



Marmara University Publication No : 518
Faculty of Science and Letters Publication No: 29

KİMYA '92

CHEMISTRY '92

**VIII. KİMYA VE KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
SEMPOZYUMU**

**TURKISH
VIII th NATIONAL SYMPOSIUM
ON
CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

VOLUME III

Editor-in-Chief
Adnan AYDIN

**PHYSICAL CHEMISTRY
POLYMER CHEMISTRY**

Co-Editors
Mahir ARIKOL
Mustafa L. BERKEM

Marmara University
Faculty of Science and Letters
Department of Chemistry



7-11 September 1992

Istanbul, Türkiye



Marmara University Publication No : 518
Faculty of Science and Letters Publication No: 29

KİMYA '92

CHEMISTRY '92

**VIII. KİMYA VE KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
SEMPOZYUMU**

**TURKISH
VIII th NATIONAL SYMPOSIUM
ON
CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

VOLUME III

Editor-in-Chief
Adnan AYDIN

**PHYSICAL CHEMISTRY
POLYMER CHEMISTRY**

Co-Editors
Mahir ARIKOL
Mustafa L. BERKEM

Marmara University
Faculty of Science and Letters
Department of Chemistry

7-11 September 1992

Istanbul, Türkiye



Marmara University Publication No : 518
Faculty of Science and Letters Publication No : 29

Turkish
VIII th National Symposium
on
Chemistry and Chemical Engineering

CHEMISTRY '92

VIII.
KİMYA VE KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
SEMPOZYUMU

KİMYA '92

VOLUME III

Physical Chemistry
Polymer Chemistry

Sponsored by

AKSA Acrylic Chemical Ind. Co., Türkiye
BASF Sümerbank A.Ş. Türkiye
EGE HOLDING A.Ş. Türkiye
TÜBİTAK Scientific and Technical Research
Council of Türkiye

Edited by
Adnan AYDIN

AK- KİM Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş. Türkiye
FAKO İlaçları A.Ş. Türkiye
İNCEKARALAR Ltd. Ş. Türkiye
PROCTER & GAMBLE A.Ş. Türkiye
SARTES Engineering – Contr. Co., Türkiye
AGROSAN Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş. Türkiye
IBM Türkiye
ICI Türkiye
LIFE İlaç Sanayi Türkiye
ATOM KİMYA Sanayi ve Tic. A.Ş. Türkiye
TURKISH CHEMICAL MANUFACTURERS'
ASSOCIATION
TURKISH CHEMICAL SOCIETY
ATABAY şirketler Grubu Türkiye
KERMANLAR Koll.Şti. TÜRKİYE

Co-Editors
Mahir ARIKOL
Mustafa L. BERKEM

Marmara University
Faculty of Science and Letters, İstanbul, Türkiye
7-11 September, 1992

Turkish
VIII th National Symposium
on
Chemistry and Chemical Engineering

7 - 11 September, 1992
Istanbul, Türkiye

HONORARY COMMITTEE

Prof. Dr. Hakkı Dursun YILDIZ (Rector of Marmara University)
Prof. Dr. Orhan OĞUZ (Retired Rector of Marmara University)
Prof. Dr. Ali Rıza BERKEM (Chairman of Turkish Chemical Society)
Alber BİLEN (Chairman of Turkish Chemical Manufacturers' Assoc..)

ORGANIZATION COMMITTEE

Marmara University, Faculty of Science and Letters

Prof. Dr. Adnan AYDIN (Chairman)
Prof. Dr. Mahir ARIKOL
Prof. Dr. Mine ENGİNÜN
Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM
Prof. Dr. Nurbay GÜLTEKİN
Assoc. Prof. Dr. Kemal YELEKÇİ
Assist. Prof. Dr. Sülün TAŞCIOĞLU

ASSISTANTS IN ORGANIZATION

Ece KÖK
Mustafa BALCI
Hilal GÜRBÜZ
Seyfullah MADAKBAŞ
Aydan SAN
Metin ÖZER
A. Aykut ERSOY
Bahattin YALÇIN
Ebru ARISAL

 MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ
SCIENTIFIC COMMITTEE

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR (e) | Prof. Dr. Cemil İBİŞ (b) |
| Prof. Dr. Ahmet AKAR (c) | Prof. Dr. Yüksel İNEL (a) |
| Prof. Dr. Ayşe Havva AKSOY (c) | Prof. Dr. Nursen İPEKOĞLU (c) |
| Prof. Dr. Zikri ALTUN (d) | Prof. Dr. Şeniz KABAN (e) |
| Prof. Dr. Mahir ARIKOL (d) | Prof. Dr. Neşet KADIRGAN (e) |
| Prof. Dr. Yaman ARKUN (a) | Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU (a) |
| Prof. Dr. Adnan AYDIN (d) | Prof. Dr. Ünel KÖKLÜ (c) |
| Prof. Dr. Ayfer BAPÇUM (b) | Prof. Dr. Emine KÖKOĞLU (b) |
| Prof. Dr. İnci BAŞAR (d) | Prof. Dr. Ayten KÖSEOĞLU (b) |
| Prof. Dr. Cuma BAYAT (b) | Prof. Dr. Abdülkadir KUYULU (e) |
| Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM (d) | Prof. Dr. Selim KÜSEFOĞLU (a) |
| Prof. Dr. Fahir BORAK (a) | Prof. Dr. Murat ORBAY (b) |
| Prof. Dr. Zekiye ÇINAR (e) | Prof. Dr. Z. İlsen ÖNSAN (a) |
| Prof. Dr. Nejat DALAY (b) | Prof. Dr. Hadi ÖZBAL (a) |
| Prof. Dr. Binay DAĞSÖZ (b) | Prof. Dr. Eyüp ÖZCAN (b) |
| Prof. Dr. Salih DİNÇER (e) | Prof. Dr. Süheyla ÖZERİŞ (b) |
| Prof. Dr. Solmaz DOĞANCI (d) | Prof. Dr. Mehmet PALA (e) |
| Prof. Dr. Umur DRAMUR (b) | Prof. Dr. Ahmet SAATÇI (d) |
| Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ (c) | Prof. Dr. Serpil SALMAN (b) |
| Prof. Dr. Nesrin EMEKLİ (d) | Prof. Dr. Ünal SANIGÖK (b) |
| Prof. Dr. Mine ENGİNÜN (d) | Prof. Dr. Sezai SARAÇ (c) |
| Prof. Dr. Güner ERKMEN (b) | Prof. Dr. Hikmet SAVCI (d) |
| Prof. Dr. Yurdun FIRAT (d) | Prof. Dr. Sıdıka SUNGUR (e) |
| Prof. Dr. Selahattin GÖKMEN (e) | Prof. Dr. Musa ŞAHİN (d) |
| Prof. Dr. Hüseyin GÜLENSOY (b) | Prof. Dr. İnci TEZCAN (d) |
| Prof. Dr. Nurbay GÜLTEKİN (d) | Prof. Dr. Şebahat TÜZÜN (b) |
| Prof. Dr. İsmet GÜRGEY (b) | Prof. Dr. Nermin UYSAL (d) |
| Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK (b) | Prof. Dr. Süheyla UZMAN (e) |
| Prof. Dr. Belkıs HALFON (a) | Prof. Dr. Yusuf YAĞCI (c) |
| Prof. Dr. Amable HORTAÇSU (a) | Prof. Dr. Turay YARDIMCI (d) |
| Prof. Dr. Öner HORTAÇSU (a) | Prof. Dr. Yavuz YORULMAZ (d) |

(a) Bosphorus University, Istanbul - TÜRKİYE

(b) Istanbul University, Istanbul - TÜRKİYE

(c) Technical University of Istanbul - TÜRKİYE

(d) Marmara University, Istanbul - TÜRKİYE

(e) Yıldız University, Istanbul - TÜRKİYE



Proceedings of
Turkish VIII th National Symposium on
Chemistry and Chemical Engineering, Volume I-IV
Istanbul, Türkiye
7- 11 September, 1992

ISBN - 975 - 400 - 066 - 2

Published by Marmara University, Faculty of Science and Letters,
81040 Göztepe, Istanbul, Türkiye.

All Rights Reserved

© 1992 Marmara University, Faculty of Science and Letters. No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic and mechanical, including photocopying, recording or by any information storage and retrieval system, without written permission from the copyright owner.

Printed in Türkiye

CONTENTS

İÇİNDEKİLER

FİZİKOKİMYA
PHYSICAL CHEMISTRY

A THEORETICAL INVESTIGATION OF THE KINETICS OF HALOMETHANE
+ OH REACTIONS BY BOLTZMANN

BAZU ORGANİK + OH REAKTİYONUNUN KİNETİĞİNİN TEORİK OLARAK
BİR BÖLÜMÜNLE İNCELENMESİ

ÖZGE ÇELİK - AYLA BATTALIOĞLU

DETERMINATION OF THE ACTIVATION ENERGIES FOR THE
DECOMPOSITION REACTIONS OF THE CRYSTALLINE
PEROXALDEHYDES

DETERMINATION OF THE ACTIVATION ENERGIES FOR THE
ACTIVATION ENERGIES OF THE DECOMPOSITION
REACTIONS OF THE CRYSTALLINE PEROXALDEHYDES

ÖZGE ÇELİK - AYLA BATTALIOĞLU

Proceedings of
Türk 8th National Symposium on
Chemistry and Chemical Engineering, Volume I IV
İstanbul, Türkiye
7- 11 September, 1993

ISBN - 975 - 639 - 027 - 1

Published by Marmara University Faculty of Engineering and Sciences,
Sakarya Campus, 80620 Sakarya, Turkey



All Rights Reserved

© 1993 Marmara University Faculty of Engineering and Sciences, Sakarya Campus, Sakarya, Turkey. All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or by any information storage and retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

CONTENTS

İÇİNDEKİLER

FİZİKOKİMYA
PHYSICAL CHEMISTRY

*A THEORETICAL INVESTIGATION ON THE KINETICS OF HALOMETHANE
+.OH REACTIONS BY BEBO METHOD*

*HALOMETAN +.OH REAKSİYONLARININ KİNETİĞİNİN TEORİK OLARAK
BEBO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ*

Zekiye ÇINAR ve Arzu HATİPOĞLU..... 1

*CALCULATION OF THE ACTIVATION ENERGIES FOR THE
DECOMPOSITION REACTIONS OF THE EXCITED
PENTAFLUOROPROPENE*

*UYARILMIŞ PENTAFLOROPROPENİN AYRIŞMA REAKSİYONLARININ
AKTİVASYON ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI*

Zekiye ÇINAR ve Nevin SERGEN..... 7

*A NEW METHOD FOR KINETICS DATA OF COMPETITIVE CONSECUTIVE
IRREVERSIBLE SECOND- ORDER REACTIONS: THE SAPONIFICATION OF
ETHYLENE GLYCOL DIACETATE*

YARIŞMALI ARDIL İKİNCİ MERTEBE TERSİNMEZ REAKSİYONLARIN
KİNETİK VERİLERİNİN ELDE EDİLMESİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM:
ETİLEN GLİKOL DİASETATIN SABUNLAŞMASI

Taner TANRISEVER ve İnci (ÇETİN) SÖNMEZOĞLU..... 11

*THEORETICAL STRUCTURE DETERMINATION OF ACETONE-WATER
CLUSTERS WITH SEMI-EMPRICAL METHODS*

ASETON-SU KÜME BİLEŞİKLERİNİN YARI AMPİRİK YÖNTEMLERLE
YAPI TAYİNİ

Viktorya AVİYENTE ve Tereza VARNALI..... 17

*THE DETERMINATION OF SOME THERMODYNAMIC PARAMETERS OF
THE CHARGE-TRANSFER COMPLEXES OCCURING BY SOME
AROMATIC AMINES*

BAZI AROMATİK AMİNLERLE OLUŞTURULAN YÜK-TRANSFER
KOMPLEKSLERİNE AİT BAZI TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN
TAYİNİ

Ufuk Sancar VURAL ve Salih YILDIZ..... 21

RELATION BETWEEN ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN OLEFINIC SYSTEMS AND MOLECULAR STRUCTURES

OLEFİNİK SİSTEMLERDEKİ ELEKTRON TRANSFER REAKSIYONLARIYLA MOLEKÜSEL PARAMETRELER ARASINDAKİ İLİŞKİ

Mustafa CEBE..... 27

π - ELECTRONIC STRUCTURES OF MONO AND DIFLUOROPOLYENES

MONO VE DİFLOROPOLİENLERİN π - ELEKTRONİK YAPILARI

Zekiye ÇINAR, Nevim SERGEN, Taner TANRISEVER, Arzu HATİPOĞLU 33

DETERMINATION OF SOLUBILITY OF SILVER MOLYBDATE IN WATER AND AQUEOUS SODIUM NITRATE SOLUTIONS BY POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD

GÜMÜŞ MOLİBDATIN SUDA VE SODYUM NİTRAT ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN POTASYOMETRİK TITRASYON YÖNTEMİYLE SAPTANMASI

Müzeyyen DOĞAN ve İnci SÖNMEZOĞLU..... 39

SOLUBILIZATION OF SUDAN RED B BY SODIUM CAPRATE (NaC_{10})

SUDAN RED B'NİN SODYUM KAPRAT TARAFINDAN ÇÖZÜNÜRLÜŞTİRİLMESİ

Halide AKBAŞ ve Mehmet İŞCAN..... 45

- INFLUENCE OF SURFACTANTS ON THE SOLUBILITY OF PALMITIC ACID
IN ETHANOL-WATER MEDIUM*
- PALMITİK ASİDİN ETANOL-SU ORTAMINDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE
YÜZEY AKTİF MADDELERİN ETKİSİ
- Melda TUNÇAY ve Ayşen KOLAN..... 51
- SOLUBILITY AND DISSOLUTION KINETICS OF MAGNESITE IN ACETIC
ACID*
- MAGNEZİTİN ASETİK ASİTTE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ
- Hallı ÇETİŞLİ, Tevfik GEDİKBAY ve Şermin TETİK..... 57
- LEACHING OF ALUMINIUM FROM ALUNITE-KAOLINITE CLAY IN ACID
MEDIUM*
- ALÜNİTLİ KAOLİNLERDEN ALÜMİNYUMUN ASİTLİ ORTAMA
ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ
- Hallı ÇETİŞLİ ve Turan Kaya YAZICILAR..... 63
- KINETICS OF COUPLING OF DIAZOTIZED SULFANILAMID WITH 1 -
NAPHTILAMINE*
- SÜLFANİLAMİD DİAZO TUZUNUN 1 - NAFTİLAMİN İLE KENETLENME
KİNETİĞİ
- Nuhî DEMİRCİOĞLU, Mahmut BAYRAMOĞLU, Nazmi TOPÇU, Zeynep CEYLAN..... 69

POTENTIOMETRIC TITRATIONS OF PARA AND NITRO SUBSTITUE AROMATIC ACIDS AND THEIR MIXTURES IN NONAQUEOUS MEDIA

SUSUZ ORTAMDA PARA VE NİTRO SUBTÜTİYE AROMATİK ASİTLERİN VE KARIŞIMLARININ POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLARI

Cemal ÖZEROĞLU ve A.Sezal SARAÇ..... 75

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF URANIUM FROM AQUEOUS SOLUTION ON NATURAL ZEOLITE

URANYUMUN SEYRELTİK SULU ÇÖZELTİLERDEN DOĞAL ZEOLİTE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Alpaslan GÜMÜŞ, Görsel BAKŞİ, Memduh S.TANER, Şule ÖLMEZ..... 79

FTIR INVESTIGATIONS OF NH₃ ADSORPTION ON V₂O₅/MgO CATALYSTS

V₂O₅/MgO KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE NH₃ ADSORPSİYONUNUN FTIR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

M.Kadir YURDAKOÇ..... 85

INVESTIGATION OF PROTEIN ADSORPTION TO POLYMERIC SURFACES BY THE SURFACE FREE ENERGY CHANGES

POLİMERİK YÜZEYLERE PROTEİN ADSORPSİYONUNUN "YÜZEY SERBEST ENERJİ" DEĞİŞİMLERİ İLE İNCELENMESİ

Arzu PEŞMEN, Mehlika PULAT, Menemşe KİREMİTÇİ..... 91

ADSORPTION OF CTAB AT COAL/WATER INTERFACE

KÖMÜR/SU ARA YÜZEYİNDE CTAB ADSORPSİYONU

Ahmet GÜRSES, Samih BAYRAKÇEKEN, Kemal DOYMUŞ ve M.Şahin GÜLABOĞLU..... 97

THE CHANGE ON BLEACHING POWER OF A BENTONITE CLAY WITH ACID ACTIVATION

BENTONİTİK BİR KİLİN AĞARTMA GÜCÜNÜN ASİT AKTİVASYONU İLE DEĞİŞİMİ

Yüksel SARIKAYA, Hale BAYRAM ve İhsan BOZDOĞAN..... 103

THE CHARACTERIZATION OF MICROPORE STRUCTURES OBTAINED FROM ALMOND-AND HAZELNUT SHELLS BY N₂ AND CO₂ ADSORPTIONS

N₂ VE CO₂ ADSORPSİYONUyla BADEM VE FINDIK KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN MİKROGÖZENEK YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

Fuat GÜZEL ve Zeki TEZ..... 109

THE POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF 4-NITRO-4'-HYDROXYAZOBENZENE

4-NİTRO-4'-HİDROKSİAZOBENZEN'İN POLAROGRAFİK İNCELENMESİ

Necati MENEK, Osman ÇAKIR ve Hasan KOCAOKUTGEN..... 113

*INFLUENCE OF ALCOHOLS ON POLAROGRAPHIC REDUCTION WAVE OF
CARMINIC ACID*

**KARMİNİK ASİDİN POLAROGRAFİK REDÜKSİYON DALGASINA
ALKOLLERİN ETKİSİ**

Gülten ATUN ve Gül TOPAÇ..... 119

*DETERMINATION OF α -TOCOPHEROL (VITAMINE E) IN ANIMAL FATS
AND VEGETABLE OILS BY POLAROGRAPHIC METHOD*

**HAYVANSAL VE BİTKİSEL YAĞLARDA POLAROGRAFİK METODLA E
VİTAMİNİ TAYİNİ**

Tuba ŞİŞMANOĞLU..... 125

*INVESTIGATION OF CYCLIC VOLTAMMETRY OF ORGANOMETALLIC
TELLURIUM AND SELENIUM COMPOUNDS*

**BAZI ORGANOMETALİK SELENYUM VE TELLERYUM BİLEŞİKLERİN
SİKLOVOLTAMETRİK İNCELENMESİ**

Seyfettin ERTURAN ve Mustafa YALÇIN..... 129

*THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TARTARIC ACID ON GOLD
ELECTRODE*

**ALTIN ELEKTROTTA TARTARİK ASİDİN ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ**

Semra BİLGİÇ..... 135

CATHODIC DEHALOGENATION AND ESR SPECTROSCOPIC
INVESTIGATION

KATODİK DEHALOJENASYON VE ESR SPEKTROSKOPİK İNCELE-
MELER

Enise AYYILDIZ, Fatih KÖLELİ ve Yahya Kemal YOĞURTÇU..... 141

INVESTIGATION OF ELECTROKINETIC BEHAVIOR OF KARLIOVA COAL

KARLIOVA KÖMÜRÜNÜN ELEKTROKİNETİK DAVRANIŞININ İNCELEN-
MESİ

Samih BAYRAKÇEKEN, Ahmet GÜRSES, Kemal DOYMUŞ ve M.Şahin GÜLABOĞLU..... 147

THE DETERMINATION OF CALORIFIC VALUES OF TURKISH LIGNITES BY
DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

TÜRK LİNYİTLERİNİN KALORİFİK DEĞERLERİNİN DİFERANSİYEL
TERMAL ANALİZ İLE İNCELENMESİ

Fahri TAN, Baki ERDOĞAN..... 153

PREPERATION OF STABLE Sb_2S_3 SOLS LABELED WITH Tc^{99m} TO BE
USED IN THE DETECTION OF MALIGNANT TUMOURS

HABİS URLARIN TEŞHİSİNDE KULLANILMAK ÜZERE Tc^{99m} İLE
ETİKETLENMİŞ KARARLI Sb_2S_3 SOLÜNÜN HAZIRLANMASI

Senay TAŞCIOĞLU ve Kutlan ÖZKER..... 157

*THE CORROSION BEHAVIOUR OF CARBON STEELS IN SULPHURIC ACID
AND ETHANOLIC SULPHURIC ACID SOLUTIONS*

*KARBON ÇELİKLERİNİN SÜLFURİK ASİT VE ETANOLLÜ SÜLFURİK
ASİT ÇÖZELTİLERİNDEKİ KOROZYONU*

İkram KALYONCU ve Melike KABASAKALOĞLU..... 163

*THE SYNTHESIS OF NEW NATURAL LIGAND-EXCHANGER "αDAEG-
SPOROPOLLENİN" AND THE INVESTIGATION OF LIGANT-EXCHANGER
KINETICS OF THIS RESIN (IN THE RESIN)*

*YENİ TABİİ BİR LİGAND DEĞİŞTİRİCİ OLAN αDAEG-SPOROPOLLENİN
REÇİNESİNİN ELDE EDİLMESİ VE BU REÇİNEDEKİ LİGAND
DEĞİŞTİRME KİNETİĞİNİN İNÇLENMESİ*

Salih YILDIZ ve Erol PEHLİVAN..... 169

CONDUCTING-ORGANIC-POLYMER-BASED SCHOTTKY DIODES

ORGANİK İLETKEN POLİMERLER BAZINDA SCHOTTKY DİODLARI

Fatih KÖLELİ ve Abdulmecit TÜRÜT..... 175

MICROPROCESSOR CONTROLLED DIPOLMETER

MİKROİŞLEMCİ KONTROLLÜ DİPOLMETRE

NİL TARIM, Ayten KUNTMAN ve Hakan KUNTMAN..... 181

INVESTIGATION OF THE V₂O₅/TiO₂ (A)-CATALYSTS

V₂O₅/TiO₂ (A), KATALİZÖRLERİNİN FTİR İLE İNCELENMESİ

Ahmet AKBAŞ, Holger MİTZEL, Dieter HÖNİCKE..... 185

THE FT-IR AND RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOME LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS

BAZI LİYOTROPİK SIVI KRİSTALLERİN FT-IR VE RAMAN SPEKTROSKOPİLERİ İLE ÇALIŞMALARI

Mahmut ACIMIŞ, Sevim AKYÜZ ve Ayşen ALAMAN..... 189

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND POWDER PROPERTIES OF AUC

AUC'NİN YAPISI VE TOZ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin TEL, Meral ERAL, Ferhan ÖZEŞ ve Şevket CAN..... 195

PREPARATION INVESTIGATION OF STRUCTURE AND POWDER PROPERTIES OF URANYL OXALATE

URANİL OKZALAT ELDESİ, YAPISI VE TOZ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Memduh BÜLBÜL, Meral ERAL, Hüseyin TEL, Ferhan ÖZEŞ, Şevket CAN..... 201

**REMOVAL OF Pb (II) AND Hg(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY
ADSORPTION ON SEPIOLITE**

**Pb(II) ve Hg(II)'NİN SEPIOLİT ÜZERİNDE ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN TUTULMASI**

Ayşe Zehra AROĞUZ ve Nesrin ARINEL..... 207

ADSORPTION OF SOME HEAVY METALS BY BENTONITE

BAZI AĞIR METALLERİN BENTONİT İLE ADSORPSİYONU

Mehmet KAYA ve Fiğen AKYOL..... 213

**THE POLLUTION COMPONENTS IN THE SEYHAN LAKE AND THE
SEYHAN RIVER**

SEYHAN GÖLÜ VE SEYHAN NEHRİNDEKİ KİRLİLİK BİLEŞENLERİ

Sibel DEMİREL, Birgül YAZICI, Mehmet ERBİL..... 219

**MARMARA
ÜNİVERSİTESİ**

POLİMER KİMYASI POLYMER CHEMISTRY

*SYNTHESIS AND POLYMERISATION OF α - HYDROXYMETHYL
METHYLVINYLKETONE AND ITS DERIVATIVES*

*α - HİDROKSİMETİL METİLVİNİLKETON, SENTEZ POLİMERLEŞME VE
TÜREVLENDİRME REAKSİYONLARI*

Reyhan İŞERİ ve Selim KÜSEFOĞLU..... 227

*OPTIMIZATION OF PRODUCTION METHODS OF POLY (LACTIC ACID)
WITH DIFFERENT MOLECULAR WEIGHTS*

*FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIKLARINDA POLİ (LAKTİK ASİT) ÜRETİM
YÖNTEMLERİNİN OPTİMİZASYONU*

Kaitan XU, Ali TUNCEL, Erhan Pişkin..... 233

*POLY - α - HYDROXY METHYL ACRYLATES: ESTERIFICATION AND
CROSSLINKING REACTIONS*

*POLİ - α - HİDROKSİ METİL AKRİLATLAR: ESTERLEŞME VE ÇAPRAZ
BAĞLANMA REAKSİYONLARI*

Duygu AVCI ve Selim KÜSEFOĞLU..... 239

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SOME METALS AND AMMONIUM SALTS OF POLY (ACRYLIC ACID)

POLİ AKRİLİK ASİTİN BAZI METAL VE AMONYUM TUZLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Satılmış BASAN ve I.C. McNEILL..... 245

DETERMINATION OF CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF STEREOSPECIFIC POLY (METHYL METHACRYLATE)

STEREOSPESİFİK (METİL METAKRİLAT)'İN KONFORMASYON KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayten KUNTMAN, Bahattin BAYSAL..... 251

THE BEHAVIOUR OF POLY (ALLYL METHACRYLATE) IN DILUTE SOLUTIONS

POLİALLİLMETAKRİLATIN SEYRELİK ÇÖZELTİ DAVRANIŞLARI

Nurseli UYANIK, H.Giz, C.ERBİL..... 255

SYNTHESIS OF POLYACRYLAMIDE FLOCCULANTS WITH POLYETHYLENEGLYCOL SEGMENTS BY REDOX POLYMERIZATION

POLİETİLENGLİKOL SEGMENTLİ POLİAKRİLAMİD FLOKÜLANTLARIN REDOKS POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ

A.Tunçer ERCİYES, Melek ERİM, Baki HAZER ve Yusuf YAĞCI..... 259

CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF THE END GROUP IONIZATION
IN ACRYLAMIDE AND ACRYLONITRILE POLYMERS INITIATED BY
CARBOXYLIC ACIDS

KARBOKSİLLİ ASİT BAŞLATICILI AKRİLAMİD VE AKRİLONİTRİL
POLİMERLERİNDEKİ UÇ GRUP İYONLAŞMASININ KONDÜKTOMETRİK
TAYINI

Candan ERBİL, Belkıs USTAMEHMETOĞLU, Gülay UZELLİ ve A.Sezal SARAÇ..... 263

CHARACTERIZATION OF COMPATIBLE POLYMER BLENDS: POLY
(ϵ -CAPROLACTONE) AND POLY (P-CHLORASTYRENE) SYSTEM

UYUMLU POLİMER KARIŞIMLARININ KARAKTERİZASYONU: POLİ
(ϵ -KAPROLAKTON) VE POLİ (P-KLOROSTİREN) SİSTEMİ

Bahattin M.BAYSAL ve Hasan H.ENGİN..... 267

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF STYRENE POLYMERIZATION IN
METHANOL IN THE PRESENCE OF POLYETHYLENE GLYCOL WITH
BENZOIL PEROXIDE

STİRENİN METANOLDE POLİETİLENGLİKOL BERABERLİĞİNDE
BENZOİL PEROKSİT İLE POLİMERİZASYON KİNETİĞİNİN İNCELEN-
MESİ

İ.Y.Emre OMAV ve Mehmet Ali GÜRKAYNAK..... 273

*THERMAL DEGRADATION OF BLENDS OF PVC WITH CARBOXYL
TERMINATED POLYSTYRENE*

**KARBOKSİL UÇ GRUPLU POLİSTİREN/ POLİ (VİNİL KLORÜR)
KARIŞIMLARININ ISISAL BOZUNMASI**

Satılmış BASAN..... 279

*PREPARATION OF PLAZMA MODIFIED POLYURETHANE MEMBRANS AND
DETERMINATION OF THEIR PROPERTIES*

**PLAZMA POLİMERİZASYONU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ POLİÜRETAN
MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ali İhsan ŞERBETÇİ, Amir SALAMI ve Erhan PIŞKIN..... 285

*THE RATE OF GRAFTING AND SOME KINETIC PARAMETERS OF THE
GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ON POLY (ETHYLENE
TEREPHTHALATE) FIBERS WITH H₂O₂*

**H₂O₂ İLE POLİ(ETİLEN TERAFTALAT) LİFLERE AKRİLAMİT AŞI
REAKSİYONU HIZ BAĞINTISI VE KİNETİK SABİTLER**

Meltem ÇELİK ve Emsal PULAT..... 291

*THE GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE ONTO POLY (ETHYLENE
TEREPHTHALATE) FIBERS WITH THE HELP OF AZOBISOBUTYRONITRILE*

**POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) LİFLER ÜZERİNE AZOBİSİZO-
BUTİRONİTRİL YARMİMİYLE METİL METAKRİLAT AŞILANMASI**

Neriman BAŞTUĞ, Muzaffer TALU, Mehmet SAÇAK..... 297

*THERMAL DEGRATION OF BLENDS OF POLY (VINYL CHLORIDE) WITH
POLY (BUTYLENE TEREPHTHALETE)*

POLİ (BUTİLEN TEREFALAT)/POLİ(VİNİL KLORÜR) KARIŞIMLARININ
İSİSAL BOZUNMASI

Satılmış BASAN..... 303

*THE EFFICIENCY OF PRUITT-BAGGETT CATALYST IN THE
STEREOREGULAR POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE*

PROPİLEN OKSİDİN STEREOREGÜLER POLİMERLEŞMESİNDE PRUITT
- BAGGETT KATALİZÖRÜNÜN ETKİNLİĞİ

Nureddin ÇOLAK..... 309

*CONDENSATION REACTIONS OF DIHYDROXY AROMATIC COMPOUNDS
WITH GLYOXAL*

DİHİDROKSİ AROMATİK BİLEŞİKLERİNİN GLİOKSAL İLE
KONDENZASYON REAKSİYONLARI

Okan SİRKECİOĞLU, Ayşegül TUNCA, Naciye TALINLI ve Ahmet AKAR.....

315

*PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACRYLAMIDE-MALEIC ACID
HYDROGELS*

AKRİLAMİD-MALEİK ASİT HİDROJELLERİNİN HAZIRLANIŞI ve
KARAKTERİZASYONU

Erdener KARADAĞ, Dursun SARAYDIN ve Olgun GÜVEN.....

