YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128638

KARBOKSİMETİLSELÜLOZÜN ASİT VE TEK DEĞERLİKLİ TUZLARININ SULU ÇÖZELTİLERDE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

...ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Kimya Öğretmeni Temelkan BAKIR

F.B.E Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Proğramında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

128655

Tez Danışmanı : Prof.Dr. İnci ÇETİN SÖNMEZOĞLU (YTÜ)

Doç.Dr. FİLİZ İMER (Y.T.Ü)

Prof.Dr. Melda Tunçay (M.Ü)

İSTANBUL, 2002

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....i

ŞEKİL LİSTESİ.....iii

ÇİZELGE LİSTESİ.....vi

ÖNSÖZ.....vii

ÖZET.....viii

ABSTRACT.....ix

1. GİRİŞ.....1

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....2

3. GENEL BÖLÜM.....20

3.1 ELEKTROLİTLER VE SINIFLANDIRILMASI.....20

3.1.1 Kuvvetli ve zayıf elektrolitler.....20
3.1.2 Asosye olmuş ve asosye olmamış elektrolitler.....21
3.1.3 Gerçek ve potansiyel elektrolitler.....21
3.1.4 Genel Bilgi.....24
3.1.4.1 Elektrolitik disosiasyon.....24
3.1.4.2 İyonizasyon ve disosiasyon mekanizması.....25
3.1.4.3 İyonlaşma derecesi.....26
3.1.4.4 Ost walt seyreltiklik yasası.....27
3.1.4.5 İyon asosyasyonu.....27
3.1.4.6 Bjerrum Kuramı.....28
3.1.4.7 Asosyasyon Sabiti.....29
3.1.4.8 Elektrolitlerde Denge.....29
3.1.4.9 İyonik Şiddet yada İyonik Kuvvet.....30

3.2 POLİELEKTROLİTLER.....31

3.2.1 Tanımı ve Sınıflandırılması.....32
3.2.2 Karakteristik Özellikleri.....34
3.2.3 Polielektrolitlerle basit elektrolitler arasındaki zıtlık.....35
3.2.4 Kimyasal Yapı.....37
3.2.5 Fiziksel Model.....39
3.2.6 Makroiyon Çevresindeki Elektriksel Potansiyel.....40
3.2.7 Genel teoriler.....42
3.2.7.1 Çözeltide bükülebilir Poliiyonların şekli ve boyutları için modeller.....42
3.2.7.2 Çözeltide Küçük İyonlar ile Poliiyon Etkileşimleri.....44
3.2.7.3 Polielektrolit Çözeltilerde Uzun-Mesafe Etkileşimleri İçin Teorik Modeller.....44
3.2.7.4 Polielektrolitlerde zıt iyon bağlanması.....47
3.2.8 Polielektrolit Çözeltilerin Özellikleri.....47

3.2.8.1 Osmotik basınç....47
3.2.8.2 Donnan Basıncı....48
3.2.8.3 Işık Dağılımı....48
3.2.8.4 Poli,Zıt ve Yardımcı İyonların Aktiviteleri....48
3.2.8.5 Polielektrolit Spirallerinin Şişmesi ve Elektroakışkanlık Etkisi....49
3.2.8.6 Koruyucu Hareket ve Hassaslaştırma....49
3.2.8.7 Elektroforezde Taşıma Olgusu....50
3.2.8.8 Dielektrik özelliği....51

3.3 SELÜLOZ....52

3.3.1 Yapısı....52
3.3.2 Sınıflandırılması....53
3.3.3 Karboksimetil selüloz (CMC)....54
3.3.3.1 Üretim metotları....55
3.3.3.2 NaCMC (Sodyum Karboksimetilselüloz)....55
3.3.3.3 Endüstriyel Kullanım Alanları....56
3.3.3.4 Genel Özellikleri....57
3.3.3.5 CMC'ün Özelliklerinin Tayin Yöntemleri....59

3.4 POTANSİYOMETRİK TİTRASYON....61

3.5 ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ve KONDÜKTOMETRİK TİTRASYONLAR....64

3.5.1 Elektriksel İletkenlik....64
3.5.1.1 Çok Seyreltik Çözeltilerde İletkenlik Davranışı....66
3.5.2 Kondüktometrik Titrasyonlar....67
3.5.2.1 Kondüktometrik Titrasyon Eğrileri....67
3.5.2.2 Konsantrasyon Etkisi....69

3.6 VİSKOZİTE ve VİSKOZİTE - KONSANTRASYON İLİŞKİSİ....72

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR....74

4.1 DENEYSEL ÇALIŞMA....74

4.1.1 Cihaz ve Kimyasal Maddeler....74
4.1.2 Deneysel Yöntem....76
4.1.2.1 HCMC'nin hazırlanması....76
4.1.2.2 HCMC tuzlarının Hazırlanması....76
4.1.2.3 Potansiyometrik Titrasyonlar ve Kondüktometrik Titrasyonlar....77
4.1.3 Deneyin Yapılışı....78

4.2 DENEYSEL BULGULAR....79

4.2.1 HCMC için veriler....79
4.2.2 Potansiyometrik Çalışma....83
4.2.2.1 Potansiyometrik Titrasyon....83
4.2.3 Kondüktometrik Çalışma....95
4.2.3.1 Kondüktometrik Titrasyon....95
4.2.3.2 Seyrelme ile iletkenlik değişimi....110
4..2.4 Viskozite Verileri....120

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA....123

5.1 CMC Asidinin Değişen Seyrelmelerde İletkenlik ve pH Özelliklerinin Değişimi123
5.2 Potansiyometrik Çalışma....124
5.2.1 Potansiyometrik Titrasyonlar....124
5.3 Kondüktometrik Çalışma....126
5.3.1 Kondüktometrik Titrasyonlar....126
5.3.2 CMC Monovalent Tuzlarının Sulu Çözeltilerinin Elektriksel İletkenliği....131
5.4 Viskozite ve Viskozite-Konsantrasyon İlişkisi....133

KAYNAKLAR....134

EKLER....138

EK-1 Bir Poliiyonun Suda ,20°C' için Ekivalent İletkenliğinin Teorik Değerinin Manning'in Limit Kanunundan Hesaplanması....138
EK-2 İyonik Kuvvet ve Aktivite Katsayısı Hesabı....139

ÖZGEÇMİŞ....140

SİMGE LİSTESİ

a	Poliiyon zincirinin silindir yarıçapı (NaCMC için 7×10^{-8} cm)
b	Segment uzunluğu (poliiyon zincir boyunca yüklü gruplar arası uzaklık,NaCMC için $5{,}15\times10^{-8}$ cm)
c, c_p	Polielektrolit konsantrasyonu
c_{B^+}	İlave edilen bazın katyonunun konsantrasyonu
c_{H^+}, c_{OH^-}	H^+ ve OH^- iyonları konsantrasyonu
e	Elektron yada proton yükü ($4{,}8\times10^{-10}$ e.s.u.)
f	Polimerde asosiye olmamış bazın katyon kesri (serbest zıt iyon konsantrasyonu)
1-f	Poliiyona bağlanan zıt iyon kesri
f^*	Relatif etkileşim parametresi
I	İyonik kuvvet
i	Poliiyon üzerindeki yüklerin sayısı
i/s	Polimer yük kesri
j	Her poliiyon ile asosiye olmuş baz katyon kesri
j/s	Polimer katyon kesri
ka,k	Intrinstik disosiasyon sabiti
k_B	Botzman sabiti ($1{,}38\times10^{-16}$ erg.K^{-1})
k′	Bağlı zıt iyonların iletkenlik faktörü
K	İletkenlik elektrodunun kap sabiti
K,Ka	Zahiri disosiasyon sabiti
K_0	Sıfır yükteki disosiasyon sabiti (poliasidin intrinstik iyonizasyon sbt.)
K_S	Standart disosiasyon sabiti
l_B	Bjerrum uzunluğu
n_e	Stökiometrik ekivalent poliiyon konsantrasyonu(cm^3 deki monovalent yüklü grupların sayısı)
N	Avagadro sayısı ($6{,}02\times10^{23}$)
r	İlave edilen baz stökiometrik konsantrasyonu
R	Çözeltinin direnci
s	Substitüsyon derecesi kerre polimerizasyon derecesi poliiyon üzerindeki toplam yük
T	Mutlak sıcaklık (°K)
χ	Çözeltinin spesifik iletkenliği
χ_{B^+}	İlave edilen bazın katyonunun spesifik iletkenliği
χ_{OH^-}, χ_{H^+}	OH^- ve H^+ iyonlarının spesifik iletkenliği
χ_P	Poliiyonun spesifik iletkenliği
χ^0	Çözücünün spesifik iletkenliği
z_c	Zıt iyon değerliği
α	İyonizasyon derecesi
α_n	Nötralizasyon derecesi
$\gamma\pm$	Ortalama aktivite katsayısı
ε	Çözeltinin dielektrik sabiti(çözücüsü su)

ξ	Lineer yük yoğunluk parametresi
η	Çözeltinin viskozitesi(centipoise)
η_0	Çözücü (su) viskozitesi
η_{sp}	Spesifik viskozite
η_{sp}/c	İndirgenmiş viskozite
λ_c	Çözeltide zıt iyonun ekivalent iletkenliği
λ_c^0	Saf çözücüde zıt iyonun ekivalent iletkenliği
λ_p	Çözeltide poliiyon türünün ekivalent iletkenliği
Λ	Tuz katılmamış bir polielektrolit çözeltisinin ekivalent iletkenliği
Λ_{B^+}	Bazın katyonunun iletkenliği
Λ_{H^+}	H^+ iyonlarının iletkenliği
Λ_{OH^-}	OH^- iyonlarının iletkenliği
Λ^0	Limit ekivalent iletkenlik
κ	Debye perdeleme sabiti
$1/\kappa$	İyon atmosferi kalınlığı (A°)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Çalışılan iki polielektrolitin kimyasal yapıları....2
Şekil 2.2 Tuz eklenmemiş NaPSS'ın spesifik kondüktansı....2
Şekil 2.3 Sübsitüsyon dercesi 1,7 olan CMC'ün farklı konsantrasyonlardaki örneklerinin nötralizasyonundaki spesifik iletkenlikleri....3
Şekil 2.4 Sübsitüsyon derecesi 1,7 olan CMC'ün ($3,27\times10^{-2}$ ekvg/L),NaOH, LiOH ve KOH ile nötralizasyonundaki iletkenliğinin nötralizasyon derecesine karşı grafiği....4
Şekil 2.5 LiPSA,NaPSA,KPSA ve CsPSA için ekivalent iletkenliklerin $c^{1/2}$'ye karşı grafiği....7
Şekil 2.6 $Mg(PSA)_2$,$Ca(PSA)_2$ ve $Sr(PSA)_2$ için ekivalent iletkenliklerin $c^{1/2}$'ye karşı grafiği....7
Şekil 2.7 Çalışılan asitlerin potansiyometrik titrasyon eğrileri....11
Şekil 2.8 Sübsitüsyon derecesi 1,7 olan CMC'ün farklı konsantrasyonlardaki potansiyometrik titrasyon eğrisi....12
Şekil 2.9 Sübsitüsyon derecesi 1,7 olan CMC'ün LOH,NaOH,KOH, $(CH_3)_4NOH$ bazları ile titrasyonu....13
Şekil 3.1 Elektrolitlerin sınıflandırılması (potansiyel ve gerçek elektrolitler)....22
Şekil 3.2 Potansiyel ve gerçek elektrolitlerin iyonik çözeltiler vermek üzere farklı yollarla çözünmelerini gösteren şematik diyagram....24
Şekil 3.3 Titrasyon eğrileri....35
Şekil 3.4 Polielektrolitlerin kimyasal yapılarına örnekler....38
Şekil 3.5 Lineer zincir yapısındaki makroiyonların farklı konformasyonları....40
Şekil 3.6 a)Yüklü gruplarla bir küresel makroiyon,b)Küresel makroiyondaki potansiyel profil çizgisel geçişleri,c)Yüklü gruplarla bir silindirik makroiyon,d)Silindirik makroiyondaki potansiyel profil çizgisel geçişleri....41
Şekil 3.7 Makro iyon çevresinde ve içerisinde zıt iyonlarla çevrili 3 bölge diyagramı....42
Şekil 3.8 Eklenmiş uni-univalent elektrolitlerin küçük konsantrasyonları ve esneyebilir zincir moleküllerinden oluşan polimerik bir asit tuzunu içeren seyreltik çözeltideki iyon dağılımlarının şematik gösterilişi....44
Şekil 3.9 1:1 basit elektrolit varlığında polielektrolitin şematik gösterimi....45
Şekil 3.10 Selüloz ve türevlerinin yapı formülü....52
Şekil 3.11 Karboksimetil selülozün yapı formülü....54
Şekil 3.12 α_n'in fonksiyonu olarak CMC'ün χ iletkenliğinin değişiminin şematik gösterimi....67
Şekil 3.13 Poli[N-butil-4-vinilpiridinum]bromürün indirgenmiş viskozitesi....72
Şekil 4.1 Çalışmada Kullanılan Düzenek....75
Şekil 4.2a CMC asidi için konsantrasyon N (ekg/L) ile disosiasyon α_i derecesinin değişimi....80
Şekil 4.2b CMC asidinin konsantrasyonunun karekökü ile eşdeğer iletkenliklerinin değişimi....81
Şekil 4.3 CMC asidine Ostwalt Seyreltiklik yasasının uygulanması....82
Şekil 4.4 Farklı konsantrasyonlardaki CMC (SD=0,7-0,85) örneklerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri....84
Şekil 4.5 Farklı konsantrasyonlardaki CMC(SD=0,7-0,85)örnekleri için (3.48)eşitliğince pK'ya karşı $\log[(1-\alpha)/\alpha]$ disosiasyon diyagramı....85

Şekil 4.6 Farklı konsantrasyonlardaki CMC(SD=0,7-0,85)örnekleri için (3.49)eşitliğince pk'ya karşı log[(1-α)/α] disosiasyon diyagramı.....85
Şekil 4.7 a,b,c,d,e,f,g gibi farklı disosiasyon derecelerindeki ($\alpha_{dis.}$) CMC örnekleri için konsantrasyonun karekökü ile pH değişimi.....86
Şekil 4. 8 Farklı disosiasyon derecelerindeki CMC örnekleri için $[pH]_0^{\alpha}$ değerinin log [α/(1-α)] ile değişimi.....87
Şekil 4. 9 Farklı konsantrasyonlardaki CMC(SD=07-0,85) örnekleri için pH değerlerine karşı log[α /(1-α)] değişimini gösteren Henderson - Hasselbalch eğrileri.....88
Şekil 4.10 Nötral tuz yokluğunda ,çeşitli konsantrasyonlardaki CMC örneklerinin NaOH ile titrasyonu için pK'ya karşı $\alpha^{1/3}$ eğrileri.....90
Şekil 4.11 0,00657 mol/L COOH'a karşılık CMC(SD=0,7-0,85) örneklerinin farklı hidroksitlerle (LiOH,NaOHve KOH) potansiyometrik titrasyonu.....92
Şekil 4.12 0,00657 mol/L polielektrolit konsantrasyonundaki CMC örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonunun Henderson-Hasselbalch eğrisi.....93
Şekil 4.13 0,00657 mol/L konsantrasyondaki CMC örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonu için (3.48) eşitliğine göre disosiasyon diyagramı.....94
Şekil 4.14 0,00657 mol/L konsantrasyondaki CMC örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonu için (3.49) eşitliğine göre disosiasyon diyagramı.....94
Şekil 4.15 Farklı CMC konsantrasyonları için spesifik iletkenliğin nötralizasyon derecesi ile değişimi.....96
Şekil 4.16 Farklı konsantrasyonlardaki CMC örnekleri için poliiiyon spesifik iletkenliğinin nötralizasyon derecesi ile değişimi.....99
Şekil 4.17 Farklı konsantrasyonlardaki CMC örnekleri için bağlanan [Na^+] kesrinin (1-*f*) nötralizasyon derecesi (α_n) ile değişimi.....100
Şekil 4.18 Farklı konsantrasyonlardaki CMC örnekleri için polimer yük kesri (*i/s*) ve polimer sodyum kesrinin (*j/s*)nötralizasyon derecesi ile değişimi.....101
Şekil 4.19 Farklı konsantrasyonlardaki CMC örnekleri için poliiyon ekivalent iletkenliğinin (Λp) nötralizasyon derecesi ile α_n değişimi.....102
Şekil 4.20 (0,00657 ekg/L) konsantrasyondaki CMC örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonu sonucu okunan spesifik iletkenliğin nötralizasyon derecesi ile değişimi.....104
Şekil 4.21 Li,Na,K hidroksitlerle titre edilen HCMC çözeltileri için polimer - bağlı katyon kesri.....106
Şekil 4.22 Farklı hidroksitler ile(LiOH,NaOH,KOH) titre edilen HCMC örnekleri için polimer yük kesri (*i/s*) ve polimer katyon kesrinin (*j/s*) nötralizasyon derecesi ile değişimi.....107
Şekil 4.23 Farklı hidroksitler ile(LiOH,NaOH,KOH) titre edilen HCMC örnekleri için poliiyon spesifik iletkenliğinin nötralizasyon derecesi ile değişimi.....108
Şekil 4.24 Farklı hidroksitler ile(LiOH,NaOH,KOH) titre edilen HCMC örnekleri için poliiyon ekivalent iletkenliğinin nötralizasyon derecesi ile değişimi.....109
Şekil 4.25 Li,Na,KCMC tuz konsantrasyonlarının karekökü ($N^{1/2}$) ile ekivalent iletkenliklerinin (Λ) değişimi.....11
Şekil 4.26 Li,Na,KCMC tuzları için spesifik iletkenliğin konsantrasyona bağlılığı.....12
Şekil 4.27 HCMC konsantrasyonuyla iyon atmosferi kalınlığının değişimi.....
Şekil 4.28 Li,Na,KCMC tuzları için relatif zıt iyon poliiyon etkileşim parametresinin (*f**) konsantrasyonunun karekökü $N^{1/2}$ ile değişimi.....6

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Şekil 4.29 Li,Na,KCMC tuzları için deneysel $\Lambda_{den.}$ ve teorik $\Lambda_{teo.}$ değerlerinin konsantrasyonunun karekökü ile değişimi.....118
Şekil 4.30 Li,Na,KCMC tuzları için –log c'ye karşılık $\overline{\Lambda}$ değişim eğrisi.....119
Şekil 4.31 CMC asit (HCMC) ve tuz çözeltileri (KCMC,NaCMC,LiCMC) için c/η_{sp} değerinin konsantrasyonun karekökü ile değişimi.....121
Şekil 4.32 CMC asit (HCMC) ve tuz çözeltileri (KCMC,NaCMC,LiCMC) için η_{sp}/c değerinin konsantrasyon ile değişimi.....122

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Farklı ortamlarda maddelerin iletkenlik davranışı.....21

Çizelge 3.2 Endüstriyel zamklar.....32

Çizelge 3.3 Bazı yaygın sentetik polielektrolitler.....33

Çizelge 3.4 Bazı selüloz eterler ve özellikleri.....53

Çizelge 3.5 CMC'ün Özellikleri (SD=0,7-0,8).....58

Çizelge 4.1 CMC asidinin değişen seyrelmelerdeki iletkenlik verileri.....79

Çizelge 4.2 CMC asidinin değişen seyrelmelerdeki pH verileri.....79

Çizelge 4.3 $1,572\times10^{-2}$ - $1,505\times10^{-3}$ ekvg/L aralığındaki farklı konsantrasyonlar için α_n ,pH , $\alpha_{dis.}$,pk gibi potansiyometrik titrasyon verileri.....83

Çizelge 4.4 Her bir CMC konsantrasyonunda farklı ($\alpha_{dis.}$) göre $[pH]_c^{\alpha}$ verileri.....86

Çizelge 4.5 NaOH ile titre edilen farklı konsantrasyonlardaki CMC için $pK=pK_0+m\alpha^{1/3}$ denkleminden elde edilen α ,$\alpha^{1/3}$ ve pK verileri.....89

Çizelge 4.6 (0,00657mol/L)konsantrasyondaki CMC örneklerinin farklı hidroksitlerle αn , pH ,$\alpha dis.$, pk gibi potansiyometrik titrasyon verileri.....91

Çizelge 4.7 Farklı konsantrasyonlar için kondüktometrik titrasyon verileri.....95

Çizelge 4.8 (3.84) denklemine göre farklı α_n değerlerine karşılık 1. f ve i verileri.....97

Çizelge 4.9 (3.82) denklemine göre farklı konsantrasyonlardaki 1. Λp verileri.....97

Çizelge 4.10 (3.85) denklemine göre hesaplanan $2.f$, Λ_p, χ_p ve (3.78,3.79) denklemlerine göre i/s , j/s verileri.....98

Çizelge 4.11 (0,00657 ekg/L) konsantrasyondaki CMC örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonu sonucu elde edilen α_n ve χ verileri.....103

Çizelge 4.12 (0,00657 ekg/L) konsantrasyondaki CMC örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonunda (3.85) denklemi kullanılarak hesaplanan veriler.....105

Çizelge 4.13 Li,Na,K CMC sulu çözeltilerine ait deneysel iletkenlik verileri.....110

Çizelge 4.14 $\Lambda=f(N^{1/2})$ grafiğinden CMC tuzları için seçilen konsantrasyonlara karşı okunan ekivalent iletkenlik değerleri ve f hesabı için veriler.....113

Çizelge 4.15 Teorik hesaplamalardan oluşturulmuş veriler (Perdeleme Sabiti, İyonAtmosferi Kalınlığı ,$\lambda_{p(teprik)}$, Λ_{teorik} , f* verileri).....114

Çizelge 4.16 Manning'in univalent zıt iyonlar için türettiği $\overline{\Lambda} = -\log N + sbt.$ eşitliğine ait veriler.....117

Çizelge 4.17 CMC asit ve tuz çözeltilerinin viskozite –konsantrasyon verileri.....120

Çizelge 5.1 Karboksimetil sellülozün karakteristik disosiasyon sabitleri.....125

Çizelge 5.2 Tuz katılmamış ortamlarda CMC(SD=0,7-0,85)'ün farklı bazlarla titrasyonuna ait Henderson-Hasselbalch parametreleri.....125

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tezimin belirlenmesi ve hazırlanması sırasında bana her konuda yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. İnci (Çetin) Sönmezoğlu'na sevgi ve saygılarımı sunuyorum.

Ayrıca ,detaylı bir literatür taraması içeren bu tezin hazırlanmasında katkısı olan tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma ,YTÜ Araştırma Fonuna ve Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına,

çalışmalarımda bana destek olan aileme teşekkür ederim.

Temelkan BAKIR

ÖZET

Bu çalışmada Karboksimetilselüloz (CMC) asidinin disosiasyon sabitinin tayini, CMC çözeltilerinin iletkenlik davranışı ve CMC asit çözeltisinin elektriksel iletkenlik ve viskozite özellikleri potansiyometrik, kondüktometrik ve viskozimetrik metotlarla 20°C'de çalışıldı.

Karboksimetilselülozün disosiasyon sabiti üzerine zıt iyon boyutunun ve polimer konsantrasyonunun etkisi araştırıldı. CMC zincirlerinden protonların disosiasyonunun CMC konsantrasyonunun azalması yada zıt iyon boyutunun artışı ile bastırıldığı bulundu.

Polielektrolit davranışı üzerine farklı nötralleştiricilerin (LiOH,NaOH,KOH) kullanımının ve konsantrasyonun etkisi kondüktometrik olarak çalışıldı. Karboksimetilselüloz çözeltilerinin iletkenlik sırası $Li^+<Na^+<K^+$ olarak gözlendi. CMC çözeltilerinin bu iletkenlik davranışı zıt iyonların boyutuyla ilgili olarak açıklandı. Ayrıca, polimer konsantrasyonunun polimer yük kesri ve polimer zıt iyon kesri üzerinde çok az etkisi olduğu gözlendi. Polimer molekülü üzerine Li^+,Na^+ ve K^+ iyon bağlanması ayrıca araştırıldı.

Karboksimetilselüloz asidinin ve Li^+,Na^+ ve K^+ tuzlarının iletkenlikleri $2{,}2\times10^{-5}$ N ile $1{,}6\times10^{-2}$ N konsantrasyon aralığında 20°C'de tuzsuz çözeltilerde incelendi. Her bir tuz için iletkenlik değerlerinin başlangıçta seyrelme ile yavaş yavaş arttığı, daha ileri seyrelmelerde ise hızlı bir artış gösterdiği gözlendi. Verilen herhangi bir konsantrasyonda iletkenlik değerleri $Li^+<Na^+<K^+$ sırasını izleyerek değişti. Eisenberg'in iletkenlik parametresi farklı zıt iyon çiftleri için farklı bulundu. Manning'in rod-like polielektrolit modelinde bahsedilen polielektrolit iletkenlik değerleri deneysel elde edilen değerlerle karşılaştırıldı.

Karboksimetilselüloz asidi ve tuzlarının aynı konsantrasyon aralığındaki viskozitelerinin de $c/n_{sp} = A + B.\sqrt{c}$ bağıntısına uyduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler : Karboksimetilselüloz, polielektrolit, disosiasyon sabiti, iletkenlik, viskozite

ABSTRACT

In this study determination of the dissociation constant of the carboxymethylcellulose acid,conductivity behaviour of the carboxymethycellulose solutions and electrical conductivity and viscosity properties of the solutions of CMC acid and its salts have been studied by potentiometric, conductometric and viscosimetric methods at 20°C.

The effect of polymer concentration and the size of counterions on the dissociation constant of carboxymethylcellulose were investigated. The dissociation of protons from the CMC chains was found to be suppressed progressively either by decreasing [CMC] or, with increasing size of the counterion.

The effect of concentration and using different types of neutralizing reagents (LiOH,NaOH,KOH) on the polyelectrolyte behaviour were studied conductometrically. The following order of conductance of CMC solutions was observed: $Li^+<Na^+<K^+$. This conductance behaviour of CMC solutions with respect to the size of counterions was explained. Furthermore, it was observed that the polymer concentration has little effect on polymer charge fraction and polymer counterion fraction. Li^+,Na^+ and K^+ ion binding on the polymer molecule was also investigated.

The conductivities of CMC acid and its Li^+,Na^+ and K^+ salts have been determined in salt-free aqueous solutions in concentration range $2{,}2\times10^{-5}$ to $1{,}6\times10^{-2}$ N at 20°C. Conductivity values for each salt increase with dilution, gradually at first,followed by a rapid increase at higher dilutions. At any given concentration the conductivity values changed in order $Li^+ <Na^+ <K^+$. The conductivity parameter of Eisenberg was found to differ for different pairs of counterions. Values of the polyelectrolyte conductivities predicted from Manning's rod-like polyelectrolyte model are compared with those obtained experimentally.

The viscosity of CMC acid and its salts over the same concentration range followed the expression $c/n_{sp} = A + B.\sqrt{c}$.

Keywords : Carboxymethylcellulose, polyelectrolyte, dissociation constant, conductivity, viscosity

1.GİRİŞ

Sodyum Karboksimetilselüloz, selüloz ve gıda endüstrisinde geniş bir uygulama alanı olan önemli bir kimyasaldır. Ticari ismi CMC yada selüloz gum olan bu madde ,ayırma ve emülsiyon yapma, yağlara ve organik çözücülere karşı dayanıklı film oluşturma gibi özelliklere sahip yarı sentetik bir polielektrolittir (Glicksman,1969).

Polielektrolitlerin pH, iletkenlik, viskozite vb. birçok fizikokimyasal davranışları basit elektrolitlerden farklılıklar gösterir. Bunun nedeni polielektrolitlerin çözelti ortamında polivalent makroiyon (poliiyon) ile çok sayıda zıt yüklü küçük iyonlara ayrılması ve bunların arasındaki güçlü elektriksel etkileşimlerden ileri gelir. Bu elektriksel etkileşimler, polielektrolitlerin daha yüksek dizilişli yapılara dönüşmesiyle enerji geçişlerine neden olabilir. Örneğin günümüzde bazı polielektrolit jeller ,kimyasal enerjiyi mekanik işe dönüştürücü olarak kullanılabilmektedir (Overback,1976).

Polielektrolitlerin sulu çözeltilerinin elektriksel iletkenlikleri günümüzde bir araştırma konusu olup, polielektrolit sistemlerde elektriksel taşıma işlemlerinin anlaşılmasına yardımcı olur (Liu vd.,1999).

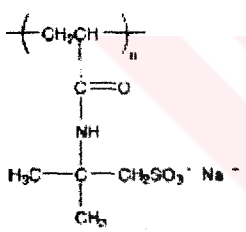
Polielektrolit çözeltilerin ekivalent iletkenliklerinin konsantrasyona bağlılığı, poliakrilatlar ve polimetakrilatlar (Oth ve Doty,1952;Eisenberg,1958), polivinilsülfonatlar (Eisenberg ve Mohan,1959), arabik asit ve karragenan tuzları(Briggs,1934;Nelson ve Ander,1971), sodyum polistirensulfonat(Jordan vd,1969), Kuaterner polivinilimidazol tuzları (Gregor ve Gold,1957) ve 25°C'da CMC'ün sübstitüsyon derecesi 0,86 olan monovalent tuzları (Kwak,1975) için araştırılmıştır. Ayrıca çok seyreltik polielektrolit çözeltilerde elektriksel iletkenlik özellikleri çalışılmıştır(Vink,1961;Rios,2001).

Bu çalışmanın amacı; besinlerde ve selüloz endüstrisinde koruyucu kolloid ve kıvamlaştırıcı olarak kullanılan ve yarı yapay bir polielektrolit olan karboksimetilselüloz (SD=0,7-0,85)'den elde edilen CMC asit ve Li^+,Na^+ ve K^+ tuzlarının sulu çözeltilerinde iletkenlik, viskozite ve pH gibi fizikokimyasal özelliklerini polimer konsantrasyonu ve zıt iyon boyutuna bağlı olarak 20°C için araştırmaktır.

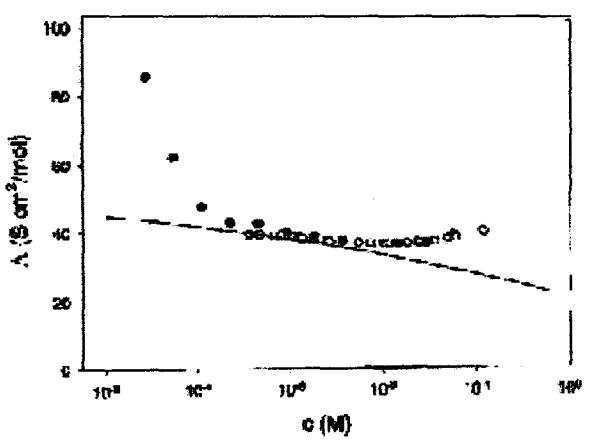
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR :

1) Colby vd.'nin çalışması (1997):

Yarı seyreltik çözeltilerde polielektrolit zincirlerinin konfigürasyonu için Gennes'in Scalling Modeli kullanılarak, tuz eklenmemiş güçlü iyonik aktivitedeki polielektrolitlerin orta zayıf seyreltiklikteki çözeltileri için AC(alternatif akım) kondüktivitelerinin basit bir modeli yapılmıştır. Bu çalışmada iki farklı polielektrolit yeni veriler ve literatürler eşliğinde kıyaslanmıştır. Sülfolanmış polistirenin sudaki sodyum tuzu hidrofobik polielektrolittir. Poli(2-akriloamido-2-metilpropansülfonat)'ın sodyum tuzu daha fazla hidrofilik polielektrolittir. Yapılan bu araştırmalar 10^{-2}M'in altındaki konsantrasyonlar için her iki kısım için kondüktiviteleri tanımlamıştır. Deneyler arasındaki sapmalar ve yüksek konsantrasyonda araştırılmış teoriler, zıt iyon konsantrasyonlarındaki azalma konsantrasyonlarda artış olarak çalışmaya ışık tutmuştur.

(Sodyum Poli(2-akrilamido-2-metilpropan sülfonat)	*Sodyum Poli(stiren sülfonat)*
 NaPAMS	NaPSS
Tercih nedeni kuvvetli solvent durumudur.	*Tercih nedeni zayıf solvent durumudur.*

Şekil 2.1 Çalışılan iki polielektrolitin kimyasal yapıları



Şekil 2.2 Tuz eklenmemiş NaPSS'ın spesifik kondüktansı

Bu çalışmada ortaya konan kondüktivite teorisi orta seyreltiklikteki polielektrolitlerin konfigürasyonuna bağlanmıştır. NaPSS çözeltileri genel olarak literatürde çalışılmıştır. Deneyler $\Lambda \cong \frac{1}{A}\left[\lambda_c + \frac{c.\xi^2.e^2.\ln(\xi/D)}{3\pi.\eta.A}\right]$ eşitliği ile karşılaştırılmıştır. Bu eşitliğe göre

korelasyon uzunluğunun konsantrasyona bağımlılığını (ξ) bilmeye ve zıt iyon kondensazyonunun paremetresi (A)'nın bulunması gereklidir. Bu nedenle burada A'nın konsantrasyona bağlı olmadığı düşünülerek sonuca varmaya çalışılmıştır.

Sonuç olarak ortaya konulan modelin,iletkenlik verilerinden zıt iyon kondensazyonu bölümünü tahmin etmede kullanılabileceği ve aktif olmayan polimer için solvent kalitesini tayin etmede geliştirilebileceği öne sürülmüştür.

2)Trivedi ve Patel'in çalışması (1985):

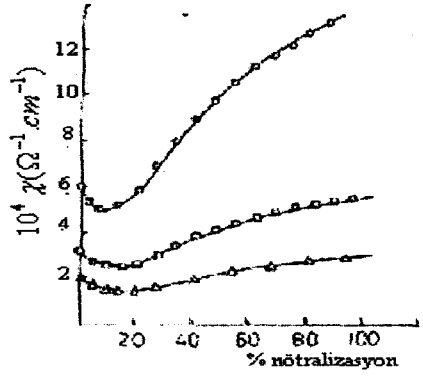
Kısmen nötralleştirilmiş CMC çözeltilerinin iletkenlik davranışı el yapımı bir iletkenlik köprüsü kullanılarak değişik frekanslarda incelenmiştir. CMC çözeltilerinin ekivalent iletkenliğinin basit iyonik bileşiklerdekinin aksine frekansa daha az bağlı olduğu gözlenmiştir. Polielektrolit davranışı üzerine konsantrasyon etkisi kondüktometrik olarak araştırılmış ve polimer konsantrasyonunun polimerin zincir dizilimi ve zıt iyon dizilimi üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca polimer molekülü üzerine sodyum iyonu bağlanması araştırılmıştır.

Polielektrolitlerin karakteristik özellikleri çözeltilerindeki elektrik iletkenliği ile ön plana çıkmaktadır. Böylece polielektrolitlerin elektrolitik özellikleri,özellikle iletkenlik ölçümleri sayesinde verilmektedir. Bu literatürde ,iletkenlik ölçümleri bir el yapımı iletkenlik köprüsü kullanılarak deneysel metotlarla araştırılmıştır.

a)İletkenliğin frekansa bağlılığı:CMC çözeltilerinin iletkenliğinin frekansa bağımlılığı 400-20000Hz arasında incelenmiş ve iletkenlikte çok küçük değişmelerin olduğu bulunmuştur.

b)Titrasyon eğrileri:İletkenlik eğrisi karakteristik bir özelliğe sahiptir ve üç kısımdan oluşur. Bunlar a,b ve c kısımlarıdır.

Titrasyon eğrisi deneysel metotlarla tayin edilmiş ve yüksek konsantrasyonlarda geniş bir orjinden geçerek yerel bir minumum çizdiği bulunmuştur. CMC'ün iletkenlik ve spesifik iletkenlik değerleri değişik konsantrasyonlarda incelenmiştir.



Şekil 2.3 Sübsitüsyon dercesi 1,7 olan CMC'ün farklı konsantrasyonlardaki örneklerinin nötralizasyonundaki spesifik iletkenlikleri

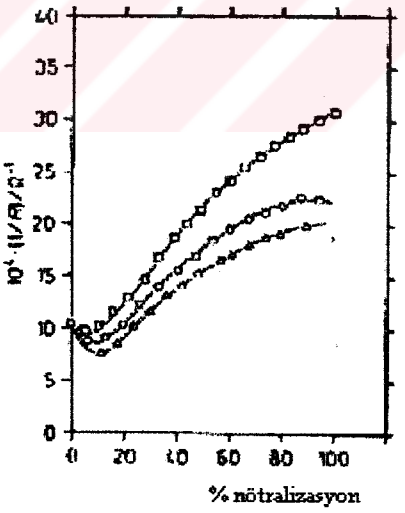
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

3) Trivedi ve Patel'in çalışması (1986):

CMC çözeltilerinin iletkenlik davranışı farklı tip nötralizasyon ayıraçları(LiOH,NaOH,KOH) kullanılarak çalışılmıştır. Bunun ardından CMC çözeltilerinin iletkenlik sıraları araştırılmıştır ($Li^+ < Na^+ < K^+$).CMC çözeltilerinin bu iletkenlik davranışı zıt iyonların boyutları ile ilgili olarak kalitatif ve kantitatif olarak açıklanmıştır. Li^+,Na^+ ve K^+ iyonlarının polimer molekülü üzerine bağlanması ve sübsitüsyon derecesinin etkisi CMC'ün iletkenliği üzerine ayrıca araştırılmıştır. Bağlamış zıt iyon kesrinde olduğu gibi CMC çözeltilerinin iletkenlikleri de, her tür zıt iyon için verilen bir (α_n) nötralizasyon derecesinde, SD'nin artmasıyla arttığı görülmüştür. Polimerin yük kesri (i/s) üzerine sübsitüsyon derecesinin etkisi, Oosawa'nın zıt iyon konsantrasyonu ile aynı doğrultuda olduğu bulunmuştur. Poliiyonun ekivalent iletkenliğinin (Λ_p) sübstitüsyon derecesine bağlılığı hakkındaki sonuçlar literatür verileri ile karşılaştırılmıştır.

Bu yayında ,iletkenlik ölçümleri ,farklı sübsitüsyon derecelerindeki CMC çözeltilerinde farklı tip nötralizasyon ayıraçlarının kullanılmasıyla el yapımı bir iletkenlik köprüsü ile deneysel olarak saptanmıştır.

Sonuç olarak CMC'ün iletkenlik davranışı üzerine her bir zıt iyon boyutunun etkisi araştırılmış ve aşağıdaki grafikte verilmiştir.



Şekil 2.4 Sübsitüsyon derecesi 1,7 olan CMC'ün ($3{,}27\times10^{-2}$ ekvg/L),NaOH,LiOH ve KOH ile nötralizasyonundaki iletkenliğinin nötralizasyon derecesine karşı grafiği

4) Bizzarri ve Cametti'nin çalışması (1990):

Üç değişik polimerizasyon derecesindeki poli(L-glutamik asit) in sulu çözeltisinin elektriksel iletkenliği 10^{-4} - 3×10^{-2} mol/L arasındaki değişik NaCl konsantrasyonlarında polimer içeriğinin fonksiyonu olarak ölçülmüştür.Polimerin ekivalent iletkenlikleri, kondüktiviteye karşı poliiyon konsantrasyonu eğrisinin eğiminden tahmin edilmiştir. Sonuçlar

Poisson-Boltzman eşitliğindeki kondüktivite ile küresel polielektrolitin iyon dağılımından çıkarılan kondüktivite sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu teori polimer yoğunluklarının ve tuz konsantrasyonlarının geniş aralığında bu polimer çözeltilerinin iletkenlik davranışının nicel bir tanımını sağlar. Bu bağlamda en düşük molekül ağırlıklı poliiyonun iletkenliği Manning'in teorisiyle uyuşan ortak nedenlerden bulunmuştur.

Çözeltilerin iletkenliği hacimsel çözeltilerde küçük iyonların ve poliiyon alanın eklenmesiyle hesaplanmıştır. Ayrıca poliiyonların çubuk modelleri, kondüktivite davranışları, Manning'in zıt iyon kondensasyonu teorisiyle tutarlıdır.

Sonuç olarak ,gelişi güzel halka yapısındaki iyonize olabilen polimer zincirlerinde poliiyonun küresel yapısı gözlenmiştir. Başka bir deyişle düşük molekül ağırlıklı poliiyon iletkenliğinin Manning Teorisinin öngördüğü ile uyum içinde olduğu bulunmuştur.

5)Bordi ve Cametti'nin çalışması (1986):

CMC'ün NH_4^+, Ca^{+2} ve Ba^{+2} tuzlarının ekivalent iletkenlikleri 10^{-4} ile 5×10^{-3} mol/L konsantrasyonları arasında basit bir elektrolit içinde 20°C'de ölçülmüştür. Sonuçlar Manning'in zıt iyon kondensasyonu teorisinde önerilenlerle karşılaştırılmış ve zıt iyon tipine bağlı olarak Limit kanunundan sapmalar sunulmuştur.

Bu araştırmada, iki iyi karakterize edilmiş, farklı molekül ağırlıklı CMC örneklerinin $CaCl_2$ ve $BaCl_2$ gibi, 2:1 türü elektrolitlerdeki sulu çözeltilerinin, iletkenlik özellikleri 10^{-4} ile 5×10^{-3} mol/L aralığındaki düşük iyonik konsantrasyonlarda çalışılmıştır ki bu konsantrasyonlarda elektrostatik perdeleme, molekülsel konformasyonu etkilememektedir. Ayrıca NH_4Cl elektrolit çözeltilerinde bu polimerlerin kondüktometrik davranışı çalışılmıştır. Bu durumda küçük molekül ağırlıklı CMC için yük parametresi(ξ) bazı nedenlerle kritik hal değerinden ($\xi=1$)daha düşük çıkmıştır.

NH_4^+,Ca^{+2} ve Ba^{+2} zıt iyonlarının seçimi ,bunların iyotropik bir seri oluşturmasıdır. Bu katyonlar büyüklük sırasına göre $NH_4^+>Ca^{+2}>Ba^{+2}$ ve CMC poliiyonu ile değişik etkileşimleri bulunmuştur.

Sonuçlardan çıkarıldığı üzere Manning teorisi çubuk biçimli polielektrolitlerin ekivalent kondüktivitesinin tanımında nitel doğru bir geliştirici tespittir, ancak, zıt iyonların poliiyon ile güçlü bir etkileşim halinde olduğu zaman Ca^{+2} veya Ba^{+2} 'daki iyonik özelliklere bağlı olarak özel etkileşimler hesaba katılmalıdır.Ayrıca poliiyonun molekül ağırlığı, özellikle düşük yük yoğunluğu ve düşük zıt iyon konsantrasyonu değerlerine göre halkanın makromoleküler konformasyonu değişmediği zaman iletkenliğe etkili olabilir.

6) Bordi vd.'nin çalışması (1992):

Poli(L-glutamik asidin)sulu çözeltilerinin elektriksel iletkenlikleri 0.5 MHz ile 100MHz frekans aralığında ölçülmüş ve ardından pH değişimde bütün helix-coil geçişleri gösterilmiştir. İletkenliğin frekans davranışı düşük iyonizasyon derecesinde (full-helix konformasyonu), yüksek iyonizasyon derecesinde (full-coil konformasyonu) çeşitli bilgilerin ışığında bir güç yasası ile tanımlanmıştır. Polar uçlu zincirleri gösteren muhtemel mekanizmalar önerilmiştir.

Bu kondüktometrik ölçümler polar uç grup absorpsiyonu üzerine bilgi vermese bile, yine de ortaya konulan sonuçlar açıkça polimer konformasyonundan bağımsız poli(L-glutamik asidin) (PGA) çözeltilerinden zincir uç gruplarının farklı ilgilerini göstermektedir.

7) Szymczak vd.'in çalışması (1975):

Polistiren sülfat asidinin tamamiyle nötralize olmuş Li^+,Na^+,K^+,NH_4^+ ve Rb^+ tuzlarının iletkenlik tayinleri 25°C'de (1×10^{-3} ile 2×10^{-2} N konsantrasyon aralığında) tuz katılmamış çözeltilerde çalışılmıştır. Başlangıçta seyrelme ile her bir tuz çözeltisinin iletkenlik değerinin arttığı, daha ileri seyreltmelerde hızlı bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Verilen her konsantrasyon değerinde değişimin $Li^+<Na^+<K^+ \cong NH_4^+<Rb^+ \cong Cs^+$ sırasını izlediği bulunmuştur. Eisenberg'in iletkenlik parametreleri farklı zıt iyon çiftleri için farklı bulunmuştur. Polielektrolitlerin iletkenlik değerleri Manning'in rod-like(çubuk biçimli) polielektrolit modelinden elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Deneysel verilerde poliiyon uzayının ekivalent iletkenliğinin konsantrasyona bağımlılığını tanımlarken çeşitli parametreler kullanılır. Bu çalışmada Eisenberg'in deneysel verilerine (ϕ vb.) ve Manning'in çeşitli paremetrelerine başvurulmuştur.

Elde edilen sonuçlar Kwak'ın polielektrolitlerin monovalent tuzları için kaydedilen iletkenlik değerleri ile uyuşmuştur.

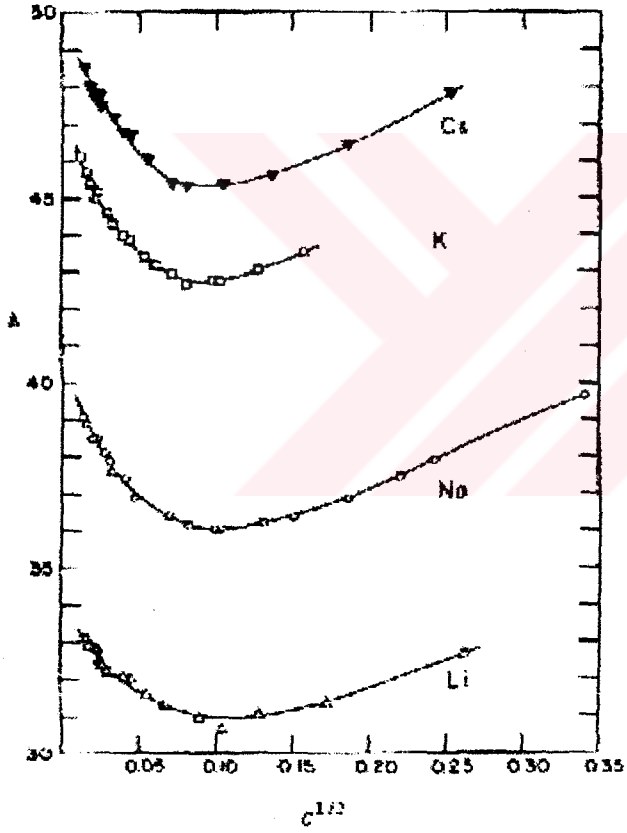
8) Kwak ve Hayes'in çalışması (1975):

Ekivalent iletkenlikler 25°C'de polistiren sülfonik asidin Li^+,Na^+,K^+,Cs^+,Mg^{+2},Ca^{+2} ve NH_4^+ tuzları için rapor edilmiştir. Univalent zıt iyon tuzları için 2×10^{-4} ile 0,14 M ve divalent zıt iyonları için 4×10^{-4} ile 0,12M konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Univalent zıt iyonlu tuzların ekivalent kondüktiviteleri ile düşük konsantrasyonlarda ,konsantrasyonun artışı ile azaldığı ,7×10^{-3} ve 1×10^{-2} M aralığında açıkça bir minumuma yaklaştığı gözlenmiştir. Düşük konsantrasyon bölgesindeki azalma, Manning'in iletkenlik ölçümlerindeki (Limit kanunundan) azalmaya göre daha düşüktür. Ancak Λ' nın zıt iyona bağımlılığının teorik olarak hesaplanmasından ortaya çıkan tartışmalı bir durum gözlemlenmiştir. Divalent zıt

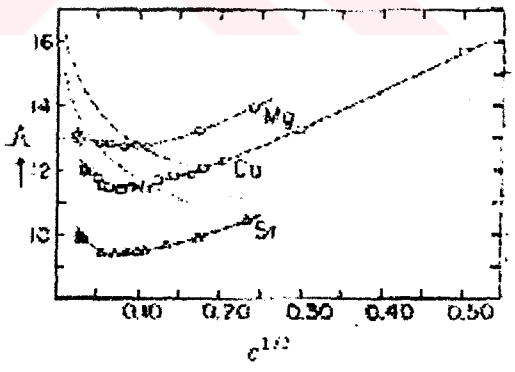
iyonlu tuzlar ayrıca Λ'da bir minumum sergilemişlerdir. Bu tuzların Λ değerleri ,zıt iyon kondenzasyonu teorisinde ve limit kuralında kaydedildiği gibi ,univalent zıt iyonlu tuzların Λ değerinin altındadır.

Bu yayında polisülfonik asidin Li,Na,K,Cs,Mg,Ca ve Sr tuzlarının sudaki çözeltilerinin iletkenlik ölçümleri 2×10^{-4} den 0,2 M konsantrasyon aralığında kolligatif özellikler ve zıt iyon aktiviteleri göz önüne alınarak sonuçlandırılmıştır.

Bu ve diğer geçiş çalışmalarının sonucunda ,geçiş özelliklerinin polimer omurgasında ve muhtemel polimer konfigürasyonu denge özellikleri üzerinde daha duyarlı olduğu bulunmuştur. Belirli konsantrasyonlarda özellikle yükselen konsantrasyon aralığında kondüktivite için teorik verilerin yerel polimer yapılarının aydınlatılmasında büyük önem taşıdığı bulunmuştur.



Şekil 2.5 LiPSA,NaPSA,KPSA ve CsPSA için ekivalent iletkenliklerinin $c^{1/2}$'ye karşı grafiği



Şekil 2.6 $Mg(PSA)_2$,$Ca(PSA)_2$ ve $Sr(PSA)_2$ için ekivalent iletkenliklerinin $c^{1/2}$'ye karşı grafiği

9) Kwak ve Johnston'ın çalışması (1975):

25°C'de CMC'ün Na,K,Li, ve Cs tuzlarının sulu çözeltilerinin ekivalent iletkenlikleri ölçülmüştür. CMC'ün sübsitüsyon derecesi 0,86 ve dört tuzun konsantrasyonları 5×10^{-4}'den 5×10^{-2} ekvg/L'ye değiştirilmiştir. Sonuçlar her defasında konsantrasyon artışıyla Λ'nın azaldığını göstermiştir. Düşük konsantrasyon aralığında (10^{-2} N'e kadar) bu azalma

Manning'in geliştirdiği iletkenlik kanunu için bir limit kanunuyla uyuşmuştur. 10^{-2}N'in üzerinde Λ'da ki azalma limit kanunun önerdiği azalmadan daha az bulunmuştur. Λ'nın zıt iyona bağımlılığı teorinin öngördüğü gibi bulunmuş ve teori farklı yük yoğunluklu polielektrolitlerin iletkenlik verilerini karşılaştırmak için kullanıldığında kalitatif bir uyum elde edilmiştir.

Li,Na,K ve Cs CMC'ün (sübsitüsyon derecesi 0,86) 25°C'de ekivalent iletkenliklerinin konsantrasyonun karekökü ile değişimi tablolarla gösterilmiştir. Sonuçlar ,çalışılan konsantrasyon aralığında beklenen Λ azalmasını göstermiş ve polistirensülfonat tuzlarının farklılığı izlenmiştir. Her tuz için $\Lambda = f(\lambda_c^0 + \lambda_p)$ eşitliği kullanılarak Λ için deneysel değerler limit kanunu değerleri ile karşılaştırılmıştır.

10) Bordi ve Cametti'nin çalışması (1985):

Frekans aralığı 1 KHz ile 10 MHz aralığında çeşitli uni-univalent elektrolitlerde CMC'ün dielektrik özellikleri konveksiyonel empedans köprüsü tarafından ölçülmüştür. Değişik moleküler mekanizmalardan kaynaklanan iki değişik dielektrik dağılımı yüksek aktiviteli polielektrolitlerin doğrusal davranışlarına göre incelenmiştir. Moleküler ağırlığın etkisi, poliiyon konsantrasyonu ve farklı monovalent zıt iyonların (Na^+,K^+,Li^+)etkisi incelenmiştir. Sonuçlar ,çubuk modelli polielektrolitlerin dielektrik modellerinin bir kısmı,zıt iyonlardaki yükselip alçalmadan kaynaklanan polarizasyonun hesaba katılmasıyla analizlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı CMC sulu çözeltisinin geniş bir frekans aralığında dielektrik davranışını incelenmek ve rod-like polielektrolit modelini temel almış,bilinen teorik çalışmaları deneysel sonuçlarla kantitatif yoldan karşılaştırmaktır.

Alınan ölçümler birbirini takip eden (rod-like) alt üniteler gibi poliiyon konfigürasyonu hipotezini oldukça çok desteklemiştir.

Bulunan bu verilerin değerlendirilmesiyle ,seyreltik tuzlu çözeltilerinde lineer polielektrolitlerin yapısını açıklamak için başka deneylere de ihtiyaç olduğu bulunmuştur.

11) Bordi ve Cametti'nin çalışması (1986):

İyi tanımlanmış değişik molekül ağırlığındaki CMC örneklerinin 2:1valent elektrolitlerinin($BaCl_2$,$CaCl_2$) sudaki çözeltilerinde dielektrik özellikleri, 1KHz den 10MHz frekans aralığında ,20°C'de ölçülmüştür. Sonuçlar bir önceki çalışmadaki univalent zıt iyonlarla açıklamaya çalışılan rod-like polielektrolit modelini ve Ba^{+2}, Ca^{+2} zıt iyonlarının poliiyonun çözeltideki konformasyonuna etkisini incelemek amacıyla tartışılmıştır.

Bu çalışma önceki çalışmalara katkı yapmak amacıyla ve poliiyonun aktif gruplarının kısmi olarak yüksek sübsitüsyon derecesindeki örneklerinin ilişkilendirilmesi amacıyla öne sürülmüş ilave bir çalışmadır.

Sonuçlarda umulduğu gibi iki ayrı elektrik dağılımı ,araştırılan her örnek için bulunmuştur. $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty, \tau_1, \tau_2, \alpha_1, \alpha_2$ parametreleri bulunmuştur. β_i etkileşim paremetresi $NH_4^+ < Ba^{+2} < Ca^{+2}$ sıralamasını göstermiş ve bunun nedeni monovalent katyonların çözeltilerinde konsantrasyon etkisinin fazla etkidiğinin işareti olmuştur.

Bu çalışmadaki sunulan sonuçlardan doymuş tuzlu çözeltilerdeki lineer rod-like polielektrolit çözeltilerinin konformasyonunda zıt iyonların güçlü etkisi hakkındaki bazı bilgilere varılmıştır.

12) Vink'in çalışması (1981):

Polielektrolitlerin iletkenlik davranışı çok seyreltik çözeltilerde araştırılmıştır. Sonsuz seyreltiklikteki ekivalent iletkenlik, $\chi = \chi_0 + \Lambda_c^0 + c\phi(c)$ eşitliğinden , $\Lambda = f(c)$ grafiğinin eğiminden saptanmıştır. Ekstrapole edilen χ_0 saf çözücününkinin altındadır. Buda polielektrolitin, çözücü iletkenliğini etkilediğini göstermektedir. Çözücü iletkenliğinde gözlenen azalma poliiyon ve onun zıt iyon atmosferindeki daha yavaş iyonların çözelti ortamındaki hızlı H^+ iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda ortaya çıkmaktadır.

13) Acar ve Tulun'un çalışması (1996):

Bu çalışmada Poli(4-vinilpiridinyum klorür) ve poli(sodyumfosfat) arasındaki reaksiyon ,NaCl ve NaBr varlığında ve yokluğunda sulu çözeltide kondüktometri ile ölçüldü. Polikatyon ve polianyon etkileşimi tuzsuz çözeltilerde polikatyon ve polianyon mol oranlarında çözünmeyen polielektrolit kompleks birimleri verdiği bulunmuştur. Stokiyometriden bir sapma yüksek poliiyon konsantrasyonlarında ve NaCl,NaBr tuzları varlığında ölçülmüştür. Oluşan kompleksin farklı çözücü karışımlarında şişme özelliği gösterdiği bulunmuştur. Sunulan çalışmada polielektrolit komplekslerinin şişme özelliği farklı solvent karışımlarında çalışılmıştır.

Polianyon(PA) ve polikatyon(PC) ile farklı konsantrasyonlarda çeşitli titrasyonlarının kondüktometrik sonuçları tablo ve şekillerle verilmiştir.Bu kondüktometrik çalışmalar PA ve PC zayıf ve tuzdan bağımsız çözeltiler arasındaki reaksiyon stokiyometriktir, ancak PA ve PC yüksek konsantrasyonlu tuzların varlığında elde edilmiştir. Polielektrolitlerin verilen spesifik konsantrasyonlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar tam teorinin yokluğundan

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU

kaynaklanan polielektrolit komplekslerinin deneysel verilerine bağlı olarak kolayca çizilememiştir.

14) Rios'un çalışması (2001):

Bu çalışmada poli[(maleik asit)-ko-(vinil pirolidon)] tuzlarının sudaki çözeltilerinin elektriksel iletkenlik özellikleri çalışılmıştır. Alkali iyonların bir anyonik dikarboksilik polielektrolit ile etkileşimi elektriksel iletkenlik ölçülerek çalışılmıştır. Sonuçlar gösterdi ki; Li^+,Na^+ ve K^+ zıt iyonları bu polielektrolitlerle çok farklı bir yolda etkileşim göstermiştir. Kohlrausch eğrileri yüksek seyreltik bölümlerinde aşağı doğru eğilmiştir.Limit ekivalent iletkenlikleri özel kondüktivite verilerinin polinominal ayarları ile Vink metoduna göre elde edilmiştir. Disosasyon $Li^+>Na^+>K^+$ sırasını izlemiştir. Ekivalent kondüktivitede ise zıt sırayı izlemiştir. Etkileşim parametresi f , poliiyon özelliklerinin ekivalent kondüktiviteleri için Manning'in teorisi kullanılarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada üç polielektrolit tuzunun ekivalent kondüktivitesini gösteren şekiller bulunmuş, K^0 değeri Vink modeline göre kıyaslanmış ve polielektrolitin varlığında değiştiği bulunmuştur. Bunların sonunda Λ'nın deneysel sırasının $PK>PNa_2>PLi_2$ şeklinde olduğu tüm konsantrasyonlarda yapılan denemelerle bulunmuştur. Bu eğrilerden sonsuz seyreltikliği ekstrapole etmek mümkün değildir.

15) Jovanovic vd.'in çalışması (1991):

Bu yayın CMC ün %5 lik sulu çözeltisinin reolojik ve elektriksel özellikleri üzerine farklı iyonik tip surfaktantların (%0,5-3) eklenmesinin etkisini konu alır. Noniyonik surfaktantlar %5'lik CMC çözeltisine ne viskozite ne de zeta potansiyeline önemli bir değişiklikte bulunmadığı tesbit edilmiştir. Sadece Aninoxit WS35 istisna olarak bulunmuştur. Atmosferik surfaktant Tego-Betain L7 %5'lik Blanose çözeltisinin viskozitesinde göze çarpacak şekilde etkilememiştir. Ancak onun viskozitesinde umulmadık bir artış gözlemlenmiştir. Tego-Betain L7 ve Abil 9950 Blanose partiküllerinin elektronegatifliğini arttırdığı bulunmuştur. En önemli değişiklik sodyum laure sülfatın varlığında Blanose örneğiyle zeta potansiyelinde gözlemlenmiştir.

Sunulan çalışmadaki amaç CMC çözeltisinin aktif yüzeyinde ve reolojik özelliklerinde muhtemel surfaktant etkilerini araştırmaktır. Surfaktantlar bu çalışma için farmosetik ve kozmetik preparatlarından geniş alanda yararlanılarak seçilmiştir.

Sonuçta bir çok örnek araştırılmıştır ve viskozite değişikleri elektrik özellikleriyle önemsiz bulunmuştur. Sadace %5 lik Aminoxid WS35 örneği Blanose çözeltisinin viskozite ve zeta potansiyelinde bir değişme ile kendini göstermiştir.

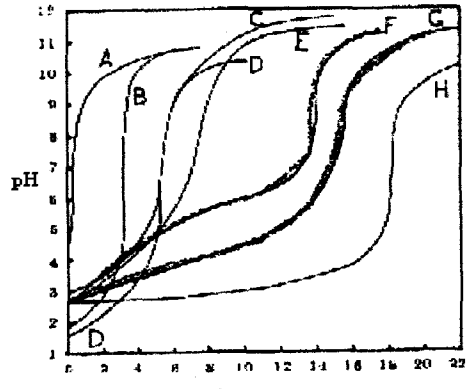
16) Swintosky vd.'nin çalışması (1955a):

Bir çok yeni toz polisakkarit asit ,yani elm asit,quince asit ve plantago asit iyon değiştirme ve ardından spray drying yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu asitler,CMC asit ve bir çok benzer tip asit potansiyometrik olarak titre edilmiş ve titrasyon eğrisinin şekli sentetik katyon değiştiricilerinin tamamen tipik eğrisini göstermiştir. Yaklaşık asit ekivalentleri ve pK_a değerleri bu maddelerin bazılarına göre belirlenmiştir. Bu asitlerin bir sıra farmasotik özellikleri incelenmiştir.

Hazırlanan çözeltilerden bir tanesi de HCMC'dir. Bizim çalışmamızda bu bölüm bir kaynak oluşturduğu için geniş olarak HCMC'nin hazırlanışı anlatılmıştır.

HCMC çözeltisinin hazırlanışı: HCMC'nin hazırlanışı için önceden kullanılan metotlardan birisi çok yavaş işleyen iyon değiştirici bir kolondan geçirmekti. Bu metot elm asidinin çözeltisinin hazırlanışı metodu ile modifiye edilmiştir. %2 lik sulu çözeltisinin 40 L kadar sulu çözeltisi sülfonik asit reçinesinden erlenden erlene geçirilmesi ile sıcaklıktan bağımsız olarak hazırlanmıştır.

