin tipi karıştırıcılar kullanılır. Karıştırıcı tipi yanı sıra, kullanılan reaktör ve tampon sisteminin de karıştırma düzeni dolayısıyla ürün özellikleri üzerinde önemli etkisi vardır.

Süspansiyon polimerizasyonunda yığılma ve bloklaşmayı önlemek ve bir ölçüye kadar ürün tanecik boyutunu ayarlamak ve dolayısı ile polimerizasyon derecesini kontrol etmek için ortama stabilizörler ve benzeri katkı maddeleri ilave edilir. İlk yıllarda süspansiyon stabilizörleri olarak suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı polimerler (polivinilalkol vb.) kullanılmıştır. Polivinil alkol, monomer-su arayüzeyini azaltarak süspansiyonu kararlı hale getirir. Bu stabilizörlere, sonraki yıllarda yeni yüzey aktif maddeler ilave edilmiştir (Riccardo, 1994). Günümüzde jelatin, stiren-maleik asit anhidrit sodyum tuzu, talk, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar, fosfat ve sülfatlar, alüminyum hidroksit gibi birçok madde değişik ortamlarda dağıtıcı ve stabilizör olarak kullanılmaktadır.

Ortama tuz (NaCl) ilavesinin de, monomer çözünürlüğünü azaltarak daha küçük boyda polimer taneciklerinin elde edilmesine yol açtığı gösterilmiştir. Ancak, fazla tuzun süspansiyonu bozduğuna dikkat edilmesi gerekir (Pişkin, 1982).

Yüzey aktif madde konsantrasyonu da dikkat edilmesi gerekli hususlardan biridir.

Süspansiyon polimerizasyonunda yüzey aktif madde konsantrasyonu, genellikle %0.01 civarında tutulur.

Süspansiyon polimerizasyonunda, diğer polimerizasyon proseslerinde olduğu gibi, sıcaklık kontrolü çok önemlidir. Polimerizasyonun başlatılması için reaktörün önce belirli bir hızda ısıtılması gerekir. Daha sonra polimerizasyonun başlaması ile ortaya çıkan ısı uzaklaştırılmalıdır. Isıtma ve soğutma işlemleri, reaktörde karıştırma düzenini bozmamak için reaktör ceketinden yapılır. Isıtma için genellikle buhar veya yağ, soğutma için de soğuk su kullanılır. İstenilen özelliklerde ürün elde edilmesi için, ısıtma ve soğutma programının optimize edilmesi ve sıcaklık kontrolünün çok iyi yapılması gereklidir.

Süspansiyon polimerizasyonunda optimizasyonu gereken başka bir parametre de monomer/su oranıdır. Ortam viskozitesinin artmasını, dolayısıyla karıştırma düzeninin değişmesini ve sıcaklık kontrolünün zorlaşmasını önlemek için monomer/su oranı 1/1'i geçmemelidir. Genellikle 1/4 - 1/1 arasında değerler seçilerek çalışılır (Baysal, 1981).

Bir süspansiyon polimerizasyonunda reaksiyonun maksimum dönüşüme ulaşp ulaşmadığı endüstriyel uygulamalarda önemli bir husustur. Bu husus, aşağıda verilen yöntemlerin biriyle yapılabilir:

- Süspansiyon ortamının viskozitesindeki değişim ölçülerek polimerizasyon izlenebilir. Burada ortam viskozitesi bir viskozimetre ile doğrudan ölçülür veya karıştırıcı gücünün değişimiyle viskozite değişimi dolaylı olarak izlenir.
- Reaktörü soğutmak için gereken soğuk su miktarının değişimi (azalması) ile polimerizasyon izlenebilir.
- Gaz fazı basıncındaki değişim kaydedilerek polimerizasyon izlenebilir. Burada polimerizasyonun ilerlemesiyle, monomerin kısmi basıncı düşer ve bu da toplam basıncın azalmasına neden olur.

Reaksiyonun tamamlanması için gerekli süre saptanır ve bu süre sonraki işlemlerde kullanılır (Pişkin, 1982).

2.3.4.2 İnvers (ters) süspansiyon polimerizasyonu

Endüstriyel olarak, süper absorban polimerlerin sentezinde invers süspansiyon yöntemi uygulanır. Akrilik komonomerlere bağlı süper absorban polimerler genel olarak organik faz içersinde serbest radikal polimerizasyona göre elde edilir. Reaksiyon, su fazı üzerinden yürüyen bir kopolimerizasyon prosesidir. Sonuçta küresel parçacıklar devamlı organik

fazdan filtrasyon veya santrifüjleme ile kolaylıkla ayrılabilirler. Kurduğunda bu parçacıklar ya da taneler doğrudan serbest akıcı tozu sağlarlar.

Bu tanelerin eşsiz akıcı niteliklerinin dışında, invers süspansiyon prosesi, kütle prosesi ile karşılaştırıldığında daha fazla avantajlar gösterir. Bunlar; reaksiyon ısı değişiminin daha iyi kontrolü, tanecik büyüklüğü dağılımının düzenlenmesi ve tanecik yapısı veya morfolojisinin ayarlamaları için daha fazla olanağı içermesidir. Bu önemli özelliklerin invers süspansiyon prosesinin potansiyel özellikleriyle birleşmesiyle, çalışmamız süresince bu çeşit bir sentezi seçmemize neden olmuştur.

Literatüre göre invers süspansiyon polimerizasyonunda etkili olan çözelti ve organik fazı parametreleri aşağıdaki gibidir (Trijasson vd., 1990; Riccardo, 1994):

Akrilik asidin nötralizasyon derecesi	: % 80
Monomer konsantrasyonu	: % 42.4 (katı temel)
Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu	: %0.11-2.5 (katı)
Başlatıcı konsantrasyonu	: % 0.26 monomer
Sürfaktan konsantrasyonu	: % 0.32 (organik fazın ağırlığı)

2.3.4.2.1 İners süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar

Klasik ve invers süspansiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen, serbest radikal üretici başlatıcılar kullanılır (Çizelge 2.1) (Lissant, 1994). Başlatıcılar, monomer ya da çözücüdeki çözünürlüğüne ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna ya da maddenin yarı ömrüne (dekompozisyonu) bağlı olarak seçilir. Dolayısıyla başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle polimerleşme derecesini etkiler. Başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Polimerizasyonda çoğunlukla monomerin %0.1-1'i kadar başlatıcı kullanılır. Başlatıcı ya bir defada polimerizasyon başlangıcında ya da reaksiyon boyunca kademeli olarak eklenir (Ullmann's Enc. of Ind., 1993).

Çizelge 2.1 Serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları (Lissant, 1974)

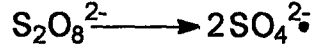
Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Potasyum Persülfat	$K_2S_2O_8$	40 - 70
Hidrojen Peroksit	H_2O_2	40 - 60
Amonyum Persülfat	$ \begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\ \qquad \qquad \\ H_4N-O-S-O-O-S-O-NH_4 \\ \qquad \qquad \\ O \qquad \qquad O \end{array} $	40 - 70
Azoizobutritronitril	$ \begin{array}{c} CH_3 \qquad \qquad CH_3 \\ \qquad \qquad \\ H_3C-C-N \equiv N-C-CH_3 \\ \qquad \qquad \\ CN \qquad \qquad CN \end{array} $	50 - 70
Kumen Peroksit	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_5-C-OOH \\ \\ CH_3 \end{array} $	50 - 120
t-bütil Hidroperoksit	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-OOH \\ \\ CH_3 \end{array} $	60 - 80

Aktif serbest radikaller iki yolla üretilir.

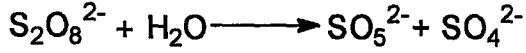
1) Başlatıcının ısı olarak parçalanması (homolitik parçalanma)-ayırıcı başlatıcılar :

Birçok organik ve inorganik bileşik ısıtıldığında homolitik parçalanma geçirerek serbest radikaller üretir. Bu bileşiklerden en çok kullanılan peroksit bağına (-O-O-) sahip olanlardır. Organik peroksitler ve bazı azobileşikler ısı olarak parçalanarak serbest radikal verirler (Enc. Polym. Sci., 1996).

İnvers süspansiyon polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan başlatıcı, genellikle potasyum ya da amonyum persülfat yapısında olmak üzere persülfat iyonudur. Bu başlatıcı suda çözünmesine rağmen su-karışabilir monomerlerde çözünmez. Persülfat iyonu sulu fazda sülfat radikal iyonları vermek üzere ayrışır.



Serbest radikallerin oluşma hızı, kullanılan peroksidin belli sıcaklıktaki yarı ömrüne bağlıdır. Ortamın pH'sı sistem üzerinde etkilidir ve asidik ortamlarda peroksitler daha kolay parçalanır.



Sülfat radikal iyonları bu fazda veya ara faz üstünden yayılmasından sonra monomer-polimer fazında polimerizasyonu başlatırlar.

2) Kimyasal etkileşme-redoks başlatıcılar :

Redoks başlatıcılar; ortak reaksiyonları, polimerizasyonu başlatan serbest radikaller üretmek olan iki veya daha fazla maddenin oluşturduğu indirgeyici ve yükseltgeyici içeren sistemlerdir.

Peroksit bileşenleri kuvvetli oksitleyici (yükseltgen) maddeler olduklarından ve redükleyici (indirgen) bir madde varlığında yapılan polimerizasyonda bu tür redoks başlatıcılar kullanıldığında polimerizasyon hızı artırılabilir. Düşük redoks başlatıcı konsantrasyonlarında ve düşük sıcaklıklarda bile polimerizasyon çok hızlı gerçekleşir (Blackley, 1975).

Polimerizasyonu başlatmak üzere redoks sistemlerin kullanılması yaygındır. Bunlardan bazıları; H_2O_2 -Fe sistemi, klor-bisülfid sistemi, hidroperoksit-Fe sistemi ve hidroperoksit-poliamin sistemidir.

2.3.4.2.2 İnvers süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan sürfaktanlar

Suda, sulu bir çözeltide veya susuz bir ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten daha doğrusu yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif madde denir.

Sürfaktanlar kimyasal olarak hidrofobik grupların etkisine göre, non-iyonik (iyonik olmayan), anyonik, katyonik, amfoterik olarak sınıflandırılırlar. Bu sınıflar çözeltideki molekülün iyonik karakterini gösterir. Sulu çözeltiler içindeki bazı bileşimlerde yüzey aktif

ya da dağıtıcı maddeler kullanılır (Itoh, 1988).

Süpfaktanların hidrofilik, liyofilik (HLB) dengesine dayanan geniş bir dizi bileşik grubu elde edilebilir. Yüksek HLB süpfaktanları baskın hidrofilik karaktere sahip iken, düşük HLB süpfaktanları da düşük liyofilik karaktere sahiptirler. Çizelge 2.2’de bazı yaygın süpfaktanlar gösterilmektedir.

Uzun zincirli kopolimerler, hidrofobik alkil akrilat anyonik süpfaktanlar (alkil metal sülfat ya da sülfonat) içinde hazırlanırlar. Bunlara ek olarak non iyonik süpfaktan (etoksilat alkil fenol ya da etoksilat yağ alkolü) bazı literatürlerde verilmektedir (Evani vd., 1985). Bu durumda süpfaktan çapraz bağ ajanını suya uygun kılar.

Akrilik asit, sodyum akrilat ve di ya da tri akrilatların polimerizasyonunda 7-18 arasında HBL değerleri olan süpfaktanlar kullanılır (Tsubakimoto vd., 1981).

Sorbitan monostearat, reaksiyonun tepkime ısını ve çapraz bağlanma derecesini kontrol ederek uygun çaplı polimer parçacıklarının oluşmasına neden olan bir süpfaktandır (Cramm vd., 1987). Sorbitan monostearat zehirsiz bir süpfaktan olduğundan, polimerlerde emniyet sorunu çıkarmaz (Aoki vd., 1978).

Bir polimerizasyon için kullanılması gereken süpfaktan miktarı, akrilik monomerlerin ağırlığının %0.1-2’dir. Miktar %0.1’den düşük olduğu zaman elde edilen polimer, yapışkanimsi bir yapıya sahip olacağından, düşük emme kapasitesili olacak, aynı zamanda düzensiz (uniform olmayan) bir çapraz bağlanma söz konusu olacaktır. Süpfaktan miktarı % 2’den daha büyük olduğu zaman, elde edilen polimer düşük molekül ağırlığına sahip olduğundan yine düşük absorplama kapasitesine ve düşük jel kuvvetine sahiptir (Tsubakimoto vd., 1981).

Çizelge 2.2 Süper absorban polimer bileşimlerinde kullanılan yüzey aktif maddeler

Kimyasal Sınıf	Tür	HLB Değeri	Ticari Adı
Polioksietilen alkil eterleri (alkil: lauril, setil, stearyl, oleil)	Non iyonik	9.4 - 17.1	
Polioksietilen sekonder alkil eterleri (alkil : C ₁₂₋₁₄ hidrokarbon radikal)	Non iyonik	7.9 - 14.5	Softanol
Polioksietilen alkil fenol eterleri (alkil : oktil, nonil)	Non iyonik	7.8-18.9	Nonipol
Sorbitan Monolaurat	Non iyonik	8	Span
Polioksietilen sorbitan yağ asit esterleri (Yağ asit esterleri : monolaurat, monostearat, monooleat, monopalmitat)	Non iyonik	9.6 - 16.7	Tween
Polioksietilen yağ asit esterleri (Yağ asit esterleri : monolaurat, monostearat, monooleat, monopalmitat)	Non iyonik	13.4 - 19.1	
Şeker yağ asit esterleri	Non iyonik	8 – 15	
Polioksipropilen glikol blok kopolimerleri	Non iyonik		
Sodyum alkil sülfat ve alkil benzen sülfonatları (alkil: C ₁₂₋₁₄ hidrokarbon radikal)	Anyonik		Neopleks

2.4 Hidrojeller ve Çapraz Bağlanma

Hidrojeller ya da su içeren jeller, hidrofilik ve suda çözünmezlikle karakterize edilen polimerlerdir. Suda bir denge hacmine kadar şişerler fakat şekillerini korurlar. Hidrofilik, -OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, -SO₃H vb. gibi suda çözünen grupların varlığı dolayısıyladır. Çözünmezlik ve şeklin kararlılığı üç boyutlu ağ yapının varlığındandır.

Bilinen klasik jeller, hidroksietilmetakrilat (HEMA), polietilenglikolmetakrilat (PEGMA), ve metoksi sonlu türevleri (MPEGMA), akrilamid (AAM), N-vinilprolidon (NVP) ve polietilenoksit (PEO)'den sentezlenmektedirler

Hidrojel terimi sentetikler ve kauçuğun yumuşaklığına bağlı olarak suda şişen polimerler için sınırlı olarak kullanılmasına rağmen, iyon değiştiriciler ve ayırma membranları da hidrojeller olarak adlandırılır. Bunların özellikleri, hidrofilik monomerlerin türü ve polimer ağının yoğunluğu ile belirlenir.

Hidrojeller pek çok şekilde sınıflandırılmaktadır:

1. Metakrilik ve akrilik esaslı hidrojeller
2. Akrilamid (metakrilamid) hidrojelleri
3. N-vinil-2-pirolidin esaslı hidrojeller
4. Çapraz bağlı poli(vinil alkol) jelleri
5. Yüzey kaplayan hidrojeller
6. Heterozincir hidrojelleri
7. Polielektrolit kompleksler ve yüklü hidrojeller

Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması iki yolla olur. Birincisi polivinil komonomerlerinin küçük miktarlarının serbest radikal kopolimerizasyonunu içerir. İkincisi lineer polimerlerin asılı karboksilat veya karboksilik grupları ile nükleofilik veya kondenzasyon reaksiyonlarını içerir. Uygun polifonksiyonel bileşikler poli(epoksiler), haloepoksiler ve polioller bunların en önemlileridir.

Daha önceden de belirtilen bazı durumlarda ısı çapraz bağlanma, kendiliğinden ya da polimer zincirinde asılı bulunan (örneğin karboksil ve hidroksil) grupların arasındaki moleküler etkileşimden oluşur. Örnek olarak, N-alkoksümetilmetakrilamid (III) kopolimerlerinin alkoksümetilamid grupları, zincir üzerinde bulunan karboksilat gruplarının nükleofilik hücumuna uğrar, ısıtılması üzerine alkol moleküllerini kopararak çapraz bağlanma gerçekleşir. Polimerin çapraz bağlanma derecesi arttığında emme oranı ve jel kuvveti artar, ancak emme kapasitesi azalır.

Jeller, tıbbi ve ticari alanlarda önemli özellikler gösterirler. Son 20 yıldır pek çok araştırmacı biyotıp ve biyoteknoloji uygulamalarında hidrojelleri geniş bir aralıkta araştırmaktadırlar. Biyolojik çevrede bu jeller özellikle ilgi çekicidir, çünkü bunlar vücut dokularına benzer yüksek su içeriğine sahiptirler. Böylelikle kolayca yıkama ile kirlilik uzaklaştırılır. Hidrojellerin bazıları konvansiyoneldir. Sıcaklık ve pH gibi çevre şartlarına önemli bir duyarlılık ortaya koymazken diğerlerinin uyarıcıya karşı verdikleri cevaplar çeşitli derecelerdendir.

Konvansiyonel hidrojeller, kontakt lens ve yanık yaralanmalarında kullanıldıklarında biyotamamlayıcı gibi görünürler. Hayvan implantları ile yapılan çalışmalar sonucunda; bunların, insan vücudunda doku tamamlayıcı olarak kullanılabilecekleri sonucu çıkarılmaktadır. Bunların dışında hidrojellerin birçok kullanım alanı daha mevcuttur (Riccardo, 1994).

2.5 Süper Absorban Jeller

Akrilik esaslı süper absorbanlarla ilgili (kimyasal bileşim ve yüzdeleri farklı olarak) çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen, endüstriyel öneme sahip olan ürünler için patentler alınmıştır. Bu patentler aynı zamanda bu ürünlerin ekonomik boyutunun da bir göstergesidir.

Çalışmalarımızın değerlendirilmesi bakımından; monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı, sürfaktan ve organik faz gibi ortak özelliklere sahip patentler dikkate alınmıştır. Bu durum, elde ettiğimiz ürünlerle, doğrudan veya dolaylı olarak ortak noktaları bulunan patentleri alınmış çalışmalarla kıyaslama yapılması bakımından önemlidir.

Elde edilen ürünlerin endüstriyel önemini oluşturan özelliklerinden biri olan absorpsiyon kapasitesi aşağıda belirtilen patentlerin bazılarında verilmiş olup, bazılarında da verilmemiştir.

Akihiro ve arkadaşları (1986), NaOH ile nötralize edilmiş akrilik asit, 2-dimetilamino etil metakrilat ve stiren monomerlerini, sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda, potasyum persülfat başlatıcısı ile polimerizasyonunda ayrıca BuBr ve oleofilik türü stabilizörler kullanmışlardır.

Hidenori ve arkadaşları (1991), akrilik asit ve sodyum akrilat monomerlerinin, çapraz bağlayıcı metilenbisakrilamid ile polimerizasyonunda ayrıca alifatik asit esterleri (DK Ester F 110) ve gliserol poliglisid ester (EX-3313) gibi maddeler de kullanarak su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 195 g/g 'dır. Yine Hidenori ve arkadaşları (1991), NaOH ile nötralize edilmiş akrilik asit monomerinin, amonyum persülfat başlatıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile polimerizasyonundan düşük miktarlarda reaksiyona girmemiş monomer içeren ve su absorplayan reçineler elde etmişlerdir. Ayrıca polimerizasyonda Perbutil ve Erbit N (sodyum eritorbat) kullanmışlardır. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 463 g/g 'dır.

Hiroshi ve arkadaşları (1985), hidroksietil metakrilat, etil akrilat ve akrilik asidin polimerizasyonundan su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 320 g/g'dır.

Katsuzo ve arkadaşları (1986), PE 350-dietilaminoetil metakrilat - glisol metakrilat PrOH, Arasorb, Aerogel 200 kullanarak su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Elde ettikleri

bu polimerin su absorplama kapasitesi 715 g/g 'dır.

Kazuhisa ve arkadaşları (1986), NaOH ile nötrale edilmiş akrilik asidin, amonyum persülfat başlatıcısı ve etilen glikol diglisid eter çapraz bağlayıcısı ile, polioksietilen sorbitol tetrastearatın sürfaktan, sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda polimerik su absorplayıcılar elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin tuzlu su absorplama kapasitesi 23 g/g 60 s'dir.

Kazuo ve arkadaşları (1986), NaOH ile nötrale edilmiş akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı ile polimerizasyonunda ayrıca Kraton G1652 Butil 065 ve CaCO_3 kullanılmışlar ve su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 54 g/g'dır.

Kazuo ve arkadaşları (1991), akrilik asit ve sodyum akrilat monomerlerinin, başlatıcı amonyum persülfat ve çapraz bağlayıcı glisid akrilat ile polimerizasyonundan sıkıştırılmış çapraz bağlı su absorplayan polimer filmler elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 140 g/g 'dır.

Keiji ve arkadaşları (1991), $\text{CH}_2 : \text{CR}_1\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OR}_2$ ($\text{R}_1=\text{H}$, Me; $\text{R}_2=\text{C}$ alkil; $n \geq 2$; $m \geq 0$) monomerini, çapraz bağlayıcı metilenbisakrilamid ile sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda yapılan polimerizasyonundan hidrofilik reçineler üretmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 300 g/g 'dır.