319

CROSSLINKED HYDROPHILIC POLYMERS: BULK CHARACTERIZATION

**ÇAPRAZ BAĞLI HİDROFİLİK POLİMERLER: YIĞIN YAPI
KARAKTERİZASYONU**

Menemşe KİREMİTÇİ, Hakan ÇUKUROVA..... 325

RECENT STUDIES ON INTERPENETRATING POLYMERIC SYSTEMS

İÇİÇE GİREN POLİMERİK SİSTEMLER ÜZERİNDE YENİ BULGULAR

E.Elif HAMURCU ve Bahattin M.BAYSAL..... 331

*SYNTHESIS OF POLYMERS BY SOLID STATE THERMAL DECOMPOSITION
OF BIS (TRICHLOROPHENOXO) BİS PYRIDINE COPPER (II) AND BIS
(TRICHLOROPHENOXO) - N,N,N',N'- TETRAMETHYL (ETHYLENE
DIAMINE) COPPER (II) COMPLEXES*

**BİS (TRİKLOROFENOKSO) BİS PRİDİN BAKIR (II) VE BİS
(TRİKLOROFENOKSO) -(N, N, N', N', - TETRAMETİL- ETİLENDİAMİN)
BAKIR(II) KOMPLEKSLERİNİN KATI HALDE ISIL BOZUNDURUL--
MALARIYLA POLİMER SEMTEZİ**

Meray BAŞTÜRKMEN, Oya ŞANLI ve Duygu KISAKÜREK..... 337

*DEPENDENCE OF TEMPERATURE AND FREQUENCY OF POLYPYRROLE
CONDUCTIVITY*

**POLİPİROLÜN FREKANS VE SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK
İLETKENLİĞİNİN ÖLÇÜLMESİ**

**İ.Yücel AKKUTLU, Abdurrezzak ÖNCÜ, Cengiz KOÇUM, Meral ARCA, Emin ARCA, Atilla
YILDIZ..... 341**

THE EFFECT OF STOVING CONDITIONS AND PAINT THICKNESS ON DRYING PERIOD AND THE QUALITY OF FINISHING PAINTS

FIRIN BOYALARINDA, FIRINLAMA KOŞULLARININ VE BOYA KALINLIĞININ KURUMA SÜRECİNE VE BOYA KALİTESİNE ETKİSİ

Serap KOCABIYIK, İnci UYGUN, Neşet KADIRGAN ve Esen BOLAT..... 345

PREPARATION OF BIODEGRADABLE AND MONODISPERS POLYLACTIC ACID MICROSPHERES FOR USING IN CONTROLLED DRUG RELEASE SYSTEMS

KONTROLLU İLAÇ SALIM SİSTEMLERİNDE KULLANILMAK ÜZERE BİYOLOJİK PARÇALANABİLİR VE MONODİSPERS POLİLAKTİK ASİT MİKROKÜRELERİN HAZIRLANMASI

Emir Baki DENKBAŞ, Süleyman Ali TUNCEL ve Erhan Pişkin..... 349

SYNTHESIS AND BIODEGREDEATION CHARACTERISTICS OF BIODEGREDEABLE MONODISPERSE POLYMERIC MICROSPHERES

BİYOPARÇALANABİLİR ÖZELLİĞE SAHİP MONODİSPERS POLİMERİK MİKROKÜRELİN SENTEZİ VE PARÇALANMA KARAKTERİSTİKLERİ

Hüseyin ÇİÇEK, Ali TUNCEL, Erhan Pişkin..... 355

SYNTHESIS AND THERMAL CHARACTERIZATION OF HEAT RESISTANT POLYBENZIMIDAZOLES

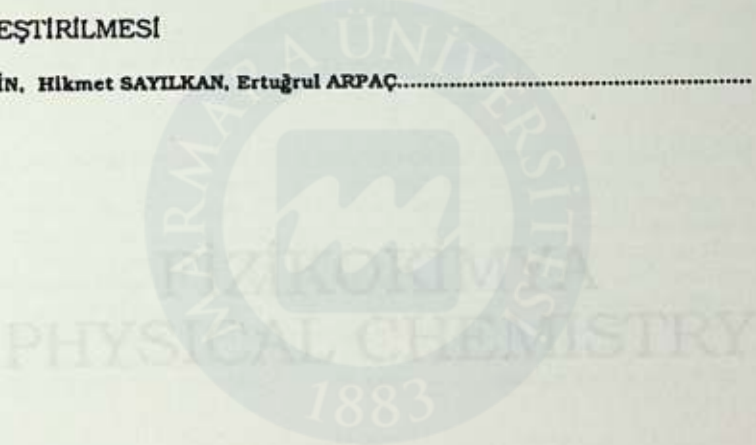
YÜKSEK SICAKLIĞA DAYANIKLI POLİBENZİMİDAZOL SENTEZİ VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Turgay SEÇKİN, Suphi M.KORMALI..... 361

*THE COMPLEXATION OF TITANIUM (IV) ETHOXIDE WITH BUTANOIC
ACID AND METHACRYLIC ACID: THE HYDROLYSIS AND
POLYMERIZATION OF PRODUCT*

TİTAN (IV) ETOKSİTİN BÜTANOİK ASİT VE METAKRİLİK ASİT İLE
KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ: OLUŞAN ÜRÜNÜN HİDROLİZİ VE
POLİMERLEŞTİRİLMESİ

Turgay SEÇKİN, Hikmet SAYILKAN, Ertuğrul ARPAÇ..... 367



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

THE COMPLEXATION OF TITANIUM (IV) ETHANOLATE WITH BHTANIC
ACID AND METHACRYLIC ACID: THE HYDROLYSIS AND
POLYMERIZATION OF MONOMER

TITANIUM (IV) ETHANOLATE WITH VE METAKRİLİK ASİT İLE
KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ: OLUSAN ÜRÜNÜN HİDROLİZİ VE
POLİMERLEŞTİRİLMESİ



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

SYNTHESIS AND THERMAL CHARACTERIZATION OF HEAT RESISTANT
POLYBENZIMIDAZOLONES

YENİ BİR POLİMERİN SİNTEZİ VE
THERMAL KARAKTERİZASYONU

...



Zeynep ÇIRAK ve Azra HATİPÇİAĞI

Fizik Kimyasal Reaksiyonlar Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, İzmit

A THEORETICAL INVESTIGATION OF HALKIMYAN - ÖM REACTIONS BY THE SİRO METHOD

SUMMARY

Halikimyan, Öm reaksiyonları için Siro yöntemiyle teorik olarak araştırılmıştır. Bu amaçla, reaksiyon mekanizması ve enerji bariyeri hesaplanmıştır. Ayrıca, reaksiyon hızı ve aktivasyon enerjisi de hesaplanmıştır. Sonuçlar, deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

FİZİKOKİMYA PHYSICAL CHEMISTRY

1883



ÖZET

Halikimyanle hidrokarbonlar, özellikle alkanlar ve alkenlerdeki reaksiyonlar olarak kullanılmaları nedeniyle çok önemli fizik kimya alanlarıdır. Bu reaksiyonların teorik olarak incelenmesi için Siro yöntemi uygun yerden ve çok uygun olmaktadır. Bu çalışmada, Halikimyan - Öm reaksiyonlarının teorik olarak Siro yöntemiyle araştırılmıştır. Ayrıca, reaksiyon hızı ve aktivasyon enerjisi de hesaplanmıştır.

Teorik olarak çok önemli olan bu reaksiyonların teorik olarak araştırılması için Siro yöntemi uygun yerden ve çok uygun olmaktadır. Bu çalışmada, Halikimyan - Öm reaksiyonlarının teorik olarak Siro yöntemiyle araştırılmıştır. Ayrıca, reaksiyon hızı ve aktivasyon enerjisi de hesaplanmıştır.



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ



HALOMETAN + .OH REAKSİYONLARININ KİNETİĞİNİN TEORİK OLARAK BEBO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Zekiye ÇINAR ve Arzu HATİPOĞLU

Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Şişli-İstanbul-Türkiye

A THEORETICAL INVESTIGATION ON THE KINETICS OF HALOMETHANE + .OH REACTIONS BY BEBO METHOD

SUMMARY

Halocarbons, because of their stability in the troposphere, are vertically transported into the stratosphere where they destroy stratospheric ozone through catalytic chains. However, the reactions of these compounds with hydroxyl radicals in the troposphere reduce their atmospheric lifetimes and their effectiveness in destroying ozone. In this work, the kinetics of the reactions of 10 halogenated methanes with hydroxyl radicals have been investigated theoretically. BEBO Method has been used to calculate the activation energies and the rate constants at temperatures of 298, 350 and 400 °K. As a result, it has been found out that hydrogen containing halomethanes react with rate constants ranging from about 0.3097×10^{-13} to $45,68 \times 10^{-13}$ $\text{cm}^3 / \text{molecule sec}$. The reactivity increases with decreasing carbon-hydrogen bond energies.

ÖZET

Halokarbonlar troposferde çok dayanıklı oluşları nedeniyle dikey olarak stratosfere taşınır ve burada bazı katalitik çevrimlerle ozon tabakasına zarar verirler. Ancak bu bileşiklerin troposferde hidroksil radikalleriyle yapmış oldukları reaksiyonlar atmosferik yaşam sürelerini azaltır, ozon tabakasına zarar vermelerini engeller. Bu çalışmada on ayrı halojenlenmiş metanın hidroksil radikalleriyle yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği incelenmiştir. 298, 350 ve 400°K sıcaklıklardaki aktivasyon enerjilerini ve hız sabitlerini hesaplamak için BEBO yöntemi kullanılmıştır. Sonuç olarak hidrojen içeren halometanların meydana getirdikleri reaksiyonların hız sabitlerinin 0.3097×10^{-13} den $45,68 \times 10^{-13}$ $\text{cm}^3 / \text{molekül s}$ 'ye kadar değiştiği bulunmuştur. Reaktivite karbon-hidrojen bağ enerjilerinin azalmasına bağlı olarak artmaktadır.

GİRİŞ

Halojenlenmiş hidrokarbonlar, özellikle soğutucu ve aerosollerde propellan olarak kullanılmaları nedeniyle son yıllarda giderek artan miktarlarda doğal çevreye atılmaktadırlar. Bu maddeleri teknolojik açıdan kullanıma uygun yapan inert ve çok uçucu oluşlarıdır. Fakat, bu özellikler halojenlenmiş hidrokarbonların, aynı zamanda atmosferde çok uzun bir süre kalacakları anlamını da taşımaktadırlar.

Troposferde çok dayanıklı olmaları nedeniyle halokarbonlar dikey olarak stratosfere taşınırlar ve burada da ozon tabakasına bazı katalitik sıklık reaksiyonlarla zarar verirler (1,2,3). Bu maddelerin yok olmasını sağlayan en önemli reaksiyonlar stratosferde meydana gelen

fotolitik ayrışmalarıdır. Ancak atmosferdeki yaşam sürelerini azaltan ve ozona zarar vermelerini önleyen başka bir reaksiyon mekanizması daha bulunmaktadır. Bu halokarbonların hidroksil, OH, radikalleriyle meydana getirdikleri reaksiyonlardır (2). Bu nedenle bu çalışmada on ayrı halojenlenmiş metanın OH radikalleriyle yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği BEBO yöntemi ile incelenmiştir.

BEBO yöntemi bimoleküler reaksiyonların aktivasyon enerjilerini ve hız sabitlerini hesaplamak için kullanılan en yeni yöntemlerden biridir. Bu teori reaksiyonun reaktiflerden ürünlere doğru en düşük enerjili yol boyunca gerçekleşeceği esasına dayanmaktadır (4). Bimoleküler reaksiyonların aktivasyon enerjisinin hesaplanması için ilk ciddi uğraşlar hidrojen molekülü-hidrojen atomu yer değiştirme reaksiyonu üzerinde yapılmıştır. Teorik hesaplama yöntemlerini sırasıyla London, Eyring, Boys ve Shavitt gerçekleştirmişler ve son olarak Johnston ve Parr tarafından esas teori geliştirilmiştir (5). BEBO teorisi kısaca bağ enerjisi ve bağ mertebesinden faydalanarak hesap yapma yöntemidir.

HESAPLAMALAR

BEBO teorisi hidrojen transfer reaksiyonlarına uygulanabilen ve aktifleşmiş kompleksin özelliklerinden faydalanılarak kinetik parametreleri hesaplamaya yarayan bir yöntemdir. Yapılan hesaplamalarda aktifleşmiş kompleksin basit doğrusal üç atomlu valens bağ modeli (6),



esas olarak alınmıştır.

Sistemin toplam enerjisi, V, bağ mertebeleri toplamının 1'e eşit olduğu en düşük enerjili yol boyunca aşağıdaki eşitliklerin kullanılması ile hesaplanmıştır.

$$V = D_e(XY) (1-n^p) - D_e(YZ) m^q + D_e(XZ) B(nm)^{0.26\beta} [1+B(nm)^{0.26\beta}] \quad (2)$$

$$B = 0.5 \exp [-\beta (R_{XY} + R_{YZ} - R_{XZ})] \quad (3)$$

Bu eşitliklerde p ve q sırasıyla XY ve YZ bağlarına ait bağ enerji indislerini, n ve m bağ mertebelerini, β XZ bağının Morse parametresini, D_e bağların spektroskopik dissosiyasyon enerjilerini, R'de tek bağların uzunluklarını göstermektedir. Aktivasyon potansiyel enerjisi V^* , enerji V'nin maksimum değeri alınarak hesaplanmıştır.

Reaksiyonun aktivasyon enerjisi, E_a , belirli bir T sıcaklığı için,

$$E_a = V^* + \theta RT \quad (4)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. θ kompleksin serbestlik derecelerine bağlı olan bir düzeltme faktörüdür. İncelenen reaksiyonların hız sabitleri ise;

$$k = B(T) \exp(-V^*/RT) \quad (5)$$

eşitliğinden (7) hesaplanmıştır. Bu eşitlikte B(T) sıfır noktası enerjileri ve sıcaklığa bağlı tüm düzeltmeleri içeren bir terimdir. Bu terimin hesaplanması için aktifleşmiş kompleksin bağ uzunlukları Pauling (5) kuralına göre kuvvet

sabitleleri ise reaktiflerin özelliklerinden hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak kompleksin titreşim frekansları elde edilmiştir. Ayrıca dissosiasyon enerjileri ve sıfır noktası enerjileri kullanılarak incelenen reaksiyonların Arrhenius parametreleri ve hız sabitleleri bulunmuştur.

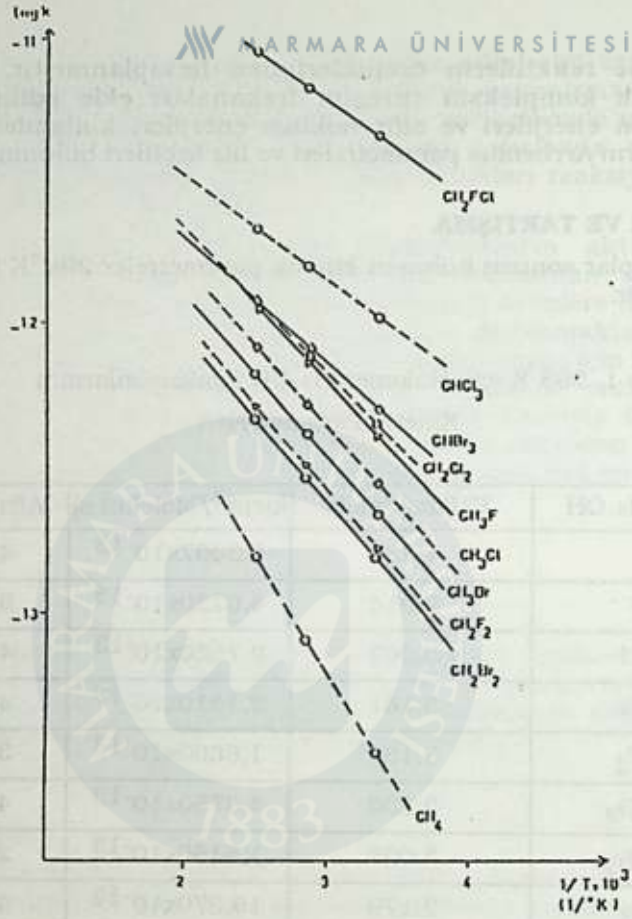
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hesaplar sonucu bulunan kinetik parametreler 298°K için Tablo 1'de listelenmiştir.

Tablo 1. 298°K için Halometan+.OH Reaksiyonlarının Kinetik Parametreleri

Molekül+.OH	Ea(kcal/mol)	k(cm ³ /Molekül s)	A(cm ³ /Molekül s)
CH ₄	4.281	0.3097x10 ⁻¹³	4,279x10 ⁻¹¹
CH ₃ F	2.914	4,0230x10 ⁻¹³	5,522x10 ⁻¹¹
CH ₃ Cl	3.063	2,7520x10 ⁻¹³	4,854x10 ⁻¹¹
CH ₃ Br	3.161	2,1310x10 ⁻¹³	4,439x10 ⁻¹¹
CH ₂ F ₂	3.136	1,6600x10 ⁻¹³	3,313x10 ⁻¹¹
CH ₂ Cl ₂	2.730	4,3750x10 ⁻¹³	4,402x10 ⁻¹¹
CH ₂ Br ₂	3.096	1,5150x10 ⁻¹³	2,827x10 ⁻¹¹
CHCl ₃	2.179	10,370x10 ⁻¹³	4,116x10 ⁻¹¹
CHBr ₃	2.436	4,9140x10 ⁻¹³	3,012x10 ⁻¹¹
CH ₂ FCl	1.993	45,680x10 ⁻¹³	13,24x10 ⁻¹¹
CHClF ₂	2.327	5,4520x10 ⁻¹³	2,776x10 ⁻¹¹

Tablo değerlerinden görüldüğü gibi hidrojen içeren halometanların meydana getirdikleri hız sabitleleri değerleri 0,3097x10⁻¹³den 45,68x10⁻¹³ cm³/molekül s'ye kadar değiştiği sonucuna varılmıştır. Halometandaki halojen sayısı arttıkça OH radikali ile yapmış olduğu reaksiyonun hızı da artmaktadır. Tüm reaksiyonlar için Arrhenius grafikleri Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Metan ve Halometan + .OH Reaksiyonlarının Arrhenius Grafiği

Grafikten de görüldüğü gibi tek halojenli metan türevleri arasında OH radikali ile en hızlı reaksiyona giren florolu, en yavaş reaksiyona giren de bromometandır. Halojen sayısı ikiye çıktığında ise en hızlı reaksiyona giren dikloro, en yavaş reaksiyona giren de dibromometan olmaktadır. Üç halojenli olanlarda sonuç iki halojenlilerle aynıdır. Bromometaların kesinlikle flor ve klor içeren metanlardan daha yavaş reaksiyona girdikleri sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılmış olan deneysel çalışmalarla(2,8,9) karşılaştırıldığında kıyaslama sonuçlarının deneysel verilerle tam bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak yapılan çalışma incelenen reaksiyonların kinetiğine teorik bir açıklama ve kesinlik kazandırmaktadır.

Reaksiyonların genel mekanizması bir hidrojen atomunun OH radikaline transfer edilerek su ve metil tipli bir radikalın oluşması şeklindedir. Buna dayanılarak halometanlardaki reaksiyon hızının artması halometandan hidrojen atomunun koparılmasının kolaylığına bağlanmıştır. Reaktivlik karbon-hidrojen bağ enerjilerinin azalması ile artmaktadır. İncelenen halometanlardan OH radikali ile en hızlı biçimde reaksiyona giren ve ozon tabakasına en az zarar verecek olan maddenin CH_2FCl olduğu saptanmıştır. Bu maddenin daha hızlı reaksiyona girmesinin nedeni Cl atomunun karbon-hidrojen bağının dissosiasyon enerjisini azaltmasıdır.

KAYNAKLAR

1. R. Atkinson, G.M. Breuer, J.N. Pitts and H.L.Sandoval, "Tropospheric and stratospheric sinks for halocarbons: photooxidation, $O(^1D)$ atom and OH radical reactions", *J.Geophys.Res.*, 81 (1976) 5765-5770.
2. C.J. Howard and K.M. Evenson, "Rate constants for the reactions of OH with CH_4 and fluorine, chlorine and bromine substituted methanes at 296 K", *J.Chem.Phys.*, 64 (1976) 197-201.
3. M.J. Molina and F.S. Rowland, "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone", *Nature*, 249 (1974) 810-812.
4. R.D. Gilliom, "Activation energies from bond energies. A modification", *J.Am.Chem.Soc.*, 99 (1977) 8399-8402.
5. H.S. Johnston and C. Parr, "Activation energies from bond energies I. hydrogen transfer reactions", *J.Am.Chem.Soc.*, 85(1963) 2544-2551.
6. N.L. Arthur and J.A. Mc Donell, "BEBO Calculations I. activation energies and kinetic isotope effects for the reactions of CH_3 and CF_3 radicals with HCl and H_2S ", *J.Chem.Phys.*, 56 (1972) 3100-3110.
7. N.L. Arthur and J.A. McDonell, "BEBO Calculations II. Arrhenius parameters and kinetic isotope effects for the reactions of CH_3 and CF_3 radicals with NH_3 ", *J.Chem.Phys.*, 57(1972) 3228-3234.
8. R.A. Perry, R. Atkinson and J.N. Pitts, "Rate constants for the reaction of OH radicals with $CHFCl_2$ and CH_3Cl over the temperature range 298-423°K and with CH_2Cl_2 at 298°K", *J.Chem.Phys.*, 64 (1976) 1618-1620.
9. R.G. Derwent and A.E.J. Eggleton, "Halocarbon lifetimes and concentration distributions calculated using a two-dimensional tropospheric model", *Atmospheric Environment*, 12 (1978) 1261-1269.

1. R. Allison, G.M. Brown, A.S. Ellis and H. Gossamer, *Topography and stereographic state in calcite: the dependence of OH strain and OH inclusion reactions*, *J. Geophys. Res.*, 69 (1964) 2197-2210.
2. C.J. Howard and H.E. Hurler, *Crystal growth in the presence of OH with CH₂ and fluorine: evidence and possible mechanism*, *Am. J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 107-111.
3. M.J. Molina and P.S. Rowland, *Stereographic state for chlorotomethane: crystal growth, strain and destruction of strain*, *Nature*, 240 (1971) 816-817.
4. H.D. Göttsch, *Activated and unactivated A modification*, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1112-1113.
5. H.L. Johnston and C. G. Overton, *Crystal growth in the presence of OH: hydrogen transfer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2884-2887.
6. M.L. Arthur and J. Van Wazer, *Crystal growth in the presence of OH and H₂O: a study of the mechanism of OH inclusion with and without OH₂*, *J. Geophys. Res.*, 69 (1964) 2197-2210.
7. M.L. Arthur and J. Van Wazer, *Crystal growth in the presence of OH and H₂O: a study of the mechanism of OH inclusion with and without OH₂*, *J. Geophys. Res.*, 69 (1964) 2197-2210.
8. R.A. Forys, R. Allison and J. Van Wazer, *Crystal growth in the presence of OH and H₂O: a study of the mechanism of OH inclusion with and without OH₂*, *J. Geophys. Res.*, 69 (1964) 2197-2210.
9. R.C. Dewey and A.S. Ellis, *Crystal growth in the presence of OH and H₂O: a study of the mechanism of OH inclusion with and without OH₂*, *J. Geophys. Res.*, 69 (1964) 2197-2210.

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

UYARILMIŞ PENTAFLOROPROPENİN AYRIŞMA REAKSİYONLARININ AKTİVASYON ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI

Zekiye ÇINAR ve Nevim SERGEN

Yıldız Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü - Şişli - İstanbul - Türkiye

CALCULATION OF THE ACTIVATION ENERGIES FOR THE DECOMPOSITION REACTIONS OF THE EXCITED PENTAFLUOROPROPENE

SUMMARY

The activation energies of the decomposition reactions of the excited 1,1,3,3,3 pentafluoropropene (PFP), $C_3HF_5^*$ molecule which forms during the vacuum-UV photolysis of C_3O_2/CHF_3 system have been calculated in an attempt to distinguish between these reactions, for $C_3HF_5^*$. This molecule either decomposes through $(\alpha-\beta)_{1,2}$ or $(\alpha-\beta)_{2,3}$ HF elimination to produce 1,3,3,3 tetrafluoropropyne (TFP) or 1,1,3,3 tetrafluoroallene (TFA). Since the transition state complexes are four-centered for the two decomposition reactions, the activation energies have been calculated by means of the application of the "Modified Semi-Ion Pair Theory" to the reverse of the reactions under consideration. As a result, it has been found out that $(\alpha-\beta)_{1,2}$ HF elimination reaction occurs most readily and TFP is produced as the main product.

ÖZET

C_3O_2/CHF_3 sisteminin vakum-UV fotolizi sırasında meydana gelen uyarılmış 1,1,3,3,3 pentafloropropen (PFP), $C_3HF_5^*$ molekülünün ayrışma reaksiyonları arasında bir tercih yapabilmek için bu reaksiyonların aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. $C_3HF_5^*$ molekülü için mümkün olabilen iki ayrı ayrışma reaksiyonu vardır. Bu molekül ya $(\alpha-\beta)_{1,2}$ yada $(\alpha-\beta)_{2,3}$ HF eliminasyonu ile ayrılarak 1,3,3,3 tetrafloropropin (TFP), veya 1,1,3,3 tetrafloroallen'i (TFA) oluşturur. İki reaksiyon için de geçiş konumunda dört merkezli aktifleşmiş kompleks meydana gelir. Bu nedenle aktivasyon enerjileri, incelenmekte olan reaksiyonların ters yönündeki reaksiyonlara "Geliştirilmiş Yan-Iyon Çifti Teorisi"nin uygulanması ile hesaplanmıştır. Sonuç olarak, $(\alpha-\beta)_{1,2}$ HF eliminasyon reaksiyonunun daha kolaylıkla gerçekleşeceği ve ana ayrışma ürününün 1,3,3,3 tetrafloropropin olacağı saptanmıştır.

GİRİŞ

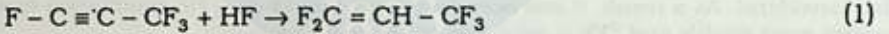
C_3O_2/CHF_3 sisteminin 1470 Å daki vakum-UV fotolizinin, birincil ara ürünü olan serbest karbon atomlarının ortamda bulunan CHF_3 molekülü ile reaksiyona girerek ekzite haldeki $C_2HF_5^*$ molekülünün meydana getirdiği daha önceki bir çalışmada belirlenmiştir [1]. Ayrıca, ekzite haldeki bu molekülün hem $(\alpha-\alpha)$ hem de $(\alpha-\beta)$ HF eliminasyonu ile difloroviniliden, C_2F_2 ve asetilen'i oluşturduğu bulunmuştur. Çok reaktif olan difloroviniliden radikalinin CHF_3 ile reaksiyona girerek $C_3HF_5^*$ 'i ürün olarak meydana getirdiği saptanmıştır. $C_3HF_5^*$ molekülünün enerji içeriği 142 kcal olarak bulunmuştur. Molekül bu fazla enerjisi nedeni ile kesinlikle ayrışacaktır. $C_3HF_5^*$ 'in ay-

rışması için mümkün olan iki ayrı reaksiyon yolu vardır. Bu molekül ya $(\alpha-\beta)_{1,2}$ veya $(\alpha-\beta)_{2,3}$ HF eliminasyonu ile ayrışarak TFP veya TFA molekülünü meydana getirir. Bu çalışmada $C_3HF_5^*$ molekülünün iki ayrı ayrışma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi "Geliştirilmiş Yarı-lyon Çifti Teorisi" kullanılarak hesaplanmıştır.

Yarı lyon Çifti Teorisi, dört merkezli reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için kullanılan bir yöntemdir. Daha önceleri pek çok araştırmacı dört merkezli reaksiyonların aktivasyon enerjilerini yarı ampirik yollardan giderek hesaplamaya çalışmışlardır. Bu hesaplar esas olarak iki değişik geçiş konumu modeline dayanmaktadır. Noyes'in [2] öne sürdüğü ilk modelde bağ mertebelerinin reaksiyonda yeralan dört merkez arasında korunduğu kabul edilmiştir. Benson ve Bose'in [3] öne sürdüğü modelde ise, geçiş konumunda kırılmakta olan bağların polarize oldukları düşünülmüştür. Daha sonraları Benson ve Haugen [4] dört merkezli reaksiyonların bu yarı lyon çifti modelini kullanarak olefinlerin katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Benson, Bose ve Haugen'in yarı lyon çifti modeli Tschuikow-Roux ve Maltman [5] tarafından geliştirilmiş ve hidrojenhalojenürlerin olefinlere katılması reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

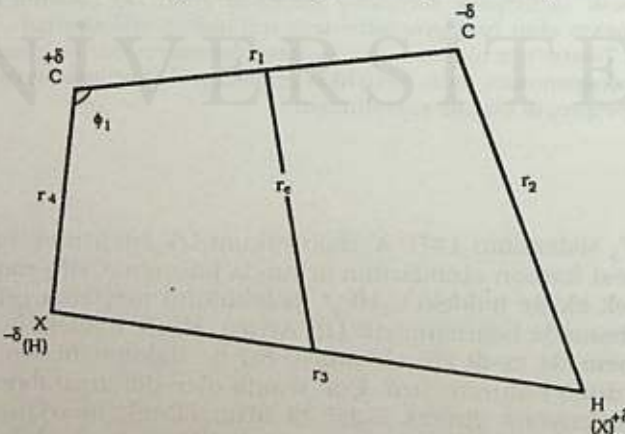
HESAPLAMALAR

İncelenen iki ayrışma reaksiyonunun ters yönünde olan katılma reaksiyonları;



şeklinde dir. Bu reaksiyonlardan birincisinde asetilenik, ikincisinde ise olefinik bağa HF katılmaktadır. İki reaksiyonun geçiş konumu da dört-merkezli olduğundan, "Geliştirilmiş Yarı-lyon Çifti Teorisi" iki reaksiyona da ayrı ayrı uygulanmıştır.

Tschuikow-Roux ve Maltman'ın [5] modeline göre, dört merkezli bir reaksiyonun geçiş konumu için en uygun durum reaksiyonun dört merkezinin düzlemsel, konveks ve rigid bir dörtgenin köşelerinde yer aldığı konumdur.