Titrasyon eğrisi yardımıyla asit ekivalentleri direkt plantago,10000,arabik ,1250;elm, 567;HCMC,286;alginik asit 221 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca HCMC'nin nötral tuzla reaksiyonuna izin veren denge sonuçları ortaya konmuştur. HCMC'nin nötral tuz çözeltilerinde potansiyometrik titrasyon eğrilerinden elde edilen ekivalent değeriyle iyon değişimi kapasitesi ve pK_a hesaplanmıştır. pH 8,4'te HCMC'nin iyon değişimi kapasitesi gram başına 3,9 m.e.q ve pK_a yaklaşık 4,1 civarında bulunmuştur.



Şekil 2.7 Çalışılan asitlerin potansiyometrik titrasyon eğrileri

17) Swintosky vd.'nin çalışması (1955b):

Bu çalışma, yukarıdaki çalışmaya ilave bir çalışmadır. Bu çalışmada bir çok yeni toz polisakkarit asidin ,sülfatiazol tabletlerin sertlikleri ve parçalanma zamanları üzerine etkisi test edilmiştir. Onların etkileri tablet formulasyonlarında bazı daha iyi bilinen eklemeleri üzerine karşılaştırılmışlardır. Parçalanma verilerinde görülmüştür ki linseed asit,quince asit,arabik asit ve plantago asit sülfatiazol tabletlerin parçalanmasını kolaylaştırmamıştır.

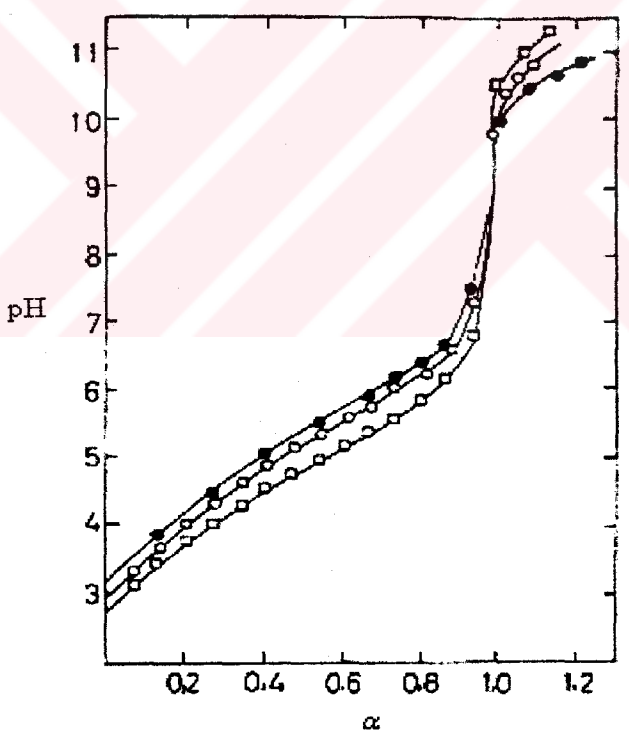
Gerçekte bu maddeler tablette formülasyonu bozmayı geciktirci olarak kullanılır.Birinci yayında olduğu gibi burada da yeni toz polisakkarit asitler sülfonik asit değiştircisiyle hazırlanmış iyon değiştircinin ardından spray drying ile elde edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

18) Trivedi vd.'nin çalışması (1981a):

Polimer konsantrasyonu etkisi ve disosiasyon sabiti üzerine CMC'ün sübsitüsyon derecesi potansiyometrik olarak çalışılmıştır. Disosiasyonun, artan sübsitüsyon derecelerinin artışı ya da CMC miktarlarının artışıyla katlamalı olarak artığı gözlenmiştir.

Bu yayında konsantrasyon etkisi ve sübsitüsyon derecesi etkisi aydınlatılmış ve CMC'ün tuzsuz çözeltilerinde potansiyometrik titrasyon uygulanmıştır.

CMC ün konsantrasyon etkisi incelenirken polielektrolitlerin karboksil gruplarının asit davranışı için verilen Henderson eşitliği kullanılmıştır ($pH = pK_a + n.\log(\alpha/(1-\alpha))$). Buradaki pK_a değeri yarı nötralizasyon derecesindeki pH değeri , α disosiasyon derecesini ve (n) moleküller arası elektrostatik etkileşimlerin deneysel indeksidir.

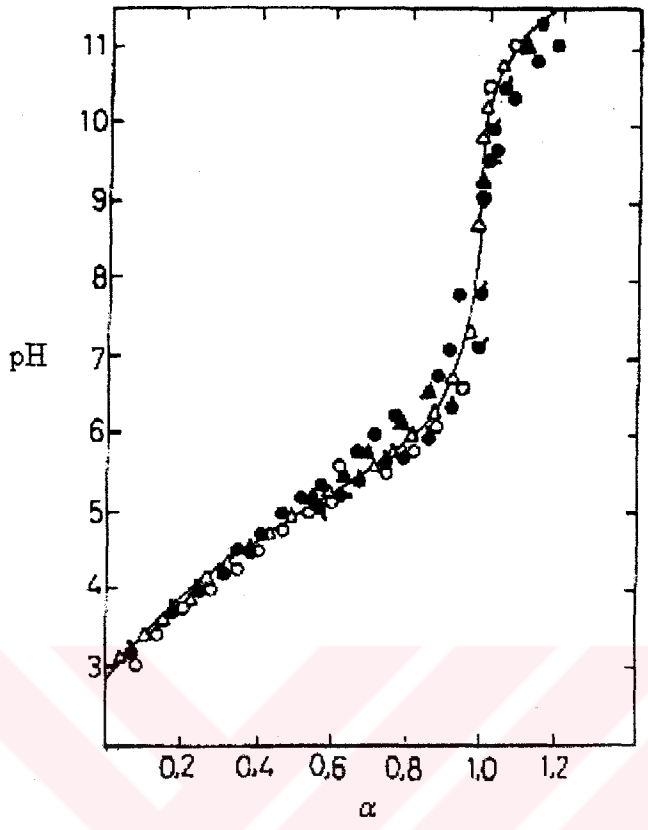


Şekil 2.8 Sübsitüsyon derecesi 1,7 olan CMC'ün farklı konsantrasyonlardaki potansiyometrik titrasyon eğrisi

19) Trivedi vd.'nin çalışması (1981b):

CMC ün disosiasyon sabitinde zıt iyonların boyutlarının etkisi potansiyometrik olarak çalışılmıştır. CMC zincirlerinden protonların disosiasyonu zıt iyonların boyutunun artışı ile şaşırtıcı sonuç verdiği bulunmuştur. Zıt iyonların boyutları için hesaplanan deneysel sonuçlar ve Kagawa-Gregor ün teorileri arasında bir uyum gözlenmiştir ; ΔpK'nın termodinamik

analizide bu sonuçları desteklemiştir. Poliasidin konsantrasyon değişiminin etkisi ayrıca araştırılmıştır.



Şekil 2.9 Sübsitüsyon derecesi 1,7 olan CMC'ün LOH,NaOH,KOH,$(CH_3)_4NOH$ bazları ile titrasyonu

20) Trivedi vd.'nin çalışması (1981c):

Çalışma CMC'ün disosiasyon sabitine sübsitüsyon derecesi ve polimer konsantrasyonunun etkileri hakkında bilgi vermesi amacıyla potansiyometrik olarak yapılmıştır. CMC'ün disasyasyon sabiti üzerine zıt iyonların büyüklüğünün etkisi potansiyometrik olarak çalışılmıştır.

Sunulan bu çalışmada CMC'ün potansiyometrik titrasyon verileri Spencer bağıntısıyla test edilmiştir.

21) Trivedi ve Patel'in çalışması (1987):

Spesifik viskozite üzerine poliiyon zincirinin etkisi CMC için çalışılmıştır. Her iki etkili yük, z,(Oth ve Doty tarafından tanımlanmış bulunan)ve polimer yük fraksiyonu, i/s,hesaplanmış ve polimer üzerindeki etkili yükü tanımlamada kullanılabilecekleri bulunmuştur.

Sunulan bu çalışmada CMC'ün spesifik viskozitesi üzerine poliiyon yükünün etkisi araştırılmıştır. Poliiyon yükünü (z) değerlendirmek için viskozite ölçümleri, 35°C'de NaOH çözeltisi ile CMC stok çözeltisinin nötralizasyonu esnasında yapılmıştır.

22) Trivedi ve Patel'in çalışması (1982a):

Bu çalışmada bir yüksek hız membran ozmometre yardımıyla çeşitli iyonik güçlerdeki NaCl çözeltilerinde NaCMC'ün farklı örneklerinin davranışları incelenmiştir. 2.virial katsayının (A_2) geniş önemi ve tuz konsantrasyonu ile A_2 'deki değişim kaydedilmiştir. Ayrıca bu çalışmada farklı sübsitüsyon derecelerindeki NaCMC örneklerinin ikincil virial katsayılar farklı iyonik güçteki çözeltilerde ozmometre ile saptanmıştır. Böylece NaCMC'ün kolligatif özellikleri farklı iyonik güçlerdeki ortamlarda saptanmaya çalışılmıştır. NaCl çözeltisinin farklı konsantrasyonları ve farklı sübsitüsyon dereceleri kaydedilmiş ve indirgenmiş osmotik basınç , π/c (L.cm/g)'ın polimer konsantrasyonu c (g/L)'na karşı grafikleri çizilmiştir. Çizilen eğriler genellikle umulduğu gibi lineer olarak elde edilmiştir.

23) Triedi ve Patel'in çalışması (1982b):

Ozmotik katsayı g*, farklı sübsitüsyon derecelerindeki NaCMC örnekleri için hesaplanmıştır.g*nin, SD'ne bağlılığı,NaCMC'ün konsantrasyonuna ve ilave edilen NaCl'e bağlılığı bütün örnekler için araştırılmıştır. Ayrıca doğru osmotik katsayı, ϕ_p ,bütün örnekler için Donnan eşitliğine başvurularak hesaplanmıştır. ϕ_p'nin Donnan'ın membran eşitliğinde izah edilen yabancı tuzların miktarından bağımsız olduğu bulunmuştur. ϕ_p'nin poiiyonların aktif yoğunlukları üzerindeki bağımlılığı Oosawa'nın ve Katchalsky'nin teorileri ile kantitatif olarak açıklanmıştır.g* nin asimtotik değerleri bütün NaCMC örnekleri için figürlerle verilmiştir.Sübsitüsyon derecesinin artışı ile osmotik katsayı g* azaldığı bulunmuştur.

24) Trivedi ve Patel'in çalışması (1982c):

Bu çalışmada Cox'un farklı polielektrolitlerin intristik viskoziteleri üzerindeki çalışmalar incelenmesiyle ve bu verilerin kullanılmasıyla polimerik zincirlerin fiziksel özelliklerinin tayini yapılmaya çalışılmıştır.Ayrıca bu yayında NaCMC' e eklenen tuz etkisi araştırılmış ve diğer polielektrolitlerin verileri ile kolayca karşılaştırılmaya olanak sağlayan sonuçlar ortaya konulmuştur. NaCMC ün üç örneğinin intristik viskoziteleri [η],hepsinin moleküler ağırlıkları bilinen,farklı iyonik güçlerde araştırılmış ve sonuçlar [η]'e karşı $1/\sqrt{I}$ grafiğinde gösterilmiştir.

25) Gupta ve Moulik'in çalışması (1991):

NaCMC polielektrolitinin tuz ve surfaktantlar ile etkileşimi, viskozimetri, kondüktometri, spektrofotometri ve memran potansiyel ölçümleri yöntemleriyle çalışılmıştır. Ortalama dönme yarıçapı , $\bar{s}$, ve intristik viskozite [η] ,katıların konsantrasyonunun artması ile azaldığı görülmüştür. Termodinamik parametreler Langmuir ve Scatchard eşitliklerinin ışığında değerlendirilmiştir. Eklenenlerin eşit konsantrasyonlarında, viskozitedeki

azalmaların CPC>$CaCl_2$>CTAB>NaCl>NaBr>SDS>TX-100 sırasını takip ettiği gözlenmiştir. Non-iyonik sürfactant TX-100'ün etkisi en düşük olduğu zaman , katyonik sürfactantların ve $CaCl_2$' ün , CMC ile güçlü bir etkileşim verdiği gözlenmiştir.CMC + CTAB + T20 veya TX100 için üçgen şeklinde faz diyagramı 30°C 'de çizilmiştir.Kararlı bölge dar bir alanda tespit edilmiştir.

26) Oth ve Doty'nin çalışması (1952):

Molekül ağırlıkları 43000 ile 90000 olan polimetakrilik asitler konsantrasyon ve nötralizasyon derecesinin bir fonksiyonu olarak ışık saçılması,viskozite ,potansiyometrik titrasyon ve iletkenlik yöntemleriyle araştırılmıştır. Verilen bir nötralizasyon derecesinde pH'nin konsantrasyona bağlılığı daha önce ileri sürülen ,sonsuz seyreltiklikteki zahiri pH için elde edilen $[pH]_0$ =7,70-2,45 log((1-α)/α) 'den farklı olduğu görülmüştür. Limit iletkenlik poliiyon üzerindeki net yükün nötralizasyonunun %40 civarında olduğunda titrasyon değerinden sapma gösterdiği yorumu yapılmıştır.

27) Gregor ve Gold'un çalışması (1957):

Poli-N-vinilmetilimidazyum tuzlarının viskoziteleri 0,0001-0,006M konsantrasyon aralığında incelenmiş ve $c/\eta_{sp} = A + B\sqrt{c}$ ifadesini doğrulamıştır.Bu tuzları aynı konsantrasyon aralığındaki iletkenlikleri de $\Lambda_0-\Lambda=\sqrt{c}/(D+G.\sqrt{c})$ eşitliği ile ifade edilmiştir. Polikatyonun hesaplanan limit iletkenlik değeri klorür,bromür, nitrat, iyodür ve iyodat polituzları için 25, trikloro asetat ve p-toluensülfonat tuzları için 60 olarak hesaplanmıştır. Zıt iyon konsantrasyonları kullanılarak $\alpha=\Lambda/\Lambda_0$ eşitliğinden hesaplanmıştır, verilerin Henderson-Hasselbalch ifadesine uyduğu bulunmuştur.Poli tuzların assosiyasyonu iyodat<klorür<bromür = nitrat<trikloroasetat <p-toluensülfonat <iyodür sırasını göstermiştir.

28) Eisenberg ve Mohan'nın çalışması (1959):

Polivinil sülfonik asit ve onun çeşitli monovalent katyonlu tuzlarının sulu çözeltileri ilave edilen monovalent elektrolitlerin yüksek konsantrasyonlarında iki faza ayrılır. Bu faz ayrılması temparatür, polimer ve ilave edilen elektrolit konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Bu olay araştırılan monovalent elektrolitlere göre oldukça spesifiktir. Alkali hallojenür serisin de bu spesifite sırası NaCl<KCl>RbCl ve KI>KBr>KCl; HCl,LiCl,CsCl ve NH_4Cl 'lü benzer koşullar altında hiçbir faz oluşmamaktadır. Polivinil sülfonik asidin potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonlarından bunun tamamiyle iyonize olmuş bir polielektrolit olarak davrandığı görülmüştür. Alkali katyonların spesifik etkileri viskozite ve iletkenlik ölçümlerinden görülmüştür. Monovalent elektrolitlerin varlığında ve yokluğunda polimerin seyreltik çözeltilerinde keza bu etkiler görülmüştür.

29) Wall ve Doremus'un çalışması (1954):

NaOH ile kısmen nötralleşmiş poliakrilik asitin çözeltileri üzerine elektrolitik iletkenlik ve taşıma sayıları ölçümleri yapılmıştır. Polimer iyonlarına bağlanan Na^+ iyonlarının kesri, polimer iyon mobilitesi ve poliiyon taşıma sayısı polimer konsantrasyonundaki artışla tümü azalmıştır. Diğer tarftan bağlanan Na kesri 0 'dan 42°C'ye kadar sıcaklıkta tamamı ile bağımsız kalmıştır. Bağlanan katyon kesri ve iyon mobilitesi potasyum iyonları sodyum iyonları ile yer değiştirdiğinde değişmemektedir. Özel taşıma deneylerinin sonuçları göstermiştir ki; bağlanmış ve serbest katyon arasındaki değişim hızı, araştırılan çözeltinin sıcaklığı, poliiyon tipi, univalent katyon türleri, polimer konsantrasyonu ve nötralizasyon yüzdesindeki değişikliklerle çok fazla etkilenmemiştir.

30) Briggs'in çalışması(1934):

Arabik asit ve onun monovalent ve divalent tuz çözeltilerinin elektriksel iletkenlikleri incelenmiştir. Arabik asit için ekivalent iletkenlik değerleri yaklaşık 0,00025 ekvg/L civarında bir maksimum göstermiştir. Aynı konsantrasyonda iyonizasyon derecesinde de bir maksimum görülmüştür. Li,Na,K ve Ca tuzları için ekivalent iletkenlik değerlerinin tümü ,0,025 ekvg/L konsantrasyonunda bir minumum vermiştir. Arabik asidin titrasyon eğrisinden onun monobazik bir asit olarak davradığı görülmüştür.

31) Nelson ve Ander'in çalışması(1971):

Gum Arabiğin Li,Na,K tuzları λ- ve $\wedge$- karregenanın sodyum ve potasyum tuzlarının ekivalent ietkenlikleri suda 0°C'de ölçülmüştür. Verilerden ϕ paremetresi ,aynı poliiyonun iki tuzunun ekivalent iletkenliklerinin farkı zıt iyonların ekivalent iletkenliklerdeki farka oranıyla tanımlanmıştır.

32) Liu v.d.'in çalışması(1999):

Zıt iyon olarak $MeSO_4^-$,Cl^-,Br^- ve I^- 'ye sahip katyonik kuaterner amonyum poliakrilasit türevlerinin üç serisi için 25°C'de ekivalent iletkenlikler Λ çalışılmıştır. Poliiyon ekivalent konsantrasyonu $5,3\times10^{-4}$ 'den $6,4\times10^{-3}$ N ve $1,0\times10^{-3}$'den $1,4\times10^{-2}$ N aralığında değiştirilmiştir.Elektriksel ekivalent iletkenlik poliiyon ekivalent konsantrasyonunun azalmasıyla artmıştır.Çalışılan konsantrasyon aralığında farklı zıt iyonlu aynı seriler için polielektrolitlerin (Λ) elektriksel ekivalent iletkenlikleri $MeSO_4^- > Cl^- > Br^- > I^-$ sırasındadır. Zıt iyon-poliiyon etkileşim parametresi (f) ve polielektrolitin disosiasyon derecesi (α), poliiyon ekivalent konsantrasyonuna (c) karşı grafiklendiğinde çalışılan konsantrasyon aralığında aynı polielektrolit seriler için zıt iyonların poliiyonlara bağlanması yada asosiasyonu için aşağıdaki sıra gözlenmiştir: ($MeSO_4^- < Cl^- < Br^- < I^-$).

33) Aggeryd ve Olin'in çalışması(1985):

NaCMC'nin sübstisyon derecesi (SD) potansiyometrik titrasyon ile çalışılmıştır. Polielektrolitlerin asit baz özelliklerinin farklı matematiksel tanımlamaları titrasyon üzerinde test edilmiştir. Henderson-Hasselbalch eşitliğinden uygun veriler bulunmuştur. Titrasyon eğrisi üzerinde iyonik gücün (I) etkisi araştırılmıştır.

34) Woodbury'nin çalışması (1993):

Bu çalışmada zayıf poliasitlerin titrasyon eğrilerinin basitleştirilmiş bir modeli sunulmuştur. Bu çalışmanın esası, poliiyon üzerinde titre edilen siteler arasındaki etkileşim için yakın komşu bir model olan ve bağlanmaya zıt iyon boyutunu konu alan limit kanunun bir kombinasyonu üzerine kurulmuştur. Modelin irdelenmesinde poliiyona keyfi bir boyutta ve yükte alınan bir ligantın bağlanması ayrıca tartışılmıştır.

35) Manning'in çalışması(1969a):

İlave edilmiş yada ilave edilmemiş tuz ile bir polielektrolit çözeltisinde ozmotik katsayı, donnan faktörü(tuzsuz), mobiliyon aktivite katsayıları için formüller türetilmiştir. Formüller çeşitli araştırmacıların gözlemlerine dayanan hiçbir uygulanabilir parametreyi içermemektedir. Bu gözlemler; zıt iyonlar poliiyon üzerinde ,poliiyonun yük yoğunluğu kritik bir değerin altına düşünceye kadar yoğunlaşacaktır. Yoğunlaşmamış hareketli iyonlar Debye-Hückel yaklaşımında ele alınabilir. Kısıtlanmış bir anlamda formüller limit kanunudur.

36) Manning'in çalışması(1969b):

I.kısımda (1969a)geliştirilmiş kavramlar zıt-iyon ve co-iyonların self diffüzyonuna uygulanmıştır. Yoğunlaşmış zıt iyonların hareketli olmadığı ,yoğunlaşmamış zıt iyonlar ve tüm co-iyonların Brownian hareketi yaptığı kabul edilmiştir. Polielektrolit alanın küçük bir genliğe sahip olduğu varsayılmıştır. Zıt iyon ve co-iyonların her ikisin self diffüzyon katsayılarının polielektrolit yokluğundaki karşılık değerlerden daha düşük olduğu ancak zıt iyon için bulunan katsayının ,co-iyonunkinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Tuz katılmamış bir polielektrolit çözeltisinde zıt iyonun self diffüzyon katsayısı için sonucun deneysel verilerle uyum içinde olduğu bulunmuştur.

37) Manning'in çalışması(1975):

Düşük bir konsantrasyonda poliiyon iletkenliği bir çubuk model için hesaplanmıştır. Elektroforetik etki Henry'nin sonuçlarından, relaksasyon etkisi daha önce hesaplanan zıt iyonların hareketini geciktiren efektif alanda hesaplanmıştır. Herhangi bir değerlikli zıt iyonlu tuz katılmamış bir polielektrolit çözeltisinin ekivalent iletkenliği, $\Lambda = f(\lambda_c^0 + \lambda_p)$ ifadesiyle verilmiştir.

38) Leeuwen vd.'in çalışması(1991):

Polielektrolit çözeltilerinin iletkenlikleri için iyon assosiasyonu olayları ve onlarla ilgili teorik gelişmeler gözden geçirilmiştir.Poliiyon/zıt iyon assosiasyonu ve poliiyon türlerinin iletkenliklerinin karakteristikleri üzerine dikkat çekilmiştir. Model sistemlerin deneysel çalışmaları üzerine mevcut literatürler değerlendirilmiştir. Esas mesele poliiyonun yük yoğunluğunun belli bir aralığında ,tipik olabilen zıt iyon dağılımının analizidir. Poliiyon ve zıt iyon arasındaki etkileşim ,aynı anda gerçekleşen bağlanma dikkate alınarak yorumlanmıştır. Poliasit ve polibazların kondüktometrik titrasyonu üzerine daha geniş literatür tekrar gözden geçirilmiştir.Humik asit gibi doğal polielektrolitler için çoğu kondüktometrik titrasyon eğrileri farklı fonksiyonel gruplar yönünden yorumlanmıştır.Kondüktometrinin polielektrolitler üzerindeki yüklü gruplarının kantitatif analizinde uygulanabilen yararlı bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

39)Katchalsky'nin çalışması(1971):

Polielektrolit sistemlerin davranışı ile ilgili bir gözden geçirme sunulmuştur.Bu gözden geçirme polielektrolitlerin tuzsuz ve tuz içeren karışımlarındaki sulu çözeltilerinin iletkenlik, taşıma ve diffüzyon gibi kolligatif özellikleri ile ilgilidir. Yoğun silindirik zıt iyon atmosferi ile çevrilmiş yüklü makromolekülü dikkate alan teorik bir model olarak sunulmuştur. Bu model polielektrolit çözeltiler arasında donnan basıncı ,seyrelme ısısı ,aktivite katsayıları ve osmotik basıncı kantitatif olarak tanımlamıştır.

40) Overbeek'in çalışması(1976):

Bu çalışmada polielektrolitlerin hidrofilik kolloitlerle yakın bağlantısı vurgulanmıştır ve 1940'dan itibaren polielektrolitler üzerinde toplanan tüm bilgiler sunulmuştur.Bu gözden geçirme de; osmotik basınç, donnan basıncı,ışık dağılması, titrasyon, polielektrolit çözeltilerdeki küçük iyonların aktivitesi , şişme ve viskozite , elektroforez , elektriksel iletkenlik ve dielektrik kutuplaşmadan bahsedilmektedir. Zıt iyonların geçirgen küresel bir model üzerinde yoğunlaştığı bir silindir modeli tercih edilmiştir.

41) Kulicket vd.'nin çalışması (1996):

Bir takım CMC örnekleri, 0,71-2,95 sübsitüsyon derecesi aralığında çeşitlendirilmiştir.CMC üzerinde C(2),C(3) ve C(6) pozisyonlarında sübsitüe bölümler kurulmuş ve böylece homojen seriler oluşturulmuştur.Kimyasal yapı parametreleri NM-R spektroskopisiyle araştırılmıştır. Molar ağırlıklar ,[η]-M arasındaki ilişkiyi anlamak için, Laser Light Scattering yöntemi kullanılmıştır.Bütün CMC örnekleri için viskozite tek eşitlikle hesaplanmıştır.

Ayrıca polimerin kimyasal yapısını aydınlatmak amacıyla ^{1}H ve ^{13}C n.m.r. spektroskopisi kullanılmıştır. Araştırmada kimyasal yapı tayini ve CMC çözeltilerinin reolojik karakterizasyonu incelenmiştir. Bu yayında örnekler iki çeşit açıklanmaya çalışılmıştır. CMC sulu çözeltisinin reolojik davranışının esas olarak çözünen CMC'ün molar ağırlığı ve konsantrasyonu tarafından etkilendiği bulunmuştur.

42) Manning'in çalışması (1981):

Lineer bir polielektrolitin elektroforetik mobilitesinin teorisi,zıt iyon kondensazyonu teorisi için geliştirilmiştir.Teori ayarlanamaz parametreler içermiş ve bu nedenle ölçümler hakkında önceden planlanmış kapsamlı bir karşılaştırma yapmaya izin vermiştir.

43)Mohanty ve Zhao'nun çalışması (1996):

Bu çalışmada,DNA gibi bir poliiyona bağlanan zıt iyonların polarizasyonu teorisi yüksek ve düşük güçteki elektrik alanlarda homojen olmayan sistemlerin statiksel mekanikleri kullanılarak geliştirilmiştir.

44) Dobrynin vd.'nin çalışması (1995):

Bu çalışmada ,Gannes'in Scalling Modeli ,esnek polielektrolit çözeltilerinin karışık ve karışık olmayan sistemleri için genelleştirilmiş ve uzatılmıştır.Yarı seyreltik sisitemlerde bir polielektrolitin elektrostatik sürekliliğinin uzunluğu Debye Screening uzunluğuyla orantılı olduğu farzedilmiştir.

45)Van der Maarel vd.'nin çalışması (1993):

Kısmi yapısal fonksiyonlar ve yüklü zincir yapısal fonksiyonu ,düşük molekül ağırlıklı tuzların dışındaki poli(sitiren sülfonat)'ın sulu çözeltileri için araştırılmıştır. Rod-like konfigürasyonu yardımıyla yüksek lineer zincir yapısı ve yerel polimer yapısı tahmin edilmiştir. Bununla birlikte elde edilen zincir yoğunluğu ve vinilik polielektrolitler için osmotik katsayının düşük değerleri diğer polielektrolitlere göre tartışılmıştır.

46)Sönmezoğlu vd.'nin çalışması (1997):

Bu çalışmada ,gum arabiğin bazı alkali ve toprak alkali metal tuzlarının kondüktivite, viskozite, refraktif indeks ve yüzey gerilim gibi bazı özellikleri 20°C için $5,4\times10^{-4}$ ile $1,77\times10^{-2}$ N konsantrasyon aralığında araştırılmıştır. Her tuz için iletkenlik değerleri seyrelme ile başlangıçta yavaş yavaş, daha ileri seyreltmelerde hızlı bir artış gözlenmiştir. Verilen her hangi bir konsantrasyonda iletkenlik değerleri $K^{+}>Na^{+}>Li^{+}>Ca^{+2}>Mg^{+2}$ sırasını izlemiştir. İndirgenmiş viskoziteler azalan konsantrasyonla artmış ve eğriler bir maksimum göstermiştir. Arabat tuzlarının refraktif indeksleri seyrelme ile yavaşça azalmıştır, fakat yüzey gerilimler bir maksimuma kadar artmış ve sonra hızla azalmıştır.

3.GENEL BÖLÜM

3.1.ELEKTROLİTLER VE SINIFLANDIRILMASI :

Bir elektrolit ,çözelti ,erimiş veya solid halde ikinci sınıftan iletkenlik gösteren saf cisimlerdir. Bir elektrolitin elektrik iletkenliği ,içerdiği iyonların sayısına ,değerliğine ve türüne bağlıdır. İyonların konsantrasyonu arttıkça iletkenlik artar. Çeşitli elektrolitlerin aynı bir konsantrasyonuna karşılık iletkenlikleri değişiktir. Çünkü elektrolitler farklı miktarlarda iyonlarına ayrılmış olabilirler. Elektrolitlerde sınıflandırma yapabilmek için öncelikle iyon-iyon etkileşimlerini gözden geçirmek gerekir. İyonik bir kristalin bir çözücü içinde dağılmasını gösteren bazı modeller verilmiştir. Bu modellerde bir iyon ve onun komşusu olan su molekülleri arasındaki etkileşim önemlidir. Fakat iyon-çözücü etkileşimleri ,bir iyonun çevresi ile ilişkisinin sadece bir bölümüdür. Bir iyon sadece çözücü dipolleri ile değil ayrıca başka iyonlarla da etkileşim içindedir. Bu etkileşim bir elektrolit çözeltisinin temel özelliğidir. İyon-iyon etkileşimleri iyonik çözeltilerin denge özelliklerinin ve ayrıca elektrik alan etkisi altında iyonların zıt işaretli elektrotlara göçlerini de etkiler. Çözeltilerin özelliklerini etkileyen bu etkileşimler göz önünde bulundurularak elektrolitler çeşitli sınıflandırmaya tabi tutulmuşlardır. Bu sınıflandırmalardan bazılarını aşağıdaki başlıklar altında toplayabiliriz (Bockris ve Reddy,1977).

3.1.1.Kuvvetli ve zayıf elektrolitler :

Geçmişte elektrolitlerin sınıflandırılması özel bir çözücü (örneğin su) içindeki davranışları temel alınarak yapılmıştır. Günümüzde kullanılmayan bu sınıflandırmada zayıf elektrolitlerin çözündüğü zaman zayıf iletken özellikler sağladığı ,güçlü elektrolitlerin ise çözündüğünde yüksek iletkenlik gösterdikleri bulunmuştur.

Sulu çözeltilerde fazla miktarda iyon içeren elektrolitlere kuvvetli elektrolit, az miktarda iyon verenlere de zayıf elektrolit denir. Birinci sınıfa örneğin sodyum klorür, potasyum klorür vb. gibi cisimlerin sudaki çözeltileri; ikinci gruba da karboksilik asit ,aminler,amonyak v.b. girer. Bu sınıflandırma basit amaçlar için uygunsa da kuramsal düşünceler bakımından uygundur denilemez.

Güçlü ve zayıf elektrolitler içindeki bu sınıflandırmanın dezavantajı şu gerçeğe dayanır: Suda güçlü bir elektrolit davranışı gösteren bir madde ,suda çözünmeyen farklı bir çözücüde çözündüğünde zayıf bir elektrolit davranışı gösterebilir. Örneğin , sodyum klorür suda güçlü bir elektrolit gibi davranır ve yüksek iletkenlik sağlar. Asetik asit ise zayıf bir elektrolit olarak

davranır. Ancak likit amonyakta asetik asidin davranışı sudaki sodyum klorürün davranışına benzerdir.

Çizelge 3.1 Farklı ortamlarda maddelerin iletkenlik davranışı

	Eşdeğer İletkenlik($\Omega^{-1}cm^{2}ekg^{-1}$)	
	Su	Amonyak
NaCl	106,7	284,0
Asetik Asit	4,7	216,6

Bu durum istenmeyen bir durumdur. Asıl istenen çözücü alakasından bağımsız olan elektrolitlerin bir sınıflandırılmasıdır.

Bir çok nedenle elektrolitleri yukarıda yapıldığı gibi klasik şekilde kuvvetli ve zayıf olarak değil elektrolitik çözeltideki durumu yada kimyasal yapısını göz önüne alarak yapmak kuramsal düşünceler yönünden daha doğrudur. Bu bakımdan elektrolitleri çözeltideki gerçek tanecik yönünden asosye ve asosye olmamış olarak incelemek mümkündür.

3.1.2.Asosye olmuş ve asosye olmamış elektrolitler:

Asosye olamamış elektrolitler çözücü yada değil basit katyon ve anyon halinde bulunanlardır. Bunun tipik örneği sodyum klörürün sulu çözeltisidir.

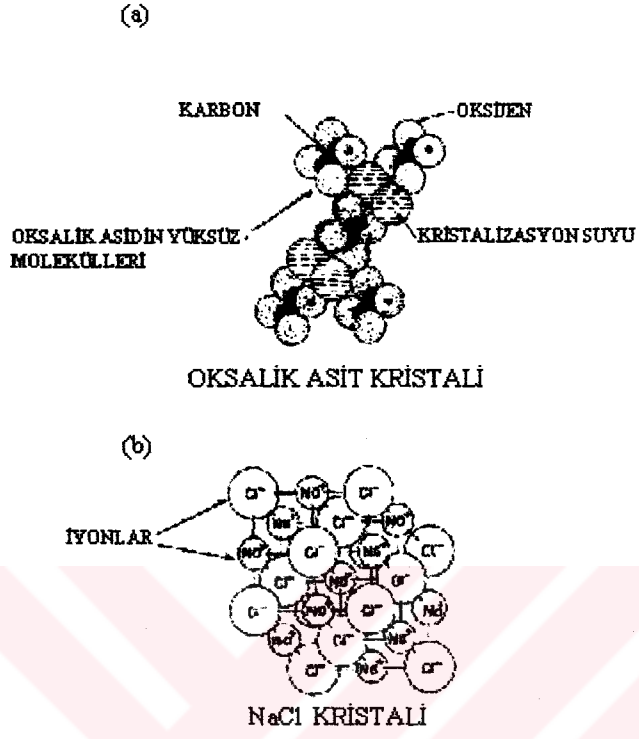
Asosye elektrolitleri iki gruba ayırabiliriz. Birinci gruptakiler zayıf elektrolitler olup bunlar disosye olmamış moleküllerle iyonları içerirler. Bütün amidler bu gruba girer. İkinci gruba,elektrostatik etki dolayısıyla karşıt yüklü iyonların iyon çiftlerini oluşturdukları elektrolitler girer. Karşıt işaretli kimi iyonlar belirli bir uzaklıktan daha kısa bir uzaklığa yaklaştıklarında kovalent bağı içermeyen ve disosye olmamış bir moleküle eşdeğer olan bir iyon çifti oluştururlar. Tek yükü iyonlar halinde iyon asosiasyonu (3.9) denkleminde olduğu gibi ileride gösterilmiştir. Bir çok elektrolit bu sınıfa girer.

3.1.3.Gerçek ve potansiyel elektrolitler:

Kimi hallerde bir elektroliti yukarıdaki sınıflardan birine sokmak mümkün olmayabilir. Bir başka bakımdan sınıflandırmada kimyasal yapıya dayanarak yapılabilir. Sodyum klorürü gibi saf kristal halde yalnız iyon örgüsü halinde bulunanlar bir gruba, asetik asit gibi saf halde elektrolit olmayan ama kimi çözücülerde iletken çözeltiler verenler ikinci gruba konulabilir. Birinci gruptakilere **iyonofor** ,ikinci gruptakilere **iyonojen** denir. Şimdi bu modern sınıflandırmayı inceleyelim.

Gerçek ve potansiyel elektrolitler arasındaki sınıflandırma, çözücüye bağlı olmayan ve elektrolitin yapısını temel alan modern bir sınıflandırmadır ve saf halde ister nötral moleküller

veya isterse bir iyonik kafesten meydana gelsin ,farklı çözücülerdeki çözünme davranışını temel almaz.



Şekil 3.1 Elektrolitlerin sınıflandırılması (a)potansiyel elektrolitler,örneğin oksalik asit,saf halde yüksüz moleküllerden meydana gelmiştir;(b)gerçek elektrolitler,örneğin sodyum klorür ,saf halde iyonlardan oluşur. (Bockris,1984)

-Gerçek elektrolitler(İyonik kristaller):

İyonik kristali çözücü ile etkileşime girmeden önce incelediğimiz zaman ,iyonlardan meydana gelen iyonik bir kafes olduğu görülür. Daha sonra bir polar çözücü ele aldığında iyon–dipol etkileşimlerini kullanarak kafes sitelerinden iyonların ilgisini kestiği ve onların çözeltide dağılmalarını sağladığı görülür.

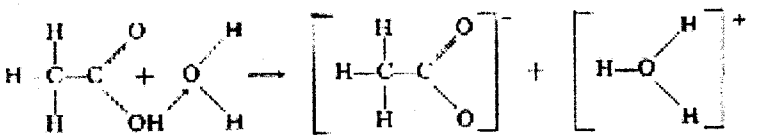
İyonik kristaller gerçek elektrolitler olarak veya iyonofor olarak (Yunanca da -fore sonekinin manası taşıyıcıdır;böylece iyonofore iyonları taşıyan bir madde anlamına gelir.)adlandırılırlar. Gerçek bir elektrolit eridiği zaman iyonik kafesi parçalara ayrılır. Zayıf likit gerçek bir elektrolitler oldukça çok iyonik davranış gösterirler. Böylece gerçek elektrolitlerin karakteristiği ele alındığında saf sıvı formunda iyonik bir iletken olduğu düşünülür. Bütün tuzlar bu sınıfa aittir. Sodyum klorür tipik bir gerçek elektrolittir.

-Potansiyel elektrolitler(Çözücü ile etkileşimlerinden iyonlar veren non-iyonik maddeler):

Maddelerin büyük bir kısmı örneğin organik asitler ,zayıf likit durumlarında küçük iletkenlik gösterirler. Açıkça,organik asitler ile inorganik tuzlar arasındaki yapılarda temel bazı farklılıklar vardır. Bu farklılık zayıf likit gerçek elektrolitin iletken ve diğerinin iletken olmayışından kaynaklanır.

Asetik asit ve NaCl 'ü karşılaştırdığımız da ,asetik asidin ayrılmış nötral moleküllerden ve bu moleküllerin içindeki atomların bağlanmasından meydana gelen bir noniyonik yapıya sahip olduğunu görürüz. Bu nötral moleküller likit asetik asit vermek üzere gazla kondense edildiği zaman ,içinde güçlükle iyonlaşır ve bu yüzden küçük iletkenlik gösterirler. Bu elektrolitin birinci gereksinimi çözelti iletkenliğini yükseltmektir. Asetik asit bu gereksinimlere cevap vermeyecek bir noniyoniktir. Fakat asetik asit suda çözüldüğü zaman ilginç bir olay meydana gelir;iyon üretir ve bu nedenle çözelti elektriği iletir. Böylece asetik asit bir elektrolit tipidir; gerçek bir elektrolit değil ama potansiyel elektrolittir. Potansiyel elektrolitler ayrıca iyonojen(iyon üreticileri) olarak da isimlendirilirler.

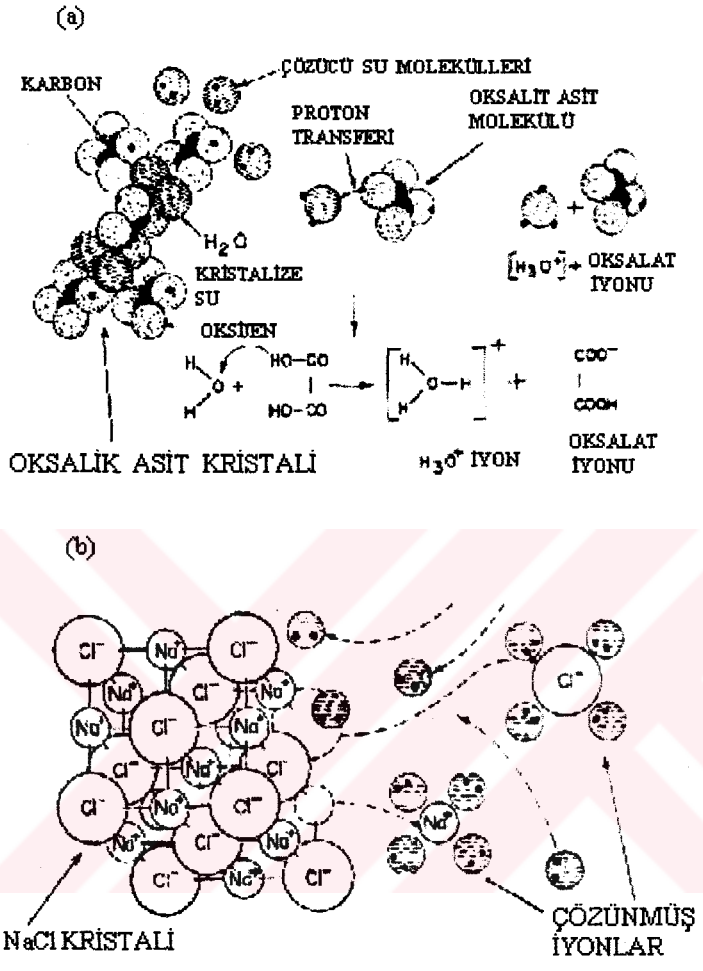
Potansiyel elektrolitlerin asetik asit üzerinde nasıl çalıştıklarını görmeye çalışalım:Nötral bir asetik asit molekülü ve su arasında bazı reaksiyonlar olmak zorundadır ve bu reaksiyon asetik asit molekülünün yüklü kırık parçalara ve iyonlara bölünmesine öncülük etmelidir.



Şekilde gösterildiği gibi asetik asit molekülü bir su molekülüne çarpar ve asetik asidin OH grubundaki H ,suyun oksijeni tarafından transfer edilir. Bir proton CH_3COOH'den H_2O'ya transfer edilmiştir. Proton transferi sonucunda iki iyon üretilir;1)asetat iyonu ve 2)hidrate proton(hidronyum iyonu).

Böylece potansiyel elektrolitler (organik asitler ve birçok bazlar)çözücü molekülleri ile kimyasal reaksiyon vererek iyonojenik olarak iyonlarına ayrılır veya iyon formlanırlar. Tam

tersine ,gerçek elektrolitler mevcut iyonik kristal ve çözücü molekülleri arasında fiziksel etkileşimlerle iyonik çözeltiler verirler.



Şekil 3.2 Potansiyel ve gerçek elektrolitlerin iyonik çözeltiler vermek üzere farklı yollarla çözünmelerini gösteren şematik diyagram(a)oksalik asit(potansiyel elektrolit) hidrojen ve oksalat iyonu vermek üzere suyla kimyasal reaksiyona girerek proton transferi gerçekleştirir(b)sodyum klorür (gerçek elektrolit)kristal yapısından Na^+ ve Cl^- vermek üzere çözünür.(Bockris,1984).

3.1.4. Genel Bilgi :

3.1.4.1.Elektrolitik disosiasyon:

Elektrolitlerde akım ,atom veya atom gruplarından ibaret olan iyonlar aracılığıyla taşınır. Önceleri ,elektroliz sırasında akımın taşınmasını sağlayan elektrikle yüklü taneciklerin ,yani iyonların varlığı ve kökeni hakkında bir bilgi sahibi değildik. Daha sonraları çözünmüş madde de

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

bağ kopması ile meydana gelen serbest iyonlarla molekülleri arasında dinamik bir dengeye karşılık olan bir tür elektrolitik disosiasyon kuramı da düşünülmüştür.

Fakat modern iyon kuramı Arrhenius tarafından kurulmuştur. Bu kurama göre asit,baz ve tuzlar ,suda çözüldükleri vakit kendiliğinden bir ayrışma sonucu,moleküllerinin bir kısmı iyonlaşmaya uğrar. Bu iyonlaşma çift yönlü bir değişmedir ve iyonlaşmamış moleküllerle iyonlar arasında bir denge vardır:

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

İyonlaşan molekül sayısının toplam molekül sayısına oranı disosyasyon ya da iyonlaşma derecesini (α) verir.α ,seyreltme arttıkça artar ve sonsuz seyreltiklikte 1'e eşit olur. Örneğin bir miktar çözücüde ,bunda çözünebilen bir cisimden N molekül çözülmüş ve bunun N′ molekülü iyonlaşmış bulunsun. İyonlaşma derecesi $\alpha = N'/ N$ dir. O halde iyonlaşmayan molekül sayısı $(N - \alpha N)$dir. İyonlaşan her bir molekülün ν iyon verdiği kabul edilirse ,çözeltideki nötral molekül ve iyon sayısı toplamı :

$$N - \alpha N + \alpha N\nu = N[1+ \alpha.(\nu -1)] \text{ 'dir.} \quad (3.1)$$

Demek oluyor ki iyonlaşma ,çözeltideki tanecik sayısını ;

$$i = 1 + \alpha.(\nu -1) \quad (3.2)$$

kadar artmıştır ve toplam kinetik tanecik sayısı (iN) dir. i'ye Vant Hoff faktörü denir.

3.1.4.2.İyonizasyon ve disosyasyon mekanizması:

Yüksek dielektrik sabiti olan bir ortamda disosyasyon daha fazladır. Yükleri q_1 ve q_2 olan iki tanecik dielektrik sabiti D olan bir ortamda birbirinden r uzaklığında iseler bunların arasında ,

$$F = \frac{1}{D} \frac{q_1 \times q_2}{r^2} \quad (3.3)$$

bağıntısıyla verilen bir kuvvet etki yapar.

Solid halde de iyonlaşmış olan moleküllerden yapılı bir sodyum klorür parçası dielektrik sabiti büyük olan su gibi bir çözücüye (D=80) atılacak olursa sodyum ve klor iyonları arasındaki çekme kuvvetleri (3.3) bağıntısına göre 80 kez azalacağından iki karşıt işaretli iyon birbirinden kendiliğinden ayrılır ,yani disosye olurlar:

$$Na^+Cl^- \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

Böylece bir sodyum klorür parçasının suya atılmasıyla kendiliğinden iyonlara nasıl ayrıldığına ait Arrhenius kuramına yapılan itirazın yanıtı da verilmiş olmaktadır. O halde sodyum klorür ve benzeri elektrolitlere Arrhenius kuramının gerektirdiği şekilde bir kısmi disosyasyon uygulanamaz ve bu gibi elektrolitlerin özelliklerini kısmi disosyasyon varsayımı ile de açıklamak mümkün değildir.

Öte yandan kovalent bir molekül olan asetik asit saf halde (CH_3CO_2H) şeklinde nötral molekül içerir,yani bir iyonojendir. Buna göre asetik asit ve buna benzer cisimler kısmi disosyasyona uğrayabilirler ve Arrhenius kuramına uyarlar. Bu halde önce sözü edilen çözücü arasında bir reaksiyon oluşur. Örneğin asetik asit halinde durum şöyledir;

$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2H \cdot H_2O$

Kompleks molekül dipol-dipol ve hidrojen bağı etkisiyle kararlıdır. Bu molekül bir iyon çiftine dönüşür:

$CH_3CO_2H \cdot H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$

ki buda serbest iyonlara disosiye olur:

$CH_3CO_2^- \cdot H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$

Kimi kovalent asitler tamamı ile iyonlaşırlar:

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

3.1.4.3.İyonlaşma derecesi:

Yukarıda görüldüğü gibi bir elektrolitin iyonlaşan molekül sayısını toplam molekül sayısına oranına disosiasyon denir yada iyonizasyon (α)derecesi denir. Arrhenius elektrolitik disosiasyon kuramında sonsuz seyreltiklikte ($\alpha = 1$) varsayılır.

Ayrıca bir c konsantrasyonundaki Λ_c molar kondüktivitesinin Λ^0 limit molar kondüktiviteye oranının da disosiasyon derecesini verdiği düşünülür:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda^0} \qquad (3.4)$$

Ancak bu düşüncede iyonların mobilitelerinin konsantrasyona bağlı olmadıkları varsayılır.Bu sadece iletkenlik oranını gösterir. Ancak iyonların hızlarını azaltacak iyonlar arası

çekmelerin bulunmadığı yani çok seyreltik zayıf elektrolitler halinde $\alpha = \Lambda_c/\Lambda^0$ elektrolitin iyonlaşma derecesini verebilir.

3.1.4.4.Ost walt seyreltiklik yasası:

Bir BA zayıf elektroliti uygun birçözücüde çözüldüğü zaman disosiye olmayan BA molekülleri ile B^+ ve A^-iyonları arasında ,

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^- \qquad (3.5)$$

dengesi vardır. Bu dengeye kütlelerin etkisi kanunu uygulandığında ,

$$k = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \qquad (3.6)$$

bağıntısı bulunur. Burada $[B^+]$ ve $[A^-]$ iyonların;[BA] da disosiye olmamış molekülün konsantrasyonudur. k zahiri disosiasyon sabitidir. Zayıf elektrolitin disosiasyon derecesi (α) ,elektrolitin konsantrasyonu c ise ,dengede (1- α).c mol BA,(αc) iyon gram B^+ ve (αc) iyon gramda A^- iyonu vardır. Yeter derecede seyreltik çözeltilerde aktivite katsayıları 1'e eşit alınabileceğinden ,

$$k = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \qquad (3.7)$$

yada $c=1/V$ alındığında ,

$$k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}\,\frac{1}{V} \qquad (3.8)$$

bulunur. Bu bağıntılar elektrolititn ilk konsantrasyonunun iyonlaşma derecesi üzerine olan etkisini verir ki buna Ostwalt seyreltiklik kanunu denir.

3.1.4.5.İyon asosyasyonu:

Tam disosyasyon kuramı ile disosye olmamış moleküllerin varlığını kabul eden Arhenius kuramı arasında Niels Bjerrum 'un "iyon asosyasyonu " kuramı bulunmaktadır. Bu kurama göre ,çözeltide iyon atmosferinden başka ,ters yüklü bazı iyonlar belirli bir uzaklıktan daha kısa bir uzaklığa yaklaştırıldıklarında kovalent bağı içermeyen ve disosye olmamış bir moleküle denk olan bir iyon çifti oluştururlar. Tek yüklü iyonlar halinde iyon asosiasyonu şöyle gösterilebilir:

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^- \rightleftharpoons [B^+A^-]^0 \qquad (3.9)$$

Burada $[B^+A^-]^0$ bir iyon çifti gösterir. BA,polar bağa malik olmayan disosye olmamış moleküldür ve elektron bağlanması ile meydana gelmiştir. Oysa iyon çifti sadece katyon ve anyon arasındaki elektrostatik çekme kuvvetleri ile oluşmuş bir dipoldür.

Bununla beraber bir nötral molekülle bir iyon çifti arasında esaslı fark vardır. Birinci,atom yığınından ibarettir ve birbirlerini kovalent elektron bağları ile tutarlar. İyon çiftinde ise ,ne katyon ve nede anyon olarak kişiliğini kaybetmez,iyon çiftinin yapısı iyonlar arasında ki karşılıklı elektrostatik çekme ile stabilize olur. Serbest yani çiftleşmemiş iyonlar ile iyon çiftleri arasında disosyasyon ve tekrar birleşmedeki denge gibi dinamik bir denge vardır ve bu denge kütlelerin etkisi kanununa uygulanabilir. Dengede iyon çiftlerinin disosyasyon hızı ,serbest iyonların iyon çiftleri oluşturmak üzere birleşme hızına eşittir;fakat şiddetli bir elektrik alanda disosyasyon hızı suni olarak arttırılmış olur ve sonunda akım ,voltajla orantılı olandan daha hızlı olarak artar.

Simetrik olmayan moleküller halinde ise durum daha karışıktır. Bu halde üçlü ,dörtlü vb. gibi daha kompleks iyon yığınları meydana gelebilir. Örneğin üçlü iyon halinde durum şöyledir:

$$[B^+A^-]^0 + A^- \rightleftharpoons [A^- B^+ A^-]^- \qquad (3.10)$$

$$[B^+A^-]^0 + B^+ \rightleftharpoons [B^+A^-B^+]^+ \qquad (3.11)$$

3.1.4.6.Bjerrum Kuramı:

Bjerrum ,kimi sistemlerde ölçülen $a_\pm$ aktivitesinin c stokiyometrik konsantrasyona oranının Debye –Hückel kuramından hesaplanan aktivite katsayısından [$\left(-\log \gamma_\pm \approx \frac{A(\alpha c)^{1/2}}{1 + Ba\,(\alpha c)^{1/2}} \right)$ ortalama aktivite katsayısı için Debye –Hückel denklemidir] daha küçük olduğunu bulmuş ve bunun üzerine kimi iyonların iyon çiftleri vermek üzere asosye oldukları varsayımını ortaya atmıştır. $a_\pm / c(1-\alpha)$oranının hesaplanan aktivite katsayısına eşit olduğu bulunmuştur; burada α, iyon çifti vermek üzere asosye olan elektrolit kısmıdır.

Bjerruma göre karşıt işaretli iyonlar bir kritik uzaklıktan daha fazla birbirine yaklaşırlarsa bir iyon çifti halinde asosye olurlar. Bununla beraber hızlı iyonlar öteki bir iyonun yanından bu kritik uzaklıktan daha yakın geçebilirler, fakat iyon çifti oluşturmazlar.

3.1.4.7.Asosyasyon Sabiti:

Bjerrum (A) dengesine kütlelerin etkisi kanununu uygulamıştır. Eğer c,BA tuzunun konsantrasyonu ise ;asosye iyonların konsantrasyonu $(1-\alpha)c$, serbest iyonların konsantrasyonu ise αc dir. Eğer (γ_1),iyonların ve (γ_2) de iyon çiftlerinin ortalama aktivite katsayısı ise ,

$$K = \frac{(\alpha c) \times (\alpha c)\,\gamma_1^2}{(1-\alpha)\,c\,\gamma_2} \qquad K = \frac{(\alpha^2 c)\,\gamma_1^2}{(1-\alpha)\,\gamma_2} \qquad (3.12)$$

bulunur. Bir iyon çifti bir dipoldür ve o halde bir elektrik alan meydana getirir, yani iyon çiftleri ile serbest iyonlar arasında karşılıklı etkiler vardır. Böylece iyon çiftlerinin aktivite katsayısı birden farklıdır. Bununla beraber bu dipol kuvvetleri iyon-iyon kuvvetlerinden daha yüksek mertebeden potansiyele sahiptir ve o halde iyon-iyon etkilerin belirgin olduğu konsantrasyonlarda ihmal edilebilir. Buna ilk bir yaklaşıklıkla iyon çiftlerinin aktivite katsayısı bire eşit alınıp şu şekilde yazılabilir:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)}\,\gamma_1^2 \qquad (3.13)$$

K'nın hesaplanması için şöyle hareket edilebilir:

Çok seyreltik çözeltilerde $(\alpha \approx 1)$ ve $(\gamma \approx 1)$ alınabilir ve şu şekilde yazılabilir;

$$\frac{1}{K} \approx \frac{1-\alpha}{c} \approx \frac{4\pi N}{1000} \times \left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{DkT}\right)^3 Q(b) \qquad (3.14)$$

Burada 1/K disosiasyon sabitinin tersi olup asosyasyon sabiti adını taşır.

3.1.4.8.Elektrolitlerde Denge:

<u>Zayıf elektrolitlere kütlelerin etkisi kanunun uygulanması:</u>

Arhenius kuramına göre bir BA elektroliti uygun bir çözücüde çözüldüğü zaman iyonlaşmayan BA molekülleriyle B^+ ve A^- iyonları arasında bir denge vardır:

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

Bu denge kütlenin etkisi kanununa uygulandığında ,

$$K = \frac{a_{(B^+)}\; a_{(A^-)}}{a_{(AB)}} \qquad (3.15)$$

bulunur. Burada a lar her bir aktiviteyi gösterir. K'ya elektrolitin gerçek (yada termodinamik) disosasyon sabiti denir. a=m γ olduğu gözönüne alınırsa (3.15) şöyle yazılır:

$$K_m = \frac{m_{(B^+)}\ m_{(A^-)}}{m_{(AB)}} \cdot \frac{\gamma_{(B^+)}\ \gamma_{(A^-)}}{\gamma_{(AB)}} \quad \text{yada} \quad k_m = \frac{\gamma_{(B^+)}\ \gamma_{(A^-)}}{\gamma_{(AB)}} \qquad (3.16)$$

Burada k_m,zahiri disosiasyon sabitidir. Yukarıdaki bağıntılarda konsantrasyon molalite olarak gösterilmiştir. Eğer molarite göz önüne alınırsa K_c bulunur. Çözeltinin deneme sıcaklığındaki yoğunluğu d ise,$K_m.d = K_c$ dir. Ortamın iyonik şiddeti çok büyük değilse ($\gamma_{(AB)}$=1) alınabilir ve ,

$$K_m = k_m.\ \gamma^2_{\pm} \text{ yada, } \log K_m = \log k_m + 2\log \gamma_{\pm} \qquad (3.17)$$

yazılır. Zahiri sabit k_m ve iyonik şiddet bilindiği zaman aktivite katsayısını hesaplamak suretiyle gerçek disosiasyon sabiti bulunur. Çözelti yeter derecede seyreltikse Debye-Hückel limit kanunu uni-univalent elektrolitler halinde ,

$$I = \tfrac{1}{2}\sum c_i z_i^2 = \alpha m \qquad (3.18)$$

olduğu düşünülerek ,

$$\log k_m = \log K_m + 2A\sqrt{\alpha m} \qquad (3.19)$$

biçiminde yazılır. Zahiri disosyasyon sabiti k_m'nin değeri (3.7) bağıntısından sağlanabilir.

3.1.4.9.İyonik Şiddet yada İyonik Kuvvet :

İyonların aktiviteleri konsantrasyona bağlı olduğuna göre bir çözelti çeşitli elketrolit içerirse bunların karşılıklı etkileri olması gerekir. Bu nedenle Lewis ve Randall, seyreltik çözeltilerde bir iyonun aktivite katsayısının çözeltinin toplam iyonik şiddetine bağlı olduğunu göstermişlerdir. İyonik şiddet çözeltide monovalent bütün iyonların ayrı ayrı konsantrasyonları ile herbirinin değerliğinin karesinin çarpımının toplamının yarısına eşittir. Çözeltide A,B,C... iyonları varsa ve bunların konsantrasyonları (molarite yada molalite cinsinden) $m_A, m_B, \ldots$; değerlikleri ise $z_A, z_B, \ldots$ ise iyonik şiddet , $I = \tfrac{1}{2}[m_A.z_A^2 + m_B Bz_B^2 + \ldots] = \tfrac{1}{2} m_i z_i^2$ 'dir. İyonik şiddet bir çözeltide gerçekten var olan elektrik alanın şiddetini ölçer.

Debye-Hückel Teorisi aktivite katsayılarının çözeltinin iyonik şiddetine bağlı olduğunu gösterir. Çok seyreltik çözeltilerde (I = 0,005'e kadar) aktivite katsayısı şu bağıntıyla verilir;

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-|\sqrt{I} \qquad (3.20)$$

Bu bağıntı Debye –Hückel limit kanunu adını taşır.

3.2.POLİELEKTROLİTLER :

Dünyanın pek çok yerinde yüz yıllardır bitki zamkları ve sakız gibi bazı doğal polielektrolitler endüstride ve ticarette koyulaştırıcı ve viskozite arttırıcı, yapıştırıcı,dayanıklılığı sağlayıcı ve bazı tabletlerde kaplama aracı olarak kullanılmaktadır. Tarihte ilk bilinen zamklar veya hidrokolloidler ağaç ve çalılardan elde edilmişlerdir.

Kolloid kelimesi Graham tarafından ,Yunanca da yapıştırıcı anlamındaki kelimeden türetilmiştir. Kolloid ile ilgili ilk çalışmalarda çözücü ortamın su olması nedeniyle kolloidler hidrofilik ve hidrofobik olarak ikiye ayrılmışlardır. Daha sonra farklı çözücü ortamlarında kullanılmasıyla liyofilik ve liyofobik olarak da sınıflandırılmışlardır. Hidrokolloidler, kolloidal sistemin kıvamlılığını arttırmak için kullanılır.

Bileşimlerinden ileri gelen ,suda ayrışma özelliğine sahip polimerik maddeler elde ediliş metodlarına göre ,sentetik ve doğal olarak iki gruba ayrılırlar.

Son yarım yüzyıldan beri çeşitli sentetik ve kimyasal yolla değişikliğe uğratılmış kolloidler üretilmektedir. Bu polimerlerin bazıları zamanla doğal zamkların yerini alarak, kozmetik ilaç ve besin endüstrilerinde ticari bir önem kazanmışlardır.

Yapay zamk alanında araştırma çalışmalarının çoğu iki amaca yönelmiştir:

-Doğal zamklara benzer ,hatta onlardan üstün özelliklere sahip zamkların sentezlenmesi,

-Tümü ile yeni ve daha tanımlanmamış uygulamalar için uygun özellikleri olan zamkların sentezlenmesi.

Zamklar soğuk yada sıcak suda dağıtıldıklarında viskoz karışımlar veya çözeltiler verirler. Zamklar denilince yapıştırıcı akla gelmekte ve jelatin,kazein gibi polimerlerin yanı sıra ,akrilik asit ,etilen oksit polimerleri de zamk kapsamına alınmaktadır.

Endüstriyel zamklar başlıca şu ana gruplar altında toplanırlar ;

1)Tabi zamklar: Bitki gövdesinden sızdırılan kısımdan yada yosunlardan elde edilenler,

2)Yarı yapay zamklar: Nişasta veya selüloz türevleri olanlar,

3)Yapay zamklar:Tamamıyla kimyasal maddelerden elde edilen zamklar.