Kiichi ve arkadaşları (1987), NaOH ile nötrale edilmiş akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile sorbitan monostearatın sürfaktan, sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan akrilik polimerler elde etmişlerdir. Ayrıca polimerizasyonda dicarna 30 (maleik anhidrit—olefin kopolimer) kullanılmıştır. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 872 g/g 'dır. Kiichi ve arkadaşları NaOH ile nötrale edilmiş akrilik asidin, hidroksi etil selüloz çapraz bağlayıcısı ile sorbitan monostearatın sürfaktan, heksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda polimerizasyonundan yine yüksek oranda su absorplayan polimerler elde etmişlerdir .

Kiichi ve arkadaşları (1987), akrilik asit ve sodyum akrilatın, potasyum persülfat başlatıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile sorbitan monostearatın sürfaktan, sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Polimerizasyonda viniltrimetoksilan ve Bu_2Sn dilaurat kullanmışlardır. Polimerin tuzlu su absorplama kapasitesi 81.2 g/g 'dır .

Kiichi ve arkadaşları (1987), NaOH ile nötralize edilmiş akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı ile polimerizasyonunda ayrıca poliester kullanarak karma su absorplayan polimerler elde etmişlerdir .

Kiichi ve arkadaşları (1990), NaOH ile nötralize edilmiş akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Bu polimerizasyonda dağıtıcı ortam olarak sikloheksan, sürfaktan olarak sorbitan monostearat kullanmışlardır.

Koji ve arkadaşları (1986), NaOH ile nötralize edilmiş akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı ve pentaetoksilat fenol glisid eter çapraz bağlayıcısı ile sorbitan monostearatın sürfaktan, hekzanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortam polimerizasyonundan su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Bu polimerin su absorplama kapasitesi 28 g/g 'dır.

Koji ve arkadaşları (1991), sodyum akrilat ve magnezyum akrilat monomerlerinin, potasyum persülfat başlatıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile sorbitan monostearatın sürfaktan, sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda polimerizasyonundan su absorplayan akrilik reçineler elde ederek bu reçinelerin yapısına, ısının etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 240 g/g 'dır.

Kuroe ve arkadaşları (1982), NaOH ile nötralize edilmiş akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile sorbitan monolauratın sürfaktan, n-hekzanın da dağıtıcı olarak kullanıldığı ortam polimerizasyonundan hızlı bir şekilde yüksek oranda su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Ayrıca polioksietilenoilfenileter de kullanılmışlardır.

Muneharu ve arkadaşları (1986), NaOH ile nötralize edilmiş akrilik asidin, N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda polimerizasyonundan su absorplayan akrilik polimerler elde etmişlerdir. Ayrıca belli oranlarda dietilaminoetilmetakrilat, glisid metakrilat, stiren kullanmışlardır. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 720 g/g 'dır.

Muneharu ve arkadaşları (1986), KOH ile nötralize edilmiş akrilik asit ve stirenin, dimetilamino etil metakrilat, 2,2-azobis(2-amidinepropan)-HCl ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcıları ile sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortam polimerizasyonundan akrilik polimer jeller elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 500 g/g 'dır.

Muneharu ve arkadaşları (1986), potasyum akrilatın, N,N'-metilenbisakrilamid 2,2'-azobis(2-amidinedipropan)-2HCl çapraz bağlayıcıları ile reaksiyonundan ,sikloheksanın da dağıtıcı olarak kullanıldığı bir ortam polimerizasyonundan polimer elde etmişlerdir. Ayrıca DK Ester F-50 kullanılmışlardır. Polimerin su absorplama kapasitesi 500 g/g 'dır.

Paul ve arkadaşları (1989), akrilik asit ve alkali metal akrilat monomerlerini, başlatıcı sodyum persülfat, çapraz bağlayıcı 4,4'-azobis(4-metil pentanoik asit) ile sikloheksan dağıtıcı ortamında polimerizasyonundan çapraz bağlı akrilik asit-alkali metal akrilatlı absorban kopolimeri elde etmişlerdir. Ayrıca bu karışıma belli miktarlarda (selüloz 1,4-butandiol diglisid eter) ilave etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 47 g/g 'dır.

Seiji ve arkadaşları (1987), akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı, hidroksipolioksietilenmonoallil eter ve hidroksipolioksietilen polieksipropilenmonoallil eter çapraz bağlayıcıları ile polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan reçineler elde etmişlerdir. Ayrıca denacol Ex 810 kullanmışlardır. Elde ettikleri bu polimerin tuzlu su absorplama kapasitesi 112 g/g 'dır.

Sempuku ve arkadaşları (1985), $H_2C : CHCONH_2$, $H_2C : CHCO_2H$ ve KOH ile nötralle edilmiş 2-akrilamido-2metilpropansulfonik asidin, N,N'-metilenbisakrilamid ve 2,2'-azobis(2-aminopropan)HCl çapraz bağlayıcıları ile polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan reçineler elde etmişlerdir. Polimerin su absorplama kapasitesi 900 g/g 'dır.

Shuhei ve arkadaşları (1990), NaOH ile nötralle edilmiş akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile polimerizasyonundan sıvı içinde şişebilen , sıcaklığı 81 °C olan karışım 180 °C'de buhar içinde ortalama yarıçapı 170 µm olan ve su absorptivitesi 790:1 olan polimerler elde etmişlerdir.

Soo Bum ve arkadaşları (1990), NaOH ile nötralle edilmiş akrilik asidin potasyum persülfat başlatıcısı ile sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda yapılan polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan reçineler üretmişlerdir. Ayrıca polimerizasyonda ryoto şeker ester ve epok 812 gibi maddeler kullanmışlardır. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 1124 g/g 'dır.

Takeshi ve arkadaşları (1991), akrilik asidin etilen glikol diglisioleter çapraz bağlayıcısı ile polimerizasyonundan su absorplayan gözenekli polimerler üretmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 68 g/g 'dır.

Takeshi ve arkadaşları (1986), NaOH ile nötralle edilmiş akrilik asidin, N,N'-

metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile, (HLB 3-6)'ın sürfaktan olarak kullanıldığı ortamda polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 930.5 g/g 'dır.

Tetsuo ve arkadaşları (1989), akrilik asidin, N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Ayrıca polimerizasyonda polivinil alkol de kullanmışlardır.

Tomiji ve arkadaşları (1989), akrilik asidin, N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Bu polimerizasyonda dağıtıcı ortam olarak sikloheksan, sürfaktan olarak sorbitan monostearat kullanmışlardır. Ayrıca bu karışıma belli bir miktarda (3,4 - epoksisikloheksil)metil, 3,4 -epoksisikloheksan=karboksilat ilave etmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin sentetik üre absorplama kapasitesi dakikada 30 g/g'dır.

Wilfried ve arkadaşları (1987), NaOH ile nötrale edilmiş akrilik asidin, potasyum persülfat başlatıcısı ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile sikloheksanın dağıtıcı olarak kullanıldığı ortamda invers süspansiyon polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan polimerler elde etmişlerdir. Ayrıca polimerizasyonda tri-Na NTA, $(C_6H_{13})_2NMe_2+Cl^-$ ve $C_9H_{19}C_6H_4(=OCH_2CH_2)_8OH$ kullanılmıştır.

William ve arkadaşları (1987), NaOH ile nötrale edilmiş akrilik asidin, stiren, N,N'-metilenbisakrilamid ve 2,2'-azobis(2-amidineropan) çapraz bağlayıcıları ile polimerizasyonundan su absorplayan stiren-akrilik asit kopolimerleri elde etmişlerdir. Ayrıca polimerizasyonda KOH, NH_4CO_3 , NH_4OH gibi maddelerde kullanmışlardır.

Yoji ve arkadaşları (1991), NaOH ile nötrale edilmiş akrilik asidin etilen glikol diglisioleter ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcıları ile polimerizasyonundan yüksek oranda su absorplayan reçineler üretmişlerdir. Elde ettikleri bu polimerin su absorplama kapasitesi 510 g/g 'dır.

Polimerlerin suyu veya sıvıyı, absorplama ve serbest bırakma özelliklerinin tekrarlanabilir olması gerekir (Ricardo, 1994).

Nötralizasyon derecesindeki artış, çapraz bağlayıcının daha az çözünmesine neden olur ve bunun sonucunda da verim azalır. Bu ,polimerin beklenenden daha yüksek su absorplama kapasitesine sahip olmasına yol açar (Yu-ling vd., 1992).

Çözücüler elde edilen polimerin gözenekliliğini artırır. Böylelikle polimerin absorpsiyon kapasitesi artmış olur (Makita vd., 1985).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Akrilik asit ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) : Deneylerde kullanılmadan önce içindeki hidrokinonun uzaklaştırılması için vakum destilasyonu ile CuCl_2 varlığında saflaştırılmıştır.

Etilen glikol dimetakrilat (EGDM): ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$) : Monomer içindeki hidrokinonu uzaklaştırmak için, önce %5'lik NaOH ile sonra pH 6.5-7 aralığına gelene kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkamadan sonra, monomerde kalabilen su, susuz MgCl_2 kullanarak giderilmiş ve monomer, CuCl_2 eklenerek vakum destilasyonunda saflaştırılmıştır.

2- Hidroksietilmetakrilat (HEMA): ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) : Merck ürünüdür. Alındığı şekilde kullanılmıştır.

Polietilen glikol 200 (PEG 200) : $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$: Merck ürünüdür.

Polietilen glikol 1000 (PEG 1000) : $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$: Merck ürünüdür.

Polietilen glikol 4000 (PEG 4000) : $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$: Merck ürünüdür.

N,N'-metilendiakrilamid : ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONHCH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$) : Merck ürünüdür

Potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) : Merck ürünüdür.

Sorbitan monostearat (SPAN 60) : Merck ürünüdür.

Siklohekzan ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$) : Merck ürünüdür.

Gazyağ: Teknik (Petrol Ofisinden alınmıştır).

Metanol (CH_3OH), CuCl_2 , MgCl_2 , NaOH ve KOH : Merck ürünüdür. Hepsisi alındıkları şekilde kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler : Vakum destilasyon sistemi, vakum pompası (Edwards, B52208 model), etüv, sokslet cihazı, termostatlı su banyosu (Kottermann Labortechnik, sıcaklık aralığı 20-100 °C), mekanik karıştırıcı, cam reaktör, geri soğutucu, termometre, azot tüpü, nem ölçer, elektronik terazi, FTIR (MATTSON 1000), SEM (JEOL JSM 5410 LV Scanning Microscope MP 17110028)

3.2 Akrilik Asidin İnvers Süspansiyon Polimerizasyonu

3.2.1 Çözelti fazının hazırlanması ve organik faz

Çözelti fazının hazırlanması :

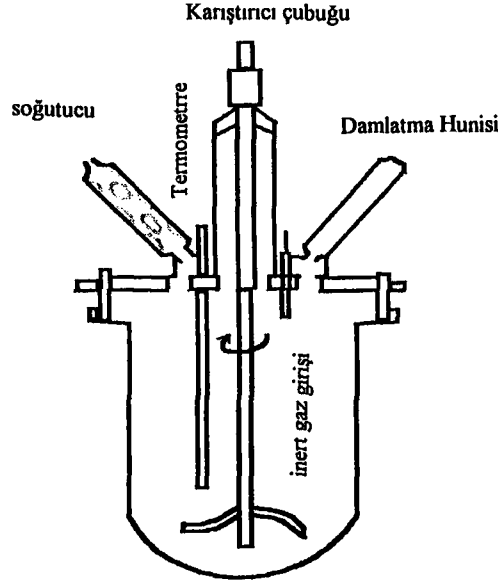
Akrilik asit, soğuk ortamda (buz banyosunda, sıcaklık 20° C) sulu kostik çözeltisine (NaOH ya da KOH) damlalar halinde eklenerek nötralize edilmiştir. Miktarları belirlenmiş olan, suda çözülebilir çapraz bağlayıcı (N,N'-metilendiakrilamid), başlatıcı (potasyum persülfat) ve diğer monomerler (her deneme için ayrı bir monomer: (EGDM, HEMA, PEG 200, PEG 1000, PEG 4000), nötralize edilmiş akrilik asit çözeltisine eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edilinceye kadar azot gazı ortamında karıştırılarak çözelti fazı hazırlanmıştır. Ayrıca nötralizasyonu sağlanmış akrilik asit çözeltisine ikinci bir monomer katılmadan yalnız çapraz bağlayıcı ve başlatıcı katılarak çözelti fazı hazırlanmıştır.

Organik faz :

Organik fazda; dağıtıcı ortam olarak siklohekzan, sürfaktan olarak da sorbitan monostearat kullanılmıştır. Ayrıca gazyağ ortamında da bir deneme yapılmıştır.

3.2.2 Polimerizasyon deney düzeneği

Polimerizasyon deneylerinde 1 litrelik, beş boyunlu reaktör kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.1'de görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı, reaktörün daldırıldığı sıcaklığı ayarlanabilen bir su banyosu ile sabit (52 °C - 70 °C) tutulmuştur.



Şekil 3.1 Polimerizasyon deney düzeneği

Deneylerde, reaktöre sürekli azot gazı gönderilerek, polimerizasyon inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 650 rpm'e ayarlanmıştır. Organik faz 52 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra, önceden hazırlanmış olan çözelti fazı reaktöre damla damla (10g/dak.) eklenmiştir. Polimerizasyonun 2 dakika sonra başladığı reaktör içindeki sıcaklık artışından tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 3 saat boyunca 52°C'de tutulmuş ve daha sonra maksimum dönüşüm seviyesine ulaşmak için 72 °C'ye yükseltilmiş ve polimerizasyon bu sıcaklıkta 1 saat sürdürülmüştür. Soğutma, yüksek karıştırma hızında, metanolün aşırısı içinde yavaş yavaş yapılmıştır. Sıvı içindeki küçük süper absorban taneciklerin çökmesi sağlandıktan sonra süzme işlemine geçilmiştir.

3.2.3 Akrilik asidin polimerizasyonunda optimum şartların belirlenmesi

Her denemede, akrilik asit, nötralizasyon derecesi, çapraz bağlayıcı ve sikloheksan aynı miktarda kullanılmıştır. Madde miktarları aşağıda görülmektedir.

Akrilik asit	: 33.4 ml
NaOH	: 15.77 g
H ₂ O	: 60 ml
N-N'metilendiakrilamid	: 0.36 g
Sikloheksan	: 240 ml

Başlatıcı miktarı, sürfaktan miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık değerleri değiştirilerek denemeler yapılmıştır.

Potasyum persülfat	: 0.035 g, 0.07 g, 0.11 g
Sorbitan monostearat	: 0.4 g, 0.8g, 1.2 g, 1.6 g, 2.0 g
Karıştırma hızı	: 250, 350, 450, 550 ve 650 rpm
Sıcaklık	: 50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C

Değiştirilen parametrelerle yapılan deneyler aşağıda verilmiştir.

1- Karıştırma hızı: 250 rpm

50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C sıcaklıkların her birinde ayrı ayrı 0.035 g, 0.07 g ve 0.11 g ağırlığında başlatıcı ve 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 ve 2.0 g ağırlığında sürfaktan kullanılarak deneyler yapılmıştır (her deney 5 kez tekrarlanmıştır). Deney sonuçları olumsuzdur.

2- Karıştırma hızı: 350 rpm

50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C sıcaklıkların her birinde ayrı ayrı 0.035 g, 0.07 g ve 0.11 g ağırlığında başlatıcı ve 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 ve 2.0 g ağırlığında sürfaktan kullanılarak deneyler yapılmıştır (her deney 5 kez tekrarlanmıştır). Deney sonuçları olumsuzdur.

3- Karıştırma hızı: 450 rpm

50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C sıcaklıkların her birinde ayrı ayrı 0.035 g, 0.07 g ve 0.11 g ağırlığında başlatıcı ve 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 ve 2.0 g ağırlığında sürfaktan kullanılarak deneyler yapılmıştır (her deney 5 kez tekrarlanmıştır). Deney sonuçları olumsuzdur.

4- Karıştırma hızı: 550 rpm

50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C sıcaklıkların her birinde ayrı ayrı 0.035 g, 0.07 g ve 0.11 g ağırlığında başlatıcı ve 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 ve 2.0 g ağırlığında sürfaktan kullanılarak deneyler yapılmıştır (her deney 5 kez tekrarlanmıştır). Deney sonuçlarının bir kısmı olumlu olup bir kısmı da olumsuzdur.

5- Karıştırma hızı: 650 rpm

50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C sıcaklıkların her birinde ayrı ayrı 0.035 g, 0.07 g ve 0.11 g ağırlığında başlatıcı ve 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 ve 2.0 g ağırlığında sürfaktan kullanılarak deneyler yapılmıştır (her deney 5 kez tekrarlanmıştır). Deney sonuçlarının bir kısmı olumlu olup bir kısmı da olumsuzdur.

Karıştırma hızının (250, 350, 450) rpm olması, başlatıcı miktarının (0.035, 0.07) g olması, sürfaktan miktarının 0.8 g'dan az, 1.6 g'dan fazla olması, başlangıç reaksiyon sıcaklığının yüksek olması (70 °C, 80 °C) ve karıştırıcı tipinin değiştirilmesi, şekilsiz polimerlerin oluşmasına neden olmuştur.

3.2.4 Akrilik asidin değişik monomerlerle polimerizasyonu

Ön denemeler sonucunda; karıştırma hızı, sıcaklık, çözelti fazının reaktöre beslenme hızı, başlatıcı ve sürfaktan miktarı gibi parametrelerin en uygun değerleri belirlenerek denemeler yapılmıştır.

Tüm denemelerde :

Reaksiyon sıcaklığı : 3 saat 52 °C - 1 saat 72 °C,

Karıştırma hızı : 650 rpm,

Reaksiyon süresi : 4 saattir.

Denemeler iki ana guba ayrılarak,.

- 1- Akrilik asitin, NaOH ile nötralizasyonu sonucu sodyum akrilat esaslı polimerler ve
- 2- Akrilik asitin, KOH ile nötralizasyonu sonucu potasyum akrilat esaslı polimerler elde edilmiştir.

3.2.4.1 Akrilik asidin, NaOH ile nötralizasyonu sonucunda yapılan deneyler

Deneylerde kullanılan madde miktarları aşağıda verilmiştir.

Nötralizasyon derecesi : % 80

Deney 1 : Sodyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
NaOH	: 15.77 g
H ₂ O	: 60 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g
Sikloheksan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g

Deney 2 : PEG 200-sodyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
NaOH	: 15.77 g
H ₂ O	: 60 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g

Sikloheksan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g
PEG 200 (polietilen glikol)	: 3.31 ml

Deney 3 : PEG 1000-sodyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
NaOH	: 15.77 g
H ₂ O	: 60 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g
Sikloheksan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g
PEG 1000	: 3.75 g

Deney 4 : PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
NaOH	: 15.77 g
H ₂ O	: 60 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g
Sikloheksan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g
PEG 4000	: 3.75 g

Deney 5 : HEMA-sodyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
NaOH	: 15.77 g
H ₂ O	: 60 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g
Sikloheksan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g

HEMA (2-hidroksi etilmetakrilat) :3.34 ml

Deney 6 : EGDM-sodyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
NaOH	: 15.77 g
H ₂ O	: 60 ml
EGDM(etilen glikoldimetakrilat)	: 0.57 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g
Sikloheksan.	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g

Dağıtıcı ortam olarak sikloheksan yerine gazyağ kullanılarak da bir deneme yapılmıştır.

Deney 7 : EGDM- sodyum akrilat esaslı (organik faz gazyağ) polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
NaOH	: 15.77 g
H ₂ O	: 60 ml
EGDM	: 0.57 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g
Gazyağ	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g

3.2.4.2 Akrilik asidin KOH ile nötralizasyonu sonucunda yapılan denemeler

Deneylerde kullanılan madde miktarları aşağıda verilmiştir.

Nötralizasyon derecesi : %80

Deney 8 : Potasyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
KOH	: 22.07 g
H ₂ O	: 35 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g

Siklohekzan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g

Deney 9 : PEG 200-potasyum akrilat esash polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
KOH	: 22.07 g
H ₂ O	: 35 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persulfat	: 0.11 g
Siklohekzan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g
PEG 200	: 3.31 ml

Deney 10 : PEG 1000-potasyum akrilat esash polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
KOH	: 22.07 g
H ₂ O	: 35 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persulfat	: 0.11 g
Siklohekzan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g
PEG 1000	: 3.75 g

Deney 11 : PEG 4000-potasyum akrilat esash polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
KOH	: 22.07 g
H ₂ O	: 35 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persulfat	: 0.11 g
Siklohekzan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g
PEG 4000	: 3.75 g

Deney 12 : HEMA-potasyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
KOH	: 22.07 g
H ₂ O	: 35 ml
N-N' metilendiakrilamid	: 0.36 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g
Sikloheksan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g
HEMA	: 3.34 ml

Deney 13 : EGDM-potasyum akrilat esaslı polimer

Akrilik asit	: 33.4 ml
KOH	: 22.07 g
H ₂ O	: 35 ml
EGDM	: 0.57 g
Potasyum persülfat	: 0.11 g
Sikloheksan	: 240 ml
Sorbitan monostearat	: 1.2 g

Tüm bu denemeler bir bütün olarak düşünülürse;

- 1) Akrilik asidin, N-N' metilendiakrilamid çapraz bağlayıcı ile reaksiyonundan elde edilen polimerler,
 - 2) Akrilik asidin, N-N' metilendiakrilamid çapraz bağlayıcı ve PEG 200 (PEG=polietilen glikol) ile reaksiyonundan elde edilen polimerler. Burada PEG 200 reaksiyona girmemiş olup polimerin gözeneklerinde hapsedilmiştir.
- Aynı şekilde PEG 1000 ve PEG 4000'ün de polimerlerin gözeneklerinde hapsedilmesi sonucunda elde edilen polimerler,
- 3) Akrilik asidin, N-N' metilendiakrilamid çapraz bağlayıcı ve 2-hidroksi etilmetakrilat ile reaksiyonundan elde edilen polimerler,
 - 4) Akrilik asidin, etilen glikoldimetakrilat (hem çapraz bağlayıcı hem de ikinci bir

monomer) ile reaksiyonundan elde edilen polimerler olarak dört grupta incelenmiştir.