Şekil-1. Dört-Merkezli Reaksiyon için Geçiş Konumu Modeli

Reaksiyon sırasında kırılan bağların polarize oldukları oluşan bağların ise geçiş konumunda önemli bir bağ mertebesine eriştikleri kabul edilmiştir. Geçiş konumunda dört bağın birbirlerine göre konumlarını ve özelliklerini tam olarak belirtebilmek için altı parametreye ihtiyaç vardır. Bunlardan ilk dördü geçiş konumundaki dört bağın bağ mertebeleri, beşincisi dörtgenin iç açılarından biri, ϕ_1 , altıncısı ise kısmi yük ayırım değeri, δ 'dir. Ancak iki ayrı yaklaşımla bu parametrelerin sayısı azaltılmıştır. Öncelikle iki reaktif arasındaki etkileşimin Kihara potansiyeli ile gösterilebileceği, bu nedenle de; kırılmakta olan iki bağ arasındaki en kısa uzaklığın, r_e , maksimum olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca reaksiyon bağ mertebesi korunumu ile karakterize edilecek, geçiş konumundaki bağ mertebeleri ile kısmi yük ayırım değeri toplamı başlangıçtaki bağ mertebeleri toplamına eşit alınmıştır. Hesaplamalarda geriye kalan tek bağımsız değişken kısmi yük ayırımı, δ , kırılmakta olan bağlarda polarizasyon için gerekli olan enerjinin oluşmakta olan bağlar tarafından sağlanması gerektiği düşünülerek hesaplanmıştır.

Geçiş konumundaki bağ uzunluklarının, r_i , hesaplanabilmesi için TFP [6,7] ve TFA'nın [8] geometrik parametreleri literatürden ve benzer moleküllerin geometrilerinden yararlanılarak saptanmıştır. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları bir bilgisayar yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Kırılmakta olan bağların bağ mertebeleri Benson'ın [3,4] önerisine uygun olarak reaktifteki mertebelerinden 0.5 daha az, oluşan bağların mertebeleri ise birbirlerine eşit alınmıştır. Pauling kuralı [2] ile hesaplanmış olan geçiş konumundaki bağ uzunlukları ve kısmi yük ayırım bilgileri kullanılarak dörtgenin iç açıları, ϕ_1 , kırılmakta olan bağlar arasındaki maksimum uzaklık, r_e , ve dipol enerjisi, E_D elde edilmiştir. Her bağın aktivasyon enerjisine katkısı da ayrı ayrı hesaplanarak tüm enerji bilgilerinin biraraya getirilmesi ile katılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri, E_{kat} , bulunmuştur. Daha sonra ayrışma reaksiyonlarının entalpi değişimleri, ΔH , kullanılarak ayrışma reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri, E_{el} , hesaplanmıştır.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tablo 1. Geçiş Konumu Komplekslerinin Geometrik Parametreleri

	r_1	r_2	r_3	r_4	r_e	ϕ_1
	(Å)					(°)
$(\alpha-\beta)_{1,2}$	1.232	1.334	1.100	1.568	1.451	51.0
$(\alpha-\beta)_{2,3}$	1.509	1.782	1.100	1.542	1.654	119.5

Yukarıdaki bölümde açıklandığı şekilde hesaplanmış olan geçiş konumu komplekslerinin geometrik parametreleri Tablo 1'de özetlenmiştir. Bu değerlerin kullanılması ile elde edilen enerji değerleri ve ayrışma reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri ise Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Ayrışma Reaksiyonlarının Aktivasyon Enerjileri

	$-E_D$	E_{kat}	ΔH	E_{el}
	(kcal/mol)			
$(\alpha-\beta)_{1,2}$	0.102	57.382	7.06	64.44
$(\alpha-\beta)_{2,3}$	0.050	50.224	36.12	86.34

Sonuç olarak $(\alpha-\beta)_{1,2}$ eliminasyonu için aktivasyon enerjisi 64.4 kcal/mol, $(\alpha-\beta)_{2,3}$ için ise 86.34 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürde olefin ve asetilenlerin ayrışma reaksiyonları için verilmiş olan 60-90 kcal/mol [9] değerleri ile uyum içindedir. Bu durumda; $C_3HF_3^*$ molekülü için $(\alpha-\beta)_{1,2}$ HF eliminasyon reaksiyonunun $(\alpha-\beta)_{2,3}$ 'den daha büyük bir olasılıkla gerçekleşeceği ve ana ayrışma ürününün 1,3,3,3 tetrafloropropin olacağı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Z. Çınar and Y. Inel, "The Statistical Distribution of the Products in the Vacuum-UV Photolysis of Carbon Suboxide with Trifluoromethane", **Proj. Rep.**, BÜÇBE 88/003 (1988).
2. K.R. Maltman, E. Tschuikow-Roux, K.H. Jung, "A Modified Semi-Ion Pair Model for the Evaluation of Activation Energies of Four-Center Addition Reactions of Hydrogen Halides to Olefins", **J. Phys. Chem.**, 78, 10 (1974) 1035-1040.
3. S.W. Benson, A.N. Bose, "Structural Aspects of the Kinetics of Four-Center Reactions in the Vapor Phase", **J. Chem. Phys.**, 39, 12 (1963) 3463-3473.
4. S.W. Benson, G.R. Haugen, "A Simple, Self-Consistent Electrostatic Model for Quantitative Prediction of the Activation Energies of Four Center Reactions", **J. Amer. Chem. Soc.** 87 (1965) 4036-4044.
5. E. Tschuikow-Roux, K.R. Maltman, "Application of the Modified Semi-Ion Pair Model for the Evaluation of Activation Energies for HX(X=F, Cl, Br, I, OH) Addition to Olefins", **Int. J. Chem. Kin.** 7 (1975) 363-379.
6. V.W. Laurie, "Microwave Spectrum and Internal Relation of 1-Chloro-2-Butyne", **J. Chem. Phys.**, 31,4 (1959) 939-943.
7. K.H. Wiedenmann, I. Botskar, and H.D. Rudolph, "Microwave Spectrum of 3-Fluoropropyne", **J. Mol. Spect.** 113 (1985) 186-195.
8. A.P. Zens, P.D. Ellis, R. Ditchfield, "The Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts of the Fluoroallenes. A Comparison between Theory and Experiment", **J. Am. Chem. Soc.** 96, 5 (1974), 3805-3809.
9. O.P. Strausz, R.J. Norstrom, D. Salahub, R.K. Gosavi, H.E. Gunning, I.G. Csizmadia "Mercury 6^3P_1 Photosensitization of Mono- and Difluoroethylenes. Correlation of Mechanism with Calculated Molecular Orbital Energy Levels". **J. Am. Chem. Soc.**, 92, 22 (1970) 6395-6402.

**YARIŞMALI ARDIL İKİNCİ MERTEBE TERSİNMEZ
REAKSİYONLARIN KİNETİK VERİLERİNİN
ELDE EDİLMESİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM :
ETİLEN GLİKOL DİASETATIN SABUNLAŞMASI**

Taner TANRISEVER* ve İnci (ÇETİN) SÖNMEZOĞLU**

*Uludağ Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya bölümü 10100 Balıkesir-Türkiye

**Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 80270 Şişli-İstanbul-Türkiye

**A NEW METHOD FOR KINETICS DATA OF COMPETITIVE
CONSECUTIVE IRREVERSIBLE SECOND-ORDER REACTIONS:
THE SAPONIFICATION OF ETHYLENE GLYCOL DIACETATE**

SUMMARY

In this study, in order to estimate rate constants of competitive consecutive irreversible second-order reactions, a new method has been developed. There has been rate constant more than one in this type reactions, but the method developed can be applied to reactions containing two rate constants only. To estimate both rate constant, the saponification of ethylene glycol diacetate has been chosen as model.

By using this new method, the rate constants was established at four different temperatures, the accuracy of the results was tested by means Runge-Kutta Method. At next step, corresponding activation parameters of the system was estimated.

The rate constants can be obtained directly at only one experimental study. As regard to this matter, the new method is more practical than else methods and it is predominant to other methods.

In obtaining kinetics data was used the conductometric method.

ÖZET

Bu çalışmada; yarışmalı ardıl tersinmez ikinci mertebe reaksiyonların hız sabitlerini hesaplayabilmek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu tip reaksiyonlarda birden fazla hız sabiti vardır. Fakat geliştirilen yöntem sadece iki hız sabiti içeren reaksiyonlara uygulanabilir. Her iki hız sabitini hesaplayabilmek için model olarak etilen glükol diasetatin sabunlaşması seçilmiştir.

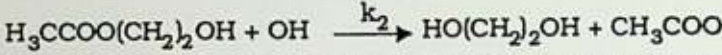
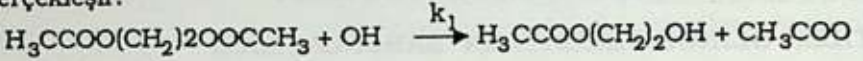
Bu yöntem kullanılarak hız sabitleri dört farklı sıcaklıkta belirlenmiş ve sonuçların doğruluğu Runge-Kutta Yöntemi uygulanarak test edilmiştir. Bir sonraki adımda ise aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır.

Hız sabitleri tek bir deneysel çalışmada doğrudan bulunabilir. Bu açıdan geliştirilen yeni yöntem diğerlerinden daha pratik ve üstündür.

Kinetik verilerin elde edilmesinde kondüktometrik yöntem kullanılmıştır.

GİRİŞ

Yarışmalı ardıl tersinmez ikinci mertbe reaksiyonlara örnek sistem olarak seçilen etilen glükol diasetatın bazik hidrolizi aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşir.



Eğer başlangıçtaki ester konsantrasyonu ile baz konsantrasyonu birbirine eşit alınacak olursa herhangi bir t anı için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$V = (d\alpha/dt) = k_1(c-\alpha)(c-\gamma) + k_2(c-\alpha)(\gamma-\beta) \quad (I)$$

Burada C; ester ve bazın konsantrasyonu, α ; asetat konsantrasyonu, γ ; diesterin dönüşen miktarına, β ; monoesterin dönüşen miktarını göstermektedir. $\alpha = \gamma + \beta$ olduğundan Eşitlik-I aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$V = (d\alpha/dt) = C^2k_1 + (2k_2 - k_1) C\gamma + (k_1 - 2k_2) \alpha\gamma - (k_1 + k_2) C\alpha + \alpha^2k_2 \quad (II)$$

Bu eşitliğe göre; başlangıçta hiç ürün bulunmayacağından başlangıç anı için Eşitlik-II aşağıdaki şekle gelir.

$$V = (d\alpha/dt)_{\alpha=0} = C^2k_1 \quad (III)$$

Eğer eşitlik-II'nin asetat konsantrasyonuna göre türevi alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$dV/d\alpha = (2k_2 - k_1) (d\gamma/d\alpha) C + (k_1 - 2k_2) \gamma + (k_1 - 2k_2) (d\gamma/d\alpha)\alpha - (k_1 + k_2) C + 2\alpha k_2 \quad (IV)$$

Başlangıç anı için $\alpha=0$ ve $(d\gamma/d\alpha) = 1$ olduğundan, başlangıç anı için Eşitlik-IV aşağıdaki gibi yazılır.

$$(dV/d\alpha)_{\alpha=0} = (k_2 - 2k_1) C \quad (V)$$

(III) ve (V) eşitliklerinden hareketle V (α) ile α arasında çizilecek grafiğin hız eksenli (V)'yi kestiği nokta yardımıyla k_1 hız sabitinin değeri, bu noktaya çizilen teğetin eğiminden hareketle k_2 hız sabitinin büyüklüğü belirlenebilir.

Çeşitli zamanlardaki asetat konsantrasyonu, α 'nın belirlenmesi için iletkenlik yönteminden faydalanabilir(1). Bu yöntemle göre herhangi bir t anındaki iletkenlik (L_t), başlangıçtaki iletkenlik (L_0) ve reaksiyonun tamamlanmasından sonraki iletkenlik (L_∞) olmak üzere asetat konsantrasyonu (α);

$$\alpha = C[(L_0 - L_t)/(L_t - L_\infty)]/[L_0 - L_t]/(L_t - L_\infty) + 1]$$

olacaktır.

Farklı sıcaklıklarda hız sabitlerinin hesaplanması için $\ln(k)$ ile $1/T$ yada $\ln(k/T^{1/2})$ ile $1/T$ arasında grafik çizilebilir. Bu sistem için $(\ln k) - 1/T$ grafiğinin eğrisel $\ln(k/T^{1/2}) - 1/T$ grafiğinin ise doğrusal olması nedeniyle $\ln(k/T^{1/2})$ ile $1/T$ arasında grafik çizmenin daha uygun olacağı görülmüştür(2).

DENEL BÖLÜM

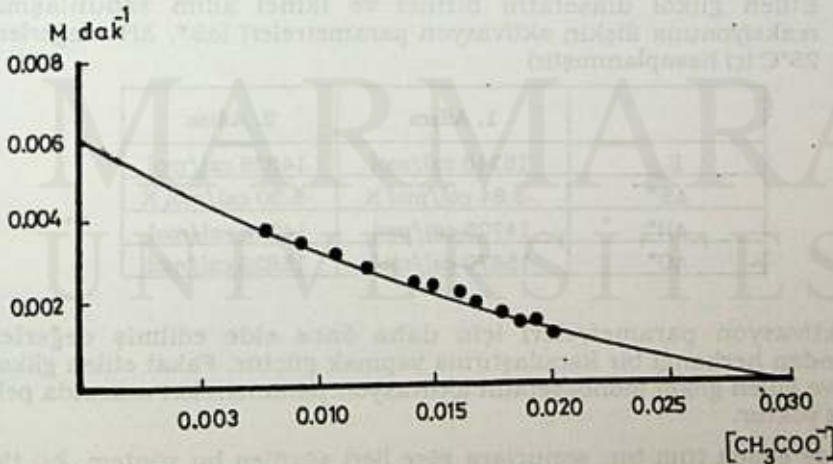
Bazık hidrolizi gerçekleştirebilmek için kullanılan NaOH çözeltisi potasyum asit ftalat primer standardı ile ayarlanmıştır. Bu NaOH çözeltisinin bazıklığı çalışılan sıcaklığa göre 5-10 kat seyreltilerek düşürülmüştür. Böylece çözeltinin iletkenliği istenilen değere çekilmiştir. Seyreltmede kullanılan balon jofe ve pipetler kalibre edilmiştir.

Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan bazık çözelti çift cidarlı reaksiyon kabına konularak bir termostat yardımıyla sıcaklık istenilen değere getirilmiştir. Bu sıcaklıkta ilk iletkenlik değeri okunduktan sonra etilen glikol diasetat konsantrasyonu baz konsantrasyonuna eşit olacak şekilde magnetik karıştırıcı ile sabit bir hızla karıştırılan bazık çözeltiye ilave edilerek reaksiyon başlatılmış ve iletkenlik değişimi olmadığı zamana kadar kaydedilmiştir.

k_1 ve k_2 hız sabitlerinin belirlenebilmesi için $\alpha(t)$ -t grafiği çizilmiştir. Bu grafiğe çeşitli zamanlar için teğetler çizilerek bu teğetlerin eğiminden bu zamanlardaki reaksiyon hızları belirlenmiştir. Elde edilen reaksiyon hızları (V) ile asetat konsantrasyonu (α), arasında $V(\alpha)$ - α grafiği çizilerek $\alpha=0$ 'daki reaksiyon hızı (V) noktası ve eşitlik (III) yardımıyla k_1 hız sabiti, bu noktaya çizilen teğetin eğimi ve eşitlik (V) yardımıyla k_2 hız sabiti belirlenmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

10-25°C arasında dört farklı sıcaklıkta çalışılarak Tablo 1'deki hız sabitleri elde edilmiştir. Örnek olması açısından 10°C çalışmasına ilişkin reaksiyon hızının asetat konsantrasyonu ile değişimi Grafik 1'de verilmiştir.



Grafik I: 10°C'de $C_{OH}=C_{Diester}=2.92 \times 10^{-2}$ M'da etilen glikol diasetatın sabunlaşması için $V(\alpha)$ - α grafiği

Grafik 1'e benzer grafikler yardımıyla elde edilen hız sabitleri Tablo 1'de toplanmıştır.

Tablo 1. Etilen glikol diasetatın birinci ve ikinci adım hız sabitleri

t/°C	$(k_1/2)/1 \text{ mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$	$k_2/1 \text{ mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$
10.0	3.519	4.051
15.0	6.093	6.765
20.0	8.796	8.841
25.0	14.661	16.673

Yukarıda Tablo 1'de görülen hız sabitlerinin ne derece doğru olduğunun anlaşılabilmesi için Runge-Kutta 2.derece denklemlerin integrasyonu yöntemi(3) kullanılarak bu hız sabitleri için çeşitli zamanlardaki olması gereken baz konsantrasyonu belirlenerek sonuçlar denel değerlere karşı grafiğe alınarak incelendiklerinde konsantrasyonlarda ortaya çıkan hata en az 25°C çalışmasında olup ortalama $\pm 3.21 \times 10^{-4}$ M'dir. En fazla hataysa 20°C çalışmasında olup ortalama $\pm 7.98 \times 10^{-4}$ M'dir. Başlangıç konsantrasyonlarına göre yapılan hataysa $\pm \%1.13-2.20$ arasında değişmektedir. Denel değerlerle teorik değerler arasındaki korelasyon katsayıları ise 10,15,20 ve 25°C için sırasıyla 0.9985,0.9996,9.9965 ve 0.9990'dır.

Hız sabitlerinin belirlenen değerleri 25°C için J.Rotger, M.Derbsy çalışmasının değerleriyle yaklaşık aynıdır(4). Fakat bu maddeye ilişkin başka sıcaklıklarda çalışmanın bulunmaması nedeniyle hız sabitleri karşılaştırılamamıştır.

Elde edilen hız sabitlerinin kullanılmasıyla elde edilen aktivasyon parametreleri Tablo 2'de toplanmıştır.

Tablo 2. Etilen glikol diasetatın birinci ve ikinci adım sabunlaşma reaksiyonuna ilişkin aktivasyon parametreleri (ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger değerleri 25°C içi hesaplanmıştır)

	1. Adım	2. Adım
E_a	15316 cal/mol	14838 cal/mol
ΔS^\ddagger	-3.84 cal/mol K	-5.30 cal/mol K
ΔH^\ddagger	14725 cal/mol	14246 cal/mol
ΔG^\ddagger	15870 cal/mol	15826 cal/mol

Aktivasyon parametreleri için daha önce elde edilmiş değerler olmadığından herhangi bir karşılaştırma yapmak güçtür. Fakat etilen glikol diasetat ve etilen glikol monoasetatın aktivasyon parametreleri arasında pek fazla fark yoktur.

Elde edilen tüm bu sonuçlara göre ileri sürülen bu yöntem, bu tip reaksiyonların hız sabitlerinin belirlenmesi için kullanılabilir. Ayrıca; bu yöntem daha önce A.Frost ve W.C.Schwemer(5) tarafından dolaylı yoldan hız sabitlerinin bulunmasında kullanılan yöntemle göre daha pratik ve doğrudan hız sabitlerinin hesaplanması nedeniyle, J.Rotger ve M.Derbeys tarafından önerilmiş tek sıcaklık çalışmasını bitirebilmek için birden fazla deney yapmayı gerektiren yöntemle tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

1. F.Daniels, J.H.Mathews, J.W.Williams, P.Bender, R.A.Alberty, **Experimental Physical Chemistry**, University of Wisconsin, 5nd. Ed., (1956) 130-131.
2. O.Levenspiel, **Chemical Reactions Engineering**, 2nd. Ed., (1972) 23-24.
3. N.Gültekin, **Bilgisayara Giriş Basic Programlama**, Karadeniz Teknik Üniversitesi, (1989) 228-231.
4. J.Rotger, M.Derbeys, **C.R.Acad. Sc.**, Paris, 282 (26 avril 1976), Serie C, 753-755.
5. A.A.Frost and W.C.Schwemwer, **J.Chem.Soc.**, 74 (1952) 1968-1973.

OPTICAL STUDY OF TERMINATION OF POLYMERIZATION

ABSTRACT

The termination reaction of the polymerization of styrene in the presence of a radical scavenger was studied by the optical method. The results show that the termination reaction is of the second order with respect to the radical concentration. The rate constant of the termination reaction is 1.5×10^4 l/mole-sec. The results are discussed in terms of the termination reaction.

1972

Aracın bu özetinde, polimerizasyonun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin rolü ve mekanizması, optik yöntemlerle araştırılmıştır. Sonuçlar, polimerizasyonun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin ikinci mertebede etkili olduğunu göstermektedir. Termination hız sabiti 1.5×10^4 l/mole-sec. olarak bulunmuştur. Bulgular, polimerizasyonun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin rolü tartışılmıştır.

Özet

Stirenin polimerizasyonunun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin rolü ve mekanizması, optik yöntemlerle araştırılmıştır. Sonuçlar, polimerizasyonun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin ikinci mertebede etkili olduğunu göstermektedir. Termination hız sabiti 1.5×10^4 l/mole-sec. olarak bulunmuştur. Bulgular, polimerizasyonun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin rolü tartışılmıştır.

Kısaca açıklanmıştır ve tartışılmış olarak, polimerizasyonun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin rolü ve mekanizması, optik yöntemlerle araştırılmıştır. Sonuçlar, polimerizasyonun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin ikinci mertebede etkili olduğunu göstermektedir. Termination hız sabiti 1.5×10^4 l/mole-sec. olarak bulunmuştur. Bulgular, polimerizasyonun sona erdirilmesinde, radikal scavengerlerin rolü tartışılmıştır.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

ASETON - SU KÜME BİLEŞİKLERİNİN YARI AMPİRİK YÖNTEMLERLE YAPI TAYİNİ

Viktorya AVİYENTE ve Tereza VARNALI

Boğaziçi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
80815 Bebek - İstanbul - Türkiye

THEORETICAL STRUCTURE DETERMINATION OF ACETONE-WATER CLUSTERS WITH SEMI-EMPRICAL METHODS

SUMMARY

Acetone-water clusters, $H^+(CH_3COCH_3)_1(H_2O)_n$, occur naturally in the atmosphere. Mass spectrometric studies have been performed on these compounds in order to better understand their structure and dynamics. In this work, one of these clusters, $H^+(CH_3COCH_3)_2(H_2O)$, detected already experimentally, has been treated in detail. Various structures have been proposed to it using the semiempirical calculation method PM3. The different isomers have been compared in terms of their total energy and their heats of formation. It has also been observed that the structure favored energetically confirms the previous experimental findings.

ÖZET

Aseton-su küme bileşikleri, $H^+(CH_3COCH_3)_1(H_2O)_n$, atmosferde oluşmaktadır. Bu maddelerin yapı ve dinamiklerini daha iyi açıklayabilmek amacıyla kütle spektrometresi ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, varlığı daha önce deneysel olarak saptanmış bulunan $H^+(CH_3COCH_3)_2(H_2O)$ bileşiği, yarı ampirik yöntemlerden PM3 ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. aynı bileşiğe çeşitli izomerler önerilmiş ve bu yapılar toplam enerjileri ve oluşum ısıları göz önünde bulundurularak kıyaslanmıştır. Enerjisi en düşük olan izomerin yapısının eldeki deneysel verileri doğruladığı görülmüştür.

GİRİŞ

Son yıllarda küme halindeki bileşikler (clusters) deneysel ve teorik kimyacıların ilgi alanını oluşturmuşlardır (1). Değişik moleküllerden oluşabilen bu kümeler gaz fazından sıvı kimyasına geçiş simgeledikleri için özellikleri araştırılmaya değer bulunmuştur. İçinde su, aseton, metanol, asetonitril ve amonyak v.s. bulunan küme bileşiklere iyonosferde rastlanmıştır (2,3).

Kütle spektrometresi ile varlıkları deneysel olarak saptanmış bulunan küme bileşiklerinin yapılarının teorik olarak irdelenmesi ilginç ve gerekli olmaktadır. Günümüzde geometri optimizasyonları ab-initio yöntemleri ile gerçekleştirilmekte ise de çok atomlu bileşiklerin en kararlı yapılarının tayininde yarı ampirik yöntemler bilgisayar zamanı tasarrufuna imkan sağladıkları, deneysel sonuçları izah etmekte başarılı oldukları ve yapılacak deneyleri yönlendirebildikleri için yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Lifshitz (4) ve Castleman (5) tarafından deneysel olarak incelenen $H^+(CH_3COCH_3)_2(H_2O)$ bileşiğinin yapısı hakkındaki öneriler tarafımızdan değerlendirilmiş, oluşabilecek çeşitli izomerlerin yapıları tartışılmış ve laboratuvar bulguları ile uyumları irdelenmiştir.

DENEL BÖLÜM

H^+ (CH_3COCH_3)₃ H_2O bileşiği izomerlerinin optimum geometrileri, yük dağılımları, toplam enerjileri MOPAC paket programı kullanarak PM3 yöntemi ile VAX 3800 de hesaplanmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

H^+ (CH_3COCH_3)₃ H_2O bileşiği için üç ayrı yapı önerilmiş (I,II,III) ve hepsinde parametrelerin tümü optimize edilmiştir.

I numaralı yapıda ortada bulunan su molekülü bir proton almış, H_3O^+ çekirdeği de hidrojen bağları ile üç asetona bağlanmıştır. Görüldüğü gibi asetona oksijenlerinden bir tanesi diğerlerinden daha yakın durmaktadır. Aradaki protonun asetona yakın olması asetonu suya nazaran yüksek olan proton ilgisi ile (196,7 kcal/mol ve 166,5 kcal/mol) izah edilebilir.

II numaralı yapıda bir protonun etrafında kümelenmiş üç aseton ve bir su molekülü görülmekte, proton yalnızca asetonlardan biri ile gerçek bir bağ uzunluğu mesafesinde (1.000 Å) bulunmaktadır. III a, III b, III c yapıları asimetrik olan I numaralı yapının enol şekillerini sergilemekte, ancak diğer ikisinden daha az kararlı bir durum göstermektedirler.

Bu izomerleri ayrışma entalpileri çizelge 1 deki bulgularla H^+ (CH_3COCH_3)₃ $H_2O \rightarrow H_2O + 3CH_3COCH_3 + H^+$ denklemi yardımıyla hesaplanınca I numaralı yapının en kararlı yapı olduğunu gösteriyor ki bu da Castleman'ın deneysel sonuçları ile uyum içindedir.

Lifshitz'in laboratuvar bulguları H^+ (CH_3COCH_3)₃ H_2O küme bileşiğinin su molekülünü aseton molekülünden daha kolay dışarıladığını göstermiştir (4). PM3 yöntemi ile yaptığımız hesapların sonuçları I numaralı izomerin en düşük toplam enerjiye sahip olduğunu dolayısıyla su dışarılamasının ancak molekülün içindeki yer değiştirmelerden sonra mümkün olacağını göstermektedirler.

ÇİZELGE 1. H^+ (CH_3COCH_3)₃ H_2O toplam enerjileri (E_t , ev) ve oluşma ısıları (ΔH_f° , kcal/mol)

Yapı	E_t	ΔH_f°
I	-2560.54904	-71.53
II	-2560.38985	-67.86
IIIa	-2559.97066	-58.19
IIIb	-2559.77290	-53.63
IIIc	-2559.77798	-53.75

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Boğaziçi Üniversitesi araştırma fonu (92B0511 numaralı proje) ve Boğaziçi Üniversitesi Mezunlar Derneği tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. G. Hauck ve F. Arnold, "Improved positive-ion composition measurements in the upper troposphere and lower stratosphere and the detection of acetone", **Nature**, 311(1984) 547-550.
2. F. Arnold ve G. Hauck, "Lower stratosphere trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry", **Nature**, 315 (1985) 307-309.
3. F. Arnold, G. Knop, H. Ziereis, "Acetone measurements in the upper troposphere and lower stratosphere- implications for hydroxyl radical abundances", **Nature**, 321(1986) 505-507.
4. V. Aviyente, M. Iraqi, T. Peres, C. Lifshitz, "Tandem mass spectrometry studies of acetone and acetone/ water cluster ions", **J. Am. Soc. Mass. Spectrom.**, 2 (1991) 113-119.
5. S. Wei, W.B. Tzeng, R.G. Keesee, A.W. Castleman, Jr., "Metastable unimolecular and collision-induced dissociation of hydrogen-bonded clusters: evidence for intracuster molecular rearrangement and the structure of solvated protonated complexes", **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 1960-1969.



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

BAZI AROMATİK AMİNLERLE OLUŞTURULAN YÜK-TRANSFER KOMPLEKSLERİNE AİT BAZI TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN TAYINI

Ufuk Sancar VURAL ve Salih YILDIZ

Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 42079 Konya-TÜRKİYE

THE DETERMINATION OF SOME THERMODYNAMIC PARAMETERS OF THE CHARGE-TRANSFER COMPLEXES OCCURRING BY SOME AROMATIC AMINES

SUMMARY

Charge-transfer complexes, which are obtained by weak interaction between an electron donor and an electron acceptor, are highly weak and unstable compounds. Therefore, spectrophotometric methods are generally preferred in investigation of this kind of complexes. Thermodynamic features of the complexes can also be determined from spectrophotometric data by the use of Benesi-Hildebrandt equation. In the study, the acceptor including $-NO_2$ group and the donors including $-NH_2$ groups is used. In addition, the effect of electron donor or electron acceptor of solvent over formation of the complex.

ÖZET

Bir elektron donör ve bir elektron akseptör arasında zayıf etkileşimle elde edilen yük-transfer kompleksleri oldukça zayıf ve kararsız bileşiklerdir. Bu bakımdan, bu tür komplekslerin incelenmesinde genel olarak spektrofotometrik metodlar tercih edilmektedir. Komplekslerin termodinamik özellikleri de Benesi-Hildebrandt eşitliği kullanılarak, spektrofotometrik verilerden tesbit edilebilir. Bu çalışmada $-NO_2$ grubu içeren akseptörler ve $-NH_2$ grubu içeren donörler kullanıldı. Ayrıca kullanılan çözücünün de elektron donör veya elektron akseptör olarak kompleks oluşumu üzerine etkisi incelendi.

GİRİŞ

Elektron donör ve elektron akseptör maddeler arasındaki etkileşim sonucu, bileşenlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden farklı olarak, genellikle koyu renkli ve spesifik spektrumları olan, oldukça zayıf ve kararsız bileşikler meydana gelir. Bu tür bileşikler ilk defa Hantsch ve Pfeiffer tarafından "Moleküolverbindungen" veya "Molecular complexes" olarak isimlendirilmiştir(1). Elektron donör (D)-elektron

akseptör (A) moleküller arasında meydana gelen komplekslerin spektroskopik ve termodinamik özellikleri konusunda özellikle Andrews ve Keefer, Breigleb gibi araştırmacıların çalışmaları dikkat çekicidir (2,3).