Bu gruplara giren bazı örnekler Çizelge 3.2'de gösterilmiştir;

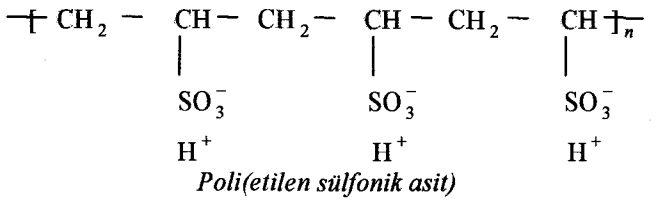
Çizelge 3.2 Endüstriyel zamklar

TABİ ZAMKLAR	YARI YAPAY ZAMKLAR	YAPAY ZAMKLAR
-Bitkilerden elde edilenler Arap zamkı Tragakant zamkı Karaya zamkı Gatti zamkı	-Sellüloz türevleri ***Karboksimetil sellüloz*** Metil sellüloz Hidroksipropil metilsellüloz Etil hidroksi etil sellüloz	-Vinil polimerleri Polivinil prolidon Polivinil alkol
-Çekirdek ve kökten elde edilenler Keçiboynuzu çekirdekleri Guar çekirdekleri Ayva çekirdeği	-Nişasta türevleri Karboksi metil nişasta Hidroksi etil nişasta Hidroksipropil nişasta	-Akrilik polimerleri Poliakril asid Poliakril amid
-Deniz yosunlarından elde edilenler Agar Alginat Karragenan	-Mikrobil zamklar dekstran	-Etilenoksid polimerleri
-Diğerleri Pektin Nişasta Jelatin Kazein	-Diğerleri Düşük metoksilli petkin Propilen glikol aljinat Triatanol amin aljinat	

Hidrofilik (yada liyofilik)kolloidler,suda (yada çözücüde) tamamen çözünürler. Bunların kolloidal özellikleri moleküllerinin büyüklüğü ile veya bir çok küçük molekülün tersinir olarak misel halinde birleşmesiyle ortaya çıkar. Moleküllerdeki polar grupların varlığı suda çözünmeyi sağlar. Bu polar gruplar özellikle doğal hidrofilik kolloidlerde iyonlaşabildiklerinden, liyofilik kolloidler üzerindeki ilk çalışmalar sulu çözeltideki polielektrolitlerle olmuştur.

3.2.1.Tanımı ve Sınıflandırılması:

Polielektrolit kavramı ,çok sayıda iyonize olabilen grupları taşıyan makromolekül poliiyonları içeren polimerik maddeler için kullanılır. Bir polielektrolit maddede elektronötralite ,poliiyon yükler ve zıt iyonlarca (H^+ yada Na^+ gibi) sağlanır. Örnek olarak, Poli(etilen sülfonik asit) tipik bir polielektrolittir. Bu madde makromolekül zincirinin birbirini sırayla izleyen her karbon atomu üzerinde yüksek iyonize olabilen sülfonik asit gruplarını içeren bir polietilen türevi olarak gösterilebilir.



Poli(etilen sülfonik asit)

Çoğu yüksüz polimerlerin aksine polielektrolitler genellikle su gibi polar çözücülerde çözünürler ve elektrostatik doğalarından dolayı sulu çözeltilerde kullanılırlar. Bu alandaki bir

çok kimyasal araştırma sulu çözeltideki polielektrolit davranışlarını anlamak için yapılmıştır. Polielektrolitler sulu çözeltide protonasyonlarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

1)Poliasitler

2)Polibazlar

3)Poliamfolitler (Hem asit ham bazik grup içeren)

Çizelge 3.3'de bazı poliasidler (hem homopolimer hem kopolimer) ve polibazlar gösterilmiştir. Poli(akrilik asit),yük yoğunluğunun pH'ın değişimi ile elverişli olarak kontrol edildiği tipik bir zayıf asittir. Poli(stiren sülfonik asit),sulu çözeltide tamamı ile disosiye olan kuvvetli bir asittir. Poli(4-vinil pridin) zayıf bir polibazdır, ancak azotun kuaternizasyonu ile kuvvetli bir baz yapılabilir. Sentetik poliamfolitler metakrilik ve vinil pridin gibi asidik ve bazik monomer birimlerinin kopolimerizasyonu ile hazırlanırlar.

Çizelge 3.3 Bazı yaygın sentetik polielektrolitler (Polyelectrlytes,s:785)

	İSİM	TEKRARLANAN BİRİM
Zayıf Poliasitler	Poli(akrilik asit)	$\left(-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{CH}}-\right)_n$
	Karboksimetil sellüloz	Bir yada daha fazla $-CH_2COOH$ substitüentli glükoz birimi
	Vinil alkil eter-Maleik asit kopolimeri	$\left(-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{CH}}-\right)_n$
Güçlü Poliasitler	Poli(etilen sülfonik asit)	$\left(-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3H}{\underset{\vert}{CH}}-\right)_n$
	Poli(vinil fosfonik asit)	$\left(CH_2-\underset{\displaystyle PO_3H_2}{\underset{\vert}{CH}}-\right)_n$
Polibazlar	Poli(vinil amin)	$\left(CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-\right)_n$
	Poli(etilen imin)	$\left(CH_2-CH-\underset{\displaystyle H}{\underset{\vert}{N}}-\right)_n$

Proteinler ,amino asit kalıntıların yan zincirlerinde çeşitli katyonik ve anyonik iyonize olabilen grupları içeren ,düzensiz yapıları olan ve tabi olarak oluşan çok geniş bir poliamfolitler sınıfıdır. Sulu çözeltide bir protein üzerindeki net yük pH'nin değişimiyle değiştirilebilir ve hatta tersine çevrilebilir.

Polielektrolitler çözeltide yapılarına göre ,yüksüz polimerler gibi, şöyle sınıflandırılabilir;

1)Doğrusal

2)Dallanmış

3)Çapraz bağlı

Divinil benzen ile çapraz bağlanmış bir polistirenin sülfonasyonu bir polielektrolit meydana getirir. Bu da bir katyon değiştirici reçine olarak kullanılabilir. Yüksek çapraz bağlı poliiyonlar suda çözünmezler ,fakat önemli ölçüde şişme gösterirler. Yapısal olarak polielektrolitlerin benzer bir sınıfı da, polikatyon ve polianyonlar arasında oluşan **kompleks-koaservat** denilen polituz kompleksleridir. Bu kompleksler genellikle suda çözünmez ve özellikleri non-iyonik kopolimerlerin özelliklerine benzer. Sulu çözeltide ,doğrusal sentetik polielektrolitler bükülebilmeye meyillidir.

3.2.2.Karakteristik Özellikleri:

Polielektrolitler,çözeltide polivalent makroiyonlara(poliiyonlara) ve büyük sayıda karşıt yüklerdeki küçük iyonlara (zıt iyonlara) ayrılır. Bu ortam makroiyonun büyük yüklü ve zıt yüklerini çeken güçlü bir elektriksel alan üretir. Polivalent makroiyon ve zıt iyon arasındaki bu güçlü elektriksel etkileşim polielektrolitlerin karakteristik özelliklerinin kaynağıdır. Zıt iyonların aktivite katsayısı, polielektrolitlerin düşük konsantrasyon düzeyinde çok düşük ve polielektrolit çözeltilerinin dielektrik sabiti aşırı derecede büyüktür.

Oldukça yüklü makroiyonun elektriksel alan etkisinin ,ortamdaki küçük iyonların konsantrasyon artışı ile, örneğin basit elektrolitlerin eklenmesi ile perdeleneceği düşünülür. Ama bununla birlikte deneyler basit ampirik bir yasaya öncülük eder. Bu yasa ,basit polielektrolit ve polielektrolit karışımlarının ,iyon katkılarının bir süper pozisyon ilkesi olarak, termodinamik ve geçiş özelliklerini tanımlar niteliktedir. Bu sonuç polivalent makroiyon ve küçük iyonlar arasındaki karakteristik etkileşime bağlanır. Aslında polielektrolitlerin eşsiz özelliklerinin hepsi ,makroiyonun iyonik gruplarının kendi içinde bağlanmasından ve zıt iyonlarıyla telafi edilmiş yüklü makroiyonların etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Polielektrolit çözeltileri kalitatif olarak bir taraftan non-iyonik polimer çözeltileriyle, diğer taraftan basit elektrolit çözeltileriyle benzer bazı davranışlar gösterir. Örneğin poli (4-vinil-N-bütil pridinyumbromür)'ün sulu çözeltisi ,polimer çözeltisinin yüksek viskozite özelliğini ve yüksek elektrik iletkenliğinin her ikisini de gösterir.

Moleküler düzeydeki ,elektriksel alan ve konformasyon arasındaki ilişki, polielektrolitlerin daha yüksek dizilişli yapılara dönüşmesiyle enerji geçişlerinin tipik sistemlerinde de görülebilir. Örneğin,iyi bilinen bazı polielektrolit jeller ,kimyasal enerjiyi mekanik işe dönüştürcü olabilirler.

Zıt iyonlar ve çözücü molekülleri arası grupların etkileşimi, makroiyonun yüksek yük yoğunluğu ile kuvvetlendirilir. Etkileşimdeki küçük bir farklılık polielektrolitlerin özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilmektedir. Bu nedenle polielektrolitler yapıya ve çevreye

çok duyarlıdır. Makroiyon ve polivalent iyonlarının tamamen seçici olarak bağlanması ve makroiyonların spesifik küçük iyonlarla hassas çözünmemesi ,böyle kuvvetlendirme sonuçlarının örneklerindendir. Bir yaklaşım noktası da ,yapı-duyarlılık ve çevre-duyarlılık özelliklerinin analizleri polielektrolit özelliğinin kaynağının karmaşık problemine bir yaklaşım metodudur.

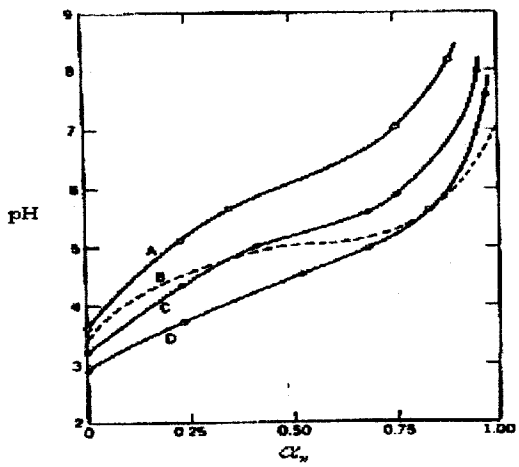
Sentetik polielektrolitlerin (kimyasal yapıları kontrol edilmiş tekrarlanabilir yapılarda tanımlanan) sistematik çalışmaları yapılmıştır. Çok yüklü bükülebilir bir zincir gibi basitleştirilmiş bir model ,çeşitli polielektrolitlerin yaygın özelliklerinin teorik yorumu için bir çok durumda uygun bir temel oluşturur. Bu bağlamda ,polielektrolitlerin elektrostatik davranışı ,termodinamik davranışları ve biçimini sistematik olarak yorumlamaya çalışan bir çok araştırma yapılmıştır. Polielektrolitlerin tutarlı biçimlerini açıklamada,çeşitli karakteristik özellikleri arasındaki ilişkide yardımcı olmaktadır.

Polielektrolit çözeltilerinin çoğu ayırıcı özellikleri ,poliiyon yüklerden doğan alan yönünden kalitatif olarak açıklanabilir. Seyreltik çözeltilerde bu alanın kuvvetini saptayan primer değişkenler ;poliiyon üzerindeki yapısal yük yoğunluğu ile ilave edilen basit elektrolitlerin konsantrasyonlarıdır. Bu değişkenlerin fonksiyonu olarak bir polielektrolit çözeltinin fiziksel özelliklerini ölçme ,kantitatif tanımları geliştirmek için bilgi sağlar.

Sulu çözeltide polielektrolitlerin bazı denge özellikleri ve iki sürtünme özelliği önemlidir. Bu özellikler, poliiyon genleşmesinin bir ölçüsü olarak viskozite ve poliiyona zıt iyon bağlanmasının bir ölçüsü olarak elektroforezdir.

3.2.3.Polielektrolitlerle basit elektrolitler arasındaki zıtlık:

Bir polielektrolit ile basit bir elektroliti elektrokimyasal olarak karşılaştırmak için düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit ile asetik asidin titrimetrik davranışı örnek alınabilir. Her iki asidin 0.01 N çözeltilerinin titrasyon eğrileri şekil 3.3'de A ve B eğrileri ile gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Titrasyon eğrileri ; (A) 0,01N poli(akrilik asit)saf suda,(B) 0,01N asetik asit saf suda, (C) 0,01N poli(akrilik asit)0,1N potasyum klorürde, (D) 0,01N poli(akrilik asit) 1N potasyum klorürde (Encylo. Poly.Sci.,s:787).

Düşük nötralizasyon derecesi (α_n) hariç ,poliasidin anoloğu olan asitten çok daha zayıf olduğu görülür. Monoprotik zayıf asitlerin kuvvetleri (pK) doğrudan yarı nötrolizasyondaki pH ile ilgilidir.($\alpha_n = 0,5$)

$$pH = pK + \log \frac{\alpha_n}{1-\alpha_n} = pK \quad (\alpha_n = 0,5) \tag{3.21}$$

Basit bir asidin tek iyonizasyon derecesi için türetilen eşitlik benzer şekilde poliaside de uygulanabilir. Deneysel veriler göstermiştir ki, polimerik bir asit protonuna,benzer monomerik olandan daha kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Bu olay sadece polimerik elektrolitlerin gösterdiği bir olay değildir, basit di bazik asitlerde de ikinci proton birinciden daha kuvvetlice moleküle bağlıdır. Bu etki bir molekülün iki yada daha fazla birbirine yakın iyonize olabilen merkez boşluklarına sahip olduğu her durumda gözlenir. Komşu merkezler tamamı ile yüklü ise bu merkezlerden bir grubun iyonizasyonu büyük bir enerji gerektirir.

Poliiyonların zıt iyonlara bağlanmasının önemi sadece potansiyometrik titrasyonlarda değil aynı zamanda polielektrolit çözeltilerin bütün özelliklerinde ortaya çıkar. Polielektrolitin karakteristik davranışı makroiyonları içeren bir çözeltide zıt iyonlarının oldukça düşük aktiviteli olmalarıdır. İleri seyreltmelerde bile basit elektrolitlerin çözeltilerindeki iyonik aktivite katsayıları 1'e doğru giderken ,polielektrolit çözeltilerindeki zıt iyonların aktivite katsayıları basit elektrolitlerinkinden daha az değişken değildir.

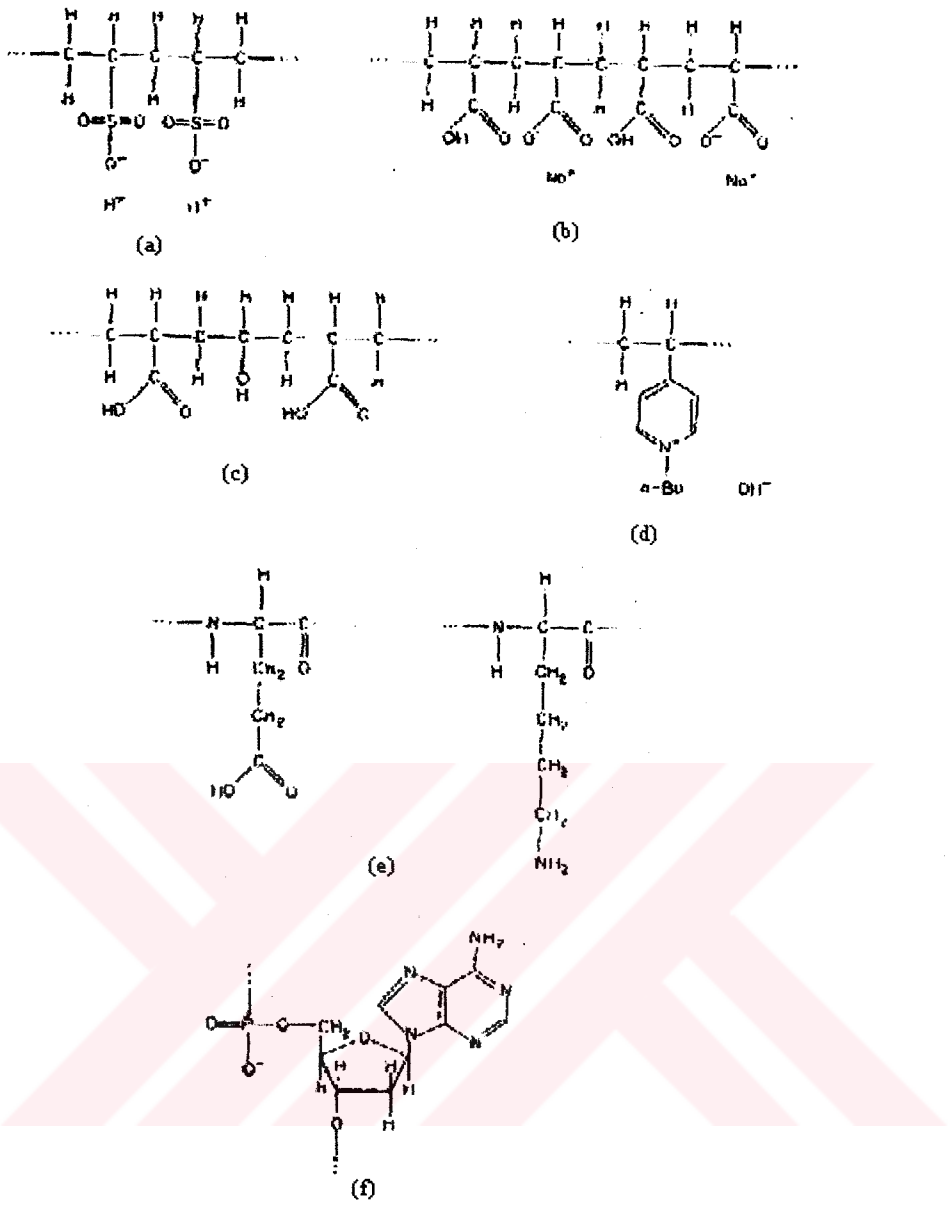
Şekil 3.3'ün C ve D eğrileri poliakrilik aside ilave edilen tuzun etkisini gösterir. İlave edilen tuz poliakrilik asidi daha kuvvetli bir asit kılar. Asetik asitte de benzer bir durum görülür ama daha azdır. İlave edilen nötral tuzun konsantrasyonunun artmasıyla asitlik artar. Her iki tür elektrolit için iyonik kuvvetin artmasıyla titrasyon eğrilerinin benzeşmesi geneldir.

Sonuçta poliasitler,genelde polielektrolitlerde görüldüğü gibi düşük molekül ağırlıklı elektrolitlerin klasik davranışlarından oldukça farklı bir karakteristik davranış gösterirler. Tuz katılmamış çözeltide iyonizasyon tek bir moleküler birim üzerinde mevcut çoklu iyonize olabilen merkezlerle engellenir,yada tersine polielektrolitlerin zıt iyonları iyonize olmuş merkezler için çok büyük bir etkinliğe sahiptir. Ayrıca, polielektrolitlerin özellikleri basit tuzların varlığından oldukça etkilenir. Genelde polielektrolitlerin zahiri(görünür) iyonizasyonu sadece konsantrasyon değil keza ilave edilen tuzun tam yapısına da bağlıdır.

3.2.4.Kimyasal Yapı:

Basit polielektrolitlerin kimyasal yapılarının birkaç örneği Şekil 3.4'de verilmiştir. Bunlardan 1.'si,polivinil sülfonik asit,suda çözündüğü zaman hidrojen iyonları ve bir çok negatif yük içeren makroiyonlara tamamen ayrışır. 2. örnekte polielektrolitlerin deneysel araştırmalarında sık sık kullanılan bir makkromolekül olan poliakrilik asit gösterilmiştir. Karboksil gruplarının disosiasyon derecesi saf suda küçüktür. Sodyum hidroksit gibi bir alkali eklenmesinde, karboksil grupları ayrışır ve makroiyonlar negatif yükler kazanırlar. Disosiye olan grupların veya yüklerin sayısı ilave edilen alkali miktarına bağlıdır ve buda çözeltinin pH değerine yansır. Bu duruma göre,çözeltideki makroiyonun kimyasal yapısı, COOH gruplarına ve COO^- gruplarına sahip monomerlerin bir kopolimeri olarak ifade edilebilir. Verilen bir pH değerinde ve makroiyonların konsantrasyonunda sadece bu grupların ortalama oranı saptanır. Çözelti farklı dağılımlara sahip makroiyonların bir karışımıdır. Asidik gruplara eşdeğer molarite de alkali ilave edildiğinde ,çözeltideki sodyum poliakrilat makroiyonları tamamı ile disosiye olur.

Şekil 3.4'deki 3. örnek ,vinil alkol ve akrilik asit monomerlerinin bir kopolimeridir. Son monomer yeterli miktarlarda alkalinin ilavesiyle yüklenmiştir. Makroiyon başına yük sayısı, kopolimerdeki iki çeşit monomerin oranı ile düzenlenir. Bu durumda, her kopolimer içindeki yüklü grupların dağılımı onun orijinal kimyasal yapısıyla saptanır. Şekildeki 4. örnek bir polibaz olan polivinil-N-n-butilpridinyum hidroksittir. Diğer iki örnek ,polipeptit,poliglutamik asit ve polilisindir. Bunlar optik olarak aktif karbon içerirler. İki tür monomere bozunabilirler. Bunlar l-aminoasit ve d-aminoasittir. Şekil 3.4'deki son örnek doğal bir polielektrolit olan DNA'nın kimyasal yapısını gösterir.



Şekil 3.4 Polielektrolitlerin kimyasal yapılarına örnekler;a)Polivinil sülfonik asit,b)NaOH ile kısmi nötralleştirilmiş Poliakrilik asit,c)Vinil alkol ve akrilik asidin kopolimeri,d)Poli-N-n-butil pridinyum hidroksit,e)Poliglutamik asit ve polilisin,f)Nötralleşmiş deoksirübonükleik asit

Bir polielektrolit molekülündeki monomerlerin sayısı (polimerizasyon derecesi) genellikle 10^2'den 10^4'e kadardır, ama bundan daha fazlada olabilir. Bazı durumlarda polimerizasyon derecesi sürekli olarak kontrol edilir. Bununla birlikte sentetik polielektrolitlerde bunu kontrol etmek hemen hemen imkansızdır. Aynı zamanda içinde tüm makroiyonların aynı polimerizasyon derecesine ve aynı moleküler yapıya sahip bir polielektrolit çözeltisini de elde etmek neredeyse imkansızdır. Şekil 3.4'ün birinci örneğinde, her monomer zinciri boyunca uzunluk 2,5 A°'dur. Çünkü esas zincirdeki her atomun yarıçapı 1A°'dur. Esas zincir poliakrilik asit ve DNA 'da olduğu gibi bükülebilir bir silindirdir.

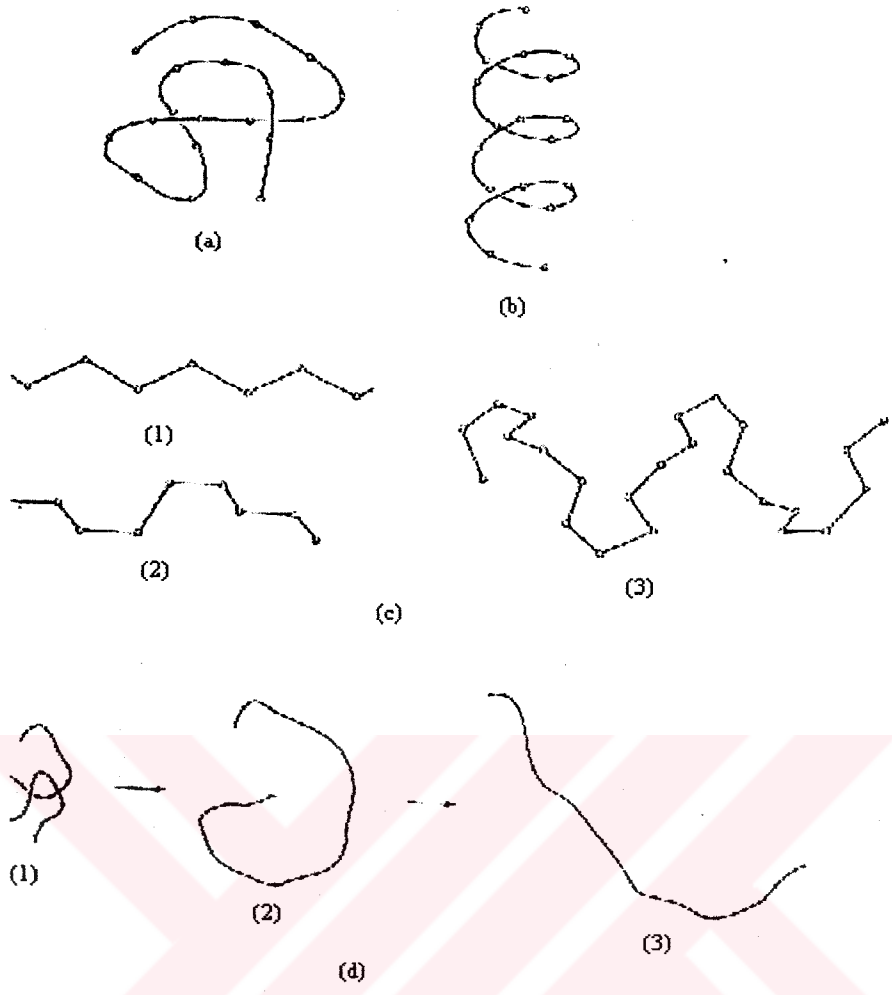
İyonize olabilen grupların yan zinciri kısadır. Makroiyon yüzeyinde bir çok yük bulunan bir silindire benzer. Bu uzun olduğunda makroiyonun yüzeyinde kısa dallara sahip ,uç kısmı yüklü olan bir silindire benzer.

3.2.5.Fiziksel Model:

Makroiyonun bükülebilirliliği ana zincirdeki bağların iç dönmelerinin serbestliğinden ileri gelir. Şekil 3.4'ün ilk örneğinde her bağ ,açısını koruyarak komşu bağların etrafında dönebilir. Dönmenin intristik serbest enerjisi üç komşu bağın göreceli pozisyonunun bir fonksiyonudur. Genellikle minumuma varmış üç tip enerji vardır. Bu enerjiler arasındaki farklılık zincirin bükülebilirliliğini araştırmada en önemli faktördür. Bu şekilde bükülebilir zincirli makroiyon,aşırı derecede çok ,komşu bağların dönme açılarının değişimlerini gösteren seriler tarafından belirtilen muhtemel konformasyonlara sahiptir. Her konformasyonun serbest enerjisi sadece dönmenin intristik serbest enerjisi ile araştırılmaz,ayrıca uç zincirler , ana zincir ve çözücü molekülleri veya iyonları arasındaki etkileşimleri ile de araştırılır. Bu zincir konformasyonu halka ve helix olarak iki sınıflamaya sahiptir. Peş peşe bağlı belirli konformasyonlarda rastgele halka serilerinde dönme açısı düzenli sıralanmaz. Kesin bir açının veya açıların düzenli tekrarlanmalarının olmaması buna örnektir. Bu açıdan rastgele halka, aşağı yukarı eşit enerjili olan bir konformasyona sahiptir. Her zincir zaman zaman bu konformasyonda farzedilir. İki tip konformasyon şekli olan halka ve helix modelleri Şekil 3.5a,b ve c'de resimlendirilmiştir.

Rasgele halka şekil 3.5a'da bir çok çeşit muhtemel konformasyonlardan biridir. Bu konformasyonlar arasındaki hızlı geçiş serbest halka modelinin bir özelliğidir. Muhtemel konformasyonların sayısı ve dönüşüm derecesi zincir yapısı ve çevre koşulları ile araştırılır.

Yüklü makroiyonlar geniş bir alan üzerinde rasgele halka düzeninde farzedilir. Aşırı derecede yüklerde bir çubuk model veya silindirik konformasyon şeklini alırlar. Küresel rasgele halka geniş bir alanda belli bir yarıçapa sahiptir. Örneğin poliakrilik asit, (polimerizasyon derecesi 1000 olan) düşük pH'da yarıçapı 200 A° olan küresel rasgele halka şeklini alır. pH'nın artmasıyla ,makroiyon öncelikle küresel uzar sonra çubuk şeklini alır. En sonunda en gergin formunu alır. Zincirin ortalama yerel gerilmesi yavaş yavaş azalır(Şekil 3.5 d'de görüldüğü gibi).



Şekil 3.5 Lineer zincir yapısındaki makroiyonların farklı konformasyonları;a)Rasgele halka,b)Helix,c)Farklı sarmal konformasyonlar,d)Kısa rasgele halka yapısından uzun yapıya deformasyon(Oosawa,1971)

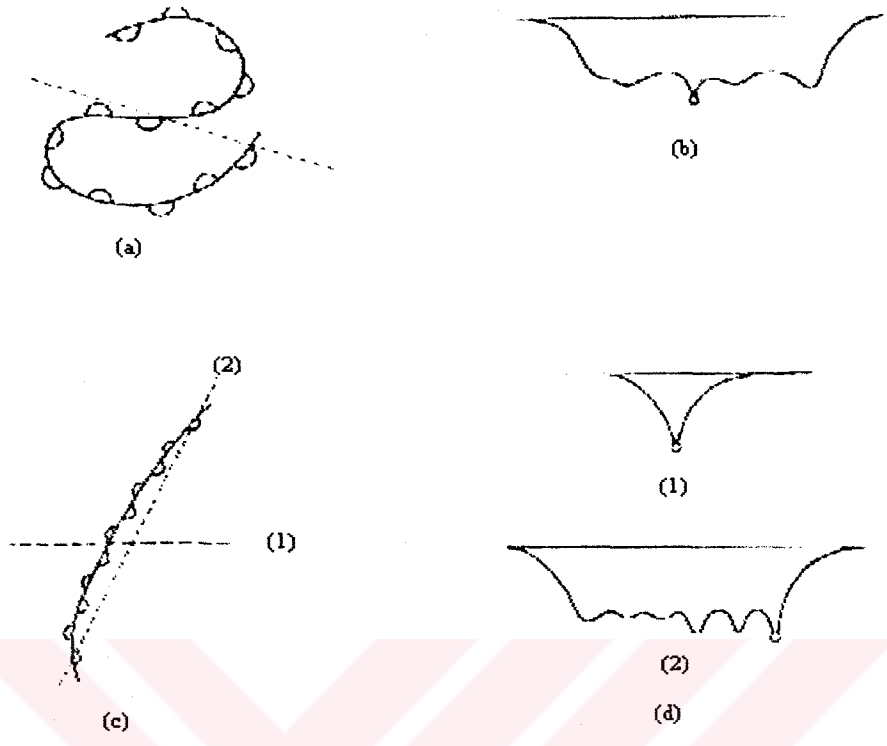
3.2.6.Makroiyon Çevresindeki Elektriksel Potansiyel:

Rasgele halka konformasyonunda bir makroiyon üzerinde düşünelim. Bir çok farklı yüklerin makroiyon üzerinde Şekil 3.6a'da olduğu gibi dağıtılmıştır. Eğer zıt iyonların katkısı ihmal edilirse , makroiyon çevresindeki ve içindeki meydana gelen alan bu yüklerin katkısının süper pozisyonu ile verilir.

Makroiyona doğru yönelen potansiyel geçiş profili Şekil 3.6 b'de görülebilir. Yükün çizgisel noktasında ,potansiyel eğri derin ve keskin bir kuyuya sahiptir. Serbest halka tarafından işgal edilen yakın bölgedeki potansiyel eğri bir çok benzer kuyunun süperpozisyonu olarak gösterilir. Eğri bir taraftan öbür tarafa yavaş yavaş eğim kazanır. Rasgele halka tarafından işgal edilen bölgenin ötesinde ,potansiyelde keskin bir yükseliş vardır.

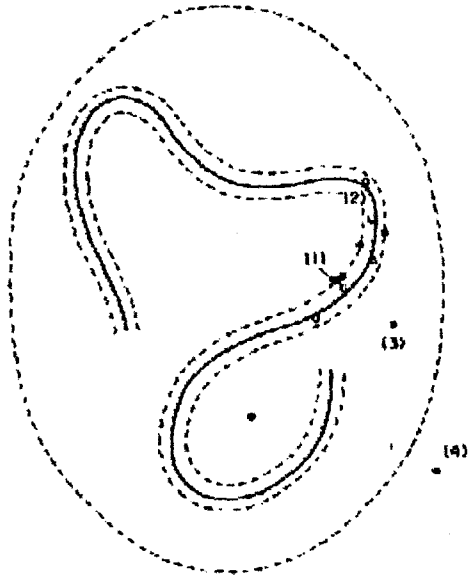
Şekil 3.6c'nin uzamış bir çubuk şeklindeki makroiyonun potansiyel profili şekil 3.6d'de gösterilmiştir. Sarmal konformasyondaki bir makroiyon için ,bu modelden sağlanan

potansiyelin gerçeğe en uygun özelliğini sergiler. Her bir yüklü grup ,onun potansiyelinde keskin ve derin bir potansiyel kuyu yapar.



Şekil 3.6 a)Yüklü gruplarla bir küresel makroiyon,b)Küresel makroiyondaki potansiyel profil çizgisel geçişleri,c)Yüklü gruplarla bir silindirik makroiyon,d)Silindirik makroiyondaki potansiyel profil çizgisel geçişleri,1)silindire dikey,2)silindir boyunca (Oosawa,1971)

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi zincirin her bir doğrusal kısmı uzunlaması boyunca keskin ve derin bir potansiyel vadi yapar. Bir bütün şeklindeki sarmal zincir ,görünen kısmının içine doğru küresel bir potansiyel yapar. Çözeltinin bütün kısmı 4 potansiyel bölgeye bölünür;yüklü gruplardaki delikler, makroiyon boyunca silindirk vadi, makroiyon tarafından işgal edilen görünen kısmına doğru küreselleşme ve makroiyon dışındaki bölge. Uzayan konformasyondaki bir makroiyon küresel potansiyele yönelmez. Zıt iyonlar da bu 4 bölgeye yayılır. İlk üç bölgedeki zıt iyonlar makroiyonu kuşatmış gibi tanımlanabilir. Ayrıca bu iyonlar silindirik potansiyel vadisinde ve küresel potansiyel alanda hareket ederler. Eşleşmiş iyonlar şeklinde düzenlenmiş yüklü gruplarda, keskin potansiyel kuyularla bir set alan oluşturulduğunda zıt iyonların çıkması engellenir. Makroiyona zıt iyonların bağlanması, Şekil 6'da görüldüğü gibi hareket edenler ve etmeyenler olarak iki grup oluşturur.



Şekil 3.7 Makro iyon çevresinde ve içerisinde zıt iyonlarla çevrili 3 bölge,1)Yüklü gruplarda potansiyel kuyu,2)Makroiyon zincirinde silindirik bölge boyunca potansiyel vadi,3)Bütün makroiyondaki görünen bölgede potansiyel geçiş-4)Bağımsız dış iyonlar için dış bölge(Oosawa,1971)

3.2.7.Genel teoriler:

Yüklü makro iyonlar içeren çözeltiler termodinamik olarak ideallikten fazlaca sapma gösterirler. Kuvvetli polielektrolitleride bile, sodyumpoli(etilensülfonat)'ta olduğu gibi,sodyum iyonunun aktivite katsayısı yaklaşık 0,25'tir. Bu ideallikten sapma çoklu yük taşıyan poliiyonların çevresinde mevcut olan çok büyük elektrostatik potansiyelin sonucudur. Yüksek potansiyel bölgelerindeki zıt iyonlar poliiyon tarafından yakalanır ve serbest bağımsız türlerdeki kimliklerini kaybetmeye başlarlar.

3.2.7.1.Çözeltide bükülebilir Poliiyonların şekli ve boyutları için modeller:

Bir makromolekülün komşu ve uzak parçalarının etkileşimlerini kapsayan ve çözünen poliiyonun şeklini tanımlayan çeşitli modeller vardır. Bu modelleri beş ana başlıkta toplayabiliriz.

1.Yerel konformasyonlar üzerine kulombik itmelerin etkisine odaklanan modeller.

2.Farklı yükler taşıyan ekivalan bir zincir poliiyonu temsil eden modeller.

3.Sürekli küresel bir yük yoğunluğuna sahip bir poliiyonu temsil eden modeller.

4.Sıkıştırılamayan poliiyon hacim parametresine bir elektrostatik katkı yükleyen modeller.

5.Elektrostatik etkilerle poliiyonun sürekli uzunluğunu değiştiren modeller.

1.Eğer ,bükülebilir makromoleküler zincirin parçaları arasındaki uzun-mesafe etkileşimleri ihmal edilirse,onun bozulmamış boyutları ,bitişik parçaların şekilsel dağılımlarını tayin eden kısa-mesafe etkileşimlerini kapsayan bir modelden hesaplanabilir. Bu modelde iyonize olabilen grup içeren zayıf bir poliasit titre edildiğinde ortaya çıkan kulombik itmelerin, poliasidin iyonizasyonunu ve bozulmamış boyutlarını etkilediği düşünülür. Aynı olaya farklı bir model ile yaklaşıldığında ,zıt iyonların ,poliiyon yüklerle teması sonucu yerel

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON MERKEZİ

elektrostatik enerjiye bir katkı olur ve poliiyonunun bozulmamış boyutları genişler ve iyonizasyon artar.

2.Polielektrolit genleşmesini ,istatiksel olarak ayrı yükler taşıyan ekivalent zincir yönünden ,tanımlamak için ,yeterli seyreltiklikte poliiyon zincir ile işgal edilen çözelti hacminin zıt iyonlardan serbest olduğu farzedilmiştir. Bu koşullarda,yeterli yapısal yük yoğunluğu taşıyan poliiyonların yakın çevresinde zıt iyonlar kalır. Bu bağlanmamış zıt iyonlar, poliiyon yükler arasındaki kulombik etkileşimleri azaltırlar. Küçük hareketli iyonlarla poliiyon yüklerin perdelenmesi sonucu elektrostatik serbest enerji fazlasındaki azalma için, perdeleyici bir iyonik atmosferin ,poliiyon zincir üzerindeki her yükü çevrelediği varsayılır.

3.Poliiyon model için hesaplanan elektrostatik genleşme oranına diğer bir yaklaşım modelinde de ,çözeltideki hareketli iyonlar ve poliiyonlar üzerindeki yüklerin küresel bir etki alanına hapsedilmiş olduğu düşünülür. Bu modelde ilave edilen tuz konsantrasyonu en azında poliiyon konsantrasyonuna eşit olmalıdır. Bu geçirgen yük küresinin yarıçapı ,gerçek makromolekülün hidrodinamik yarıçapına eşit alınır.

Küre modelli asosiye elektrostatik enerji fazlası ,Poisson –Boltzman eşitliğinin Debye-Hückel çözümünden elde edilebilir. Sürekli küresel yük modeline dayanan alternatif bir modelden poliiyon etki alanının oluşum serbest enerjisi iki katının toplamı olarak ortaya çıkar; birisi geçirgen kürenin içinde ve dışındaki hareketli küçük iyonlarla çözücü moleküllerinin serbest enerji farkı (tıpkı Donnan zar dengesinde olduğu gibi),diğeri ise çözücü ve poliiyon parçalarının karışımından ortaya çıkan serbest enerji fazlasıdır.

4.Poliiyon yükler arsındaki etkileşimlerin doğurduğu güçlükler ,elektrostatik etkileşimlerden sorumlu bir sıkıştırılamayan bir hacim parametresi girişi ile önlenebilir. Boyutsuz sıkıştırılamayan hacim parametresi doğrudan makromolekülün molekül ağırlığının (M) karekökü ile orantılıdır. Bu elektrostatik sıkıştırılamayan hacmin ışınsal uzanımı, öncelikle ilave edilen tuzun konsantrasyonu ve zıt iyonların bağlanmasıyla azalan poliiyon üzerindeki yapısal yük yoğunluğu ile saptanır.

Poliiyon büyümesi ile ilgili bazı işlemlerde,sıkıştırılamayan hacme ,elektrostatik ve non-elektrostatik katkıların etkisinden ,poliiyon yüklerin tamamı ile perdelendiği sonsuz tuz konsantrasyon limitinde ortadan kalktığı düşünülmüştür. Fakat genellikle sıkıştırılamayan, hacim parametresi sonlu tuz konsantrasyonlarında gözden kaybolur.

5. Çözeltide poliiyon zincirlerinin şekli çubuk sınırlamasına yakın olup ,polimerler için Kratky-Porod modelinin düzenlenmesiyle tanımlanmıştır.

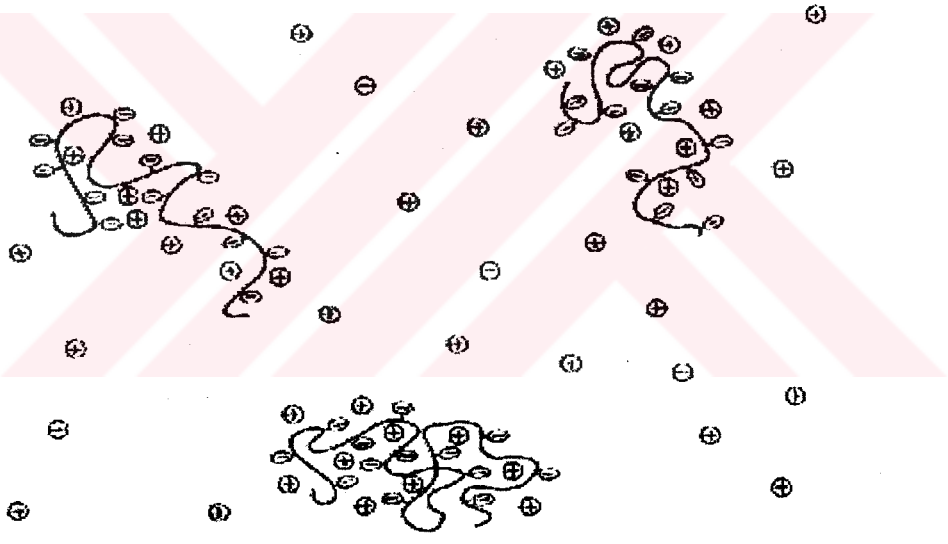
Bu teorik tanımda anahtar parametre P,sürekli-kararlı uzunluk olup,P_e (elektrostatik) ve P_0(non-elektrostatik) katkılardan oluşmaktadır.

$$P = P_0 + P_e \quad (3.22)$$

Birincisi bir elektrostatik sıkıştırılamayan hacim parametresi ile ,sonraki sürekli uzunluğa bir elektrostatik katkıyla tanımlanabilir.

3.2.7.2.Çözeltide Küçük İyonlar ile Poliiyon Etkileşimleri:

Eğer poliiyon iyi tanımlanmış bir şekle sahip ise ,küresel proteinlerde olduğu gibi, poliiyonun yükü ve yüksek değeri elektrostatik potansiyelle belirlenir. Bu nedenle temel boşluklar oluşur. Sistem seyreltildiğinde ,bükülebilir poliiyon zincirler ile sabitlenmiş yükler birbirlerinden belirli uzaklıklara ayrılabilir. Sabitlenmiş yüklerin ulaşılabilir ayrılması moleküler zincirin elastikiyetine ve zincir iskeletine bağlıdır. İyonik yüklerin etkileşimi ile oluşmuş etkiler basit elektrolit çözeltilerde olduğu gibi sonsuz seyreltiklik limitinde ortadan kaybolmayacaktır. Tersine bükülebilir zincirin oldukça seyreltilmiş çözeltileri,içinde sabitlenmiş yüksek yoğunlukta yük içeren poliiyonların yüksek yerel potansiyel üretmelerinden dolayı zıt iyonlar daha etkili biçimde çekilirler. Bu esnada aradaki boşluklar düşük iyon konsantrasyonuna sahiptir.



Şekil 3.8 Eklenmiş uni-univalent elektrolitlerin küçük konsantrasyonları ve esneyebilir zincir moleküllerinden oluşan polimerik bir asit tuzunu içeren seyreltik çözeltideki iyon dağılımlarının şematik gösterilişi(Morawetz,1969)

Eğer bir poliiyon üzerindeki yapısal yük yoğunluğu yeterli miktarda ise ,poliiyon alan ile çözeltide mevcut küçük iyonlar arası etkileşimler poliiyona göre oldukça uniform olmayan radyal dağılımlara neden olurlar. Polielektrolit çözeltilerin ölçülebilen özellikleri üzerine uzun-mesafe kulombik etkileşimlerin etkisini tanımlayan çok sayıda teorik model vardır.

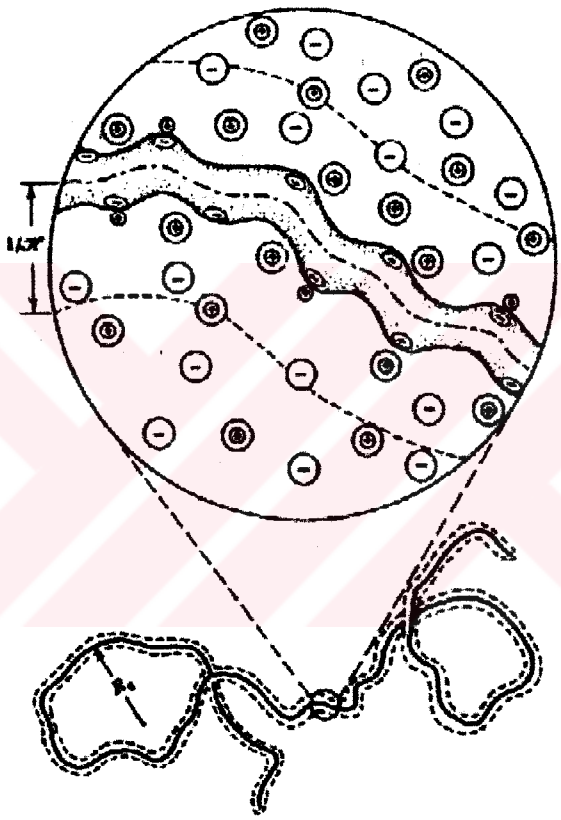
3.2.7.3.Polielektrolit Çözeltilerde Uzun-Mesafe Etkileşimleri İçin Teorik Modeller:

Polielektrolit çözeltide küçük iyonların dağılımları ,poliiyon üzerindeki yüklü gruplardan doğan elektrik alan ile bu küçük iyonların etkileşimleri sonucunda saptanır. Küçük iyonların çözeltideki şekilsel dağılımları ile ilgili olarak ortalama poliiyon yük dağılımları için iki model önerilmiştir:

1)Poliiyonun sabit sürekli yük taşıyan küre modeli:Bu model küresel proteinler yada polisabunlar gibi küresel içine nüfuz edilemeyen (geçirgen olmayan) katı ve küçük taneli poliiyonlara uygulanmıştır.

2)Bükülebilir-zincir poliiyon modeli:Ya sabit değişmez bir yük yoğunluğu içeren geçirgen küreler yada yüzeyinde sabit ve sürekli bir yük dağılımı olan geçirgen olmayan silindirler olarak modellenmiştir.

Küresel modele dayalı teorik hesaplamalar deneysel potansiyometrik titrasyon eğrileriyle zayıf bir uyuşum sağlarken,bükülebilir zincir poliiyon modeli küresel modelden daha başarılıdır.



Şekil 3.9 1:1 basit elektrolit varlığında polielektrolitin şematik gösterimi.(⊖),polianyon üzerine yerleşmiş yük;(⊕) polianyona bağlanan dehidrate zıt iyon grupları;(◎)hidrate zıt iyon ;(⊖)koiyon.Debye –Hückel'e göre karşılıklı koruyucu alan uzunluğu,1/K;R_c eğrilen zincirin yerel yarıçapı(Encylo.Poly.Sci.,s:795).

Bir polimerin gerçek bir zincir karakterini makroiyonun en basit modeli olan rod-like zincir modeli gösterir. Bu modelde poliiyon makro iyonlara yerleştirilmiş uzun silindirik bir çubuk olarak sunulur. Genellikle bu çubuğun çapına oranla çok uzun olduğu farzedilir. Bu nedenle çubuğun uçlarında etkili olan özel etkiler istisna edilir. Bu düşünülen polielektrolit özellikleri ,küçük iyonların dağılımına bağlı olarak deneysel gözlemlerle de doğrulanmıştır.

Görüldüğü gibi Rod-like modelden sağlanan küçük iyon dağılımları ,poliiyonların bükülebilirliği için bir tahmin yöntemidir.

Bir yük segmenti ile çevrili iyonik atmosfer $1/K$ aralığında zincir boyunca bir ışınsal yol izler($1/K$ =10 A° 0,1 iyonik kuvvette).Bütün zincir düşünüldüğünde $2/K$ çapında silindirik bir çevrilme söz konusudur.

Poliiyon tahmininde kullanılmak üzere tuzsuz çözeltilerde Rod-like zincir üzerine yapılan çalışmalar Fuoss,Katchalsky ve Lifson tarafından sunulmuştur.

Elektrolit varlığında Rod-like modeli basit bir elektrolit çözeltisine daldırılmış yüklü bir çubuk şeklinde genişçe ele alınır. Yeterli miktarda ilave edilen tuzun fazlası sonucunda aynı poliiyonun uzak parçaları arasındaki itmelerin perdelendiği düşünülür. Çözeltideki poliiyon konsantrasyonu yeterli seyreltiklikte olursa perdelenme ihmal edilebilir ve $1/K$,Debye uzunluğu (şekil 3.9)'da gösterilen yaklaşık ortak eksensel hacim yarıçapı olarak alınabilir. Poliiyon sahası içindeki elektrik alan kuvvetinin küçük iyon dağılımları üzerine etkisi büyüktür.

Bu modelin uygulanabilirliliği ilave edilen tuz konsantrasyonunun artışı ile geliştirilir.$1/K$'daki azalma poliiyon alanı daraltır ve böylece yerel silindirik simetri korunmuş olur. Yüksek yük yoğunluklu ve katı bir yapıya sahip DNA'nın yapısı silindirik modele uyar. Yerel silindirik simetriye sahip zincir poliiyonlar için iki dağılım modeli önerilmiştir.

1)Poisson-Boltzmann (PB) modeli

2)Zıt iyon yoğunlaşması modeli

Basit elektrolit çözeltilerde ,Poisson -Boltzmann eşitliği sadece sonsuz seyreltiklik sınırında geçerlidir. İlave edilen tuz varlığında oldukça yüklü poliiyon için geleneksel PB eşitliği deneysel olarak kabul edilebilir aralıkta geçerliliğini korur.

Ayrıca belli bir iki faz yaklaşımı zıt iyon yoğunlaşma modeline benzer olarak türetilebilir. Silindirik bir poliiyonun etrafındaki PB potansiyel fikri yoğunlaşma modelinin ilk formülasyonunda bir rol oynamıştır. Bu iki faz modelinde silindirik bir poliiyon ile zıt iyon assosiasyonu kimyasal potansiyelin eşitliğini sürdürmek için sonsuz seyreltiklik limitinde cereyan etmelidir.

Manning'in birinci yoğunlaşma modeli sürekli yüklü sonsuz uzun silindirik poliiyonların sonsuz seyreltik çözeltilerinin bir kümeleşmiş katı olarak büyüme tanımına dayanmaktaydı.(Önceleri zıt iyon bağlanmasının olasılığı hesaba katılmadan aynı yaklaşım ayrı ayrı yüklerin çizgisel olarak modellendiği poliiyonlara uygulanmıştır.).

Eğer ve sadece poliiyonların lineer yük parametresi ξ(ksi),1/Z'yi aşarsa Manning modelinde (Z) değerlikli zıt iyonların,sürekli yüklü lineer poliiyonlara ,sonsuz seyreltik çözelti limitinde bağlanması yada yoğunlaşması cereyan eder. Yoğunlaşmanın bir sonucu

olarak poliiyon üzerindeki efektif yük kesri (1/Z).ξ'ye azalır,böylece her poliiyon yükün başına [1-(1/Z).ξ] zıt iyon bağlanmış olur.

3.2.7.4.Polielektrolitlerde zıt iyon bağlanması:

Bir poliiyonun yük yoğunluğu ve böylece çevresindeki elektrik alan kuvveti zıt iyonların bağlanması ile azaltılabilir. Ortaya çıkan efektif yük yoğunluğu (ξ olarak tanımlanmıştır) çözeltideki poliiyonların boyutlarında ve onların denge ve taşıma özelliklerinden sorumlu modellerde önemli bir parametredir. Polielektrolit sistemlerde taşıma özelliklerine (örneğin; taşıma sayısı ,ekivalent iletkenlik,difüzyon katsayısı ve elektroforetik hareketlilik)ve çözeltinin denge özelliklerine (örneğin;iyonik aktivite katsayıları,dializ membran[donnan] dengesi ve zahiri protonasyon denge sabitleri)zıt iyon bağlanmasının etkileri araştırılmıştır. Bu etkiler ,ayrıca ,Raman,UV,ESR ve NMR gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak ,zıt iyon,çözücü yada poliiyonun kendisinin spektroskopik özelliklerinden de saptanabilir.

3.2.8.Polielektrolit Çözeltilerin Özellikleri:

Polielektrolit çözelti davranışlarını anlamak için bazı deneysel gözlem sonuçlarına değinmek gerekir.

Bir polielektrolit zincir boyunca elektrik yüklerin yoğunlaşması sonucu ,bu yükler ile etrafındaki küçük iyonlar arasında güçlü etkileşimler doğar ve bu yüzden çözeltiler ,osmotik basınçlarında iyon aktivitelerinde ve elektrik iletkenliklerinde ideal olmayan davranışlar sergilerler. Buna ilaveten ,çevredeki iyon atmosferinin düzenleyici etkisine rağmen ,zincir üzerindeki yüklerin birbirini itmesi sonucu spiraller şişerler. Bu şişme çözeltilerin akışkanlığını arttıracak ,buda kendini polielektrolit jellerin şişmesi şeklinde gösterecektir. Aşağıda bu özelliklerle ilgili bazı deneysel gözlemler sunulmuştur.

3.2.8.1.Osmotik basınç:

Molekül başına P tane iyonlaşabilen grup içeren çok seyreltik ve tuz katılmamış bir polielektrolit çözeltisinin konsantrasyonu , c_p mol/birim hacim ise, böyle bir çözeltinin ideal osmotik basıncı şöyle verilir.

$$\pi_{id} = c_p.R.T(1 + \alpha.P) \qquad (3.23)$$

Burada , (P),polimerizasyon derecesi ,(α) gerçek iyonize olan kesri gösterir.

Gerçek osmotik basınç,(π),bu değerden küçüktür. Zıt iyonlar için ,(γ_p) ,bir osmotik katsayı tayin edilerek gerçek osmotik basınç aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\pi = c_p.R.T\ (1 + \gamma_p.\alpha.P) \approx c_p.R.T.\gamma_p.\alpha.P \qquad (3.24)$$

Konsantrasyon birim hacimde monomol olarak,$c_m=c_p.P$ tanımlanırsa ,osmotik basınç için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\pi = c_m.R.T.\gamma_p.\alpha \quad (3.25)$$

Polielektrolit çözeltisine tuz katıldığında ,osmotik basıncın toplanabilir olduğu bulunmuştur.

$$\pi_{top} = \pi_p + \pi_s \quad (3.26)$$

Burada (π_{top}),gözlenen osmotik basınç ,(π_p) ve (π_s)'de sırasıyla polielektrolitin ve katılan tuzun tek başlarına bulunmalarında yarattıkları osmotik basınçlardır.

3.2.8.2.Donnan Basıncı:

Eğer osmotik basınç, çözücüyü ve tüm küçük iyonları geçiren fakat poliiyonları geçirmeyen yapıdaki bir zar ile belirleniyorsa ,Donnan basıncı veya onkotik basınç elde edilir. Bu durumda zarın dışındaki çözeltideki tuz konsantrasyonu, c'_s, içindeki c_p ve c_s ile denge durumundadır. Bu denge durumu; bazı tuzların poliiyonların çevresinden uzaklaştırılması olarak tanımlamak yararlı olacaktır. Burada $\alpha.P$ yükleri ,bir yardımcı açığına karşılık olan $(1-\beta)$ ve bir zıt iyon fazlasını ifade eden β oranı ile düzeltilir. Böylece:

$$c'_s = c_s + \alpha.P.c_p.(1-\beta) = c_s + \alpha.c_m.(1-\beta) \quad (3.27)$$

ifedesi elde edilir.

Burada β değeri ,c_s yüksek (1M gibi) iken 0,5 'e yaklaşır.c_s küçüldükçe, β 0,9'a kadar çıkar. Tuz olmadığı durumda ise β 1 olur.

Donnan basıncı ise şu şekilde yazılabilir;

$$\pi_{donnan} = c_m.R.T.[(1/P) + \alpha] + (2c_s - 2c'_s).R.T \quad (3.28)$$

(Bu denklemde 1 sayısı ile tuz aktivite katsayısı arasındaki fark göz ardı edilmiştir.)

3.2.8.3.Işık Dağılımı:

Polielektrolitlerin bir optik özelliğidir. Işık dağılımının kırılma indisindeki dalgalanmalardan kaynaklandığı düşünülebilir. Bu dalgalanmalar,genellikle konsantrasyon farklılıklarından meydana gelir. Polielektrolit çözeltilerindeki bu dallanmalar,poliiyon alanda değil ,poliiyonlar ile zıt yüklü iyonların bulunduğu ve uzaklaştırılmış tuzun negatif etkisi ile ortaya çıkmış nötr alanda ortaya çıkar. Poliiyon konsantrasyonundaki dalgalanmalar saf bir çözücüde değil tuz içeren bir ortamda oluşur. Poliiyonlar arasındaki kuvvetli itme etkisi yüksek konsantrasyonlarda ışık dağılımında bir azalmaya yol açar. Işık dağılımı polielektrolitlerin moleküler ağırlıkları hakkında doğru sonuç verir.

3.2.8.4.Poli,Zıt ve Yardımcı İyonların Aktiviteleri:

Poliiyon ,zıt iyon kombinasyonlarının ortalama aktivite katsayısı ,($\gamma\pm$),Gibbs-Duham ilişkisi kullanılarak yada direkt olarak taşımalı galvanik hücre kullanılarak tayin edilebilir.

Tuz katılmamış polielektrolitlerde zıt iyon aktivite katsayıları düşüktür. HCl katılmış polstrensülfonik asit için,tuz eklendiğinde aktivitelerinin toplanabilir olduğu bulunmuştur.

Bu ölçümlerde tuz köprüsünün rolü ve sıvı arakesit gerilim farkı ,($E_{i,j}$),aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$E_{i,j} = -1/F \int_{\text{doymuş KCl}}^{\text{çözelti}} \sum \frac{t_i \, d\mu_i}{Z_i} \qquad (3.29)$$

Bu eşitlikte t_i,μ_i ve z_i sırasıyla taşıma sayısını ,kimyasal potansiyeli ve i iyonunun işareti göz önünde bulundurularak yükünü temsil etmektedir.

Buna göre sıvılar arasındaki potansiyel farkının sadece iyon aktivitelerine değil ,aynı zamanda iyon hareketliliğine de bağlı olduğu açıkça görülmektedir.

3.2.8.5.Polielektrolit Spirallerinin Şişmesi ve Elektroakışkanlık Etkisi:

Yük yoğunluğunun ve tuz konsantrasyonunun değişiminden dolayı akışkanlığın farklılıklar göstermesi,polielektrolit araştırmalarına girişi sağlamıştır. Genel olarak üç elektro akışkanlık etkisi olduğu düşünülür. Bunlar:

1)İyonik ortamın düzeninin bozulmasıyla ortaya çıkan Smoluchowski etkisi.

2)Bireysel spirallerin şişmesi sonucu meydana gelen etki.

3)İki poliiyonun karşılıklı itilmesiyle oluşan etki.

Spiral büyümesi hakkında bilgi toplamak için en iyi yöntem belki de Orofino Flory gibi ışık saçılmasının açısal bağımlılığını Zimm grafiği ile göstermektedir. Bir diğer yöntem de zayıf olarak bağlanmış jellerin şişmesinin incelemektir.

3.2.8.6.Koruyucu Hareket ve Hassaslaştırma:

Polielektrolitlerin bilinen en eski uygulama alanlarından birisi de koruyucu madde olarak kullanılmalarıdır. Emülsiyon damlacıklarının ve hidrofobik partiküllerin yüzeyleri tamamen polielektrolitlerle kaplandığında ,partiküllerin yüzeyleri su ile uygun hale geldiğinden flokülasyona karşı koyabilirler. Bu sayede süt ve lateks gibi doğal emülsiyonlar adsorplanan proteinler tarafından korunmaktadırlar. Çalışmalar ilerledikçe çok düşük konsantrasyonlardaki koruyucu maddelerin hassaslaştırıcı olarak da kullanıldığı bulunmuştur. Bunun sebebi de poliiyonun her iki partikül yüzeyine de adsorbe olup partikülleri birbirine bağlamasıdır.

Hasaslaştırma ,çökmeye karşı koyan süspansiyonların çökeltilmesinde kullanılabildiğinden ,çevre korunmasında önemli bir yer kazanmıştır. Örneklerden biri de kömür atıklarının çökeltilerek temizlenmesidir.

3.2.8.7.Elektroforezde Taşıma Olgusu:

Elektriksel alandaki taşımanın deneysel incelemeler sonucunda moleküler ağırlığa bağımlı olmadığı bulunmuştur.

Poliiyonların hareketliliği yük yoğunluğu ile oransallıktan uzak bir artış gösterir ve genellikle artan iyonik güçle düşer. Teorik olarak elektriksel taşımayı etkileyen üç faktör vardır. Bunlar; poliiyonların ve küçük iyonların elektroforetik yavaşlatması(poliiyon ve küçük iyonlar arasındaki hidrodinamik etkileşim),iyonik ortamın bozulmasından doğan relaksasyon etkisi ve poliiyonlarla küçük iyonların olası bağlanmasıdır. Bunların içinden sadece elektroforetik yavaşlatmayı göz önüne alan teoriler kullanılabilir. Aynı zamanda relaksasyon etkisi ,poliiyon ve ortamın elektriksel etkileşimine de dayanmaktadır. Poliiyon ile zıt iyonların üzerine etkiyen,onları aynı oranda yavaşlatan ortalama elektriksel alan ile ifade edilebilir. Buda poliiyonun elektroforetik hareketliliği olarak aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$U_p = (U^\circ_p - U_{p,er})\,(1 - \Delta X/X) \qquad (3.30)$$

Zıt iyonların hareketliliği ise,

$$U_c = (U^\circ_c - U_{c,er})\,(1 - \Delta X/X) \qquad (3.31)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitliklerde U°_p ve U°_c sırasıyla ; poliiyon ve zıt iyonun ideal hareketliliği ,$U_{p,er}$ ve $U_{c,er}$,ise poliiyonların ve zıt iyonların elektroforetik yavaşlatmalarıdır. X uygulanan alan gücü ve (ΔX) 'de ortalama relaksasyon alanıdır.