3.2.5 Polimerizasyon sonrası yapılan işlemler

Elde edilen polimer taneceklerini temizlemek ve özelliklerini karakterize etmek amacı ile çeşitli işlemler yapılmıştır.

Yıkama: Polimer tanecikleri metanol ile yıkanarak, monomerlerden temizlenmiştir.

Ekstraksiyon: Yıkama işleminden sonra, polimer tanecikleri 24 saat sokslet cihazında metanol kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Bu şekilde polimer taneciklerinin içinde kalmış olabilecek monomer uzaklaştırılmıştır.

Kurutma: Monomerin uzaklaştırılmasından sonra polimer tanecekleri 80 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutulmuş ve cam tüplere alınmıştır.

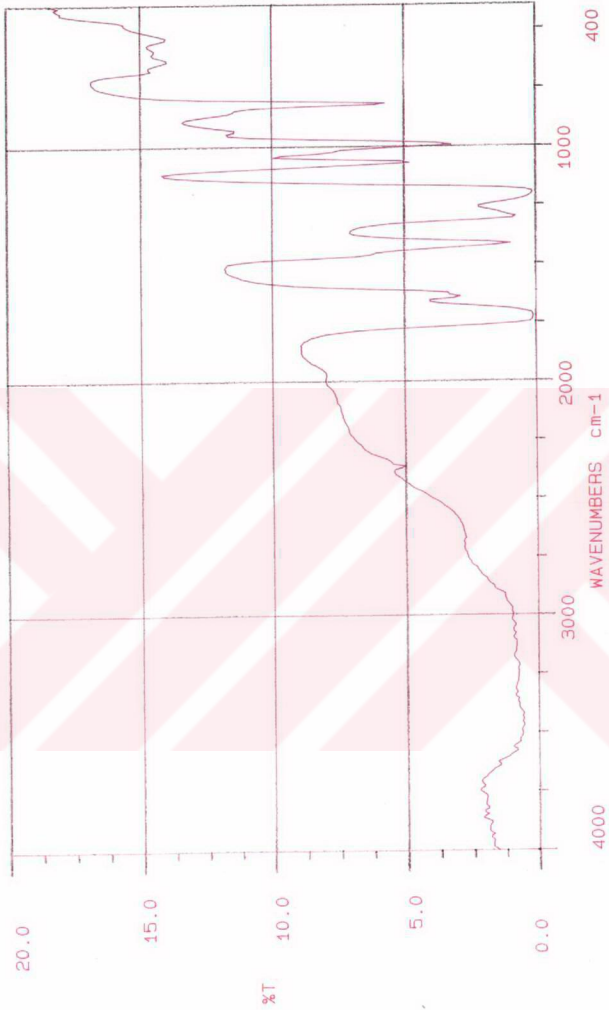
Polimerizasyon reaksiyonu sonunda elde edilen ürün miktarının reaktöre konan madde miktarına oranından dönüşüm oranı hesaplanmıştır. Dönüşüm oranı tüm denemeler için % 99 olarak bulunmuştur.

3.3 Polimerlerin Karakterizasyonu

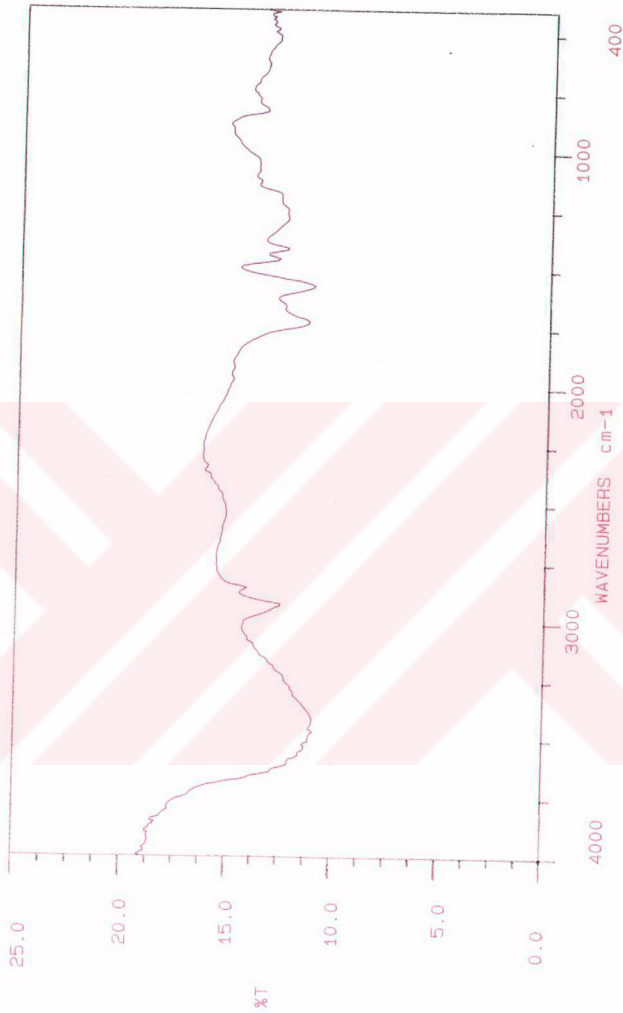
3.3.1 Polimerlerin yapılarının incelenmesi

Elde edilen polimerlerin molekül yapısı FTIR spektrumları ile belirlenmiştir. Polimerlerin molekül yapıları birbirine benzemekte olup dört tanesinin spektrumları verilmiştir (Şekil 3.2, 3.3, 3.4, 3.5).

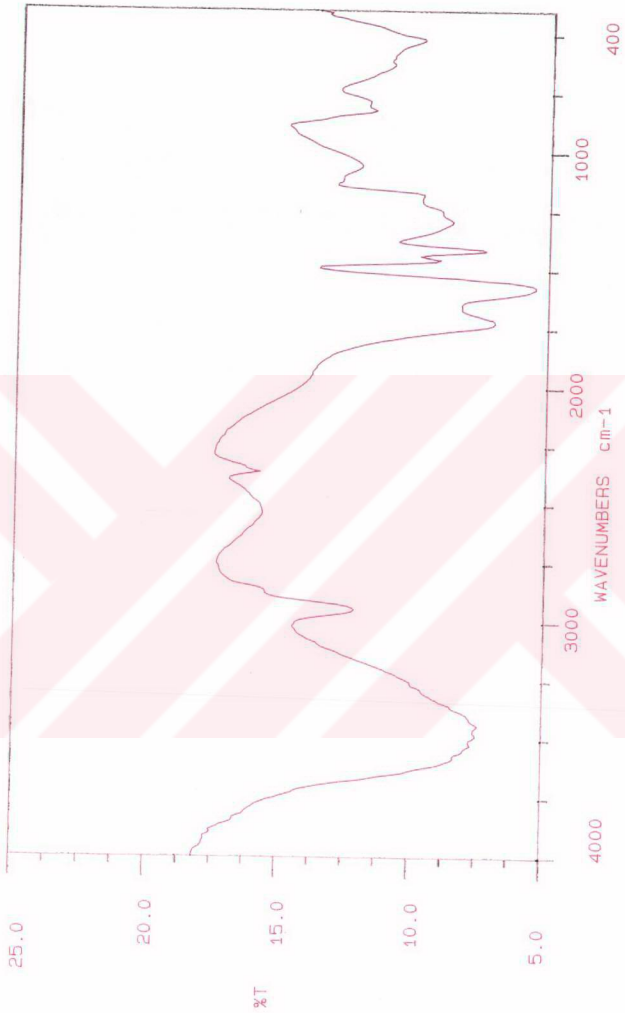
Şekil 3.2 'de görüldüğü gibi akrilik asitin 1750 cm^{-1} dalga boyundaki kuvvetli karbonil piki Şekil 3.4 'deki HEMA-sodyum akrilat esaslı polimerde küçüldüğünden karbonil gruplarının azaldığını ve HEMA-sodyum akrilat esaslı polimerin 2920 cm^{-1} dalga boyundaki alkil piki, akrilik asitte olmayan alkil gruplarının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca akrilik asitin 1000 cm^{-1} dalga boyundaki --C=C-- grubu HEMA-sodyum akrilat esaslı polimerde kaybolduğundan polimerleşme sırasında çift bağların açıldığı görülmektedir.



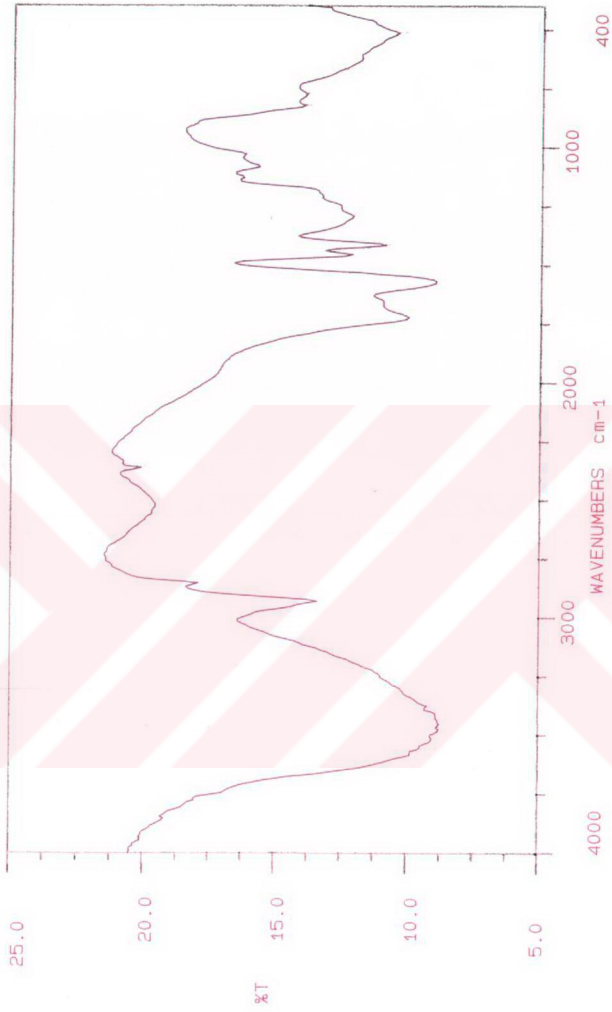
Şekil 3.2 Akrilik asidin FTIR spektrumu



Şekil 3.3 HEMA-potasyum akrilat esaslı polimerin FTIR spektrumu



Şekil 3.4 HEMA-sodyum akrilat esashı polimerin FTIR spektrumu



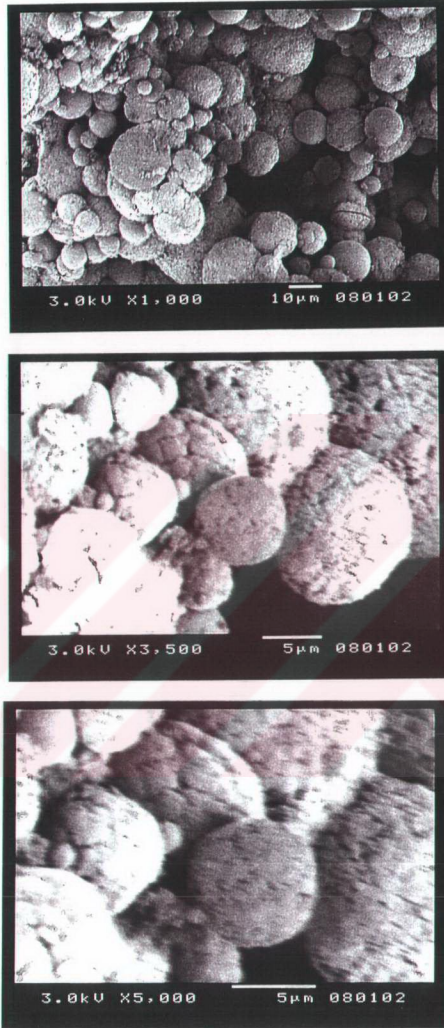
Şekil 3.5 EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin FTIR spektrumu

Polimerizasyon ortamına PEG 4000, PEG 200 ve EGDM ilavesi ile elde edilen polimerlerin SEM mikrografikleri Şekil 3.6, 3.7 ve 3.8’de görülmektedir.

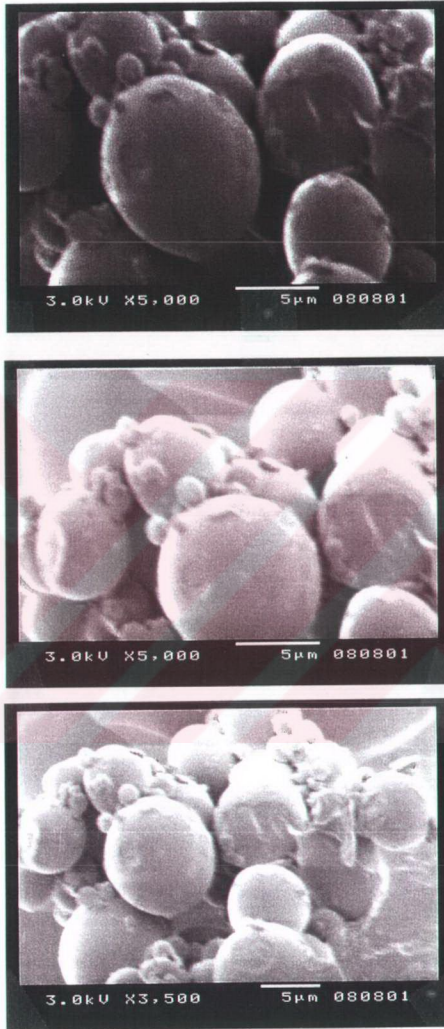
Şekil 3.8’de görüldüğü gibi EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin yüzeyinde pürüzlülük görülmemesine karşılık, PEG içeren sodyum akrilat esaslı polimerlerin yüzeylerinde pürüzlülükler vardır (Şekil 3.6 ve 3.7). Polimerizasyon ortamında kullanılan PEG seyreltici gibi davranarak, jelin mikropor hacmini artırarak elastisite kazanmasını sağlamaktadır (Çiçek vd., 1996).



Şekil 3.6 PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimerin SEM mikrografığı



Şekil 3.7 PEG 200-sodyum akrilat esash polimerin SEM mikrografigi



Şekil 3.8 EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin SEM mikrografı

3.3.2 Polimerlerin su absorplama kapasitesi ve su absorplama hızı tayinleri

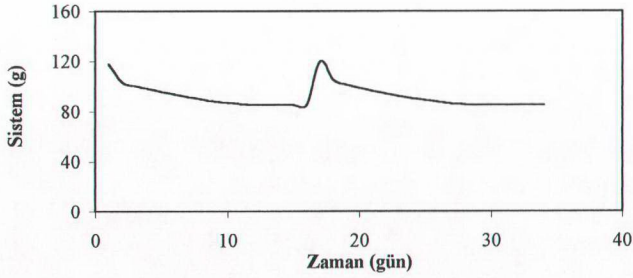
250 ml. lik beherler içersine konulan her 1g polimer örneği üzerine 200 g su eklenerek belli bir süre beklenmiştir. Daha sonra ağırlığı bilinen süzgeç kağıdından süzülen polimerin su absorplama kapasiteleri (g olarak) belirlenmiştir. Su ile tamamen şişmiş polimerler, laboratuvar şartlarında belirli zaman aralıklarında tartılarak, ağırlık azalmaları günlere göre tespit edilmiştir. Ölçümler sırasında ortam nemi ve sıcaklığı kaydedilmiştir. Polimerlerin su absorplama kapasiteleri belirlendikten sonra, her 1g polimere kapasitesi oranında su verilerek absorplama hızı tayinleri yapılmıştır. Polimerlerin su absorplama kapasitelerinde ve hızlarında bir değişiklik olup olmadığını görmek amacı ile deneyler tekrarlanmıştır. Polimerlerin su absorplama kapasiteleri ve hızları Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Polimerlerin su absorplama kapasiteleri ve su absorplama hızları

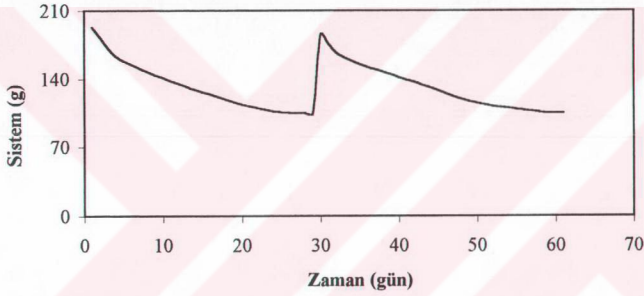
Polimerler	Su Absorplama Kapasitesi (I)	Su Absorplama Kapasitesi (II)	Su Absorplama Hızı	
			(I)	(II)
HEMA-potasyum akrilat esaslı polimer	32.5287 g	34.8291 g	80 sn	82 sn
EGDM-potasyum akrilat esaslı polimer	87.951 g	80.0005 g	482 sn	395 sn
Potasyum akrilat esaslı polimer	30.0222 g	30.9737 g	525 sn	526 sn
PEG 200-potasyum akrilat esaslı polimer	31.4883 g	32.8635 g	500 sn	505 sn
PEG 1000-potasyum akrilat esaslı polimer	33.3744 g	34.0169 g	495 sn	498 sn
PEG 4000-potasyum akrilat esaslı polimer	37.7777 g	39.3494 g	198 sn	200 sn
EGDM-sodyum akrilat (organik faz gazyağı) esaslı polimer	63.4757 g	60.64 g	440 sn	437 sn
HEMA-sodyum akrilat esaslı polimer	43.1744 g	42.7119 g	85 sn	84 sn
EGDM-sodyum akrilat esaslı polimer	193.4883 g	183.4768 g	1020 sn	1018 sn
Sodyum akrilat esaslı polimer	47.7968 g	46.9423 g	407 sn	409 sn
PEG 200-sodyum akrilat esaslı polimer	54.4948 g	52.3663 g	382 sn	381 sn
PEG 1000-sodyum akrilat esaslı polimer	61.6087 g	60.7824 g	363 sn	364 sn
PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimer	88.995 g	77.2736 g	105 sn	102 sn

Çizelge 3.1’de de görüldüğü gibi, I ve II. deneyler sonucunda polimerlerin su absorplama

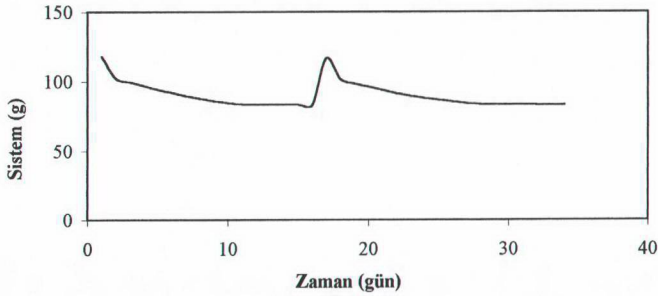
kapasitelerinde ve hızlarında fazla değişiklik olmadığı görölmektedir. Akrilik asitin NaOH ile nötralizasyonu sonucunda elde edilen sodyum akrilat esaslı polimerlerin su absorplama kapasitelerinin, KOH ile nötralizasyonu yapılarak elde edilen potasyum akrilat esaslı polimerlere göre daha fazla olduğu görölmektedir. HEMA-sodyum akrilat, HEMA-potasyum akrilat, PEG 4000-sodyum akrilat ve PEG 4000-potasyum akrilat esaslı polimerler en yüksek su absorplama hızlarına sahip olduğu görölmektedir. Buna karşılık EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin ise en fazla su absorplama kapasitesine sahip olduğu görölmektedir. Organik faz olarak sikloheksan yerine gazyağ kullanılarak elde edilen EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin su absorplama kapasitesi diğer EGDM-sodyum akrilat (organik faz sikloheksan) esaslı polimere göre az olduğu görölmektedir. Her polimerin, su absorplama kapasitesi tayini iki defa yapılmış olup, PEG 1000-potasyum akrilat esaslı polimerin su absorplama kapasitesi dört defa (şekil 3.13) yapılmıştır. Polimerlerin absorplamış oldukları bu suyu, laboratuvar şartlarında (havanın nemi ve sıcaklığı kaydedilerek) günlere göre nasıl bıraktığı aşağıdaki şekillerde (şekil 3.9, 3.10,3.21) görölmektedir. Ağırlık azalması, sistem (sistem; beher+süzgeç kağıdı+polimer+su) olarak belirtilmiştir.