Moleküler komplekslerin dissosiyasyon enerjileri 10 kcal/mol civarında olup, bu enerji bilinen diğer kimyasal reaksiyonların (genellikle asit-baz reaksiyonları) bağ enerjilerinden (50 kcal/mol) ve benzer şekilde hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetlerinden çok daha küçüktür. Komplekslerde moleküller arasındaki uzaklık 3,2-3,4 Å civarındadır. Buradan, donör ve akseptör moleküller arasındaki etkileşimin, kimyasal bağ kuvvetlerinden nisbeten daha düşük olduğu anlaşılır.

Moleküler komplekslerin diğer komplekslerden belirgin bir şekilde farklı olduğunu belirten Mulliken, bu tür kompleksler için "Charge-transfer complexes" ifadesini kullanmıştır (4). Mulliken'e göre kompleks oluşumu donör ve akseptör moleküllerinin her ikisine de bağlı olup, yük-transfer kompleksi bağ yapmamış (DA) yapı ile polar kovalent (kısmen polar, D^+A^-) yapı arasındaki rezonans enerjisiyle kararlı halde bulunur.



Temel halde bir miktar enerjinin, donör molekülünden akseptör molekülüne transferi ile, aralarında normal bir fiziksel kuvvet (Van der Waals gibi) olan hemen hemen bitişik iki molekül zayıf yük-transfer komplekslerini oluşturur. Kompleks temel halde uygun bir ışık absorpladığında uyarılmış hal meydana gelir ve uyarılmış halde bir elektron, donör molekülünden akseptör molekülüne transfer olur. Işık absorpsiyonundan sonra oluşan ve bileşenlerin spektrumlarından farklı olan karakteristik yeni spektruma "Yük-transfer spektrumu" denilir.

Kuvvetli donör ve akseptörler arasındaki etkileşim ile nisbeten farklı mekanizmada, hemen hemen iyonik karakterli kompleksler oluşur. Çünkü böyle etkileşimlerde elektrostatik çekim kuvvetleri ve dipol-dipol etkileşimleri oldukça etkindir.

Weiss, nitro bileşikleri veya kinonlar ile aromatik bileşikler arasındaki etkileşimle oluşan komplekslerin kararlılığının, donörün iyonlaşma potansiyeli ve akseptörün elektron affinitesine bağlı olduğunu göstermiştir (1).

Son zamanlarda Bent ve Breigleb gibi bazı araştırmacılar yük-transfer kompleksi yerine, temel halde yük-transfer etkileşimini ve elektron donör-elektron akseptörler arasındaki tüm etkileşimleri (yük-transferi, dipol-dipol etkileşimleri, Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik çekim kuvvetleri v.b.) "Electron donör-acceptor complexes" terminolojisi içerisinde ifade etmektedirler (1).

DENEL BÖLÜMÜ

Deneyde kullanılan elektron donör ve akseptör maddeler olarak o-toluidin, m-nitro anilin ve o-nitro anilinin 10^{-1} M lık ve benzer şekilde p-nitro anilinin 10^{-3} M stok çözeltisi hazırlandı. Çözücü olarak kloroform kullanıldı.

Donörün başlangıç konsantrasyonu $[D]_0$ ve akseptörün başlangıç konsantrasyonu $[A]_0$ olmak üzere, $[D]_0 \gg [A]_0$ olacak şekilde hazırlanan çözeltiler, 16-17°C sıcaklıkta termostat içerisinde termal dengeye getirildi. Daha sonra her bir bileşenin absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-Vis 160A model spektrofotometre (küvet kalınlığı 1 cm) ile tesbit edildi. Hazırlanan her bir donör çözeltisinden bir seri farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, akseptör çözeltisi ile 1:1 oranında etkileşecek

şekilde karışımlar hazırlandı ve benzer şekilde spektrumları tayin edildi. Tesbit edilen maksimum absorpsiyon dalga boyunda her bir karışımın, konsantrasyona bağlı olarak spektrumları tayin edildi. Aynı işlemler Tablo 1 'de verilen değişik sıcaklıklar için tekrarlandı.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Absorpsiyon spektrumlarından elde edilen veriler Tablo 1 'de görülmektedir. o-toluidin ile orto-, para- ve meta- konumunda nitro grubu içeren aromatik aminler arasındaki etkileşim incelendiğinde, sadece p-nitro anilin ile olan etkileşimde 614 nm'de farklı ve yeni bir spektrum gözlemlendi. Ayrıca çözücü olarak seçilen kloroformun da bir elektron akseptör olarak rol oynadığı ve akseptör olarak seçilen maddeler ile rekabet ettiği anlaşıldı. p-nitro anilin ile olan etkileşim, nitro grubunun etkisiyle elektropozitiflik kazanan aromatik halka ile -NH₂ grubunun bağ yapmamış elektronları arasında olmaktadır. p-toluidin ve m-toluidin ile olan etkileşimlerde yeni bir spektrum gözlenmedi.

Çözücü ile olan etkileşimlerde, 311 nm'de gözlenen spektrumun m-nitro anilin ve 398 nm'de gözlenen spektrumun o-nitro aniline ait olduğu tesbit edildi. Bu etkileşimler ν -akseptör (ν =vacant orbital) olan CHCl₃ ile -NH₂ grubunun bağ yapmamış elektronları (n-elektronları) rol oynamaktadır.

Bu sonuçlardan, -NH₂ gibi kuvvetli elektron verici ve -NO₂ gibi kuvvetli elektron çekici süstituentlerin her ikisini de içeren aromatik bileşiklerin, sadece para konumunda elektron çekici bir grup var iken elektron akseptör olarak, diğer konumlarda ise elektron donör olarak hareket edeceği anlaşılır. Neticede p-nitro anilin ve kloroformun (A), o-toluidin, o-nitro anilin ve m-nitro anilin (D) ile yük-transfer kompleksi oluşturduğu tesbit edilmiştir.

Komplekslerin termodinamik özelliklerinin spektrofotometrik yöntemle incelenmesinde, Benesi-Hildebrand eşitliğinden faydalanılmıştır (5). Belirli bir sıcaklıkta, [D]₀»[A]₀ eşitsizliğine bağlı olarak hazırlanan bir seri donör çözeltisi ve akseptör arasındaki etkileşim için Benesi-Hildebrand eşitliği,

$$\frac{[A]_0}{A} = \frac{1}{K_{DA}\epsilon_{DA}} \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\epsilon_{DA}}$$

şekindedir. Burada, [A]₀ ve [D]₀ sırasıyla akseptör ve donörün başlangıç konsantrasyonları; A, komplekse ait absorpsiyon; ϵ_{DA} , kompleksin molar absorpsiyon katsayısı; K_{DA} ise kompleksin denge sabitidir.

Farklı sıcaklıklarda ölçülen denge sabitlerinden, bilinen fizikokimyasal yöntemlerle diğer termodinamik parametreler tayin edilebilir (6). Bazı termodinamik parametrelere ilişkin elde edilen sonuçlar Tablo 2 'de verilmiştir.

16°C sıcaklıkta, $1 \cdot 10^{-3}$ M (mol/l) akseptör ile farklı konsantrasyonlardaki donörler arasındaki etkileşime ait spektrofotometrik veriler

Donör	$[D]_0 \cdot 10^{-1}$, M	Akseptör	$\lambda_{\max,DA}$ (nm)	Absorbans, A
o-toluidin	1,69	p-nitro anilin	614	0.042
"	1,69	"	"	0.044
"	1,69	"	"	0.047
"	1,69	"	"	0.049
m-nitro anilin	5,00	kloroform	331	0.270
"	7,00	"	"	0.394
"	6,00	"	"	0.698
o-nitro anilin	1.10	"	298	0.985
"	1.70	"	"	1.483
"	2.80	"	"	2.227

Tablo 2

Değişik sıcaklıklarda süstitüe aromatik aminlerle oluşturulan YT-komplekslerine ait bazı termodinamik parametreler

Donör	Aksetör	K_{T_1} (l/mol)	K_{T_2} (l/mol)	$-\Delta H$ (kcal/mol)	ΔG^* (kcal/mol)
o-toluidin	p-nitro anilin	1,475 ₂₈₃	1,631 ₂₉₃	4,201	0,361
m-nitro anilin	kloroform	4,645 ₂₉₀	7,801 ₂₉₆	5,560	1,315
o-nitro anilin	"	1,104 ₂₉₀	1,331 ₂₉₃	5,261	3,481

KAYNAKLAR

1. K. Tamaru and M. Ichikawa, "Catalysis by Electron Donor-Acceptor Complexes", Halsted Press, New York (1975) 1-1.
2. M. Keefer and J. Andrews, "The Heats, Energies and Entropies of Formation of Alkylbenzene-Iodine Complexes", J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 2164-2168.



3. K. Tamaru and M. Ichikawa, "Catalysis by Electron Donor-Acceptor Complexes", Halsted Press, New York (1975) 1-1.
4. K. Tamaru and M. Ichikawa, "Catalysis by Electron Donor-Acceptor Complexes", Halsted Press, New York (1975) 1-2.
5. A. Benesi and J. H. Hildebrand, "A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons", J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 2703-2707.
6. R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes", Academic Press, London (1969) 125-175.



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

YAYINLAR

1. K. Turgutalp St. 2. Kat, Çarşı, Çarşı Çarşısı Kompleksi
40100, Bursa, Turkey

2. K. Akif Ersoy St. 1. Kat, Çarşı Çarşısı Kompleksi
40100, Bursa, Turkey

OLEFİNİK SİSTEMLERDEKİ ELEKTRON TRANSFER REAKSİYONLARIYLA MOLEKÜLSEL PARAMETRELER ARASINDAKİ İLİŞKİ

Mustafa CEBE

Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Görükle - Bursa - Türkiye

RELATION BETWEEN ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN OLEFINIC SYSTEMS AND MOLECULAR STRUCTURES

SUMMARY

The free activation energy ΔG^* of an electron self exchange reaction has been defined. There are two contributions to ΔG^* ; inner sphere reorganization energy, λ_1 , and outer sphere reorganization energy, λ_0 . The inner sphere reorganization energy depends on the differences in bond lengths in neutral molecule and radical. In this study, specially the inner sphere reorganization energies for TCNQ, TCNE, TCNB and TMPPD systems have been determined. λ_1 - values obtained crystallographic data were compared with theoretical values obtained by the POL-1 and POL-2 methods. The agreement was quite good.

ÖZET

Radikal reaksiyonlarla ilgili serbest aktivasyon enerjisi ΔG^* sırasıyla λ_1 iç reorganizasyon ve λ_0 dış reorganizasyon enerjileri yardımıyla belirlenebilmektedir. λ_1 iç reorganizasyon enerji büyüklüğü nötral molekül ve radikal yapıdaki bağ uzunlukları farklarına bağlı olarak oluşmaktadır. Bu çalışmada TCNQ, TCNE, TCNB ve TMPPD sistemleri için özellikle λ_1 iç reorganizasyon enerjileri farklı iki yöntemle belirlenmiştir. Kristalografik verilere dayalı olarak elde edilen λ_1 değerleriyle, POL-1 ve POL-2 kuantum kimyası yöntemleriyle bulunan λ_1 büyüklükleri karşılaştırılmış olup iki tür sonuç birbirine oldukça uyumludur.

GİRİŞ

Günümüzde gerek reaksiyon kinetiği ile ilgili ayrıntılı ve karmaşık reaksiyonların incelenmesi ve gerekse boyar madde üretim tekniklerinin geliştirilmesi amacıyla, kimyacıların radikal sistemleri araştırma eğilimleri giderek artmaktadır. Deneysel olarak uygun elektrokimyasal ortamlarda bazı radikal sistemler elde edilebilmekle birlikte, radikalın kararlılık ölçüsü, denge koşullarının irdelenmesi ve reaktivitesini belirlemek amacıyla moleküler parametreler üzerindeki değişimleri incelemek gerekmektedir.

Moleküler elektronik konfigürasyonunda uygun enerji düzeylerine sahip π -elektronları bulunduran sistemlerin indirgenmiş konumu R, bir

kademe yükseltgenmiş konumu S ve iki kademe yükseltgenerek +2 değerlikli radikal katyon durumuna geçmiş yapısı da T simgesiyle belirtilirse; radikalleşme reaksiyonu ile ilgili K denge sabitti;

$$K = \frac{|S|^2}{|R||T|} = \exp (E_1^0 - E_2^0) F/RT \quad \dots\dots\dots 1$$

genel bağıntısıyla önerilebilmektedir (1). E_1^0 ve E_2^0 , sırasıyla 1. ve 2. yükseltgenme basamaklarıyla ilgili standart yükseltgenme potansiyelleridir. Molekül sel sistemin radikalleşmesiyle ilgili reaksiyon hız sabiti k;

$$k = pZ \exp (-\Delta G^*/RT) \quad \dots\dots\dots 2$$

ifadestyle belirlidir (2). p geçiş olasılık faktörü, Z frekans faktörü olarak adlandırılmakta ve ΔG^* ise reaksiyon aktivasyon serbest enerjisi olarak bilinmektedir. ΔG^* molekül sel sistemin nötral ve radikal şeklinin geometrik ve elektronik yapısına oldukça bağımlılık göstermektedir. ΔG^* ayrıca çözeltili ortamında radikalleşme reaksiyonu verebilecek molekül sel sistemin çözgen molekülleriyle oluşturduğu fiziksel etkileşimlerin büyüklüğünden de etkilenebilir. PPD (parafenilen diamin) ve PPD türevlerinin radikalleşme reaksiyonlarında ΔG^* büyüklüğünün bağımlı olduğu belirtilen bu özellikler çok belirgin izlenebilmektedir.

Eşitlik-2 de yeralan Z frekans faktörü, çözeltili ortamında molekül sel taneciklerin birim zamanda çarpışma sıklığını belirten büyüklüktür. Mertebesi $Z = 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ değerindedir. Kinetik teori uyarınca;

$$Z = d^2 \cdot N_L (8\pi kT/M)^{1/2} \quad \dots\dots\dots 3$$

bağıntısıyla tanımlanabilmektedir (3). Eşitlikte yeralan simgeler sırasıyla; d iki molekül taneciği için geçerli van der Waals yapıçapı, μ iki molekül taneciğinin çarpışma anındaki indirgenmiş kütlesi, T mutlak sıcaklık ve N_L Avagadro sayısına eşdeğer Loschmidt sabitidir.

Marcus teorisi uyarınca ΔG^* büyüklüğü, sistemin radikal reaksiyonu oluşturma esnasındaki iç ve dış reorganizasyon enerjileri toplamı şeklinde verilen λ büyüklüğünün yaklaşık dörtte birine eşdeğer olarak kabul edilmektedir ($\Delta G^* = \lambda/4$). λ toplam reorganizasyon enerjisi ise, sırasıyla λ_1 iç reorganizasyon ve λ_0 dış reorganizasyon enerjisini belirtmek üzere;

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_0 \quad \dots\dots\dots 4$$

bağıntısıyla önerilebilmektedir. λ_1 radikal reaksiyon vermeye yatkın molekül sel sistemin elektronik konfigorasyonuna, λ_0 ise radikal reaksiyon ortamındaki molekül ile çözeltili elemanları arasındaki fizikokimyasal etkileşimlere bağımlı olarak ortaya çıkmaktadır.

λ_1 iç reorganizasyon enerji büyüklüğü çok sayıda farklı molekül sel parametreye bağımlılık göstermektedir. R nötral molekülü, P bu moleküle ilişkin radikal iyonu, f_j ; j. bağ simetrik gerilim kuvvet sabitini ve Δq_j ; j. bağda radikalleşme anında bağ uzunluğu değişimini belirtmek üzere;

$$\lambda_1 = \sum_j \frac{f_j^R f_j^P}{f_j^R + f_j^P} (\Delta q_j)^2 \quad \dots\dots\dots 5$$

ifadesi yazılabilir. f_j büyüklükleri deneysel yöntem IR spektrofotometrestyle, v_j j. bağa ilişkin gerilme titreşim frekansını ve μ titreşen bağ ile ilgili atomik grubun indirgenmiş kütesini belirtmek üzere harmonik osilatör model uyarınca,

$$f_j = \mu (2\pi v_j)^{1/2} \dots\dots\dots 6$$

bağıntısıyla belirlenebildiği gibi, yarı deneysel parametrelere dayalı olarak kuantum kimyası yöntemleriyle de hesaplanabilmektedir.

Nötral moleküldeki belirli bir kimyasal bağın, radikal duruma geçişte karşılık gelen bağa göre uzunluk farkı Δq_j , X-ışınları difraksiyon yöntemiyle ya da Gordy eşitliklerine göre belirlenebilir (4). Radikal yapıya geçiş anında, C atomları arasındaki bağ uzunluğu üzerinde ortaya çıkan fark Δq_{cc} ; P_{rs} r. ve s. atomlar arasındaki bağ mertebesini göstermek üzere;

$$\Delta q_{cc} = 0.18 (P_{rs}^R - P_{rs}^N) \dots\dots\dots 7$$

bağıntısıyla hesaplanabilir. P_{rs} bağ mertebesi ise; c_{jr} ve c_{js} sırasıyla j. molekül sel orbitalde r. ve s. atomlarının orbital katsayılarını tanımlamak üzere;

$$P_{rs} = \sum n_j c_{jr} c_{js} \dots\dots\dots 8$$

eşitliğiyle belirlenebilmektedir. n_j ; nötral veya radikal yapıda j. molekül sel orbitalde bulunan elektron sayısını göstermektedir.

Molekül sel yapıda örneğin N gibi bir hetero-atom mevcut ise q_{CN} bağ uzunluğu,

$$q_{CN} = q_{CC} - 0.71 \log (1 + P_{rs}) \dots\dots\dots 9$$

bağıntısıyla önerilmektedir. Kuantum kimyası yöntemleri uyarınca, Gordy tarafından farklı iki tür bağ için öngörülen bağ kuvvet sabiti f_j büyüklükleri de sırasıyla;

$$f_j (C - C) = 547 (P_{rs} + 1) - 207 (N/m) \dots\dots\dots 10$$

eşitlikleriyle belirlidir (5). Son bağıntıda görülen X_C ve X_N sırasıyla C ve N atomlarına ilişkin elektronegativite indisleridir.

$$f_j (C - C) = 167 (P_{rs} + 1) (X_C \cdot X_N / q_{CN}^2) + 30 (N/M) \dots\dots\dots 11$$

YÖNTEM

Çalışmada 4 ayrı molekül sel sistemin nötral ve uygun radikal iyonunun bağ uzunlukları için X-ışınları difraksiyon yöntemiyle belirlenen atomik koordinat parametreleri kullanılmıştır (6, 7, 8). Karşılaştırmaya olanak vermek üzere molekül sel sistemdeki kimyasal bağların uzunlukları POL-1 ve POL-2 adıyla bilinen ve McLahlan tarafından geliştirilen kuantum kimyası yöntemleri kullanılmıştır. Bu iki yöntem SCF-MO-LCAO nitelikli olup POL-2 yönteminde elektron -elektron etkileşimi de gözletilmektedir. POL-1 ve POL-2 yöntemlerinde, moleküllerdeki atomik grupların p^π elektronik yük yoğunluklarının duyarlı biçimde belirlenebilmesi amacıyla McLahlan faktörlerinin doymamışlık içeren her molekül sel sistem için yeni

bir değer olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla incelenen maddelerin ESR-spektroskopik ölçümlerinden yararlanarak belirlenen a^H ve a^N etkileşim sabitleri kullanılmıştır.

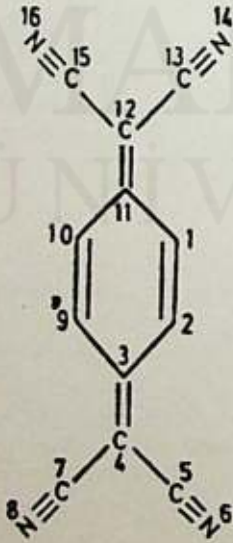
λ_0 dış reorganizasyon enerjisinin büyüklüğü; molekülsel sistemin radikal yapıya geçmesi anındaki van der Waals yarıçapına, ortamın dielektrik sabitine ve kırma indisine bağımlıdır. Radikalleşme reaksiyonu veren molekülsel sistemin zeltideki konsantrasyonu çok düşük tutulduğunda, ortamın dielektrik sabiti ve kırma indisi ağırlıklı olarak zgen sistemi tarafından belirlenmektedir. $CHCl_3$ ve DMSO zgenlerinin kullanıldığı reaksiyon ortamlarının n kırma indisleri ve ϵ dielektrik sabitleri ölçülerek TCNQ ve Tmppd radikal sistemleriyle ilgili olarak,

$$\lambda_0 = \frac{(\Delta\rho^\pi)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2d}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad \text{eşitliği}$$

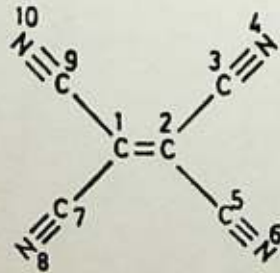
yardımıyla λ_0 dış reorganizasyon enerjileri yaklaşık değerlerle hesaplanabilmıştır. Eşitlikte d van der Waals yarıçapı $\Delta\rho^\pi$ ise radikal reaksiyonu esnasındaki elektronik yük yoğunluğu deęiőimidir. TCNE ve TCNE ile ilgili reaksiyon ortamının ölçümlere uygun biçime konulmasında güçlüklerle karőılaőıldığından bu yöndeki çalışmalar sürdürülmektedir.

SONUÇLAR VE TARTIşMA

Çalışmada incelenen 4 farklı radikal reaksiyon oluőturulabilir molekülsel sistemin Şekil-1 ve 2 de TCNQ ve TCNE için verilen örneklerde görüldüğü gibi modelleri oluşturulmuş ve giriş bölümünde açıklanan değişik molekülsel parametreler hesaplanmıştır (8,9)



Şekil 1:TCNQ Molekül Modeli



Şekil 2:TCNE Molekül Modeli

Belirlenen bazı molekül sel parametreler sırasıyla;

p_{r-s}^N : Nötral molekülde r ve s. atomlar arası bağın bağ mertebesi, p_{r-s}^R
 Radikal molekülde r. ve s. atomlar arası bağın bağ mertebesi, q_{r-s}^N (deney sel) :
 Nötral molekülde r-s bağının deney sel uzunluğu, q_{r-s}^N (teorik) : Nötral
 molekülde r-s bağının teorik uzunluğu, q_{r-s}^R (Deney sel) : Radikal molekülde
 r-s bağının deney sel uzunluğu, q_{r-s}^R (teorik) : Radikal molekülde r-s bağının
 teorik uzunluğu, f_{r-s}^N (deney sel) : Nötral molekülde r-s bağının deney sel
 kuvvet sabiti, f_{r-s}^N (teorik) : Nötral molekülde r-s bağının teorik kuvvet
 sabiti, f_{r-s}^R (deney sel) : Radikal molekülde r-s bağının deney sel bağ kuvveti
 f_{r-s}^R (teorik) : Radikal molekülde r-s bağının teorik kuvvet sabiti.

Dört farklı notral molekül-radikal iyon sistemleri için belirlenen
 molekül sel parametrelere örnek olarak Çizelge-1 de TCNE ile ilgili
 büyüklükler gözlenmektedir.

Çizelge-1 TCNE molekül sel sistemi ile ilgili olarak belirlenen
 molekül sel parametreler :

bağ r-s	p_{r-s}^N	p_{r-s}^R	(deney.) $q_{r-s}^N \times 10^{10} \text{ m}$	(teo.) 10^{10} m	(teo.) $f_{r-s}^N \text{ (N/m)}$	(deney.) $f_{r-s}^N \text{ (N/m)}$
C-C 1-7 2-3 2-5 1-9 C=N	0.2844	0.3833	1.444	1.507	488.329	518.625
5-6 9-10 3-4 7-8 C=C	0.9272	0.8763	1.165	1.285	1031.890	1189.980
1-2	0.831	0.5567	1.348	1.384	774.922	805.284

bağ r-s	(deney.) $q_{r-s}^R \times 10^{10} \text{ m}$	(teo.) q_{r-s}^R	(deney.) $f_{r-s}^R \text{ (N/m)}$	(teo.) $f_{r-s}^R \text{ (N/m)}$
C-C 1-7 2-3 2-5 1-9 C=N	1.469	1.483	535.799	543.398
5-6 9-10 3-4 7-8 C=C	1.147	1.293	1229.691	995.932
1-2	1.309	1.443	716.155	622.969

TCNQ, TCNE, TCNB ve TMPPD sistemleriyle ilgili Çizelge-1 de verilen molekül sel parametreler kullanılarak λ_1 iç reorganizasyon enerji büyüklükleri ile TCNQ ve TMPPD sistemleri için λ_0 dış reorganizasyon enerji değerleri hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge-2 de yer almaktadır.

Çizelge-2 Dört farklı molikül-radikal sistemi için belirlenen reorganizasyon enerji büyüklükleri :

Sistem	(deney.) λ_1 (kJ/mol)	(teo.) λ_1 (kJ/mol)	(CHCl ₃) λ_0 (kJ/mol)	(DMSO) λ_0 (kJ/mol)
TCNQ	7.395	8.182	39.2	42.1
TCNE	7.562	7.621	-	-
TCNB	7.692	7.892	-	-
TMPPD	8.692	9.002	42.1	44.6

Gerek Çizelge-1 ve gerekse Çizelge-2 de yer alan parametre 6 λ büyüklüklerinden görüldüğü gibi radikal hız sabitini belirleyici nitelikte olan iki tür reorganizasyon enerjisi molekül sel sistemin özellikle elektronik yapısına bağımlılık göstermektedir. Radikal duruma geçmesiyle elektronik konfigürasyon önemli ölçüde değişmekte ve bu durum belirli ölçüde geometrik yapıyı da etkilemektedir. λ_0 büyüklükleri mutlak büyüklükçe λ_1 değerlerinden daha yüksektir. Bu durum, çözelti ortamında reaktan niteliği taşımayan diğer bileşenlerin de kinetik parametreler üzerinde çok etkin olduğunu göstermektedir. Ne var ki çözügen değişiminin λ_0 üzerinde yaratacağı fark yüksek değildir ve ancak ϵ değeri birbirine oranla çok farklılık gösteren reaksiyon hızını ve kinetik parametrelerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmanın belirli kesimini gerçekleştirmede olanak sağlayan Erlangen Üniversitesi Fizikokimya Enstitü direktörü Prof. Dr. W. Jaenicke ye ve araştırma grubuna müteşekkirim.

KAYNAKLAR

- 1) J.E. Wertz und J.R. Botton, "Electron Spin Resonance", McGraw Hill, New York (1972) 150-350.
- 2) E. Hellbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Band 1, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- 3) Von einem Autorenkollektiv, "Einführung in die Photochemie", VEB Deutscher Verlag, Berlin (1976) 32-159.
- 4) G. Grampp, "Homogenous electron-self exchange kinetics of 1,4-diazine couples", *Z. fur. phys. Chemie*, Neue Folge, 148 (1986) 53-63.
- 5) E. Cebe and M. Cebe, "The study of energy change", *Large Scale Molecular Systems*, plenum press (1991) 407-412
- 6) S. Flandrois and Coll., "Longueurs de liaison et transfert de charge dans les sels du tetracyanoquilonodimethane", *Acta Cryst. B* 33 (1977) 2744-2750.
- 7) S.L. Chaplot, "The monoclinic structure of tetracyano-ethylene", *Acta Cryst. C* 40 (1984) 663-666
- 8) Y. Ohassi and Coll., "The crystal structure of the complex of TMPPD and 1, 2, 4, 5 tetracyanobenzene", *Bull. Chemical soc. of Japan*, 40 (1967) 1789-1796.
- 9) H. Tsuchiya and coll., "The crystal structure of the complex of anthracene and 1, 2, 4, 5-tetracyanobenzene", *Acta cryst. , B* 28 (1972) 1935-1941.

MONO ve DİFLOROPOLİENLERİN π -ELEKTRONİK YAPILARI

Zekiye ÇINAR*, Nevim SERGEN*, Taner TANRISEVER**,
ARZU HATİPOĞLU*

* Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü - Şişli-İstanbul-Türkiye

** Uludağ Üniversitesi Necattibey Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü Balıkesir - Türkiye

 π - ELECTRONIC STRUCTURES OF MONO AND DIFLUOROPOLYENES

SUMMARY

The electronic structures of linear polyenes have gained considerable interest, in recent years, since they form the structural units of larger molecules, such as polymers. In this work, π -molecular orbital energies, molecular orbital wave functions and charge densities of the atoms have been calculated by HMO Method. Different Coulomb and resonance integrals have been used for the heteroatom, fluor. The effects of fluor and the number of carbon atoms on the π -system of the molecules have been determined. Furthermore; the difference between the energies of the highest occupied, and the lowest unoccupied molecular orbitals have been compared with the experimental data. As a result; it has been found that the method and the integral values give better results for monofluoropolyenes than difluoropolyenes.

ÖZET

Doğrusal polienlerin elektronik yapıları polimerler gibi büyük molekülleri oluşturdıkları için son yıllarda çok ilgi çekmektedir. Bu çalışmada mono ve difloropolienlerin π -moleküler orbital enerjileri, moleküler orbital dalga fonksiyonları ve atomların yük yoğunlukları HMO yöntemiyle hesaplanmıştır. Hetero atom flor için farklı Coulomb ve rezonans integralleri kullanılmıştır. Flor atomunun ve karbon atomlarının sayısının π -sistemi üzerindeki etkisi belirlenmiş, dolu olan en yüksek enerjili orbital ile, boş olan en düşük enerjili orbitalin enerjileri arasındaki fark deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak; yöntem ve integral değerlerinin monofloropolienler için difloropolienlerden daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur.

GİRİŞ

Küçük doğrusal yapıdaki polienlerin elektronik yapıları ve buna bağlı olarak U.V ve fotoelektron spektrumları (PES) gibi karakteristiklerini belirleyen veriler son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bunun nedeni doğrusal polienlerin günlük yaşamımıza girmiş olan polimer gibi büyük moleküllü maddelerin yapısal birimlerini oluşturmalarıdır.

Doğrusal polimerlerin elektronik yapılarının anlaşılmasının başlıca iki önemli nedeni vardır;

- Basit sistemlerde π -elektron teorisinin doğruluğunu gösterir.
- Fotokimyasal reaksiyonlardaki birincil reaksiyonların neler olduğunu bilmemizi sağlar [1].