Zıt iyonların valansları sabit olduğunda dağılımının kendi doğalarından bağımsız olduğu düşünüldüğünden $U_{c,er}$'in de bağımsız olduğu varsayılır.Böylece 1 ve 2 olarak adlandırabileceğimiz iki farklı zıt iyon için iki farklı eşitlik yazıp,$U_{c,er}$ yok edilebilir.

$$1 - \frac{\Delta X}{X} = \frac{U_1 - U_2}{U_1^\circ - U_2^\circ} \qquad (3.32)$$

Veya ,($\lambda = F.U$, şeklinde tanımlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$1 - \frac{\Delta X}{X} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1^\circ - \lambda_2^\circ} \qquad (3.33)$$

Poliiyonların hareketliliği ve eşdeğer iletkenliği zıt iyonların türüne bağlı değildir. Bunun sonucu olarak $\lambda_1 - \lambda_2 = \lambda_{p1} - \lambda_{p2}$ eşitliği ortaya çıkar,Bu ,λ_{pi}, i türündeki zıt iyonlu polielektrolitin eşdeğer iletkenliğidir. Sonuç olarak ;

$$1 - \frac{\Delta X}{X} = \frac{\lambda_{p1} - \lambda_{p2}}{\lambda_1^\circ - \lambda_2^\circ} \qquad (3.34)$$

eşitliği yazılır. Bu eşitlik,sadece tuz içermeyen polielektrolitlere değil aynı zamanda polielektrolit eklenerek iletkenliği artan tuz çözeltilerine de uygulanır.

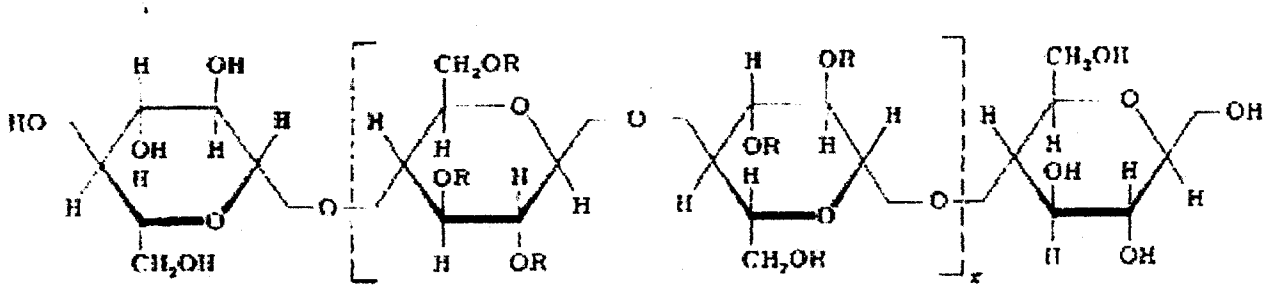
3.2.8.8.Dielektrik özelliği:

İyonik ortamın elektriksel alandaki kutuplaşması kendini sadece elektroforezdeki relaksasyon etkisinde değil ,aynı zamanda yüksek frekanslardaki dağılımlı dielektrik sabitinin yükselmesinde de gösterir. Yüksek frekans dağılım alanındaki dielektriksel artış moleküler ağırlıktan ve hatta polielektrolitlerin türünden bağımsızdır. Düşük frekanstaki artışlar, moleküler ağırlıkla orantılıdır.

3.3.SELÜLOZ

3.3.1.Yapısı:

Selüloz ,ağaç ve bitkilerin en önemli bileşeni ve doğada çok yaygın bulunan doğal bir maddedir.Selüloz molekülü şekil 3.10'da gösterildiği gibi ,her biri iki anhidroglikoz molekülü içeren sellobioz birimlerinin tekrarlanan reaksiyonları sonucu oluşan lineer bir polimerdir.Selüloz ,kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan bir polihozolittir.Açık formülü aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



Şekil 3.10 Selüloz ve türevlerinin yapı formülü

Selüloz bir polimer olduğundan molekülün büyüklüğünü belirtmek için Polimerizasyon Derecesi (PD) ifadesi kullanılır.PD her selüloz zinciri başına düşen anhidroglikozun ortalama sayısını işaret eder.Doğal selülozlarda PD 35000-10000 arasındadır.

Şekilde de görüldüğü gibi, buradaki hidroksil grupları kimyasal olarak ve reaksiyon kinetiği açısından birbirinden farklıdır.Buna göre mono-,di- ve trieterler teşkil edilebilir ,hatta kismi sübsitüsyonlar da gerçekleştirilebilir.Ama çalışma koşulları tek birimli mono- veya dieter elde etmek için yeterince geliştirilememiştir.Bazı durumlarda sadece primer alkol grupları reaksiyon vermektedir.

Eğer her üç hidroksil grubu da bir sübsitüentle yerdeğiştirirse oluşan türevin Sübsitüsyon Derecesi (SD) üçtür.Buna göre SD ,anhidroglikonaz molekülündeki -OH gruplarından ,sübstitüentle yerdeğiştirmiş -OH gruplarının sayısını verir.Mesela 2,5 'lik SD değeri,moleküldeki -OH gruplarından 2,5'in yerdeğiştirmiş ve 0,5 'in serbest halde olduğunu gösterir.Farklı özellikte ve ticari değeri olan ürünler elde etmek istenildiği için farklı sübsitüsyon derecesine sahip türevler üretilir.Genelde piyasada mevcut türevlerin çoğunda hidroksil grupları tam sübsitüe olmamıştır.

3.3.2.Sınıflandırılması:

Selüloz molekülündeki -OH grupları değişik sübstitüentlerle yer değiştirerek farklı özelliklere sahip türevler hazırlanmasına imkan verir. Önemli selülöz türevleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

I. Selüloz Esterler
- **A.** Anorganik
- **B.** Organik
- **C.** Organik-Anorganik

II. Selüloz Eterler
- **A.** Organik çözücülerde çözünenler ve termoplastikler
  - -Etil selülozlar
  - -Siyanoetil selülozlar
- **B.** Suda çözünenler
  - -Sodyum karboksimetil selülozlar
  - -Metil selülozlar
  - -Hidroksietil selülozlar

Çizelge 3.4 Bazı selüloz eterler ve özellikleri

Eter	Formül	Eldesi	Kullanım Alanı
Metil Selüloz	R-OCH_3	Alkil halojenür veya-sülfat+Alkali selüloz,keten+xanthat, diazometan+xanthat	Sunta,kalınlaştırıcı,koruyucu, kozmetik,ilaç,tekstil,zamk, gıda endüstrisi
Etil Selüloz	R-OC_2H_5	Alkil halojenür veya-sülfat+alkali selüloz	Plastik,cila,yapıştırıcı,sunta, donatım teçhizatı
Hidroksietil Selüloz	R-OCH_2CH_2OH	Etilen oksit,halojen hidrin+alkali selüloz	Koruyucu, emülgatör,kalınlaştırıcı, bağlayıcı madde
Karboksimetil Selüloz	R-OCH_2COONa	Sodyum kloroasetat + alkali selüloz	Koruyucu,kalınlaştırıcı, emülgatör,apre,sabun, deterjan, duvar kağıdı, gıda endüstrisi, kağıt yapıştırıcısı
Siyanoetil Selüloz	R-OCH_2CH_2CN	Akrilnitril+alkali selüloz	Suda çözünen iplik,selülozün değiştirilmesi,karboksietil selüloz üretimi

Selüloz eterler alkollerle izomerdirler fakat farklı özellikler gösterirler Selüloz eterler, genel ifadeyle,alkali selülozların alkil halojenürlerle veya alkil sülfatlarla reaksiyonundan elde edilir.Eterleştirme ile selülozün polimerizasyon derecesinde olası parçalanmalar sebebiyle azalmalar ortaya çıkmaktadır.Oluşan ürünlerin çözünebilme kapasitesi eterleşme derecesi

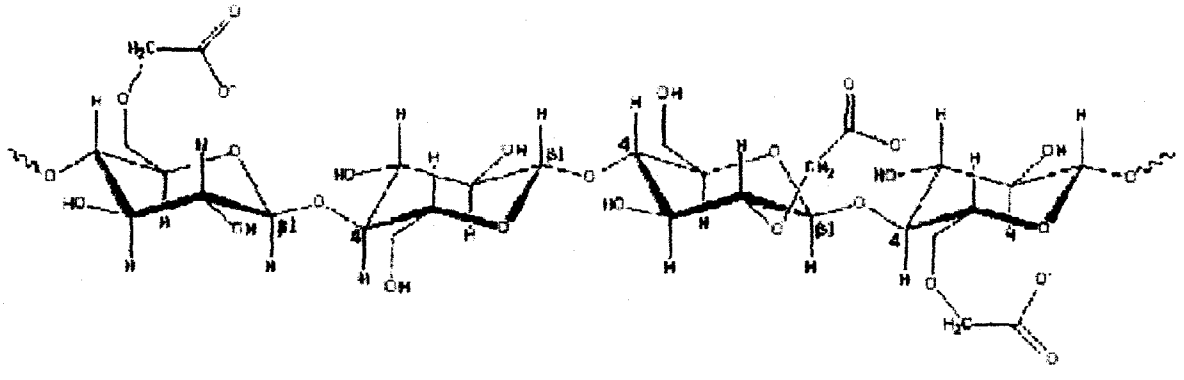
(SD),sübstitüentlerin dağılımı ve donanımlarıyla yakından ilgilidir.Mesela ,uzun zincirli ve büyük hacimli bir sübstitüent selüloz makromoleküllerini,kısa zincirli ve küçük hacimli bir sübstitüentten daha kuvvetli iter.

3.3.3.Karboksimetil selüloz (CMC)

CMC'lar,molar kütleleri yüksek polielektrolitler olarak sulu çözelti halinde yaygın biçimde kullanılan , selülozün en önemli türevlerinden biridir.CMC, suda zor çözünen bir asit olduğundan ,endüstriyel alanda kolay çözünen sodyum tuzu (NaCMC) kullanılır.Endüstriyel alanda her ikisi içinde CMC ifadesi geçerlidir.

CMC I. Dünya Savaşı sırasında Almanya'da keşfedilmiş ve jelatinin yerine kullanılmıştır.Üretim masrafları ve teknik zorluklar sebebiyle ticari açıdan gelişimi II.Dünya Savaşına kadar gecikmiştir ama sentetik deterjanların yıkama kabiliyetini arttırdığının keşfedilmesi ,Almanya'da suda çözünebilen polimerlerin kıtlığı ve CMC'ün de iyi bir katkı maddesi olduğunun anlaşılması bu türevin üretimine olan talebi hızla arttırmış ve 1965'te 23000 tona ulaşmıştır.CMC Amerika'da da ticari olarak 1943'te kullanılmaya başlanmıştır.Amerika'daki üretimi 1950'de 7100 tondan,1961'de 22000 tona ulaşmıştır.Teknik olarak Amerika'da bir çok şirket tarafından ve Avrupa'da bazı ülkelerde üretilmiştir.Saf olarak ise ilk defa sadece Amerikan şirketi Hercules tarafından üretilmiştir.

CMC bir başka şekilde ,-OH gruplarından bir bölümünün yerine $-OCH_2-COOH$ yada $-OCH_2-COONa$ gruplarının geçtiği selüloz türevinin genel adı olarak tanımlanabilir.Selüloz moleküllerine kontrollü olarak karboksimetil gruplarının bağlanması ,arzu edilen özellikte ve çözünürlüğe sahip olan ürünler elde edilmesini sağlar.Önemi ,anyonik olması,sulu çözeltilerinde katı maddeleri süspanse edebilme kabiliyeti,sulu çözeltilerinin viskozitelerinin kontrol edilebilir olması ve sağlam film teşkil edebilme özelliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.11 Karboksimetil selülozün yapı formülü

Karboksimetil selülozların pek çok çeşitleri vardır;bu bileşikler sübsitüsyon dereceleri ,yani ornatılan alkol gruplarının oranı (bu her glukoz grubu için 0,4-1,4 arasında değişir) ve akışmaksızlıklarının ölçülmesi sonucu bulunan polimerleşme dereceleriyle (%1'lik çözeltileri 3-3000 santipoise)birbirlerinden ayrılır.

3.3.3.1.Üretim metotları:

En çok sodyum tuzu şeklinde kullanılan CMC, aşağıdaki tepkimeye göre alkali selülozların sodyum monokloroasetat ile tepkimesinden elde edilir.

$R_{selüloz}OH + NaOH \longleftrightarrow R_{selüloz}OH \cdot NaOH$

$R_{selüloz}OH \cdot NaOH + ClCH_3COONa \longrightarrow R_{selüloz}OCH_2COONa + NaCl + H_2O$

Yan reaksiyon olarak sodyum monokloroasetattan sodyum glikonat oluşur;

$NaOH + ClCH_2COONa \longrightarrow HOCH_2COONa + NaCl$

3.3.3.2.NaCMC (Sodyum Karboksimetilselüloz):

Kimyasal olarak ,bir selüloz eteri olan NaCMC alkali ,kontrollü bir ortamda Selüloz ve SMCA (sodyum monoklorasetat) veya MCA'dan(monoklorasetik asit) oluşur.Teknik türdeki CMC ürünü ,yiyecek endüstrisinde kullanılması için Etil Alkol ekstraksiyonu ve diğerleri gibi farklı yöntemlerle işleme sokulur.

Fiziksel olarak ,CMC toz yada granüller biçimindedir,sıcak veya soğuk suda kolaylıkla çözülebilir.Değişik özellikleri nedeniyle ,CMC II.Dünya Savaşı'ndan beri dünyanın her tarafındaki farklı endüstrilerde kullanılmaktadır.Türkiye'de ilk defa 70'li yıllarda kullanıldı ve kullanımı o zamandan beri gitgide artmaktadır.

CMC'nin değişik özellikleri aşağıdaki gibidir;

- Etkili kalınlaştırıcı,yapıştırıcı,bağlayıcı,stabilizatör ve su solusyonları için süspansiyon faktörü olması,
-Yağlara ve organik çözücülere karşı dayanıklı olan mükemmel film oluşturucu faktör olarak,
-Tepkimelerde fizyolojik olarak tesirsiz ve anyonik olması,
-Mükemmel ayırıcı ve emülsiyon oluşturucu özellikleri ve
-Sıcak ve soğuk suda çözülmesi gibi özellikleri vardır.

Bu özellikleri ile CMC deterjan ,boya,duvar kağıdı tutkalı,kağıt ve mukavva,tekstil,petrol sondaj çamurları,seramik,yiyecek maddeleri,kozmetik ve eczacılık endüstrileri gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır.

3.3.3.3.Endüstriyel Kullanım Alanları :

Bu özellikleri ile CMC,kağıt ve mukavva,petrol sondaj çamurları,seramik,yiyecek maddeleri gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır.Ayrıca, duvar kağıdı tutkalının ana maddesi olan CMC 'den deterjanlarda ,tekstil baskı hamurunda ,emülsiyon boyalarda ,besin ya da eczacılık ürünlerinde ,kozmetik sanayisinde katkı maddesi olarak yararlanılır.

1)Deterjan Endüstrisi: İyi bir yıkama aracından ,yıkama esnasında kiri çamaşırdan çözmesi ve tekrar çamaşır üzerine çökmeyecek şekilde bağlı tutması istenir.Ayrıca çamaşıra hiçbir kimyasal etki de göstermemelidir.Bu amaca ulaşmak için sentetik temizleyicilerle CMC'ün kombinasyonu çok uygun kullanım alanı bulmuştur.

Deterjan ,sabunların kir taşıma özelliklerinden yoksun olduğu için ,CMC ile onlara bu özellik kazandırılır.Bu amaçla kullanılacak olan CMC'ün SD değeri suda çözünürlük amaçlandığı için düşük olmalıdır.

2)Sabun Endüstrisi:Sabun imalatında CMC ilavesiyle çeşitli iyileştirmeler hedeflenmektedir.CMC çekirdek sabunlarına çoğunlukla %0,3-0,5 oranında %6-10 'luk çözeltisi olarak ilave edilir.Böylelikle sabunların erimeye ve kurumaya karşı olan eğilimi azaltılır,sabun yumuşak ve kolay kalıplanabilir bir hal alır.

3)Kağıt endüstrisi:Farklı kağıt imalatında bazı çok arzu edilen iyileştirmeler CMC ile yapıştırma,sağlamlık,dolgu maddesi ve kayganlık özelliklerinde sağlanabilmektedir.

4)Tekstil Endüstrisi: CMC tekstil endüstrisinde kayganlaştırma ,apre ve baskı için kullanılır.Kayganlaştırma işlemi tekstil elyafları ve ipliklerinin dokuma işlemine dayanıklı olmasını sağlamak için gerçekleştirilir.Dokuma işleminden sonra bu iş için kullanılan kimyasallar tekrar uzaklaştırılır.

CMC genel olarak saf yün ,selüloz ve suni ipeklerde kullanılır.Bu işlem için doku içlerine sızan ve yüksek dolgu kapasitesine sahip olan düşük viskoziteli tipler tercih edilir.En iyi yapıştırma gücü SD değeri 1'in üstünde ve en az şişici cisim oranına sahip olan CMC ile elde edilir.PD'nin yaklaşık 500 olması ise verimi arttırır.Hızlı bir çözünürlük için toz halindeki yapılar tercih edilir.

Kalınlaştırıcı olarak buğday nişastasının kullanıldığı tekstil baskıları için sadece saf eterler karıştırma aracı olarak kullanılırlar.CMC burada polielektrolit olarak nişasta yapıştırıcısının sıvılaştırma anlamında viskozitesini düzenler.Düşük viskoziteli tipler ,şişici cisim içeriği az olan kalınlaştırıcılar oluşturduğundan tercih edilir.

5)Boya ve Duvar kağıdı yapıştırıcısı: Boya yapımında selüloz eterler uzun bir süredir

kullanılmaktadırlar.Özellikle duvar kağıdı yapıştırıcısı olarak hem yüksek viskoziteli ve temizlenmiş CMC kullanım alanı bulmuştur.

6)İlaç,Kozmetik ve tıp: Bu alanda hem CMC hem de MC (Metil Sellüloz) kullanılır.Bu ürünler kıvamlaştırıcı,stabilizör ve hidrofil kremlerin temel yapı taşı olarak kullanılırlar.CMC ve MC bu amaç için kullanılan diğer maddelere göre üstündürler.Çünkü tutkalları renksiz ,tatsız ve kokusuzdur.Ayrıca bakteri ve mantara karşı doğal tutkallardan daha dayanıklıdırlar.

Tabletlerin yapımında da bu ürünler önemlidir.Çünkü yüksek şişme kabiliyetleri sebebiyle tabletlere suda kolay dağılma özelliğini kazandırırlar.

7)Petrol Kuyularının Kazılması:Bu alanda CMC,kazıdan ortaya çıkan çamur ve taş parçacıklarının yüzeye çıkarılmasında kullanılan yıkama sıvısında kullanılır.Yıkama sıvısı genelde su ve bentonit içeren çamurdan oluşur.Yıkama sıvısının çok değerli iyonlara karşı elektrolitik dayanıklılığı olması gerekmektedir.Sıvıda su kaybıda olmamalıdır.İyi bir yıkama sıvısı elde etmek için CMC ürünleri de bu iş için başarıyla kullanılmaktadır.CMC 'ün vazifesi pozitif yüklü bentonite suda yüksek dağılma derecesi kazandırmaktır.CMC 'ün kuyu kazımında kullanılması ekonomik açıdan dikkate değer maliyet azalmasını da mümkün kılmaktadır.Çünkü CMC kullanımıyla diğer pahalı kimyasal maddelerin kullanımı azalmaktadır ve kuyu cidarının sağlamlaştırılması mümkün olmaktadır.

8)Gıda Endüstrisi:CMC'ün sağlık açısından zararsızlığı birçok denemeyle tesbit edilmiştir.Bu alanda kullanılacak ürünler en iyi spektroskopik yöntemlerle belirlenen zehirli ağır metal tuzlarını içermemelidir.Gıda endüstrisinde CMC, süt ürünleri alanında ; dondurma stabilizatörü,şerbetler,sütlü içecekler ve kahve kremasında ,pasta ve ekmek ürünleri alanında ;turta dolgusu ve şekerli pasta şerbetinde kullanılmaktadır.Ayrıca soslarda kıvamlaştırıcı olarakta kullanılmaktadır.

9)Diğer kullanım alanları:Selüloz eterlerin bağlayıcı ,kıvamlaştırıcı ,koruyucu,emülgatör v.b. özellikleri çeşitli alanlarda kullanımını mümkün kılmaktatdır.Yüksek viskoz saf CMC ,metil selülozlar gibi bağlayıcı madde olarak kurşun kalem endüstrisinde kullanılır.Aynı maddeler puro yapımında son yapıştırıcı olarak ve kaynak elektrotlartının mantolarının yapımında da bağlayıcı olarak kullanım bulur.

3.3.3.4.Genel Özellikleri:

CMC beyaz ,kokusuz,tatsız ve zehirsiz bir katıdır.Ticari olarak genelde 0,4-1,4 SD değerindeki suda çözünebilen ürünleri mevcuttur.En çok kullanılan ürünler ise 0,7-0,8 SD değerine sahip olanlardır.Bazı özellikleri Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5 CMC'ün Özellikleri (SD 0,7-0,8)

Filmin özgül ağırlığı	1,59
%2'lik sulu çözeltisinin özgül ağırlığı	1,0068
Filmin kırılma indeksi, n_D^{20}	1,515
Hafif kızarma derecesi, °C	226-228
Kömürleşme derecesi, °C	252-253

CMC çözeltilerinin bir çok kullanımda çok tutulan en önemli özelliği tiksotropik olmasıdırYani jel kıvamında olan çözeltileri çalkalama veya ultrason ile sıvılaştırılabilir,bu sıvı belli bir süre sonra tekrar eski haline gelir.CMC uygun yöntemlerle iyon değişimi sonucu serbest asitlere dönüştürüldüğünde reçineleşir ve kuruduktan sonra çözünmez.

1)Çözünürlük:CMC 'ün SD en az 0,4-0,6 olduğunda ve daha yüksek değerlerdeki türevleri suda çözünebilir.SD 0,3 ve daha düşük olanları ise suda çözünmez, yalnızca alkali çözeltilerde çözünür.En çok kullanılan organik çözücüsü gliseroldür.Gliserol dışındaki organik çözücülerde çözünmez.Ancak suyla karışabilen alkol ve aseton gibi maddelerin suyla yaptığı karışımlarda çözünür.

2)Reolojik davranışlar:Selülozlar çözelti halindeyken tipik non-Newtonian davranış gösterirler.Davranışları öncelikle pseudoplastiktir,çünkü uzun zincirli moleküller kendilerini akış yönüne yönlendirme eğilimindedirler.Kayma gerilimi arttığında akmaya karşı direniş azalır.Eğer aynı çözeltiye daha az kayma gerilimi uygulanırsa moleküllerin rastgele yönelimleri sebebiyle akmaya karşı direnci yükseldiğinden viskozitede açıkça yükselme görülür.

Düşük viskoziteli selüloz çözeltilerinin(düşük molekül ağırlıklı) sahte plastik özellikleri yüksek viskoziteli (yüksek molekül ağırlıklı) çözeltilerden fazladır.Çok düşük kayma geriliminde bütün CMC çözetilerinin akışı Newtonian özelliklerine yaklaşır.

3)Sıcaklık Etkisi:Selüloz çözeltilerinin viskozitesi sıcaklığa bağımlıdır.Sıcaklık arttıkça viskozite azalır,sıcaklık azaldıkça viskozite artar.Isı ile viskozitenin değişimi dönüşümlüdür.Isının ,çözeltinin viskozite özelliği üzerinde sürekli etkisi yoktur.Normal çalışma şartlarında viskozitedeki kayıplar genellikle problem olmaz ama yüksek sıcaklıkta uzun süreli ısıtma ile CMC depolimerizasyona uğrar ve viskozitede sürekli düşüş görülür.

4)pH Etkisi:CMC çözeltileri 5-10 gibi geniş pH aralığında ,en iyi pH 7-9 aralığında olmak üzere tamamen kararlıdırlar.pH 5'in altında viskozite ve viskozite kararlılığı azalma eğilimi gösterir.pH 3'ün altında ise çökelme görülebilir.

5)Elektrolitlerin Etkisi:Selüloz çözeltilerinin bazı iyonlaşabilen tuzlarla uyumu ,eklenmiş olan tuzun CMC'ün çözünebilen tuzunu teşkil etmeye elverişli olmasına bağlıdır.Genelde ,tek değerli katyonlar çözünebilen tuzlar oluştururlar ve viskozite üzerindeki etkileri daha azdır.CMC'ler gümüş ,bakır,kurşun v.b. gibi ağır metallerle suda çözünmeyen tuzlar verirler.Sodyum tuzları ,iyonik olsun yada olmasın suda çözünen polimerlerin çoğuyla çözelti halinde yan yana bulunur.

6)Proteinle reaksiyon verme yeteneği:CMC bir anyonik polimer olarak bir çok proseste iyileştirilmiş özellikler elde etmek için proteinlerle tepkime verir.Normalde çözünmeyen soya proteini CMC ile etkileşimi sonucu çözünebilir hale gelir.Benzer reaksiyon kazeinlerde görülür .CMC-kazein çözeltilerinin normal olmayan yüksek viskoziteleri vardır.

7)Film Oluşturma Özelliği:Sulu çözeltilerden pişirme yoluyla çok iyi mekanik özellikleri olan saydam filmler elde edilebilir.Bu filmler sağlam ve elastiktir.Yağ ve organik çözücülerden etkilenmezler.

8)Mikrobiyolojik Kararlılığı:CMC çözeltileri küf,mantar ve bakteri gibi oluşumlardan etkilenir.Selüloz üzerinde az etkileri olan bir çok mikroorganizma ısıtma ile parçalanabilir.Uzun süre saklanmak istenen çözeltiler,izin verilmiş koruyucuların ilavesiyle saklanabilirler.

CMC ün insanlar veya hayvanlar üzerinde yapılan çalışmaları,bu maddelerin fizyolojik bakımdan zararsız olduğunu göstermiştir.

3.3.3.5.CMC'ün Özelliklerinin Tayin Yöntemleri :

1)Eterleşme Derecesi(SD):Eterleşme derecesinin tayini için bir çok işlem vardır.Bunlardan birincisi 0,85 ve daha düşük SD değerindeki ham CMC üzerinde uygulanan asitle yıkama işlemidir.İkincisi ise her SD değerindeki saf CMC 'e uygulanan susuz titrasyon metodudur.Bir diğeri ise CMC 'ün uranyum tuzu şeklinde çöktürülüp kantitatif analizinin yapılmasıdır.

2)Viskozite:Metot,CMC tuzunun sulu çözeltilerinin 25°C 'da ve 10-10000 cP aralığındaki viskozitesini belirlemek için kullanılan testtir.Test içi gereken şartlar çözeltinin hazırlanması ,zamana ve kayma gerilimine bağlı olan viskozitenin ölçülmesidir.

3)Sodyum Glikolat Oranı:Bu deneme CMC üretiminde yan reaksiyon sonucu oluşan sodyum glikolat yüzdesini belirlemek için uygulanır ve %2 den fazla sodyum glikolat içermeyen saf CMC ürünleri için düşünülmüştür.

4)Şişici cisim oranı: E.Wurz şişici cisim oranını bulmak için deneysel bir dizi işlem uygulamış ve bunların hesaplanmasıyla şişici cisim oranını tesbit etmiştir.Bu CMC'ün karakterizasyonunda önemli bir yer tutar.

5)Polimerizasyon Derecesi(PD):Polimerizasyon derecesi Staudinger'e göre şu formülle hesaplanır:

$$PD = \frac{\nu}{K_m} \qquad (3.35)$$

K_m sabiti $6{,}6\times10^{-4}$'dir ve viskozite sabiti $[\nu] = \frac{8}{c}.(\sqrt[8]{\nu_{Reel}})$ (3.36)

c = konsantrasyon $_{,(g/mL)}$ $\nu_{(Reel)} = \frac{\text{Kolloid çözeltisinin viskozitesi}}{\text{Çözücünün viskozitesi}}$ (3.37)

CMC'ün polmerizasyon derecesi 180-800 arasında olabilir.

Nem Oranı: CMC'de nem oranını belirlemek için 10 g örnek 105^0C'de yaklaşık 3 saat bekletilerek kurutulur.

6)Tuz Oranı: 2g örnek demir krozede 50 ^{0}C de yakılır ve alevinin sönmesinden sonra 200 mL saf soğuk suya ilave edilir ve kaynatılır.Sonra karışım filtre edilir ve %10'luk HNO_3 ile fenol ftalein indikatörlüğünde nötralize edilir.Klor miktarının belirlenmesi 0,1 N $AgNO_3$ çözeltisiyle kalsiyum kromat indikatörlüğünde yapılır.

7)Alkalite Oranı (Na_2CO_3):Na_2CO_3 miktarının tayini 0,1 N HCl ile fenol ftalein indikatörlüğünde titre edilerek yapılır.Fenol ftalein kullanılmasının nedeni dönüm noktasında sadece soda ile reaksiyon vermesi ve onu bikarbonata dönüştürmesidir.

3.4.POTANSİYOMETRİK TİTRASYON:

Protonların,bir polielektrolit molekülü üzerindeki zayıfça asidik ya da bazik gruplara bağlanması ,potansiyometrik titrasyonla araştırılmıştır.Bu yöntem ,proteinler ve bükülebilir zincir sentetik poliiyonlar gibi ,bilhassa katı poliiyonların araştırılmasında geniş çapta uygulanmıştır.

Polielektrolitlerde karboksil grupların asit davranışı Henderson ya da Henderson-Hasselbalch eşitliğinin değiştirilmiş bir şekli ile tanımlanabilir(Katchalsky,1947).

$$pH = pKa + n.\log\frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad (3.38)$$

Burada pKa yarı nötralizasyondaki pH değeri,(α) disosiasyon derecesi ve (n) moleküller arası elektrostatik etkileşimlerin ampirik bir indeksidir. pKa ve n değerleri polimerin yapısına sistemdeki nötral tuzların konsantrasyonuna, poliiyonun kendi konsantrasyonuna ve polimer iskeleti boyunca karboksil grupları arasındaki mesafeye bağlıdır.

Zahiri disosiasyon sabiti, pK_{zah}, iyonizasyon derecesi,(α)'nın bir fonksiyonudur.

$$K_{zah} = \frac{\alpha}{1-\alpha}.[H^+] \qquad (3.39)$$

$$pK_{zah} = pH - \log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right] \qquad (3.40)$$

Zahiri disosiasyon sabiti,sadece bir yükün iyonlaşması için gerekli serbest enerjiyi değil,ayrıca ΔG_{elek},yani bir protonu poliiyon elektrostatik alanından uzaklaştırmak için gerekli elektrostatik serbest enerjiyi de içermelidir.

$$pK_{zah} = 0{,}43.(\Delta G^\circ + \Delta G_{elek}) / R.T \qquad (3.41)$$

(3.39) ve (3.41) eşitlikleri düzenlenirse aşağıdaki bağıntı yazılır.

$$pH = pK_0 + \log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right] + 0{,}43.\Delta G_{elek} / R.T \qquad (3.42)$$

Bu eşitlikte pK_0 (sıfır yükteki pK) intristik ayrışma sabitidir.Zayıf bir poliasid,örneğin poliakrilik asid için ΔG_{elek} pozitiftir,zayıf polibazlar ,örneğin (4-vinil pridin) için ΔG_{elek} negatiftir. ΔG_{elek}'in büyüklüğü, poliiyonu çevreleyen elektrik alanı tayin eden faktörlere bağlıdır. Bu faktörler ;(α),poliiyon yük yoğunluğunu kontrol eden bir değişken ,poliiyona bağlanabilen bir türün konsantrasyonu ve iyonik atmosferin perdelenmesine neden olan basit elektrolitin konsantrasyonudur.

Kagawa ,Kern formülünü ,polielektrolitlerin disosiye olma yeteneğinin onun disosiasyon derecesine bağlı olması gerektiği düşüncesine göre yeniden düzenlemiştir.

$pK = pK^* + B.pH$ (Kern) (3.43)

$pH = pKa - n.\log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$ $0{,}7 > \alpha > 0{,}3$ (Katchasky ve Spitnik) (3.44)

$pK = pKs - m.\log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$ (Kagawa –Tsumara) (3.45)

Yukarıdaki ampirik eşitlikler K,pK ve (α)'ya bağlı olarak CMC'ün potansiyometrik titrasyon verilerine başarıyla uygulanmıştır. pK*,pK,pKa,B,m ve n verilen titrasyonlar için sabitlerdir.

$n.pK^* = pKa = pKs$ (3.46)

pK*,pKa ve pKs sabitlerinin birbirine bağlılığı Spencer tarafından verilmiştir. Kagawa, Kern formülünü aşağıdaki şekillere de dönüştürmüştür. pK*,konsantrasyondaki değişikliklere duyarlı değildir. Oysa pKa konsantrasyonun artmasıyla düzgün bir şekilde azalır (Kagawa,1944).

$K = Ks \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^m$ (3.47)

bağıntısı şu şekilde yazılabilir ;

$pK = pKs - m.\log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$ (3.48)

burada Ks,standart disosiasyon sabiti, m değişim eksponentidir. Ayrıca Kagawa K yerine k'yı kullanarak daha iyi uygulanabilir bir disosiasyon formülü önermiştir. Bu da ;

$$\frac{a_H^2}{c_p(1-\alpha)} = k = Ks \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^m \qquad (3.49)$$

burada c_p bir polielektrolitin konsantrasyonudur. Bu formül saf serbest asitlerin seyreltme durumunda (3.38) eşitliği ile aynıdır. (3.38) ve (3.48) eşitlikleri $1 > \log(1-\alpha / \alpha) > -1$ aralığında çok uyumludur.

Kern formülü ve (3.49) eşitliği kullanılarak pK ve pk hesaplanmıştır.

pH konsantrasyona bağlı olduğu için titrasyon eşitliğindeki belirsizliği yok etmek için sonuçları sonsuz seyreltikliğe ekstrapole etmek gereklidir. Bunu mümkün kılmak için (α)'nın farklı değerlerine karşılık pH'nın konsantrasyona bağlılığı aşağıdaki bağıntıyla gösterilmiştir.

$[pH]_c^\alpha = [pH]_0^\alpha - A.\sqrt{c}$ (3.50)

Burada c ,litrede mol olarak karboksil gruplarının konsantrasyonu;$[pH]_c^{\alpha}$, c konsantrasyonu ve α disosiasyon derecesindeki pH; $[pH]_0^{\alpha}$, α disosiasyon derecesindeki sonsuz seyreltikliğe ekstrapole edilen pH'tır ;A,Elektrolitler için Debye-Hückel sabiti (20°C'da 0,5070 $mol^{-} dm^{1/2}$).

Polimerik asitlerin nötralizasyonu sırasında iyonik kuvvette sürekli bir azalma olur. Bu durum, polimerik anyon üzerindeki artan yükün elektrostatik etkisi yüzündendir ve büyük ölçüde moleküldeki asit grupları arasındaki uzaklığa bağlı olmalıdır. Polimerdeki asit gruplarının intirinstik(gerçek) kuvveti, yüksüz moleküldeki tek bir asit grubunun K_0 gerçek disosiasyon sabitine karşılık gelir. Yani ,sıfır iyonizasyon derecesi için limit değere karşılıktır. Bu miktarı tayin etmek için aşağıdaki eşitliğe göre grafik çizilir(Trivedi vd. 1981).

$$pK = pK_0 + m\alpha^{1/3} \qquad (3.51)$$

Potansiyometrik titrasyon eğrileri ayrıca ;

- Hidrofobik gruplar arasındaki non-elektrostatik etkileşimlerden ,
- Bükülebilir bir poliiyonun yerel konformasyonundan ,
- Katı ,düzensiz, şekilli,poliiyonların(proteinler gibi) içindeki yüklü grupların yerel konfigürasyonlarından ,
- Sentetik ve biyolojik poliiyonlarda oluşabilen konformasyonel geçişlerden,etkilenir.

ΔG_{elek}'in α ile artışı beklendiğinden titrasyon verileri aşağıdaki ampirik eşitliğe uyar.

$$pH = pK_0 + m.\log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \qquad (3.52)$$

Burada m,1'den büyük bir sabittir.

3.5.ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ve KONDÜKTOMETRİK TİTRASYONLAR :

3.5.1.Elektriksel İletkenlik:

Bir elektrolit çözeltisinin ekivalent iletkenliği aşağıdaki bağıntıyla verilir:

$$\Lambda = \frac{\chi}{c} \times 10^3 \qquad (3.53)$$

Burada Λ, $ohm^{-1}cm^2ekg^{-1}$cinsinden çözeltinin belli bir konsantrasyondaki ekivalent iletkenliği ;c,ekg/L cinsinden elektrolit konsantrasyonu ; χ,ohm^{-1} cm^{-1} cinsinden çözeltinin spesifik iletkenliğidir.

Saf bir polielektrolit çözeltisinin ,tuz katılmamış yani sadece poliiyon ve zıt iyon içeren bir çözeltideki molar iletkenliği (3.55) denkleminde verildiği gibidir. Bir polielektrolitin indirgenmiş ekivalent iletkenliği ise ekivalent iletkenliğinin zıt iyonun limit ekivalent iyonik iletkenliğine oranıdır (Gregor ve Gold (1957)'nin çalışması).

Poliiyon ve onun perdelediği zıt iyonların arasındaki etkileşimleri anlamak için sulu çözeltide polielektrolitlerin elektriksel iletkenliklerini araştırmak gerekir. Bu konuda referans noktası polielektrolitlerin elektriksel özelliklerine dayanan Manning Teorisidir. Bu teoriye göre bu tür assosiasyonlar (birleşmeler) temel olarak yükler arasındaki ortalama uzaklıkla saptanır.Elektriksel ve termal enerjilerin karşılaştırılması lineer yük yoğunluk parametresini , ξ ,verir.

$$\xi = l_B / b = \frac{e^2}{\varepsilon.k.T.b} \qquad (3.54)$$

Burada l_B, Bjerrum uzunluğu ve zıt iyon kondensasyonu teorisinin anahtar parametresi olan b'de poliiyon zincir ekseni boyunca yüklü gruplar arasındaki ortalama uzaklıktır. ε ,dielektrik sabiti ; k,boltzman sabiti ; T,mutlak sıcaklık ve e elektron yüküdür.

Bu teoriye göre eğer $\xi > |Zc|^{-1}$ ise yeterli zıt iyon , $\xi = |Zc|^{-1}$ eşitliğini vermek üzere polielektrolit üzerinde yoğunlaşır. Kalan zıt iyonlar tekrar Debye –Hückel iyon atmosferi oluştururlar. Bununla beraber $\xi < |Zc|^{-1}$ ise o zaman tüm zıt iyonlar dissosiye olur. Bu durumda kondensazyon yoktur ve poliiyon –zıt iyon etkileşimleri tamamı ile Debye-Hückel iyon atmosferi ile idare edilir. Burada Zc zıt iyon değerliğidir. Dolayısıyla ξ' nin tayini oldukça önemlidir. Teori ξ'nin değerlendirilmesinde zıt iyon tabiatını ihmal eder. Bununla birlikte bir limit kanunu,bu paremetreyi tuzsuz çözeltilerdeki bir polielektrolitin elektriksel iletkenliğine bağlar. Bir polielektrolit için elektriksel iletkenlik limit kanunu , ξ(yük yoğunluk parametresine) aşağıdaki eşitlikle bağlıdır:

$$\Lambda = f\,(\lambda_i^0 + \lambda_p) \qquad (3.55)$$

Burada (Λ) ,(λ_i^o) ve (λ_p) sırasıyla, poliiyon çözeltisinin ,zıt iyonun ve poliiyon türlerinin ekivalent iletkenlikleridir. f terimi ,serbest iyon kesri ve (1- f) ise tamamen bağlı iyonların kesridir. f terimi ξ ile ilişkili bir assosiasyon parametresidir. Manning ,tuzsuz polielektrolit sistemlerinde zıt iyonların dağılım katsayısı f için aşağıdaki bağıntıyı türetmiştir ;

$$f = 0{,}866\,|Zc|^{-1}\,\xi^{-1} \qquad (3.56)$$

Bu eşitlikte f eğer deneysel olarak saptanabilirse ,deneysel ve teoriği birbirine bağlar. Bununla birlikte (3.55) eşitliğinde ifade edildiği gibi f'nin tayini ,(λ_p)'nin sonsuz seyreltik çözeltide ölçülmesini gerektirir. Bu çok güç problemdir ve bu şartlardaki polielektrolitlerin taşıma sayısının tayinini gerektirir. f 'i elde etmek için iki alternatif metot tanımlanmıştır. Eisenberg aşağıdaki eşitliğe göre f'nin değerlendirilmesini önermiştir (Eisenberg,1958).

$$f = \frac{\Lambda^0_{Pi} - \Lambda^0_{Pj}}{\lambda^0_i - \lambda^0_j} \qquad (3.57)$$

Buradaki p_i ve p_j, i ve j gibi iki farklı zıt iyon tarafından perdelenen poliiyonları gösterir. Bu eşitliğin uygulanması i ve j zıt iyonlarının verilen bir poliiyon ile benzer bir yolla etkileşimini ya da $f_{pi} \cong f_{pj}$ 'yi gerektirir.

İkinci metot ,herhangi bir polielektrolit konsantrasyonunda değerlendirilecek olan bir relatif poliiyon –zıt iyon etkileşim parametresini içerir. Buna göre (3.55) eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir ;

$$f^* = \frac{\Lambda_{exp}}{\Lambda_{teori}} = \frac{\Lambda_{exp}}{f\,(\lambda^0_i - \lambda_{p,teori})} \qquad (3.58)$$

(Λ_{exp}) ve (Λ_{teori}) deneysel ve teorik ekivalent iletkenliklerdir ve ($\lambda_{p,teori}$),Manning'in (λ_p) teorikliği için hesaplanandır. f^* relatif etkileşim parametresi olup poliiyonun tamamen genleşmiş durumdaki parametresine sahip olacaktır. Poliiyonun ekivalent iletkenliği elektroforetik ve relaksasyon etkilerine dayanarak hesaplanmıştır.

Poliiyonun iletkenliği için Manning'in Limit Kanunu (Manning,1975)şöyle verilir.

$$\lambda_{p,teori} = \frac{279.A.\,|Zc|^{-1}\,|\ln \kappa_a|}{1 + 43{,}2.A.(\,|Zc|\lambda^0_C)^{-1}\,|\ln \kappa_a|} \qquad (3.59)$$

Burada a =Poliiyon silindirin yarıçapı , κ Debye perdeleme sabiti olup aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\kappa^2 = (\frac{4\pi e^2}{\varepsilon .k.T}).\xi^{-1}.n_i \qquad (3.60)$$

n_i= Stokiyometrik ekivalent poliiyon konsantrasyonudur(cm^3'deki monovalent yüklü grupların sayısı).

$$n_i = N.\frac{c_i}{1000} \qquad (3.61)$$

Burada N avagadro sayısı ,c_i iyon g /dm^3 cinsinden i türlerinin konsantrasyonudur.(3.61) eşitliği (3.60) eşitliğinde yerine konulursa ;

$\kappa^2 = (\frac{4\pi e^2}{\varepsilon .k.T}).\xi^{-1}.\frac{N}{1000}.\sum c_i z_i^2$ yada $I = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$ alınırsa

$$\kappa^2 = (\frac{8\pi e^2}{\varepsilon .k.T}).\xi^{-1}.\frac{N}{1000}.I \qquad (3.62)$$

yazılır. (3.59) eşitliğindeki A ise şöyle verilir.

$$A = \frac{\varepsilon .k.T}{3\pi\eta e} \qquad (3.63)$$

Burada η saf çözücünün viskozitesidir.

Çoğu poliiyon zincirler için silindir yarıçap fiziksel olarak belirsiz bir miktar olduğundan ,Poliiyon zincirin silindir yarıçapı a'yı içermeyen bir alternatif formüle gerek vardır.Bunun için (3.55),(3.56) ve (3.59) eşitlikleri $|\ln \kappa_a|$ için çözülebilir.O zaman $|\ln \kappa_a| = -\ln \kappa_a = Sabit - 1{,}15.\log c$ (burada c polielektrolit tuz konsantrasyonu ekvg/L olarak),

$$\overline{\Lambda} = -|Zc|^{-1} \log c + Sabit \qquad (3.64)$$

burada

$$\overline{\Lambda} = \frac{(3{,}12\times10^{-3})A^{-1}(f^{-1}.\Lambda - \lambda_C^0)}{1 - 0{,}155(\lambda_C^0)^{-1}(f^{-1}.\Lambda - \lambda_C^0)} \qquad (3.65)$$

Bu formülde $\overline{\Lambda}$; ξ, Λ,λ_C^0 ve c' nin bir fonksiyonudur.

3.5.1.1.Çok Seyreltik Çözeltilerde İletkenlik Davranışı:

Çok seyreltik çözeltilerde polimer konsantrasyon verilerine karşılık ,spesifik iletkenliklerden, Λ^0 limit ekivalent iletkenlik tayini Vink tarafından önerilmiş bir yöntemle

tayin edilir(Vink,1981).Bunun için ekivalent iletkenlik tanımından aşağıdaki bağıntı türetilmiştir.

$$\Lambda=\frac{(\chi-\chi^0)}{c_p}=\Lambda^0+\Phi(c_p) \qquad (3.66)$$

Burada (χ) ,çözeltinin spesifik iletkenliği ,(χ^0) saf çözücünün spesifik iletkenliği , c_p polielektrolit konsantrasyonu , $\Phi(c_p)$, c_p artarken ,artan iyonik etkileşimler için , Λ'yı düzeltmeye yarayan bir fonksiyonudur. Buna göre (3.66) nolu eşitlik şöyle yazılabilir.

$$\chi=\chi^0+\Lambda^0.c_p+c_p.\Phi(c_p) \qquad (3.67)$$

Λ^0,limit ekivalent iletkenlik ,(χ)'nın c_p'ye karşı grafiğinden saptanabilir. Geniş bir konsantrasyon aralığında (χ) doğrusaldır. Bu Λ^0,limit ekivalent iletkenlik verilerinden f değerlerini Eisenberg metoduna göre bulmak mümkün değildir. Bundan dolayı deneysel sonuçlar ,teori ile karşılaştırılarak f değerleri Manning Teorisi ile verilen $\lambda_{p,teori}$ 'in hesaplanması ile bulunur.

3.5.2.Kondüktometrik Titrasyonlar:

3.5.2.1.Kondüktometrik Titrasyon Eğrileri:

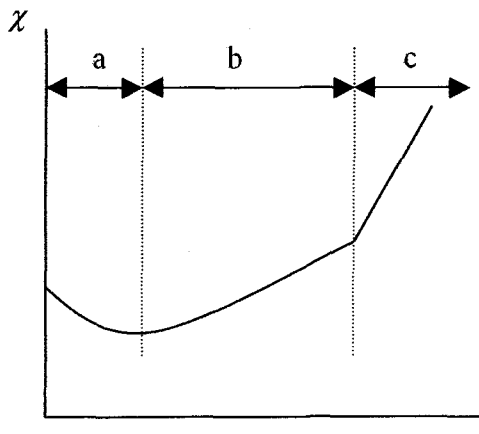
Bir HA poliasidinin disasiasyon dengesi ,disasiasyon sabiti ile karakterize edilir.

$$k_a=\frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

Kuvvetli bir baz (BOH) ile titrasyon yapıldığında çözeltide iki reaksiyon gerçekleşir:

$$A^- + H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + A^- \qquad (i)$$
$$AH + OH^- \longrightarrow H_2O + A^- \qquad (ii)$$

Çözeltinin (χ) spesifik iletkenliği,ilave edilen bazın hacmi(V)'nin bir fonksiyonu olarak ölçülür. İletkenlik eğrisi karakteristik bir özelliğe sahiptir (Trivedi ve Patel,1985) ve şekildeki gibi üç bölgeye ayrılabilir.



Şekil 3.12 α_n'in fonksiyonu olarak CMC'ün χ iletkenliğinin değişiminin şematik gösterimi

a bölgesi: CMC'nin başlangıç konsantrasyonu c_0 ve ilave edilen bazın ekivalent sayısı x ise;

$$[A^-] = x \quad ,[AH] = c_0 - x \quad ; \quad [H^+] = \frac{k_a(c_0 - x)}{x} \tag{3.68}$$

$$\chi = \Lambda_{H^+} + \frac{k_a(c_0 - x)}{x} + \Lambda_{A^-}.x + \Lambda_{B^+}.x + \text{Suyun iletkenliği ihmal} \tag{3.69}$$

yazılabilir. Eğrideki minimum ise aşağıdaki eşitlikle verilir ;

$$\frac{d\chi}{dx} = -\Lambda_{H^+}.\frac{k_a.c_0}{x^2} + \Lambda_{B^+} + \Lambda_{A^-} = 0 \quad \text{(İlave edilen baz miktarı ile iletkenliğin değişimi)} \tag{3.70}$$

Böylece ,eğrideki minimuma karşılık gelen baz ekivalent sayısı şu şekilde ifade edilir :

$$x^2 = \frac{\Lambda_{H^+}.k_a.c_0}{\Lambda_{B^+} + \Lambda_{A^-}} \approx \frac{\Lambda^0_{H^+}.k_a.c_0}{\Lambda^0_{B^+} + \Lambda^0_{A^-}} \tag{3.71}$$

Burada (Λ_{H^+}),($\Lambda^0_{B^+}$) ve ($\Lambda^0_{A^-}$) ,sonsuz seyreltiklikte H^+,B^+ ve A^-iyonlarının ekivalent iletkenlikleridir. (3.71) nolu eşitliğe göre minimumun yeri k_a ve c_0 'a bağlıdır. Konsantrasyon ve k_a arttıkça minimum orijinden o kadar sapar yada tersi durum söz konusu olur. Bu durum Şekil 3.12 'de görülmektedir. Şekil 3.12'deki (a) bölgesi ,zahiri olarak (i) reaksiyonuna karşılıktır.

(a) bölgesinden sonraki bölgede ,poliiyon ,(A^-),üzerindeki yükteki artış yüzünden, disosiasyonun baskılanması olayı önem kazanır. İletkenlik eğrisindeki (a) bölgesi , H^+ iyonlarının (i) reaksiyonuna göre iki kat tüketimi ve CMC 'ün disosiasyonun baskılanması yüzünden ,doğrusal bir eğri şeklinin alır.

b bölgesi: Minimumdan ekivalent noktasına kadar eğrinin tabiatı (ii) reaksiyonuna karşılık gelen lineer düzeltilmiş bir kısmı gösterir ve titrasyonun son noktasına yakın bir yerde iç tarafa kıvrılır. Eğrinin bu karakteristik tabiatı,zıt iyonların kondensasyonu (yoğunlaşması) olayına atfedilir. (ii) reaksiyonuna göre, bazın azar azar ilave edilmesi ile poliiyon üzerindeki yüklerin sayısı doğrusal olarak artar ve buna bağlı olarak iletkenlik eğrisinin lineer olarak artması beklenir. Fakat, ilave edilen bazdan zıt iyonların poliiyona bağlanması ilerledikçe,

CMC zincirleri üzerindeki yükler nötralizasyonla artmasına rağmen ,sonuç yükün azalması ile iletkenlik bir doygunluğa ulaşır.

c bölgesi: Bazın fazlasının ilave edildiği bu bölge, eğimi OH^- ve B^+ iyonlarının mobilitelerine bağlı olan lineer bir kısımla karakterize edilir.

3.5.2.2.Konsantrasyon Etkisi:

İyonoforik polielektrolitlerde, poliiyon üzerindeki iyonlaşmış grupların sayısı stokiyometrik olarak tanımlanır. Serbest CMC gibi iyonojenik polielektrolitlerin çözeltilerinde ,zincir üzerinde iyonlaşmış grupların kesri ,asdin intristik disosiasyon sabiti ile saptanır. Bu asit sabiti konsantrasyon ile değişir ve genellikle sabit değildir (Katchalsky vd.,1954). İyonojenik bir aside (CH_3COOH gibi),monovalent bir bazın (NaOH)ilavesiyle iyonoforik (iyon örgüsüne sahip)elektrolit elde edilir. Bu durum poliiyon ve küçük iyonların bir karışımı nedeniyle tüm iletkenliğin artışına neden olur. Bu çalışmada her CMC-alkali çözeltisinde bu tür poliiyon bulunduğu ve çözücü hızının sıfır olduğu kabul edilmiştir.

c,c_{B^+} ,c_{H^+} ve c_{OH^-} sırasıyla stokiyometrik CMC ,serbest katyon ,hidrojen ve hidroksit konsantrasyonları ekvg/L olarak ,keza χ , χ_p , χ_{B^+} , χ_{H^+} , χ_{OH^-} 'da sırasıyla toplam çözelti spesifik iletkenliği, poliiyon yüzünden spesifik iletkenlik ,ilave edilen bazın katyonu ,hidrojen iyonu ve hidroksit iyonu spesifik iletkenlikleri olsun(Wall ve Doremus,1954).Sonuç olarak ;

r = ekvg/L olarak ilave edilen baz stokiyometrik konsantrasyonu

i = Poliiyon üzerindeki yüklerin sayısı

j = Her poliiyon ile asosiye olmuş baz katyon sayısı

s = Substitüsyon derecesi kerre polimerizasyon derecesi,yani poliiyon üzerindeki toplam yük

f = Polimerle asosiye olmamış bazın katyon kesri yani ilave edilen bazın serbest katyonlarının kesri olduğuna göre;

$$\chi = \chi_p + \chi_{B^+} + \chi_{H^+} + \chi_{OH^-} \tag{3.72}$$

yazılabilir.Burada,

$$\chi_p = \Lambda_p .c.i / 1000\, s \tag{3.73}$$

$$\chi_{B^+} = r.f .\Lambda_{B^+} / 1000 \tag{3.74}$$

$$\chi_{H^+} = c_{H^+} .\Lambda_{H^+} /1000 \tag{3.75}$$

$$\chi_{OH^-} = c_{OH^-} \Lambda_{OH^-} /1000 \tag{3.76}$$

olup ,çözeltinin elektronötralite eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$c\frac{i}{s} = c_{H^+} + r.f - c_{OH^-} \tag{3.77}$$

Bu eşitlikten de polimer yük kesri ,i/s,ifadesi yazılabilir.

$$\frac{i}{s} = \frac{r}{c}.f + \frac{c_{H^+} - c_{OH^-}}{c} \qquad (3.78)$$

İlave edilen bazın katyonundan da denge eşitliği yani polimer katyon kesri *j/s* yazılabilir.

$$\frac{j}{s} = \frac{r}{c}(1-f) \qquad (3.79)$$

Yukarıda tanımlanan miktarlar ,polimer yük kesri ve polimer katyon kesri ,çözeltide poliiyonun durumunu belirler.

İlave edilen bazın serbest katyonlarının kesri , f ,taşıma sayısı denemeleri yardımıyla hesaplanabilir (Huizenga vd.,1950).Bu çalışmada polimer çözeltilerinin pH ölçümlerinden H^+ ve OH^- iyon miktarları tayin edilmiştir. Çözeltide bu küçük iyonların mobiliteleri poliiyon varlığına rağmen ,değişmeden kalırlar. Bundan dolayı bu iyonların ekivalent iletkenlikleri poliiyonların varlığı için düzeltilmesine gerek olmaz. İletkenlik ölçümlerinden f değerleri aşağıdaki işlem sırasına göre hesaplanır(Trivedi ve Patel,1985).Öncelikle bağlı iyonların kesri,(1- f)'nin tüm iletkenliğe katkısı olduğu kabul edilerek ,bu bağlı iyonlar için,bir iletkenlik katsayısı ,k',nın hesaplarda yer alması gereklidir.

Bağlı katyonların ekivalent iletkenliğinin ,serbest iyonlarınkinden farklı olmadığı varsayılır.Bu varsayıma göre ;bir polielektrolit çözelti için toplam iletkenlik üç terimin toplamıdır,

$$\chi = 10^{-3}.c.[\alpha_n.f.\Lambda_p + \alpha_n\ f.\Lambda_{B^+} + \alpha_n\ (1-f).\ k'.\Lambda_{B^+}] \qquad (3.80)$$

$$\chi = 10^{-3}.c.[\alpha_n.f\{\Lambda_p + \Lambda_{B^+}\ (1-k')\} + \alpha_n.\ k'.\Lambda_{B^+}] \qquad (3.81)$$

$$\chi = 10^{-3}.c.[i\{\Lambda_p + \Lambda_{B^+}\ (1-k')\} + \alpha_n.\ k'.\Lambda_{B^+}] \qquad (3.82)$$

Burada $i = \alpha_n.f$,serbest iyonların kesri,

Λ_p = poliiyon ekivalent iletkenliği,

Λ_{B^+} =nötralizasyonda kullanılan bazın katyonunun ekivalent iletkenliği,

k'=bağlı zıt iyonların iletkenlik faktörü, α_n = nötralizasyon derecesidir.

k' değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$k' = \frac{(\text{Eğim})_\chi}{\Lambda_{B^+}.c.10^{-3}} \qquad (3.83)$$

Burada $(\text{Eğim})_\chi = \frac{d\chi}{d\alpha}$ olup,farklı konsantrasyonlardaki HCMC çözeltilerinin sodyum hidroksit ile titrasyonu sırasında $\chi = f(\alpha_n)$ grafiklerinden hesaplanır.

Eğer Λ_p ve f 'in katyonlarından bağımsız olduğu kabul edilirse ,o zaman bir çift katyon ,B_1 ve B_2 ,için şu bağıntı yazılır.

$$\Delta\chi_{1,2} = 10^{-3}.c.[(\Lambda_{B2} - \Lambda_{B1})\{i(1-k') + k'.\alpha_n\}] \quad (3.84)$$

Her (α_n) değeri için , f + k'(1- f) miktarı hesaplanabilir,sonra $i = \alpha_n.f$ 'den i elde edilebilir. Daha sonra k', f ve i değerlerinin (3.82) eşitliğinde yarine konulması ile buradan Λ_p'ler çekilir. Ortalama Λ_p değeri aşağıdaki eşitlikte yerine konularak f değeri ,ikinci kez hesaplanır.

$$\chi = 10^{-3}.c.f.\alpha_n(\Lambda_p + \Lambda_{B^+}) + 10^{-3}.[H^+].\Lambda_{H^+} \quad (3.85)$$

Böylece ,yeni f ve (1-f) değerlerinin bilinmesi ile ,poliiyona bağlanan Na^+ konsantrasyonunun değeri ,farklı nötralizasyon dereceleri için daha doğru olarak hesaplanabilir. (3.72) eşitliğindeki , χ_{B^+} , χ_{H^+} ve χ_{OH^-} değerlerinin ,3.74,3.75,3.76 bağıntıları yardımıyla hesaplanması ile de χ_p buradan kolaylıkla çekilebilir. 3.73 eşitliğinden de Λ_p'ler ikinci kez hesaplanır (polimer yük kesri *i/s* (3.78) eşitliğinden hesaplanarak).

3.6.VİSKOZİTE ve VİSKOZİTE - KONSANTRASYON İLİŞKİSİ :

Çözeltide poliiyon boyutları genellikle viskozitenin konsantrasyona bağımlılığını ölçmek suretiyle saptanır (Kırk Othmer,1982).Bir polielektrolit çözeltisinin indirgenmiş viskozitesi şöyle saptanır.

$$\eta_{sp}/c = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \Big/ c \qquad (3.86)$$

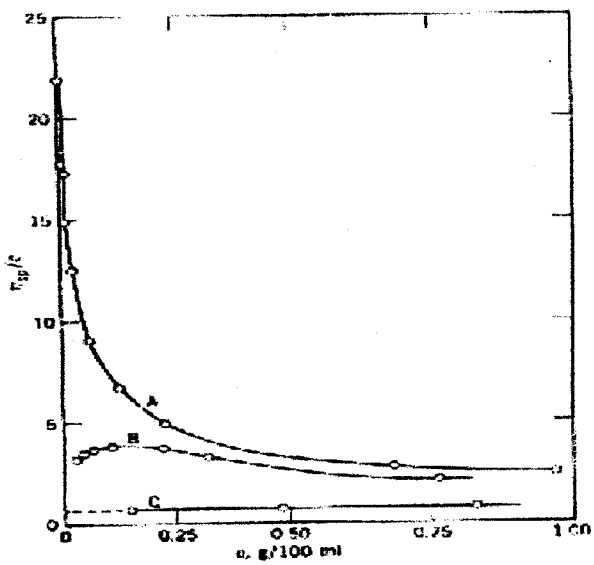
Burada η ve η_0 ,çözeltinin ve saf çözücünün ölçülen viskoziteleri,c ise g/100mL ya da ekvg/L cinsinden poliiyon konsantrasyonudur. $\eta_{sp}/c = f(c)$ grafiği çizilip c=0 'a ekstrapolasyon yapılırsa ,intristik viskozite (gerçek viskozite)$[\eta]$ hesaplanır.

Yüksüz (non –iyonik)zincir polimerler için,indirgenmiş viskozite genellikle aşağıdaki Huggins eşitliğine uyar.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H.[\eta]^2.c \qquad (3.87)$$

Burada k_H ,çözeltideki polimer zincirler arasındaki etkileşimleri yansıtan bir sabittir ve değeri yaklaşık 0,5 'dir. Yukarıdaki eşitliğe göre yüksüz zincir polimerlerin indirgenmiş viskoziteleri ,poliiyon konsantrasyonunun lineer bir fonksiyonudur. Bir poliiyon üzerindeki yükler arasındaki kulombik etkileşimler seyrelme ile değişir.