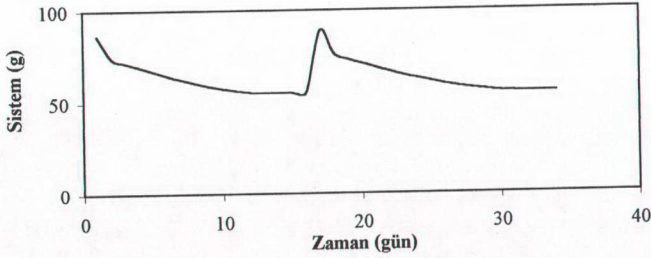
Şekil 3.9 HEMA-potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



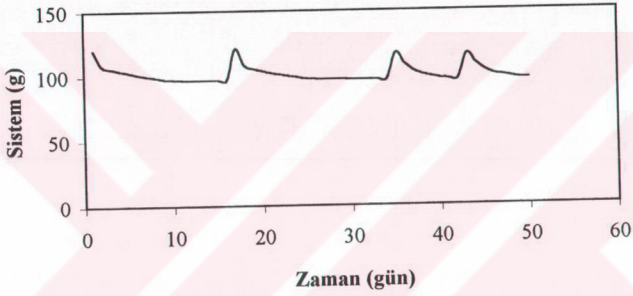
Şekil 3.10 EGDM-potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



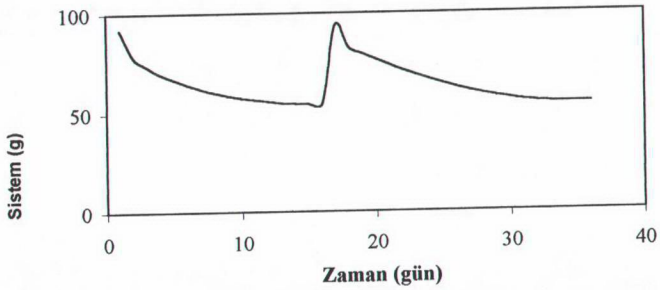
Şekil 3.11 Potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



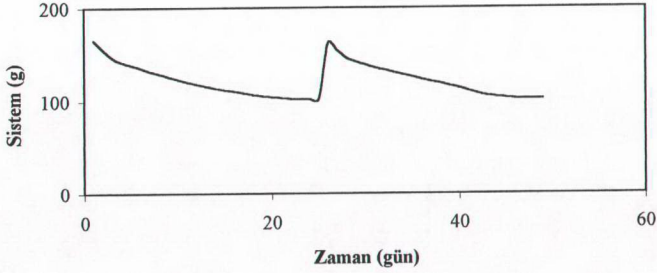
Şekil 3.12 PEG 200- Potasyum akrilat esaslı polimer absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



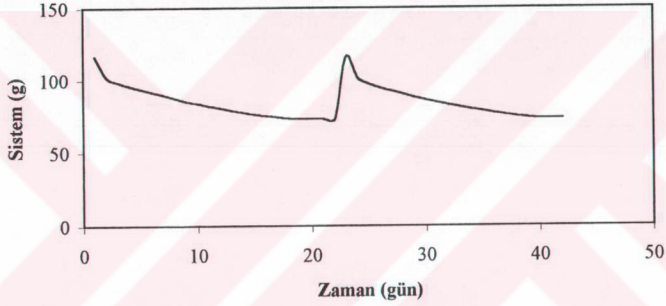
Şekil 3.13 PEG 1000-Potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



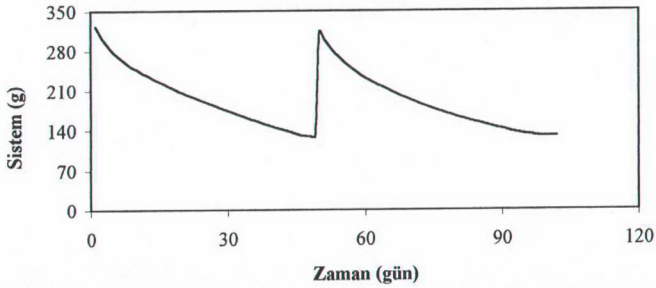
Şekil 3.14 PEG 4000-Potasyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



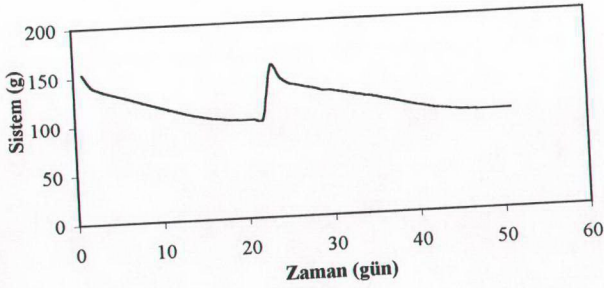
Şekil 3.15 EGDM-sodyum akrilat (organik faz gazyağı) esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



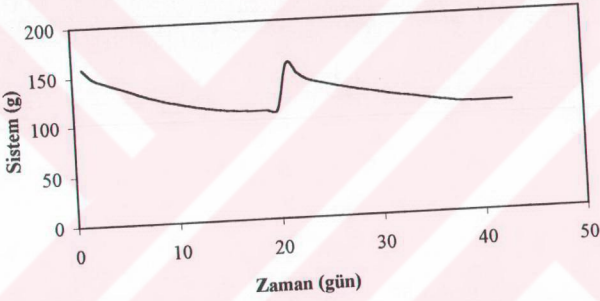
Şekil 3.16 HEMA-sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



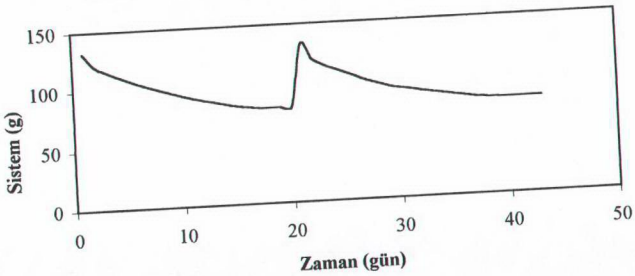
Şekil 3.17 EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



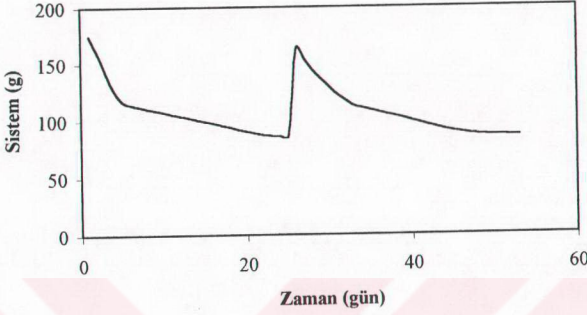
Şekil 3.18 Sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



Şekil 3.19 PEG 200-Sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



Şekil 3.20 PEG 1000-Sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı suyu serbest bırakma miktarının zamanla değişimi



Şekil 3.9, 3.10, 3.11,3.21'de de görüldüğü gibi polimerlerdeki (havanın nemi ve sıcaklığı gözönüne alınarak) su kaybının başlangıçta yüksek olduğu, sonlara doğru ise azaldığı görülmektedir. EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin su absorplama kapasitesi yüksek olduğundan, ağırlık azalması diğer polimerlere oranla daha uzun sürmektedir. Polimerler genel olarak absorpladıkları suyu, birbirlerine yakın oranlarda (hızlarda) kaybetmektedirler.

PEG 1000-potasyum akrilat esaslı polimer (Şekil 3.13), üçüncü ve dördüncü denemede de aynı miktarlarda su absorpladığı gibi ikinci denemeden sonra suyunu çok kısa sürede kaybettiği görülmektedir.

3.4 Polimerlerin Toprak ve Bitki Üzerindeki Deneyleri

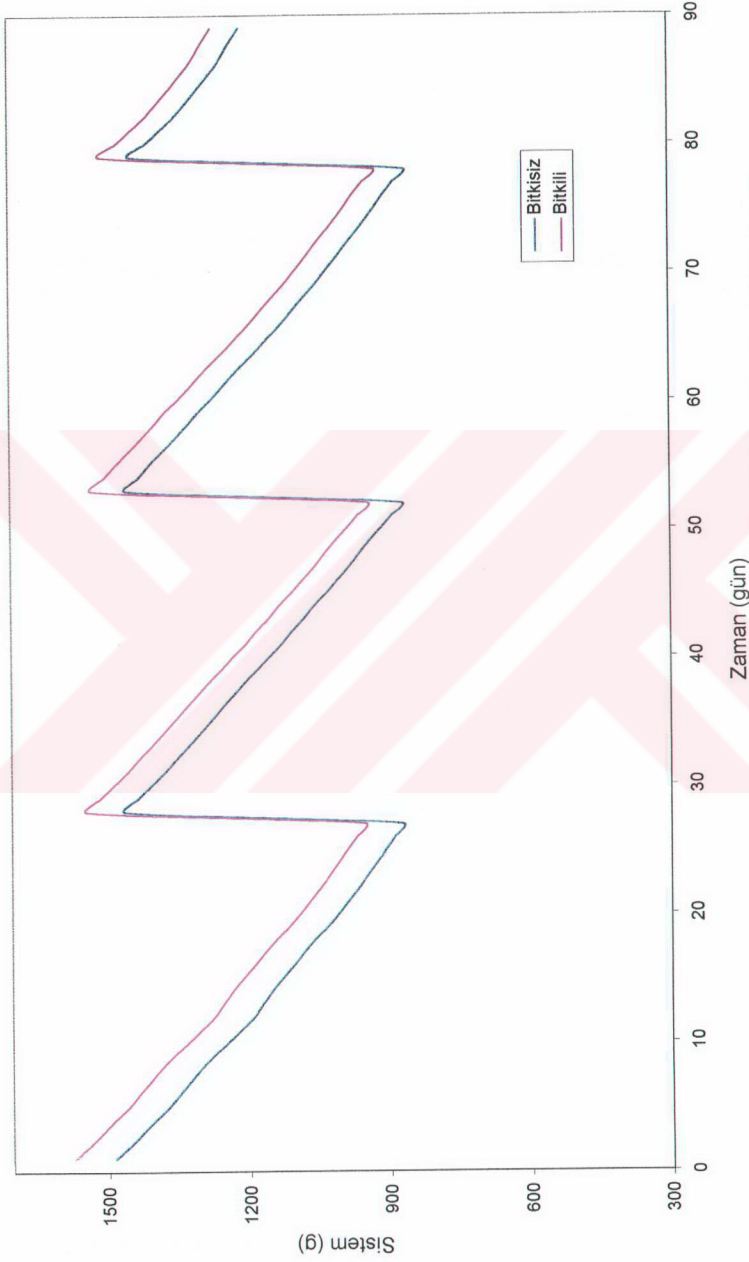
Toprak ve bitki denemelerinde, ağırlık olarak aynı miktarda toprak ve polimer kullanılmıştır. Toprak ve polimer etkileşiminden farklı olarak, bitkinin suyu ne oranda kullandığını belirlemek amacıyla deneyler iki grupta yapılmıştır:

1- Saksılarda; toprak, bitki ve polimer,

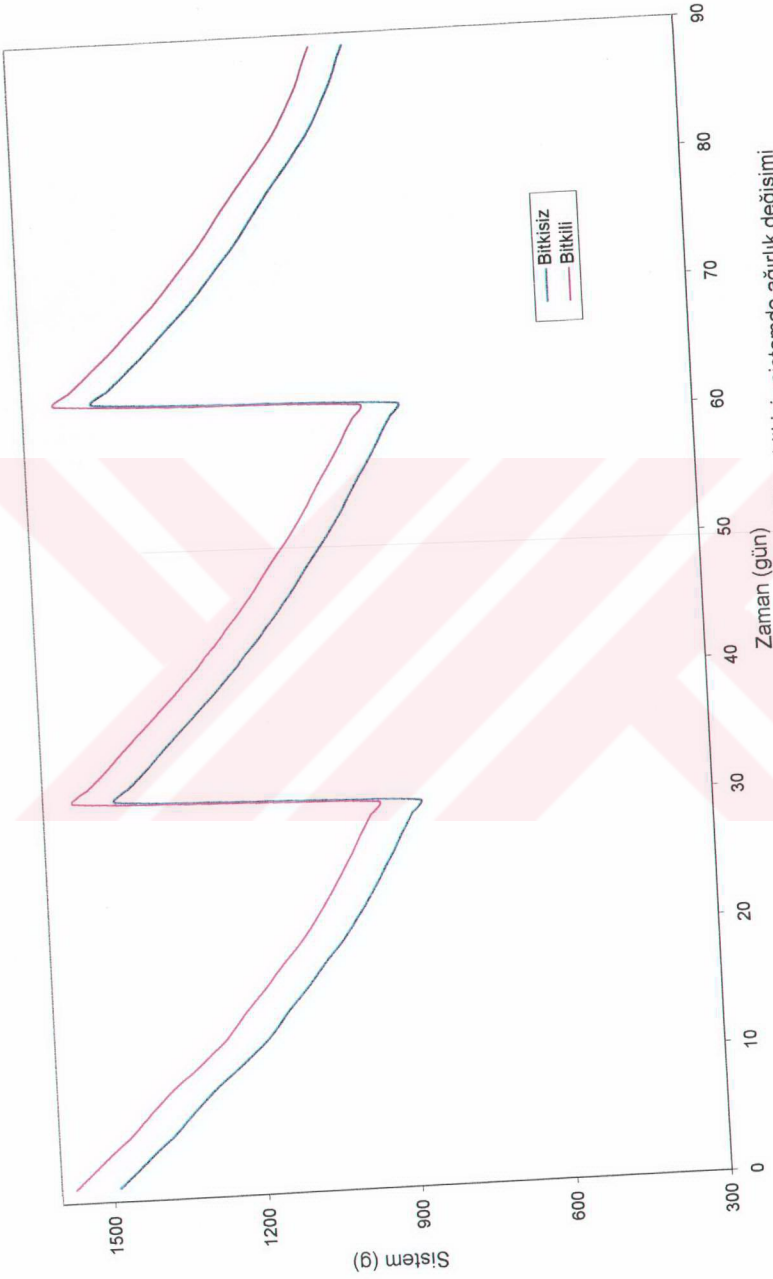
2- Saksılarda; toprak ve polimer kullanılmıştır. Saksılara konulan toprağın ve saksı ebatının aynı özellikte olmasına dikkat edilmiştir. Polimer, toprağa %2 oranında katılarak harmanlanmıştır. Toprak ağırlığı 700g olarak alınmıştır. Polimerin toprak ve bitki üzerinde etkisinin görülmesi amacıyla, toprağa polimer konulmadan iki ayrı deneme (bitkili, bitkisiz) yapılmıştır.

Deneylerin bitkili ve bitkisiz yapılmasındaki amaç; su kaybının yalnız buharlaşma ile olmayacağı, bitkinin de topraktan su alacağı ve bu amaçla bitkinin topraktan ne oranda su aldığını belirlemektir.

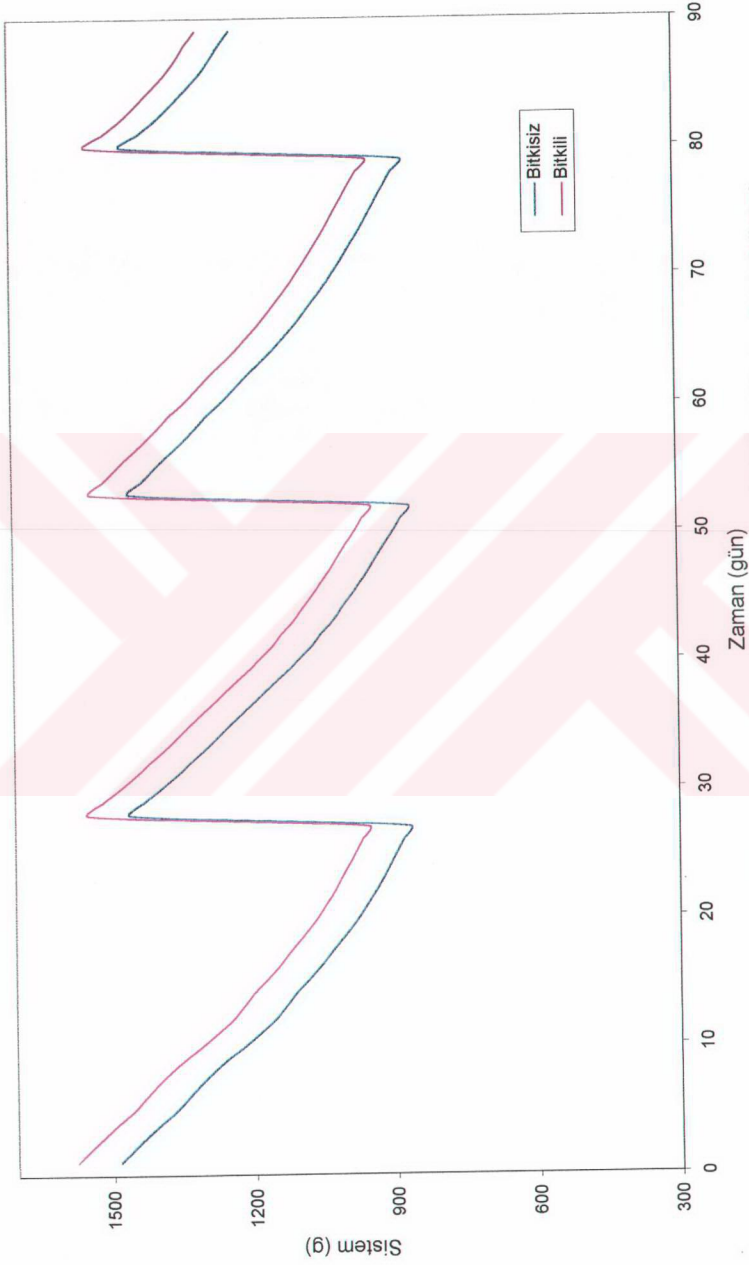
Denemelerin başlangıcında toprağa su verme işleminde polimersiz toprak saksı, temel alınmıştır. Polimersiz toprağın absorplamış olduğu max miktardaki su belirlendikten sonra, diğer saksılara da aynı miktarda su (620 g) verilmiştir. Su verme işleminden sonra saksılar her gün belirli zaman aralığında tartılarak ağırlık azalmaları kaydedilmiştir. Başlangıç ağırlığına ulaşan saksılara tekrar su verilerek, denemelere 90 gün devam edilmiştir. Böylece su verme işleminin polimerli ve polimersiz toprak için ne sıklıkta olduğu saptanmıştır. Deneme sırasında ortam nemi ve sıcaklığı kaydedilmiştir. Bitkili ve bitkisiz denemeler Şekil 3.22, 3.23, 3.24...3.34'de görülmektedir.