Bu nedenle, son yıllarda konu ile ilgili birçok teorik ve deneysel çalış-

malar yapılmıştır [2, 3, 4]. Konjuge π -sisteminin tüm melokülü etkilemesi nedeni ile özellikle büyük olan polienlerin elektronik yapılarının incelenmesi için teorik hesapların yapılması önerilmektedir[5].

Polienlerin en basiti olan etilen'in elektronik yapısı ile ilgili olarak yapılmış pek çok deneysel ve teorik çalışma vardır [6]. Etilenin UV-spektrumunda maksimumu 1620 \AA da olan bir $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı bulunmaktadır. Floroetilenlerin vakum-UV absorpsiyon spektrumları ve elektronik yapıları ise Belanger ve Sandorfy [6] tarafından incelenmiştir. Orbital enerjileri için elde ettikleri sonuçlar daha önce belirlenmiş olan iyonizasyon potansiyelleri, IP ile aynı değişimi göstermektedir. IP'leri flor atomlarının sayısı ile floroetilenler için azalma göstermektedir.

Bu çalışmada mümkün olduğunca geniş bir polien serisi seçilerek bu serinin mono ve difloro türevlerinin elektronik enerji seviyeleri, moleküler orbital dalga fonksiyonları, atomların yük yoğunlukları HMO yöntemi ile hesaplanmış, flor atomlarının, karbon zincirinin uzunluğunun elektronik yapıya etkileri ve elektronik geçişler için maksimum dalga boyu belirlenmeye çalışılmıştır.

HESAPLAMALAR

Hesaplamalarda HMO yöntemi kullanılmıştır. Ancak incelenen seride flor atomları da meloküllerin π -sistemine karbon atomlarında olduğu gibi katkıda bulunurlar. Flor atomlarının elektronegativitelerinin ve yapılarının farklı olması nedeni ile Coulomb integralleri, α ve rezonans integralleri, β 'nin değeri karbon atomlarınıninkinden farklıdır. Ayrıca flor atomu çok elektronegatif olduğundan moleküldeki hidrojen atomları ile yer değiştirdiğinde π elektronlarına etki eden potansiyeli bozmakta ve karbon atomunun da bunu düzeltmesi gerekmektedir. Bu etkinin sonucu, flor atomuna komşu olan karbon atomunun Coulomb integralinin de değişmesidir. Flor atomuna ait olan Coulomb ve rezonans integrali değerleri sırasıyla $\alpha + 3\beta$ ve 0.7β , flor'a komşu olan karbon atomunun Coulomb integrali ise $\alpha + 0.3\beta$ olarak alınmıştır [7]. Bu değerler kullanılarak her molekül ve radikale ait seküler determinant yazılmış determinant polinoma dönüştürülerek orbital enerjileri α ve β 'ya bağlı olarak belirlenmiştir.

İncelenen serideki karbon atomlarının Coulomb ve rezonans intergaleri için uygun değerler bulabilmek amacıyla, monofloroetilenin fotoelektron spektrumu ve Koopman teoremi ile UV-spektrumundan [6] yararlanılmıştır. Bu moleküldeki karbon atomlarının Coulomb ve rezonans integrallerinin sayısal değerleri -6.48 eV ve -3.77 eV olarak hesaplanmış, incelenen tüm polienler için aynı değerler kullanılmıştır. Daha sonra seküler determinantın satırları kullanılarak elde edilen homojen denklem sistemlerinden ve normalizasyon şartından yararlanılarak dalga fonksiyonlarının katsayıları hesaplanmıştır.

Ayrıca, seride bulunan tüm molekül ve radikal zincirlerindeki karbon ve flor atomları için ayrı ayrı yük yoğunlukları hesaplanmıştır. Yük yoğunluklarının bulunabilmesi için öncelikle moleküler orbital, MO, dalga fonksiyonlarından yararlanılarak her atomdaki elektron yoğunluğu hesaplanmış ve daha sonra eşitlik (1)'in kullanımı ile atomların ayrı ayrı yük yoğunlukları bulunmuştur.

$$Z_i = 1.00 - \sum \frac{\psi_{\text{dolu}}}{nc_i^2} \quad (1)$$

Burada; Z_i : 1 atomunun yük yoğunluğunu, $\sum n c_i^2$, 1 atomundaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. n : orbitaldeki elektronların sayısı; c_i de dalga fonksiyonundaki 1. atoma ait olan katsayıdır.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

HMO hesaplamaları sonucu mono ve difloropolien molekülleri için bulunmuş olan orbital enerjilerinden sadece dolu olan en yüksek (HOMO) ve boş olan en düşük (LUMO) enerjili orbitallerin enerji değerleri, aralarındaki farklılık, ΔE ve HOMO→LUMO geçişine ait maksimum dalga boyu λ_{max} , Tablo 1'de; kıyaslama için gerekli olan florlanmamış polienlere ait olan sonuçlar ise Tablo 2'de gösterilmiştir

Tablo 1. Floropolien Moleküllerinin Orbital Enerjileri

Molekül Adı	HOMO	LUMO	ΔE	λ_{max}
		(eV)		(Å°)
1-Floro-1,3-bütadien	-8.937	-4.363	4.573	2713
2-floro-1,3-bütadien	-8.858	-4.236	4.622	2684
1,2-difloro-1,3-bütadien	-12.490	-8.975	3.154	3529
1,3-difloro-1,3-bütadien	-12.489	-8.986	3.503	3541
1,4-difloro-1,3-bütadien	-12.527	-9.054	3.473	3571
2,3-difloro-1,3-bütadien	-11.874	-9.096	2.778	4466
1-floro-1,3,5-hekzatrien	-8.268	-4.957	3.311	3742
2-floro-1,3,5-hekzatrien	-8.179	-4.835	3.344	3705
3-floro-1,3,5-hekzatrien	-8.228	-4.903	3.325	3726
1,2-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.213	-8.283	2.930	4233
1,3-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.198	-8.342	2.856	4344
1,4-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.198	-8.331	2.867	4327
1,5-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.213	-8.291	2.922	4245
1,6-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.207	-8.373	2.833	4378
2,3-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.204	-8.253	2.952	4202
2,4-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.205	-8.250	2.954	4198
2,5-difloro-1,3,5-hekzatrien	-11.219	-8.202	3.018	4110
3,4-difloro-1,3,5-hekzatrien	-10.583	-8.309	2.273	5456
1-floro-1,3,5,7-oktatetraen	-7.882	-5.291	2.591	4782
2-floro-1,3,5,7-oktatetraen	-7.800	-5.186	2.614	4741
3-floro-1,3,5,7-oktatetraen	-7.862	-5.264	2.591	4771
4-floro-1,3,5,7-oktatetraen	-7.827	-5.223	2.604	4761
1,2-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.315	-7.888	2.426	5113
1,3-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.285	-7.958	2.326	5334
1,4-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.318	-7.915	2.402	5163
1,5-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.316	-7.925	2.390	5189
1,6-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.284	-7.950	2.334	5314
1,7-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.317	-7.895	2.422	5122
1,8-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.317	-7.973	2.344	5291
2,3-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.284	-7.874	2.408	5150
2,4-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.318	-7.839	2.478	5006
2,5-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.315	-7.840	2.475	5012
2,6-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.284	-7.873	2.409	5148
3,4-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.284	-7.895	2.388	5193
4,5-difloro-1,3,5,7-oktatetraen	-10.315	-7.872	2.440	5077

Tablo 2. Polienlerin Orbital Enerjileri

Molekül veya Radikalın Adı	HOMO	LUMO
	(eV)	
Propenil	-6.717	-1.366
1,3-Bütadien	-9.055	-4.378
1,3-Pentadienil	-6.717	-2.933
1,3,5-Hekzatrien	-8.401	-5.033
1,3,5-Heptatrienil	-6.717	-3.822
1,3,5,7-Oktatetraen	-8.030	-5.404

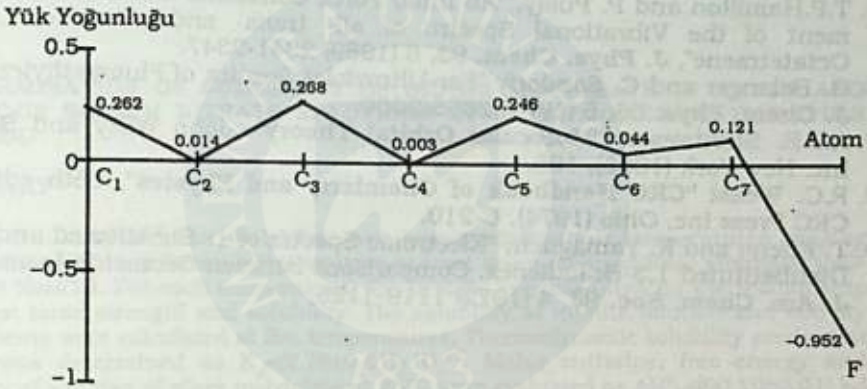
Tablo değerlerinden görüldüğü gibi monofloropolienlerde bir hidrojen atomu yerine bir flor atomunun girmiş olması π orbital enerji değerlerinde büyük bir farklılık yaratmamaktadır. Ancak flor sayısı ikiye çıktığında flor atomlarının etkisi daha büyük ölçüde orbital enerjilerini değiştirmektedir. İncelenen tüm difloropolienler için orbital enerji değerlerinin, florlanmamış karşılıklarından çok daha düşük oldukları bulunmuştur. Bunun yanısıra; difloropolienlerdeki flor atomlarının yerinin orbital enerjisi üzerinde büyük bir etkisi olmadığı açıkça görülmektedir.

Tablo 3. Radikallerin Orbital Enerjileri

Radikalın Adı	HOMO	LUMO
	(eV)	
1-floropropenil	-11.796	-6.065
2-floropropenil	-11.804	-6.730
1-3-difloropropenil	-11.796	-7.584
1,2-difloro-1,3-pentadienil	-10.346	-8.174
1,3-difloro-1,3-pentadienil	-10.301	-6.810
1,4-difloro-1,3-pentadienil	-10.348	-6.648
1,5-difloro-1,3-pentadienil	-10.556	-7.840
2,3-difloro-1,3-pentadienil	-10.229	-6.496
2,4-difloro-1,3-pentadienil	-10.476	-6.480
1-floro-1,3,5-heptatrienil	-9.431	-6.353
2-floro-1,3,5-heptatrienil	-9.402	-6.480
3-floro-1,3,5-heptatrienil	-9.377	-6.607
4-floro-1,3,5-heptatrienil	-9.440	-6.480
1,2-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.462	-6.607
1,3-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.443	-6.729
1,4-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.501	-6.607
1,5-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.439	-6.730
1,6-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.467	-6.606
1,7-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.502	-6.730
2,3-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.415	-6.606
2,4-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.476	-6.480
2,5-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.413	-6.607
3,4-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.448	-6.607
3,5-difloro-1,3,5-heptatrienil	-9.387	-6.730

Konjuge π sistemine sahip florlanmış radikaller için de aynı hesaplamalar yapılarak Tablo 3'de listelenmiştir. Moleküllerdeki hidrojenlerden biri ya da ikisinin yerine flor atomunun girme- si orbital enerjilerini aynı ölçüde azaltmaktadır. Moleküllerde olduğu gibi flor atomlarının yerinin, orbital enerjileri açısından radikaller için de bir önemi yoktur.

Hesaplamalar sonucu bulunmuş olan yük yoğunluğu değerlerine göre; elektron yoğunluğu flor atomunda toplanmakta, diğer karbon atomlarına azalarak yayılmaktadır. Şekil 1'de görüldüğü gibi florun indüktif etkisi nedeni ile karbon atomlarının yükleri düzenli bir biçimde artıp azalarak devam etmektedir. Bu sonuç incelenmiş olan tüm molekül ve radikaller için geçerlidir.



Şekil 1. 1-floro-1,3,5-heptatrienil Radikalindeki Yük Yoğunluğu

Tablo 1 ve 3'deki değerler, zincirdeki karbon atomlarının sayısına göre incelendiğinde, beklenildiği gibi monofloropolienlerde orbital enerjileri karbon atomlarının sayısı ile birlikte azalmaktadır. Difloropolienlerde ise, zincir büyüdükçe flor'un etkisi daha fazla olduğundan, orbital enerjileri düzenli bir artış göstermektedir.

Sonuçların doğruluğunu irdelemek amacıyla 1,3-Bütadien'in HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark ΔE 'nin deneysel değeri olan 5.713 eV [8] hesaplamalar sonucu elde edilen 4.677 eV değeri ile karşılaştırılmış ve HMO yönteminde ΔE açısından 1.036 eV'luk bir sapma olduğu görülmüştür.

1-floro-1,3-bütadien için bu çalışmada elde edilen ΔE değeri, deneysel değer 5.64 eV [9]'dan 1.067 eV daha farklıdır. İki sapma değeri birbirine çok yakın olduğundan, monofloropolienler için HMO yöntemi ile, bu çalışmada kullanılan heteroatom flora ait α ve β değerleri kullanılarak π -elektronik enerji seviyelerinin hesaplanabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak, 1,4-difloro-1,3-bütadien de [9] teorik ΔE 'deki sapma 2.217 eV'a çıkmakta olduğundan, flora ait olan α ve β değerlerinin difloropolienler için sadece moleküllerin π -elektronik yapılarını birbirleriyle kıyaslamak, amacıyla kullanılabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. D.H. Parker, S.J. Sheng and M.A. El-Sayed, "Multiphoton Ionization Spectrum Of Trans-hexatriene in the 6.2 eV Region", **J. Chem. Phys.** 65, 12(1976) 5534-5535.
2. R.M. Gavin and S.A. Rice "Spectroscopic Properties of Polyenes. II. The Vacuum Ultraviolet Spectra of cis-and trans-1,3,5-hexatriene", **J. Chem. Phys.** 60, 8(1974) 3231-3237.
3. C.R. Brundle and M.B. Robin, "Nonplanarity in Hexafluorobutadiene as Revealed by Photoelectron and Optical Spectroscopy", **J. Am. Chem. Soc.** 92, 19(1970) 5550-5555.
4. R. McDiarmid "Transitions in the Electronic Absorption Spectra of cis- and trans-difluoroethylene", **J. Chem. Phys.** 69, 5(1978) 2043-2053.
5. T.P.Hamilton and P. Pulay, "Ab Initio Force Constants and the Reassignment of the Vibrational Spectra of all- trans- and all- cis-1,3,5,7-Octatetraene", **J. Phys. Chem.** 93, 6 (1989) 2341-2347.
6. G. Belanger and C. Sandorfy "Far-Ultraviolet Spectra of Fluoroethylenes", **J. Chem. Phys.** 55, 5 (1971) 2055-2060.
7. A.J.R. Streitwieser, "**Molecular Orbital Theory**". John Wiley and Sons. Inc. New York (1962), 135.
8. R.C. Weast "**CRC Handbook of Chemistry and Physics**", 55th edition CRC Press Inc, Ohio (1974). C-210.
9. T. Fueno and K. Yamaguch, "Electronic Spectra of 1- Substitued and 1,4 Disubstitued 1,3-Butadienes. Comparisons between Geometric Isomers", **J. Am. Chem. Soc.** 94, 4 (1972) 1119-1125.

1883

 MARMARA
 ÜNİVERSİTESİ



GÜMÜŞ MOLİBDATIN SUDA VE SODYUM NİTRAT

ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN POTANSİYOMETRİK

TİTRASYON YÖNTEMİYLE SAPTANMASI

Müzeyyen DOĞAN ve İnci SÖNMEZOĞLU

Yıldız Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
80270 Şişli, İstanbul, TürkiyeDETERMINATION OF SOLUBILITY OF SILVER MOLYBDATE IN WATER AND
AQUEOUS SODIUM NITRATE SOLUTIONS BY POTENTIOMETRIC TITRATION
METHOD

SUMMARY

Solubility of silver molybdate was investigated at five temperatures ranging from 25 to 45°C and for each temperature at least seven different ionic strengths ($I=0-0.75$ M NaNO_3). For each temperature, the straight line was fitted for the relationship between ionic strength and solubility. The solubility at infinite dilution and activity coefficients were calculated at five temperatures. Thermodynamic solubility product at 25°C was determined as $K_a=(2.76\pm 0.41)\times 10^{-12}$. Molar enthalpy, free energy and entropy of solution of silver molybdate at 25°C were evaluated as $\Delta H_a^\circ=(60.10\pm 0.01)$ kJ mol^{-1} , $\Delta G_a^\circ=(65.98\pm 0.37)$ kJ mol^{-1} , $\Delta S_a^\circ=(-19.71\pm 1.26)$ J $\text{mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ respectively. Solubility of silver molybdate was measured in aqueous sodium nitrate solution at $I=0.5$ M and $\text{pH}=3-11.5$. In conclusion, the relationship ($r=0.93$) between pAg and pH was determined at 25°C.

ÖZET

25-45°C aralığında beş farklı sıcaklık ve her sıcaklık için en az yedi farklı iyonik kuvvette ($I=0-0.75$ M NaNO_3), gümüş molibdatın çözünürlüğü incelendi. Her sıcaklık için iyonik kuvvet ve çözünürlük arasındaki bağıntının bir doğru denklemiyle verilebileceği gösterildi ve bu bağıntılardan sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlükler ve aktivite katsayıları hesaplandı. 25°C'da termodinamik çözünürlük çarpımı, $K_a=(2.76\pm 0.41)\times 10^{-12}$ olarak saptandı. 25°C'da gümüş molibdatın çözünmesine ilişkin molar entalpi, serbest enerji ve entropi değerleri de sırasıyla $\Delta H_a^\circ=(60.10\pm 0.01)$ kJ mol^{-1} , $\Delta G_a^\circ=(65.98\pm 0.37)$ kJ mol^{-1} ve $\Delta S_a^\circ=(-19.71\pm 1.26)$ J $\text{mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ verildi. Sodyum nitrat çözeltisinde $I=0.5$ M iyonik kuvvette ve $\text{pH}=3-11.5$ aralığında yapılan çözünürlük ölçümlerine bağlı olarak da 25°C'da pAg ve pH arasındaki bağıntı ($r=0.93$) saptandı.

GİRİŞ

Gümüş molibdatın çözünürlüğünün, iyonik kuvvet ve pH ile değişimine ilişkin daha önce bir çalışma yapılmamıştır. Fakat değişik sıcaklıklardaki çözünürlük bazı araştırmacılar(1,2,3) tarafından incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı ise gümüş molibdatın çözünürlüğünün sıcaklık, iyonik kuvvet ve pH ile değişiminin incelenmesidir. Böylece beş farklı

sıcaklıkta termodinamik çözünürlük çarpımları, aktivite katsayıları ve 25°C'da çözünmeyle ilişkili termodinamik büyüklükler de saptanmıştır.

DENEL BÖLÜM

Kimyasal Maddeler

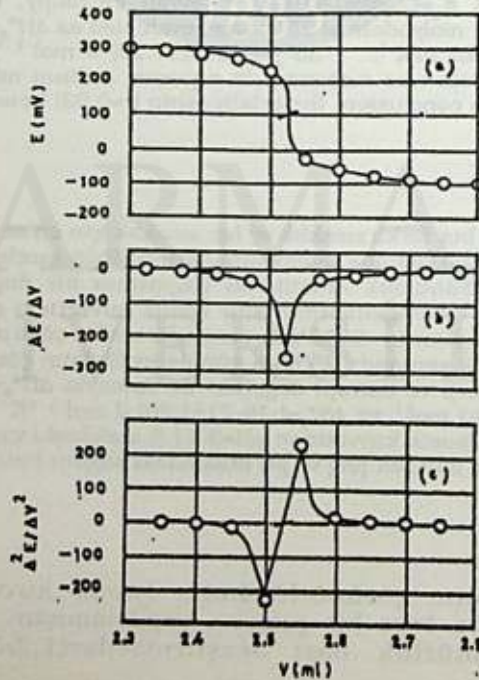
Deneyler sırasında Merck p.a. kimyasal maddeler ve çift distile su kullanıldı.

Araç ve gereçler

Doymuş çözeltilerdeki gümüş iyonlarının ölçülmesinde bir Orion 94-16 model gümüş sülfür elektrod kullanıldı. Ölçümler termostata bağlı bir Metrohm (6.5704.220) çift cidarlı kap içinde yapıldı. Diğer taraftan referans elektrod olarak Metrohm (6.0702.100) doymuş kalomel elektrod kullanıldı ve her iki elektrod çözeltisi, hazırlanan potasyum nitrat-agar tuz köprüsüyle birleştirildi. Bu şekilde oluşturulan pilin her reaktif ilavesine karşılık E.M.K. değerlerinin ölçülmesi için bir Metrohm 632 Digital pH-metre kullanıldı.

Yöntem

Gümüş nitrat ve sodyum molibdat tuzlarından çöktürülerek hazırlanan gümüş molibdatın X ışınları difraksiyonu ile kübik kristal yapıda olduğu saptandı. Daha sonra gümüş molibdatın, seçilen koşullarda doymuş çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerdeki gümüş iyonlarının potasyum iyodür çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu yapılarak çözünürlük saptandı. Titrasyon eğrileri için Şekil 1'de örnek verildi.



Şekil 1. 25 C'da 0.5 M NaNO₃'da hazırlanan doymuş Ag₂MoO₄ çözeltisinin 5x10⁻³ M KI ile potansiyometrik titrasyonu için; (a) deneysel (b) birinci türev (c) ikinci türev eğrileri

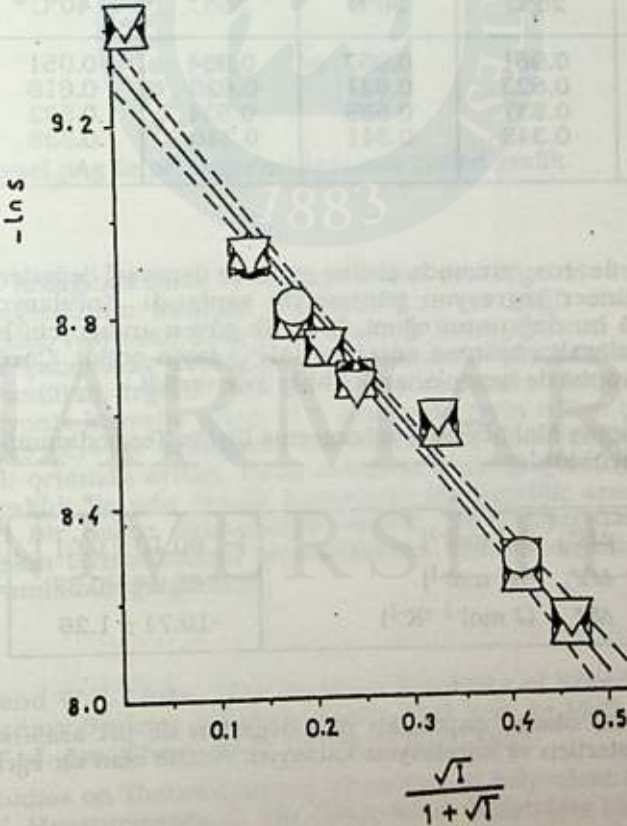
Sıcaklık ve iyonik kuvvetin etkisini incelemek için 25,30,35,40 ve 45°C olmak üzere beş farklı sıcaklık ve her sıcaklık için en az yedi iyonik kuvvette ($I=0-0.75$ M NaNO_3) çözünürlük saptandı. Her çözünürlük tayini aynı şartlarda hazırlanan dört ayrı doymuş çözelti üzerinden tekrarlandı ve bu değerlerin ortalamaya göre relatif standart sapmasının % 1.4'den büyük olmadığı belirlendi. pH etkisini incelemek için ise 25°C ve $I=0.5$ M NaNO_3 'da $\text{pH}=3-11.5$ aralığında çözünürlük değerleri ölçüldü. pH'daki değişimler, çok küçük miktarda nitrik asit veya sodyum hidroksit ilavesiyle sağlandı.

SONUÇLAR

Sabit sıcaklıkta iyonik kuvvet (I) ile çözünürlük (s) arasındaki uygun bağıntı

$$\ln s = \ln s_0 + k \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

eşitliğiyle verilebilir. Burada k , sabit bir değerdir. Sabit sıcaklıkta $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile $\ln s$ arasında çizilen grafikte (Şekil 2), deneysel değerlerden geçen en iyi doğru lineer regresyon yöntemiyle saptandı. Beş farklı sıcaklık için elde edilen



Şekil 2. 25°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ ile $\ln s$ grafiği. Düz çizgi, deneysel değerlerden geçen en iyi doğruyu; kesik çizgi ise % 95'lik güven aralığı için belirlenen güvenlik sınırlarını göstermektedir.

doğru denklemleri için korelasyon katsayısı en az $r=0.98$ olarak belirlendi. Bu doğru denklemlerine bağlı olarak sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlükler (Tablo 1) ve aktivite katsayıları (Tablo 2) hesaplandı.

Tablo 1. % 95'lik güvenlik sınırlarıyla saptanan sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlük ve termodinamik çözünürlük çarpımı değerleri

t (°C)	$s_0 \times 10^5$ (mol l ⁻¹)	$K_a \times 10^{12}$ (mol ³ l ⁻³)
25	8.83 ± 0.44	2.76 ± 0.41
30	9.91 ± 0.36	3.89 ± 0.43
35	11.70 ± 0.46	6.41 ± 0.75
40	12.93 ± 0.49	8.64 ± 0.98
45	14.59 ± 0.43	12.42 ± 1.09

Tablo 2. Değişik Sıcaklıklar İçin Gümüş Molibdatın Aktivite Katsayıları

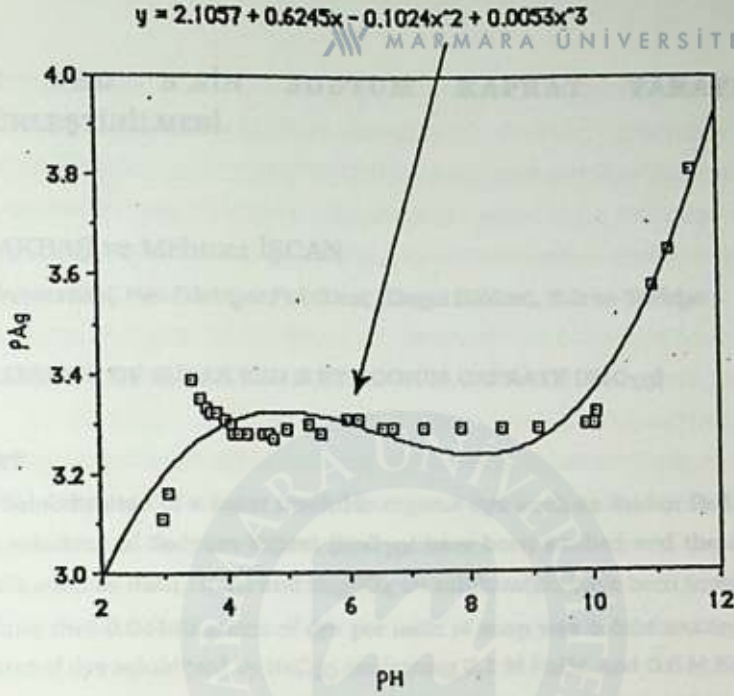
I_{NaNO_3}	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
0	0.961	0.957	0.954	0.951	0.948
0.05	0.623	0.621	0.620	0.618	0.617
0.10	0.537	0.535	0.534	0.532	0.531
0.50	0.343	0.341	0.340	0.338	0.336

(1/T) ile $-\ln s_0$ arasında çizilen grafikte deneysel değerlerden geçen en iyi doğru, lineer regresyon yöntemiyle saptandı. Korelasyon katsayısı, $r=0.998$ olan bu doğrunun eğimi, % 95'lik güven aralığı için hesaplandı ve buna bağlı olarak çözünme entalpisi (ΔH_s°) tayin edildi. Çözünme serbest enerjisi ve entropisi de hesaplanarak Tablo 3'de verildi.

Tablo 3. Gümüş Molibdatın Çözünmesine İlişkin Termodinamik Büyüklükler

ΔH_s° (kJ mol ⁻¹)	60.10 ± 0.01
ΔG_s° (kJ mol ⁻¹)	65.98 ± 0.37
ΔS_s° (J mol ⁻¹ °K ⁻¹)	-19.71 ± 1.26

Deneysel olarak saptanan pAg değerleri ile pH arasındaki bağıntı, Şekil 3'de gösterilen ve korelasyon katsayısı, $r=0.93$ olan bir eğri denklemiyle verildi.



Şekil 3. Deneysel pAg ile pH değerleri arasında çizilen grafik.

TARTIŞMA

25-45°C aralığında suda ve sodyum nitrat çözeltilerinde tayin edilen çözünürlük değerlerinin sıcaklık ve iyonik kuvvete bağlı olarak arttığı gözlemlendi. Sıcaklık ve iyonik kuvvet ile aktivite katsayılarının küçüldüğü belirlendi. Bu çalışmada saptanan termodinamik çözünürlük çarpımı değerlerinin Pan(2)'in değerleri ile iyi bir uyum içinde olduğu görüldü. 25°C'da sabit iyonik kuvvette pH=3-11.5 aralığında tayin edilen çözünürlük değerlerine göre pH=4-9 aralığında çözünürlüğün fazla değişmemesine karşılık, asidik ortamda arttığı, bazık ortamda azaldığı görüldü. 25-45°C aralığında, sıcaklık ile sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlük arasındaki en uygun bağıntı bir doğru denkleminde verildi. Bu çalışmada saptanan çözünmeye ilişkin termodinamik büyüklüklerin, entropi dışında Pan(2)'in değerleriyle uyumlu olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

1. J.E. Ricci and W.F. Linke, "The Aqueous Solubility of Silver Molybdate and the Ternary Systems $Ag_2MoO_4-AgNO_3-H_2O$ and $Ag_2MoO_4-Na_2MoO_4-H_2O$ at 25°", *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3601-3603.
2. K. Pan, "Studies on Thermodynamic Properties of Polyvalent Electrolytes from E.M.F. Measurements. II. The Silver-Silver Molybdate Electrode", *J. Chinese Chem. Soc.*, 1 (1954) 16-25.
3. S.R. Grobler and S.K. Suri, "Solubilities of the Molybdates and Tungstates of Silver and Copper (II) in Water by Ion-selective electrodes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42/1 (1980) 51-53.



YANTILAR

1. J.E. Rice and W.E. Linds, "The Anomalous Solubility of Silver Hydroxide and the Ternary System AgOH, ZnO, H₂O and NaOH", *J. Am. Chem. Soc.*, 43 (1921) 2117-2122.