Bir polielektrolit çözeltisine yeterli miktarda tuz ilavesi poliiyon yükler arasındaki uzun-mesafe itmelerini perdeler. Şekil 3.86 poli[N-butil-4-vinil piridinum]bromürün indirgenmiş viskozitesinin ,ilave edilen sodyum klorürün çeşitli konsantrasyonlarındaki c'nin bir fonksiyonu olarak çizilen eğrilerini göstermektedir.



Şekil 3.13 Poli[N-butil-4-vinilpiridinum] bromürün indirgenmiş viskozitesi A: çözücü su, B: çözücü 0,001 N potasyum bromür, C: çözücü 0,034 N potasyum bromür (Fuoss ve Strauss,1948).

c,poliiyon konsantrasyonu azalırken ,ilave edilen tuz poliiyonlar arasındaki uzun-mesafe etkileşimlerinde önemli olmaya başlar. Bu etki sonucu c azalırken ,indirgenmiş

viskozite , η_{sp}/c ,artar,bir maksimuma ulaşır ,daha fazla seyrelme ile aniden düşer. İndirgenmiş viskozitedeki bu azalma ,iyonik safsızlıklarla ve çözücünün self-iyonizasyonu sonucunda poliiyonlar arası etkileşimlerin perdelenmesi nedeniyle ortaya çıkar.

Huggins eşitliğinde sapma gösteren viskozite ölçümleri bir çok belirsizlik içerir. Bir likit içindeki yüklü katı bir makromolekülün hareketi,yalnız sürtünme kuvvetleri ile değil, keza iyon atmosferi ile poliiyon yüklerin etkileşimlerinden doğan elektrik kuvvetlerle de geciktirilir. Bu etki çözeltilerde bükülebilir zincir poliiyonlar için ihmal edilir. Bükülebilir saf polielektrolit çözeltilerin davranışı , tuz ilave edilmiş polielektrolit çözeltilerinkinden oldukça farklıdır. Tuz fazlası katıldığında viskozite genellikle azalır. Basit bir elektrolit olan tuz , poliiyonlar etrafındaki elektrostatik çevreyi stabilize eder. Böylece poliiyon boyutlarındaki değişimler ve poliiyon-poliiyon etkileşimleri bastırılır (Encylopedia of Polymer Sci. And Tchnology ,1969,s.837).

Tuzsuz polielektrolit çözeltilerde , Fuoss ve Strauss oldukça yüklü saf bir lineer polielektrolit çözeltisinin indirgenmiş viskozitesini aşağıdaki ampirik bağıntı ile vermiştir (Fuoss ve Strauss,1948).

$$\eta_{sp}/c = \frac{A}{1+B\sqrt{c}} \qquad \text{ya da} \qquad c/\eta_{sp} = A + B\sqrt{c} \tag{3.88}$$

Seyrelme ile η_{sp}/c'deki keskin yükselme öncelikle poliiyonun genleşmesi yüzündendir. Seyrelme ,zıt iyon disosiasyonundaki artışı geliştirir. Böylece poliiyon dışı itme kuvvetleri poliiyon boyutunu şişirmek için harekete geçer. Sonsuz seyreltiklikte η_{sp}/c'nin uzatılmış limit değeri (3.88 eşitliğindeki A miktarı) tamamen gerilmiş bir çubuk poliiyonun intristik viskozitesiyle aynıdır (Gregor ve Gold , 1957).

4.DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

4.1.DENEYSEL ÇALIŞMA :

4.1.1.Cihaz ve Kimyasal Maddeler:

CMC'ün asit ve alkali tuzlarının sulu çözeltilerde fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde aşağıdaki cihaz ve kimyasal maddeler kullanıldı :

1) 300ile 2000 Hz frekansa ayarlanabilen Metrohm 660 tipi dijital kondüktometre

2) Kap sabiti 0,8 cm^{-1} olan daldırma tipi Pt Metrohm iletkenlik elektrodu

3) 20°C 'de temperatür düzeltmesine yardımcı olan Metrohm Pt Probe

4) Metrohm 632 pH-metre

5) Cam ve referans elektrotlardan oluşan kombine Metrohm pH elektrodu (6.1243.010).

6) Mağnetik Karıştırıcı(Nüve-MK318)

7) Brookfield LV-II Digital Viscometer

8) LV Spindle Set (Silindirik mil)

9) Metrohm (6.1418.220)çift cidarlı kap

10) Vakum etüvü(Nüve-EV018Vakummetre)

11) Evaparatör(Büchi Rotavapor-R)

-NaCMC(Low Viscosity)(SD=0,7-0,85 Fluka Bio Chemika ,21900,Carboxymethylcellulose Sodium Salt [Sodium carboxymethylcellulose low viscosity > %99,5] 90-200 mPa.S (%4 in water 25°C))

-Amberlet IR 120 , Katyonik reçine

-LiOH (Merck)

-KOH (Merck)

-NaOH (Merck)

-HCl (Merck)

-Na_2CO_3 (Merck)

-KCl (Merck)

-Bidestile saf su

Şekil 4.1. Çalışmada Kullanılan Düzenek

4.1.2.Deneysel Yöntem:

4.1.2.1.HCMC'nin hazırlanması:

-İyon Değiştirici kolonun Hazırlanması:

Sönmezoğlu vd. (1997) 'nin çalışmasındaki Arap zamkından arabik asidin hazırlanmasına benzer olarak HCMC içinde aynı tip iyon değiştirici kolon ,Amberlet IR 120,50×1 cm'lik kolon kuruldu. Sonra 2mL/dak. Hızla 200 mL 2N HCl geçirilerek kolon rejenere edildi(H^+ formuna getirildi).Daha sonra asit reaksiyonu vermeyinceye kadar bidestile su ile yıkandı. Düşük viskoziteli NaCMC'nin %1'lik çözeltisi bu kolondan geçirilemediğinden Swintowsky vd. (1955a)'nin çalışmasına göre bu sistem değiştirildi. Buna göre, 40gr Amberlet IR tartıldı ve 500mL'lik erlene 250mL su ile konuldu. Sonra 2N HCl çözeltisi ile 24 saat bekletildi,asit reaksiyonu vermeyinceye kadar yıkandı ve dekante edildi.

-HCMC elde edilmesi:

3gr düşük viskoziteli NaCMC'den 500mL'lik bir behere tartıldı,az miktar su ile ıslatılarak şişmesi için bir gece bekletildi. Daha sonra çözelti 300gr'a su ile tamamlanarak %1'lik çözelti haline getirildi. Bu çözelti temizlenmiş olan reçine içerisine aktarıldı, 15-20 dak. Çalkalanarak 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra asit haline dönüşen numune stok çözelti olarak elde edildi.

-HCMC asidinin ekivalent tartısının belirlenmesi:

Stok çözelti olarak elde edilen HCMC'nin konsantrasyonu potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonla saptandı. Daha sonra tartımla alınan belli bir stok HCMC çözeltisi,döner evaparatörde 40°C'de vakum altında derişik hale getirildi,sonra jelleşen HCMC vakum etüvünde 40°C'de sabit tartıma kadar kurutuldu. Kurutulan bu örneğin ekivalent ağırlığı 281,6 olarak bulundu. Bu ekivalent ağırlık değerinin literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görüldü(Swintowsky vd. 1955a).

4.1.2.2.HCMC tuzlarının Hazırlanması:

CMC'den yukarıda anlatıldığı şekilde elde edilen HCMC stok çözeltilerinin konsantrasyonları potansiyometrik titrasyonla saptandıktan sonra ,tartılarak alınan HCMC çözeltilerini nötralize etmek için gerekli LiOH,NaOH,KOH miktarları hesaplanarak ilave edildi. Çözeltilerin pH'ları bir pH metre yardımıyla 7-7,5 arasında olacak şekilde ayarlandı. Li, Na ve KCMC tuzları stok çözeltiler halinde elde edildi. HCMC'nin yukarıda hazırlanan alkali metal tuzlarının ekivalent ağırlıkları daha önce bulunan HCMC'nin ekivalent tartısından ve ilgili tuzun katyonunun ekivalent atom ağırlığından yararlanılarak hesaplandı. LiCMC 287,6 ;NaCMC 303,6;KCMC 319,6 olarak bulundu.1gr HCMC'ü nötralleştiren ya da tuzuna karşılık gelen ekvg. baz miktarları şöyle bulunmuştur:

HCMC=1/281,6=35,51×10^{-4} ekvg baz

NaCMC=1/303,6=32,94×10^{-4} ekvg baz

KCMC=1/319,6=31,29×10^{-4} ekvg baz

LiCMC=1/287,6=34,77×10^{-4} ekvg baz

-Çözeltilerin Hazırlanması:

HCMC asit ve tuzlarının derişik stok çözeltilerinden tartılarak hazırlanan 2,2×10^{-5} - 1,6×10^{-2} ekvg/L konsantrasyon aralığındaki asit ve tuz çözeltileri derişik stok çözeltilerinden 100 mL'lik balon jojelere tartılıp hacme seyreltilerek hazırlandılar. Çözeltilerin hazırlanmasında ,spesifik iletkenliği 1,6-2,2×10^{-6} $ohm^{-1}cm^{-1}$ olan bidestile su kullanıldı. Çözeltilerin spesifik ağırlıkları 100mL'lik hacmin tartımı yoluyla saptandı. g/100mlt cinsinden hazırlanan çözelti konsantrasyonlarını ekvg/L'ye çevirmek için polimerin işgal ettiği hacim düzeltmesi aşağıdaki bağıntılar yardımıyla yapıldı.(Brigg,1934).

$$\mu = 1 - (1000 \times S) / (1000+a) H \quad (4.1)$$

$$V = (1000+a)/(35,51 \times 10^{-4}) \times S \times a \quad (4.2)$$

$$V_e = V(1-\mu) \quad (4.3)$$

$$N = 1/V_e \text{ (ekvg/L)} \quad (4.4)$$

Burada (a),1000g suda çözülen kuru kolloid gram miktarı ;(μ), gum tarafından işgal edilen toplam çözelti hacim kesri ;(1-μ),miceller arası sıvı hacim kesri ;(S),çözeltilerin spesifik ağırlığı ;(H),suyun spesifik ağırlığı (20°C'de 0,9982);V_e,çözeltilerin ekivalent hacimleri ;N,çözeltilerin normalitesi(ekvg/L); 35,51×10^{-4} , 1g HCMC'yi nötralleştiren ekvg baz miktarıdır.

4.1.2.3.Potansiyometrik Titrasyonlar ve Kondüktometrik Titrasyonlar:

1,572×10^{-2} ile 1,505×10^{-3} ekvg/L konsantrasyon aralığında hazırlanan HCMC çözeltilerinin potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonları ,aynı bir kap(çift cidarlı kap) içinde ,iletkenlik ve pH elektrodunun ve bir karıştırıcının yardımıyla 20°C 'de gerçekleştirildi.Deneyler farklı hidroksitlerle aynı şekilde tekrarlandı.

4.1.3.Deneyin Yapılışı :

-İletkenlik ölçümleri:

2000Hz frekansta ,20°C'de bir Pt Probe ile temperatür düzeltmesinin yapıldığı Metrohm 660 tipi bir dijital kondüktometre ile gerçekleştirildi. İletkenlik elektrodu olarak Pt süngeri ile kaplanmış kap sabiti 0,8 cm^{-1} olan daldırma tipi Pt elektrot kullanıldı.

Çözeltinin , χ ,spesifik iletkenliği $\chi = K/R$ bağıntısına dayanarak kalibrasyonu yapılan kondüktometreden doğrudan okunmuştur. Burada K iletkenlik elektrodunun kap sabiti ,R ise çözelti direncidir.

Kap sabiti her denemede 0,1M KCl ile kontrol edildi. Çözeltilerin ölçülen spesifik iletkenlikleri çözeltiyi hazırlamakta kullanılan bidestile suyun spesifik iletkenliğe göre düzeltildi.

-pH ölçümleri:

Potansiyometrik titrasyonlar ve çözeltilerin pH'ları 20°C'da çift cidarlı kapta cam ve referans elektrotlardan oluşan kombine bir pH elektrodu yardımıyla Metrohm 632 pH metresinde ölçüldü.

-Viskozite Ölçümleri:

Çözelti viskoziteleri (centipoise olarak) Brookfield LV-II model ,digital bir viskozimetre ve silindirik bir mil yardımıyla , bir su banyosunda 20°C'da ölçüldü.

4.2.DENEYSEL BULGULAR :

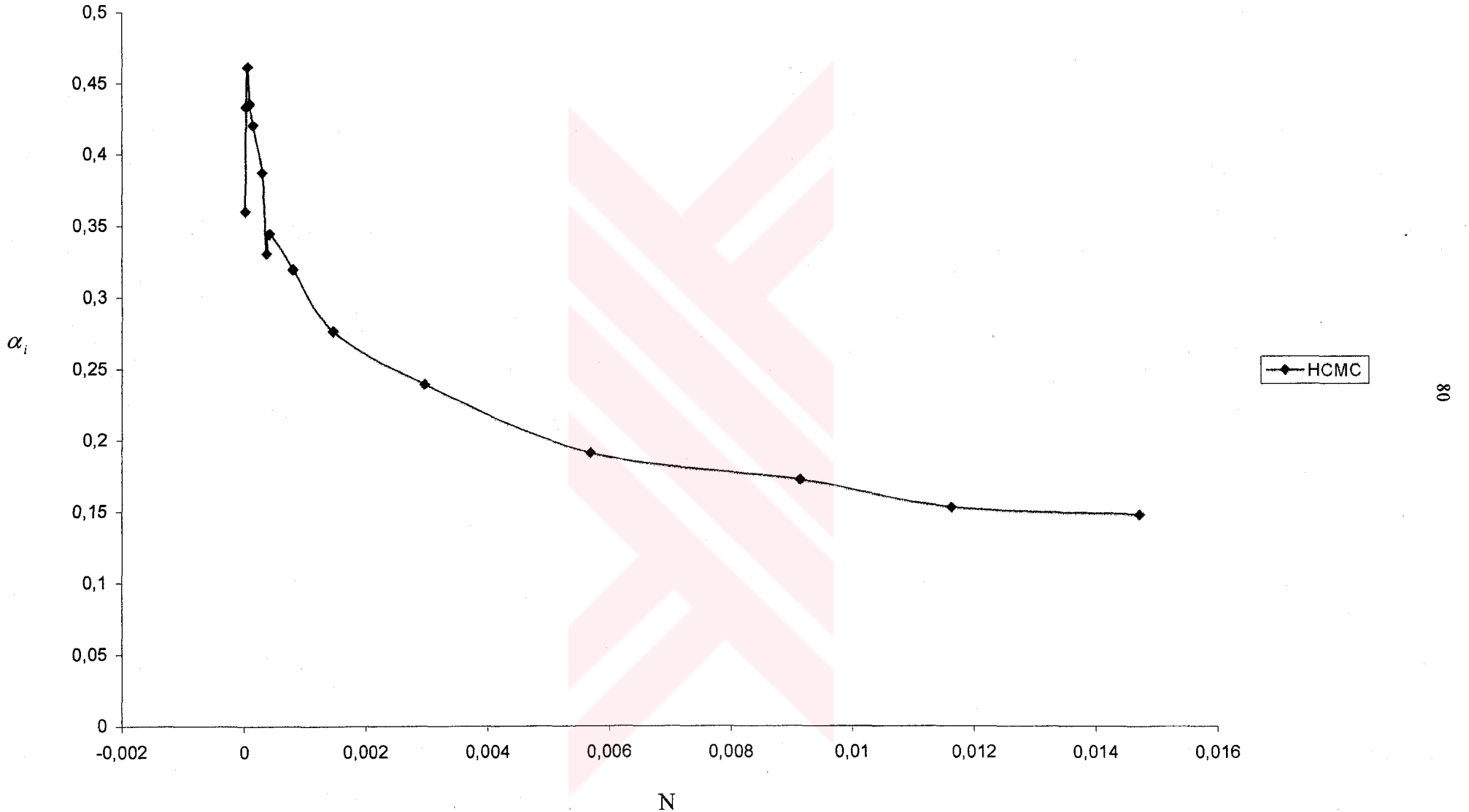
4.2.1.HCMC için veriler :

Çizelge 4.1. CMC asidinin değişen seyrelmelerdeki iletkenlik verileri

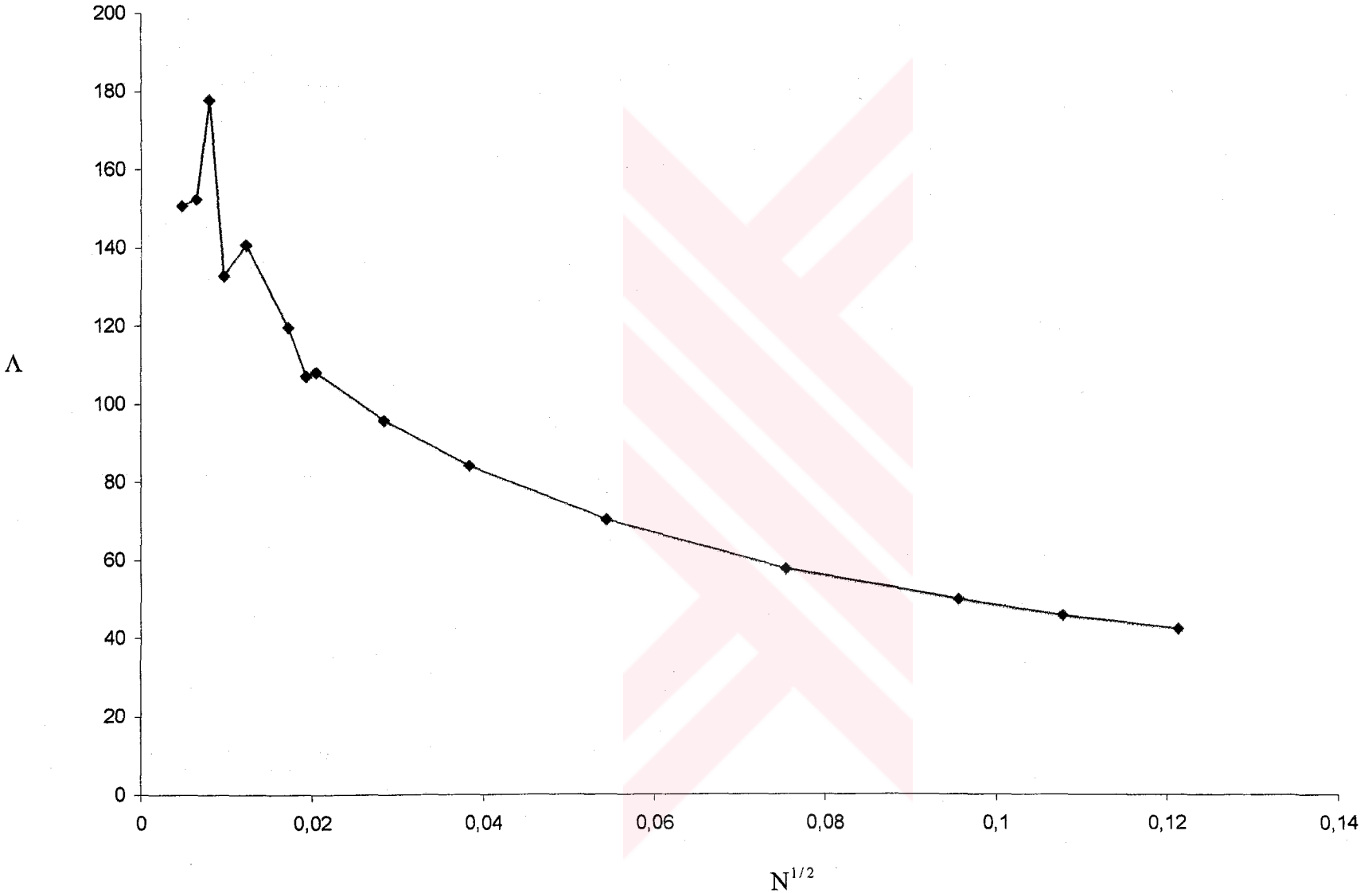
a (g/1000g) $\times 10^3$	S	1-μ	V_e (L)	N=[T] (ekvg/L) $\times 10^3$	$N^{1/2}$ $\times 10^3$	$\chi_{düzeltilmiş}$ ($ohm^{-1}cm^{-1}$) $\times 10^6$	Λ_{asit} ($ohm^{-1}cm^2ekvg^{-1}$)	$1/\Lambda$ $\times 10^3$	ΛN $\times 10^3$
6,5	0,9978	0,9996	43273	0,0231	4,8	3,48	150,6494	6,64	3,48
11,64	0,9982	0,9999	23807	0,042	6,48	6,40	152,381	6,58	6,38
18,06	0,9984	1,00018	15628	0,064	8	11,27	177,6563	5,68	11,3
26,5	0,9986	1,00038	10688	0,0936	9,67	12,41	132,5855	7,57	12,3
42,4	0,9988	1,00056	6648	0,150	12,2	21,08	140,5333	7,14	21
83,9	0,9991	1,00082	3362	0,297	17,2	35,48	119,4613	8,37	35,5
104,97	0,9993	1,0010	2691	0,372	19,3	39,78	106,9355	9,35	39,8
118,07	0,9996	1,0013	2389	0,418	20,4	45,18	108,0861	9,26	45,1
227,2	0,9998	1,0014	1242	0,805	28,4	76,98	95,62733	10,5	76,9
415,7	1,0003	1,0017	679	1,47	38,3	123,58	84,06803	11,9	123,5
863,3	1,0010	1,0020	337	2,96	54,4	208,08	70,2973	14,2	208
1605,8	1,0013	1,0015	175,7	5,69	75,4	328,08	57,65905	17,4	328
2577,6	1,0016	1,0008	109	9,14	95,6	456,08	49,89934	20	456
3282,6	1,0017	1,0002	85,9	11,63	108	532,08	45,75064	21,9	531
4151,6	1,0033	1,0009	67,9	14,71	121	622,08	42,2896	23,6	622

Çizelge 4.2. CMC asidinin değişen seyrelmelerdeki pH verileri

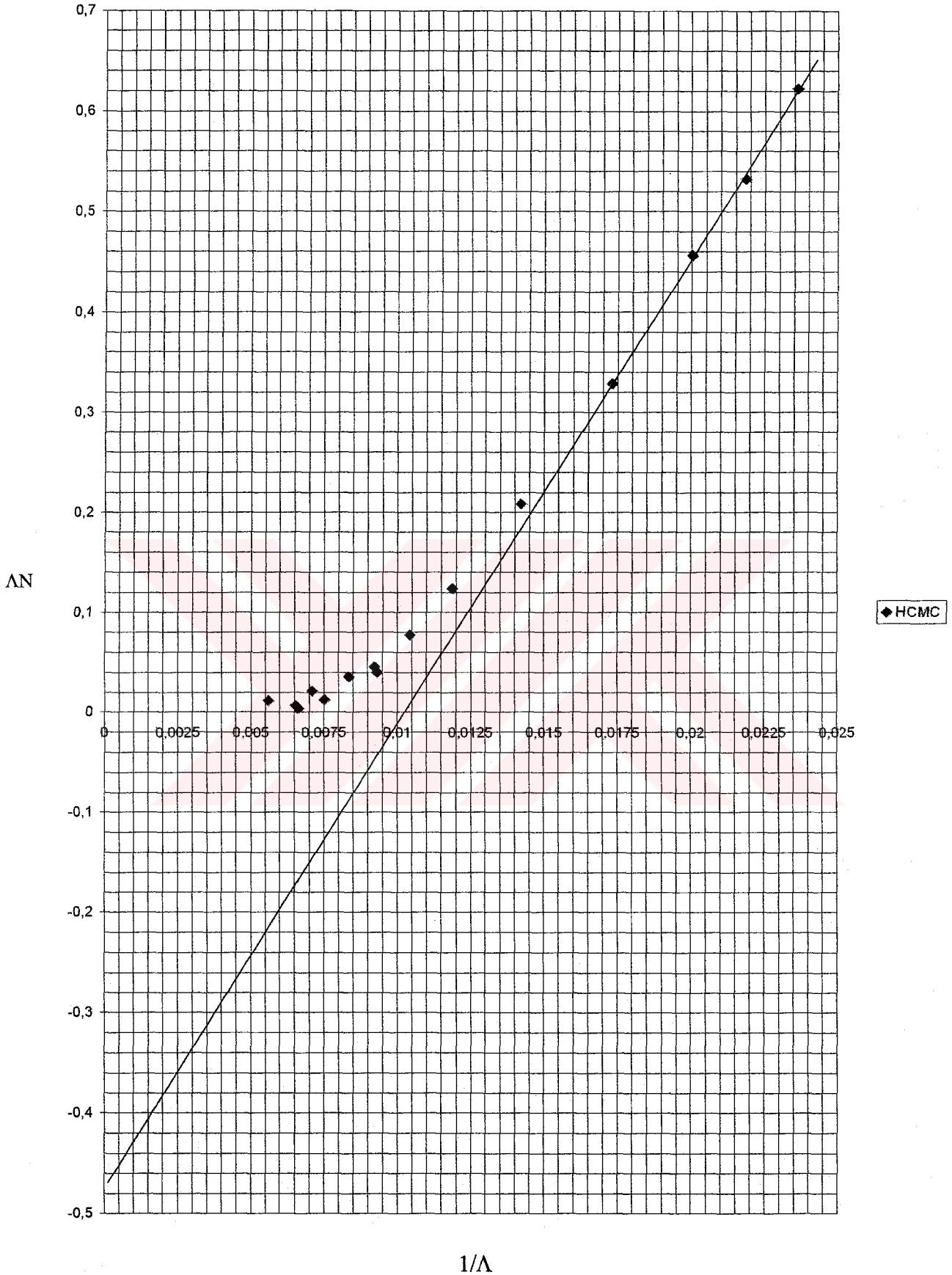
N=[T] (ekvg/L) $\times 10^3$	pH	$[H^+]=[A^-]$ $\times 10^5$	$[HA]=[T]-[H^+]$ $\times 10^5$	$\frac{[A^-]}{[HA]}$	$-\log\frac{[A^-]}{[HA]}$	$pK=pH-\log\frac{[A^-]}{[HA]}$	$\alpha=\frac{[H^+]}{[T]}$
0,0231	5,08	0,831	1,479	0,562	0,2503	5,33	0,360
0,042	4,74	1,82	2,38	0,765	0,1163	4,85	0,433
0,064	4,53	2,95	3,45	0,855	0,0680	4,60	0,461
0,0936	4,39	4,07	5,29	0,769	0,1141	4,50	0,435
0,150	4,20	6,31	8,69	0,726	0,1390	4,34	0,420
0,297	3,94	11,5	18,2	0,632	0,1993	4,14	0,387
0,372	3,91	12,3	24,9	0,494	0,3062	4,22	0,330
0,418	3,84	14,4	27,4	0,525	0,2798	4,12	0,344
0,805	3,59	25,7	54,8	0,469	0,3288	3,92	0,319
1,47	3,39	40,7	106,3	0,383	0,4168	3,81	0,276
2,96	3,15	70,8	225,2	0,314	0,5031	3,65	0,239
5,69	2,96	109	487	0,224	0,6497	3,61	0,191
9,14	2,80	158	756	0,209	0,6798	3,48	0,172
11,63	2,75	178	985	0,181	0,7423	3,49	0,153
14,71	2,66	219	1252	0,175	0,7569	3,42	0,148



Şekil 4.2a. CMC asidi için konsantrasyon N (ekg/L) ile disosiasyon α_i derecesinin değişimi



Şekil 4.2b. CMC asidinin konsantrasyonunun karekökü ($N^{1/2}$ $(ekg/L)^{1/2}$) ile eşdeğer iletkenliklerinin Λ ($cm^2\ ekg^{-1}\ ohm^{-1}$) değişimi



Şekil 4.3. CMC asidine Ostwalt Seyreltiklik yasasının uygulanması. ΛN=f(1/Λ) eğrisinden çalışılan konsantrasyon aralığında hesaplanan grafik değerler: -k =-(Ox.(-Oy))=4,84×10^{-3}, Λ^0=1/Ox=97,1 (ohm^{-1} cm^2 ekg^{-1})

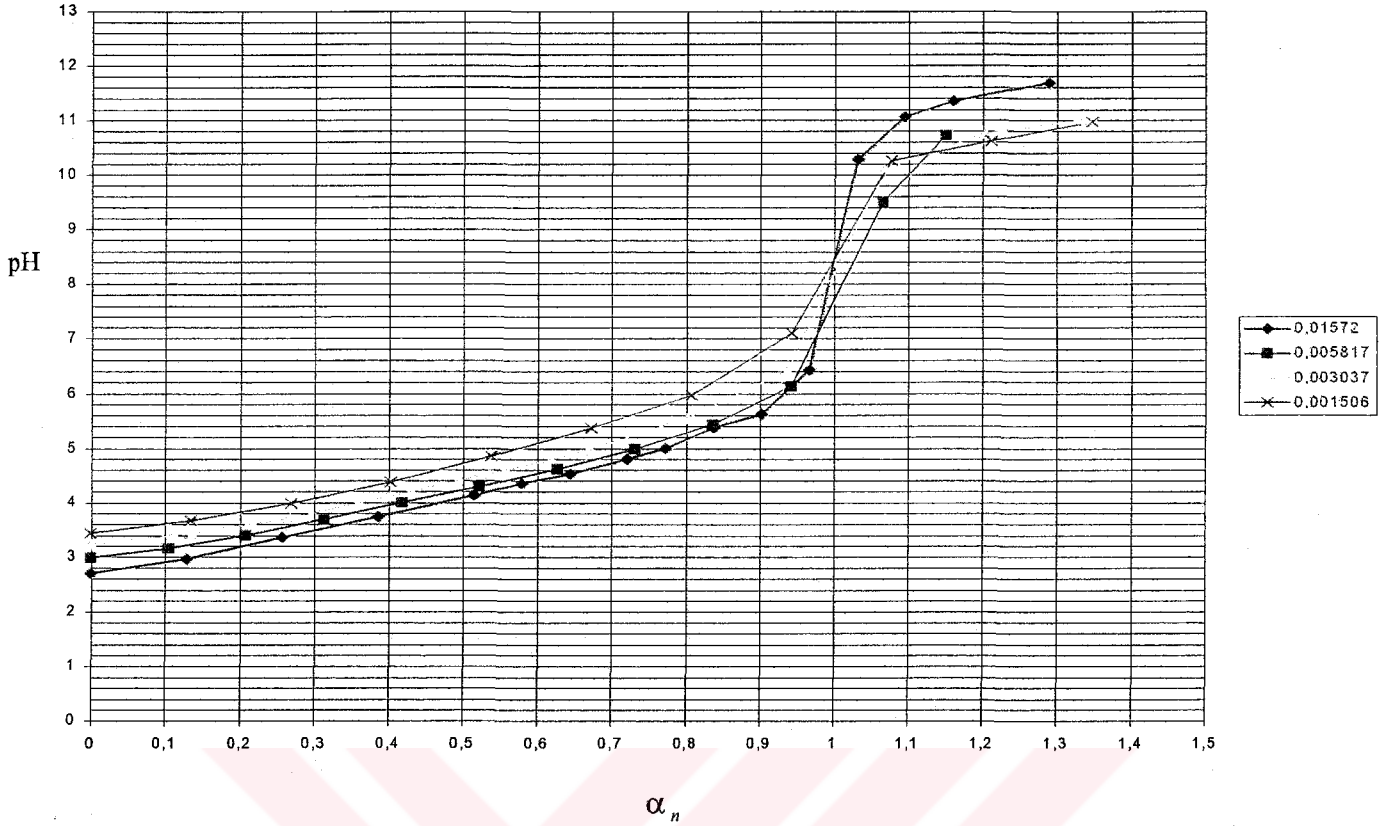
4.2.2.Potansiyometrik Çalışma :

4.2.2.1.Potansiyometrik Titrasyon

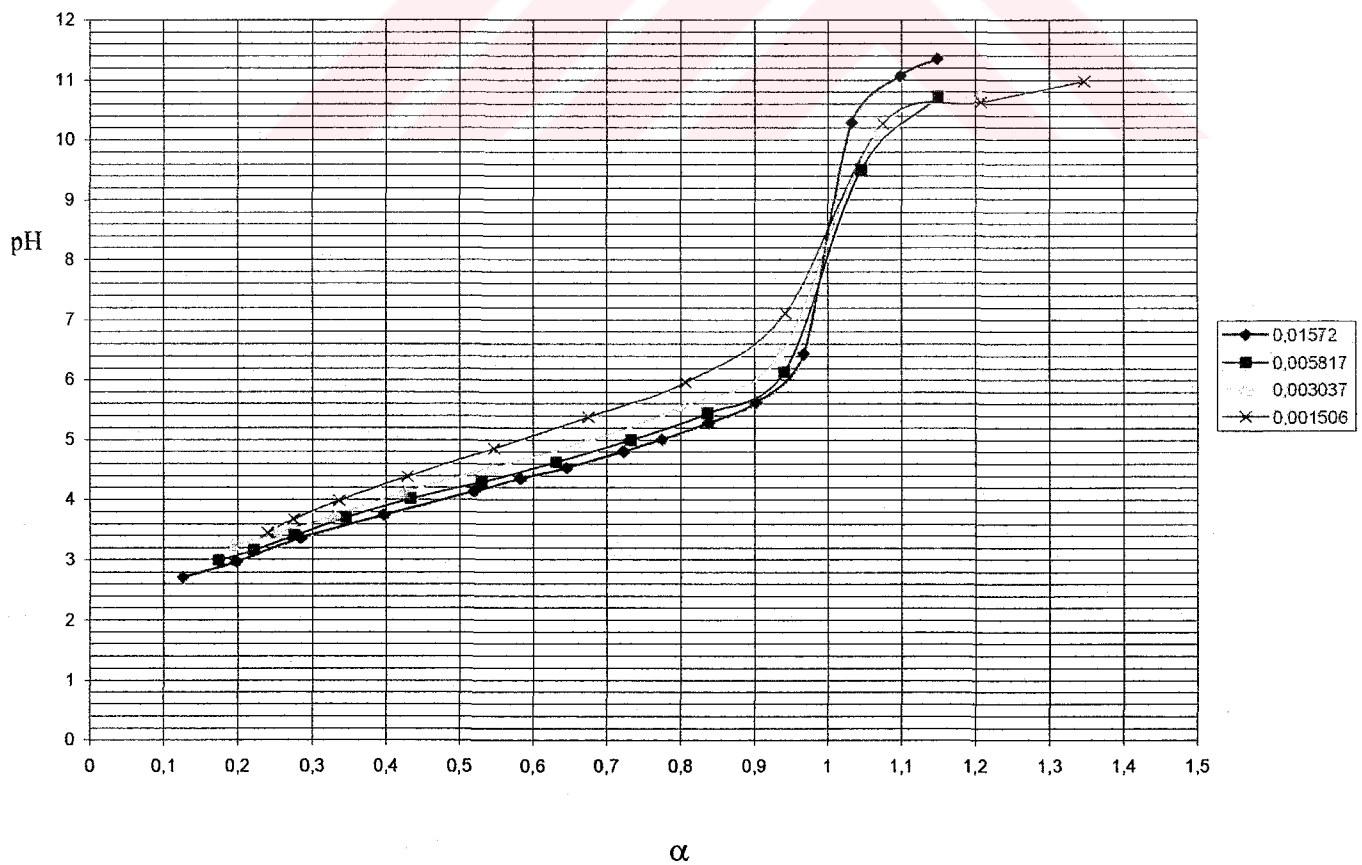
-Konsantrasyon Etkisi

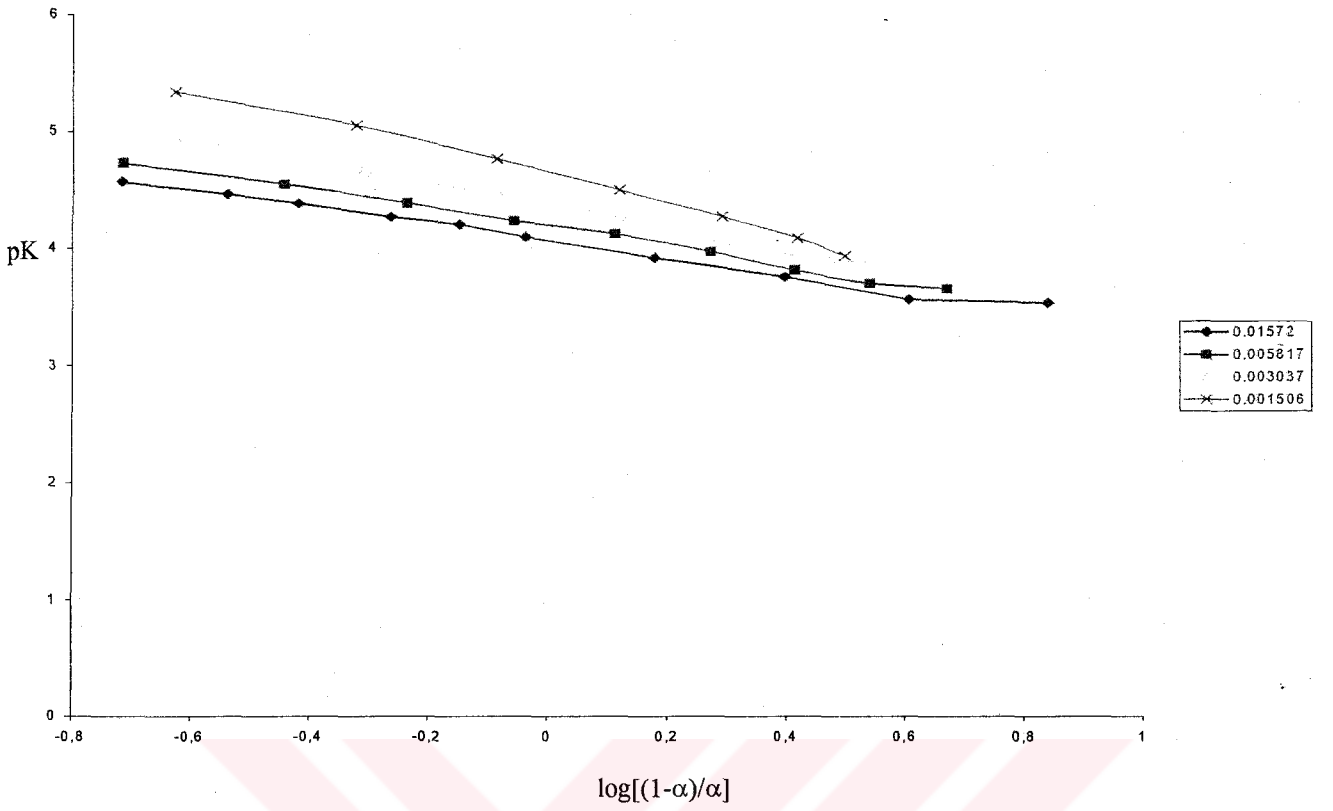
Çizelge 4. 3. $1{,}572\times10^{-2}$ - $1{,}505\times10^{-3}$ ekvg/L aralığındaki farklı konsantrasyonlar için α_n ,pH , $\alpha_{dis.}$,pk gibi potansiyometrik titrasyon verileri (İyonik Kuvvet ve Aktivite Katsayısı Hesabı Ek-2'de verilmiştir.)

α_n	pH	[T]	$[Na^+]$ $\times10^5$	$c\alpha=[A^-]=[Na^+]-[H^+]$ $\times10^5$	$c(1-\alpha)=[HA]=[T]-[A^-]$ $\times10^5$	$\text{Log}\frac{[A^-]}{[HA]}$	pKa=pK	$\alpha_{dis.}$	f	$\sqrt{I}$	$\gamma\pm$	pk
0	2,7	0,01572	0	199,5	1372,5	-0,8375	3,537504	0,126925	0	0,044668	0,94919	3,582798
0,129	2,96	0,01572	203	312,6	1259,4	-0,60516	3,565161	0,19886	0,508	0,060346	0,931976	4,081351
0,258	3,36	0,01572	406	449,7	1122,3	-0,39725	3,757252	0,286038	0,416	0,073082	0,918221	4,844233
0,387	3,74	0,01572	608	626,2	945,8	-0,17909	3,91909	0,398344	0,343	0,085467	0,90504	5,542465
0,516	4,13	0,01572	812	819,4	752,6	0,036946	4,093054	0,521255	0,274	0,096471	0,893489	6,234378
0,580	4,35	0,01572	914	918,5	653,5	0,147796	4,202204	0,584266	0,254	0,101713	0,888038	6,618404
0,645	4,53	0,01572	1014	1017	555	0,262969	4,267031	0,646916	0,244	0,106802	0,882778	6,912628
0,722	4,8	0,01572	1136	1137,6	434,4	0,418079	4,381921	0,723655	0,241	0,112893	0,876523	7,352378
0,774	5	0,01572	1218	1219	353	0,538229	4,461771	0,775445	0,24	0,11684	0,872493	7,666251
0,838	5,38	0,01572	1318	1318,4	253,6	0,715932	4,664068	0,838688	0,239	0,121487	0,867773	8,287309
0,903	5,62	0,01572	1420	1420,2	151,8	0,971204	4,648796	0,90346	0,237	0,126036	0,863177	8,548958
0,967	6,43	0,01572	1522	1522	50	1,483778	4,946222	0,968217	--	0,123371	0,865867	9,683745
1,032	10,3	0,01572	1624	1624	-52	--	--	1,033079	--	--	--	--
1,096	11,1	0,01572	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
0	2,99	0,005817	0	102,3	479,4	-0,67068	3,660681	0,175911	0	0,031989	0,963344	3,693117
0,105	3,16	0,005817	60,8	130	451,7	-0,54099	3,700989	0,22345	0,435	0,037843	0,956784	4,013248
0,209	3,4	0,005817	121,7	161,5	420,2	-0,41525	3,815254	0,277648	0,41	0,043181	0,95084	4,467241
0,314	3,7	0,005817	182,6	2026	379,2	-0,27228	3,972282	0,348202	0,364	0,048558	0,94489	5,028057
0,419	4,01	0,005817	243,5	253,3	328,4	-0,11287	4,122865	0,435393	0,33	0,054171	0,938718	5,591382
0,523	4,29	0,005817	304,4	309,5	272,2	0,055842	4,234158	0,532101	0,306	0,059674	0,932707	6,075368
0,628	4,62	0,005817	365,3	367,7	214	0,235056	4,384944	0,6321	0,29	0,064859	0,927079	6,636203
0,733	4,99	0,005817	426,2	427,2	154,5	0,441764	4,548236	0,734427	0,278	0,069747	0,921803	7,239615
0,837	5,44	0,005817	487,1	487,5	94,2	0,713675	4,726325	0,837983	0,27	0,074379	0,916832	7,929687
0,942	6,13	0,005817	547,9	548	33,7	1,210668	4,919332	0,942006	0,266	0,078794	0,912119	8,867989
1.067	9,5	0,005817	608,8	608,8	-27	--	--	1,04657	--	0,078026	0,912937	--
1.151	10,7	0,005817	669,7	669,7	-88	--	--	1,151261	--	0,081835	0,908886	--
0	3,23	0,003037	0	58,9	244,8	-0,61875	3,84875	0,193922	0	0,024266	0,972069	3,873356
0,134	3,44	0,003037	40,4	76,7	226,9	-0,47108	3,911076	0,252619	0,714	0,030188	0,965372	4,266526
0,267	3,72	0,003037	81,2	100,3	203,4	-0,30724	4,027237	0,330165	0,574	0,035151	0,959795	4,783984
0,401	4,12	0,003037	121,6	129,2	174,5	-0,13049	4,250492	0,425443	0,475	0,039757	0,954647	5,52202
0,535	4,53	0,003037	162,2	165,2	138,5	0,076436	4,453564	0,543887	0,404	0,044488	0,94939	6,246557
0,668	4,97	0,003037	203	204,1	99,6	0,311617	4,658383	0,672062	0,358	0,049031	0,944368	6,987883
0,802	5,56	0,003037	244	244,3	59,4	0,614279	4,945721	0,804464	0,326	0,053296	0,939678	7,947643
0,936	6,42	0,003037	284	284	19,6	1,160855	5,259145	0,935413	0,3	0,057152	0,935457	9,190474
1.069	10,1	0,003037	324	324	-20	--	--	1,067018	0,278	0,060748	0,931538	--
1.203	10,8	0,003037	366	366	-62	--	--	1,205335	--	0,060498	0,93181	--
0	3,44	0,001506	0	36,3	114,2	-0,49783	3,937827	0,241168	0	0,019055	0,978001	3,957148
0,135	3,67	0,001506	20,2	41,6	109	-0,41843	4,088428	0,276185	0,775	0,022228	0,974385	4,399847
0,27	3,98	0,001506	40,4	50,9	99,7	-0,29213	4,27213	0,337903	0,707	0,025525	0,970641	4,984485
0,404	4,38	0,001506	60,8	65	85,6	-0,11967	4,499675	0,431542	0,627	0,028988	0,966725	5,721773
0,539	4,85	0,001506	81,2	82,6	67,9	0,084937	4,765063	0,548738	0,546	0,03237	0,962916	6,564932
0,674	5,37	0,001506	101,4	101,8	48,7	0,320123	5,049877	0,676364	0,476	0,035491	0,959414	7,463725
0,809	5,96	0,001506	121,6	121,7	28,8	0,625324	5,334676	0,808433	0,426	0,03842	0,956139	8,418959
0,944	7,1	0,001506	142	142	8,54	1,22075	5,87925	0,943261	0,388	0,041177	0,953066	10,17332
1.078	10,7	0,001506	162	162	-11	--	--	1,076055	--	0,040249	0,954099	--
1.213	10,6	0,001506	182	182	-31	--	--	1,208901	--	0,042661	0,951416	--
1.348	11,0	0,001506	203	203	-52	--	--	1,348389	--	0,045056	0,948761	--

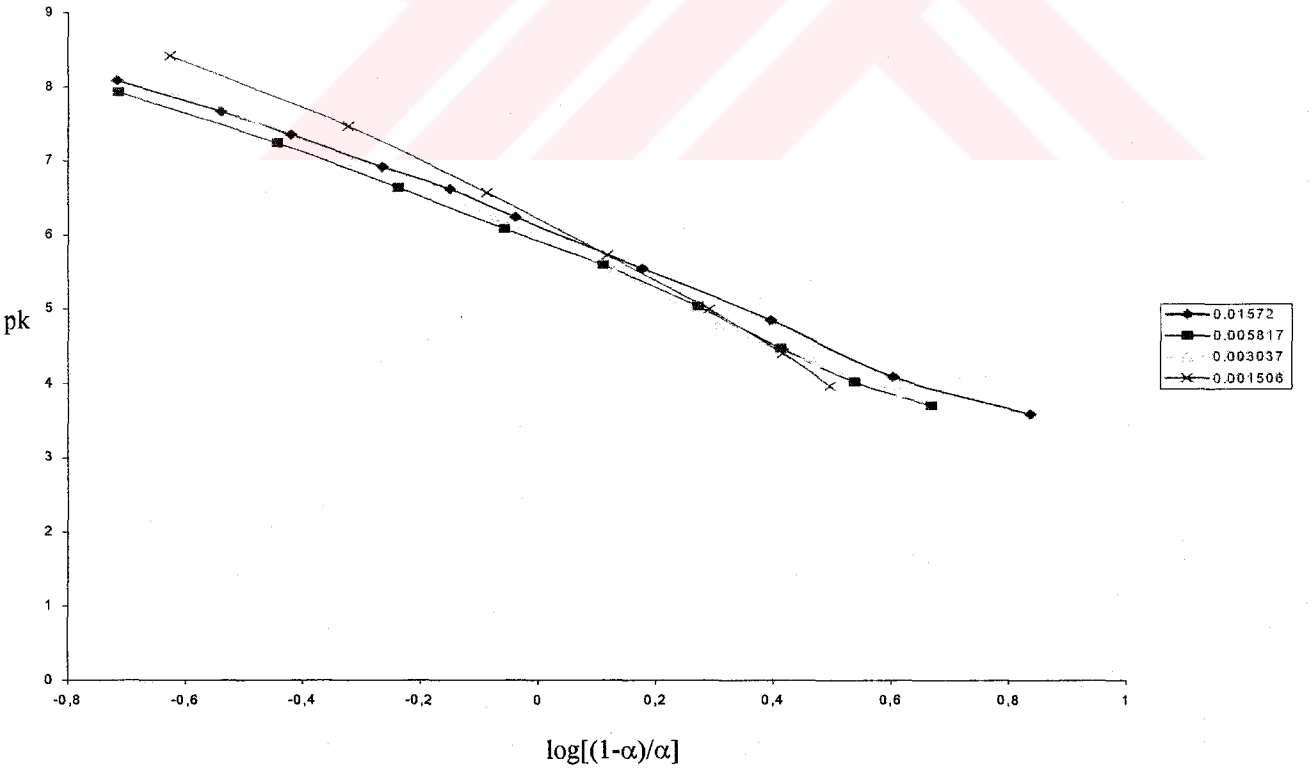


Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlardaki (0,01572; 0,005817; 0,003037; 0,001506 ekvg/L) CMC (SD=0,7-0,85) örneklerinin potansiyometrik titrasyon eğrileri , **a)** α_n =nötralizasyon derecesi **b)** α=disosiasyon derecesi





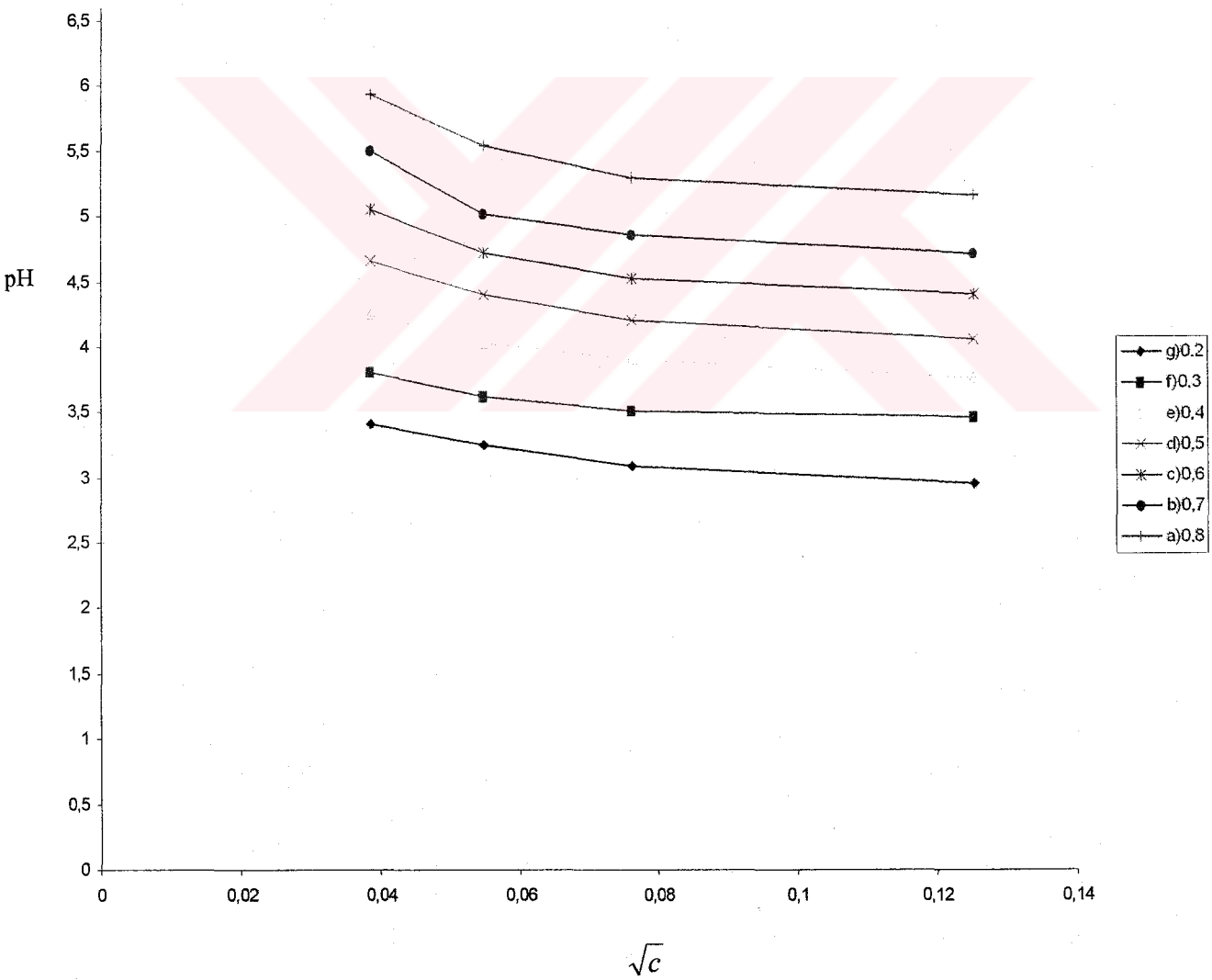
Şekil 4. 5. Farklı konsantrasyonlardaki CMC(SD=0,7-0,85)örnekleri için (3.48)eşitliğince pK'ya karşı log[(1-α)/α] disosiasyon diyagramı



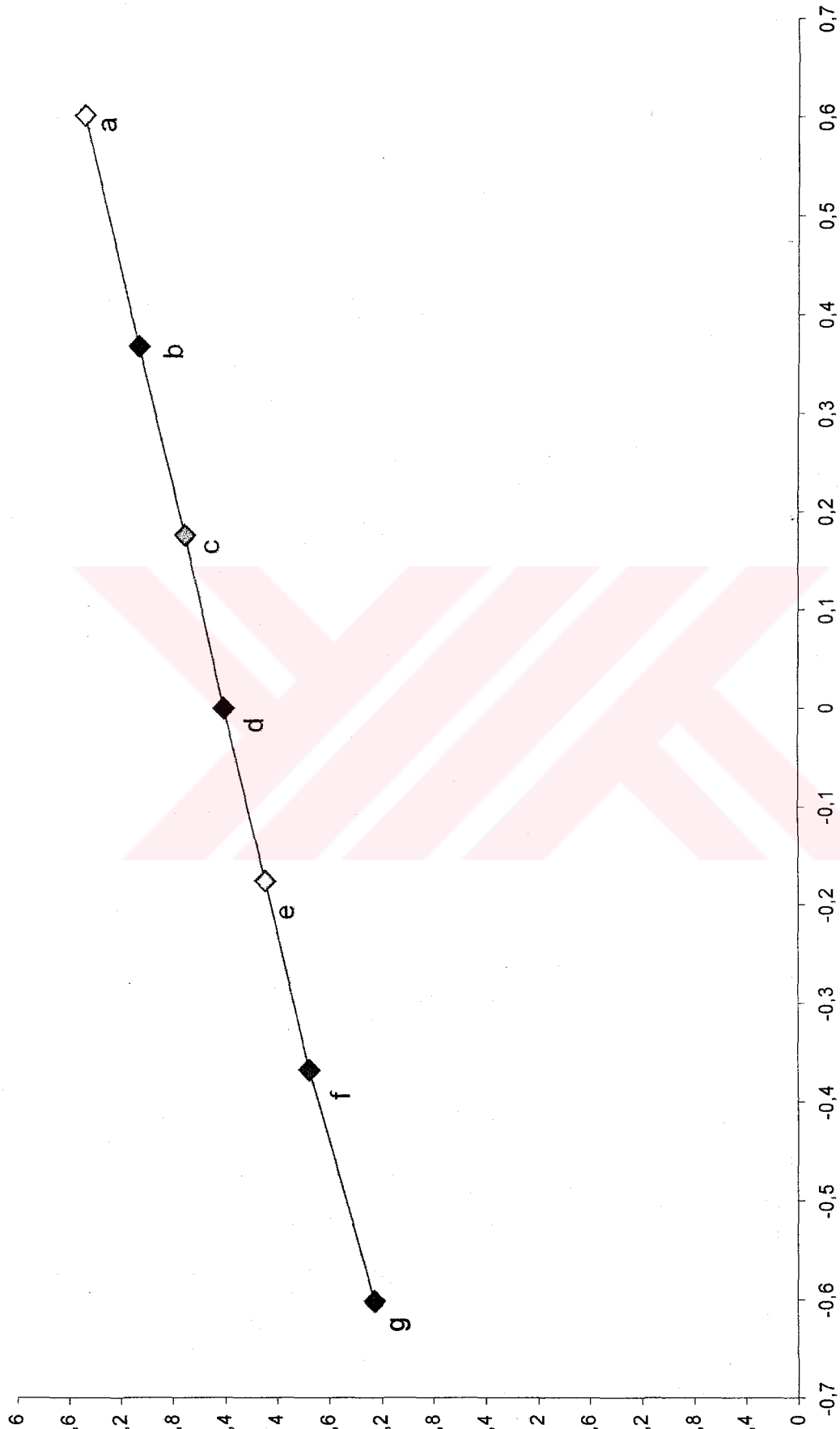
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlardaki CMC(SD=0,7-0,85)örnekleri için (3.49)eşitliğince pk'ya karşı log[(1-α)/α] disosiasyon diyagramı

Çizelge 4. 4. Her bir CMC konsantrasyonunda farklı disosiasyon derecelerine ($\alpha_{dis.}$) göre $[pH]_c^{\alpha}$ verileri

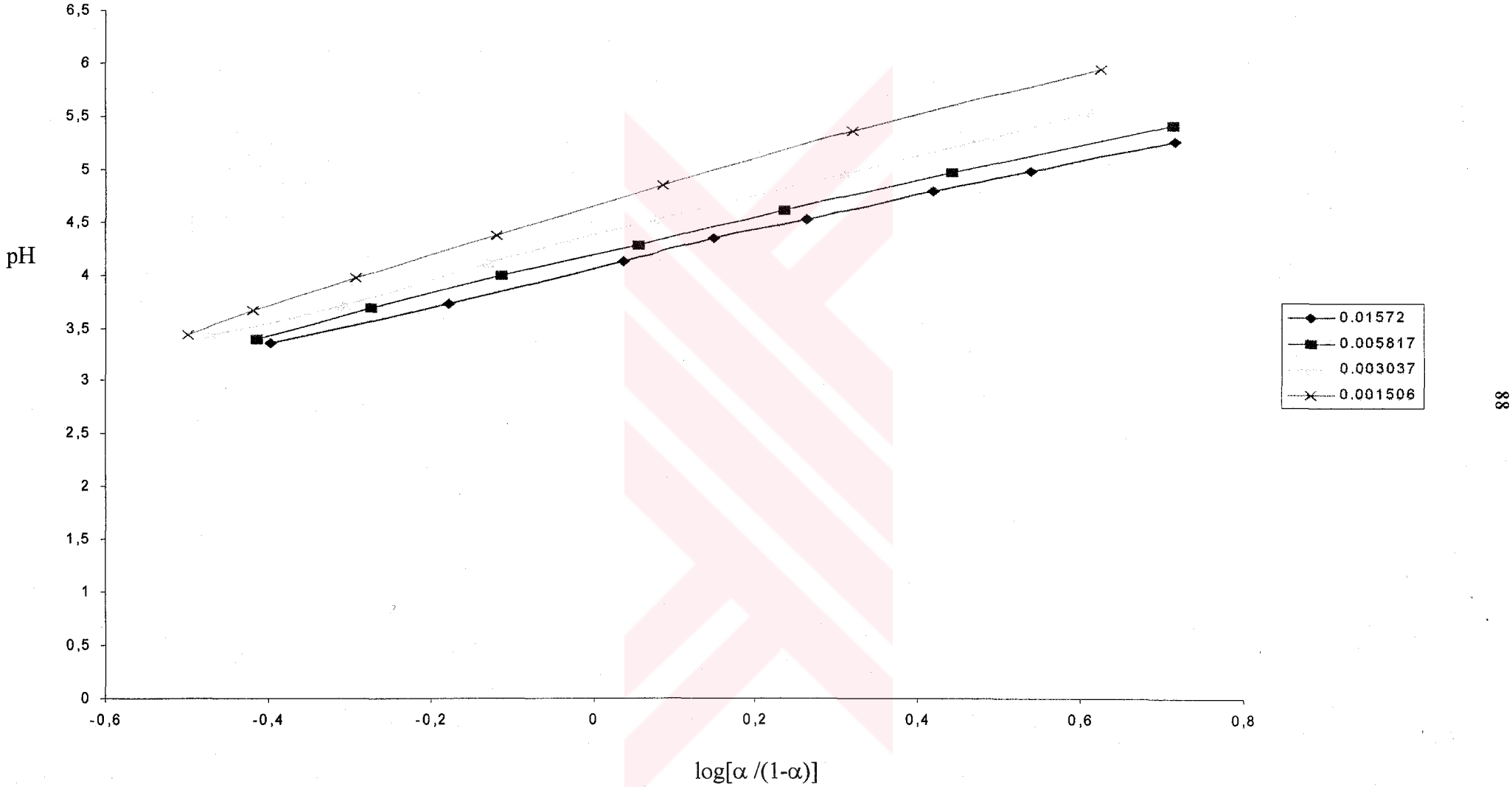
c	$1,572\times10^{-2}$	$5,82\times10^{-3}$	$3,036\times10^{-3}$	$1,505\times10^{-3}$		
$\sqrt{c}$	0,125	0,076	0,055	0,039		
α	$[pH]_c^{\alpha}$	$[pH]_c^{\alpha}$	$[pH]_c^{\alpha}$	$[pH]_c^{\alpha}$	$[pH]_0^{\alpha}$	$\text{Log}\frac{1-\alpha}{\alpha}$
0,2	2,95	3,08	3,25	3,4	3,26	-0,602
0,3	3,45	3,5	3,6	3,8	3,76	-0,368
0,4	3,75	3,9	4	4,25	4,10	-0,176
0,5	4,05	4,2	4,39	4,65	4,42	0,000
0,6	4,4	4,52	4,72	5,05	4,72	0,176
0,7	4,7	4,85	5,1	5,5	5,08	0,368
0,8	5,15	5,29	5,54	5,93	5,5	0,602



Şekil 4.7. a,b,c,d,e,f,g gibi farklı disosiasyon derecelerindeki ($\alpha_{dis.}$) CMC örnekleri için konsantrasyonun karekökü ile pH değişimi