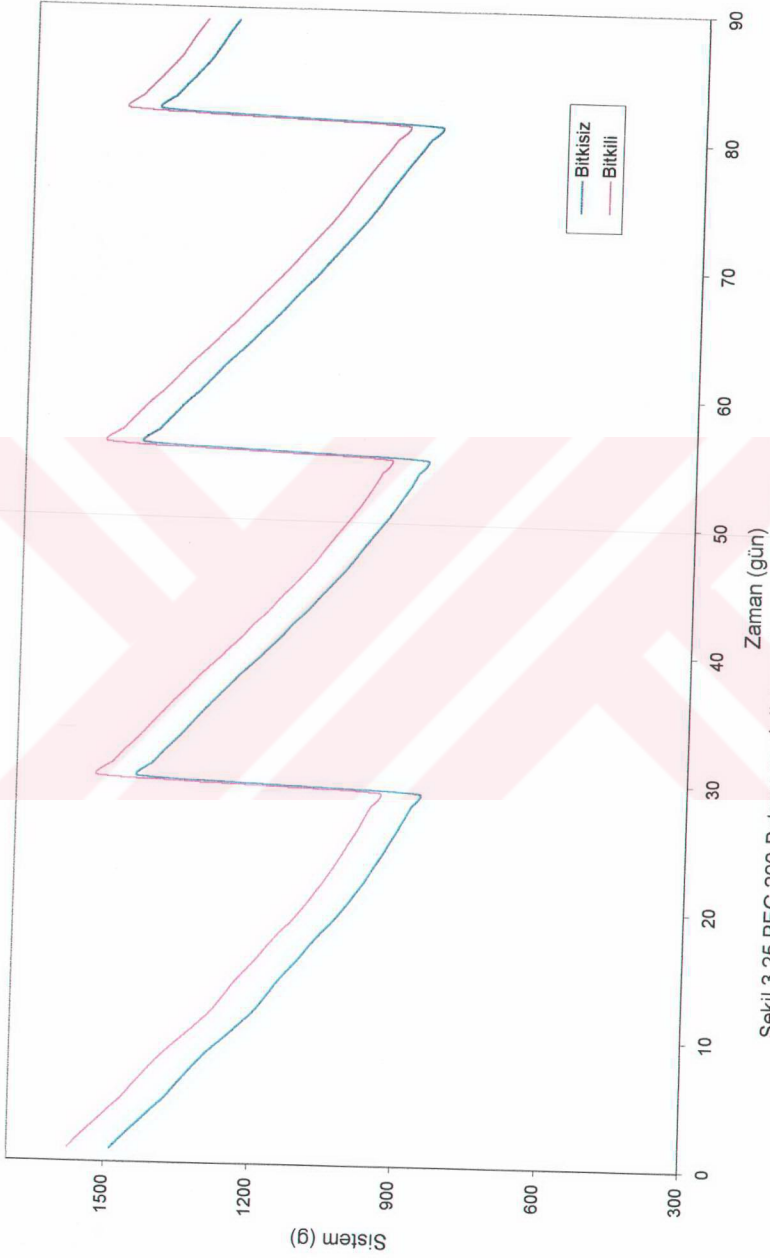
Şekil 3.22 HEMA-Potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkısız sistemde ağırlık değişimi



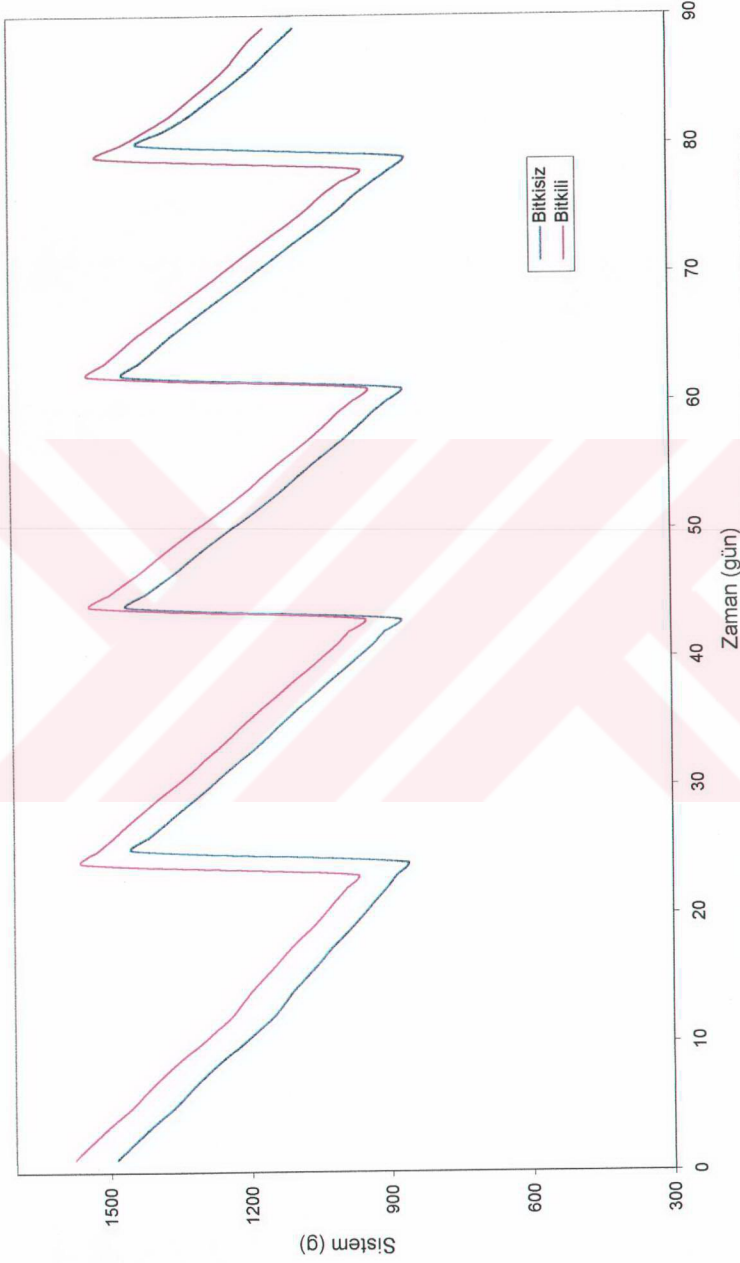
Şekil 3.23 EGDМ-Potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkısız sistemde ağırlık değişimi



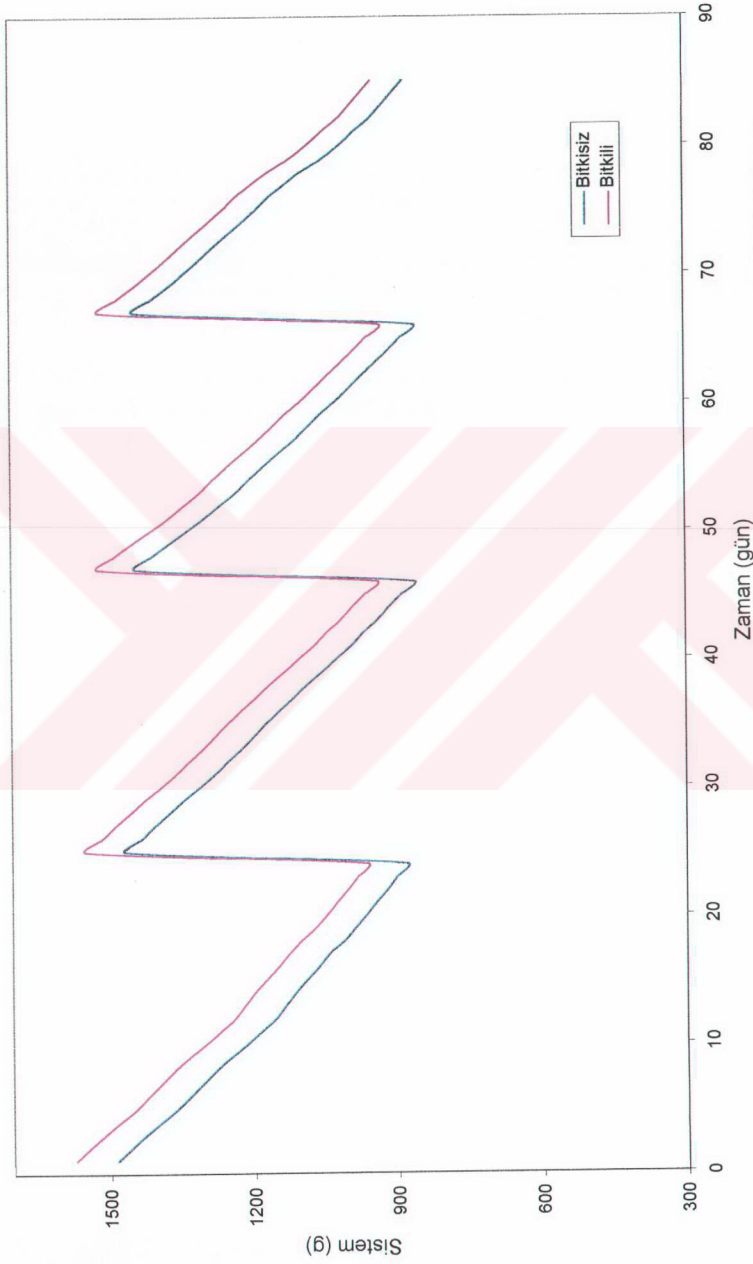
Şekil 3.24 Potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisel sistemde ağırlık değişimi



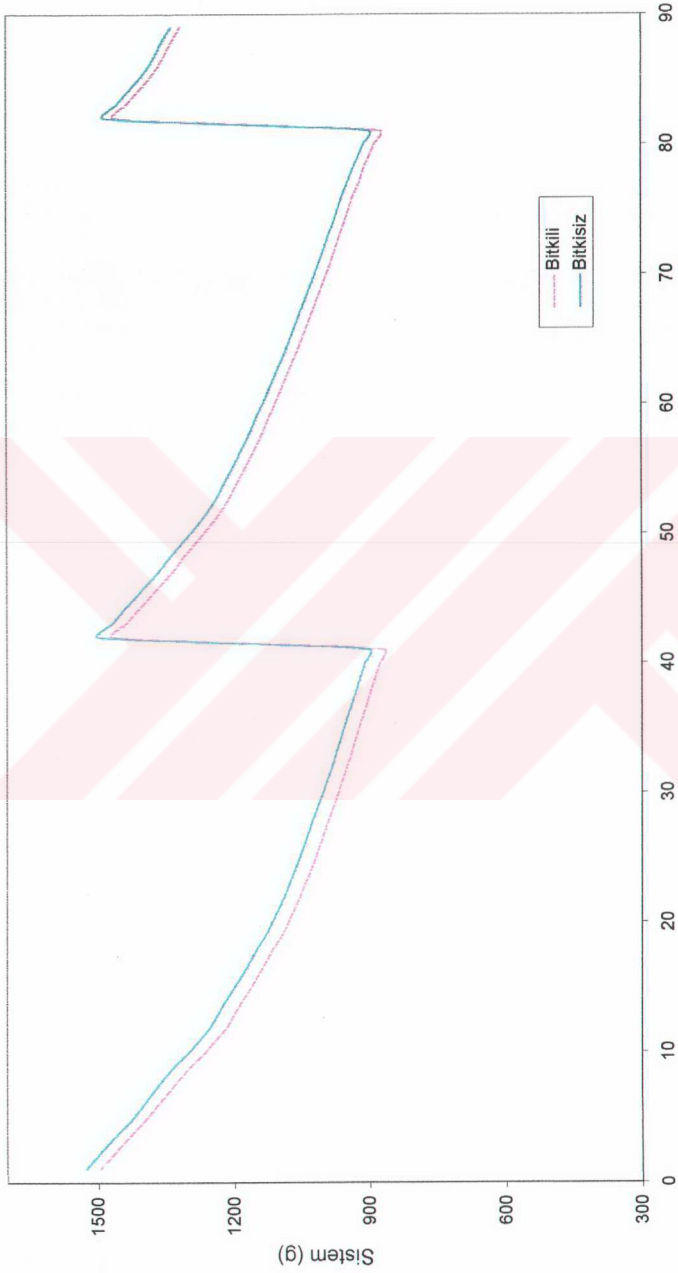
Şekil 3.25 PEG 200-Potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisiz sistemde ağırlık değişimi



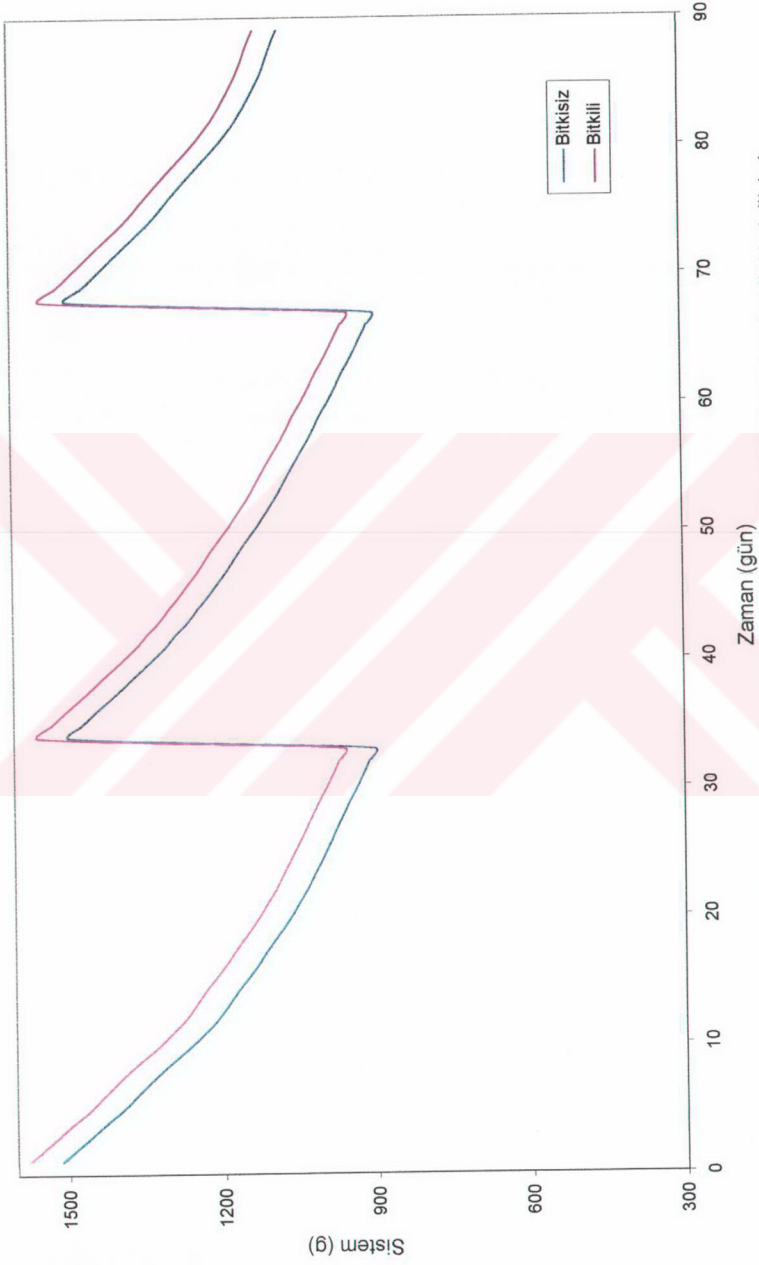
Şekil 3.26 PEG 1000-Potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkısız sistemde ağırlık değişimi



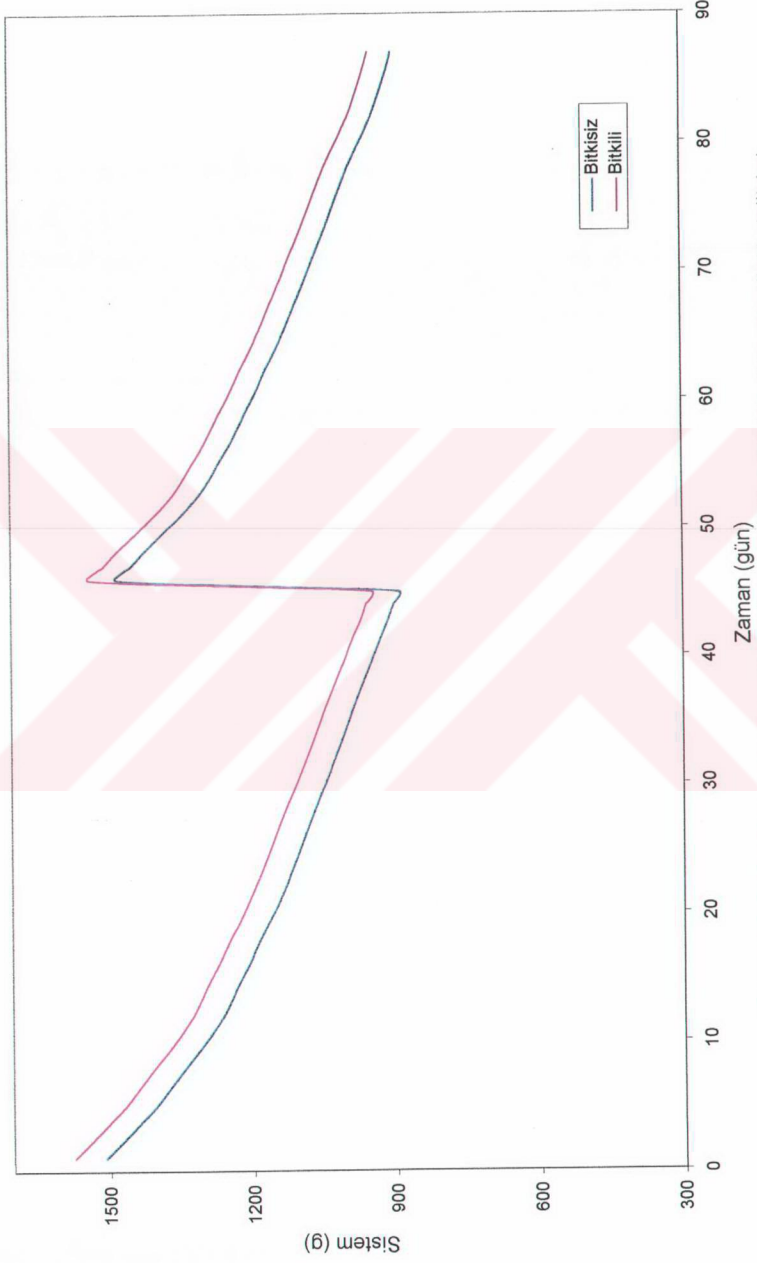
Şekil 3.27 PEG 4000-Potasyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisel sistemde ağırlık değişimi



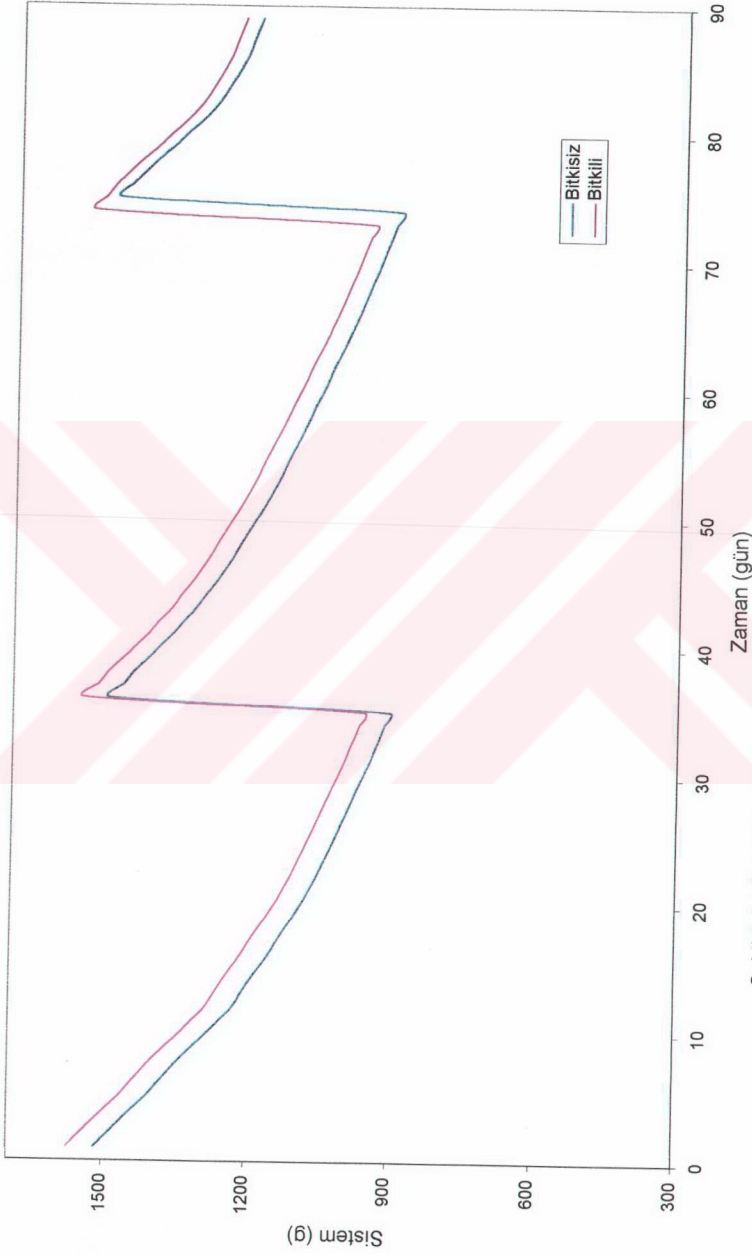
Şekil 3.28 Çözücü olarak gazyağı kullanılması ile elde edilen polimerin bitkili ve bitkısiz sisteme ağırlık değişimi



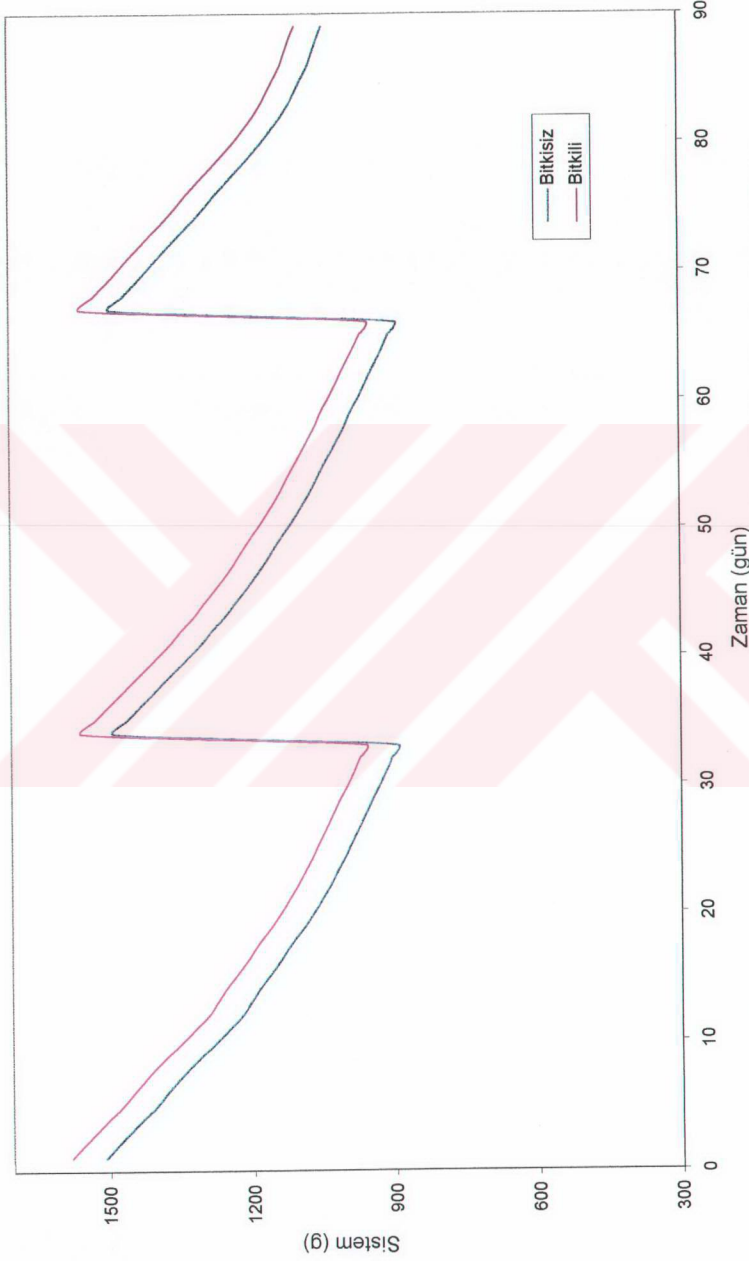
Şekil 3.29 HEMA-Sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisz sistemde ağırlık değişimi