2. K. Part, "Studies on Thermodynamic Properties of Silver Hydroxide Electrode. I. from S.M.F. Measurements II. The Silver-Silver Hydroxide Electrode", *J. Chinese Chem. Soc.*, 1 (1954) 18-22.

3. S.R. Cropper and S.R. Sear, "Solubilities of the Hydroxides and Hydroxides of Silver and Copper III. A Study by Ion Selective Electrodes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1966) 51-53.

KAYNAKLAR

1. J.E. Rice and W.E. Linds, "The Anomalous Solubility of Silver Hydroxide and the Ternary System AgOH, ZnO, H₂O and NaOH", *J. Am. Chem. Soc.*, 43 (1921) 2117-2122.

2. K. Part, "Studies on Thermodynamic Properties of Silver Hydroxide Electrode. I. from S.M.F. Measurements II. The Silver-Silver Hydroxide Electrode", *J. Chinese Chem. Soc.*, 1 (1954) 18-22.

3. S.R. Cropper and S.R. Sear, "Solubilities of the Hydroxides and Hydroxides of Silver and Copper III. A Study by Ion Selective Electrodes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1966) 51-53.

SUDAN RED B'NİN SODYUM KAPRAT TARAFINDAN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ

Halide AKBAŞ ve Mehmet İŞCAN

Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Edirne-Türkiye

SOLUBILIZATION OF SUDAN RED B BY SODIUM CAPRATE (NaC_{10})

SUMMARY

Solubilization of a water insoluble organic dye such as Sudan Red B by the aqueous solutions of Sodyum Kaprat (NaC_{10}) have been studied and the effects of added salts such as NaCl , NaBr and Na_2SO_4 on solubilization have been investigated. It was found that 0.04140 grams of dye per mole of soap was solubilization at 25°C . The amount of dye solubilized by NaC_{10} containing 0.1 M NaBr and 0.5 M NaBr were found to be 0.05076 grams per mole and 0.05498 grams, respectively. The amount of dye solubilized by NaC_{10} containing 0.1 M NaCl and 1 M NaCl were found to be 0.05829 grams and 0.0630 grams, respectively. In the case of Na_2SO_4 the amount of solubilized dye for 0.3 M Na_2SO_4 and 0.5 M Na_2SO_4 were found to be 0.04323 and 0.0520 grams per mole, respectively.

ÖZET

Suda çözünmeyen organik bir boyar madde olan Sudan Red B'nin Sodyum Kaprat tarafından çözünürleştirilmesi incelenmiş ve bu çözünürleştirme üzerine NaCl , NaBr ve Na_2SO_4 gibi elektrolitlerin etkisi araştırılmıştır. 25°C da 0.1 M NaC_{10} 'nun mol başına 0.0414 gram boyayı çözüldürmüş olduğu tesbit edildi. Aynı konsantrasyondaki NaC_{10} çözeltisine 0.1 M NaBr ve 0.5 M NaBr ilave edildiğinde çözünürleştirilen boya miktarı mol başına sırasıyla 0.05076 gram, 0.05498 gram olarak bulundu. 0.1 M NaCl 'un çözünürleştirdiği boya 0.05829 gram/mol; 1 M NaCl için ise 0.0630 gram/mol dur. 0.3 M Na_2SO_4 'ün çözünürleştirdiği boya miktarı 0.04323 gram/mol ve 0.5 M Na_2SO_4 'ün ise 0.0520 gram/mol dur.

GİRİŞ

Surfaktans denilen yüzey aktif maddelerinin sudaki çözeltilerinin karakteristik özelliklerinin başında suda çözünmeyen boyalar, alkanlar, alkoller gibi organik maddeleri çözünürleştirmeleri gelir. Çözünürleştirme

McBain tarafından " Verilen bir çözücüde çözünmeyen madde moleküllerinin, çözücü içerisinde surfaktans bulunması halinde, termodinamik bakımından kararlı bir çözelti meydana getirmek üzere istemli olarak çözücü içerisine geçmeleri" şeklinde tanımlanmıştır (1). Çözünürleştirme ile ilgili olarak pek çok çalışma yapılmıştır (2,3,4). Örneğin M.Abe ve arkadaşları (5) azo boyaların sodyum dodesil sülfat (SDS) tarafından çözünürleştirilmesini, Zhao ve Li (6) n-oktan ve oktanol un katyonik-anyonik surfaktans karışımı tarafından çözünürleştirilmesini incelemişlerdir.

Surfaktansların sudaki çözeltilerinin çözünürleştirme özelliği ortama ilave edilen tuz konsantrasyonu ile değişir. McBain ve Green (7) Orange OT'nin çeşitli sabun çözeltileri tarafından çözünürleştirilmesi üzerine KCl, K_2SO_4 ... gibi elektrolitler etkisini incelemiş ve tuz konsantrasyonu arttıkça çözünürleşmenin arttığını söylemiştir. Tucker ve Christian (8) ise sodyum oktil sulfatın sudaki çözeltisi tarafından benzenin çözünürleştirilmesi üzerine NaCl etkisini incelemiştir.

Kubota ve arkadaşları (9) tarafından Akridin Orange ve 10 alkil türevinin SDS tarafından çözünürleştirilmesinin kinetik incelenmesi sonucunda çözünürleştirme mekanizması, önce boyanın misel yüzeyinde adsorplandığı ve sonra adsorplanan bu boya molekülünün misel yüzeyinde izomerleşmeye uğradığı ve sonunda da boyanın alkil zincirlerini içeren kısmının miselin iç bölgesi olan hidrofob bölgeye girdiği şeklinde açıklanmıştır.

Bu çalışmada suda çözünmeyen bir boyar madde olan Sudan Red B nin Sodyum Kaprat tarafından çözünürleştirilmesi incelenmiş ve bu çözünürleştirme üzerine NaCl, NaBr ve Na_2SO_4 tuzlarının etkisi araştırılmıştır.

DENEL BÖLÜM

Çalışmada kullanılan Color Index numarası 26110 olan Sudan Red B Fluko Chemica A.G.den sağlanmış olup asetonda yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

Sodyum Kaprat elde etmek için, Kaprik asit (Aldrich) NaOH (Merck) çözeltisi ile nütürleştirildi ve elde edilen tuz kurutulduktan sonra kullanılmak üzere desikatörde bekletildi.

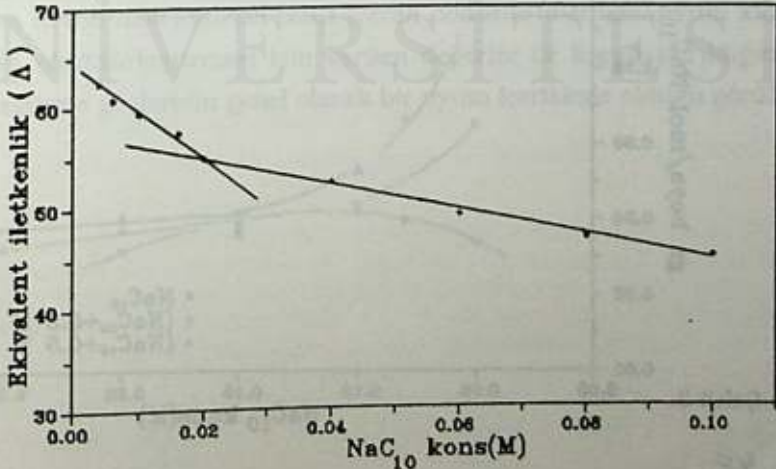
Demelerde kullanılan tuzlar NaCl, NaBr ve Na₂SO₄ Merck A.G. den sağlanmış olup doğrudan kullanıldı.

Normal destile suda bulunan amonyak ve karbondioksit gibi istenmeyen maddeler, içerisinde alkali permanganat ilave edilerek ve yeniden destile edilerek giderildi. Bu şekilde hazırlanmış olan iletkenlik suyunun iletkenliği $6.5 \cdot 10^{-6}$ mho olarak ölçüldü. Sodyum kapratın sudaki çözeltilerinin değişik konsantrasyonlardaki iletkenlikleri $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 'da WTW D 8120 LBR 40 model konduktometre ile ölçüldü.

Surfaktans çözeltisi içerisinde miselin oluşmaya başladığı konsantrasyon olan kritik misel konsantrasyonu (kmc) üzerindeki surfaktans konsantrasyonlarında Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesini sağlamak üzere bir seri 50ml'lik surfaktans çözeltileri hazırlanmış ve üzerlerine belli miktarda Sudan Red B ilave edilmiştir. 25°C 'da sabit sıcaklıkta su banyosunda yaklaşık 2 gün çalkalanmak suretiyle çözünürleştirme dengesine ulaşıldıktan sonra 1 gece dinlendirilmiştir. Çözünürleştirilmiş madde miktarını tayin etmek için dinlendirilmiş berrak çözeltiden 2.5ml alınarak ve üzerine %50'lik aynı miktar aseton ilave edilerek Shimatzu UV-160A spektrofotometresinde absorbans ölçülmüştür. Aynı işlemler surfaktans çözeltisine elektrolit ilave edilerek tekrarlanmıştır.

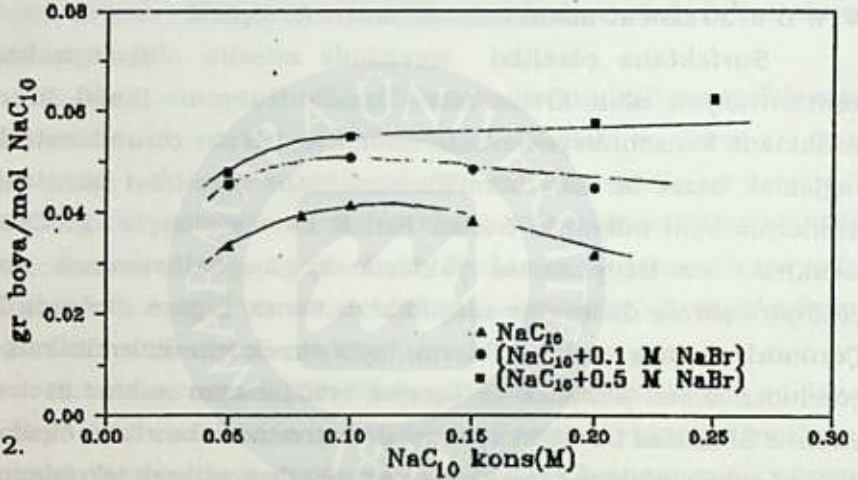
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 1'de sodyum karparatın sudaki çözeltisinin çeşitli konsantrasyonlardaki 25°C 'daki ekivalent iletkenliklerinin değişimi görülmektedir. Bu şekilden yararlanarak sodyum karparatın kmc'nu 0.0242 M olarak bulunmuştur.



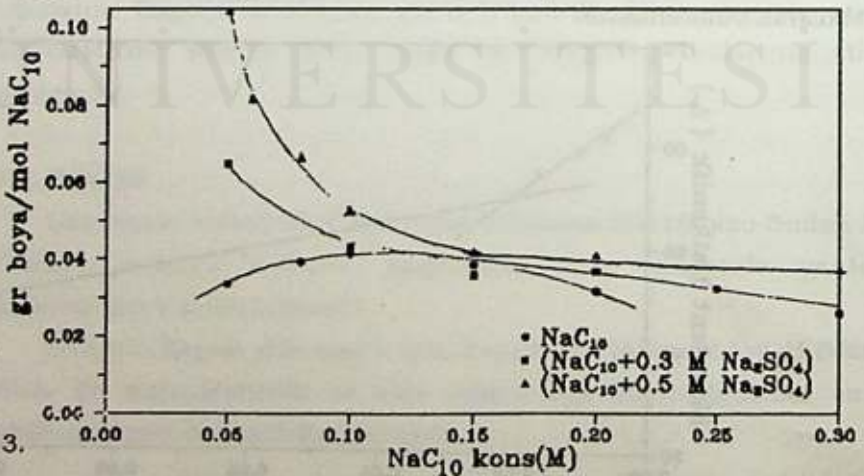
Şekil 1.

Şekil 2'de Sudan Red B'nin sodyum kapratın sudaki çözeltisinde ve içerisinde sırasıyla 0.1 M ve 0.5 M sodyum bromür içermesi halinde çözünürleştirilen miktarlar görülmektedir. Şekilden 25°C'de 0.1 M NaClO mol başına 0.04142 gram boyayı çözünürleştirmiş olduğu tespit edildi. Aynı konsantrasyondaki NaClO çözeltisi içerisine 0.1 M NaBr ilave edildiğinde çözünürleştirilen boya miktarı mol başına 0.05076 gram Sudan Red B, 0.5 M NaBr ilave edildiğinde ise bu miktarın 0.05829 gram olduğu bulundu.



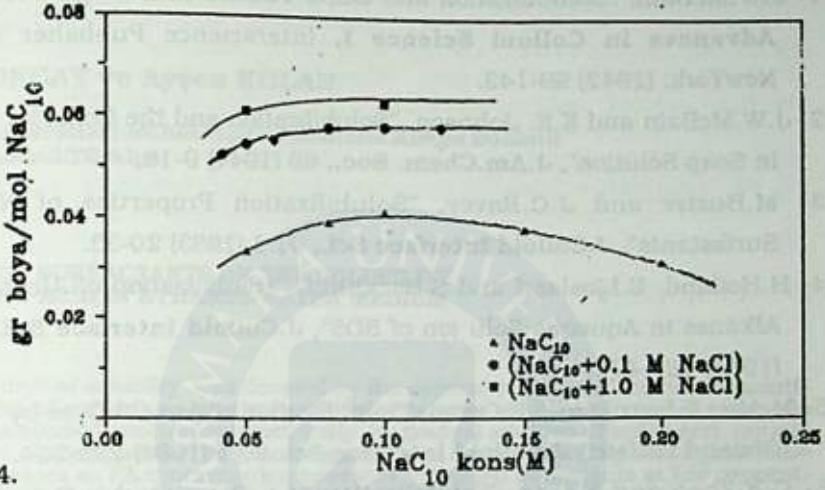
Şekil 2.

Sudan Red B'nin sodyum kaprat tarafından çözünürleştirilmesi üzerine Na_2SO_4 'ün etkisi şekil 3'de görülmektedir. elektrolit olarak Na_2SO_4 alındığında 0.1 M NaClO 'un sudaki çözeltisinde çözündürülmüş bulunan boyanın 25°C'da 0.3 M Na_2SO_4 için mol başına 0.04323 gram ve 0.5 M Na_2SO_4 için ise 0.0520 gram Sudan Red B olduğu bulundu.



Şekil 3.

sulu çözeltisinde çözünürleştirilmiş olan boyanın 25°C'da 0.1 M NaCl için 0.05829 gram Sudan Red B, 1 M NaCl için ise 0.0630 gram sudan Red B olduğu hesaplandı. Sonuçlar şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 4.

Kritik misel konsantrasyonu üzerindeki bir konsantrasyonda mol başına NaCl₁₀'nun çözünürleştirmiş olduğu Sudan Red B'nin mol sayısı çözünürleştirme gücü olarak tanımlanırsa, yukarıda verilen değerlerden yararlanılarak NaCl içeren NaCl₁₀ çözeltisinin çözünürleştirme gücünün daha büyük olduğu görülür. Klor, brom, sülfat... iyonlarının misel çevresindeki karşıt iyonlar olduğu kabul edilirse, çözünürleştirme mekanizmasında yer alan basamaklardan karşıt iyon-misel etkileşimi için klor iyonunun NaCl₁₀ çözeltisinde oluşan misel etkileşiminden daha büyük olduğu söylenebilir. Elde edilen çözünürleştirme gücünü Ozeki ve ikeda (10) tarafından nötral moleküllerin NaCl içeren dodesiltrimetilamonyum klorür tarafından çözünürleştirilmesi için verilen değerler ile karşılaştırıldığında, çözünürleştirme güçlerinin genel olarak bir uyum içerisinde olduğu görülür.

KAYNAKLAR

- 1- J.W.McBain, "Solubilization and Other Factors in Detergent Action" in **Advances in Colloid Science I**, Interscience Publisher Co.Inc., NewYork, (1942) 99-142.
- 2- J.W.McBain and K.E. Johnson, "Solubilization and the Colloidal Micelles in Soap Solution", **J.Am.Chem. Soc.**, 66 (1944) 9-13.
- 3- M.Buzier and J.C.Ravey, "Solubilization Properties of Nonionic Surfastants", **J.Colloid Interface Sci.**, 91 1 (1983) 20-33.
- 4- H.Hoiland, E.Ljosland and S.Backlund, "Solubilization of Alcohols and Alkanes in Aqueous Solu ion of SDS", **J.Colloid Interface Sci.**, 101 2 (1984) 467-471.
- 5- M.Abe, N.Suzuki and K.Oqino, "Solubilization of Azo Oil Dyes by Sodium Dodecyl Sulfate", **J.Colloid Interface Sci.** 99 1 (1984) 226-234.
- 6- G.X.Zhao and X.G.Li, "Solubilization of n-Octaneand n-Octanol by a Mixed Aqueous Solution of Cationic-Anionic Surfastans", **J.Colloid Interface Sci.**, 144 1 (1981) 185-190.
- 7- J.W.McBain and Sr.A.A.Green, "Solubilization of Water Insolube Dye in Soap Solution: Effects of Added Salts", **J.Am. Chem. Soc.**, 68 (1946) 1731-1736.
- 8- E.E. Tucker and S.A.Christian, "Solubilization of Benzene by Aqueous Sodium Octylsulfate: Effect of Added Sodium Chloride", **J.Colloid Interface Sci.**, 104 2 (1985) 562-568.
- 9- Y.Kubota, N.Omura and K.Murakami, "A Stopped-Flow Kinetic Study of the Solubilization of Acridine Orange and Its 10-Alkyl Derivatives into the Micelle of SDS", **Bult. Chem.Soc. Jpn.**, 64 (1991) 814-820.
- 10- S.Ozeki and S.Ikeda, "The Difference in Solubiliza Ion Power between Spherical and Rodlike Micelles of Dodecyldimethylammonium Chloride in Aqueous Solutions", **J. Phys. Chem.**, 89 (1985) 5088-5093.

PALMİTİK ASİDİN ETANOL-SU ORTAMINDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE YÜZEY AKTİF MADDELERİN ETKİSİ

Melda TUNÇAY ve Ayşen KOLAN

*İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü
Avcılar-İstanbul-Türkiye*

INFLUENCE OF SURFACTANTS ON THE SOLUBILITY OF PALMITIC ACID IN ETHANOL-WATER MEDIUM

SUMMARY

The limit of solubility was denoted by the appearance of turbidity in the solution. The effect of surfactants on the turbidity of palmitic acid (PA.) in hydro ethanolic solution was studied spectrophotometrically by gradual addition of water and aqueous solutions of surfactants. The percentage of water causes turbidity was found to be linearly decreases as PA concentration increases. Although surfactants at low concentrations showed similar effect on the turbidity end point to that of pure water, remarkable effect were observed when they exist in the form of micelles. Different results were obtained with the surfactants studied in this paper having the same hydrophobic radicals and various hydrophilic groups. The quaternary ammonium group was found to be the most effective in increasing percentage of aqueous phase caused turbidity. The presence of nonionic substance above cmc in ethanolic solution of palmitic acid above % 0,5, decreased the percentage of aqueous phase. It was observed that as the ratios of palmitic acid to anionic and cationic surfactants were reduced, greater amounts of water was tolerated by the system.

ÖZET

Palmitik asidin etanoldeki çözeltisine su yada yüzeyaktif madde çözeltileri katılarak bulanıklık oluşumundaki farklılıklar spektroskopik yöntemle incelenmiştir. Bulanıklık oluşturan su yüzdesi palmitik asit derişiminin artmasıyla orantılı olarak azalmıştır. Yüzey aktif maddeler ortamda monomer halde bulduklarında belirgin bir etki göstermezken, misel oluşturabildikleri derişimlerde çok etkili olmuşlardır. Bu çalışmada aynı hidrofob kökü içeren yüzey aktif maddelerin hidrofilik gruplarının farklı etkileri gözlenmiş, kuaterner amin kökünün bulanıklık oluşum yüzdesini en fazla artırdığı saptanmıştır. Noniyonik maddenin palmitik asidin %0,5 derişiminden sonra çözünürlüğü azalttığı gözlenmiştir. Palmitik asidin, Anyonik ve katyonik maddelere oranı azaldıkça, sisteme bulanıklık oluşturmadan daha fazla su katılabildiği belirlenmiştir.

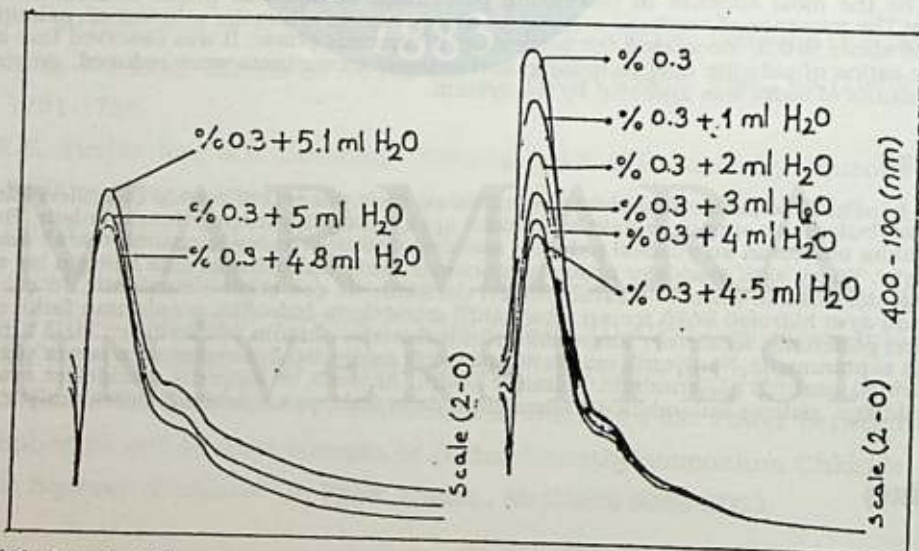
GİRİŞ

Suda çözünmeyen, yada çok az çözünen bir organik maddenin yüzey aktif maddelerin derişik sulu çözeltilerinde uzun süre çalkalanarak çözüldürülmesi üzerinde çalışmalar vardır. (1,2). Yüzey aktif maddeler (YAM) Seyreltilik çözeltilerinde monomer halde bulunurken, kritik bir derişimin üzerinde (KMK) misel denilen kolloidal büyükte kümeler oluştururlar. Organik maddeler polar yada Apolar karakterlerine göre misellerin içinde yada yüzeyinde tutularak çözünebilirler. (3,4,5). Maddenin nerede çözüldüğü U.V Spektroskopisinde saptanabilir. (2) O. Malley ve N.A. Hall organik maddelerin çözünür-

lüğünü, derişik Y.A.M içeren çözeltilerine bulanıklık oluşana kadar su ile titre ederek saptamışlardır. (6,7). Spektrofotometrik yöntemle yapılan çalışmalarda çözüldürülen maddenin absorbansının derişimle değişimi izlenirken, çözünen maddenin çözüne sınına ulaşmasıyla oluşan anizotropik faz, absorbans değerinde keskin bir artışa neden olur. İkinci fazın oluşumunun saptanması, o maddenin çözüne sınıını yani bulanıklık başlangıcını gösterir.(8). Çözüldürmede, çözünen maddenin kimyasal yapısıyla yüzey Aktif maddelerin yapısı çok etkilidir. Yüzey aktif madde, su ve çözüldürülecek madde içeren bir sisteme alkol katılması, alkolün-OH gruplarıyla yüzey aktif madde moloküllerinin hidrofil gruplar arasında oluşacak etkileşim sonucunda hem KMK hemde çözüldürme yeteneğini etkiler. (3,9,10,11). Çalışmamızda farklı derişimlerde palmitik asidin etanoldeki çözeltilisine su ve yüzey aktif maddelerin çözeltileri katılarak bulanıklık oluşturan su yüzdeleri, dolayısıyla palmitik asidin çözünlüğü üzerindeki etkileri incelenmiştir.

DENEL BÖLÜM

Deneylerde Perkin Elmer U.V-Vis. 554 double beam spectrophotometre kullanılmıştır. Kullanılan yüzey aktif maddeler tamamen saf olup Henkel-Düeldorf Araştırma laboratuvarında sağlanmıştır. palmitik asidin, belli bir derişimdeki (% 0,2-0,8) etanoldeki çözeltilisinin 10 mL'si alındı ve spektrumu çizildi. Çözeltiye azar azar su katılarak absorbans değerinin değişimi izlendi. Belli bir miktara kadar su katılmasıyla palmitik asidin absorbans değeri, derişim azalmasıyla orantılı olarak düştü. Belli bir su yüzdesine ulaşıncaya orantıda 2. bir faz oluşumu yani bulanıklık başlangıcı absorbans değerindeki ani artışla saptandı. (Şekil:1)



Şekil: 1 palmitik asidin etanoldeki % 03'lük 10ml çözeltilisine su katılmasıyla absorbans değerinin değişimi.

Bu değişimi oluşturan % H₂O bulanıklık başlangıç noktası olarak alındı. Bu da PA'nın o ortamdaki çözünlüğü sınırını gösterdi. Aynı işlemler PA'nın farklı derişimleri için yinelendi. YAM'lerin hidrofil kökünün etkisini görebilmek için aynı hidrofob kökü içeren (C₁₂ H₂₅-) Anyon aktif (Sodyum dodesil sülfat)

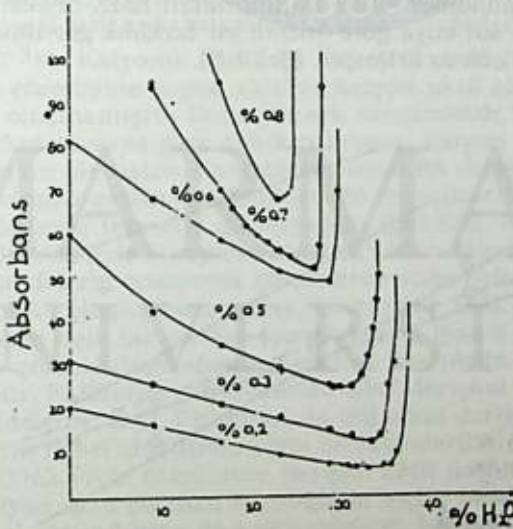
kation aktif (Dodesil trimetil amonyum klorür) ve Nonyonik (6- etoksilli Dodekanol) maddeler kullanıldı. Her üçü içinde KMK öncesi çalışmalarında $2 \cdot 10^{-5}$ M seçildi. KMK üstü çalışmalar için ise, her bir YAM için KMK'lara göre, ortama katıldığında derişim misel oluşumu sağlayacak şekilde ayarlandı. Su yerine YAM'lerin KMK altında ve üstündeki derişimleriyle her bir PA derişimi için çalışmalar aynen tekrarlandı.

SONUÇ VE TARTIŞMA

PA'in etanoldeki çözeltisine saf su katılarak yapılan çalışmalarda, palmitik asit derişimi arttıkça bulanıklık başlatan su yüzdelerinin doğrusal olarak azaldığı saptandı. (Çizelge:1, Şekil: 2)

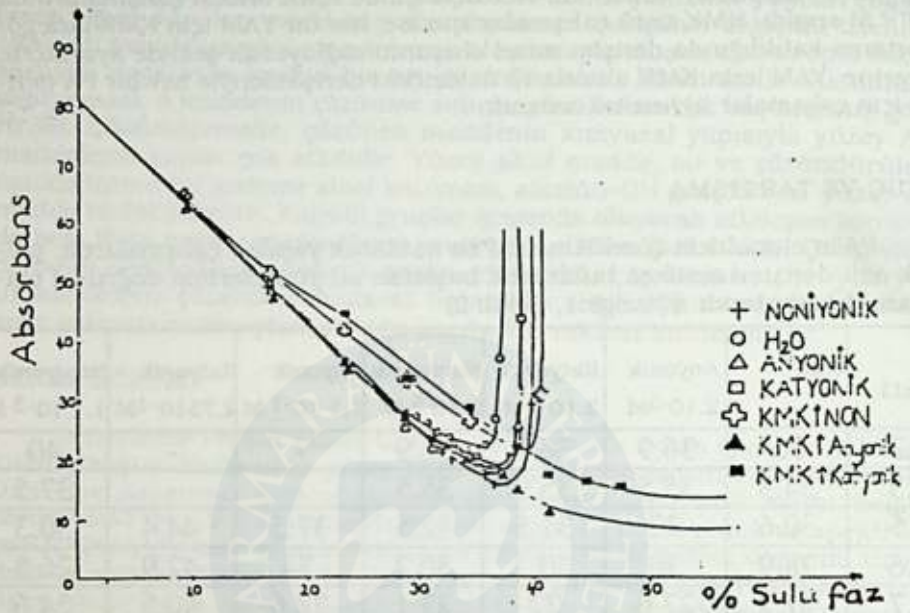
%C (gr/ml.)	H ₂ O	Anyonik $2 \cdot 10^{-5}$ M	Kasyonik $2 \cdot 10^{-5}$ M	Nonyonik $2 \cdot 10^{-5}$ M	Anyonik $1,1 \cdot 10^{-1}$ M	Kasyonik $2,75 \cdot 10^{-1}$ M	Nonyonik $1,1 \cdot 10^{-3}$ M
0.2	36	36.9	36.9	36.9	-	-	40
0.3	34.3	35.5	35.9	35.5	-	-	37.5
0.5	30.6	32	31.5	32.5	37.5	44.4	30.3
0.6	28.9	30	30.3	30.2	34	42.9	26.8
0.7	27.2	27.6	27	27.1	28.6	40.5	24.6
0.8	24.8	24.9	24.9	24.8	27.8	36.8	20

Çizelge: 1 Bulanıklık başlatan H₂O ve YAM çözeltilerinin % derişimleri



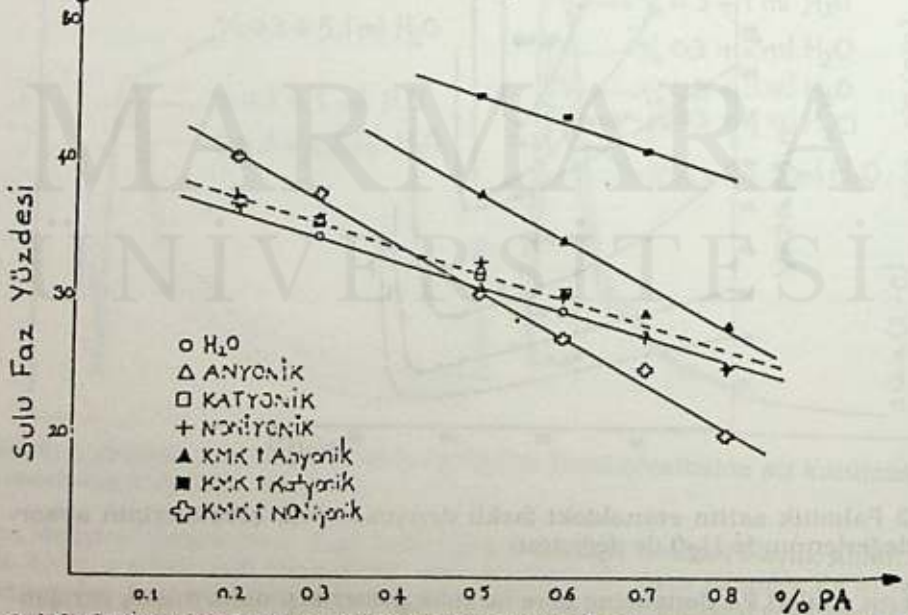
Şekil:2 Palmitik asitin etanoldeki farklı derişimlerdeki çözeltilerinin absorban değerlerinin % H₂O ile değişimi.