Şekil 4. 8. Farklı disosiasyon derecelerindeki g)0,2;f)0,3;e)0,4;d)0,5;c)0,6;b)0,7;a)0,8 CMC örnekleri için $[pH]_0^{\alpha}$ değerinin log [α/(1-α)] ile değişimi

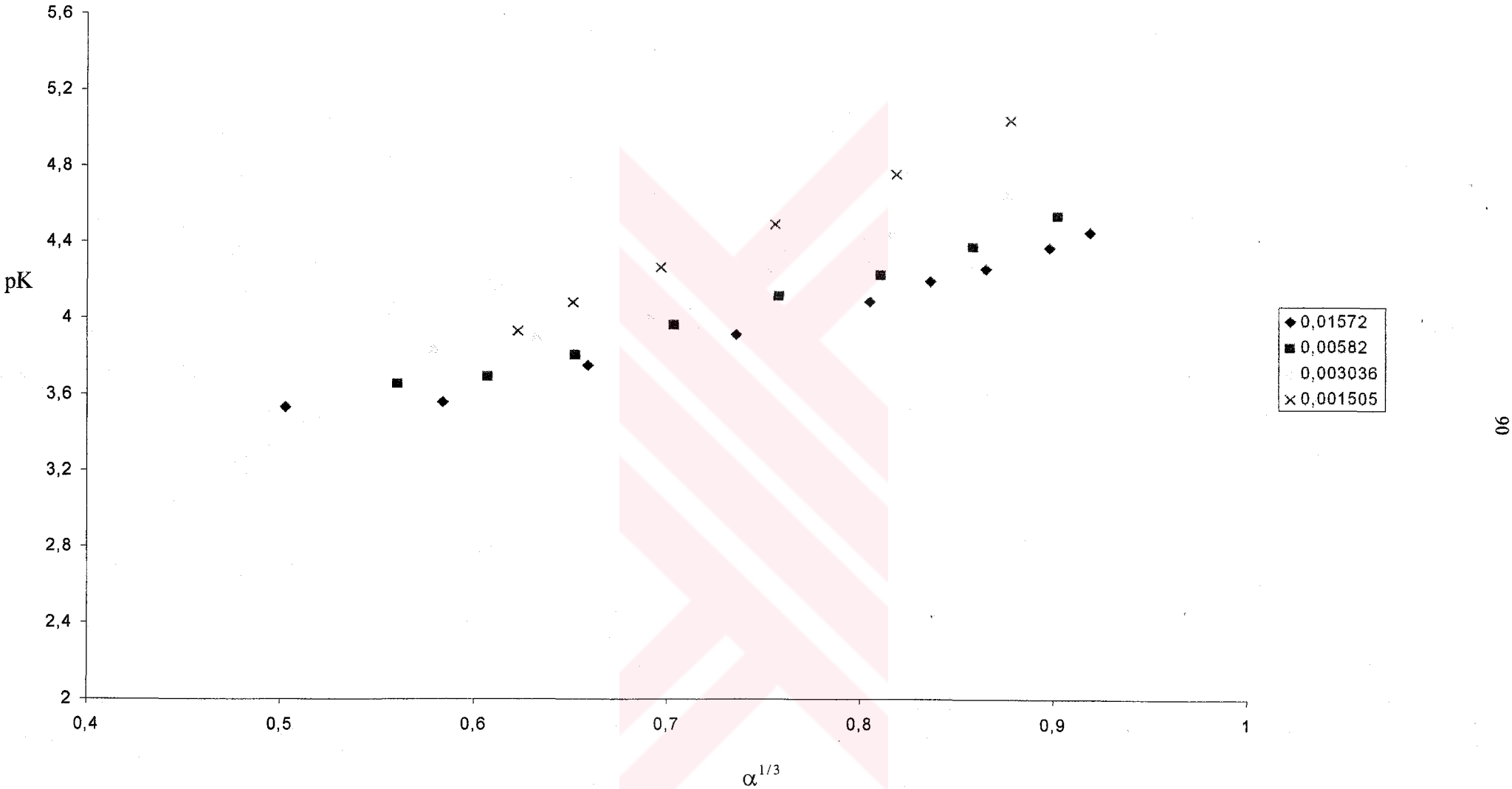


Şekil 4. 9. Farklı konsantrasyonlardaki CMC(SD=07-0,85) örnekleri için pH değerlerine karşı log[α /(1-α)] değişimini gösteren Henderson - Hasselbalch eğrileri

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Çizelge 4. 5. NaOH ile titre edilen farklı konsantrasyonlardaki CMC(SD=0,7-0,85) için $pK=pK_0 + m\alpha^{1/3}$ denkleminden elde edilen α ,$\alpha^{1/3}$ ve pK verileri

c	α	$\alpha^{1/3}$	pK	c	α	$\alpha^{1/3}$	pK
	0,127	0,502554	3,537504		0,176	0,560314	3,660681
	0,199	0,58369	3,565161		0,223	0,60682	3,700989
	0,286	0,658882	3,757252		0,277	0,652376	3,815254
	0,398	0,735788	3,91909		0,348	0,703521	3,972282
	0,521	0,804792	4,093054		0,435	0,757927	4,122865
$1,572\times10^{-2}$	0,584	0,835995	4,202204	$5,82\times10^{-3}$	0,532	0,810335	4,234158
	0,647	0,864867	4,267031		0,632	0,858213	4,384944
	0,724	0,897795	4,381921		0,734	0,902228	4,548236
	0,775	0,918721	4,461771		0,838	0,942783	4,726325
	0,838	0,943047	4,563847		--	--	--
	0,903	0,966725	4,648796		--	--	--
pK_0 : 2				pK_0 : 2,15			
	0,194	0,578818	3,84875		0,241	0,622453	3,937827
	0,253	0,632153	3,911076		0,276	0,651228	4,088428
$3,036\times10^{-3}$	0,330	0,691157	4,027237	$1,505\times10^{-3}$	0,338	0,696515	4,27213
	0,425	0,752108	4,250492		0,432	0,755686	4,499675
	0,544	0,816274	4,453564		0,549	0,818694	4,765063
	0,688	0,875931	4,658383		0,677	0,877796	5,049877
	0,805	0,930041	4,945721		0,809	0,931568	5,334676
pK_0 : 2,25				pK_0 : 2,40			

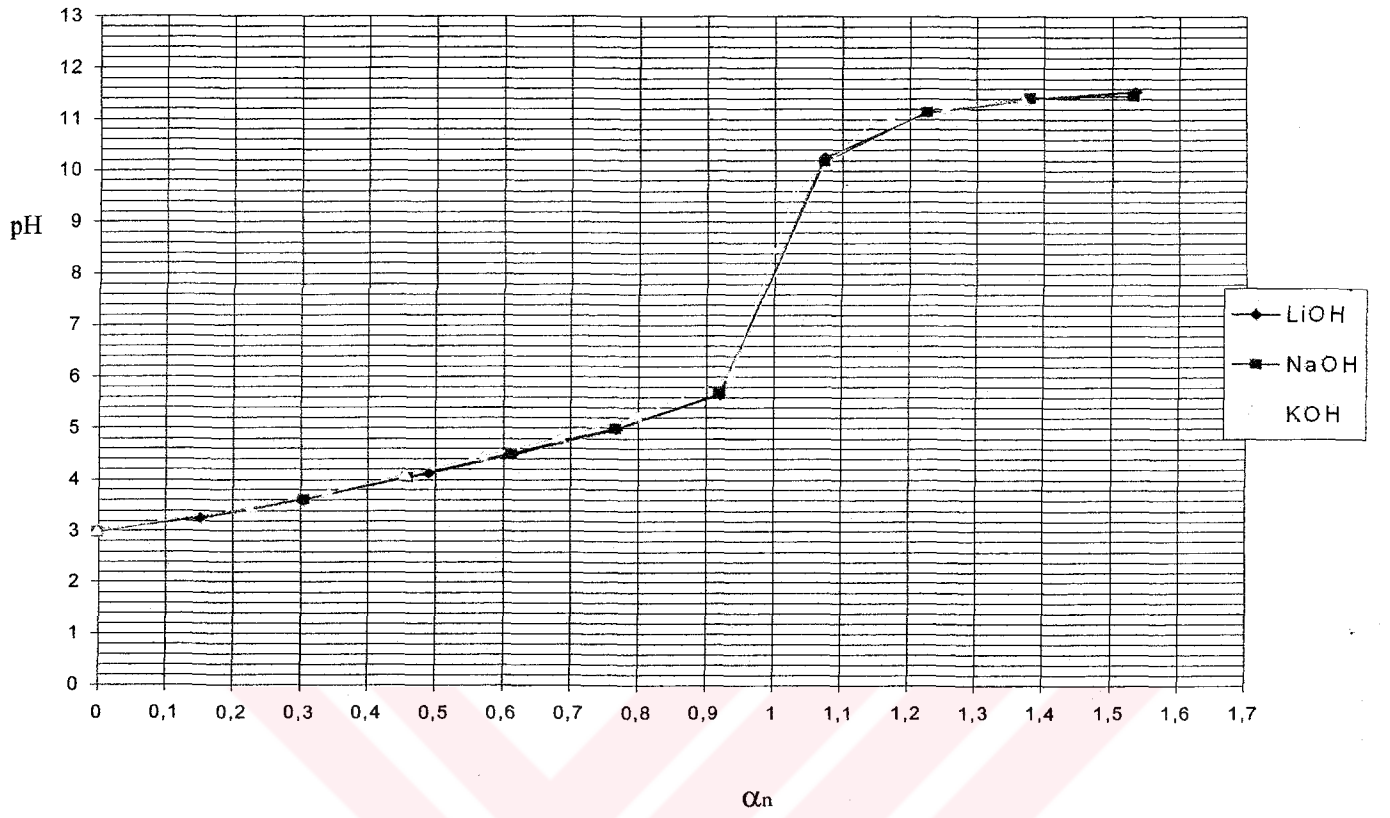


Şekil 4.10. Nötral tuz yokluğunda ,çeşitli konsantrasyonlardaki CMC örneklerinin NaOH ile titrasyonu için pK'ya karşı $\alpha^{1/3}$ eğrileri

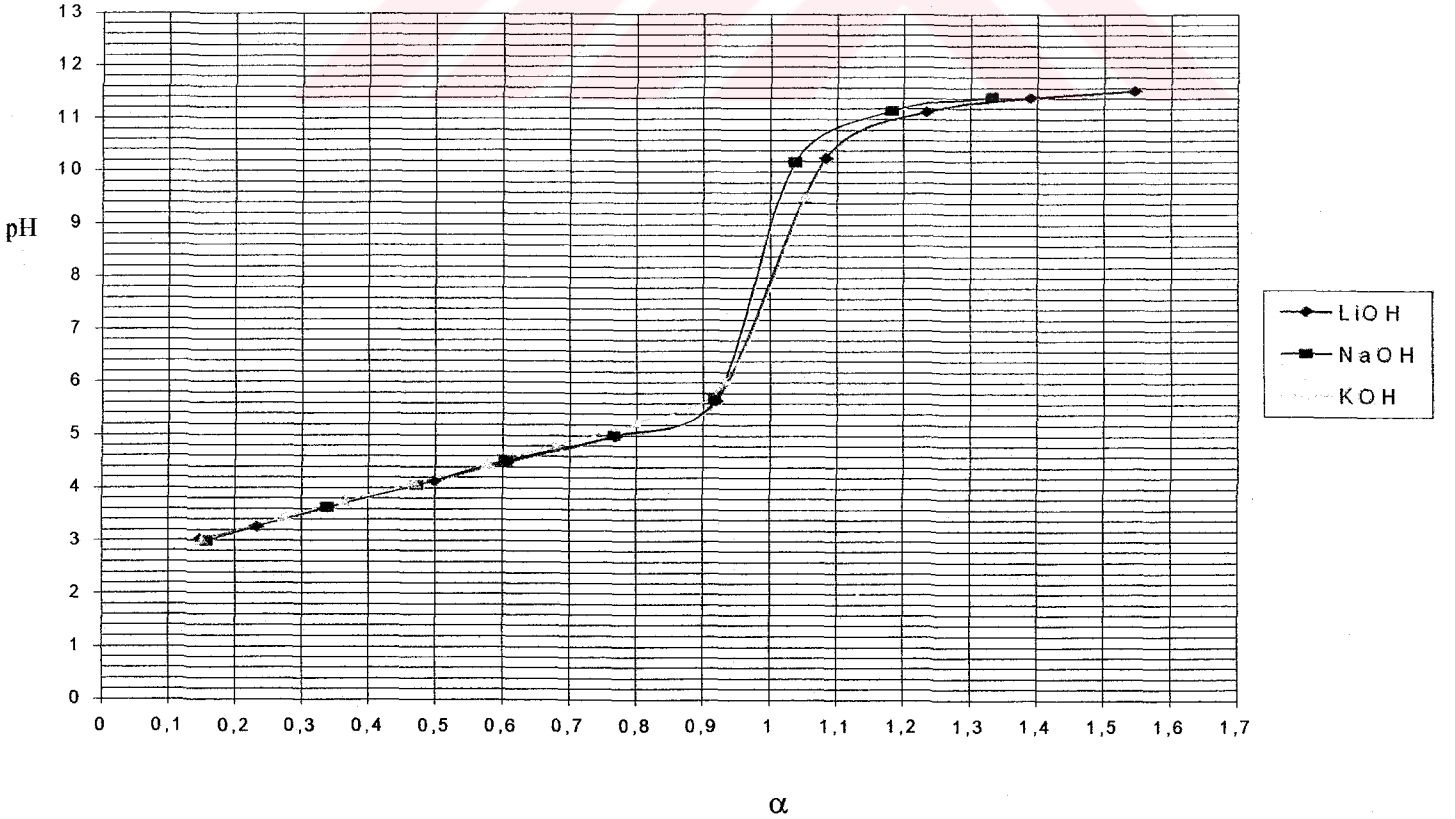
-Zıt İyon Etkisi

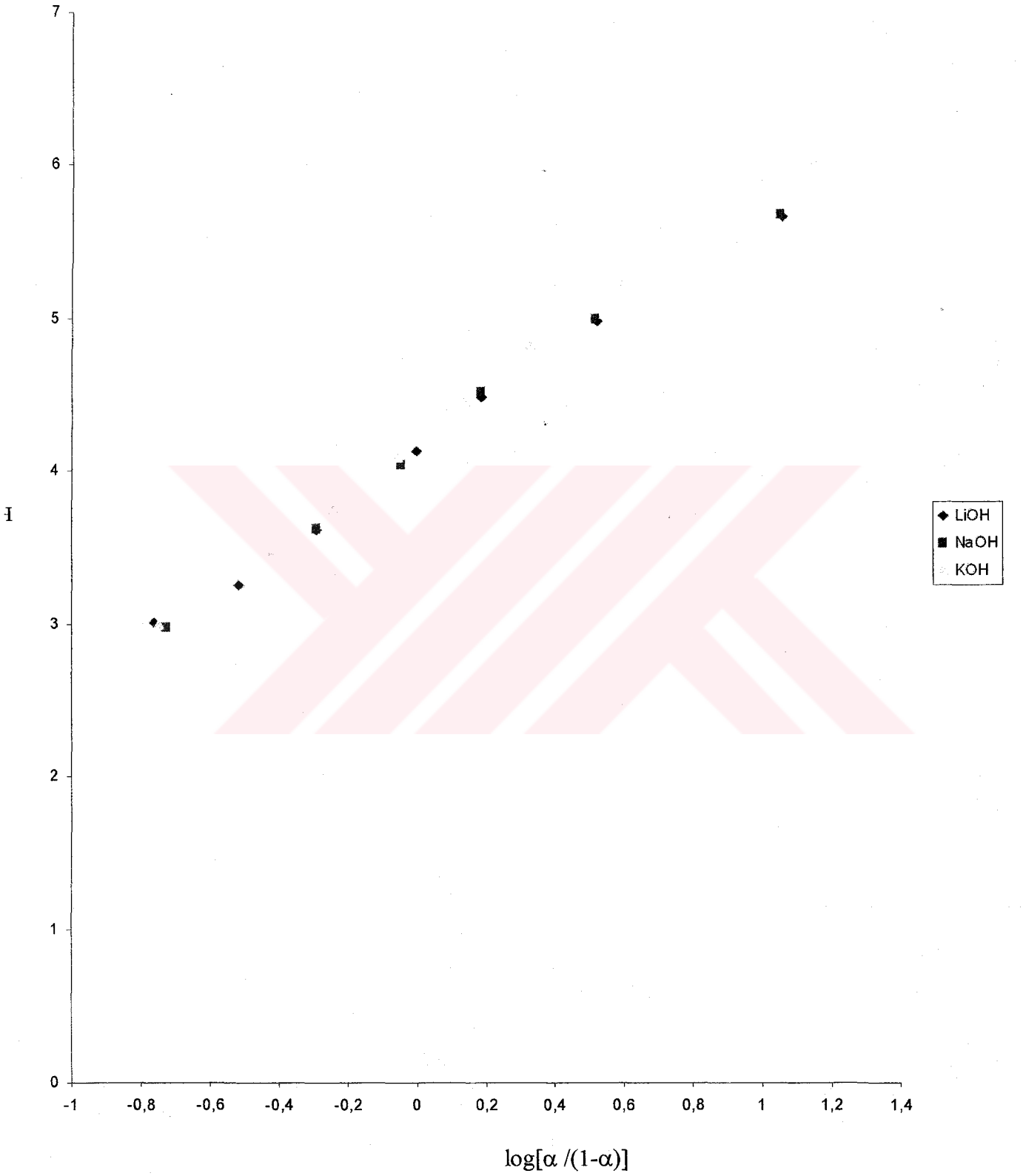
Çizelge 4. 6. Farklı hidroksitlerle(LiOH,NaOH,KOH), belirli bir konsantrasyondaki (0,00657mol/L) CMC örneklerinin α_n , pH ,$\alpha_{dis.}$, pk gibi potansiyometrik titrasyon verileri

α_n	pH	[T]	[Li^+] ×10^5	Cα=[A^-]=[Na^+]-[H^+] ×10^5	c(1-α)=[HA]=[T]-[A^-] ×10^5	$\text{Log}\frac{[A^-]}{[HA]}$	pKa=pK	$\alpha_{dis.}$	f	$\sqrt{I}$	γ±	pk
0	3,01	0,00657	0	97,7	559,3	-0,75763	3,767626	0,148742	0	0,031261	0,9641637	3,799325
0,153	3,25	0,00657	97,7	158,2	498,8	-0,4986	3,748597	0,240843	0,664	0,043171	0,95085102	4,2454
0,307	3,61	0,00657	199,2	228,5	428,5	-0,27293	3,882927	0,347865	0,416	0,051496	0,94165471	4,908958
0,491	4,12	0,00657	320,8	333,6	323,4	0,013448	4,106552	0,507741	0,333	0,06179	0,93040606	5,819341
0,614	4,48	0,00657	395,7	409,3	247,7	0,218148	4,261852	0,623	0,306	0,06779	0,92391131	6,44034
0,768	4,97	0,00657	504	509,1	147,9	0,536727	4,433273	0,774842	0,278	0,075837	0,91527281	7,198538
0,921	5,65	0,00657	604	610,2	46,8	1,115465	4,534535	0,928803	0,253	0,0825	0,90818087	8,106093
1,075	10,3	0,00657	712	712	-55	--	--	1,083714	--	0,08438	0,90619006	--
1,228	11,1	0,00657	812	812	-155	--	--	1,235921	--	0,090111	0,90014755	--
1,382	11,4	0,00657	914	914	-257	--	--	1,391172	--	0,095603	0,89439447	--
1,536	11,5	0,00657	1016	1016	-359	--	--	1,546423	--	0,100797	0,88898823	--
			[Na^+] ×10^5									
0	2,98	0,00657	0	104,7	552,3	-0,72216	3,702165	0,15938	0	0,032359	0,96292797	3,734977
0,307	3,62	0,00657	199,2	218	439	-0,30404	3,924043	0,331793	0,416	0,051441	0,94171438	4,929463
0,46	4,04	0,00657	302,8	301,1	355,9	-0,07256	4,112564	0,458326	0,338	0,060257	0,93207227	5,67902
0,613	4,51	0,00657	395,1	393,1	263,9	0,173037	4,336963	0,598311	0,306	0,067723	0,92398396	6,501652
0,767	4,99	0,00657	503,3	489	168	0,46408	4,52592	0,744328	0,278	0,075781	0,91533239	7,240615
0,92	5,67	0,00657	603,1	584,2	72,8	0,904523	4,765477	0,889214	0,253	0,082438	0,90824669	8,153455
1,074	10,2	0,00657	682	682	-25	--	--	1,038052	--	0,082583	0,90809288	--
1,227	11,2	0,00657	778	778	-121	--	--	1,18417	--	0,088204	0,90215345	--
1,38	11,4	0,00657	876	876	-219	--	--	1,333333	--	0,093595	0,89649403	--
1,534	11,5	0,00657	--	--	--	--	--	--	--	--	0,99999783	--
			[K^+] ×10^5									
0	3	0,00657	0	100	557	-0,74586	3,745855	0,152207	0	0,031623	0,96375635	3,777921
0,228	3,45	0,00657	145,6	189,5	467,5	-0,39223	3,842233	0,288404	0,536	0,046915	0,9467037	4,625105
0,342	3,74	0,00657	222	249,2	407,8	-0,21391	3,953908	0,379295	0,392	0,053264	0,93971245	5,153941
0,457	4,09	0,00657	300,8	316,1	340,9	-0,03273	4,122728	0,481169	0,34	0,060005	0,93234637	5,782514
0,571	4,45	0,00657	377,5	387,5	269,5	0,157844	4,292156	0,589875	0,316	0,066385	0,92542866	6,408147
0,685	4,81	0,00657	445,2	461,5	195,5	0,373179	4,436821	0,70251	0,293	0,071552	0,91986284	7,015292
0,799	5,23	0,00657	524,3	538,6	118,4	0,657865	4,572135	0,81977	0,274	0,077248	0,91376708	7,659268
0,936	6,02	0,00657	613,6	630,1	26,9	1,369581	4,650419	0,959049	0,255	0,083182	0,90745808	8,76088
1,027	9,52	0,00657	692	692	-35	--	--	1,053272	--	0,083187	0,90745359	--
1,141	10,9	0,00657	--	--	--	--	--	--	--	--	0,99999595	--
1,255	11,2	0,00657	--	--	--	--	--	--	--	--	0,9999971	--
1,369	11,4	0,00657	--	--	--	--	--	--	--	--	0,99999762	--

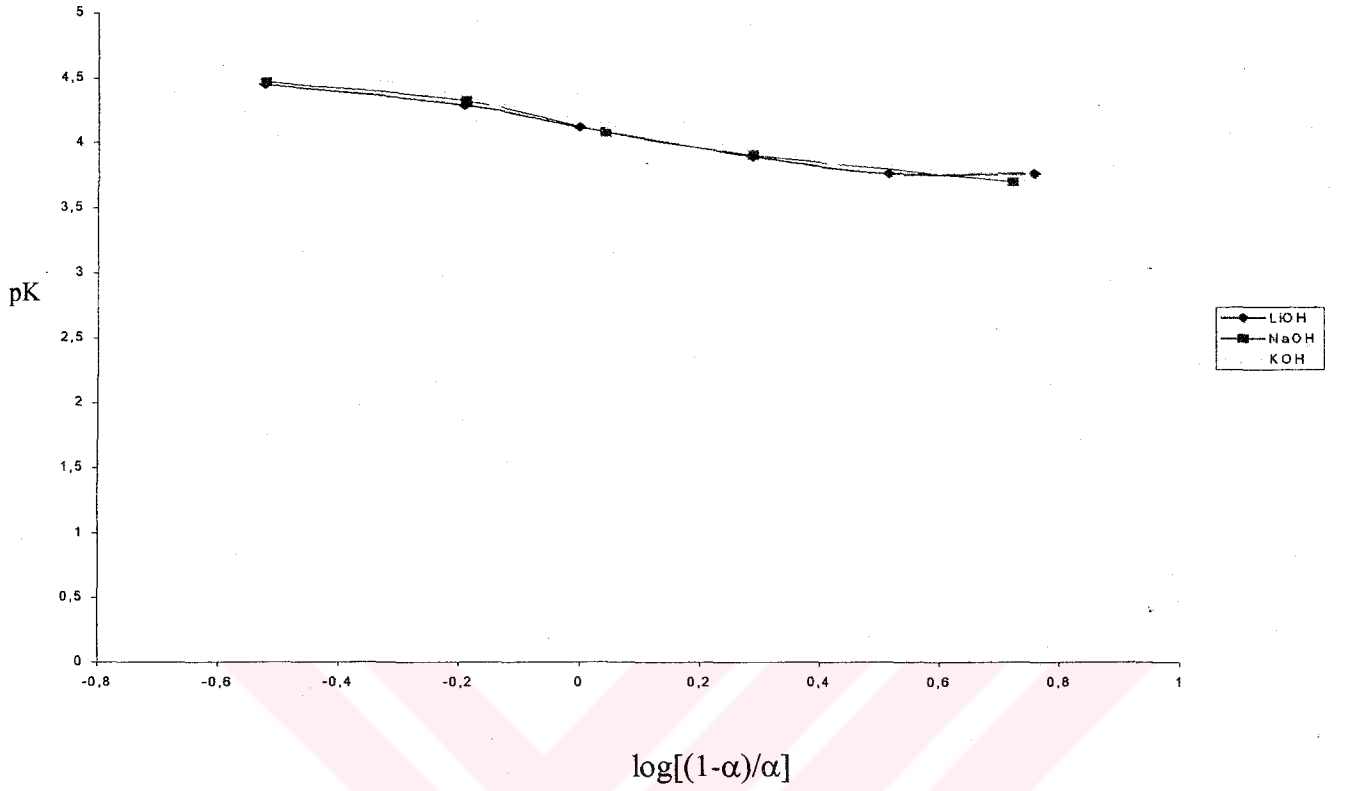


Şekil 4.11. 0,00657 mol/L COOH'a karşılık CMC(SD=0,7-0,85) örneklerinin farklı hidroksitlerle (LiOH,NaOHve KOH) potansiyometrik titrasyonu **a)** α_n=nötralizasyon derecesi **b)** α= disosiasyon derecesi

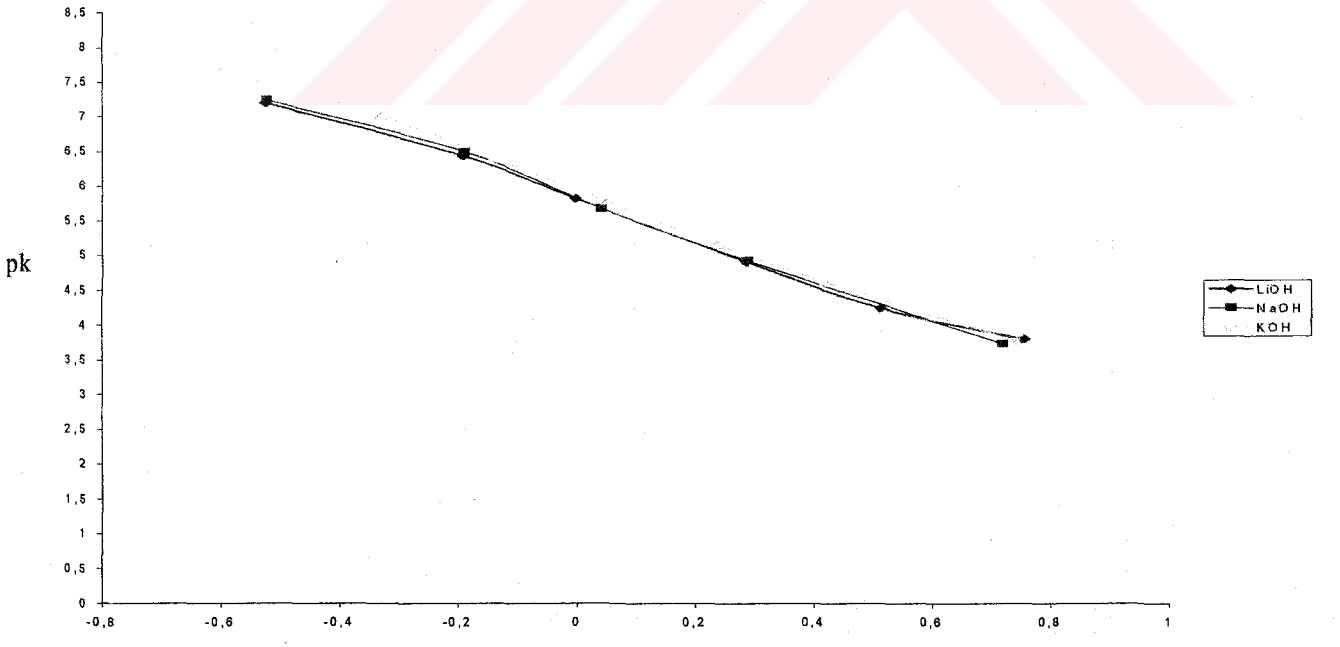




Şekil 4.12. 0,00657 mol/L polielektrolit konsantrasyonundaki CMC örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonunun Henderson-Hasselbalch eğrisi



Şekil 4.13. 0,00657 mol/L konsantrasyondaki CMC(SD=0,7-0,85) örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonu için (3.48) eşitliğine göre disosiasyon diyagramı



Şekil 4.14. 0,00657 mol/L konsantrasyondaki CMC(SD=0,7-0,85) örneklerinin farklı hidroksitlerle titrasyonu için (3.49) eşitliğine göre disosiasyon diyagramı

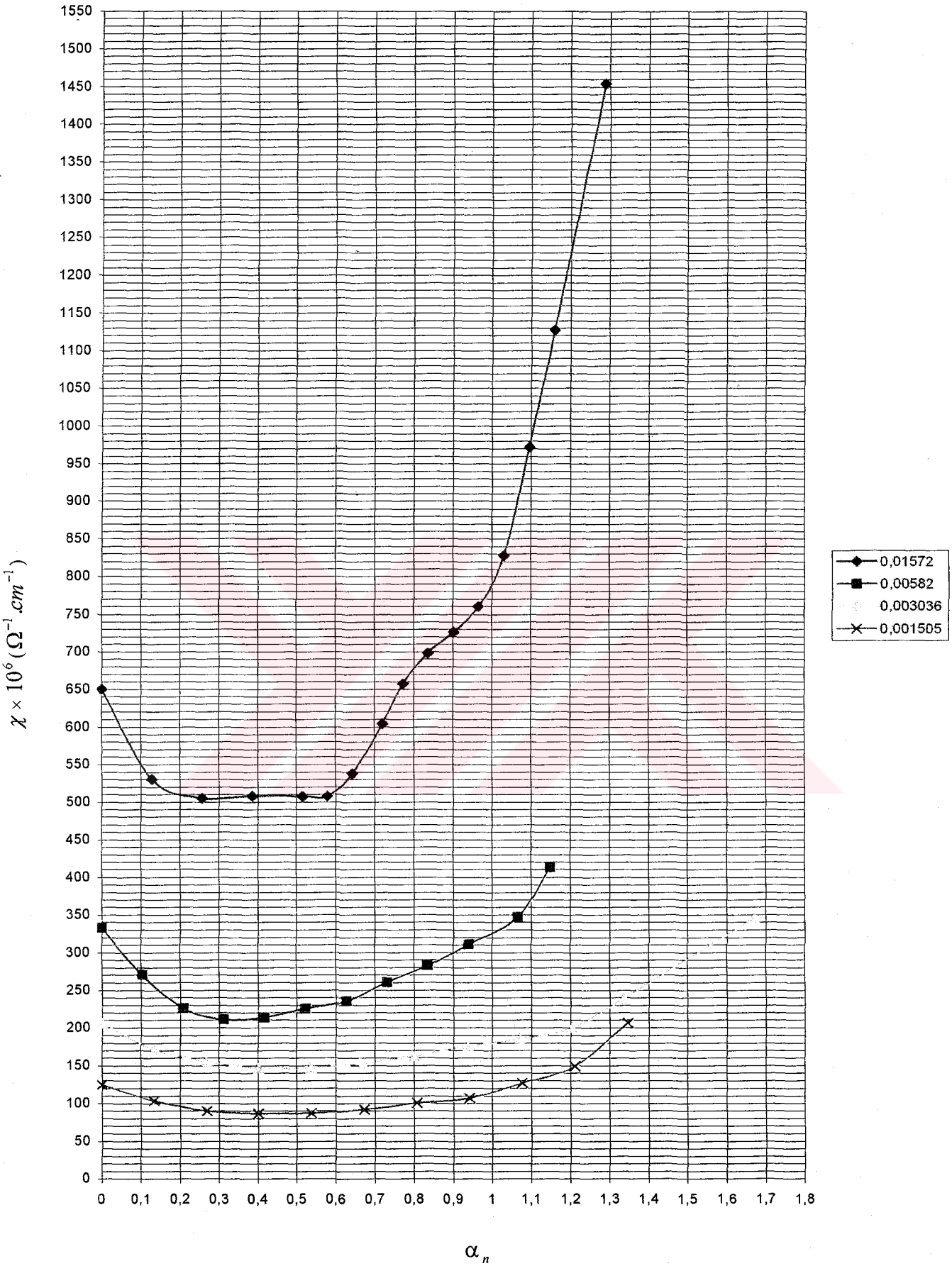
4.2.3.Kondüktometrik Çalışma :

4.2.3.1.Kondüktometrik Titrasyon

-Konsantrasyon Etkisi

Çizelge 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki (0,01572;0,00582;0,003036;0,001505 ekg/L)CMC örnekleri için kondüktometrik titrasyon verileri

C (ekvg/L)	α_n	χ ($ohm^{-1}cm^{-1}$) $\times 10^6$	C (ekvg/L)	α_n	χ ($ohm^{-1}cm^{-1}$) $\times 10^6$
0,01572	0	650	0,00582	0	333
	0,129	530		0,105	270
	0,258	505		0,209	226
	0,387	508		0,314	211
	0,516	507		0,419	214
	0,58	507		0,523	225
	0,645	538		0,628	235
	0,722	604		0,733	260
	0,774	657		0,837	282
	0,838	698		0,942	311
	0,903	726		1,067	347
	0,967	760		1,151	413
	1,032	828		--	--
	1,096	972		--	--
	1,161	1128		--	--
	1,29	1454		--	--
0,003036	0	206	0,001505	0	124
	0,134	171,4		0,135	102,8
	0,267	155,9		0,27	89,5
	0,401	147,2		0,404	86,3
	0,535	147,2		0,539	87
	0,668	152,9		0,674	91,6
	0,802	162,6		0,809	99,8
	0,936	175,8		0,944	106
	1,069	185,2		1,078	126,5
	1,203	200		1,213	149
	1,337	239		1,348	206
	1,671	346		--	--



Şekil 4.15. Farklı CMC konsantrasyonları için (0,01572;0,00582;0,003036;0,001505 ekg/L) spesifik iletkenliğin nötralizasyon derecesi ile değişimi ($\chi_{çözelti} = f(\alpha_n)$)

Çizelge 4. 8. (3.84) denklemine göre farklı α_n değerlerine karşılık 1. f ve i verileri

α_n	χ_{CMC} (LiOH) $ohm^{-1}\,cm^{-1}$	χ_{CMC} (NaOH) $ohm^{-1}\,cm^{-1}$	χ_{CMC} (KOH) $ohm^{-1}\,cm^{-1}$	$\chi_{CMC}^{KOH} - \chi_{CMC}^{NaOH}$	$\Lambda_{B2} - \Lambda_{B1}$	c	$f(1-k')$	f	i
0,2	0,00025	0,000295	0,000318	0,000023	21,76	0,00657	0,783903	0,800309	0,160062
0,3	0,00022	0,00026	0,000295	0,000035	21,76	0,00657	0,795561	0,812211	0,243663
0,4	0,00022	0,000245	0,000285	0,00004	21,76	0,00657	0,678981	0,693191	0,277276
0,5	0,000225	0,00026	0,00029	0,00003	21,76	0,00657	0,399188	0,407543	0,203772
0,6	0,000225	0,00027	0,00031	0,00004	21,76	0,00657	0,44582	0,455151	0,273091
0,7	0,000235	0,00029	0,00033	0,00004	21,76	0,00657	0,379203	0,38714	0,270998
0,8	0,000245	0,00031	0,000342	0,000032	21,76	0,00657	0,259292	0,264719	0,211775
0,9	0,000265	0,000325	0,000358	0,000033	21,76	0,00657	0,235976	0,240915	0,216824
1	0,000285	0,000342	0,000375	0,000033	21,76	0,00657	0,210329	0,214731	0,214731

(Serbest İyon Kesri (f)Ek-1'de hesaplanmıştır.)

Çizelge 4. 9. (3.82) denklemine göre farklı konsantrasyonlardaki 1. Λ_p Verileri

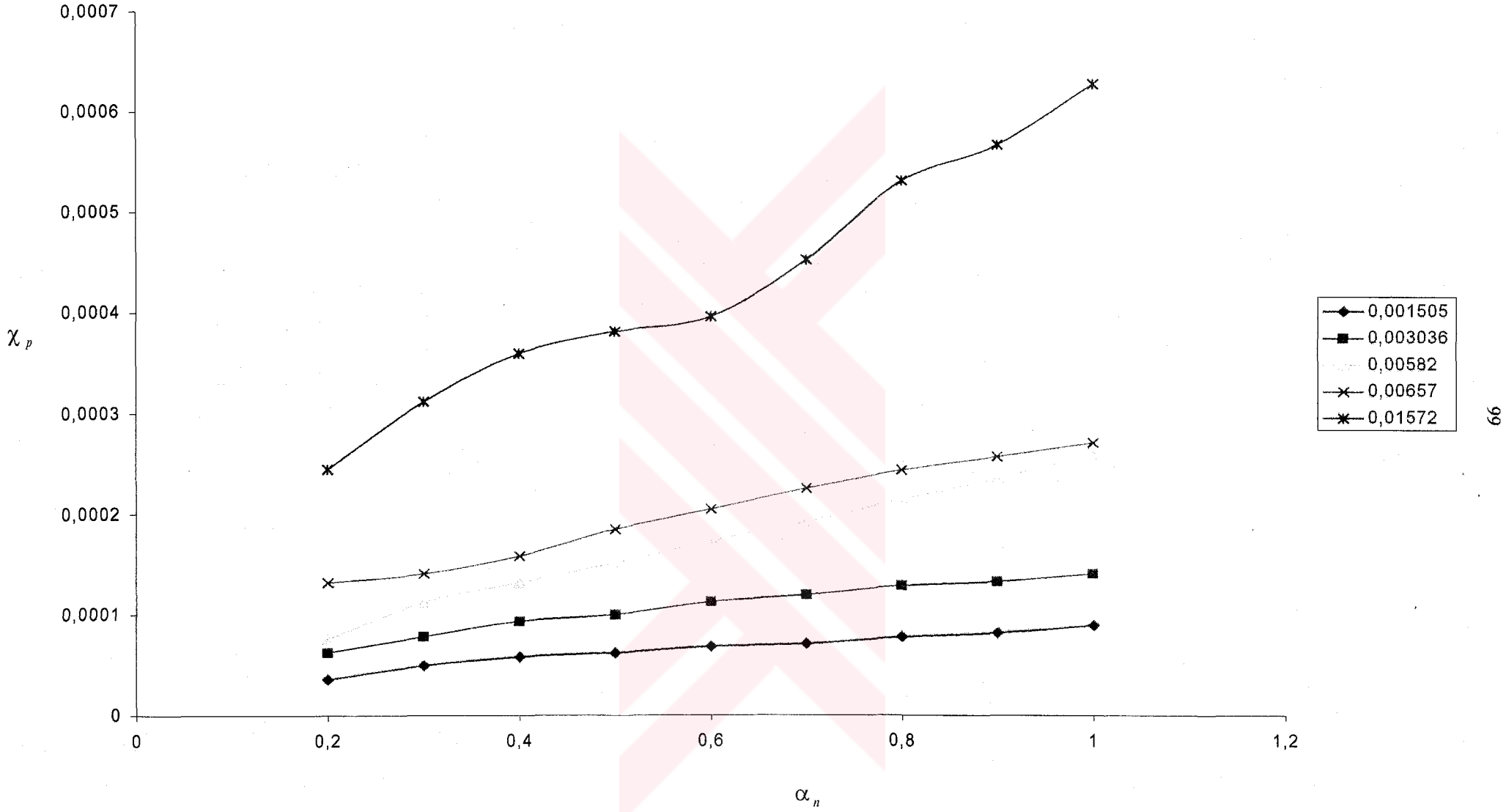
α_n	c	χ_{CMC} (NaOH)	Λ_p	α_n	c	χ_{CMC} (NaOH)	Λ_p	α_n	c	χ_{CMC} (NaOH)	Λ_p
0,2	0,01572	0,000515	159,5664	0,2	0,00657	0,000295	235,4137	0,2	0,00582	0,000225	196,4208
0,3	0,01572	0,000506	87,00879	0,3	0,00657	0,00026	117,3192	0,3	0,00582	0,00021	102,9906
0,4	0,01572	0,00051	71,71785	0,4	0,00657	0,000245	89,20209	0,4	0,00582	0,000202	79,88715
0,5	0,01572	0,00051	112,9939	0,5	0,00657	0,00026	147,9893	0,5	0,00582	0,000212	132,5421
0,6	0,01572	0,000515	73,9818	0,6	0,00657	0,00027	104,5031	0,6	0,00582	0,000232	99,98682
0,7	0,01572	0,00058	89,81107	0,7	0,00657	0,00029	116,5432	0,7	0,00582	0,00025	112,1716
0,8	0,01572	0,000675	155,3216	0,8	0,00657	0,00031	175,3676	0,8	0,00582	0,000275	175,6825
0,9	0,01572	0,00072	163,4598	0,9	0,00657	0,000325	180,3664	0,9	0,00582	0,0003	189,9554
1	0,01572	0,000795	187,2715	1	0,00657	0,000342	194,1745	1	0,00582	0,00033	215,812
ORTALAMA			**122,3481**	ORTALAMA			**151,2088**	ORTALAMA			**145,0499**

α_n	c	χ_{CMC} (NaOH)	Λ_p	α_n	c	χ_{CMC} (NaOH)	Λ_p
0,2	0,003036	0,000164	292,3753	0,2	0,001505	0,000096	353,4075
0,3	0,003036	0,000152	160,3788	0,3	0,001505	0,00009	200,3306
0,4	0,003036	0,000145	126,9604	0,4	0,001505	0,000088	165,5917
0,5	0,003036	0,000148	193,013	0,5	0,001505	0,000086	234,2086
0,6	0,003036	0,00015	134,937	0,6	0,001505	0,00009	172,996
0,7	0,003036	0,000155	142,0563	0,7	0,001505	0,000092	179,2358
0,8	0,003036	0,000165	209,1943	0,8	0,001505	0,0001	266,3178
0,9	0,003036	0,00017	210,4714	0,9	0,001505	0,000105	273,9917
1	0,003036	0,00018	227,862	1	0,001505	0,000115	307,6058
ORTALAMA			**188,5832**	ORTALAMA			**239,2984**

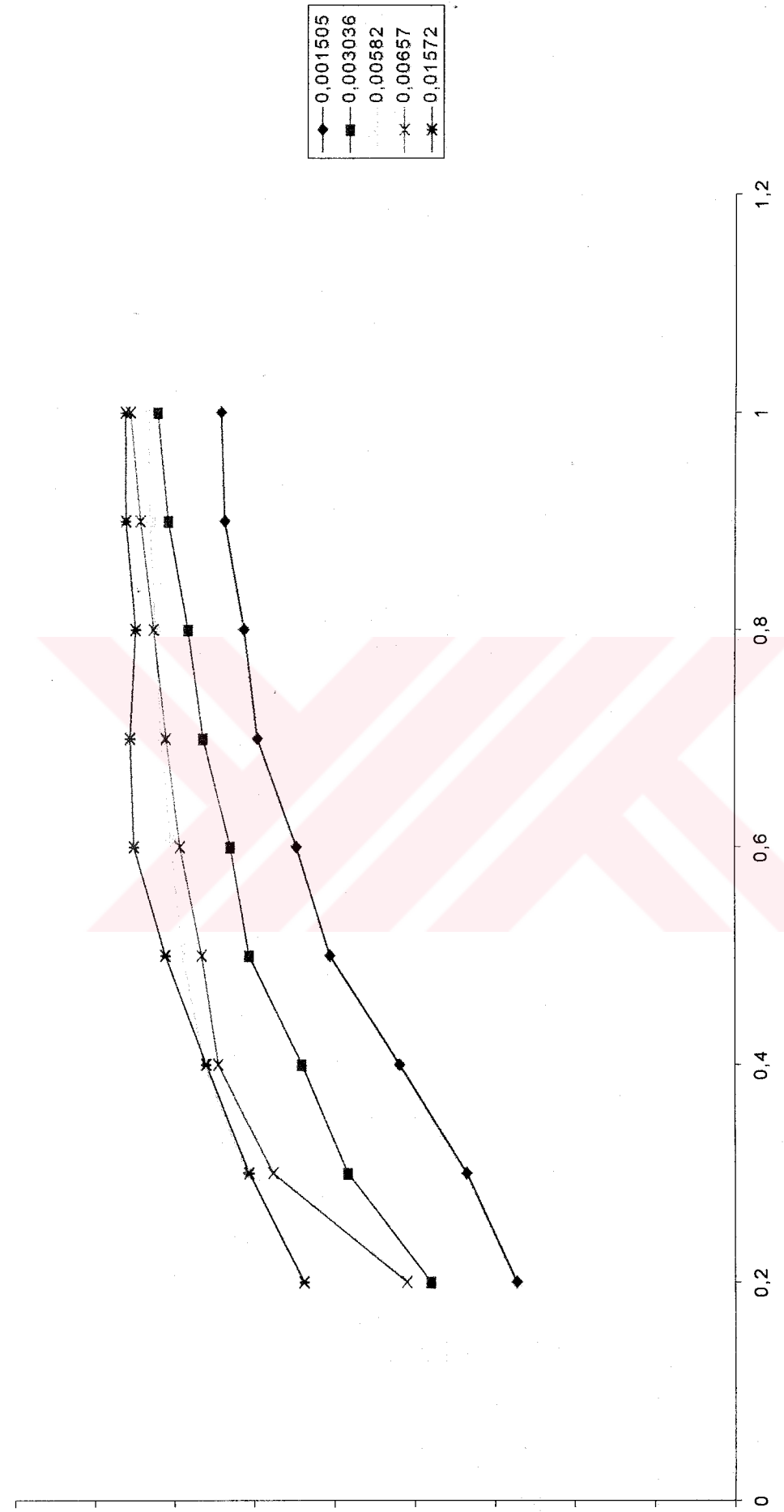
Ortalama Λ_p = 169,29768 $\qquad \Lambda_p + \Lambda_{Na^+}$ = 214,1777

Çizelge 4.10. (3.85) denklemine göre hesaplanan $2.f$, Λ_p, χ_p ve (3.78,3.79) denklemlerine göre i/s , j/s verileri

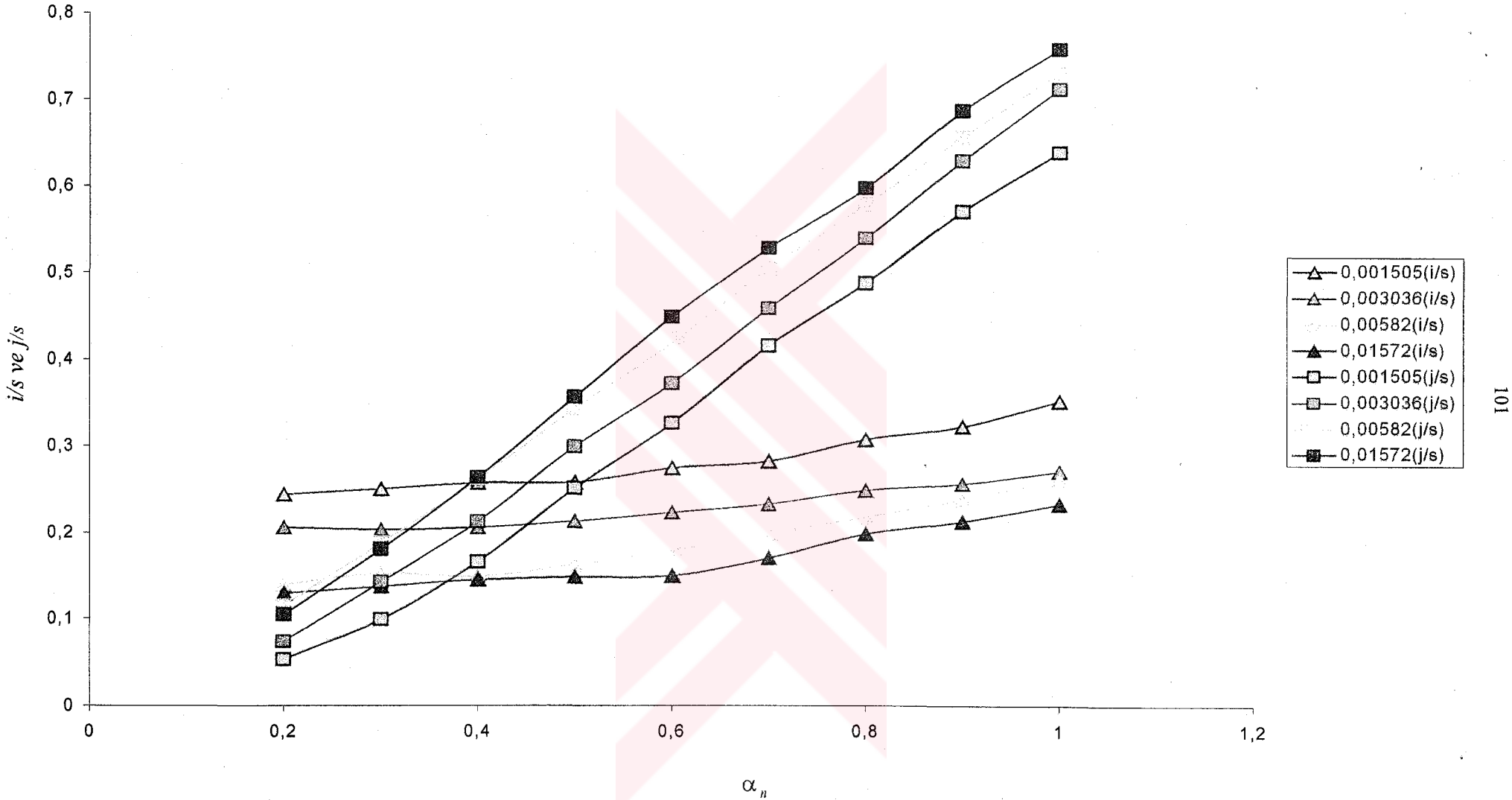
α_n	c	χ_{CMC} (NaOH)	$\Lambda p + \Lambda B$	ΛH^+	$1-f$	$[Na^+]$	r/c	$\frac{c_{H^+}-c_{OH^-}}{c}$	i/s	j/s	$\chi_p \times 10^5$	Λp
0,2	0,001505	0,000096	214,1777	325	0,273909	0,0003	0,199336	0,100569	0,245305	0,0546	3,70	100,311
0,3	0,001505	0,00009	214,1777	325	0,336261	0,00045	0,299003	0,052779	0,251239	0,100543	5,07	134,2963
0,4	0,001505	0,000088	214,1777	325	0,420172	0,0006	0,398671	0,027068	0,258229	0,16751	5,91	152,1904
0,5	0,001505	0,000086	214,1777	325	0,506633	0,00075	0,498339	0,013257	0,259121	0,252475	6,29	161,3132
0,6	0,001505	0,00009	214,1777	325	0,547997	0,0009	0,598007	0,005277	0,275578	0,327706	6,91	166,7555
0,7	0,001505	0,000092	214,1777	325	0,597145	0,00105	0,697674	0,002249	0,283311	0,416613	7,19	168,6605
0,8	0,001505	0,0001	214,1777	325	0,613794	0,0012	0,797342	0,000831	0,308769	0,489404	7,87	169,5509
0,9	0,001505	0,000105	214,1777	325	0,638284	0,00135	0,89701	9,93E-05	0,324562	0,572547	8,30	169,9413
1	0,001505	0,000115	214,1777	325	0,643235	0,0015	0,996678	-0,00167	0,353913	0,641098	9,05	169,9689
0,2	0,003036	0,000164	214,1777	325	0,381292	0,0006	0,197628	0,084664	0,206938	0,075354	6,38	101,5521
0,3	0,003036	0,000152	214,1777	325	0,484855	0,0009	0,296443	0,052203	0,204914	0,143732	7,96	128,0833
0,4	0,003036	0,000145	214,1777	325	0,54177	0,0012	0,395257	0,026164	0,207282	0,214138	9,45	150,1742
0,5	0,003036	0,000148	214,1777	325	0,607858	0,0015	0,494071	0,020782	0,214529	0,300325	10,1	155,2181
0,6	0,003036	0,00015	214,1777	325	0,63104	0,0018	0,592885	0,006133	0,224884	0,374135	11,4	167,1804
0,7	0,003036	0,000155	214,1777	325	0,66514	0,0021	0,6917	0,002616	0,234239	0,460077	12,1	169,9481
0,8	0,003036	0,000165	214,1777	325	0,684572	0,0024	0,790514	0,000927	0,250277	0,541164	13,0	171,2303
0,9	0,003036	0,00017	214,1777	325	0,709861	0,0027	0,889328	0,000203	0,258231	0,631299	13,5	171,7294
1	0,003036	0,00018	214,1777	325	0,723184	0,003	0,988142	-0,00052	0,273014	0,714608	14,2	171,8532
0,2	0,00582	0,000225	214,1777	325	0,61647	0,0011	0,189003	0,068403	0,140892	0,116515	7,66	93,51456
0,3	0,00582	0,00021	214,1777	325	0,61184	0,0018	0,309278	0,034283	0,154332	0,189229	11,3	126,6924
0,4	0,00582	0,000202	214,1777	325	0,664714	0,0023	0,395189	0,018411	0,150912	0,262688	13,2	150,933
0,5	0,00582	0,000212	214,1777	325	0,691272	0,0029	0,498282	0,010353	0,164187	0,344448	15,2	159,3141
0,6	0,00582	0,000232	214,1777	325	0,706478	0,0035	0,601375	0,005433	0,18195	0,424858	17,5	165,8402
0,7	0,00582	0,00025	214,1777	325	0,718511	0,0041	0,704467	0,002318	0,200617	0,506168	19,4	165,9992
0,8	0,00582	0,000275	214,1777	325	0,725981	0,00465	0,798969	0,000922	0,219855	0,580037	21,6	168,8623
0,9	0,00582	0,0003	214,1777	325	0,732997	0,00523	0,898625	0,000241	0,240177	0,65869	23,7	169,4538
1	0,00582	0,00033	214,1777	325	0,735268	0,0058	0,996564	-7,3E-05	0,26375	0,732741	26,1	170,0312
0,2	0,00657	0,000295	214,1777	325	0,411522	0,00123	0,187215	0,060595	0,170766	0,077043	13,3	118,6608
0,3	0,00657	0,00026	214,1777	325	0,577482	0,0019	0,289193	0,038233	0,160422	0,167004	14,2	135,0458
0,4	0,00657	0,000245	214,1777	325	0,646283	0,0025	0,380518	0,0215	0,156095	0,245922	15,9	155,4349
0,5	0,00657	0,00026	214,1777	325	0,66715	0,0032	0,487062	0,01209	0,174209	0,324944	18,6	162,8426
0,6	0,00657	0,00027	214,1777	325	0,693862	0,0038	0,578387	0,0054	0,182466	0,401321	20,6	172,0535
0,7	0,00657	0,00029	214,1777	325	0,71106	0,00445	0,677321	0,002526	0,198231	0,481616	22,7	174,2203
0,8	0,00657	0,00031	214,1777	325	0,726913	0,0051	0,776256	0,001209	0,213194	0,564271	24,5	174,8518
0,9	0,00657	0,000325	214,1777	325	0,744097	0,0057	0,86758	0,000428	0,222445	0,645564	25,8	176,9592
1	0,00657	0,000342	214,1777	325	0,756957	0,00635	0,966514	-0,00015	0,234754	0,73161	27,2	176,7155
0,2	0,01572	0,000515	214,1777	325	0,539723	0,0031	0,197201	0,040137	0,130904	0,106434	24,6	119,4963
0,3	0,01572	0,000506	214,1777	325	0,608068	0,0047	0,298982	0,021555	0,138736	0,181801	31,3	143,6102
0,4	0,01572	0,00051	214,1777	325	0,66136	0,0063	0,400763	0,010557	0,146272	0,265049	36,0	156,7001
0,5	0,01572	0,00051	214,1777	325	0,712383	0,0079	0,502545	0,005053	0,149593	0,358004	38,2	162,5313
0,6	0,01572	0,000515	214,1777	325	0,75147	0,00942	0,599237	0,002532	0,151461	0,450308	39,7	166,7352
0,7	0,01572	0,00058	214,1777	325	0,756656	0,011	0,699746	0,001269	0,171548	0,529467	45,3	168,1224
0,8	0,01572	0,000675	214,1777	325	0,750251	0,01255	0,798346	0,00045	0,199837	0,59896	53,2	169,3589
0,9	0,01572	0,00072	214,1777	325	0,76266	0,0142	0,903308	0,00016	0,21455	0,688917	56,7	168,3879
1	0,01572	0,000795	214,1777	325	0,763876	0,01565	0,995547	-0,0001	0,234972	0,760475	62,8	170,2517



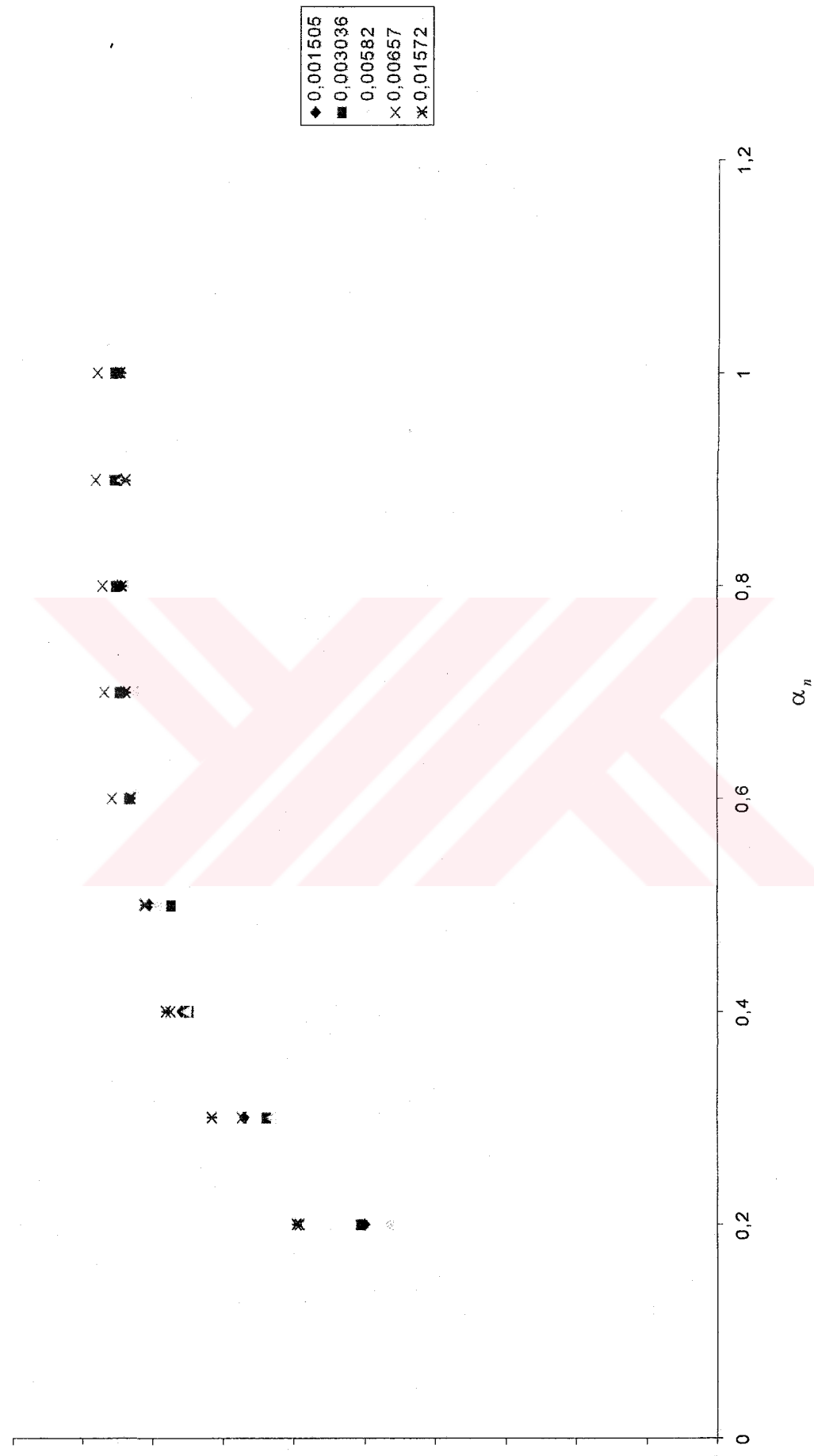
Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlardaki (0,01572;0,00657;0,00582;0,003036;0,001505 ekg/L) CMC örnekleri için (χ_p ,ohm^{-1}cm^{-1}) poliiiyon spesifik iletkenliğinin (α_n) nötralizasyon derecesi ile değişimi



Şekil 4.17. Farklı konsantrasyonlardaki (0,01572;0,00657;0,00582;0,003036;0,001505 ekg/L) CMC (SD=0,7-0,85) örnekleri için bağlanan [Na^+] kesrinin (1-*f*) nötralizasyon derecesi (α_n) ile değişimi



Şekil 4.18. Farklı konsantrasyonlardaki (0,01572;0,00657;0,00582;0,003036;0,001505 ekg/L) CMC (SD=0,7-0,85) örnekleri için polimer yük kesri (*i/s*) ve polimer sodyum kesrinin (*j/s*) nötralizasyon derecesi ile değişimi