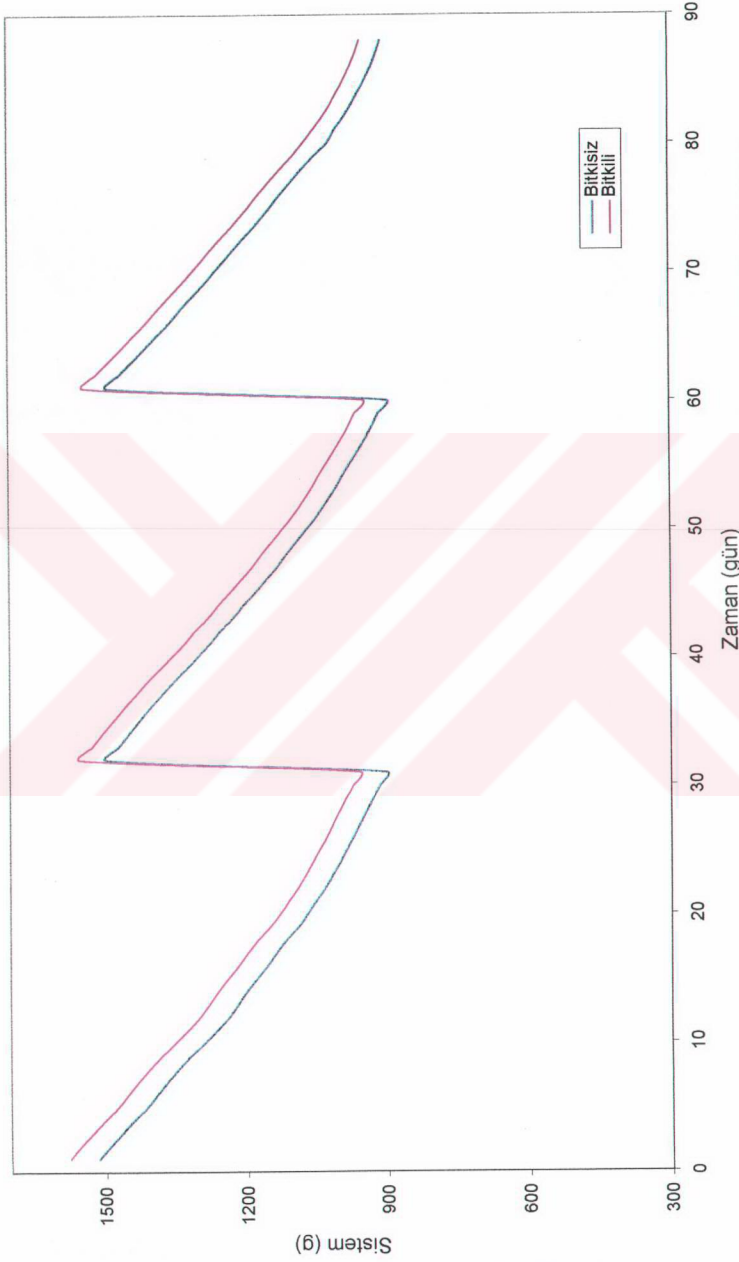
Şekil 3.30 EGDm-Sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkısiz sistemde ağırlık değişimi

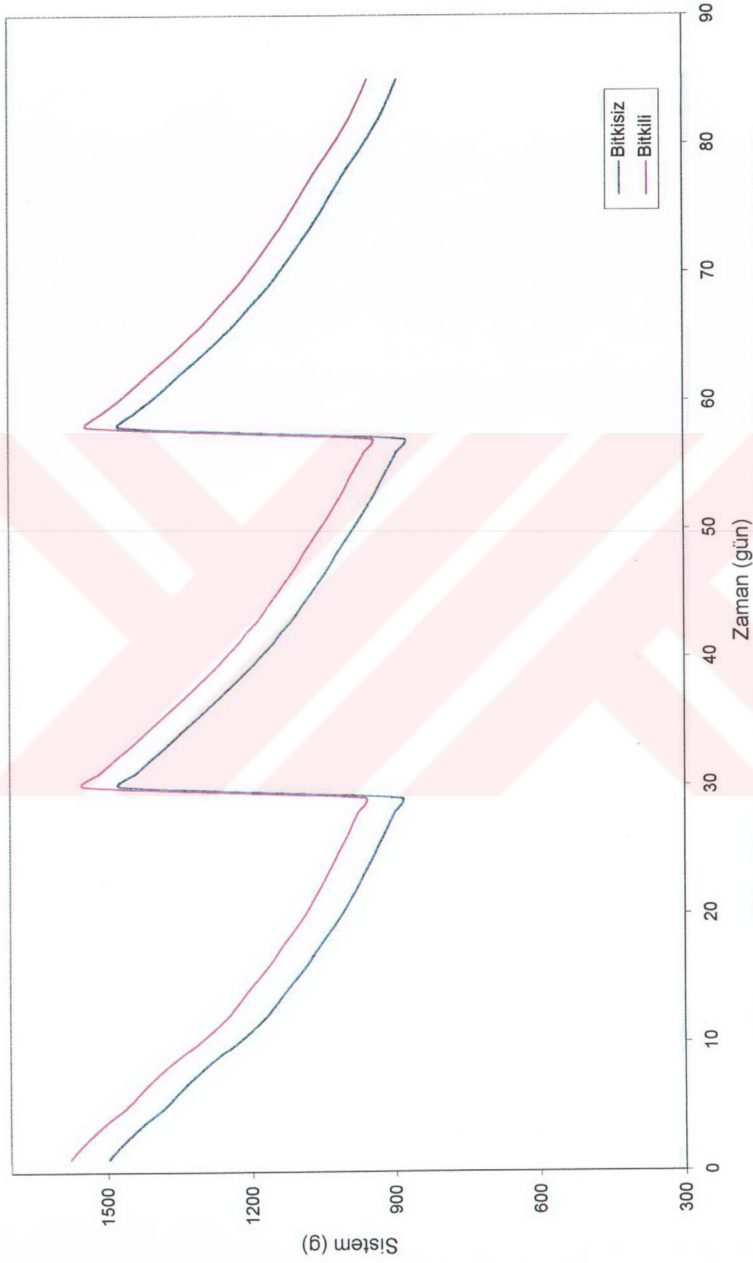


Şekil 3.31 Sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisz sistemde ağırlık değişimi



Şekil 3.32 PEG 200-Sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisel sistemde ağırlık değişimi





Şekil 3.34 PEG 4000-Sodyum akrilat esaslı polimerin bitkili ve bitkisel sistemde ağırlık değişimi

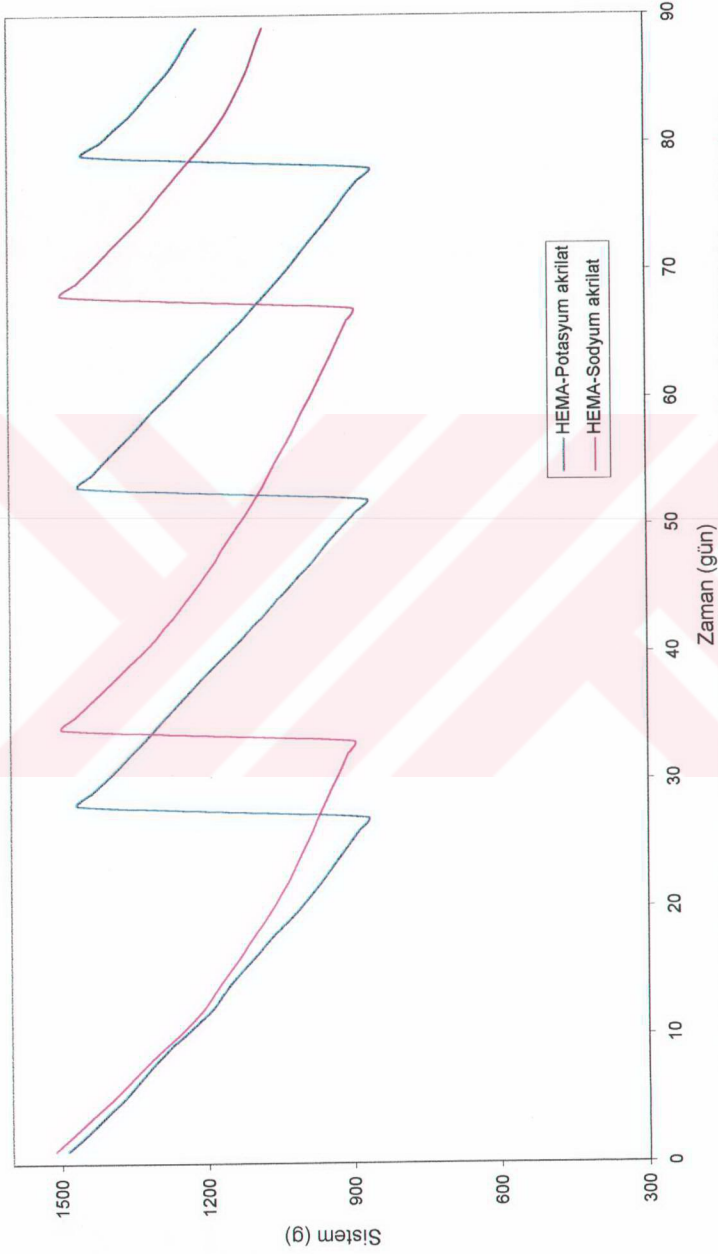
Şekilleri bitkili ve bitkisiz olarak incelediğimizde, polimerli ve polimersiz topraktaki bitkilerin, 85-90 gün aralığında topraktan almış oldukları su miktarları Çizelge 3.2'de görülmektedir. Verilen suyun büyük bir bölümü buharlaşma ile kaybolmaktadır.

EGDM-sodyum akrilat esaslı polimer katkılı bitkili ve bitkisiz toprağa, tüm denemeler süresince iki defa su verilmiş olup PEG 1000-potasyum akrilat esaslı polimerli ve polimersiz toprağa ise 5 defa su verilmiştir. Ayrıca polimerli ve polimersiz bitki denemelerinde toprak ve bitkinin tüm denemeler boyunca ne kadar su kaybettiği Çizelge 3.2'de görülmektedir.

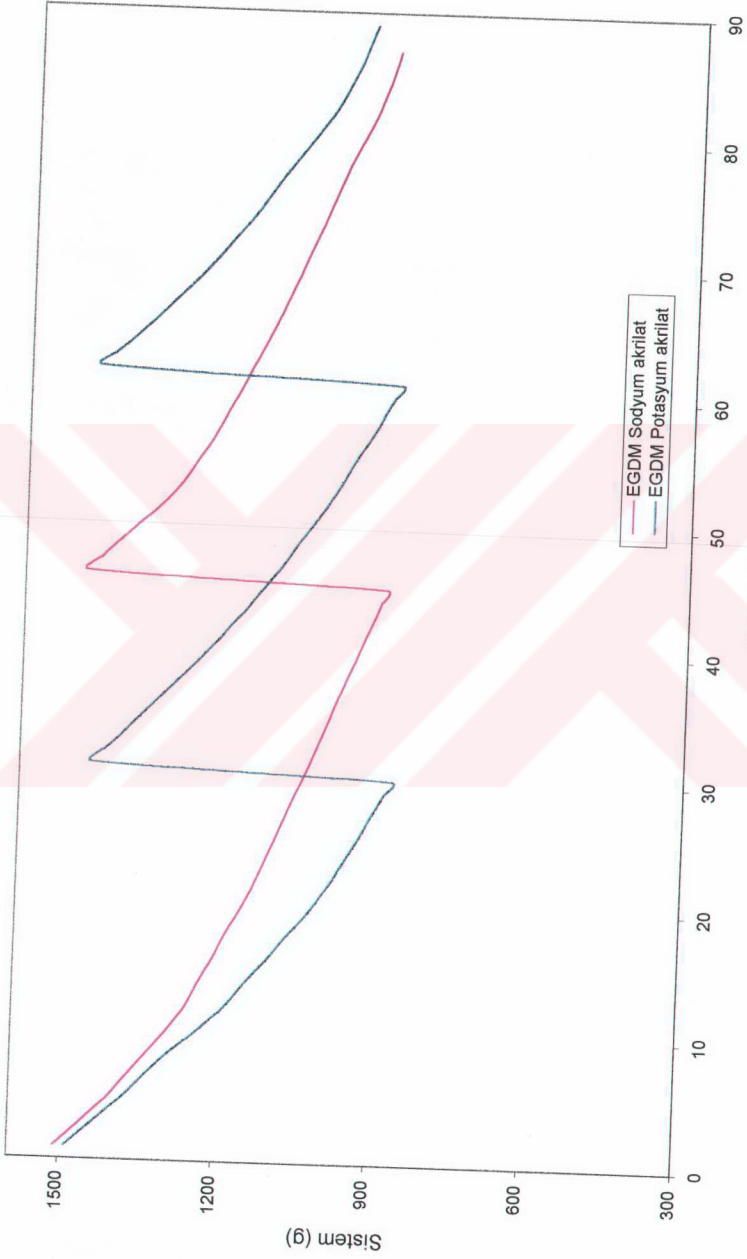
Çizelge 3.2 Polimerlerin bitki ve toprak üzerindeki deney sonuçları

Polimerler	Bitkinin topraktan aldığı toplam su miktarı (g)	Toprağın toplam su kaybı (g)	Toprağa verilen su (adet)
HEMA-potasyum akrilat esaslı polimer	26.91	2161.66	4
EGDM-potasyum akrilat esaslı polimer	19.67	1801.57	3
Potasyum akrilat esaslı polimer	18.36	2132.93	4
PEG200-potasyum akrilat esaslı polimer	22.8	2088.73	4
PEG1000-potasyum akrilat esaslı polimer	26.73	2900.87	5
PEG4000-potasyum akrilat esaslı polimer	19.96	2485.09	4
EGDM-sodyum akrilat esaslı polimer (organik faz gazıyağ)	11.04	1428.3	3
HEMA-sodyum akrilat esaslı polimer	16.9	1692.26	3
EGDM-sodyum akrilat esaslı polimer	15.46	1245.17	2
Sodyum akrilat esaslı polimer	23.72	1580.11	3
PEG200-sodyum akrilat esaslı polimer	13.27	1718.05	3
PEG1000-sodyum akrilat esaslı polimer	17.46	1865.36	3
PEG4000-sodyum akrilat esaslı polimer	18.41	1864.09	3
Polimersiz	15.21	2725	5

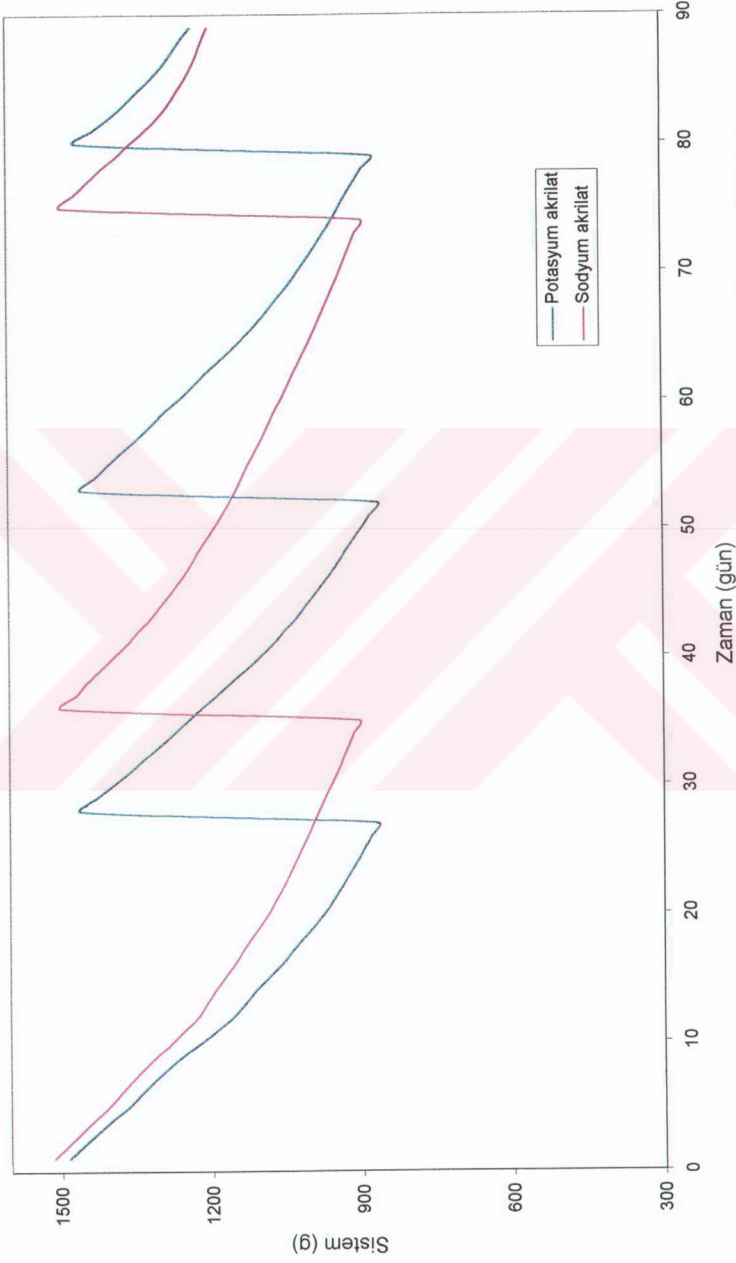
Akrilik asidin, KOH ve NaOH ile nötralizasyonu sonucu elde edilen sodyum ve potasyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki karşılaştırmaları Şekil 3.35....3.41 verilmektedir.