YAM'lerin etkileri PA derişimine göre farklılık göstermiş, daha düşük derişimlerde daha etkili olmuşlardır. (Şekil: 3)



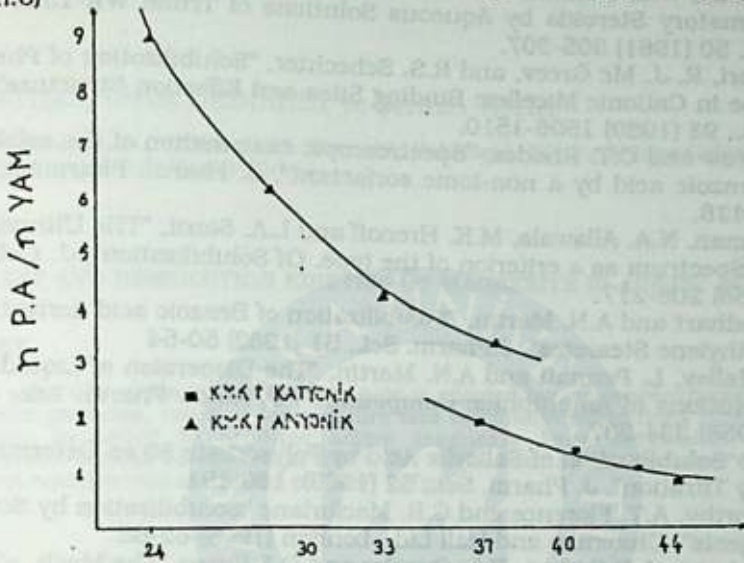
Şekil: 3 PA'nın etanoldeki % 0.2lik çözeltisinin absorbands değerinin H₂O YAM çözeltilerinin % derişimi ile değişimi.

YAM'lerin ortamda monomer halde buldukları KMK öncesi derişimlerde yapılan çalışmalarda saf suya göre önemli bir farklılık görülmemiş yalnızca sulu fazın % derişimi çok az artmıştır. (Şekil: 5).



Şekil: 5 PA'nın farklı derişimlerinde bulanıklık oluşturan su ve sulu faz yüzdesine YAM'lerin etkileri.

YAM'lerin misel halde bulunabildikleri KMK üstü derişimlerinde ki etkileri ise hidrofil gruplara ve PA derişimine göre farklılık göstermiştir. Mol PA/ mol YAM oranı azaldıkça bulanıklık oluşturan su yüzdelerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil:6)



Şekil: 6 KMK sonrası derişimlerde mol PA/ mol YAM ile bulanıklık başlatan çözelti % derişiminin değışimi.

Mol Palmitik asit/mol Anyonik ve mol palmitik asit/ mol katyonik oranında görülen sayısal fark sulu ortamdaki KMK'nu değerleriyle orantılıdır. (Anyonik için $8.2 \cdot 10^{-3}M$, Katyonik için $2.10^{-2}M$). (12). % 0,2-0,3'lük palmitik asit'in etanoldeki çözeltisine anyon aktif ve katyon aktif çözeltilerinin katılmasıyla bulanıklık oluşmamıştır. Daha yüksek derişimlerde ise bulanıklık oluşturan sulu faz yüzdesi suya göre oldukça artmış, katyon aktif, anyon aktüfe göre çok daha etkin olmuştur. Noniyonik, düşük PA derişimlerinde az da olsa sulu faz yüzdesini artırırken yüksek PA derişimlerinde sulu faz yüzdesini azaltma yönünde ters etki göstermiştir. (Şekil:5) Karboksilli asitlerin poly oksitilenli YAM'lerle kompleks oluşturdıkları bilinmektedir. (5) Ayrıca Bazı organik maddelerin noniyonik çözeltilerde suda olduğundan daha az çözünmesi kompleks oluşturmalarıyla açıklanmıştır. (13). Bu bilgilerden aldığımız destekle PA'in belli bir derişim üzerinde non iyonik madde içeren etanol-su ortamında çözünürlüğünün azalmasını kompleks oluşumuyla açıklamak mümkündür. P. Becher çalışmasında alkol derişimi % 20'yi geçliğinde noniyonik maddelerin, B.D. Flockhart da etil alkol derişimi % 9'u geçliğinde anyon aktiflerin misel oluşturmadığını bildirmişlerdir. (11,14). Çalışmamızda % 0.2 ve % 03'lük PA'in çözeltisine, derişim KMK üstünde olacak şekilde anyon aktif ve katyon aktif çözeltileri katıldığında hiçbir bulanıklık oluşmamasını ancak misel çözündürme ile açıklayabiliriz. PA'in polar ve nonpolar çözücülerdeki dalga boylarıyla alkol-su ve alkol-YAM çözeltileri ortamlarındaki dalga boyları değerlerinin karşılaştırılmasından PA'in misel yüzeyinde adsorplanarak çözündüğü sonucuna varılmıştır.

- 1- D.E. Guttma, W.E. Hamlin, J. W. Shell and J.G. Wagner, "Solubilization of Anti-inflammatory Steroids by Aqueous Solutions of Triton WR-1339", *J. Pharm. Sci.*, 50 (1961) 305-307.
- 2- K. Kandori, R. J. Mc Greev, and R.S. Schechter, "Solubilization of Phenol and Benzene in Cationic Micelles: Binding Sites and Ejection Structure", *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 1506-1510.
- 3- M. Donbrow and C.T. Rhodes, "Spectroscopic examination of the solubilization of benzoic acid by a non-ionic surfactant", *J. Pharm. Pharmacol.*, 18 (1966) 424-428.
- 4- S. Riegelman, N.A. Allawala, M.K. Hrenoff and L.A. Starit, "The Ultraviolet absorption Spectrum as a criterion of the type. Of Solubilization", *J. Colloid Sci.*, 13 (1958) 208-217.
- 5- F.W. Goodhart and A.N. Martin, "Solubilization of Benzoic acid derivatives by polyoxyethylene Stearates", *J. Pharm. Sci.*, 51 (1962) 50-54
- 6- W.J. O'Malley, L. Pennati and A.N. Martin, "The Dispersion of Liquids in Aqueous solutions of Amphiphilic Compounds", *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Edn.*, 47 (1958) 334-337.
- 7- N.A. Hall, "Solubilization of Salicylic Acid by Polysorbate 80 as Determined by Solubility Titration", *J. Pharm. Sci.*, 52 (1963). 189-191.
- 8- P.H. Elworthy, A.T. Florence and C.B. Macfarlane "Solubilization by Surface Active Agents", Chapman and Hall Ltd., London (1968) 62-65.
- 9- J.A. Shaeiwitz, A.F.-C. Chan, E.L. Cussler and D.F. Evans, "The Mech. of solubilization in Detergent Solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, 84 (1981) 47-56.
- 10- G. Dahms and K.G. Ludwig, "Neue theoretische Erkenntnisse über die Solubilisation von ölen in Beziehung zur tensidstruktur, CMC. and Aggregationszahl" World Surfactants Congress, München, III (1984) 38-48
- 11- P. Becher, " Nonionic Surface-active Compounds", *J. Colloid Sci.*, 20 (1965) 728-731.
- 12- M.J. Rosen, "Surfactants and interfacial phenomena", J.Wiley, New York (1978) 94-99
- 13- B. A. Mulley and. A.D. Metcalf, "Nonionic Surface-Active Agents", *J. Pharm. Pharmacol.*, 8 (1956) 774-780.
- 14- B.D. Flochart, "The Critical micelle Concentration of Sodium dodecyl sulfate in ethanol-water mixtures", *J. Colloid Sci.*, 12 (1957) 557-565.

MAGNEZİTİN ASETİK ASİTTE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Halil ÇETİŞLİ, Tevfik GEDİKBEY ve Şermin TETİK

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
Yunusemre Kampüsü-Eskişehir-Türkiye

SOLUBILITY AND DISSOLUTION KINETICS OF MAGNESITE IN ACETIC ACID

SUMMARY

The solubility of magnesite in acetic acid is effected by the concentration of acid, size of solid particles, reaction temperature and calcination conditions applied onto magnesite. In order to produce active magnesia from magnesite thermal decomposition should be applied at 650°C for 60 minutes. The activation energy of dissolution reaction was calculated as 38.01 kJ/mol.

ÖZET

Asetik asit çözeltisinde magnezit çözünürlüğü acid derişimi, katı partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı ve magnezite uygulanan kalsinasyon şartları ile etkilenmektedir. Aktif magnezite üretimi için magnezit 650°C sıcaklıkta 60 dk süre ile kalsine edilmelidir. Çözünme reaksiyonu aktivasyon enerjisi 38.01 kJ/mol olarak hesaplanmıştır

GİRİŞ

Metalik magnezyum ve bileşiklerinin üretiminde deniz suyu ve doğal mineraller hammadde olarak kullanılmaktadır. Doğal minerallerden en önemlisi magnezit ($MgCO_3$) olup teorik olarak %47,8 MgO ve %53,2 CO_2 ihtiva eder. Magnezyum tüketiminin %80'i magnezite adı verilen MgO olup hemen hemen tamamına yakını refrakter sanayinde kullanılmaktadır. Bu nedenle MgO'nun brucit [$Mg(OH)_2$] ve magnezit gibi minerallerden termal bozundurma ile üretimi konusunda yayınlanmış çok sayıda çalışma vardır (1-7). Termal bozundurma sonucu elde edilen katı ürünün (MgO) özellikleri bozundurulan madde türü, bozundurma sıcaklığı ve diğer ortam şartlarından etkilenmektedir. Termal bozundurma sıcaklığı arttıkça elde edilen ürünün kimyasal aktivite ve gözenekliliği azalırken bazı ortam şartlarına ve aşınmaya karşı direnci artmaktadır

Kullanıldığı ortam şartlarında dayanıklılığını belirleme, zenginleştirme ve arzu edilen kimyasal bileşiklerini üretme amacı ile karbonat bileşikleri ve dolayısıyla magnezit çözünürlüğü de yaygın olarak çalışılmıştır (8-13). Karbonat bileşikleri çözünürlüğünde ortam pH'ı, ortamın iyonik gücü ve CO_2 kısmi basıncı önemli parametrelerdir. Metal katyonun etkisi sınırlı ise de magnezit çözünme hızı aynı şartlarda diğer karbonatlarıninkinden daha düşüktür (11-13).

Kalsine magnezitin amonyum klorür çözeltisinde çözünürlüğünün kalsinasyon şartları, reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu ile değiştiği fakat amonyum klorür derişiminden bağımsız olduğu belirlenmiştir. Yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyonun aktivasyon enerjisinin 43,16 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (14).

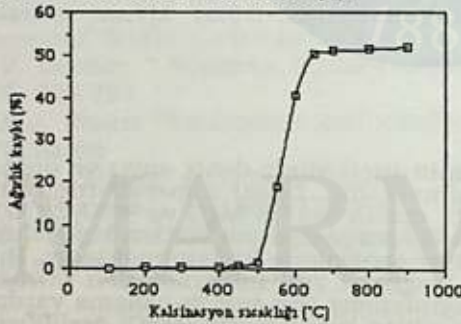
Kütahya KUMAŞ tesislerinde, tane boyutunun küçük olması sebebi ile değerlendirilemeyen magnezitin başta kimya sektöründe olmak üzere alternatif kullanıma imkanını belirlemek amacı ile bu çalışmada magnezit ve kalsine magnezitin sulu asetik asit çözeltisinde çözünürlüğü ve çözünme kinetiği araştırılmıştır.

Kütahya KÜMAŞ tesislerinden -20.00 mm boyutunda temin edilen magnezit bilyalı değirmende öğütülmüş ve elek analizi ile farklı tane boyutlara ayrılmıştır. Herbir örnek 105°C sıcaklıktaki etüde kurutulmuştur. Deneylerde kullanılan örneğin kimyasal, DTA, TG ve DSC analizi, termal ağırlık kaybı ve sulu asetik asit çözeltisinde çözündürülmesi gerçekleştirilmiştir.

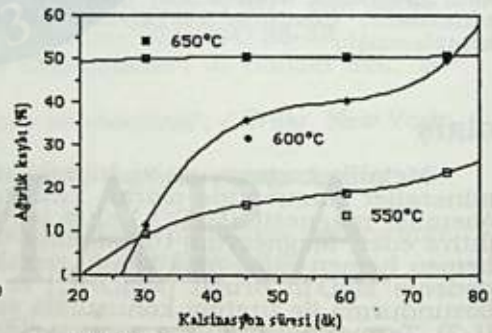
Çözündürme çalışmaları, ceketli ısıtıcı cam reaktörde kantitatif tartımı alınan 5.0 g magnezit ile 100 ml asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör, planlanan reaksiyon sıcaklığına göre sabit sıcaklık su banyosundan sirküle ettirilen akışkan ile ısıtılmış ve reaksiyon karışımı magnetik karıştırıcı ile sürekli sabit hızda karıştırılmıştır. Reaksiyon başlangıcını takiben değişen sürelerde karışımından alınan 1,00 ml örnekteki magnezyum miktarı (indikatör puffer tabletli+kati Eriochrome Black T) indikatör karışımı yanında kompleksometrik yöntem ile belirlenmiştir. Orijinal katı örnekteki ve çözeltideki toplam magnezyum miktarları dikkate alınarak ilgili reaksiyon süresinde çözeltiye alınan magnezyum oranı (x_1) hesaplanmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kimyasal, DTA, TG ve DSC analiz sonucu magnezitin %44.29 MgO, %2.52 CaO, %0.20 Al₂O₃, %0.30 FeO, %0.90 SiO₂ ve %51.77 kızdırma kaybı bileşimli olduğu, pik sıcaklığı 602°C olan 550°-650°C arasında % 49.88 ağırlık kaybına uğrayarak bozunduğu ve bozunma ısısının 476 kJ/kg olduğu bulunmuştur. Bozunmanın tamamlanabilmesi için 650°C da 60 dk kalsine edilmesi gerekmektedir (Şekil 1 ve 2). Materyalde safsızlık olarak bulunan kalsit (CaCO₃) 725°C sıcaklıkta bozunmakta ve yaklaşık % 1 ağırlık kaybına neden olmaktadır. Kalsit magnezitten daha yüksek sıcaklıkta bozunmaktadır(5).



Şekil 1. Magnezitin kalsinasyon sıcaklığı ile ağırlık kaybı değişimi



Şekil 2. Magnezitin kalsinasyon süresi ile ağırlık kaybı değişimi

Doğal magnezitin asit çözeltisinde 37°C reaksiyon sıcaklığında çözünme veriminin asit derişimi ve ortalama tane boyutu (çap, ϕ) ile değişimi Çizelge 1 de, aynı magnezitin 1.25 M asit çözeltisinde çözünme veriminin reaksiyon sıcaklığı ve ortalama tane boyutu ile değişimi Çizelge 2 de verilmiştir. Doğal magnezitin çözünürlüğü en az asit derişiminin değiştirilmesinden etkilenmiştir. Stokiyometrik orandan daha fazla asit kullanımı durumunda çözünme artmış, fakat stokiyometrik orandan fazla olması durumunda asit derişiminin değişimi ile çözünme daha sınırlı değişmektedir. Kullanılan asitin zayıf bir asit olması sebebi ile asit derişimindeki değişme ortam pH'nın sınırlı değişmesine ve beklenildiği gibi çözünme veriminin de sınırlı değişmesine sebep olmuştur (11-13).

Doğal magnezitin çözünme verimi ortalama partikül çapının küçülmesi ile artmıştır (Şekil 3). Çalışılan örneklerden en küçük boyutlu ($\phi=0.1260$ mm) magnezit çözünürlüğü bir önceki ($\phi=0.1820$ mm) magnezit çözünürlüğünden daha düşük bulunmuştur. Katı örnekteki silika safsızlığının artması sonucu katı faz yoğunluğunun artmasına karşılık reaksiyon sisteminin sürekli aynı hızda karıştırılması sebebi ile bu grup reaksiyonlarda yeterli türbülans ve dolayısıyla katı partiküllerin sıvı fazda

homojen dağılımı sağlanamamış ve çözünme veriminde yanıtıcı bir düşme belirlenmiştir.

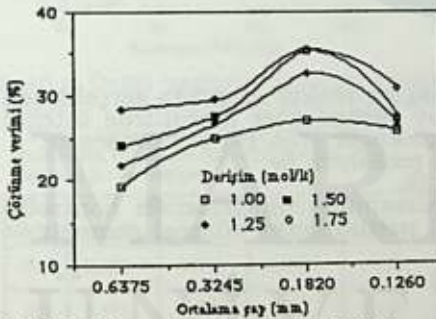
Doğal magnezit çözünme verimi en fazla reaksiyon sıcaklığının artışı ile artmıştır (Şekil 4). Reaksiyon sıcaklığının artışı, Arrhenius denkleminde beklenildiği gibi çözünme hızını artırması yanında oluşan karbonik asitin bozunmasını da hızlandırarak ortamdaki karbonat türevlerinin düşük derişimde (dengeden uzak) kalmasını sağlamaktadır. Reaksiyon sisteminde CO₂ kısmi basıncının yüksek olması karbonatların çözünürlüğünü azaltmaktadır (9,11-13). Reaksiyon sıcaklığının çözünme verimi üzerindeki etkisi tanecik boyutunun değişmesinden etkilenmemektedir (Şekil 4).

Çizelge 1. Magnezit Çözünme Veriminin (%) Asit Derişimi ve Tane Boyutu ile Değişimi

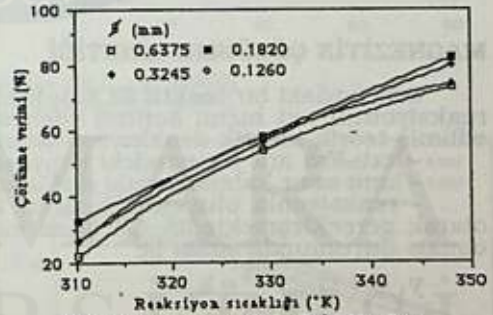
Reaksiyon süresi (dk)	Asit derişimi (mol/lit)				Ømm
	1.0	1.25	1.50	1.75	
15	10.62	11.53	12.37	12.69	0.6375
35	19.22	21.88	24.16	28.42	
45	25.20	26.19	30.43	34.19	
15	11.99	12.51	14.21	15.39	0.3245
35	25.03	26.71	27.59	29.48	
45	30.16	30.50	31.73	35.09	
15	14.15	19.60	20.07	23.85	0.1820
35	27.04	32.58	35.23	35.54	
45	31.66	37.32	38.97	40.71	
15	13.04	15.34	18.32	20.68	0.1260
35	25.82	26.46	27.16	30.71	
45	30.60	31.92	32.02	34.13	

Çizelge 2. Magnezit Çözünme Veriminin (%) Reaksiyon Sıcaklığı ve Tane Boyutu ile Değişimi

Reaks. süresi (dk)	Reaksiyon sıcaklığı			Ø mm
	37°C	56°C	75°C	
15	11.53	30.85	53.66	0.6375
35	21.88	54.26	73.33	
45	26.19	59.04	77.57	
15	12.51	40.07	59.36	0.3245
35	26.71	56.88	79.78	
45	30.50	61.71	80.53	
15	19.60	43.11	74.54	0.1820
35	32.58	58.39	82.25	
45	37.32	61.95	85.95	
15	15.34	37.36	52.55	0.1260
35	26.46	58.37	74.37	
45	31.92	59.76	77.71	



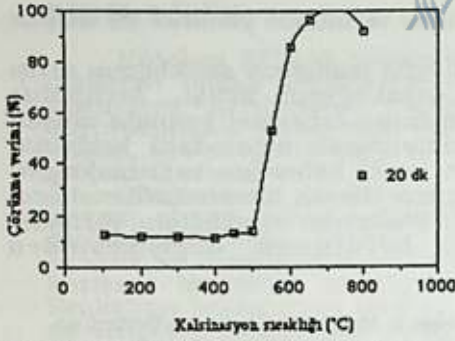
Şekil 3. Magnezit çözünme veriminin ortalama tane boyutu ile değişimi



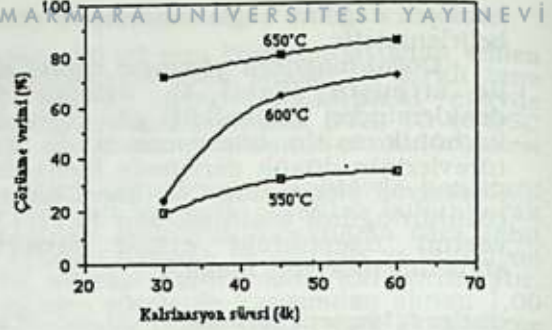
Şekil 4. Magnezit çözünürlüğünün reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

Çalışmanın ikinci bölümünde, magnezit çözünürlüğünün kalsinasyon sıcaklık ve süresi ile değişimi ve etkin şartlarda kalsine edilen magnezit çözünürlüğünün reaksiyon ortam şartları ile değişimi çalışılmış, çözücü olarak 1.25 M asetik asit çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 5 ve 6 de görüldüğü gibi çözünürlüğün kalsinasyon sıcaklık ve süresi ile etkin bir şekilde değiştiği, katı faz bozunma oranının artışı ile hızla arttığı, 700°C üzerindeki sıcaklıklarda ise sınırlı da olsa çözünürlüğün azaldığı belirlenmiştir. Uygulanan termal bozundurma sıcaklığı ve bozundurma ortam şartları magnezit veya brucitten elde edilen katı ürün kimyasal aktivite ve yüzey özellikleri üzerinde etkili olmaktadır (2-6). Magnezitten aktif magnezya üretimi için magnezitin 650°C sıcaklıkta 60 dk süre ile termal bozundurulması gerekmektedir.

Etkin şartlarda (650°C, 60 dk) hazırlanan magnezit çözünürlüğünün asit derişimi, tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (5 dk) Çizelge 3 de verilmiştir. Asit derişimi, tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığının çözünürlük üzerindeki etkisi, gerek aktif magnezya gerekse magnezit için (Çizelge 1,2 ve 3) aynı paralelliktedir. Etkin şartlarda hazırlanan magnezyadaki magnezyumun tamamını çözülmek için en ilüman reaksiyon şartlarında bile 15-20 dk gibi kısa bir zaman yeterli olmaktadır.



Şekil 5. Magnezit çözünme veriminin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi (reaksiyon sic.:37°C,süre: 20 dk).



Şekil 6.Çözünürlüğün kalsinasyon sıcaklık ve süresi ile değişimi. (reaksiyon sic.:37°C,süre:5dk.)

Çizelge 3.Kalsine Magnezit Çözünürlüğünün Asit Derişimi,Tane Boyutu ve Reaksi-yon Sıcaklığı ile Değişimi. (kalsinasyon sıcaklık ve süresi: 650°C ve 60 dk)

Deri. C (M)	Ortalama Tane Boyutu (mm)					
	0.6375		0.3245		0.18200.1260	
	Reaksiyon Sıcaklığı °C					
	30	37	42	30	30	30
1.00	65.08	70.61	78.91	-	90.90	-
1.25	75.78	82.03	90.98	93.48	98.81	86.28
1.50	82.10	86.01	93.97	-	100.0	-

MAGNEZİTİN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Sıvı fazdaki bir reaktif ile katı fazdaki bir reaktif arasında gerçekleşen reaksiyonun net hızını kontrol eden olay türüne göre literatürde integre edilmiş teorik kinetik denklemleri önerilmektedir (15). Bu tür prosesler,

- katı-sıvı ara yüzeyindeki kimyasal reaksiyon ile

- limit sınır katmanındaki difüzyon ile

olarak gerçekleşmektedir. Çözünen katı partiküllerin küresel geometride olması durumunda sırası ile

$$y_1 = 1 - (1 - x_1)^{1/3} = k_1 t \quad 1$$

$$y_1 = 1 - (1 - x_1)^{1/3} = k_2 t \quad 2$$

$$y_2 = [1 - (1 - x_1)^{1/3}]^2 = k_3 t \quad 3$$

$$y_3 = 1 - 2/3 x_1 - (1 - x_1)^{2/3} = k_4 t \quad 4$$

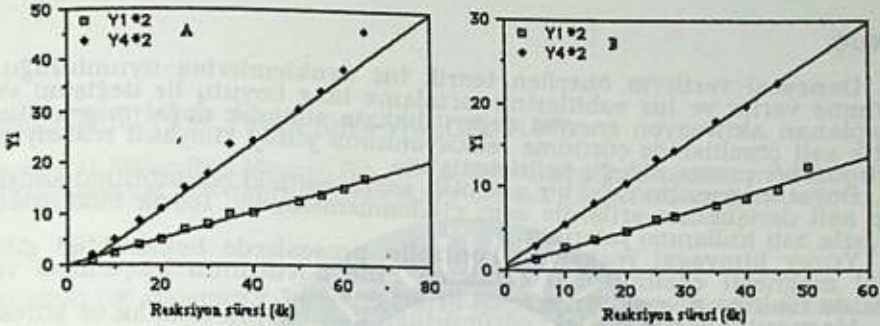
denklemleri, katı ve sıvı fazdaki reaktiflerin stokiometrik oranda alınması durumunda ise 1. denklem yerine

$$y_4 = (1 - x_1)^{-2/3} = k_5 t \quad 5$$

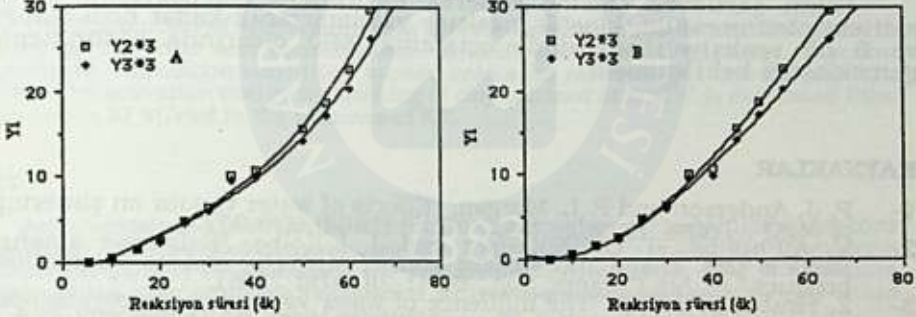
denklemleri önerilmiş ve bazı çalışmacılar tarafından başarıyla uygulanmıştır (14-16). Gözlenen hız sabiti, hız sınırlayıcı olay türüne göre difüzyon katsayısı, yüzey reaksiyon hız sabiti, sıvı fazdaki reaktif derişimi, katı partikül başlangıç yarıçapı ve reaksiyon sıcaklığının fonksiyonudur.

Magnezitin asetik asit çözeltisinde çözünme kinetiğinin belirlenmesi amacı ile, deney verileri ve hazırlanan bilgisayar programı kullanılarak tüm deneylere ait zamanla değişen y_i değerleri hesaplanmış ve zamana karşı y_i = f(x_i) değişim grafikleri çizilmiştir. Doğal magnezite ait grafiklerin Şekil 7' ve 8'deki grafikler gibi oldukları görülmüştür. Verilerin teorik kinetik denklemlere uyumlulukları dikkate alınarak; çözünme reaksiyonunda katı ürün katmanında difüzyonun etkin olmadığı, reaktiflerin stokiometrik oranda olmasında veriler 1. ve 5. denkleme uyumlulukları hemen hemen

aynı iken, sıvı fazdaki reaktifin aşırı alınmasında verilerin sadece 1. denklemine uygun düştüğü belirlenmiştir. Grafiklerin değerlendirilmesiyle çözünme reaksiyonunun kimyasal reaksiyon kontrollü bir proses olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7. Doğal magnezit çözünme reaksiyonuna ait $t \rightarrow y_1$ grafiği (çözücü: 1.0 M (A) ve 1.5 M (B) CH_3COOH , reaksiyon sic. :37°C)

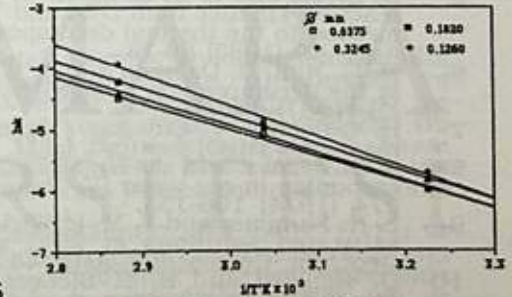


Şekil 8. Doğal magnezit çözünme reaksiyonuna ait $t \rightarrow y_1$ grafiği (çözücü: 1.0 M (A) ve 1.5 M (B) CH_3COOH , reaksiyon sic. :37°C)

Çizelge 4 Gözlenen Hız Sabiti ($k_{göz} \times 10^3 \text{ dk}^{-1}$) ve Aktivasyon Enerjisinin (kj/mol) Ortalama Tane Boyutu (ϕ) ile Değişimi

Reak. T °K	Ortalama Tane Boyutu (mm)			
	0.6375	0.3245	0.1820	0.1260
310	2.467	2.538	2.936	3.392
329	6.171	6.680	7.737	7.648
348	11.068	11.931	14.479	19.601
E_a	35.567	36.693	37.757	42.048

5



Şekil 9. Arrhenius grafikleri

1.25 M asit çözeltisinde doğal magnezit çözünme reaksiyonlarına ait gözlenen hız sabitlerinin tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (Çizelge 4) çözünme veriminin ilgili değişkenler ile değişimiyle (Çizelge 2.) aynı paralelliktedir. Hız sabitli tane boyutunun küçülmesi ile sürekli artmaktadır.