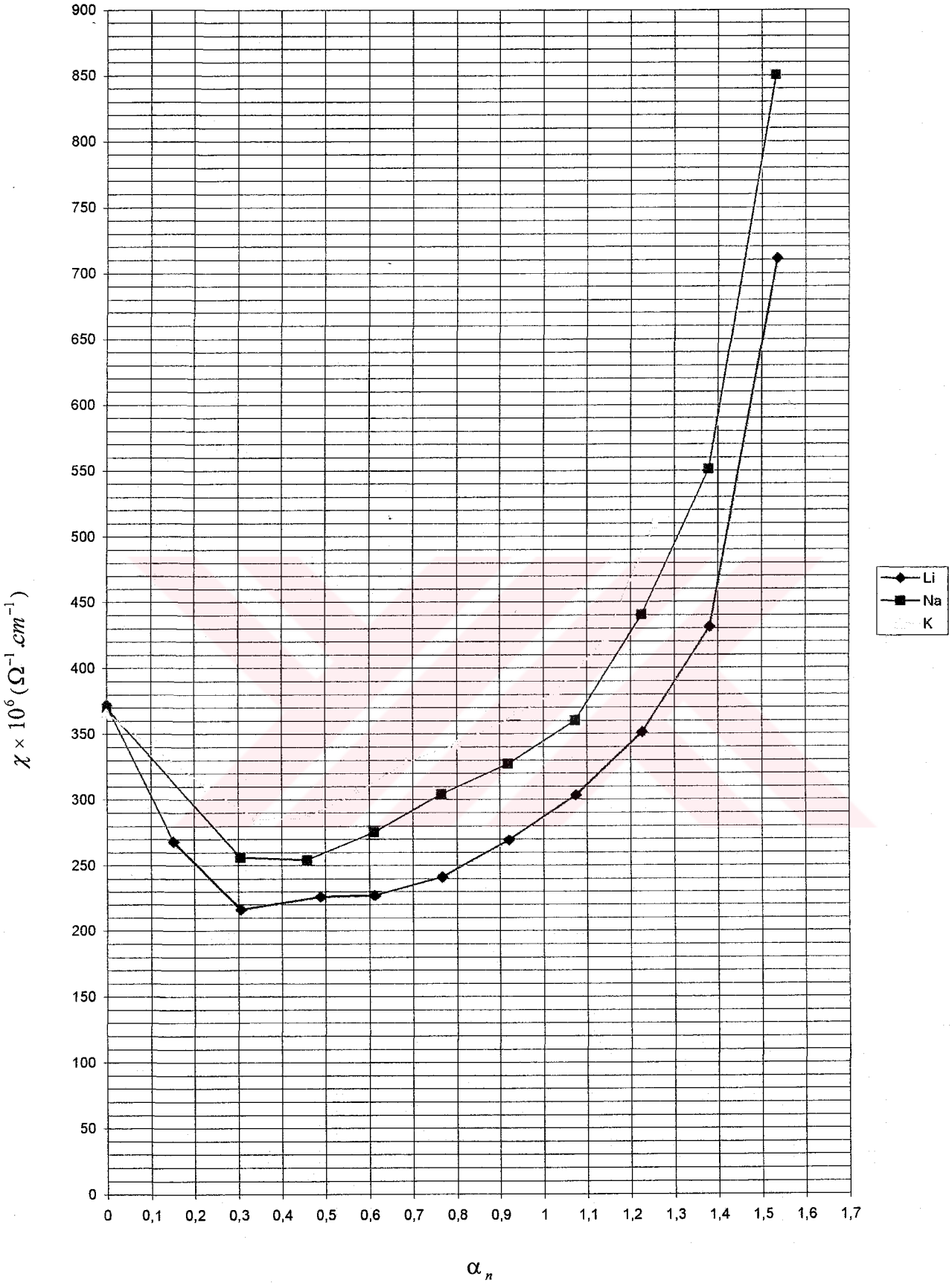


Şekil 4.19. Farklı konsantrasyonlardaki (0,01572;0,00657;0,00582;0,003036;0,001505 ekg/L) CMC (SD=0,7-0,85) örnekleri için poliiyon ekivalent iletkenliğinin (Λp) nötralizasyon derecesi ile α_n değişimi

-Zıt İyon Etkisi

Çizelge 4.11. Aynı konsantrasyondaki (0,00657 ekg/L) CMC (SD=0,7-0,85) örneklerinin farklı hidroksitlerle (LiOH.NaOH,KOH) titrasyonu sonucu elde edilen α_n ve χ verileri

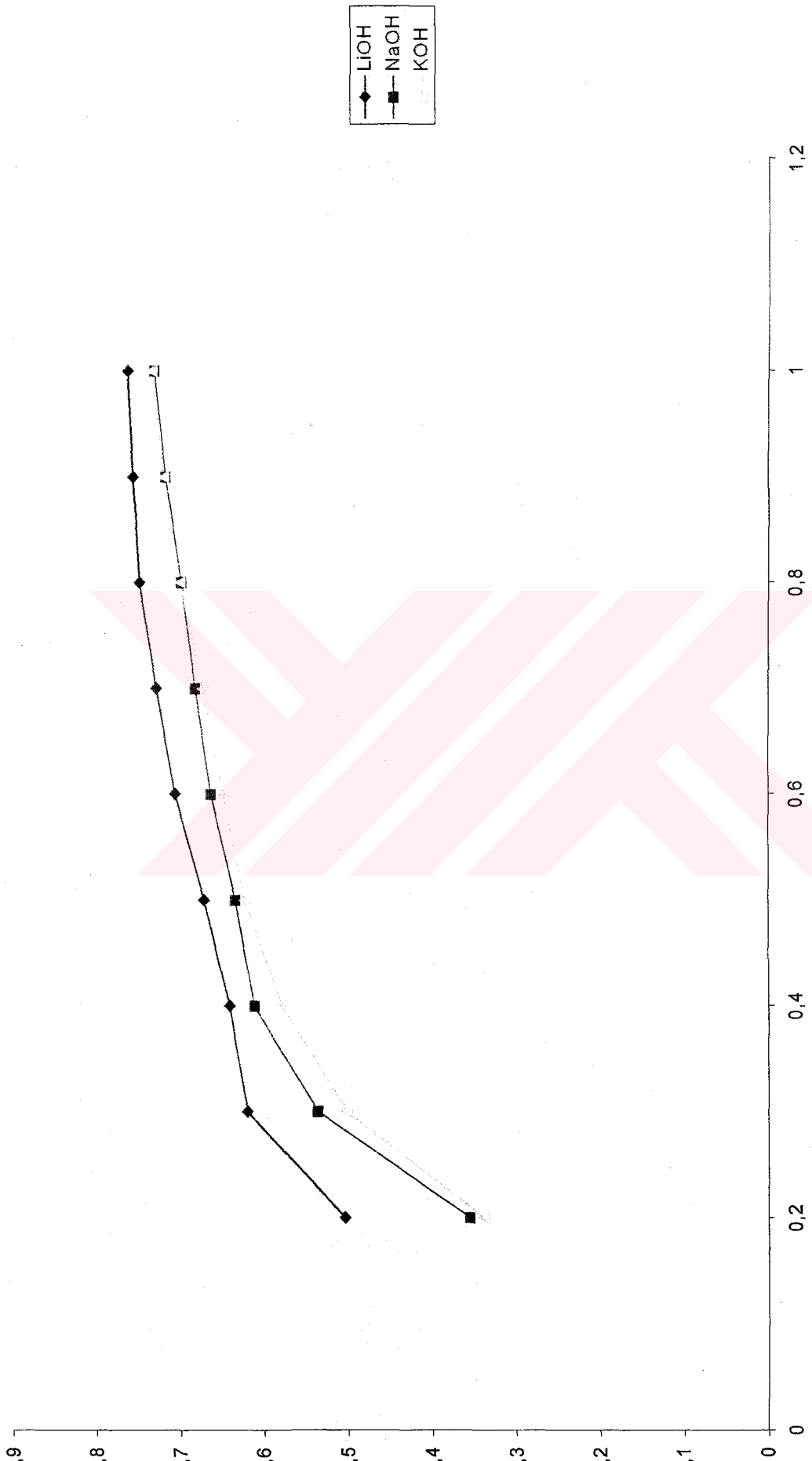
c (ekvg/L)	α_n	$\chi_{CMC}(ohm^{-1}cm^{-1}) \times 10^6$ (LiOH)
0,00657	0	372
	0,153	268
	0,307	216
	0,491	226
	0,614	227
	0,768	241
	0,921	269
	1,075	303
	1,228	351
	1,382	431
	1,536	711
		$\chi_{CMC}(ohm^{-1}cm^{-1}) \times 10^6$ (NaOH)
0,00657	0	370
	0,307	256
	0,46	254
	0,613	275
	0,767	304
	0,92	327
	1,074	360
	1,227	440
	1,38	551
	1,534	850
		$\chi_{CMC}(ohm^{-1}cm^{-1}) \times 10^6$ (KOH)
0,00657	0	366
	0,228	310
	0,342	285
	0,457	286
	0,571	305
	0,685	328
	0,799	342
	0,936	364
	1,027	382
	1,141	421
	1,255	510
	1,369	--



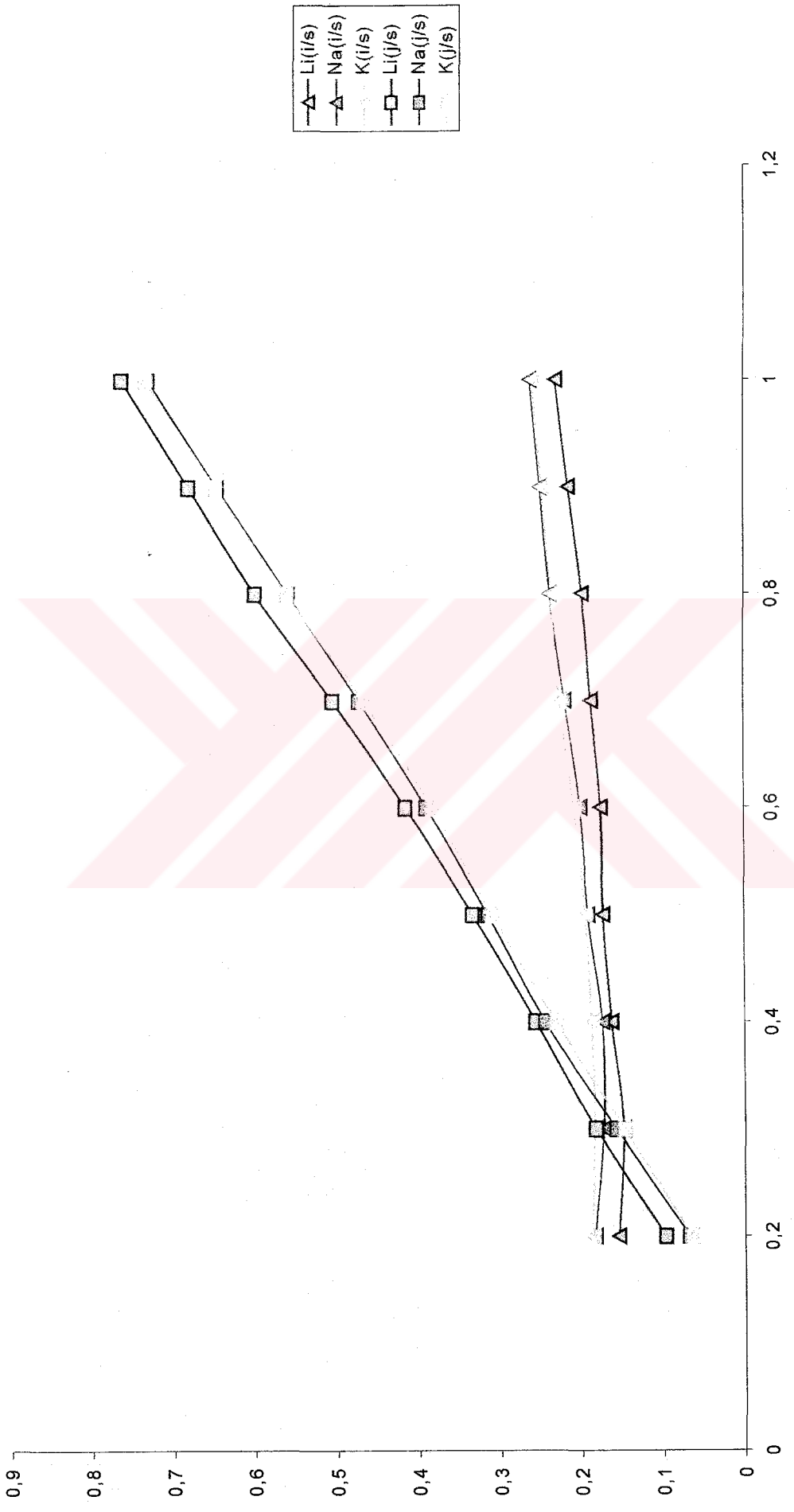
Şekil 4.20. Aynı konsantrasyondaki (0,00657 ekg/L) CMC (SD=0,7-0,85) örneklerinin farklı hidroksitlerle (LiOH.NaOH,KOH) titrasyonu sonucu okunan spesifik iletkenliğin nötralizasyon derecesi ile değişimi ($\chi_{çözelti} = f(\alpha_n)$).

Çizelge 4.12. Aynı konsantrasyondaki (0,00657 ekg/L) CMC (SD=0,7-0,85) örneklerinin farklı hidroksitlerle (LiOH.NaOH,KOH) titrasyonunda (3.85) denklemi kullanılarak hesaplanan f, Λp ve χ_P verileri

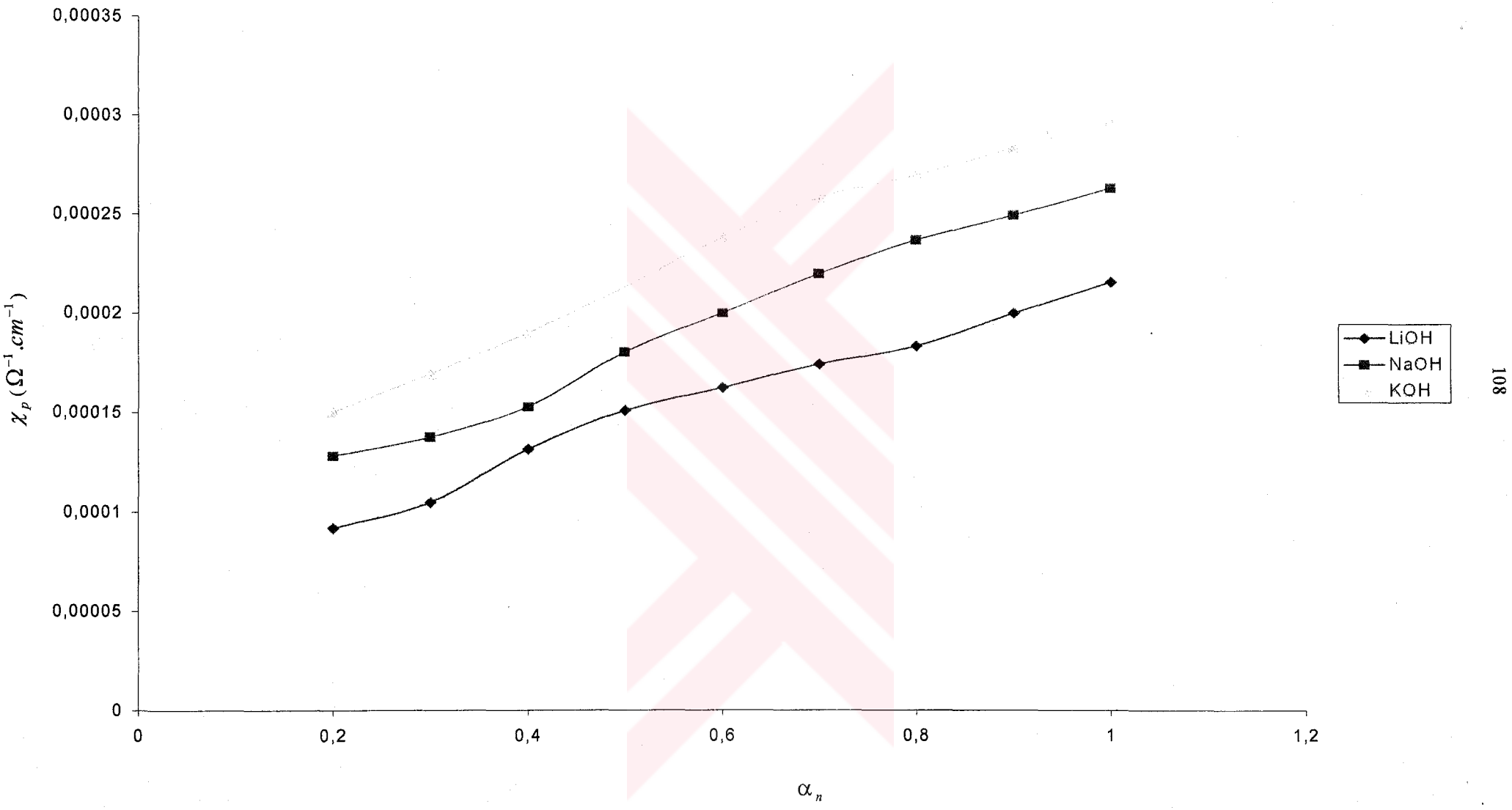
α_n	c	χ_{CMC} (LiOH)	$\Lambda p + \Lambda B$	ΛH^+	$1-f$	$[Na^+]$	r/c	$\frac{c_{H^+}-c_{OH^-}}{c}$	i/s	j/s	$\chi_P \times 10^5$	Λp
0,2	0,00657	0,00025	185,6888	325	0,505666	0,001277	0,194368	0,060595	0,156678	0,098285	9,2	89,65075
0,3	0,00657	0,00022	185,6888	325	0,62195	0,001947	0,296347	0,038233	0,150267	0,184313	10,5	106,6891
0,4	0,00657	0,00022	185,6888	325	0,643246	0,002633	0,400761	0,0215	0,164473	0,257788	13,2	122,0958
0,5	0,00657	0,000225	185,6888	325	0,673462	0,003267	0,49726	0,01209	0,174465	0,334886	15,1	132,0031
0,6	0,00657	0,000225	185,6888	325	0,70837	0,003867	0,588584	0,0054	0,177049	0,416936	16,3	140,0053
0,7	0,00657	0,000235	185,6888	325	0,731135	0,00455	0,692542	0,002526	0,188726	0,506341	17,5	140,8971
0,8	0,00657	0,000245	185,6888	325	0,751615	0,00525	0,799087	0,001209	0,19969	0,600606	18,4	140,1672
0,9	0,00657	0,000265	185,6888	325	0,759481	0,0059	0,898021	0,000428	0,216419	0,682031	20,0	140,9379
1	0,00657	0,000285	185,6888	325	0,766391	0,00655	0,996956	-0,00015	0,232747	0,764058	21,6	141,3504
		χ CMC (NaOH)										
0,2	0,00657	0,000295	196,0888	325	0,357235	0,001277	0,194368	0,060595	0,185528	0,069435	12,8	105,6488
0,3	0,00657	0,00026	196,0888	325	0,538505	0,001947	0,296347	0,038233	0,174995	0,159584	13,8	120,062
0,4	0,00657	0,000245	196,0888	325	0,613654	0,002633	0,400761	0,0215	0,176332	0,245928	15,3	132,4453
0,5	0,00657	0,00026	196,0888	325	0,636445	0,003267	0,49726	0,01209	0,192871	0,316479	18,1	142,7429
0,6	0,00657	0,00027	196,0888	325	0,665622	0,003867	0,588584	0,0054	0,20221	0,391774	20,0	150,872
0,7	0,00657	0,00029	196,0888	325	0,684406	0,00455	0,692542	0,002526	0,221088	0,47398	22,0	151,5688
0,8	0,00657	0,00031	196,0888	325	0,701722	0,00525	0,799087	0,001209	0,239559	0,560736	23,7	150,6686
0,9	0,00657	0,000325	196,0888	325	0,72049	0,0059	0,898021	0,000428	0,251434	0,647016	25,0	151,3821
1	0,00657	0,000342	196,0888	325	0,734537	0,00655	0,996956	-0,00015	0,264504	0,732301	26,4	151,7911
		χ CMC (KOH)										
0,2	0,00657	0,000318	217,8488	325	0,34109	0,001277	0,194368	0,060595	0,188666	0,066297	15,1	121,7004
0,3	0,00657	0,000295	217,8488	325	0,503089	0,001947	0,296347	0,038233	0,185491	0,149089	16,9	139,449
0,4	0,00657	0,000285	217,8488	325	0,580551	0,002633	0,400761	0,02101	0,189109	0,232662	19,1	153,3839
0,5	0,00657	0,00029	217,8488	325	0,624769	0,003267	0,49726	0,010056	0,196643	0,310673	21,3	165,2622
0,6	0,00657	0,00031	217,8488	325	0,651838	0,003867	0,588584	0,005157	0,21008	0,383662	23,8	172,8439
0,7	0,00657	0,00033	217,8488	325	0,675531	0,00455	0,692542	0,002304	0,227012	0,467834	25,8	173,5357
0,8	0,00657	0,000342	217,8488	325	0,703189	0,00525	0,799087	0,001005	0,238183	0,561909	26,9	172,4864
0,9	0,00657	0,000358	217,8488	325	0,72248	0,0059	0,898021	0,00024	0,249459	0,648802	28,4	173,2811
1	0,00657	0,000375	217,8488	325	0,737995	0,00655	0,996956	-0,00038	0,260825	0,735749	29,7	173,626



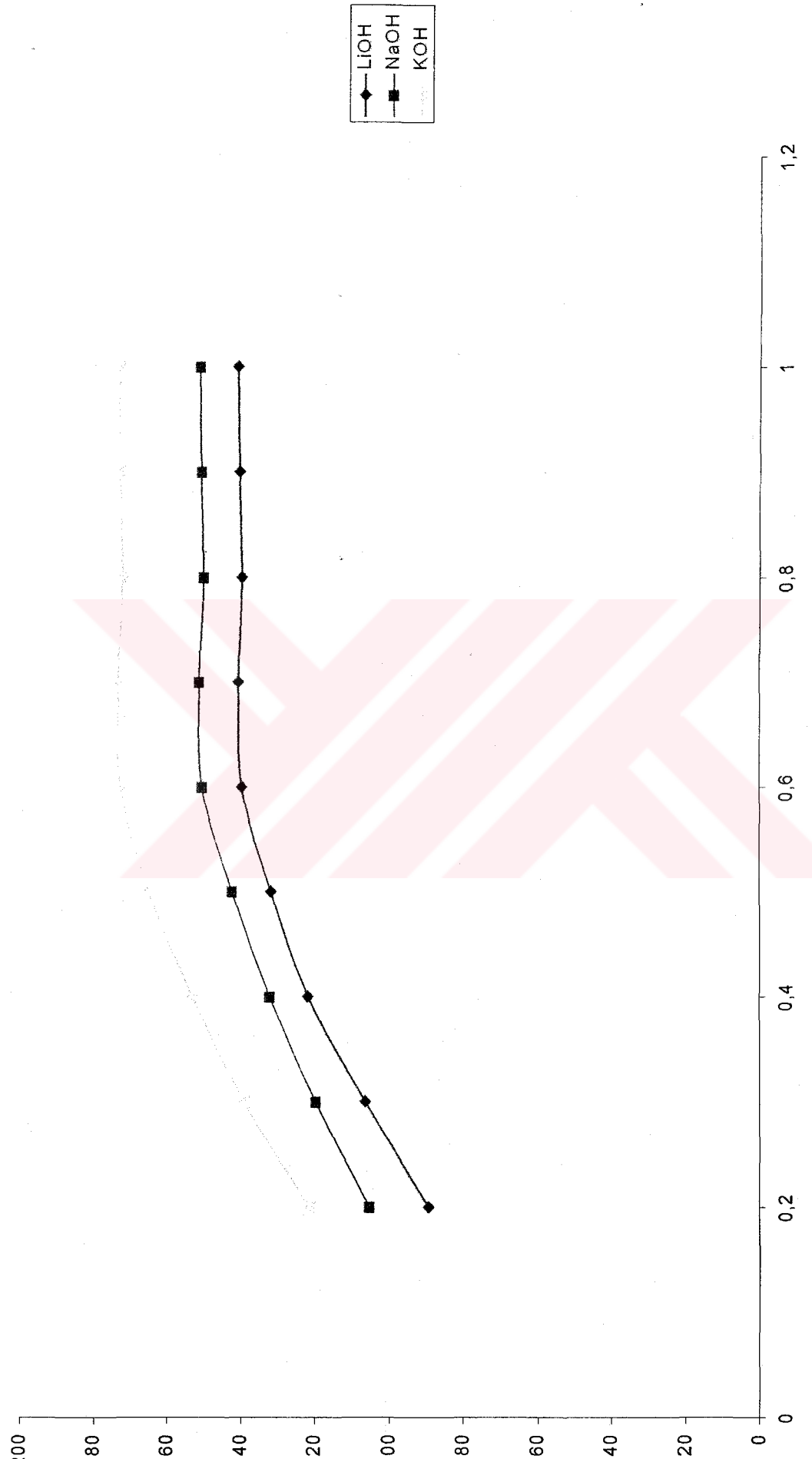
Şekil 4.21. Li,Na,K hidroksitlerle titre edilen HCMC çözeltileri (SD= 0,7-0,85,c=0,00657 ekg/L) için polimer - bağlı katyon kesri



Şekil 4.22. Farklı hidroksitler ile(LiOH,NaOH,KOH) titre edilen HCMC örnekleri(SD=0,7-0,85;*c*=0,00657ekg/L) için polimer yük kesri (*i/s*) ve polimer katyon kesrinin (*j/s*) nötralizasyon derecesi ile değişimi



Şekil 4.23. Farklı hidroksitler ile(LiOH,NaOH,KOH) titre edilen HCMC örnekleri(SD=0,7-0,85;*c*=0,00657ekg/L) için poliiyon spesifik iletkenliğinin nötralizasyon derecesi ile değişimi

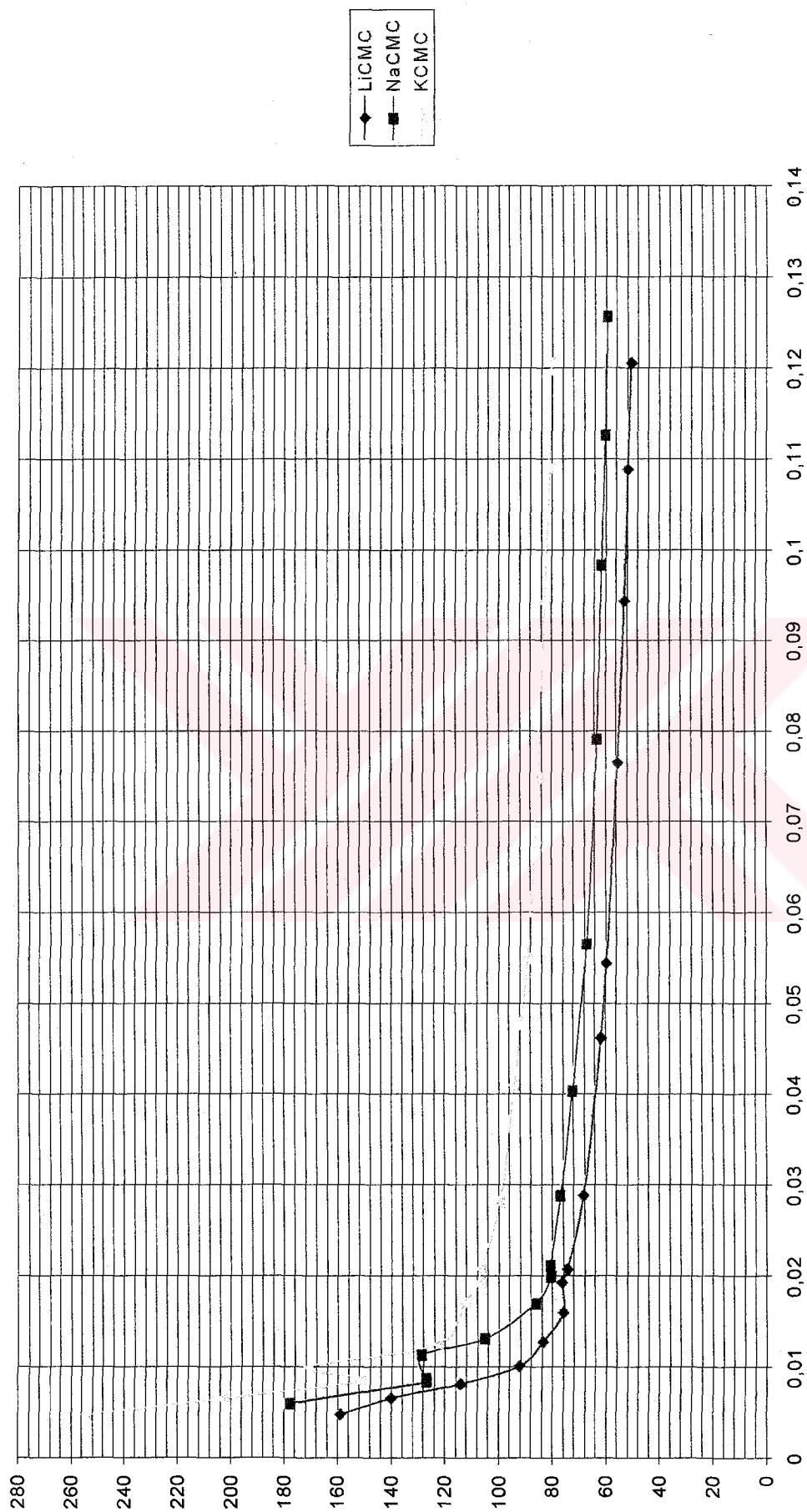


Şekil 4.24. Farklı hidroksitler ile(LiOH,NaOH,KOH) titre edilen HCMC örnekleri(SD=0,7-0,85;*c*=0,00657ekg/L) için poliiyon ekivalent iletkenliğinin (Λ_p) nötralizasyon derecesi ile değişimi

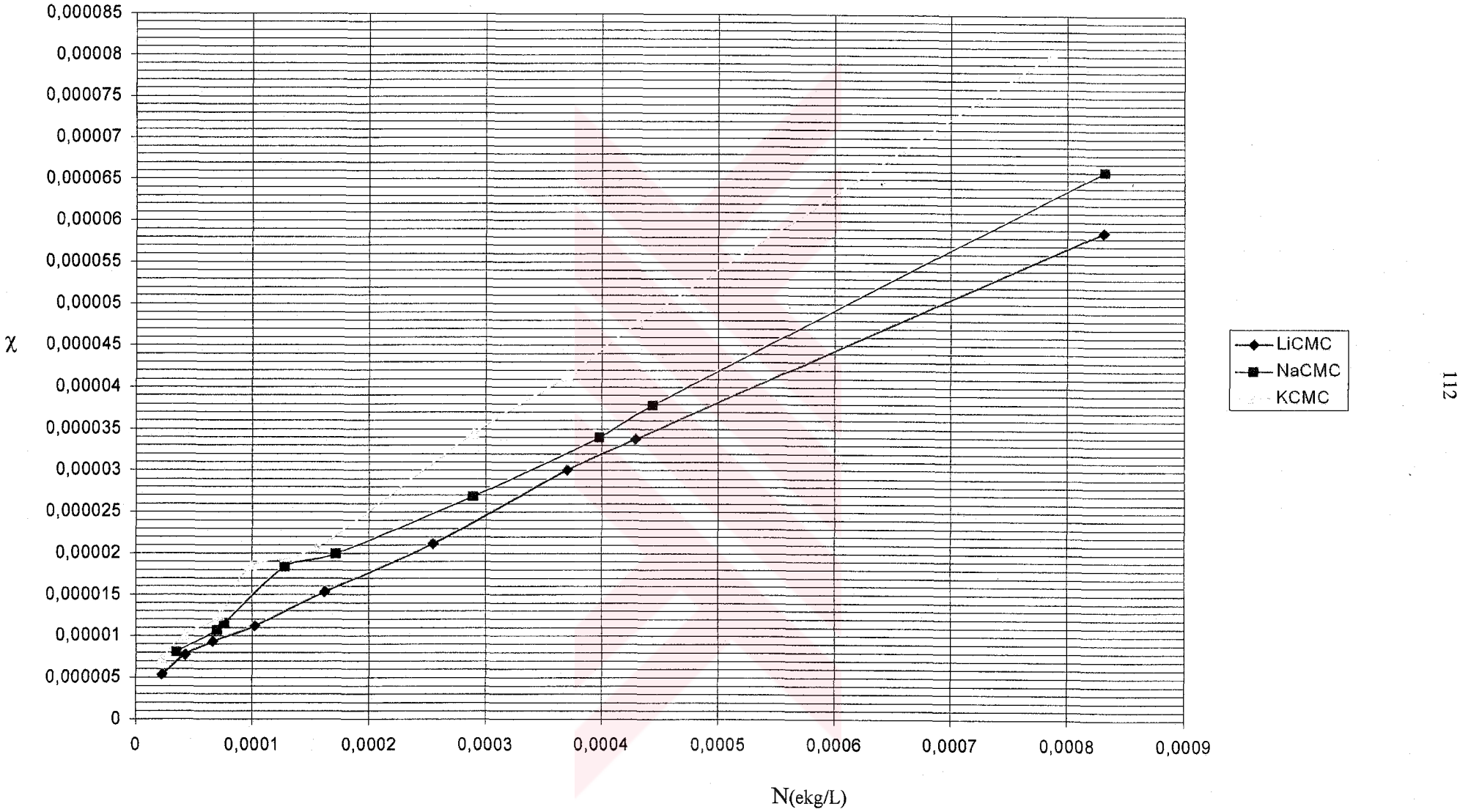
4.2.3.2.Seyrelme ile iletkenlik değişimi

Çizelge 4.13. Li,Na,K CMC sulu çözeltilerine ait deneysel iletkenlik verileri

N (ekgvg/L)	$N^{1/2}$ $(ekgv/L)^{1/2}$	$\chi_{düzeltilmiş(LiCMC)}$ $(ohm^{-1}\ cm^{-1})$	$\Lambda_{(LiCMC)}$ $(ohm^{-1}\ cm^{2}\ ekvg^{-1})$	$\chi_{düzeltilmemiş(LiCMC)}$ $(ohm^{-1}\ cm^{-1})$	Λ^{0} $(ohm^{-1}\ cm^{2}\ ekvg^{-1})$	$\Lambda^{0}_{ortalama}$ $(ohm^{-1}\ cm^{2}\ ekvg^{-1})$
0,0000226	0,004754	0,0000036	159,292	0,00000546	64,60177	
0,0000425	0,006519	0,00000597	140,4706	0,00000783	90,11765	
0,0000662	0,008136	0,00000758	114,5015	0,00000944	82,17523	
0,000102	0,0101	0,00000947	92,84314	0,00001133	71,86275	
0,000162	0,012728	0,00001359	83,88889	0,00001545	70,67901	
0,000255	0,015969	0,00001944	76,23529	0,0000213	67,84314	
0,00037	0,019235	0,00002834	76,59459	0,0000302	70,81081	
0,000429	0,020712	0,00003204	74,68531	0,0000339	69,69697	
0,000831	0,028827	0,00005694	68,51986	0,0000588	65,94465	60,96787
0,00213	0,046152	0,00013214	62,03756	0,000134	61,03286	
0,00296	0,054406	0,00017794	60,11486	0,0001798	59,39189	
0,00586	0,076551	0,00032714	55,82594	0,000329	55,46075	
0,0089	0,09434	0,00047414	53,27416	0,000476	53,03371	
0,01184	0,108812	0,00061614	52,03885	0,000618	51,85811	
0,01454	0,120582	0,00073914	50,83494	0,000741	50,68776	
		$\chi_{düzeltilmiş(NaCMC)}$	$\Lambda_{(NaCMC)}$	$\chi_{düzeltilmemiş(NaCMC)}$		
0,0000352	0,005933	0,000006275	178,267	0,00000823	80,39773	
0,00006998	0,008365	0,000008895	127,1077	0,00001085	77,87939	
0,0000761	0,008724	0,000009705	127,5296	0,00001166	82,26018	
0,000128	0,011314	0,000016545	129,2578	0,0000185	102,3438	
0,000172	0,013115	0,000018145	105,4942	0,0000201	85,46512	
0,000289	0,017	0,000025045	86,6609	0,000027	74,74048	
0,000398	0,01995	0,000032145	80,76633	0,0000341	72,11055	
0,000444	0,021071	0,000036045	81,18243	0,000038	73,42342	73,57057
0,000832	0,028844	0,000064245	77,21755	0,0000662	73,07692	
0,00163	0,040373	0,000118545	72,72699	0,0001205	70,6135	
0,0032	0,056569	0,000216045	67,51406	0,000218	66,4375	
0,00627	0,079183	0,000399045	63,64354	0,000401	63,0941	
0,00968	0,098387	0,000600045	61,98812	0,000602	61,63223	
0,0127	0,112694	0,000770045	60,63346	0,000772	60,3622	
0,0158	0,125698	0,000947045	59,93956	0,000949	59,72152	
		$\chi_{düzeltilmiş(KCMC)}$	$\Lambda_{(KCMC)}$	$\chi_{düzeltilmemiş(KCMC)}$		
0,0000222	0,004712	0,00000564	254,0541	0,00000729	49,0991	
0,000042	0,006481	0,00000855	203,5714	0,0000102	95,2381	
0,000072	0,008485	0,00001095	152,0833	0,0000126	88,88889	
0,0000992	0,00996	0,00001695	170,8669	0,0000186	125	
0,000155	0,01245	0,00001905	122,9032	0,0000207	93,54839	
0,00029	0,017029	0,00003285	113,2759	0,0000345	97,58621	
0,000371	0,019261	0,00003975	107,1429	0,0000414	94,87871	
0,000431	0,020761	0,00004605	106,8445	0,0000477	96,2877	89,50045
0,000787	0,028054	0,00007865	99,93647	0,0000803	94,15502	
0,00168	0,040988	0,00015865	94,43452	0,0001603	91,72619	
0,00302	0,054955	0,00027035	89,51987	0,000272	88,01325	
0,00561	0,0749	0,00047935	85,44563	0,000481	84,63458	
0,00888	0,094234	0,00073835	83,14752	0,00074	82,63514	
0,01185	0,108858	0,00096335	81,29536	0,000965	80,91139	
0,01459	0,120789	0,00117035	80,2159	0,001172	79,90404	



Şekil 4. 25. Li,Na,KCMC tuz konsantrasyonlarının karekökü $N^{1/2}(ekg/L)^{1/2}$ ile ekivalent iletkenliklerinin $\Lambda(\Omega^{-1}cm^2ekg^{-1})$ değişimi



Şekil 4. 26. Li,Na,KCMC tuzları için spesifik iletkenliğin χ ($\Omega^{-1} cm^{-1}$) konsantrasyona N(*ekg/L*) bağlılığı

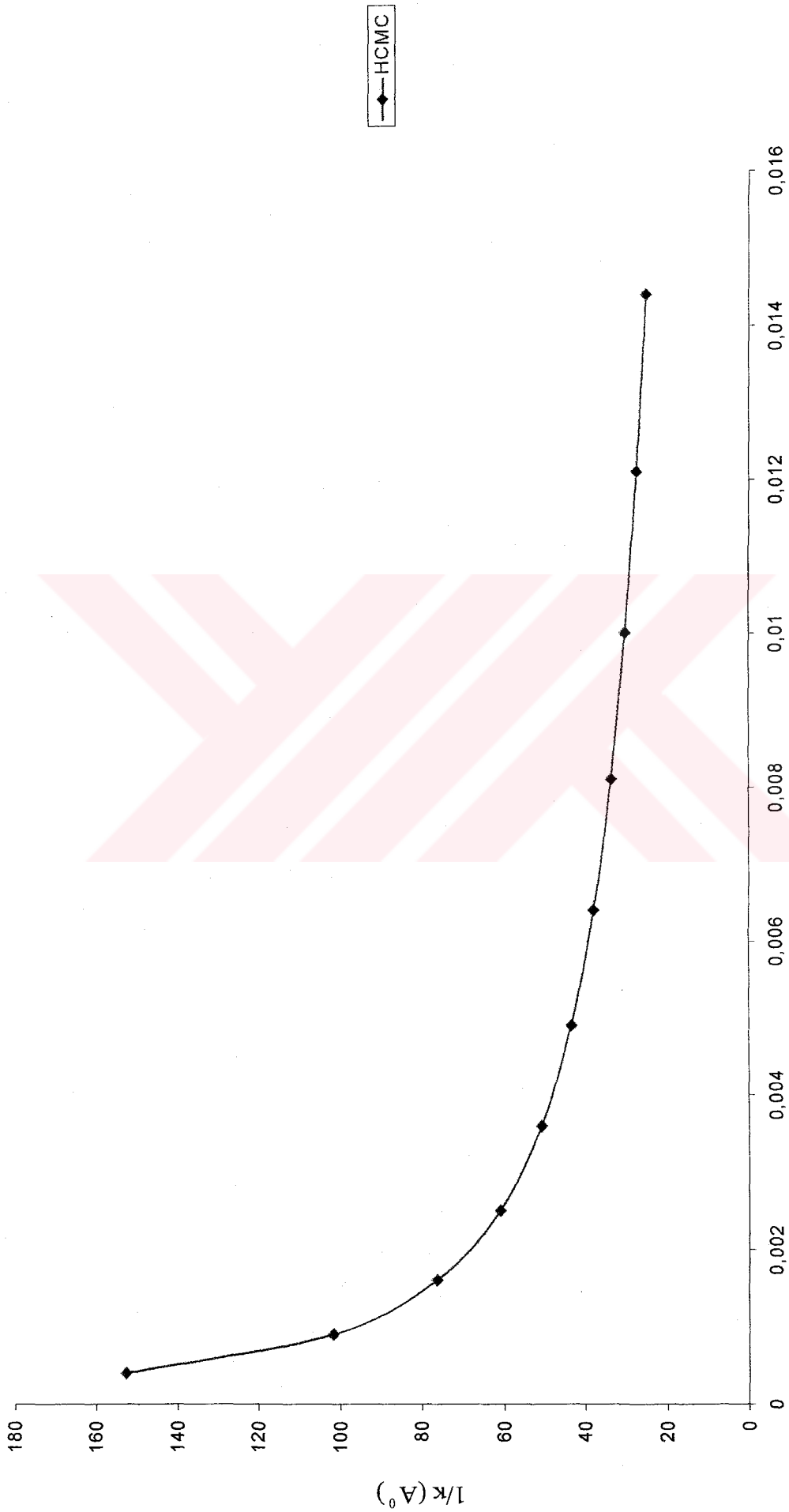
Çizelge 4.14. $\Lambda = f(N^{1/2})$ grafiğinden CMC tuzları için seçilen konsantrasyonlara karşı okunan ekivalent iletkenlik değerleri ve f hesabı için veriler

$N^{1/2}$	N	Λ_{LiP}	Λ_{NaP}	Λ_{KP}	$\Lambda_{KP}-\Lambda_{NaP}$	$\lambda^0_{K+}-\lambda^0_{Na+}$	f_{deney}	$\Lambda_{NaP}-\Lambda_{LiP}$	$\lambda^0_{Na+}-\lambda^0_{Li+}$	f_{deney}	$\Lambda_{KP}-\Lambda_{LiP}$	$\lambda^0_{K+}-\lambda^0_{Li+}$	f_{deney}
0,02	0,0004	74	82	106	24	21,76	1,102941	8	10,4	0,769231	32	32,16	0,995025
0,03	0,0009	68	77	99	22	21,76	1,011029	9	10,4	0,865385	31	32,16	0,96393
0,04	0,0016	64	73	93	20	21,76	0,919118	9	10,4	0,865385	29	32,16	0,901741
0,05	0,0025	61	69	91	22	21,76	1,011029	8	10,4	0,769231	30	32,16	0,932836
0,06	0,0036	59	67	88	21	21,76	0,965074	8	10,4	0,769231	29	32,16	0,901741
0,07	0,0049	57	65	86	21	21,76	0,965074	8	10,4	0,769231	29	32,16	0,901741
0,08	0,0064	55,5	64	84	20	21,76	0,919118	8,5	10,4	0,817308	28,5	32,16	0,886194
0,09	0,0081	54	62,5	83,5	21	21,76	0,965074	8,5	10,4	0,817308	29,5	32,16	0,917289
0,1	0,01	53,5	62	82,5	20,5	21,76	0,942096	8,5	10,4	0,817308	29	32,16	0,901741
0,11	0,0121	52	61	81,5	20,5	21,76	0,942096	9	10,4	0,865385	29,5	32,16	0,917289
0,12	0,0144	51	60	80,5	20,5	21,76	0,942096	9	10,4	0,865385	29,5	32,16	0,917289
					f ortalama		0,9713404	f ortalama		0,817308	f ortalama		0,9215287

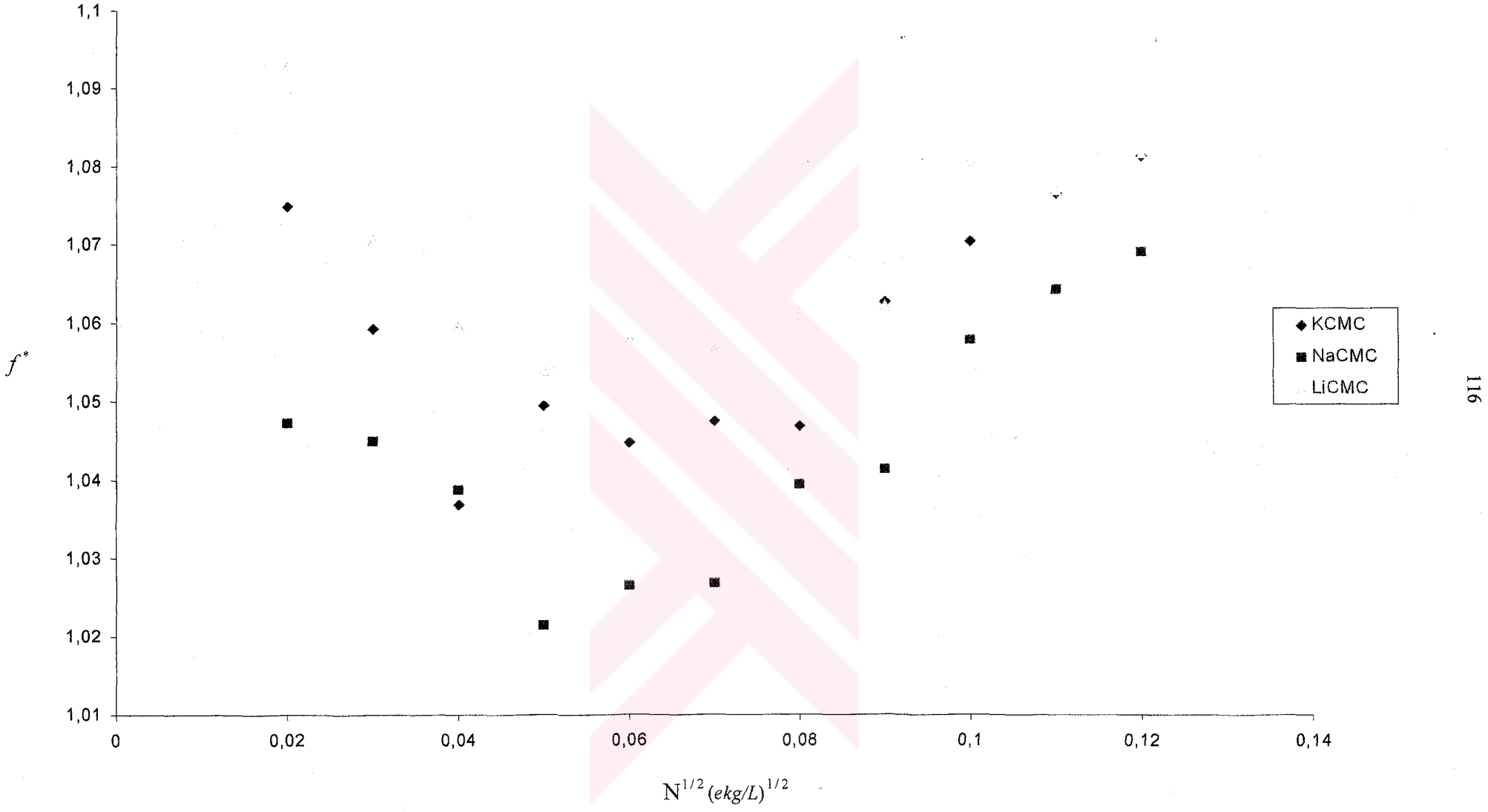
Çizelge 4.15. Teorik hesaplamalardan oluşturulmuş veriler (Perdeleme Sabiti,İyon –Atmosferi Kalınlığı , $\lambda_{p(teprik)}$, Λ_{teorik} , f^* verileri)

N (ekv/L)	$\kappa^2 \times 10^{-12}$	$\kappa^{-1} \times 10^{8}$	$\lvert \ln\kappa a \rvert$	$(\lambda^0_{K+})^{-1}$	$\lambda_{p(teorik)}$	$f_{deneysel}$	Λ_{teorik}	$f^* = \frac{\Lambda_{deneysel}}{\Lambda_{teorik}}$
0,0004	0,426	153	3,085768	0,015006	53,99978	0,817308	98,59986	1,075052
0,0009	0,958	102	2,680303	0,015006	47,69046	0,817308	93,4432	1,059467
0,0016	1,704	76,6	2,392621	0,015006	43,08411	0,817308	89,67839	1,037039
0,0025	2,663	61,3	2,169477	0,015006	39,43408	0,817308	86,69519	1,049655
0,0036	3,835	51,1	1,987156	0,015006	36,40032	0,817308	84,21568	1,044936
0,0049	5,220	43,8	1,833005	0,015006	33,79834	0,817308	82,08906	1,047643
0,0064	6,818	38,3	1,699473	0,015006	31,51647	0,817308	80,22407	1,047067
0,0081	8,629	34	1,58169	0,015006	29,48181	0,817308	78,56112	1,062867
0,01	10,653	30,6	1,47633	0,015006	27,64408	0,817308	77,05913	1,070606
0,0121	12,890	27,9	1,38102	0,015006	25,96707	0,817308	75,6885	1,076782
0,0144	15,340	25,5	1,294008	0,015006	24,42385	0,817308	74,42721	1,081594
				$(\lambda^0_{Na+})^{-1}$				
0,0004	0,426	153	3,085768	0,022282	50,90347	0,817308	78,2846	1,04746
0,0009	0,958	102	2,680303	0,022282	45,25913	0,817308	73,67143	1,045181
0,0016	1,704	76,6	2,392621	0,022282	41,08996	0,817308	70,26394	1,03894
0,0025	2,663	61,3	2,169477	0,022282	37,75692	0,817308	67,53981	1,02162
0,0036	3,835	51,1	1,987156	0,022282	34,9666	0,817308	65,25926	1,026674
0,0049	5,220	43,8	1,833005	0,022282	32,55878	0,817308	63,29133	1,026997
0,0064	6,818	38,3	1,699473	0,022282	30,43596	0,817308	61,55633	1,039698
0,0081	8,629	34	1,58169	0,022282	28,53421	0,817308	60,00202	1,041632
0,01	10,653	30,6	1,47633	0,022282	26,80926	0,817308	58,59221	1,058161
0,0121	12,890	27,9	1,38102	0,022282	25,22912	0,817308	57,30074	1,064559
0,0144	15,340	25,5	1,294008	0,022282	23,7699	0,817308	56,10811	1,069364
				$(\lambda^0_{Li+})^{-1}$				
0,0004	0,426	153	3,085768	0,029002	48,34295	0,817308	67,69186	1,093189
0,0009	0,958	102	2,680303	0,029002	43,22362	0,817308	63,50779	1,070735
0,0016	1,704	76,6	2,392621	0,029002	39,4052	0,817308	60,38697	1,059831
0,0025	2,663	61,3	2,169477	0,029002	36,32965	0,817308	57,87329	1,054027
0,0036	3,835	51,1	1,987156	0,029002	33,73906	0,817308	55,75599	1,058182
0,0049	5,220	43,8	1,833005	0,029002	31,4919	0,817308	53,91936	1,057134
0,0064	6,818	38,3	1,699473	0,029002	29,50167	0,817308	52,29273	1,061333
0,0081	8,629	34	1,58169	0,029002	27,71145	0,817308	50,82957	1,062374
0,01	10,653	30,6	1,47633	0,029002	26,0817	0,817308	49,49756	1,080861
0,0121	12,890	27,9	1,38102	0,029002	24,58376	0,817308	48,27329	1,0772
0,0144	15,340	25,5	1,294008	0,029002	23,19619	0,817308	47,13921	1,081902

(Perdeleme Sabiti ve İyon Atmosferi Kalınlığı (κ^{-1}) Ek-1'de hesaplanmıştır.)