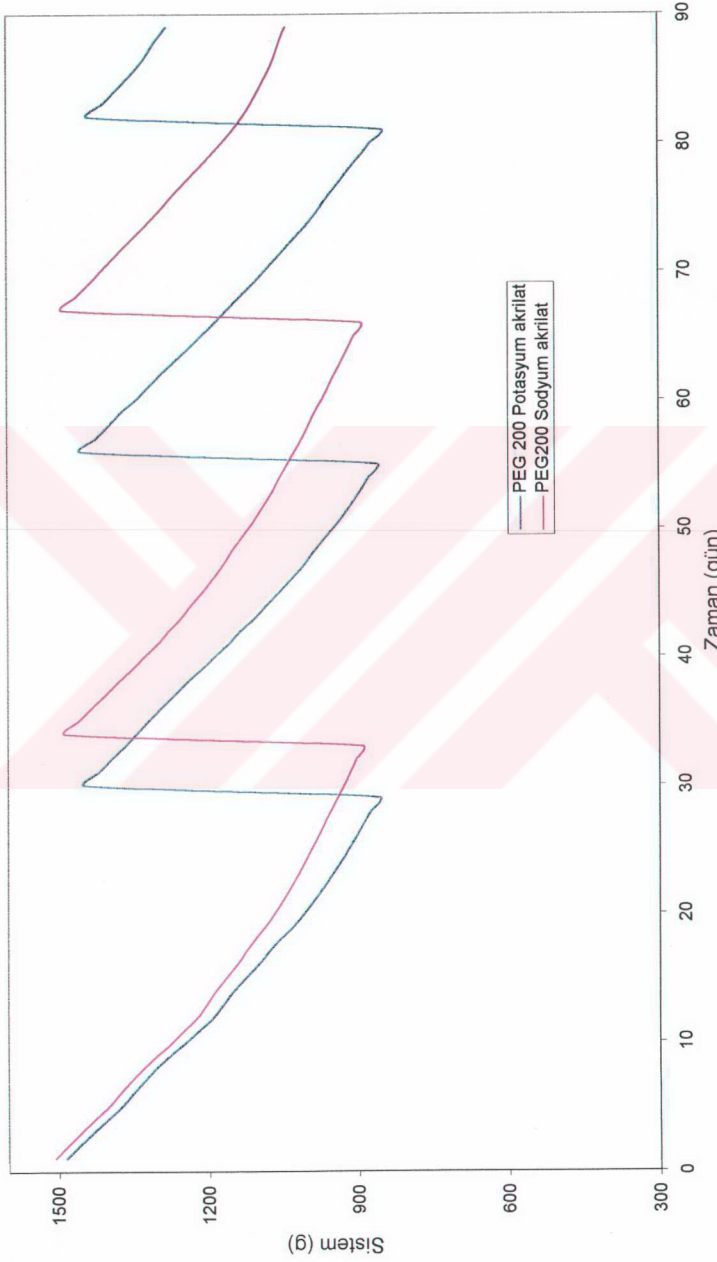
Şekil 3.35 HEMA-Potasyum akrilat ve HEMA-Sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri



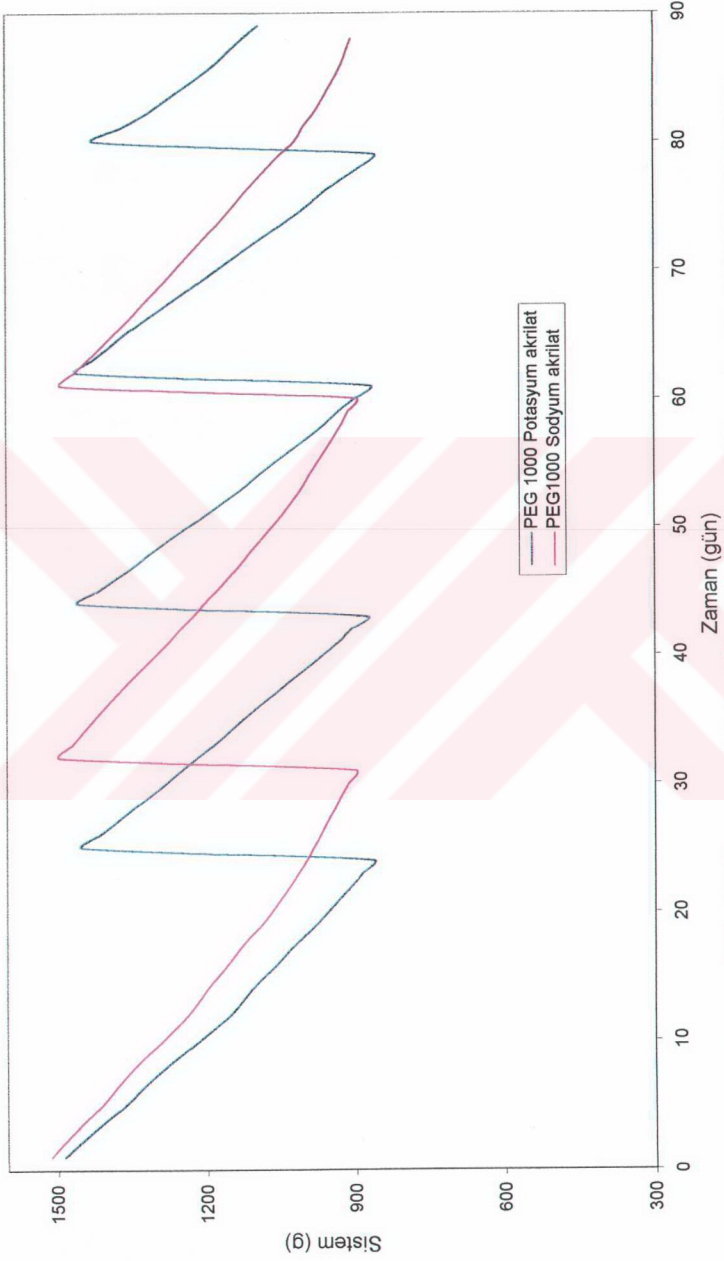
Şekil 3.36 EGDM-Potasyum akrilat ve EGDM-Sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri



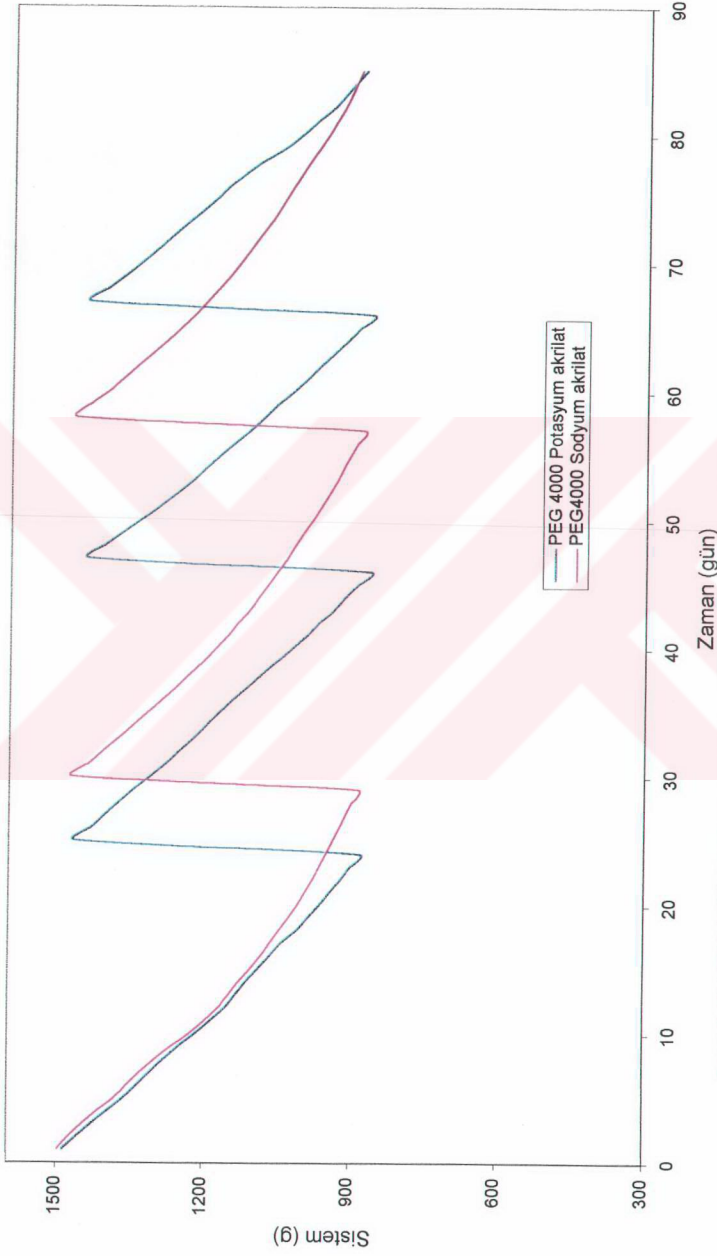
Şekil 3.37 Potasyum akrilat ve Sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemlerdeki ağırlık değişimleri



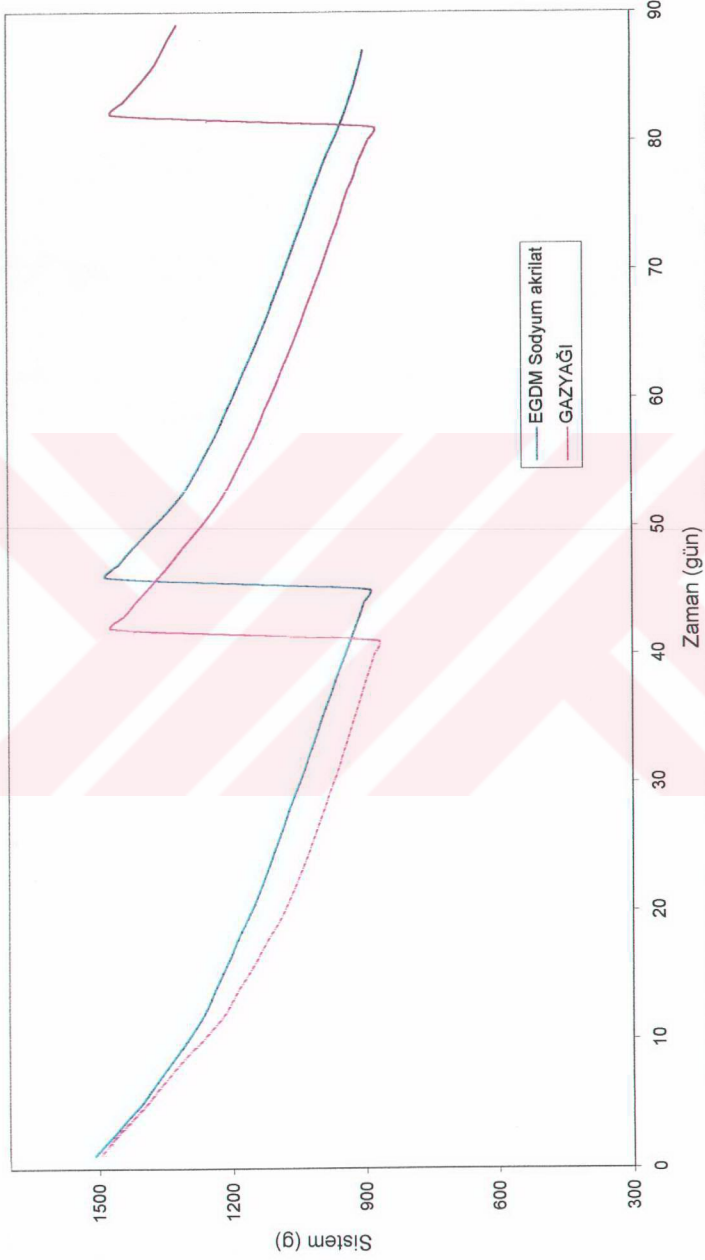
Şekil 3.38 PEG 200-Potasyum akrilat ve PEG 200-Sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri



Şekil 3.39 PEG 1000-Potasyum akrilat ve PEG 1000-Sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri



Şekil 3.40 PEG 4000-Potasyum akrilat ve PEG 4000-Sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri

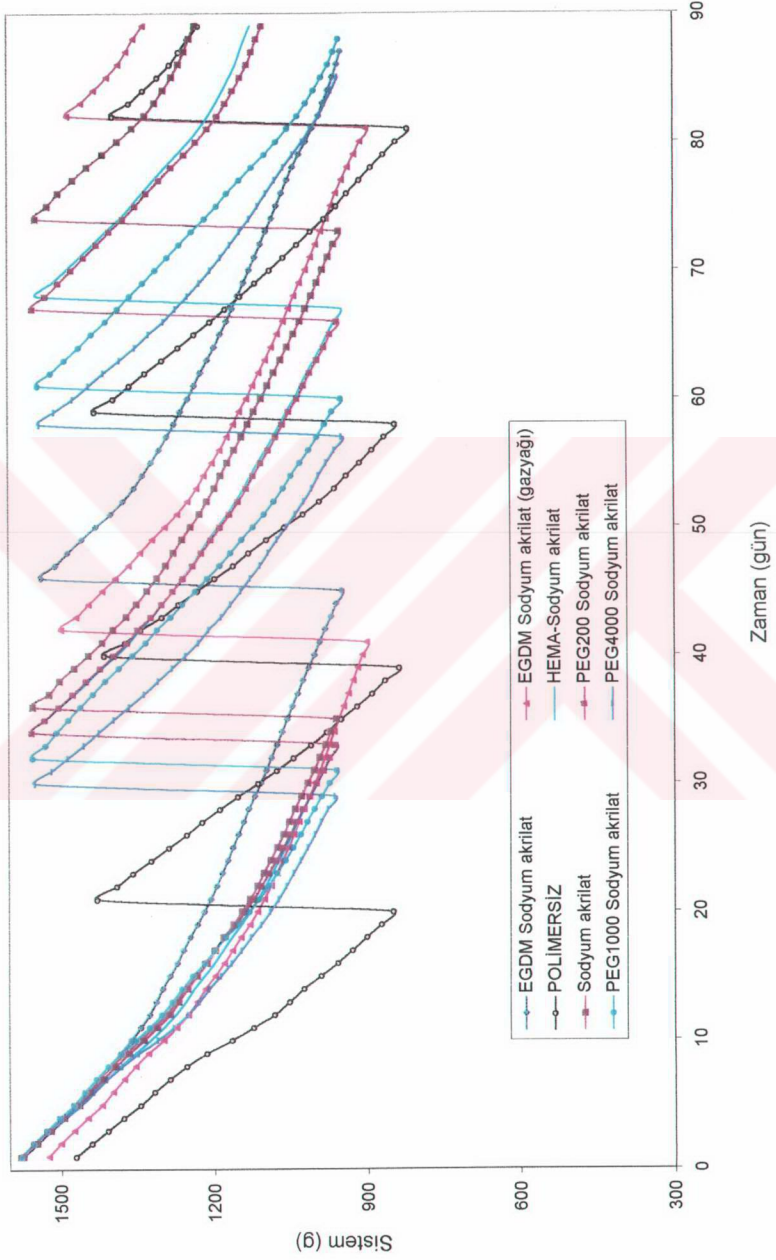


Şekil 3.41 EGDM Sodyum akrilat esaslı, siklohekzan ve gazyağı ortamında elde edilen polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri

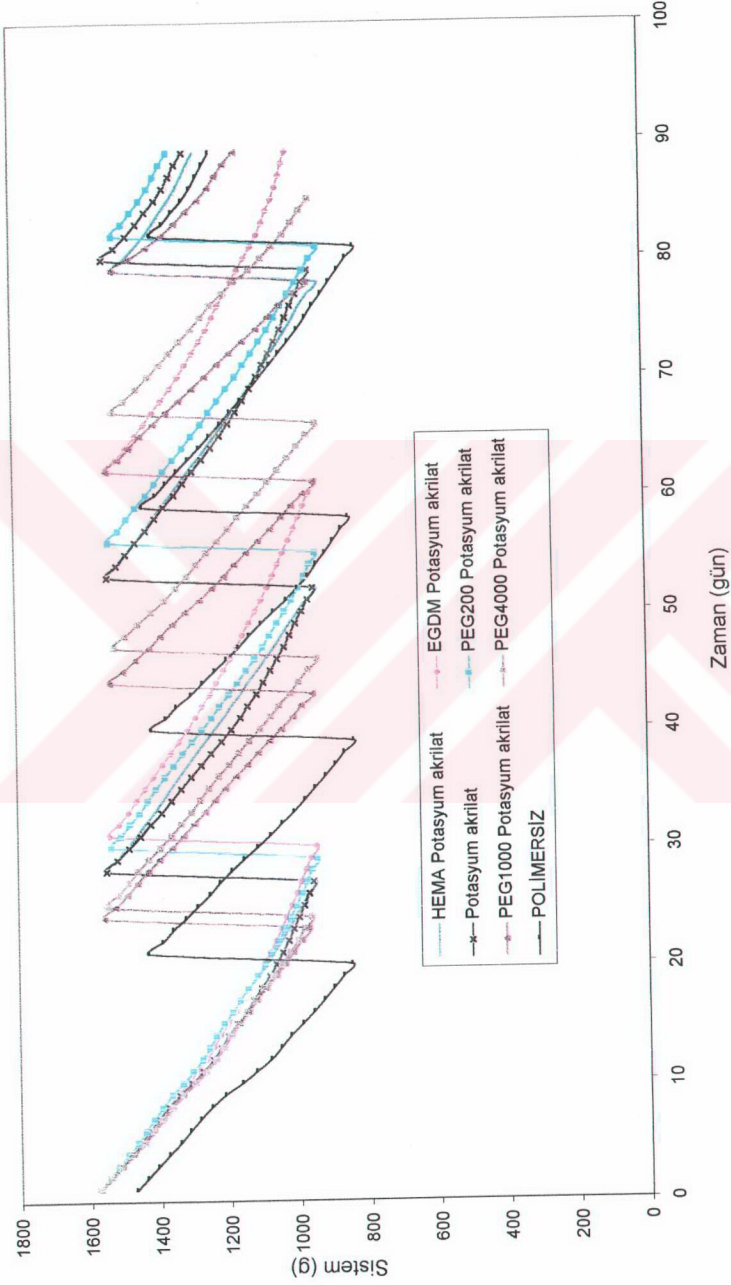
Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi, akrilik asidin NaOH ve KOH ile nötralizasyonu sonucunda elde edilen polimerlerin bitki üzerindeki denemelerinde sodyum akrilat esaslı polimerlerin potasyum akrilat esaslı polimerlere göre daha avantajlı oldukları görülmektedir.

Organik faz olarak sikloheksan ve gazyağ ortamında elde edilen EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitki ve toprak üzerindeki etkilerini incelediğimizde sikloheksanın gazyağna göre daha iyi sonuç verdiği (Şekil 3.41) görülmektedir.

Elde edilen tüm polimerlerin bitkili sistemdeki karşılaştırılmaları, polimerli ve polimersiz olarak (Şekil 3.42 ve Şekil 3.43)'de verilmektedir.



Şekil 3.42 Sodyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri



Şekil 3.43 Potasyum akrilat esaslı polimerlerin bitkili sistemdeki ağırlık değişimleri

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

1. Akrilik asit, NaOH ve KOH ile %80 oranında nötrale edilerek sodyum akrilat ve potasyum akrilat tuzu oluşturulmuştur. Akrilat tuzunun oluşumundan önce kullanılan su miktarı sodyum ve potasyum akrilatın doyma noktasında tutulmuştur.

Akrilik asidin nötralizasyon derecesinin % 80 olması, elde edilen polimerlerin asidik özelliklerini azaltılmıştır (pH = 6.5). Böylelikle polimerlerin bitkiye verebileceği zararlı etkiler de ortadan kaldırılmıştır.

Nötralizasyon derecesindeki artış, kullanılan çapraz bağlayıcının daha az çözünmesini, bunun sonucunda da verimin azalmasına yol açar. Düşük verimli çapraz bağlayıcı polimerin beklenenden daha yüksek şişme oranına sahip olmasına neden olur (Yu-ling vd., 1992).

2. Bu çalışmada başlatıcı olarak, potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$)'ın kullanılmasının sebebi suda çözünen ve çalışma sıcaklığına en uygun bir katalizörün olmasıdır (Çizelge 2.1). Potasyum persülfatın sabit bir bozunma ile radikal oluşturma sıcaklığı 52-70 °C 'dir.

3. Sorbitan monostearat, reaksiyonun ısını ve çapraz bağlanma derecesini kontrol ederek, uygun çaplı polimer parçacıklarının oluşmasına neden olmuştur (Cramm vd., 1987). Bu çalışmada, sorbitan monostearatın uygun miktarı (1.2 g) kullanılarak, istenilen tanecik boyutunda polimerler elde edilmiştir. Ayrıca, sorbitan monostearatın zehirsiz olması, elde edilen polimerlerde emniyet sorunu ortaya çıkarmayacağı gibi, bitki ve toprak üzerindeki denemeleri de rahatlıkla yapılmıştır (Aoki vd., 1978).

4. Sikloheksanın kullanılmasının sebebi; inert olması yani monomerle reaksiyona girmemesi ve çözünmemesi, hidroksil gruplarının olmaması, apolar olması, ucuz olması ve kaynama noktasının (79.81 °C) bizim çalışma şartlarımıza uygun olmasıdır.

Çözücü değişiminin, elde edilen polimerde ne gibi değişikliğe sebep olduğunu görmek amacıyla, organik faz olarak sikloheksan yerine teknik gazyağ kullanılmıştır. Gazyağın, teknik olması (safsızlıkları içermesi) ve kaynama noktasının yüksek olması (reaksiyon sıcaklığının yoğunlaşma ile sabit tutulamaması) nedeniyle, aşırı çapraz bağlanma ile elde edilen polimerin su absorplama kapasitesi azalmıştır (Çizelge 3.1).

5. Polimerizasyon esnasında meydana gelen ani sıcaklık yükselmesi, başlatıcının reaksiyona çok hızlı girmesine sebep olmuştur. Neticede istenmeyen blok halinde ürün elde edilmiştir. İnvers süspansiyon polimerizasyonunda en çok dikkate alınması gereken

olay, ani ısı yükselmesidir. Sıcaklık termometre ile devamlı kontrol edilerek, ani sıcaklık yükselmesine karşılık soğutma yapılmıştır.

6. Yüksek şişme ve absorpsiyon hızı eldesi için; başlangıç monomer / çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, nötralizasyon derecesi, çözelti fazının reaktöre ilave hızı (10 g/dak.), başlatıcı miktarı, sürfaktan miktarı, karıştırma hızı, karıştırıcının tipi, sıcaklık, başlangıç durumu ve organik faz yapısının çok etkili olduğu yapılan denemeler sonucunda görülmüştür. Deneyler sonucunda optimum şartlar sağlanarak polimerler elde edilmiştir.

7. Akrilik asit esaslı süper absorban jellerle ilgili literatür taramasında, yapılan çalışmaların tümünde içerik olarak, yani invers süspansiyon polimerizasyonunun oluşumu için gerekli olan çözelti (nötrale edilmiş akrilik asit, ikinci veya üçüncü bir monomer ilavesi, çapraz bağlayıcı, başlatıcı) ve organik (çözücü, sürfaktan) fazı gibi parametreler birbirlerine benzemektedir. Akrilik asidin nötralizasyon derecesi, akrilik asit dışında ortama katılan ikinci veya üçüncü monomerin miktarı ve cinsi, çalışma şartları, çapraz bağlayıcı miktarı ve cinsi, sürfaktan miktarı ve cinsi, çözücü miktarı ve cinsinde farklılıklar vardır. Bu farklılıklar nedeniyle, elde edilen polimerlerin su absorplama kapasiteleri ve hızlarında da farklılıklar görülmektedir.

Bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran özellik, çalışma şartlarının ve madde miktarlarının farklı olmasıdır. Asıl farklılık ise; akrilik asidin, N-N' metilendiakrilamid ile reaksiyonuna polietilen glikol'ün (PEG) ilavesiyle, elde edilen polimerin su absorplama kapasitesini ne oranda arttıracığıdır.

Polietilen glikol, akrilik asit ve N-N' metilendiakrilamid ile reaksiyona girmeyip, polimerin gözeneklerinde hapsolmaktadır. Reaksiyona girmemesinin nedeni, çifte bağ içermemesi ve polimerizasyon sıcaklığının 50–70 °C arasında olmasıdır.

Akrilik asidin, N-N' metilendiakrilamid ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerin su absorplama kapasiteleri tayin edildikten sonra, diğer çalışmalarda aynı reaksiyon ortamına polietilen glikoller (her çalışmada farklı polietilen glikol) ilave edilerek yeni polimerler elde edilmiştir. Polimerlerin gözeneklerine hapsedilmiş olan polietilen glikolün kurutma esnasında kaybolmadığı, polimerin absorplamış olduğu su miktarı ve hızı ile tespit edilmiştir. PEG 200-sodyum akrilat, PEG 4000-sodyum akrilat, ve EGDM-sodyum akrilat esaslı polimer jellerin SEM mikrografikleri (Şekil 3.6, 3.7, 3.8) çekilmiş olup, resimlerde de görüldüğü gibi polietilen glikol, polimer jelin mikropor hacmini artırarak polimerin su absorplama kapasitesini ve hızını (Çizelge 3.1) arttırmıştır.

Elde edilen polimerlerin su absorplama kapasiteleri tayin edildikten sonra, Çizelge 3.1'de de görüldüğü gibi, PEG- potasyum akrilat esaslı polimerlerin su absorplama kapasiteleri, potasyum akrilat esaslı polimere göre sırasıyla % 4.8, % 11, % 26 oranında artmıştır. Aynı durum sodyum akrilat esaslı polimer için de geçerli olup, oran % 14, % 29, % 86 olarak artmıştır. Polietilen glikolün viskozitesi arttıkça, polimerin su absorplama kapasitesi ve hızı da artmaktadır.

8. Akrilik asidin, N-N' metilendiakrilamid ve 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA) ile reaksiyonundan elde edilen absorban jellerin su absorplama hızları diğer polimerlere göre yüksektir. Bu monomerdeki hidroksil miktarı ile ilgilidir. Monomerdeki hidroksil miktarı ne kadar fazla olursa, elde edilen polimerin su absorplama hızı da o derece yüksek olur.

9. Akrilik asidin, etilen glikoldimetakrilat (EGDM) ile reaksiyonundan elde edilen polimerlerin su absorplama kapasiteleri, diğer polimerlere göre fazladır. Etilen glikoldimetakrilatın bu polimerizasyonda, hem çapraz bağlayıcı, hem de ikinci bir monomer olarak reaksiyona girmesi, çapraz bağlayıcı miktarının azalmasına sebep olmuştur. Neticede elde edilen polimerlerin, çapraz bağlanma dereceleri azalmış olup, absorpsiyon kapasiteleri artmıştır (Çizelge 3.1).

10. Akrilik asidin nötralizasyonu göz önüne alınıp bir kıyaslama yapılacak olursa, NaOH ile nötralizasyonu sonucunda elde edilen sodyum akrilat esaslı akrilik polimerlerin su absorplama kapasiteleri ve hızları, KOH ile nötralize ederek elde edilen potasyum akrilat esaslı akrilik polimerlere göre daha iyi sonuçlar vermektedir. K^+ iyonunun atom çapının, Na^+ iyonuna göre daha büyük olması gözenek yapısının küçülmesine sebep olmasındır.

11. Polimerlerin su absorplama kapasitelerinin ve hızlarının; polimerin yapısına, tanecik boyutuna, konulduğu kabın yüzey alanına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Polimerin gözenekliliği (az veya çok olması), polimerin su emme kapasitesini ve hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Polimerin tanecik boyutunun küçük olması, polimerin yüzey alanını genişlettiği gibi, buna paralel olarak polimerin su emme kapasitesini ve hızını da arttırmaktadır. Polimerlerin içinde bulunduğu kap hacminin geniş olması, taneciklerin yüzey alanının suyla temasının artmasına neden olmaktadır.

12. Polimerlerin suyu absorplama ve serbest bırakma özelliklerinin tekrarlanabilirliğini görmek amacıyla her polimer için 2 defa deneme yapılmıştır.

Polimerlerin su absorplama kapasiteleri ve hızları tayin edildikten sonra, absorplanmış oldukları suyu, havanın nemi ve sıcaklığına bağlı olarak ne oranda bıraktıkları, günlere

göre tesbit edilerek, zaman- ağırlık azalması arasında, grafikleri çizilmiştir.

Çizilen grafikler sonucunda, EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin absorpladığı su, miktarına bağlı olarak (193.5 g/1 g), en uzun sürede (48 gün) kaybeden polimer olduğu görülmüştür.

EGDM-sodyum akrilat esaslı polimer suyunu tamamen kaybettikten sonra yapılan ikinci denemede de 183.48 g / 1 g su absorpladığı ve bu suyu yine havanın nemine ve sıcaklığına bağlı olarak 53 günde kaybettiği görülmüştür. Diğer polimerlerin de suyu absorplama ve serbest bırakma denemeleri iki kez yapılmış olup özelliklerinde herhangi bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.

PEG 1000-potasyum akrilat esaslı polimer temel alınarak suyu absorplama ve serbest bırakma denemeleri üçüncü ve dördüncü kez yapılmıştır. Üçüncü ve dördüncü denemelerde, polimerin suyu emme kapasitesinde çok fazla bir değişikliğin olmadığı, fakat suyu serbest bırakma hızında artma olduğu görülmüştür (Şekil 3.13). Bu durum polimerin üçüncü ve dördüncü denemeden sonra mekanik özelliğinin değiştiğini göstermektedir.

Yapılan tüm denemelerde; sıcaklığın yüksek, nem oranının düşük olması polimerdeki su kaybının artmasına, buna karşılık nem oranının yükselmesinin su kaybının azalmasına sebep olduğu görülmüştür.

Polimerlerin suyu serbest bırakmada, absorplama hızının etkisinin olmadığı, buna karşılık absorplama kapasitesinin etkili olduğu görülmüştür. Absorplama kapasitesi yüksek olan polimerler suyu uzun sürede kaybettikleri gibi, absorplama kapasiteleri düşük olan polimerler suyu kısa sürede kaybetmektedirler.

13. Polimerlerin bitki ve toprak üzerindeki denemeleri:

Polimerlerin, bitki ve toprak üzerindeki etkileşimlerinin sonuçlarını aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Polimerli toprağın, bitki görüntüsünde herhangi bir zararlı etkisinin olmadığı görülmüştür. Topraktaki su kaybına ortam sıcaklığının ve neminin haricinde, etki eden parametreler; polimerin topraktaki harmanlanma şekli, bitkinin büyütüldüğü kabın yüzey alanının geniş veya dar olmasıdır. Denemelerin, bitkili-bitkisiz yapılmasının sebebi, denemeler süresince bitkinin topraktan suyu ne oranda kullandığını tespit etmek içindir. Bitkilerin, denemeler süresince kullanmış oldukları toplam su miktarları Çizelge 3.2'de verilmektedir. Aynı çizelgede, denemeler süresince, toprağa suyun kaç kez verildiği, verilen bu suyun ne kadarının kaybolduğu verilmektedir.

Sodyum akrilat esaslı polimerlerin, bitki ve toprak üzerindeki denemelerinde, potasyum akrilat esaslı polimerlere göre daha avantajlı olduğu verilen su miktarı ile görölmüşür.

EGDM- sodyum akrilat esaslı polimerin, bitki ve toprak üzerindeki denemelerinde, en iyi sonucu verdiği görölmüşür. Polimersiz toprak temel alınarak yapılan sulamada her saksıya 620 g su verilmiştir. Verilen bu suyun, bir miktarı toprak tarafından absorplandığı gibi, bir kısmı da polimer tarafından absorplanmıştır. EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerin su absorplama kapasitesi 193.5 g/1g'dır. Buna göre toprağa verilen su, bu polimer tarafından absorplanabilecek su miktarından çok daha azdır. Polimerin absorpladığı bu az miktardaki suyu, diğer polimerlere göre daha uzun sürede kaybettiği görölmüşür. EGDM-sodyum akrilat katkılı polimerli toprağın absorplayacağı su miktarı göz önüne alındığında, saksının ebatı da önemli olmak şartıyla, bitkiye uzun bir süre (3-4 ay) su vermeden bitkinin yaşamını sürdürebileceği yapılan denemeler neticesinde tespit edilmektedir.

PEG 1000-potasyum akrilat katkılı toprağa, suyun dördüncü kez verilmesinden sonra bu polimerli toprağın, polimersiz toprak gibi hatta bazı günlerde daha fazla su kaybettiği görölmüşür. Dördüncü sulamadan sonra polimerin mekanik özelliğinde değişiklik olduğu bitki denemelerinde de görölmüşür.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1- İnvrs süspansiyon polimerizasyonu tekniğı için belirlenen optimum şartlar :

Akrilik asit : 33.4 ml

NaOH : 15.77 g

H₂O : 60 ml

Nötralizasyon derecesi : %80

Başlatıcı miktarı : 0.11 g

Çapraz bağlayıcı miktarı : 0.36 g

Sikloheksan miktarı : 240 ml

Süpfaktan miktarı : 1.2 g

Çözelti fazının reaktöre beslenme debisi : 10 g/dak

Karıştırma hızı : 650 rpm

Reaksiyon sıcaklığı : 3 saat 52 °C, 1 saat 70 °C

Polimerizasyon süresi : 4 saat

2- Akrilik asitin, N-N' metilendiakrilamid ile reaksiyonuna polietilen glikollerin (PEG 200, PEG 1000, PEG 4000) ilavesi, elde edilen polimer taneciklerinin su absorplama kapasitesini ve hızını Çizelge 3.1'de de görüldüğü gibi arttırmıştır.

3- Sodyum akrilat esaslı polimerlerin, potasyum akrilat esaslı polimerlere göre daha iyi su absorplama kapasitelerine ve hızlarına sahip oldukları görülmüştür.

4- Bitki ve toprak üzerindeki denemelerde en iyi sonuç, EGDM-sodyum akrilat esaslı polimerle alınmıştır.

5- HEMA-sodyum akrilat ve PEG 4000-sodyum akrilat esaslı polimerleri absorplama hızlarından dolayı çocuk bezi imalatında, EGDM-sodyum akrilat esaslı polimeri de absorplama kapasitesinden dolayı bitkiler için önerebiliriz. Absorplama kapasitesi çok yüksek olan polimerlerin tarımda kullanılması sakıncalıdır. Aşırı su bitki çürümelerine neden olmaktadır.

Bu çalışma, kuraklık çeken bölgelerde tarımın geliştirilmesinde önemli katkılar sağlayabileceğı gibi, daha fazla su absorplama kapasitesine ve hızına sahip polimerlerin elde edilmesine de yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

Akihiro, K., Rikio, T., ve Yuzo, T., (1986), "Dispersion Stabilizers For Suspension Polymerization", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 61:157, 505.

Aoki, S. ve Yamasaki, H., (1978), US 4, 093, 776, Kao Soap Co.

Baysal, B., (1981), Polimer Kimyası, ODTÜ Yayınları, Ankara.

Blackley, D. C., (1975), Emulsion Polymerization Theory and Practice, John Wiley and Sons, New York-Toronto.

Cramm, J. R., Bailey. K. M., (1987), US 4,698,404, Nalco Chemical Co.

Çiçek, H., Bayhan, M., Tuncel, A., (1996), "N-İzopropil Akrilamid-Hidroksietilmetakrilat Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", UKMK-2 Bildiri Kitabı, İstanbul.

Encyclopedia of Industrial Chemistry, (1993), A 22, p.p. 1-10.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, (1996), 5, p.p. 801-859.

Evani, S., Oswald, J.H., Staples, T.L., Polak, B.T., (1985), US 4, 535, 098, Dow Chemical Co.

Hideroni, S., Minoru, O., Shozo, K., Yoshikazu, M., (1991), "Manufacture of Water Absorbent Resins Containing Low Amounts of Unreacted Monomers", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 03 37, 212.

Hideroni, K., Michihiro, K., Minoru, O., Yoshikazu, M., Shozo, K., (1991), "Water Absorbent", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 03,28, 203.

Hiroshi, N., Shigeo, M., Haruichi, Y., Hideyuki, K., (1985), "Water Absorbents Polymer Powder Compositions", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60, 184, 540.

Hunkeler, D. ve Hamielec, A. E., (1992), "Heterophase Synthesis of Acrylic Water-Soluble Polymers", Polyelectrolyte Gels Properties, Preparation, and Applications, American Chemical Society, Washington.

Itoh, K., Shibano, T., Yoshigana, K., (1988), EP 280, 541, Mitsubishi Petrochemical Co.

Katsuzo, T., Nobuyuki, O., Junichi, M., Kiyoshi, s., (1986), "Water Absorbing Polymers", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 61,293, 228.

Kazuhisa, Y., Koji, M., Sanae, F., Kenji, K., (1986), "Polymeric Water Absorbents", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 61, 192, 703.

Kazuo, S., (1986), "Water Absorbent Elastomer Composition", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 87, 749.

Kazuo, H., (1991), "Manufacture of Water Absorbing Films Comprising Crosslinked Polymers", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 03, 00, 767.

Keiji, T., (1991), "Manufacture of Hydrophilic Resin Particles", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 03, 93, 802.

Kiichi, I. ve Takeshi, S., (1987), "Beadlike High Water Absorbing Polymers" Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 62, 62, 807.

Kiichi, I. ve Takeshi, S., (1987), "Highly Water Absorbant Polymers", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62, 36, 411.

Kiichi, I. ve Takeshi, S., (1987), "Water Absorbent Composites", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 62, 22, 810.

- Kiichi, I., Shuhei, Y., Kenji, Y., (1990), "Process for the Production of Highly Water Absorptive Polymers", Eur. Pat. Apply. EP472, 362.
- Koji, M., Sanae, F., Kazuhisa, Y., Kenji, K., (1986), "Water Absorbing Polymers", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 69, 812.
- Koji, K., Kensho, F., Kenji, T., (1991), "Manufacture of Heat-Resistant Water Absorptive Acrylic Resins", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp. 03, 14, 809.
- Kuroe, H., (1982), "Polymers With High Water Absorption Velocity", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57, 187, 306.
- Lissant, K. J., (1974), Emulsion Technology, Part 2, Chapter 9, p.p. 442-515.
- Makita, M., Tanioku, S., Touda, T., (1985), American Colloid Co., US 4, 552, 938.
- Muneharu, M. ve Junichi, M., (1986), "Acrylic Polymer Gels as Water Absorbents", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 40, 309.
- Muneharu, M. ve Junichi, M., (1986), "Preparation of Acrylic Water Absorbents", Fr. Demande FR 2, 570, 382.
- Muneharu, M. ve Junichi, M., (1986), "Highly Water Absorptive Polymers", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 43, 606.
- Paul, M., Marie therese, M., Jean, C., (1989), "Preparation of Crosslinked Acrylic Acid-Alkali Metal Acrylate Copolymers as Absorbents", Eur. Pat. Apply. EP 388,254.
- Pişkin, E., (1982), "Polimer Teknolojisine Giriş", Hacettepe Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Riccardo, P.Q., (1994), Water -Absorbent Polymers : A Patent Survey", Macromol. Chem.

Phys., C34(4), p.p. 607-662.

Seiji, E., Yoshitane, C., Taketaka, M., (1987), "Manufacture of Highly Water-Absorbable Resins", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62, 104, 805.

Sempuku, K., (1985), "Water Absorbing Resins", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60, 55, 011.

Shuhei, Y., Takeshi, S., Kiichi, I., (1990), "Manufacture of Liguid-Swellable Polymers", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 02, 215, 801.

Soo Bum, C., Hyung Man, L., Myung Joong, K., Tae Hwan, C., (1990), "Processes for Producing Highly Water Absorptive Resins", PTC Int. Apply. WO 90, 15, 829.

Şenvar, C., (1986), "Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller", Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Takeshi, S. ve Kiichi, I., (1986), "Highly Water-Absorbing Polymers", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 61, 157, 513.

Takeshi, S., Takahiro, O., Shinya, H., Hiroshi, N., (1991), "Porous Water-Absorbent Polymer Compositions", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 03, 126, 767.

Tetsuo, M., Susumu, K., Shinji, S., (1989), "Preparation of Polymer Particles With High Water Absorption", Ger. Offen. DE 4, 016, 338.

Tomiji, I., Tetsuo, M., Susumu, K., (1989), "Preparation of Particles of Water-Absorbent Polymers", Ger. Offen. DE 4, 013, 222.

Trijasson, P. Q., Pith, T., Lambla, M., (1990), "Hydrophilic Polyelectrolyte Gels by Inverse Suspension", Macromol. Chem., Macromol. Symp., 35/36 p.p. 141-169.

Tsubakimoto, T., Shimomura, T., Irie, Y., Masuda, Y., (1981), Nippon Shokubai Kagaku

Kogyo Co, US 4, 286, 082.

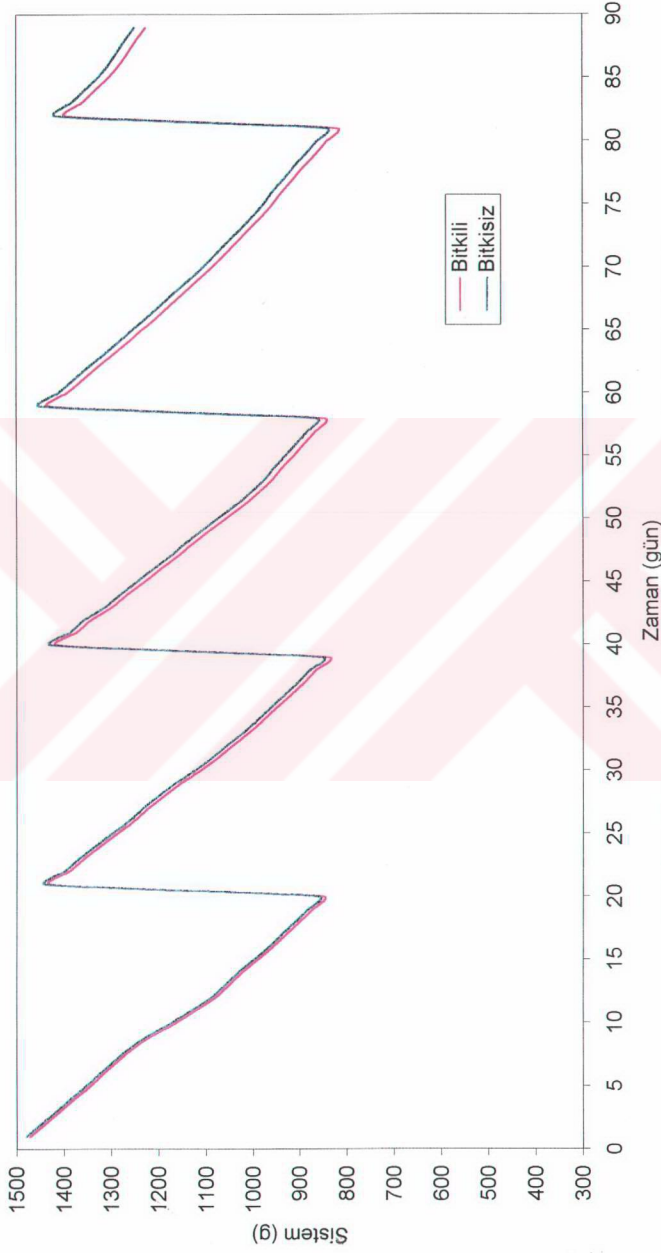
Ullmann's Enc. of Ind., (1993), Vol. A 22, p.p. 1-10.

Wilfried, H., Heinrich, H., Christos, V., (1987), "Preparation of Polymer Beads by Inverse Suspension Polymerization", Ger. Offen. DE 3, 613, 081.

William, A., Barbara, R., Mark, A., (1987), "Water-Absorbent Styrene-Acrylic Acid Copolymers", US 4, 677, 174.

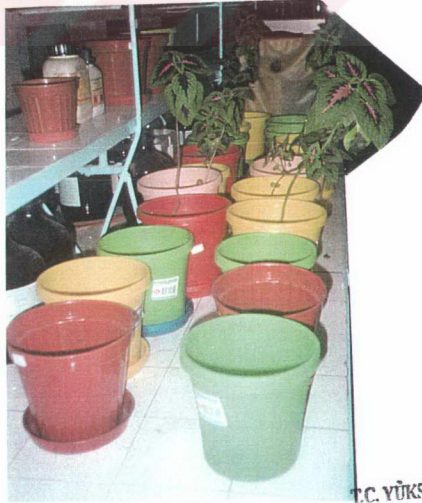
Yoji, K., Tetsuo, M., Shinji, S., Hiroshi, A., (1991), "Manufacture of Highly Water Absorbing Resins", Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 03, 195, 705.

Yu-ling, Y., Robert, K., Fredrick, S., (1992), American Chemical Society.



Şekil 3.44. Polimersiz toprakta bitkili ve bitkısız sistemde ağırlık değişimi

Ek 1: Saksı ve Bitki Fotoğraflarından Genel Görüntüler



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 06. 01. 1962

Doğum yeri Yunanistan

Lise 1981-1982 Celal Bayar Lisesi
1982-1983 Rıfat Canayakın Lisesi

Lisans 1983-1988 Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 1988-1991 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Doktora 1991- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum 1989-Devam ediyor YTÜ Kimya Müh. Bölümü Araştırma Görevlisi