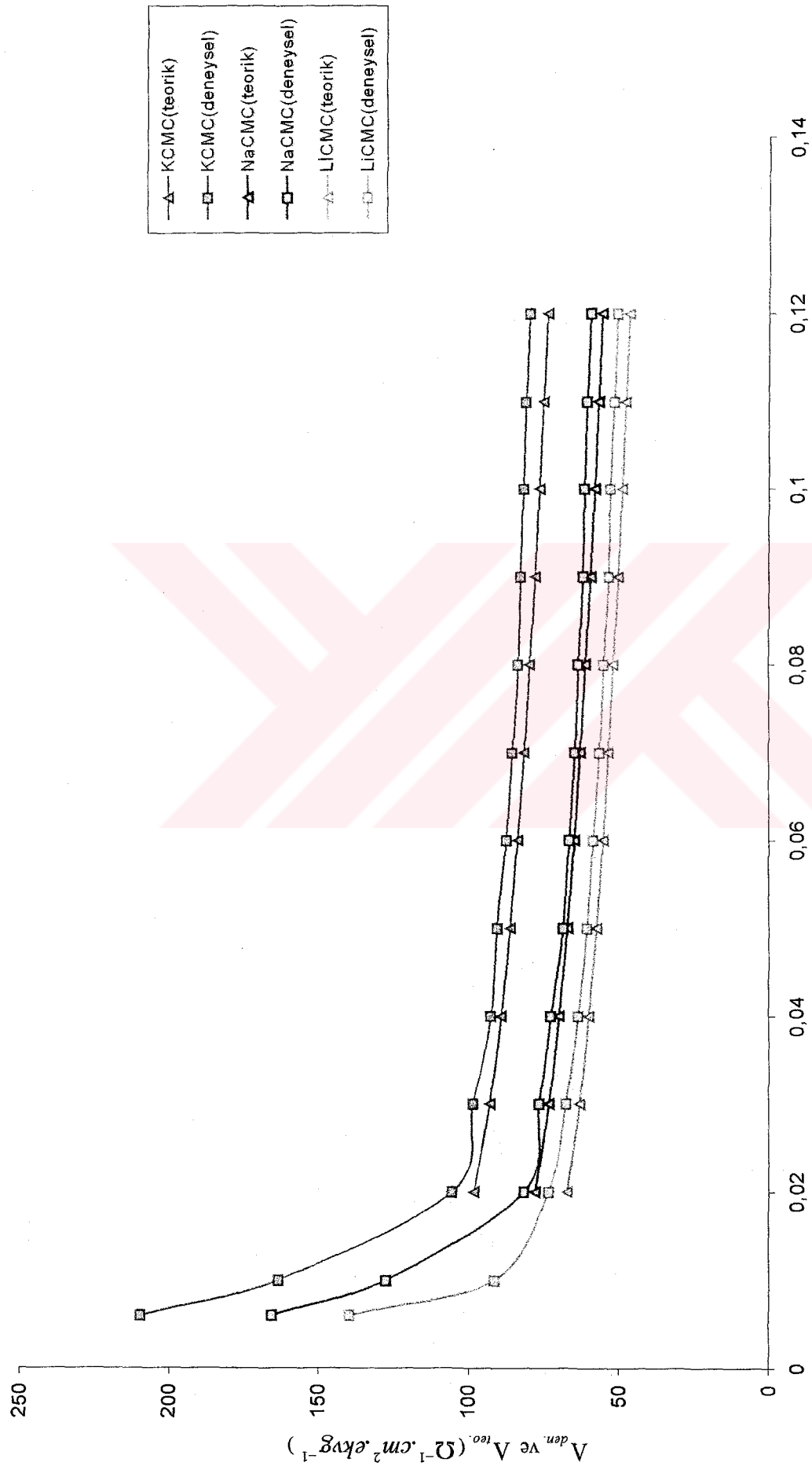
Şekil 4. 27. *HCMC konsantrasyonuyla iyon atmosferi kalınlığının değişimi*



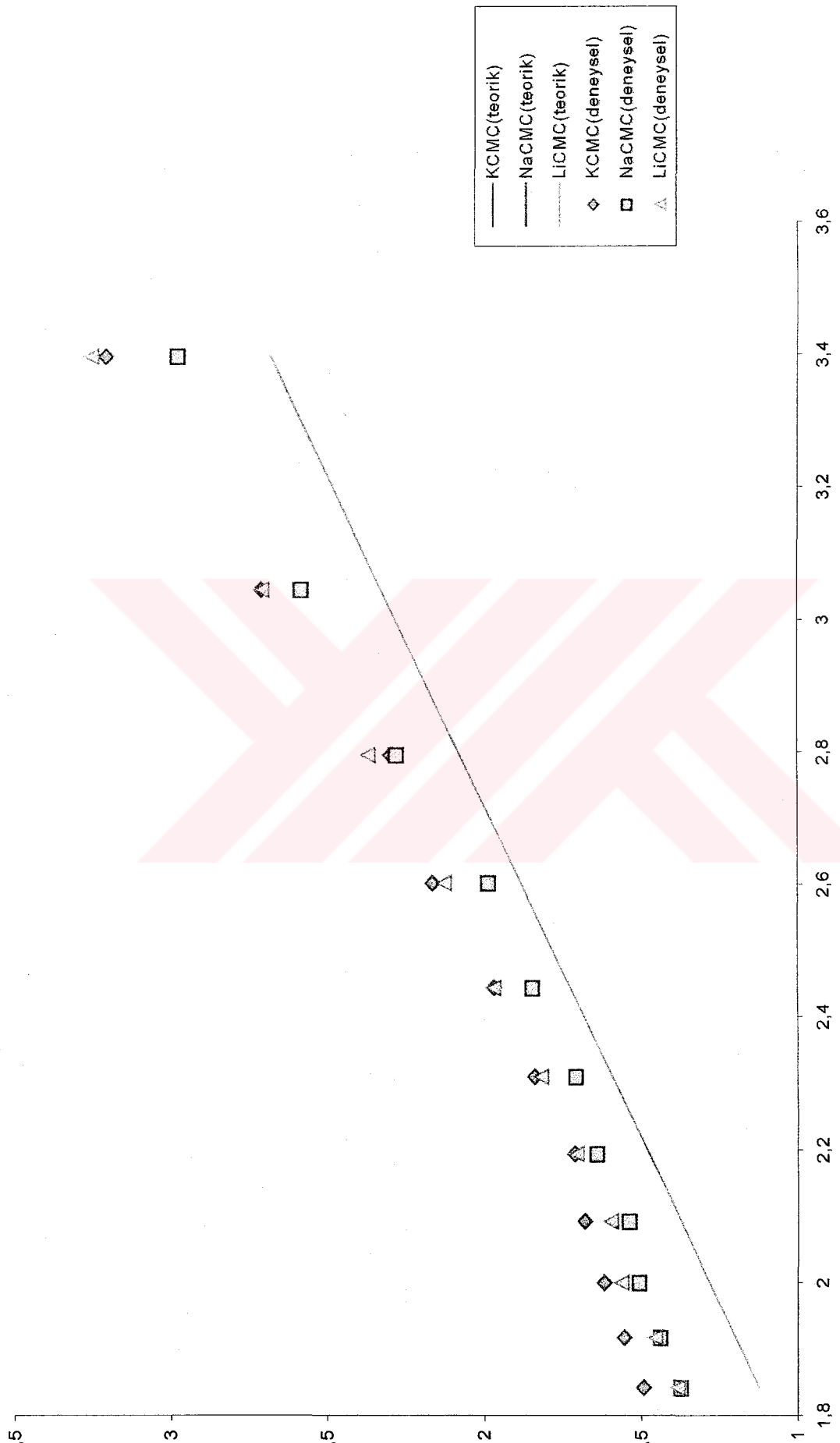
Şekil 4. 28 . Li,Na,KCMC tuzları için relatif zıt iyon poliiyon etkileşim parametresinin (f^*) konsantrasyonunun karekökü $N^{1/2}$ ile değişimi

Çizelge 4.16. Manning'in univalent zıt iyonlar için türettiği $\overline{\Lambda}$ = -log N + sbt. Eşitliğine ait veriler

N (ekv/L)	-Log N	A^{-1}	f^{-1}	$\Lambda_{deneysel}$ (KCMC)	$\overline{\Lambda}_{deneysel}$	$\overline{\Lambda}_{teorik}$
0,0004	3,39794	13,94183	1,223529	106	3,214141878	2,68631
0,0009	3,045757	13,94183	1,223529	99	2,714199572	2,333282
0,0016	2,79588	13,94183	1,223529	93	2,303483875	2,082815
0,0025	2,60206	13,94183	1,223529	91	2,170057201	1,888542
0,0036	2,443697	13,94183	1,223529	88	1,973065479	1,729813
0,0049	2,309804	13,94183	1,223529	86	1,843790592	1,595613
0,0064	2,19382	13,94183	1,223529	84	1,716122326	1,479364
0,0081	2,091515	13,94183	1,223529	83,5	1,68445279	1,376827
0,01	2	13,94183	1,223529	82,5	1,621407539	1,285106
0,0121	1,917215	13,94183	1,223529	81,5	1,55875103	1,202135
0,0144	1,841638	13,94183	1,223529	80,5	1,496479679	1,126389
				$\Lambda_{deneysel}$ (NaCMC)		
0,0004	3,39794	13,94183	1,223529	82	2,983270021	2,686524
0,0009	3,045757	13,94183	1,223529	77	2,586537136	2,333444
0,0016	2,79588	13,94183	1,223529	73	2,283409614	2,082943
0,0025	2,60206	13,94183	1,223529	69	1,992150189	1,888648
0,0036	2,443697	13,94183	1,223529	67	1,850755314	1,729902
0,0049	2,309804	13,94183	1,223529	65	1,712075251	1,595688
0,0064	2,19382	13,94183	1,223529	64	1,643728958	1,479429
0,0081	2,091515	13,94183	1,223529	62,5	1,542425176	1,376884
0,01	2	13,94183	1,223529	62	1,508976823	1,285155
0,0121	1,917215	13,94183	1,223529	61	1,442552704	1,202178
0,0144	1,841638	13,94183	1,223529	60	1,376751318	1,126427
				$\Lambda_{deneysel}$ (LiCMC)		
0,0004	3,39794	13,94183	1,223529	74	3,260193684	2,686722
0,0009	3,045757	13,94183	1,223529	68	2,71355094	2,333593
0,0016	2,79588	13,94183	1,223529	64	2,374084622	2,083062
0,0025	2,60206	13,94183	1,223529	61	2,131446567	1,888746
0,0036	2,443697	13,94183	1,223529	59	1,975044386	1,729984
0,0049	2,309804	13,94183	1,223529	57	1,822731358	1,595758
0,0064	2,19382	13,94183	1,223529	55,5	1,71108456	1,479489
0,0081	2,091515	13,94183	1,223529	54	1,601584921	1,376936
0,01	2	13,94183	1,223529	53,5	1,565551517	1,2852
0,0121	1,917215	13,94183	1,223529	52	1,458819729	1,202218
0,0144	1,841638	13,94183	1,223529	51	1,388784039	1,126462



Şekil 4. 29. *Li,Na,KCMC* tuzları için deneysel $\Lambda_{den.}$ ve (3) eşitliğine göre elde edilmiş teorik $\Lambda_{teo.}$ değerlerinin konsantrasyonun karekökü ile değişimi

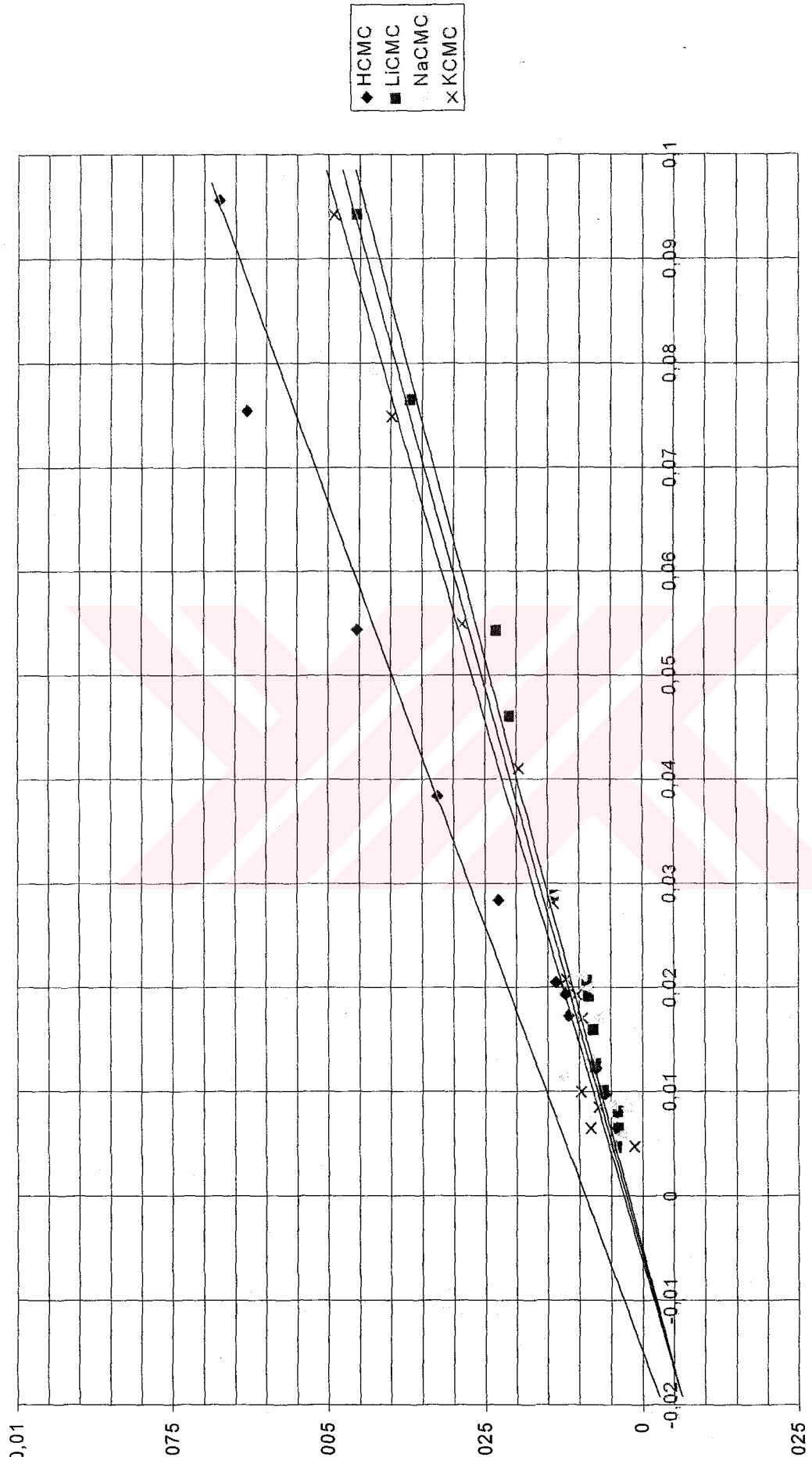


Şekil 4. 30. Li,Na,KCMC tuzları için –log c'ye karşılık $\overline{\Lambda}$ değişim eğrisi.(Doğrusal çizgi $\overline{\Lambda}$ = -log N + sbt. denkleminden elde edilmiş teorik bir eğridir

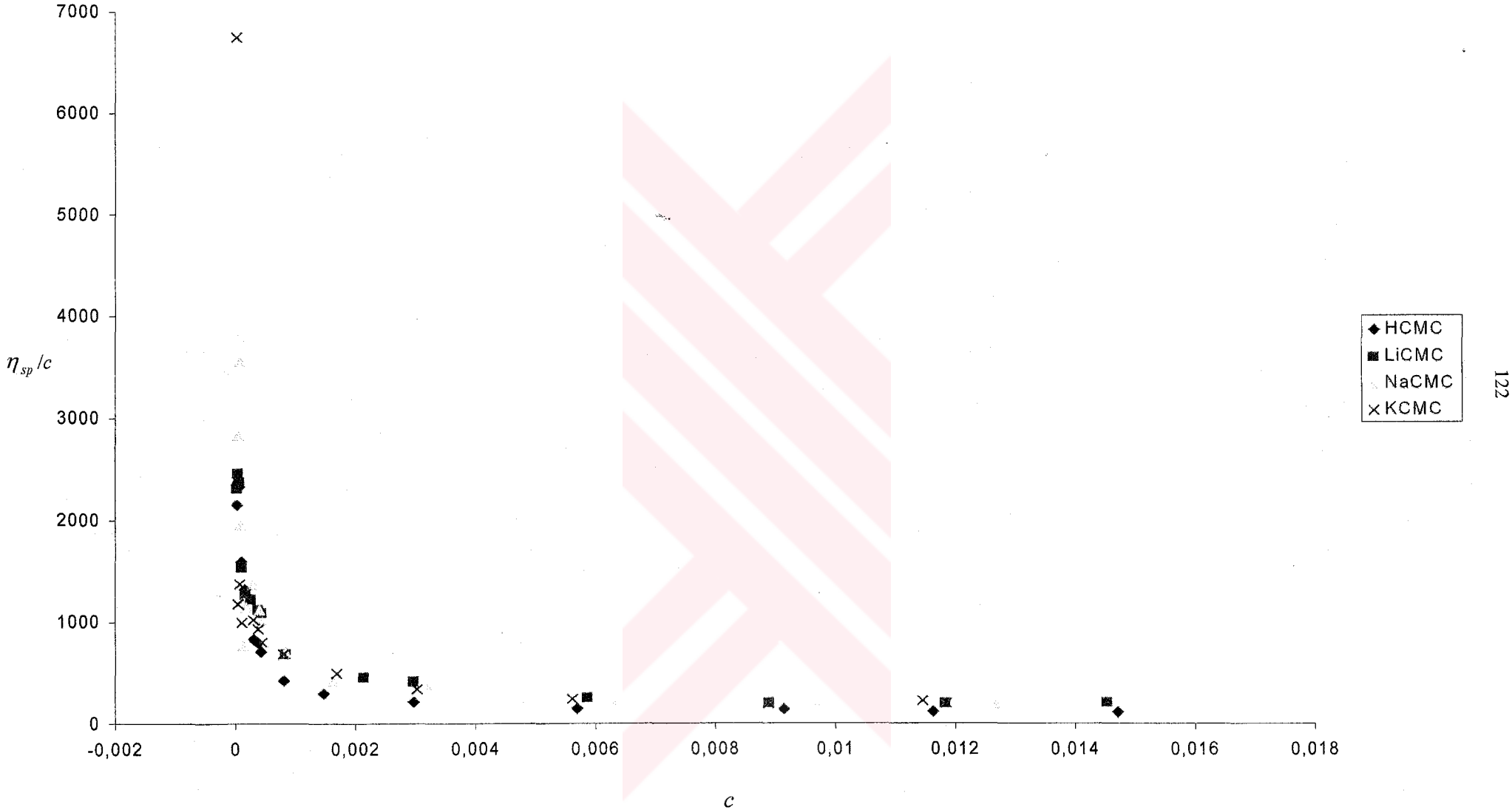
4..2.4. Viskozite Verileri:

Çizelge 4.17. CMC asit ve tuz çözeltilerinin viskozite –konsantrasyon verileri

	c	η_{sp}	η_{sp}/c	$c^{1/2}$	c/η_{sp}		c	η_{sp}	η_{sp}/c	$c^{1/2}$	c/η_{sp}
HCMC	0,0000231	0,05	2164,502	0,004806	0,000462	LiCMC	0,0000226	0,052632	2328,831	0,004754	0,000429
	0,000042	0,1	2380,952	0,006481	0,00042		0,0000425	0,105263	2476,78	0,006519	0,000404
	0,000064	0,15	2343,75	0,008	0,000427		0,0000662	0,157895	2385,117	0,008136	0,000419
	0,0000936	0,15	1602,564	0,009675	0,000624		0,000102	0,157895	1547,988	0,0101	0,000646
	0,00015	0,2	1333,333	0,012247	0,00075		0,000162	0,210526	1299,545	0,012728	0,00077
	0,000297	0,25	841,7508	0,017234	0,001188		0,000255	0,315789	1238,39	0,015969	0,000808
	0,000372	0,3	806,4516	0,019287	0,00124		0,00037	0,421053	1137,98	0,019235	0,000879
	0,000418	0,3	717,7033	0,020445	0,001393		0,000429	0,473684	1104,159	0,020712	0,000906
	0,000805	0,35	434,7826	0,028373	0,0023		0,000831	0,578947	696,6876	0,028827	0,001435
	0,00147	0,45	306,1224	0,038341	0,003267		0,00213	1	469,4836	0,046152	0,00213
	0,00296	0,65	219,5946	0,054406	0,004554		0,00296	1,263158	426,7425	0,054406	0,002343
	0,00569	0,9	158,1722	0,075432	0,006322		0,00586	1,578947	269,4449	0,076551	0,003711
	0,00914	1,35	147,7024	0,095603	0,00677		0,0089	1,947368	218,8054	0,09434	0,00457
	0,01163	1,5	128,9768	0,107842	0,007753		0,01184	2,526316	213,3713	0,108812	0,004687
	0,01471	1,8	122,3657	0,121285	0,008172		0,01454	3,263158	224,4263	0,120582	0,004456
NaCMC	0,0000352	0,1	2840,909	0,005933	0,000352	KCMC	0,0000222	0,15	6756,757	0,004712	0,000148
	0,00006998	0,25	3572,449	0,008365	0,00028		0,000042	0,05	1190,476	0,006481	0,00084
	0,0000761	0,15	1971,091	0,008724	0,000507		0,000072	0,1	1388,889	0,008485	0,00072
	0,000128	0,1	781,25	0,011314	0,00128		0,0000992	0,1	1008,065	0,00996	0,000992
	0,000172	0,2	1162,791	0,013115	0,00086		0,000155	0,2	1290,323	0,01245	0,000775
	0,000289	0,4	1384,083	0,017	0,000723		0,00029	0,3	1034,483	0,017029	0,000967
	0,000398	0,45	1130,653	0,01995	0,000884		0,000371	0,35	943,3962	0,019261	0,00106
	0,000444	0,45	1013,514	0,021071	0,000987		0,000431	0,35	812,065	0,020761	0,001231
	0,000832	0,6	721,1538	0,028844	0,001387		0,000787	0,55	698,8564	0,028054	0,001431
	0,00163	0,7	429,4479	0,040373	0,002329		0,00168	0,85	505,9524	0,040988	0,001976
	0,0032	1,15	359,375	0,056569	0,002783		0,00302	1,05	347,6821	0,054955	0,002876
	0,00627	1,45	231,26	0,079183	0,004324		0,00561	1,4	249,5544	0,0749	0,004007
	0,00968	2,1	216,9421	0,098387	0,00461		0,00888	1,8	202,7027	0,094234	0,004933
	0,0127	2,55	200,7874	0,112694	0,00498		0,01185	2,45	206,7511	0,108858	0,004837
	0,0158	3,18333	201,4768	0,125698	0,004963		0,01146	2,7	235,6021	0,107051	0,004244



Şekil 4.31. CMC asit (HCMC) ve tuz çözeltileri (KCMC,NaCMC,LiCMC) için (3.88) denklemine göre c/η_{sp} (ekg/L) değerlerinin konsantrasyonun karekökü ile değişimi



Şekil 4.32. CMC asit (HCMC) ve tuz çözeltileri (KCMC,NaCMC,LiCMC) için (3.87) denklemine göre η_{sp}/c (ekg/L) değerinin konsantrasyon ile değişimi

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1.Karboksimetilsellüloz Asidinin Değişen Seyrelmelerde İletkenlik ve pH Özelliklerinin Değişimi:

Mono bazik bir asid kabul edildiğinde ,karboksimetil sellüloz asidinin ekivalent ağırlığı 281,6 g/ekvg olarak saptandı. Asidin $1,47\times10^{-2}$ ile $2,3\times10^{-5}$ ekvg /L konsantrasyon aralığında hazırlanan sulu çözeltilerinin 20°C'da ölçülen iletkenlik ve pH verileri Çizelge (4.1) ve (4.2)'de verilmiş olup aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1.CMC asid çözeltilerinin pH ve pK değerlerinin seyrelme ile arttığı ,(α_i) iyonizasyon derecesinin de seyrelme ile önce arttığı bir maksimuma ulaştıktan sonra aniden azaldığı ,Şekil (4.2a) 'de görülmektedir.

2. Konsantrasyonun (ekvg/L) karekökünün fonksiyonu olarak ,CMC asid çözeltilerinin ekivalent iletkenlikleri Şekil (4.2b)'de gösterilmiştir. Buna göre ekivalent iletkenlik değerleri önce yavaş ,sonra hızlı bir şekilde artmakta ve $6,4\times10^{-5}$ ekvg/L 'de maksimuma ulaştıktan sonra ,aniden azalmaktadır. Bu tür davranış kalitatif olarak seyrelme ile poliiyonun uzamasına ve buna paralel olarak serbest zıt iyonların sayısındaki artışa atfedilir. Böylece çözeltideki iletken türlerin sayısında bir artış olur (Nelson ve Ander ,1971).

Polielektrolitlerin zayıf birer elektrolit oldukları kabul edilerek, Ostwalt seyreltiklik yasası CMC asidinin iletkenlik verilerine uygulandığında ,çalışılan konsantrasyon aralığında asidin disosiasyon sabiti $k=4,84\times10^{-3}$ ve limit ekivalent iletkenliği ($\Lambda°$) ise 97,1 ($ohm^{-1}\,cm^{2}\,ekvg^{-1}$) olarak hesaplandı (Şekil (4.3)).

5.2.Potansiyometrik Çalışma :

5.2.1.Potansiyometrik Titrasyonlar :

Karboksimetilselüloz (SD=0,7-0,85) 'un dissosiasyon sabiti üzerine polimer konsantrasyonunun ve zıt iyon boyutlarının etkisi potansiyometrik olarak çalışıldı.

-Konsantrasyon etkisi :

Polielektrolitlerin karboksil gruplarının asit davranışı (3.38) ,polielektrolitlerin disosiasyonu (3.47) ve (3.49) eşitliklerinde olduğu gibi gösterilmiştir. Bu çalışmada bu eşitlikler $1,572\times10^{-2}$ - $1,505\times10^{-3}$ ekvg/L aralığındaki çeşitli konsantrasyonlarda CMC (SD=0,7-0,85) örnekleri üzerinde denenmiş ve potansiyometrik titrasyon verileri Çizelge (4.3)'de eğrileri de Şekil (4.4.a,b) 'de özetlenmiştir.

(3.47) ve (3.49) eşitliklerindeki disosiasyon eksponentlerinin (pK ve pk) değerleri log[(1-α)/α]'ya karşı Şekil (4.5) ve (4.6) 'de gösterilmiştir. Şekil (4.5)'nin sonuçlarında, karakteristik disosiasyon sabitlerin CMC konsantrasyonlarına bağlı olduğu gösterilmiştir. Şekil (4.6)'dan da Kagawa formülünün ((3.49) eşitliği) mükemmel uygulanabilirliliği görülmektedir.

α'nın farklı değerleri için pH'nin konsantrasyona bağlılığını ifade eden (3.50) denklemi kullanılarak belirli disosiasyon derecelerindeki $[pH]_c^{\alpha}$, $[pH]_0^{\alpha}$ hesaplandı ve Çizelge (4.4) 'de gösterildi. Bu eşitlikte A= 2,42 olarak hesaplandı.

Farklı α değerlerine karşılık $pH = f(c^{1/2})$ grafiğinin ekstrapole edilmesi ile $[pH]_0^{\alpha}$ değerleri elde edilmiştir(Şekil (4.7)).Şekil (4.7)'den elde edilen bu $[pH]_0^{\alpha}$ değerleri de log[(1-α)/α]'ya karşı grafiğe alınarak (Şekil (4.8)) CMC(SD=0,7-0,85) için titrasyon verilerinin bir ifadesi daha bulunmuştur. Bulunan bu doğrunun denklemi aşağıda verilmiştir.

$$[pH]_0^{\alpha} = 4,42-2.\log[(1-\alpha)/\alpha]$$

Bu işlemi uygulayan Chowdhury ve Neal(1963), CMC (SD=0,49) için pKa=4,64 ve n=1,60 değerlerini,Trivedi vd. ise CMC(SD=1,7) için pKa 4,85-5,38 ve n=1,82-1,75 değerlerini elde ettiler. Keza disosiasyon sabiti üzerine konsantrasyonun etkisini gözlediler.

Biz (3.38) eşitliğine göre pH= $f(\log[\alpha/(1-\alpha)])$ grafiğini çizdik(Şekil (4.9)-Henderson Hasselbach eğrileri).Bu grafikteki CMC(SD=0,7-0,85)'ün titrasyon davranışını dört farklı konsantrasyonda gösterdik. Çizelge (5.1)'de verilen pKa ve n değerleri elde edildi. pKa değerlerinin artan seyrelme ile arttığı gözlendi. Bu tür etkiler keza daha öncede gözlenmiştir(Katchalsky,1949).Seyrelmenin artması ile dış sulu faza hidrojen iyonu kaçış

olasılığı ,anyonlar arası itmelerdeki artış nedeniyle artmaktadır. Polianyon üzerindeki net yükteki bir artış karboksil gruplarının daha ileri disosiasyonunu güçleştirmekte ve böylece pKa değerleri beklendiği gibi seyrelmenin artmasıyla artmaktadır.

(3.51) nolu eşitliğe dayanarak çizilen $pK=f(\alpha^{1/3})$ eğrileri ve bunlara ait veriler , CMC(SD=0,7-0,85)'ün çeşitli konsantrasyonları için nötral tuz yokluğunda Şekil (4.10) ve Çizelge (4.5)'te gösterilmiştir. Bu eğriler α=0 'a ekstropole edildi ve sonuçlar Çizelge (5.1)'de özetlendi. pK_0 için elde edilen değerlerin polimer konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı görüldü. Sıfır konsantrasyona ekstrapolasyon pK_0'ı verir. Açıkça bu sonuç sadece yaklaşık bir değer olarak dikkate alınabilir. pK_0 üzerine konsantrasyonun bu tür etkisi ,keza poli(akrilik asit) (Arnold,1957) ve sübstitüsyon derecesi 1,7 olan Karboksimetilselüloz asit (Trivedi vd.,1981) için rapor edilmiştir.

Çizelge 5. 1. Karboksimetilselülozün karakteristik disosiasyon sabitleri

c	pKa	Ortalama n	pK_0	Ortalama m	pKs
0,01572	4,00	1	2,00	2,75	6,1
0,005817	4,15		2,15		6,0
0,003037	4,30		2,25		5,9
0,001505	4,55		2,40		6,2

-Zıt İyon Etkisi (Nötralize Edici Reaktiflerin Etkisi) :

CMC çözeltileri (c_p= 0,00657 mol/L COOH'a karşılık)'nin NaOH,KOH,LiOH ile ayrı ayrı potamsiyometrik titrasyonu yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge (4.6) ve Şekil (4.11.a,b)'de gösterildi. Bu titrasyonlar için Henderson-Hasselbalch eğrileri keza Şekil (4.12)'de gösterildi. Tüm bu durumlarda Henderson-Hasselbalch eğrilerinin verilerinin $0,7>\alpha>0,3$ aralığında uyumlu doğrular vermesi (3.38) eşitliğinin maksimum geçerliliğini göstermektedir.(3.38) eşitliğinden elde edilen pKa ve n değerleri Çizelge (5.2)'de verilmiştir.

Poliakrilik asit ve polimetakrilik asidin çeşitli alkali hidroksitlerle potansiyometrik titrasyonundan bağlanma sırasının $K^+<Na^+<Li^+$ şeklinde olduğu rapor edilmiştir.(Gregor ve Frederick,1957;Gregor,1948).

Çizelge 5. 2. Tuz katılmamış ortamlarda CMC(SD=0,7-0,85)'ün farklı bazlarla titrasyonuna ait Henderson-Hasselbalch parametreleri

Katyon	Katyon iyon yarıçapı(°A)	pKa [a)]	n [a)]
Li^+	0,60	4,12	1,26
Na^+	0,95	4,13	1,01
K^+	1,33	4,19	0,98

a) (3.38) eşitliğine göre hesaplanmış

5.3. Kondüktometrik Çalışma :

5.3.1.Kondüktometrik Titrasyonlar:

CMC çözeltilerinin polielektrolit davranışı üzerine konsantrasyonun ve farklı nötralize edici reaktiflerin (LiOH,NaOH,KOH)etkisi kondüktometrik olarak çalışıldı.Polimer konsantrasyonunun, polimer yük kesrine ve polimer zıt iyon kesrine etkisi incelendi.Polimer molekülünde sodyum iyon bağlanması araştırıldı.

Farklı nötralize edici reaktiflerle titrasyonlar sonucunda ise CMC çözeltilerinin iletkenlik sırası $Li^+ < Na^+ < K^+$ şeklinde gözlendi.

- Konsantrasyon Etkisi :

$1,572\times10^{-2}$ - $1,505\times10^{-3}$ ekvg/L konsantrasyon aralığındaki HCMC çözeltilerinin NaOH ile kondüktometrik titrasyonları yapıldı.Her konsantrasyon için k' iletkenlik faktörü (3.83) eşitliğinden hesaplandı. Eğrilerin minimumlarının ekivalent baz karşılıkları saptandı. (k')'lerin ortalama değeri , (0,0205) ,tüm diğer hesaplamalarda kullanıldı.Sonuçlar aşağıda gösterildi.

c (ekvg/L)	Minimumum yeri (ekvg baz)	k'	Ortalama k'
0,01572	0,0025	0,0141	0,0205
0,00582	0,00134	0,0229	
0,003036	0,0009	0,0196	
0,001505	0,0005	0,0254	

Çalışılan asit konsantrasyon bölgesinde ka'nın yaklaşık sabit kaldığı varsayılmıştır.Çok seyreltik CMC çözeltilerinde minumumun kaybolduğu ve CMC çözeltilerinin konsantrasyonu arttığında minumum yerinin orjine doğru kaydığı gözlenmiştir.İletkenlik eğrisinde bir minumum meydana gelmesi ,CMC asidinin zahiri asit sabitinin yaklaşık bir büyüklüğüne karşılık gelmektedir.

Kondüktometrik titrasyonlarda çözelti ortamında yer alan iyonlardan H^+,Li^+,Na^+,K^+ ve OH^- iyonlarının 20°C için limit iyonik iletkenlikleride sırasıyla ; $\Lambda_{H^+}=325$; $\Lambda_{Li^+}=34,48$; $\Lambda_{Na^+}=44,88$; $\Lambda_{K^+}=66,64$ ve $\Lambda_{OH^-}=178$ $ohm^{-1}cm^2ekvg^{-1}$ olarak alınmıştır(Berkem,1984 s.56).

NaOH ile titre edilen farklı konsantrasyonlardaki HCMC çözeltilerinin iletkenlik davranışı Şekil (4.15)'de gösterilmiştir. Bu grafik ilginç etkileri yansıtır.α 'nın düşük değerlerinde iletkenlikte azalma vardır.Poliasidin saf iyonizasyonu ile meydana gelen H^+ iyonları ile ,ilave edilen bazın katyonları (Na^+) arasında bir iyon değişimi meydana gelir. $\alpha_n=0$ daki iletkenlik ise tamamen H^+ zıt iyonları yüzündendir.Örneğin disosiye olmuş H^+ iyonlarının aktivite katsayıları 1 kabul edildiğinde Şekil (4.15)'deki asit konsantrasyonları

için okunan karşılık pH lardan ve $\Lambda^0_{H^+}$ =325 değeri alınarak karşılık spesifik iletkenlikler dört farklı konsantrasyon için hesaplanarak deneysel değerler ile karşılaştırıldığında uyumlu sonuçlar elde edildi.

c(ekvg/L)	PH	$[H^+]$	Hesaplanan $\chi_{H^+} = \chi_{çözelti}$	Deneysel $\chi_{çözelti}$
0,01572	2,70	$1,99\times10^{-3}$	$6,47\times10^{-4}$	$6,5\times10^{-4}$
0,00582	2,99	$1,02\times10^{-3}$	$3,31\times10^{-4}$	$3,33\times10^{-4}$
0,003036	3,23	$5,89\times10^{-4}$	$1,91\times10^{-4}$	$2,06\times10^{-4}$
0,001505	3,44	$3,63\times10^{-4}$	$1,18\times10^{-4}$	$1,24\times10^{-4}$

İletkenlik değerleri ve böylece spesifik iletkenlikler ,artan CMC konsantrasyonları ile Şekil (4.15)'de gösterildiği gibi artar .CMC konsantrasyonlarındaki artış ,elektriği ileten iyonların toplam sayısını arttırır ve dolayısıyla spesifik iletkenlik artar.

Polielektrolit çözeltilerinin iletkenliğinin genellikle tek başına limit iletkenlik değerinin kullanımıyla hesaplanan zıt iyon iletkenliğinden daha büyük olduğu gözlenmiştir.

Bu sonuçlar ,poliiyonun akımın önemli bir kısmını ilettiğini göstermektedir.Şekil (4.16)'da poliiyonun hesaplanan spesifik iletkenliğinin (χ_p) nötralizasyon derecesine karşılık grafiği gösterilmiştir. Burada poliiyonun iletkenliğe katkısının CMC'ün konsantrasyonuna bağlı olduğu ve değerinin belli konsantrasyondaki CMC için nötralizasyon derecesinin artışı ile arttığı bulunmuştur. Çünkü poliiyon üzerindeki yük hep aynı şekilde artar.

Şekil (4.17)'de poliiyona bağlanmış sodyum kesri ,(1-f),CMC (SD=0,7-0,85)-NaOH sistemi için ,çalışılan dört CMC konsantrasyonunda ,α_n, nötralizasyon derecesine karşılık grafiklenmiştir. Poliiyon ile asosiye olan sodyum iyonlarının kesri α_n ile artmaktadır. Yaklaşık %100 nötralizasyonda ,sodyum iyonlarının %30 serbest zıt iyon olarak kalırken, %70 poliiyon üzerinde kondense olur. Serbest zıt iyon kesri ,f, düşük nötralizasyon derecesinde oldukça yüksektir. Bu poliiyon üzerindeki düşük yüke atfedilir.

Nötralizasyon ilerledikçe ,polimer üzerindeki yük artar ve ilave edilen bazın daha fazla serbest iyonu, kulon kuvvetleri nedeniyle, poliiyon üzerinde kondense olurlar. Bu zıt iyon kondensazyon olayı Oosawa ve daha başka kişiler tarafından gösterilmiştir(Oosawa,1971).

Huizenga ve arkadaşları tarafından ortaya koyulan işaretler ;polimer- sodyum kesri j/s ve polimer yük kesri i/s (3.79) ve (3.78) eşitlikleri ile verilmiştir ve CMC-NaOH sistemi için dört farklı CMC konsantrasyonunda değerlendirilmiştir. Tekrar hatırlatacak olursak,f,serbest iyon kesri (3.82),(3.83),(3.84) ve (3.85) nolu eşitlikler kullanılarak hesaplandı ve bu çeşitli nötralizasyon derecelerinde i/s ve j/s miktarını hesaplamakta kullanıldı. Şekil (4.18) i/s ve

j/s 'in CMC çözeltileri için çalışılan konsantrasyonlarda nötralizasyon derecelerine bağlılığını göstermektedir.

i/s , polimer yük kesri,poliiyon üzerindeki yük gitgide arttığından dolayı nötralizasyon derecesi ile artmaktadır. Ayrıca verilen bir nötralizasyon derecesi için poliiyon üzerindeki yük,CMC konsantrasyonu azaldıkça artmaktadır. Polimer-sodyum kesri ,*j/s*, aynı şekilde nötralleşme derecesi ile artar ve beklendiği gibi *j/s*,CMC'ün konsantrasyonu azaldıkça küçülür. Tam nötralleşmede *j/s*'in maksimum değeri 0,7'dir.Geri kalan ise ,çözeltide serbest olan zıt iyonların %30 olduğunu gösterir ki bu değer keza polimer yük kesrinden de elde edilmiştir.

Polimer molekülü üzerindeki net yük çözeltide ölçülebilir. Bu kolaylıkla ,poliiyonun ekivalent iletkenliklerinin , Λ_p farklı konsantrasyonlu CMC'lerde nötralizasyon derecelerine karşı grafiklerinde görülebilir.(Şekil (4.19)). Λ_p ,tüm dört konsantrasyondaki CMC'ler için, farklı nötralizasyon derecelerindeki χ_p değerlerinden hesaplanmıştır. Çizelge(4.10)'da görüldüğü gibi Λ_p 'nin poliiyon üzerindeki yükün artması ile aynı şekilde arttığı görülebilir. Λ_p 'nin üzerine konsantrasyonun etkisi önemsizdir. Λ_p 'nin maksimum değerinin tam nötralizasyonda yaklaşık 175 olduğu bulunmuştur. Farklı asit konsantrasyonları ve farklı nötralizasyon dereceleri için hesaplanan Λ_p 'lerin ortalaması 169 olarak hesaplandı.

-Zıt İyon Etkisi (Nötralize Edici Reaktifierin Etkisi) :

Alkali metal hidroksitlerin her biri ile ayrı ayrı nötralleştirilen CMC'ün iletkenlik davranışı Şekil (4.20)'de gösterilmiştir. Öncelikle α_n'in düşük değerlerinde iletkenlikte bir düşme gözlenir. Burada ,poliasidin kendi iyonizasyonu ile meydana gelen H^+ iyonları ile ilave edilen bazın katyonları arasında bir iyon değişimi meydana gelir.α_n=0'daki iletkenlik tamam ile Hidrojen zıt iyonları nedeniyle ortaya çıkar. Eğer dissosiye olmuş Hidrojen aktivite katsayısını 1 kabul edersek ,başlangıç pH=2,99 ,buna karşılık $[H^+]=1{,}02\times10^{-3}$ ekvg/L ve H^+ iyonu için 20°C'de $\Lambda^0_{H^+}=325$ $ohm^{-1}cm^2ekvg^{-1}$ alınarak hesaplanan spesifik iletkenlik $3{,}3\times10^{-4}$ $ohm^{-1}cm^2ekvg^{-1}$ bulunur. Bu değer deneysel değere $3{,}69\times10^{-4}$ $ohm^{-1}cm^2ekvg^{-1}$ yakındır.

İletkenliğin minumum değerin üzerinde (yaklaşık α_n=0,1-0,3 den itibaren lineer olarak arttığı fakat α_n=0,3 üzerinde düştüğü gözlenir.

Potansiyometrik titrasyon eğrilerinden çıkarılan sonuca göre (Trivedi v.d.,1981) çözeltide poliasidin disosiasyon sabiti,ilave edilen bazdan gelen zıt iyonun artan boyutu ile, artan bir şekilde bastırılır ve serbest zıt iyonların derecesi artar. Şekil (4.20)'de gösterilen

iletkenlik davranışı ,zıt iyonların boyutu ve limit ekivalent iletkenlikleri yönünden kalitatif olarak açıklanabilir.20°C'da K^+,Na^+ ve Li^+ iyonlarının limit ekivalent iletkenlikleri sırasıyla 66,64 ,44,88 ve 34,48 $ohm^{-1} cm^2 ekvg^{-1}$ ' dir.

K^+ zıt iyonlarının iletkenliğe net etkisi ,büyük ölçüde ,relatif olarak çok sayıda serbest zıt iyon ve onların büyük ekivalent iletkenliği nedeniyledir. Böylece CMC çözeltilerinin KOH ile titrasyonunda en büyük spesifik iletkenlik gözlenir. Li^+,Na^+ ve K^+ zıt iyonlarının iletkenlikteki rolü aşağıdaki çizelgeden daha iyi anlaşılmaktadır.

Zıt İyon	İyon Yarıçapı (°A)	Hidrate İyon Yarıçapı (°A)	Ekivalent İletkenlik $ohm^{-1} cm^2 ekvg^{-1}$
Li^+	0,6	3,40	34,48
Na^+	0,95	2,76	44,88
K^+	1,33	2,32	66,64

Farklı reaktiflerle titrasyonda ,CMC çözeltilerinin iletkenliklerinin aşağıdaki sırayı izlediği gözlenmiştir (Çizelge (4.12)).

$$Li^+ < Na^+ < K^+$$

Zıt iyon boyutuna göre CMC çözeltisinin iletkenlik davranışı kantitatif olarak aşağıdaki miktarların değerlendirilmesiyle açıklanır. KOH;NaOH ve LiOH reaktif çözeltilerinin her biri ile HCMC titrasyonunda nötralizasyon derecesinin bir fonksiyonu olarak bağlanan zıt iyon derecesi ,polimer katyon kesri ,polimer yük kesri ,poliiyonların spesifik iletkenliği ve poliiyonların ekivalent iletkenlikleri Şekil (4.21-4.24)'de gösterilmiştir.

Şekil (4.21), bağlı zıt iyonların (K^+,Na^+,Li^+), nötralizasyon derecesi α_n'e bağlılığını gösterir. Bağlı zıt iyonların derecesi ,iletkenlikten bağımsızdır. Bu nedenle $1-f=f(\alpha_n)$ eğrileri zıt iyonların ekivalent iletkenliklerinden pek etkilenmez.%50 nötralizasyonun altında ($1-f$),her üç zıt iyon için aynı değere sahiptir.%50 nötralizasyonun üzerinde eğriler ayrılabilir. Bu bölgede bağlı zıt iyonların derecesi aşağıdaki sıradadır .

$$K^+ < Na^+ < Li^+$$

Bundan dolayı çözeltideki serbest K^+ iyonları,Na^+ ve Li^+ iyonlarından daha fazladır. Zıt iyon boyutunun etkisi iletkenlik ölçümlerinde az miktarda dikkate alınır. Bu zıt iyonlar için iletkenlik davranışındaki büyük farklılık ,ekivalent iletkenlikteki farklılıklar yüzünden olabilir. Bu durum Şekil (4.20) ile gösterilmiştir.

Polimer yük kesri (i/s)'in ve polimer katyon kesri (j/s)'in değerleri (3.78) ve (3.79) eşitlikleri yardımıyla hesaplandı ve α_n nötralizasyon derecesine karşılık grafiklendi. Bu eğriler Şekil (4.22)'de gösterildi. Bu eğrilerden açıkça görülen ;%50 nötralizasyonun altında i/s ve j/s tüm üç zıt iyon için yaklaşık aynı değere sahiptir, fakat %50 nötralizasyonun

üzerinde polimer yük kesri ve polimer katyon kesrinin zıt iyonun boyutu ile değiştiği gözlenmiştir.

Şekil (4.23) ve (4.24) titrasyon esnasında ,poliiyonların spesifik ve ekivalent iletkenlik davranışlarını gösterir. Farklı katyonlarla poliiyonlar için iletkenlikte büyük farklılıklar gözlenmiştir. Hem χ_P hem de Λ_P aynı durumu sergiler. Her iki şekilde de iletkenliğin K^+,Na^+,Li^+ sırasıyla azaldığı görülmüştür. Keza iletkenliklerde ,%50 nötralizasyonun üzerinde büyük farklılıklar vardır. Sonuç olarak zıt iyonların boyutu iletkenliği,serbest zıt iyon derecesi yardımıyla etkilemektedir.

K^+ zıt iyonlu poliiyonlar iletkenliğe en fazla katkıyı yaparlar. Çünkü çözeltide serbest K^+ zıt iyonlarının derecesi en fazladır. Bu çalışmanın sonuçları ,poliakrilik asit üzerine yapılan bir çalışma (Wall,Doremus,1954) ve CMC (SD=1,7, c=3,27×10^{-2} ekvg/L ve 25°C'da) ile yapılan bir diğer (Trivedi v.d,1981) çalışma ile uyum içinde bulunmuş ve Çizelgede özetlenmiştir.

α	Nötralizasyon derecesinin fonksiyonu olarak bağlı-katyon kesri(1-f)		
	CMC-LiOH(SD=0,7-0,85)	CMC-NaOH(SD=0,7-0,85)	CMC-KOH(SD=0,7-0,85)
0,2	0,41	0,24	0,24
0,3	0,55	0,45	0,43
0,4	0,58	0,54	0,51
0,5	0,61	0,57	0,57
0,6	0,65	0,60	0,60
0,7	0,68	0,63	0,62
0,8	0,70	0,65	0,66

5.3.2.Karboksimetilselüloz Monovalent Tuzlarının Sulu Çözeltilerinin Elektriksel İletkenliği:

CMC'nin Li^+,Na^+ ve K^+ tuzlarının iletkenlikleri ,tuz katılmamış sulu çözeltilerde;$1,5\times10^{-2}$ ile $2,2\times10^{-5}$ ekvg/L konsantrasyon aralığında 20°C 'de ölçüldü. Her tuz için seyrelme arttıkça ,ekivalent iletkenlik değerlerinde hızlı bir artış gözlendi. Verilen herhangi bir konsantrasyondaki iletkenlik değerleri $Li^+<Na^+<K^+$ şeklinde bir sıra izledi. Eisenberg'in, f, iletkenlik parametreleri ,farklı zıt iyon çiftleri için farklı bulundu. Manning'in çubuk polielektrolit modelinden hesaplanarak öngörülen polielektrolit iletkenlik değerleri,deneysel elde edilenlerle karşılaştırıldı. Çizelge (4.13)'de Li,Na,KCMC sulu çözeltilerine ait veriler gösterilmiştir. Buna göre seyrelme arttıkça ,ekivalent iletkenliklerde hızlı bir artış gözlenmektedir(Şekil (4.25)).

Ayrıca CMC tuzlarının çok seyreltik çözeltilerinde iletkenlik davranışı araştırıldı. Bunun için ,bu polimerlerin limit ekivalent iletkenlikleri Vink'in metoduna göre saptandı (Vink,1981).Vink'in (3.67) nolu eşitliğine göre χ düzeltilmemiş spesifik iletkenliklerle , c_p polielektrolit konsantrasyonu(N ekvg/L olarak) arasında çizilen grafiklerde (Şekil (4.26)) doğruların eğimleri her bir tuzun Λ^0, limit ekivalent iletkenliğini ,doğrunun y eksenini kestiği nokta ise χ_0,saf çözücünün spesifik iletkenliğini verdi. Li,Na ve K CMC sulu çözeltilerine ait bulunan ortalama Λ^0 limit ekivalent iletkenlikler ,sırayla 60,97; 73,57; 89,5 $ohm^{-1}cm^2ekvg^{-1}$ olarak saptanmıştır.

Çizelge (4.14)'de $\Lambda=f(N^{1/2})$ grafiğinden seçilen konsantrasyonlar için ekivalent iletkenlikler ile Eisenberg'in ,farklı zıt iyon çiftleri için hesaplanan ,f, iletkenlik parametreleri yer almaktadır. K^+-Na^+,Na^+-Li^+ ve K^+-Li^+ çiftleri için hesaplanan ortalama f parametreleri sırayla 0,971,0,817 ve 0,921 olarak bulunmuştur. Deneysel olarak saptanan bu f değerlerinden Na^+-Li^+ çifti için bulunan değer,0,817 ,teorik olarak (3.56) eşitliğinden hesaplanan değerle eşit bulunmuştur(Ek-1(2)).Bu nedenle daha sonraki hesaplamalarda $f_{deneysel} = f_{teorik}$ =0,817 değeri kullanılmıştır.

Çizelge (4.15)'de Manning'in çubuk polielektrolit modeline göre hesaplanan poliiyon ekivalent iletkenliği ,$\lambda_{p,teorik}$ ekivalent iletkenlik Λ_{teorik} ,Perdeleme sabiti κ ve iyon atmosferi kalınlıkları verilmiştir. İyon atmosferi kalınlığının polielektrolit konsantrasyonu ile nasıl değiştiği de Şekil (4.27)'de görülmektedir. Konsantrasyon azaldıkça iyon atmosferi kalınlığı büyümektedir. Deneysel bulunan ekivalent iletkenliğin ,teorik ekivalent iletkenliğe oranından da relatif poliiyon-zıt iyon etkileşim parametresi f^* değerleri hesaplanmıştır.f^*,teorik Λ_{teorik}

ve zıt iyon limit iletkenliği λ_i^0 dolayısıyla $\lambda_{p,teorik}$ olmak üzere en az iki faktöre bağlıdır. Çalışmamızda f^* değerinin 1'den büyük çıkması deneysel ekivalent iletkenliklerin ,teorik değerlerden büyük olduğunu göstermektedir. Li,Na ve KCMC çözeltileri için hesaplanan teorik ekivalent iletkenlikler ve deneysel ekivalent iletkenlik değerleri Şekil (4.29) 'de grafiğe alınmıştır.

Li,Na ve KCMC çözeltilerinin limit ekivalent iletkenlikleri alkali iyonların hidratasyon parametreleri ile de ilgilidir. Alkali iyonun hidratasyon sayısı ve hidrate iyon yarıçapı büyüdükçe ,polielektrolitin limit ekivalent iletkenliği küçülür. Bu durum aşağıda özetlenmiştir. $(a)=\Omega^{-1}cm^{2}ekvg^{-1}$

Poliiyon	$\Lambda^0_{deneysel}$ (a)	λ_p	Λ^0_{teorik} (a)	λ_i^0	f	Hidrate iyon yarıçapı(°A)	Hidratasyon sayısı
PK	89,5	35,77	83,67	66,64	0,817	2,32	10,5
PNa	73,57	34,30	64,69	44,88	0,817	2,76	16,6
PLi	60,97	33,06	55,18	34,48	0,817	3,40	25,3

Manning , (3.59) numaralı eşitlikte (a) parametresini ortadan kaldırmak için ,univalent bir zıt iyona ait Λ'nın bir fonksiyonu olan $\overline{\Lambda}$ ifadesini kullandı. Eşitlik (3.64) ve (3.65) yardımıyla hesaplanan $\overline{\Lambda}$ değerleri Çizelge (4.16)'da özetlendi. $\xi, \Lambda, \lambda_c^0$ ve c 'nin bir fonksiyonu olan , $\overline{\Lambda}$ değerleri -log c 'ye karşı grafiklendi. $\overline{\Lambda} = f(-\log c)$ grafiğinde deneysel $\overline{\Lambda}$ değerlerinin ,teorik $\overline{\Lambda}$ değerlerinin üstünde yer aldığı görüldü (Şekil (4.30)).

5.4.Viskozite ve Viskozite-Konsantrasyon İlişkisi:

CMC asit ve tuz çözeltilerinin viskozitelerinden hesaplanan indirgenmiş viskozite, η_{SP}/c,değerleri Çizelge (4.17)'de ve indirgenmiş viskozite ,η_{SP}/c 'ye seyreltmenin etkisi de $\eta_{SP}/c=f(c)$ grafiği de Şekil (4.32)'de gösterilmiştir. İndirgenmiş viskozitenin seyrelme ile keskin bir şekilde arttığı ve ordinata hemen hemen asimtotik olarak yaklaştığı gözlendi. Bu viskozite verilerinin Fuoss ve Strauss'un önerdiği $c/\eta_{SP} = A + B\sqrt{c}$ ampirik bağıntısını sağladığı görüldü (Fuoss ve Strauss ,1949)(Şekil (4.31)).CMC asit ve tuzları için Şekil (4.31)'den hesaplanan A ve B sabitleri aşağıda verilmiştir.

	A	B
HCMC	0,00058	0,055
LiCMC	0,00010	0,050
NaCMC	0,00010	0,045
KCMC	0,00035	0,050

Hesaplanan A değerleri ,tamamen gerilmiş çubuk şeklinde düşünülen CMC poliiyonunun intristik viskozitelerini vermektedir.

KAYNAKLAR

Acar N. ve Tulun T.(1996)"Studies on the Interaction of Poly(4-Vinylpyridiniumchloride) with Poly(sodiumphosphate) in an Aqueous Solution by Conductometry",Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry,34:1251-1260

Aggeryd I. Ve Olin A.(1985)''Determination of the Degree of Substitution of Sodium Carboxymethylcellulose by Potentiometric Titration and Use of the Extended Henderson-Hasselbalch equation and the Simplex Method for the Evaluations'',Talanta ,32:645-649

Anderson C.F. ve Morawetz H.(1982),Polyelectrolytes,Kırk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Edition,18:495

Arnold R.(1957),J.Colloid Sci.,12:549

Berkem A.R. (1984),Elektrokimya,İÜ Yayınları sayı 3298-Müh.Fak.,İstanbul

Bizzarri A.R.,Cametti C. ve Bordi F. (1990)"Electrical Conductivity Behaviour of Poly(L-glutamic acid) in NaCl Electrolyte Solutions.Effect of Polyion Conformation",J.Phys.Chem.,94:2166-2171

Bockris J.O'M. ve Reddy A.K.N.(1977),Modern Electrochemistry.1,Plenium Press,New York

Bordi F. ve Cametti C. (1986)"Equivalent Conductivity of Carboxymethylcellulose Aqueous Solutions with Divalent Counterions",J.Phys.Chem.,90:3034-3038

Bordi F. ve Cametti C.(1985)"Dielectric Properties of Polyelectrolyte Solutions Behaviour of Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose with Different Univalent Counterions",Berichte Der Bunsen Gesellschaft Fur Phsicalishe Chemie,89:747-754

Bordi F. ve Cametti C.(1986)"Dielectric Properties of Polyelectrolyte Solutions II. Behaviour of Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose with Divalent Counterions",Berichte Der Bunsen Gesellschaft Fur Phsicalishe Chemie,90.447-452

Bordi F.,Cametti C. ve Paradossi G.(1991)"Power-Law Behaviour in the Frequency Dependence of the Electrical Conductivity of Poly(L-Glutamic acid)Aqueous Solutions",Communications,101-103

Briggs D.R.(1934)''Physicochemical Studies on Gum Arabic Solutions'',J.Phys.Chem.,38:867

Chowdhury F.H. ve Neale S.M.(1963).J.Polym.Sci.Part A,1:2881

Colby R.H.,Boris D.C.,Krause W.E. ve Tan J.S. (1997)"Polyelectrolyte Conductivity ",Journal of Polymer Science :Part B:Polymer Physics, 35: 2951-2960

CRC Handbook of Chemistry and Physics,55th.Edition ,1974-1975,CRC Press

Dobrynin A.V. ,Colby R.H. ve Rubinstein M.(1995)''Scalling Theory of Polyelectrolyte Solutions'',Macromolecules,28:1859-1871

Eisenberg H. ve MohanG.R.(1959)''Aqueous Solutions of Polyvinylsulfonic Acid:Phase Separation and Specific İnteraction with İons,Viscosity,Conductance and Potentiometry'',J.Phys.Chem.,63:671

Eisenberg H.(1958),J.Polym.Sci.,30:47

Encyclopedia of Polymer Science and Technology (1969),10:838

Fuoss R.M. ve Strauss U.P.(1948),J.Polym.Sci.,3:602-603

Fuoss R.M. ve Strauss U.P.(1949),Ann N.Y. Acad.Sci.,12:48

Gliksman M.(1969),Gum Technology in the Food Industry,Academic Press,New York

GregorH.P. ve Gold D.H.(1957)''Viscosity and Electrical Conductivity of Salts of Poly-N-Vinylmethylimidazolium Hydroxide'',J.Phys.Chem.,61:1347

Gupta S. ve Moulik P.S.(1991)''Phsicochemical Behaviour of the Sodium Salt of Carboxymethylcellulose in Dye ,Salt and Surfactant Enviroments'',Makromol. Chem.,192:447-460

Hara M.(1993),Polyelectrlytes Science and Technology,Marcel Dekker Inc.,New York

Jovanovic M.,Rakic R.,Djuric Z. ve Zivanovic L.(1991)"Effect of Surfactants on the Rheological and Electrical Properties of Carboxymethylcellulose Aqueous Solution",International Journal of Pharmaceutics,75:155-159

Kagawa I. Ve Zasshi K.K.(1944),47:574

Katchalsky A. ve Gillis J.(1949),rec.Trav.Chim.Pays-Bas,68:879

Katchalsky A. ve Spitnik P.(1947),J.Polym.Sci.,2:432

Katchalsky A.(1971)''Polyelectrolytes'',International Pure and Applied Chemistry, 26:327-373

Kulicket W.M.,Kull A.H.,Kull W. Engelhandt J.,Pannek J.B. ve Thielking H.(1996)''Characterization of Aqueous Carboxymethylcellulose Solutions in Terms of Their Molecular Structure and İts İnfluence on Rheological Behaviour'',Polymer,37:2723-2731

Kuş N. ve Şengöl E.(1994),Polielektrolitler,Bitirme Tezi,YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi

Kwak J.C.T. ve Hayes R.C.(1975)"Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Salts of Polystyrenesulfonic Acid with Univalent and Divalent Counterions",The Journal of Physical Chemistry,79:265-268

Kwak J.C.T. ve Johnston A.J.(1975)"The Equivalent Conductivity of Aqueous Solutions of Salts of Carboxymethylcellulose: A Test of Manning's Limiting Law",Can. J. Chem., 53:792-796

Liu S. ,Jia H.,Yangard D. Ve Ji F.(1999)''Electrical Conductivity and Counterion Association of Cationic Polyacrylamide Derivatives in Aqueous Solution'',Polym.International, 48:1080-1084

Manning G.S. (1969)''Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I.Colligative Properties'',The Journal of Chem.Phys.,51:924-933

Manning G.S. (1969)''Limiting Laws and Counterion Condensation in Polymer Solutions II.Self-Diffusion of Small İons'',The Journal of Chem.Phys.,51:934-938

Manning G.S. (1981)''Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions 7.Electrophoretic Mobility and Conductance'',The Journal of Chem.Phys., 85:1506-1515

Manning G.S.(1975)'' A Limiting Law for the Conductance of the Rod Model of a Salt-Free Polyelectrolyte'',Journal of Phys.Chem.,79:262-264

Mohanty U. ve Zhao Y.(1996)''Polarization of Counterions'',Biopolymers,38:377-388

Morawetz H.(1965),Macromolecules in Solution,Interscience Publishers,John Willey&Sons,New York

Nelson R.E. ve Ander P.(1971)''Electrical Conductivities of Salts of Gum Arabic and Carrageenan'',The J.Phys.Chem.,75:1691-1697

Oosawa F.(1971),Polyelectrolytes,Marcel Dekker İnc.,New York

Oth A. ve Doty P.(1952)''Macro-İons.II.Polymethacrylic Acid'',J.Phys.Chem.,56:43

Overbeck J.T.H.G.(1976)''Polyelectrolytes,Past,Present and Future'',International Union of Pure and Applied Chem.,46:91-101

Özbey Ö.(2000),Karboksimetil sellülozlar (CMC) ve Endüstriyel Uygulamaları,Bitirme Tezi,YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi

Rios H.E. (2001)"Electrical Conductivity Properties of Poly[(maleic acid)-co-(vinyl pyrrolidone)]Salts in Aqueous Solutions",Polymer İnternational,50:885-890

Sönmezoğlu(Çetin) İ.,İmer F. Ve Kozcaz M.(1997)"Physicochemical Studies on Salts of Gum Arabic'',Proceedings Supplement of Balkan Physics Letters,5:2135-2138

Swintosky J.V.,Kennon L. ve Tingstad J.(1955)"Properties and Applications of Powdered Polysaccharide Acids 1.Preparation and Titration Curves",Journal of the American Pharmaceutical Association,44:109-112

Swintosky J.V.,Kennon L. ve Tingstad J.(1955)"Properties and Applications of Powdered Polysaccharide Acids II.Tablet Studies",Journal of the American Pharmaceutical Association,44:112-114

Szymczak J.,Holyk P. ve Ander P.(1975)"Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Monovalent Salts of Polystyrenesulfonate",The Journal of Physical Chemistry,79:269-272

Trivedi H.C. ve Patel R.D. (1985)"Studies on methoxycarbonylcellulose:Conductivity measurements of solutions,1",Makromol. Chem.,186:837-846

Trivedi H.C. ve Patel R.D. (1985)"Studies on methoxycarbonylcellulose:Conductivity measurements of solutions,2",Makromol. Chem.,187:199-210

Trivedi H.C. ve Patel R.D.(1982)"Studies on Carboxymethylcellulose:Osmotic Pressure Measurements.I",J.Macromol.Sci.-Chem.,A17(5):893-903

Trivedi H.C. ve Patel R.D.(1982)"Studies on Carboxymethylcellulose:Osmotic Pressure Measurements.II",J.Macromol.Sci.-Chem.,A18(4):555-563

Trivedi H.C. ve Patel R.D.(1982)"Studies on Carboxymethylcellulose: Estimation of the Relative Stiffness of the Polyions",Macromol.Chem.Rapid Communications,3:317-321

Trivedi H.C. ve Patel R.D.(1987)"Studies on Carboxymethylcellulose:3.Effect of Polyion Charge on Specific Viscosity",Polymer Communications28:158-159

Trivedi H.C.,Patel C.K. ve Patel R.D. (1981)"Studies on Carboxymethylated Cellulose:Potentiometric Titrations,1",Macromol.Chem.,182:3561-3567

Trivedi H.C.,Patel C.K. ve Patel R.D. (1981)"Studies on Carboxymethylated Cellulose:Potentiometric Titrations,2",Macromol.Chem.,182:3569-3577

Trivedi H.C.,Patel C.K. ve Patel R.D. (1981)"Studies on Carboxymethylcellulose:Potentiometric Titrations,3",Macromol.Chem.Rapid Communication, 182:243-245

Trivedi H.C.,Patel C.K. ve Patel R.D.(1981),Macromol.Chem.,182:3561-3567

Van Der Maarel J.R.C.,Groot L.C.A.,Hollander J.G.,Jesse W.,Kuil M.E.,Leyte J.C. Mandel M.,Cotton J.P.Jannink G.,Lapp A. ve Farago B.(1993)''On the Charge Distribution in Aqueous Poly(styrensulfonic Acid) Solutions.A Small Angle Neutron Scattering Study'',Macromolecules,26:7295-7299

Van Leeuwen H.P.,Cleven R.F.M.J. ve Valenta P.(1991)''Conductometric Analysis of Polyelectrolytes in Solutions'',International Union of Pure and Applied,63:1251-1268

Vink H.(1981)"Conductivity of Polyelectrolytes in Very Dilute Solutions",Faraday Trans.1, 77:2439-2449

Wall F.T. ve Doremus R.H.(1954),J.Ame.Chem.Soc.,70:1557

Wall F.T. ve Doremus R.H.(1954)''Electrolytic Properties of Aqueous Solutions of Polymeric Electrolytes'',J.Amer.Chem.Soc.,76:1557-1560

Woodbury C.P.(1993)''The Titration Curve of Weak Polyacids'',J.Phys.Chem.,97:3625-3630

EKLER

EK-1:

Bir Poliiyonun Suda ,20°C' İçin Ekivalent İletkenliğinin Teorik Değeri Manning'in Limit Kanunundan Hesaplanması :

1)Lineer yük yoğunluk parametresi :

$\xi=\frac{e^2}{\varepsilon.k.T.b}$ $b=5,15\times10^{-8}$ cm

ε =Suyun Dielektrik sbt. 20°C için 80,37
$k=1,38\times10^{-16}$ erg.K^{-1}
$T=293$°K
$e=4,8\times10^{-10}$ e.s.u. değerleri yerine konulduğunda $\xi=1,377$

CMC'ün substitüsyon derecesi 0,7-0,85 aralığında olduğundan ,bu değerlerle çarpılıp ortalaması alındı:

$1,377\times0,7=0,96$ $\Rightarrow$ Ortalamaları $\xi=1,065$ olarak hesaplandı.
$1,377\times0,85=1,17$

$\xi=1,065$ ise $\xi^{-1}=0,939$ 'dır.

2)Serbest İyon Kesri :

$f=0,87|Z_c|^{-1}\xi^{-1}$ monovalen zıt iyon için $|Z_c|=1$

$f=0,87\xi^{-1}$ den $f=0,817$ olarak hesaplandı.

3) $A=\frac{\varepsilon kT}{3\pi\eta}$ 20°C için hesaplandı $\eta=0,01002$ poise ve diğer değerler yerine konulduğunda A=0,0717266 olarak hesaplandı.

4)Perdeleme sabiti ve İyon atmosferi kalınlığının hesaplanması(10 eşitliği):

$\kappa^2=(1,00675\times10^{15})I$ $I=4\times10^{-4}$ ekvg/L
$\kappa=(3,17\times10^{7})I^{1/2}$
$\kappa=(3,17\times10^{7})\times0,02$
$\kappa=6,34\times10^{5})$
$1/\kappa=1,57\times10^{-6}$ cm$=157\times10^{-8}$ cm$=157$A°

5) 20°C ve su için (7) eşitliği :

$$\lambda_p=\frac{20,01|\ln\kappa_a|}{1+3,098(\lambda_c^0)^{-1}|\ln\kappa_a|}$$

6) 20°C ve su için (13) eşitliği :

$$\overline{\Lambda}=\frac{0,0435(1,224\Lambda-\lambda_c^0)}{1-0,155(\lambda_c^0)^{-1}(1,224\Lambda-\lambda_c^0)}$$

EK-2 :

<u>İyonik Kuvvet ve Aktivite Katsayısı Hesabı:</u>

$$I=\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$$

Poliasit	HA	$\Leftrightarrow$	H^+	+	A^-
	$c_p(1-\alpha)$		$c_p\alpha$		$c_p\alpha$

1)Titrasyon başlangıcında $[Na^+]=[K^+]=[Li^+]=0$ ortamda iyon olarak sadece poliasit iyonları (iyonlaştığı kadar) mevcuttur.

$I=\frac{1}{2}(c_{H^+}1^2+c_{A^-}1^2)=\frac{1}{2}(c_p\alpha+c_p\alpha)=c_p\alpha$

c_p=6,57×10^{-3} ekvg/L=mol/L

α=hesaplanan disosiasyon derecesi

2)Örneğin LiOH ilavesinde bir kısım asit nötralleşecek ,ortamda geride kalan asit iyonları ve poliiyon ile bağlanmamış (serbest zıt iyon) Li^+ iyonları bulunacak.

$I=\frac{1}{2}(c_{H^+}.1^2+c_{A^-}.1^2+c_{Li^+}.1^2)$

$I=\frac{1}{2}(c_p\alpha+c_p\alpha+f.c_{Li^+})$ f= serbest zıt iyon kesri

$I=c_p\alpha+\frac{1}{2}(f.c_{Li^+})$

Nötralleşmede oluşan (HOH) suyun iyonlaşması çok az olduğundan ihmal edildiğinde ,ortamda geride kalan asit iyonlarından başka ilave edilen Li^+ iyonunun etkisi vardır.Bu iyonda poliiyonla bir miktar bağlanacak ve serbest kalan zıt iyonun iyonik kuvvete etkisi olacaktır.Serbest kalan zıt iyon ise , (ilave edilen zıt iyon)× f kadar olur.

3)Aktivite katsayısı ise Debye –hückel limit kanunundan hesaplandı.20°C 'da suda A=0,507 ve denklemde yerine yerleştirildi;

$\log\gamma\pm$ = -0,507 $\log\sqrt{I}$

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	20.07.1978	
Doğum Yeri	Kastamonu	
Lise	1989-1996	Kastamonu Göl Anadolu Öğretmen Lisesi
Lisans	1996-2000	19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Proğramı

Çalıştığı kurumlar

2000-2001	Nilşen Dershanesi / Kastamonu
2001-2002	Anadolu Fen Dershanesi / İstanbul

DOKÜMANTASYON MERKEZİ