Heterojen reaksiyonlarda gözlenen aktivasyon enerjisi ve dolayısıyla hız sabitinin sıcaklık ile değişimi net proses hızını sınırlayan olay türüne göre değişmektedir (15,16). Arrhenius grafiğinden (Şekil 9) hesaplanan göre gözlenen aktivasyon enerjisi ortalama 38.01 kj/mol olup tane boyutu ile sınırlı değildir. (Çizelge 4) Hesaplanan aktivasyon enerjilerinin 20 kj/mol'den büyük olması çözünme reaksiyonunun limit sınır katmanında difüzyon ile değil yüzey kimyasal reaksiyon ile kontrollü gerçekleştiğini doğrulamıştır (8,10,14-16).

Etkin şartlarda kalsine edilerek hazırlanan magnezyanın asetik asit

çözeltilinde çok hızlı çözüldüğü, reaksiyonun ilk beş dakika süresinde %65, hatta %100'ünün tamamlanması sebebi ile kinetik inceleme yapılamamıştır. Magnezyanın bu ortamda çözünmesi asit-baz reaksiyonunda beklenen hızla gerçekleşmektedir.

SONUÇ

Deneyisel verilerin önerilen teorik hız denklemlerine uyumluluğu, çözünme verim ve hız sabitlerinin ortalama tane boyutu ile değişimi ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri dikkate alınarak doğal magnezitin asetik asit çözeltilinde çözünme reaksiyonunun yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü bir proses olduğu belirlenmiştir.

Doğal magnezitin zayıf bir asit olan asetik asitteki çözünürlüğü sınırlı olup asit derişiminin artışı ile aşırı etkilenmemektedir. Teorik miktardan %5 fazla asit kullanımı yeterlidir.

Yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü proseslerde beklenildiği gibi doğal magnezit çözünürlüğü ortalama tane boyutunun küçülmesi ve bilhassa reaksiyon sıcaklığının artışı ile artmaktadır.

Magnezitin asetik asitteki çözünürlüğü kalsinasyon sıcaklık ve süresi ile aşırı etkilenmektedir. Çözünen aktif magnezit üretimi için magnezitin 650°C sıcaklıkta 60 dk süre ile termal bozundurulması gerekmektedir.

Etkin şartlarda kalsine edilerek hazırlanan magnezitin asetik asitteki çözünmesinin, kinetik inceleme yapılamayacak kadar hızlı olduğu ve 5 dk reaksiyon süresinde ortalama %90 civarında çözünmenin gerçekleştiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- 1- P. J. Anderson and P. L. Morgan, "Effects of water vapour on sintering of MgO", *Trans. Faraday Soc.*, 60 (5) (1964) 930-937.
- 2- V. A. Phillips, H. Opperhauser and J. L. Kolbe, "Relations among particle size, shape and surface area of Mg(OH)₂ and its calcination product", *J. Am. Ceramic Soc.*, 61 (1-2) (1978) 75-81.
- 3- Z. Hrabec, S. Svelik, "The influence of water vapour on decomposition of magnesite and brucite", *Thermochimica Acta*, 92 (1985) 653-656.
- 4- A. F. Moodie and C. E. Waible, "MgO morphology and the thermal transformation of Mg(OH)₂", *J. Cryst. Growth*, 74 (1986) 89-100.
- 5- D. Blecic and Z. D. Zivkovic, "A new method for the determination of reaction kinetics from DTA and TG curves. Part 2. Application of the method to the thermal decomposition of carbonates", *Thermochimica Acta*, 60 (1983) 69-76.
- 6- M. G. Kim, U. Dahmen and A. W. Searcy, "Structural transformations in the decomposition of Mg(OH)₂ and MgCO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (3) (1987) 146-154.
- 7- H. Gülensoy, Y. Erdoğan, "Magnezit (MgCO₃) ve diğer kaynaklardan magnezit (MgO) üretimi", *I.T.U. Dergisi*, 37 (3) (1979) 39-44.
- 8- R. A. Berner and J. W. Morse, "Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water IV. Theory of calcite dissolution" *Amer. J. Sci.*, 274 (1974) 108-134.
- 9- L. N. Plummer and T. M. L. Wigley, "The dissolution of calcite in CO₂-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure" *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40 (1976) 191-202.
- 10- D. Rickard and E. L. Sjöberg, "Mixed kinetic control of calcite dissolution rates", *Amer. J. Sci.*, 283 (1983) 815-830.
- 11- E. L. Sjöberg and D. T. Rickard, "Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions" *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (1984) 485-493.
- 12- L. N. Plummer and E. Busenberg, "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 (1982) 1011-1040.
- 13- L. Chou, R. M. Garrels and R. Wollast, "Comparative study of the kinetics and mechanism of dissolution of carbonate minerals", *Chem. Geology*, 78 (1989) 269-282.
- 14- A. M. Ranjitham and P.R. Khangaonkar, "Leaching behaviour of calcined magnesite with ammonium chloride solutions", *Hydrometallurgy*, 23 (1990) 177-189.
- 15- M. E. Wadsworth and J. D. Miller, "Hydrometallurgical processes in Rate processes of Extractive Metallurgy", H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth (Ed.), Plenum Press, New York (1979) 133-244.
- 16- H. Cetişli and T. Gedikbey, "Dissolution kinetics of sepiolite from Eskişehir (Turkey) in hydrochloric and nitric acids", *Clay minerals*, 25 (1990) 207-215.

ALÜNİTLİ KAOLİNLERDEN ALÜMİNYUMUN ASİTLİ ORTAMDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Halil ÇETİŞLİ (*) ve Turan Kaya YAZICILAR (**)

(*)Anadolu Ü., Mühendislik Mimarlık Fak., Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir-Türkiye
(**) Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun-Türkiye

LEACHING OF ALUMINIUM FROM ALUNITE-KAOLINITE CLAY IN ACID MEDIUM

SUMMARY

The dissolution of aluminium from alunite-kaolinite clays in acid solutions is effected by the kind and concentration of acid, size of solid particles, reaction temperature, calcination conditions applied onto solid material and amount of KF in solution. The activation energy for leaching of clay calcined at 600°C is decreased from 44 kJ/mol to 27 kJ/mol in the presence of KF.

ÖZET

Asit çözeltisinde alüniltili kaolin killelerinden alüminyumun çözündürülmesi asit türü ve derişimi, katı partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı, katı materyale uygulanan kalsinasyon şartları ve çözeltideki KF miktarı ile değişmektedir. 600°C sıcaklıkta kalsine edilen kilin çözünme reaksiyonu aktivasyon enerjisi 44 kJ/mol olup etkin oranda KF varlığında 27 kJ/mol e azalmıştır.

GİRİŞ

Yer yüzünde en bol bulunan metal alüminyum olmasına karşılık işlenebilir cevherleri içinde en önemlisi boksittir. Alüminyum ve bileşiklerinin yaygın kullanılması, cevher rezervlerinin sınırlı ve tükenebilir olması sebebi ile alüminyum stratajik metaller arasındadır. Bu nedenle boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi giderek önem kazanmaktadır. Halen rakipsiz olan Bayer metodu ile üretilen alümina üretiminde kaolin, alünit gibi alüminyum oranı yüksek mineraller boksite alternatif olarak görülmektedir.

Farklı endüstrilerin vazgeçilemez hammaddesi olan kaolin (1-11) ve alünit (12-17) üzerinde çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiş olup son yıllarda çalışmalar bu cevherlerden alümina üretimi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Türkiye her iki cevher rezervlerine sahip ise de kaolinlerimiz, bilhassa seramik endüstrisinde kullanımını sınırlandıran değişen oranlarda alünit safsızlıkları bulundurmaktadır. Sülfat safsızlığı sebebi ile ekonomik değerlendirilemeyen fakat alümina oranı yüksek bu alüniltili kaolinler de alümina üretiminde alternatif bir kaynaktır. Bu çalışmada alüniltili kaolindeki alüminyumun asit çözeltisi ile çözündürülmesi ve çözünme kinetiği araştırılmıştır.

DENEL BÖLÜMÜ

Beyaz kaolin olarak pazarlanan alüniltili kaolin DOLSAN A.Ş. (Eskişehir) den temin edilmiş, çeneli kırıcı ve bilyalı değirmende öğütülmüş, elek

analizi ile farklı boyutlu stok örnekler hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan örnekler 110°C da kurutulularak kimyasal, DTA, TG analizleri ve asit çözeltisinde çözündürülme çalışması gerçekleştirilmiştir.

Kantitatif tartımı alınan yaklaşık 5,0 gr örnek planlanan fırın sıcaklığında belirlenen sürede kalsine edilmiş, ağırlık kaybı hesaplanmıştır. Hazırlanan bu örnek 150 ml kapasiteli cekefi ısıtıcı cam reaktördeki, planlanan reaksiyon sıcaklığına gelmiş, 100 ml asit çözeltisine ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, sabit sıcaklık su veya yağ banyosundan sirküle ettirilen akışkan ile ısıtılmış, magnetik karıştırıcı ile sürekli sabit hızda karıştırılmıştır. Reaksiyon başlangıcına takiben belirlenen sürelerde reaksiyon karışımından 1,00 ml örnek alınmış, süzme ve yıkamaya takiben süzöntüdeki alüminyum miktarı hematoksilin indikatörü yanında kompleksometrik yöntem ile belirlenmiştir. İlgili reaksiyon süresinde çözeltiliye alınan ve kullanılan orijinal materyaldeki toplam alüminyum miktarı dikkate alınarak çözünen alüminyum oranı(x_1) hesaplanmıştır.

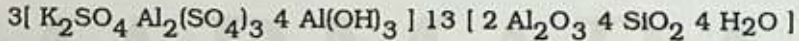
Yayınlanmış çalışmalarda önerilen ve başarıyla uygulanan (17-20) çözünen partikül geometrisi ve net proses hızını sınırlayan olay türüne göre değişen, katı-sıvı heterojen reaksiyonlara ait model kinetik denklemleri kullanılarak; gerçekleştirilen tüm deneyler için zamana karşı $y = f(x_1)$ değişim grafikleri çizilmiştir. Denel verilerin uyumlu olduğu, reaksiyon ile oluşan katı ürün gözeneklerinde diffüzyon ile kontrollü reaksiyonlar için önerilen

$$y = 1 - 2/3 x_1 - (1-x_1)^{2/3} = k_{göz} t$$

model denkleme ait grafik eğiminden gözlenen hız sabiti değerleri hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kullanılan materyalimizin pik sıcaklığı 557°C olan 500°-650°C ve 780°C olan 750°-825°C sıcaklık bölgelerinde iki endotermik bozunmaya uğradığı DTA ve TG analiz ile belirlenmiştir. Birinci endotermik bozunma gerek kaolin(1-4) gerekse alünit (12-14) yapıdaki yapı (hidroksil) sularının uzaklaştırılmasına, ikinci endotermik bozunma ise alünit yapıdaki alüminyum sülfatın bozunmasına karşılıktır. Kimyasal, DTA ve TG analiz ve termal ağırlık kaybı sonuçları dikkate alınarak materyalin



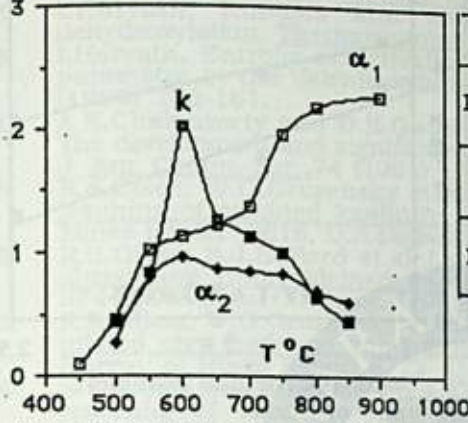
ampirik formüllü alünitli kaolin olduğu sonucuna varılmıştır. Materyaldeki alünit % 27, kaolin ise % 73 civarında olup demir ve magnezyum safsızlığı bulundurmaktadır. Alünitli kaolinin ampirik formülüne göre teorik ve denel kimyasal bileşimi Çizelge 1. de verilmiştir.

Çizelge 1 Alünitli Kaolinin Denel ve Teorik Bileşimi (%)

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	H ₂ O	K ₂ O	Diğerleri
Denel	34,92	37,40	0,72	0,88	10,84	12,70	---	2,54
Teorik	33,97	38,81	---	---	10,45	13,70	3,07	---

Materyal aktif hale getirilmeden gerek kaolin (6-9) gerekse alünit (14-18) yapıdaki bileşenlerin etkin oran ve hızda çözeltili fazına alınması mümkün olmamaktadır. Şekil 1 de görüldüğü gibi alünitli kaolindeki alüminyumun çözeltili fazına alınmasında da materyale uygulanan termal bozundurma sıcaklık ve süresi en etkin değişkenlerdendir. Doğal materyaldeki alüminyumun maksimum hız ve oranda çözeltili fazına alınabilmesi için alünitli kaolinin 600°C da 60 dk kalsine edilmesi gerekmektedir. Termal bozundurma sıcaklık ve süresi katı partikül boyutuna göre değişebilir ise de çözünme verim ve bilhassa hızı bu sıcaklık ve süreden daha fazla olması durumunda hızla düşmektedir. Çözünme hız ve verimi alünitli kaolindeki yapı dönüşümüne bağlı olup

Şekil 1 Ağırlık kaybı ($10\alpha_1$) çözünme verimi (α_2) ve hız sabitinin ($\times 10^3 \text{ dk}^{-1}$) örnek kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi



Kals. süre: 60dk, reak. sic.: 95°C., süre: 120 dk, çözücü: 2.0 M H₂SO₄

Çizelge 3. Çözeltiliye Geçen Alüminyum Oranı (%) ve Hız Sabitinin ($\times 10^3 \text{ dk}^{-1}$) Reaksiyon Sıcaklığı ve Çözeltideki KF Miktarı ile Değişimi

KF / Al ₂ O ₃	Reaksiyon sıcaklığı, °C					
	72		87		95	
	α	k	α	k	α	k
-	38.6	7.46	48.2	11.91	64.6	20.24
0.15	-	-	-	-	69.9	20.97
0.30	74.0	16.12	79.3	21.95	84.1	29.70
0.35	-	-	-	-	83.7	22.61
0.45	-	-	-	-	90.2	13.26
0.60	-	-	-	-	90.5	7.27

Kals.: 600°C da 60 dk, çözücü: 2.0 M H₂SO₄, süre: 30 dk

Çizelge 2 Çözeltiliye Geçen Alüminyum Oranı (%) ve Hız Sabitinin ($\times 10^3 \text{ dk}^{-1}$) Asit Türü Derişimi ile Değişimi.

	Asit Derişimi M				
	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
H ₂ SO ₄	55.7	64.6	64.6	69.1	74.9
	13.23	13.97	20.24	22.61	21.27
HCl	-	-	61.2	64.1	68.3
	-	-	20.80	23.63	27.07
HCl*	-	-	87.2	89.3	90.4
	-	-	15.22	10.75	7.95

Kals.: 600°C da 60 dk, reak. sic.: 95°C süre: 30 dk (*) KF mik.: 0.30

Çizelge 4. Çözeltiliye Geçen Alüminyum Oranı (%) ve Hız Sabitinin ($\times 10^3 \text{ dk}^{-1}$) Ortalama Tane Boyutu ile Değişimi

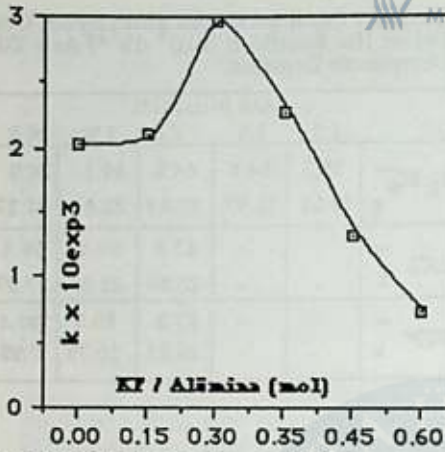
Ortalama Çap (mm)	KF'siz		KF/Al ₂ O ₃ : 0.30	
	α	k	α	k
0.1820	64.6	20.24	84.1	29.70
0.1260	69.5	21.13	85.7	4.70
0.0960	72.2	23.86	90.9	10.52
0.0750	70.6	21.85	89.6	10.75

Kals.: 600°C da 60 dk, reak. sic.: 95°C süre: 30 dk, çözücü: 2.0 M H₂SO₄

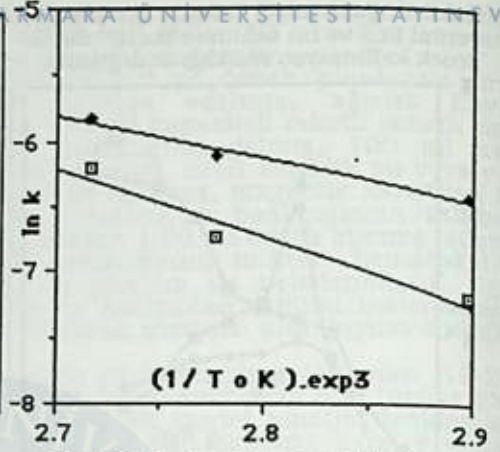
materyaldeki kaolinin metakaoline, alüminin ise anhidrit yapıya dönüşmesi (9.14) fakat yapı suyunun tamamen uzaklaştırılmamış olması gerekmektedir.

Etkin şartlarda (600°C, 60 dk) termal bozundurma ile hazırlanan materyaldeki alüminyumun çözelti fazına alınmasında asit türü ve derişiminin etkisi Çizelge 2 de verilmiştir. Her iki asit için asit derişiminin artışı ile çözünme verimi artmakta, 2.0 M ve daha yüksek derişimli çözeltilerde materyaldeki alüminyumun % 95 den fazlası (120 dk) çözelti fazına alınmaktadır. Reaksiyon karışım viskozitesinin artmasına bağlı olarak didiffüzyon ile kütle aktarımının azalması sebebi ile, bilhassa H₂SO₄ lü ortamda, asitin aşırı alınmasında çözünme hızı düşmektedir. Leaching proseslerinde sıvı faz reaktifinin aşırı alınması; sıvı fazda kütle aktarımının zorlanmasına, istenmeyen bileşenlerin çözelti fazına alınmasına, katı reaktifde yapı yıkılmasına neden olabilmekte ve bunun sonucu çözünme hızında düşmenin yanısıra filtrasyon ve ayırma prosesinde sorunlar yaratmaktadır (6,7,11,16). Sıvı faz reaktif stokiyometrik orandan fazla olmalı fakat aşırı olmamalıdır.

Çözelti ortamına KF tuzunun ilavesinde materyaldeki alüminyumun çözünme hız ve verimi değişmektedir (Çizelge 3). Çözeltideki KF / katı fazdaki Al₂O₃ mol oranı 0.3 (ağırlıkça % 17) olmasında çözünme hızı maksimum değere ulaşmaktadır (Şekil 2). Aynı boyutlu materyalin çözüldürülmesinde KF'nin aşırı alınması veya etkin oranda KF miktarının



Şekil 2 Gözlenen hız sabitinin ortamdaki KF miktarı ile değişimi



Şekil 3 Arrhenius grafikleri.

sabit tutulup katı partikül boyutunun küçülmesi (Çizelge 4) alüminyum çözünme hızının düşmesine sebep olmaktadır. Killerdeki alüminyumun silisyumdan daha hızlı çözünmesine karşılık, ortamda aşırı KF bulunmasında silisyumun çözünmesi artmaktadır. Bunun sonucu reaksiyonla oluşan katı ürün (silika) gözenek duvarlarının yıkulmasına bağlı olarak katı ürün gözeneklerinde difüzyon ile kütle aktarımı zorlanmaktadır. Asitli ortamda florür türevleri veya HF asitli ortamda kuvvetli asit ve bazı tuzlar killerdeki alüminyumun çözündürülmesinde katalitik etki göstermektedir (8,9,21,23).

KF'süz ortamda, alünitli kaolindeki alüminyumun çözünme hız ve verimi katı partikül boyutunun küçülmesi ile artmakta, etkin oranda KF varlığında ise çözünme hızı düşmektedir (Çizelge 4). Etkin çözünme hız ve verimi için partikül boyutu materyal ve proses şartlarına göre belirlenmesi gerekmektedir (5-7,16).

Gerek KF'li ve gerekse KF'süz ortamda alünitli kaolindeki alüminyumun çözünme hız ve verimi sıcaklığın artışı ile artmaktadır (Çizelge 3). Arrhenius bağıntısı dikkate alınarak çizilen grafik (Şekil 3) eğiminden gözlenen aktivasyon enerjisi değerleri; KF yokluğunda 44,00 kJ/mol, etkin oranda KF varlığında ise 27,13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 540°C sıcaklıkta hazırlanan kaolindeki alüminyumun HCl'li ortamda çözündürülmesinde aktivasyon enerjisi 71,00 kJ/mol, etkin oranda KF varlığında ise 22,80 kJ/mol hesaplanmıştır (8). KF bulunması durumunda aktivasyon enerjisinin düşmesi bu tuzun (florür türevleri) katalitik aktivitesini doğrulamaktadır. H₂SO₄ çözeltisinde alünitteki alüminyumun çözündürülmesine ait aktivasyon enerjisinin düşük (17) ve çözücü asitin farklı olması sebebi ile alünitli kaolinin çözündürülmesine ait aktivasyon enerjisi kaolinkinden daha düşüktür.

SONUÇ

Alünitli kaolindeki alüminyumun çözündürülmesinde kalsinasyon şartları, asit türü ve derişimi, reaksiyon sıcaklığı etkili olmaktadır. 600°C da 60 dk kalsine edilen materyal 95°C da 2,0 M H₂SO₄ çözeltisinde çözündürülmesinde maksimum çözünme verimi (120 dk da % 96,6) ve hız sabiti (2,024.10⁻³ dk⁻¹) elde edilmiştir.

Alünitli kaolindeki alüminyumun çözünme reaksiyonu, reaksiyonla oluşan katı ürün katmanında difüzyon ile kontrollü heterojen bir reaksiyondur. Çözelti ortamında bulunan KF, katı partikül boyutu büyüdükçe gözenek düzenleyici ve katalizör olarak etkin rol oynamaktadır. Çözünme reaksiyonu aktivasyon enerjisi 44,00 kJ/mol olup 0,3 mol oranında KF varlığında 27,13 kJ/mol değerine düşmektedir.

KAYNAKLAR

- 1 T.Lawrence, J.Drzal et.al., Effects of calcination on the surface properties of kaolinite, J. Coll. Inter. Sci., 93 (1983) 126-139.
- 2 I.Horvath, Kinetics and compensation effect in kaolinite dehydroxylation, Thermochimica Acta, 85 (1985) 193-198.
- 3 I.Horvath, Entropy of activation as a possible structure-sensitive parameter in the dehydroxylation of kaolinite, Reactivity Solids, 7 (1989) 173-181.
- 4 A.K.Chakravorty and D.K.Ghosh, Kaolinite-mullite reaction series : The development and significance of a binary aluminosilicate phase, J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 1401-1406.
- 5 R.S.Olsen, W.G.Gruzensky et.al, Effects of feed preparation on HCl leaching of calcined kaolinite clay to recover alumina, Bureau of Mines Report 8618, U.S.Department.Interior. (1982) 24p
- 6 R.S.Olsen, S.J.Bullard et.al., Leaching rates for the HCl extraction of aluminium from calcined kaolinitic clay, Bureau of Mines Report 8744, U.S.Department.Interior. (1983) 11p.
- 7 R.S.Olsen, W.G.Gruzensky et.al., Factors affecting the preparation of milled clay feed and solids-liquid separation after HCl leaching, Bureau of Mines Report 8772 U.S.Department.Interior. (1983) 25p
- 8 S.Y.Gajam and S.Raghavan, A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinitic clay in the presence of fluoride ions, Hydrometallurgy, 5 (1985) 143-158.
- 9 M.Murat and M.Driouche, Conductometric investigations on the dissolution of metakaolinite in dilute hydrofluoric acid, Clay Miner. 23 (1988) 55-67
- 10 R.S.Olsen, W.G.Gruzensky et.al. Leaching aluminium from calcined kaolinitic clay with nitric acid, Bureau of Mines Report 8834, U.S.Department.Interior.(1983) 14p
- 11 N.K.Mifra, R.G.Dastidar et.al., Kinetics of the leaching process of clay minerals in acid and alkali medium, J.Indian.Chem.Soc. (1986) 747-751.
- 12 H.Gülensoy, Türk alünitlerinin termogravimetrik ve mikrokaleorimetrik metodlarla etüdü ve piroliz ürünlerinin suda ve sülfat asitindeki çözünürlüklerinin tespiti, MTA Ens.Mecm. 7,1 (1968) 93-128.
- 13 K.Bohmhammel and R.Naumann, Thermoanalytical and calorimetric investigations on the formation and decomposition of some alunites, Thermochimica Acta 121 (1987) 109-119.
- 14 T.Gedikbey ve R.Gözoğul, Şaphane alünit cevherinden alüminyum sülfat üretiminde tane boyutunun kalsinasyon üzerindeki etkisi, Ana.Ü.Müh.Mim.Fak.Der. IV (1988) 47-58.
- 15 Hazen et.al., Recovery of alumina values from alunite ore, U.S.Patent Num : 4,618,480 (1986) 34p
- 16 L.J.Froisland, M.L.Wouden et.al., Acid sulfation of alunite, Bureau of Mines Report 9222, U.S.Department.Interior (1989) 12p
- 17 M.Ozdemir, Alünit Cevherinin Asidik Ortamda Leachingi ve Reaksiyon Kinetiği (Yük.lisans tezi) Anadolu Ü.Fen Bil. Ens.(1990) 70p
- 18 T.K.Yazıcılar, Asidik Ortamda Kaolindeki Alüminyumun Çözündürülmesi ve Reaksiyon Kinetiği (Yük.lisans tezi) Anadolu Ü.Fen Bil. Ens. (1991) 118p
- 19 M.E.Wadworth and J.D.Miller, Hydrometallurgical processes in Rates Processes of Extractive Metallurgy, H.Y.Sohn and M.E.Wadworth (Ed.) Plenum Press, New York (1979) 133-197
- 20 H.Cetisli and T.Gedikbey, Dissolution kinetics of sepiolite from Eskisehir(Turkey) in hydrochloric and nitric acids, Clay Miner., 25 (1990) 207-215.
- 21 W.E.Kline and H.S.Fogler, Dissolution kinetics : The nature of the particle attack of layered silicate in HF, Chem.Eng.Sci., 36 (1981) 871-884
- 22 W.E.Kline and H.S.Fogler, Dissolution of silicate minerals by hydrofluoric acid, Ind.Eng.Chem.Fundam., 20 (1981) 155-161.
- 23 W.E.Kline and H.S.Fogler, Dissolution kinetics : Catalysis by strong acids, J.Coll.Inter.Sci., 82 (1981) 93-102
- 24 W.E.Kline and H.S.Fogler, Dissolution Kinetics : Catalysis by salts, J.Coll.Inter.Sci., 82 (1981) 103-115.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

Handwritten signature or mark at the bottom center of the page.

SÜLFANİLAMİD DIAZO TUZUNUN 1 - NAFTİLAMİN İLE KENETLENME KİNETİĞİ

Nuhi DEMİRCİOĞLU* Mahmut BAYRAMOĞLU** Nazım TOPÇU*** Zeynep CEYLAN***

(*) Atatürk Ünv., Çevre Sorunları Araştırma Mer. Müd., Erzurum - Türkiye

(**) Atatürk Ünv., Müh. Fakültesi, Kimya Müh. Böl., Erzurum - Türkiye

(***) Atatürk Ünv., Müh. Fakültesi, Çevre Müh. Böl., Erzurum - Türkiye

KINETICS OF COUPLING OF DIAZOTIZED SULFANILAMID WITH 1 - NAPHTILAMINE

SUMMARY

In this study, the coupling kinetics of sulfanilamid diazonium salt with 1 - naphthylamine has been studied by spectrophotometric method. In the experiments conducted at constant temperature, 25 °C, pH has been varied between 2.2 - 3.4, reactant concentration between 1.25×10^{-5} - 5×10^{-5} M and ionic strength between 0.1 - 1 M. The reaction has been confirmed to be of second order and rate constants and the dissociation constant of 1 - naphthylamine has been calculated.

ÖZET

Bu çalışmada sülfanilamid diazo tuzunun 1 - naftilamin ile kenetlenme kinetiği spektrofotometrik metotla incelenmiştir. Deneylerde sıcaklık 25 °C da sabit tutularak, pH 2.2 - 3.4 arasında, reaktan derişimi 1.25×10^{-5} - 5×10^{-5} M ve iyonik kuvvet 0.1 - 1 M arasında değiştirildi. Reaksiyonun 2. mertebeden olduğu doğrulanarak 1 - naftilaminin bazlık sabiti hesaplandı.

GİRİŞ

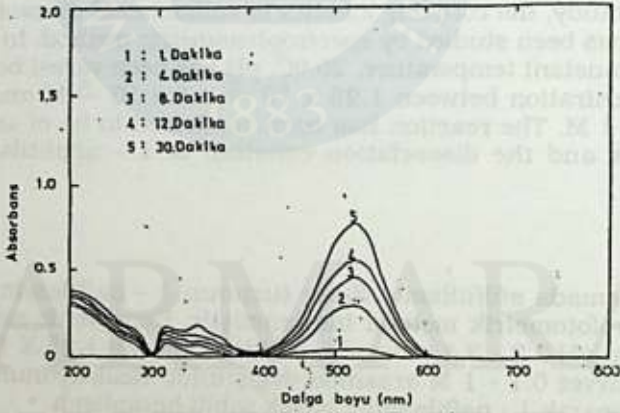
NO_x , hava kirliliğine doğrudan sebep olması yanısıra, ozon ile birlikte fotokimyasal smog oluşturması ve SO_2 nin sülfirik aside yükseltgenmesini katalizlemesi gibi hava kirliliğine dolaylı olarak da katkıda bulunmaktadır. Değişik NO_x analiz metodları arasında halen en yaygın kullanılanı Gries-saltzman metodudur. Bu kolorimetrik metod, sülfanilik asidin nitrit iyonları ile diazolanması sonucunda oluşan diazonyum tuzunun 1 - naftilamin ile kenetlenerek verdiği kırmızı - mor renkli azo boyasının 550 nm de spektrofotometrik ölçümüne dayanır (1,2,3). Bu metodun seyreltik NO_x derişimlerinde yetersiz kaldığı görüşü oldukça yaygındır. Sülfanilik asit yerine sülfanilamid kullanıldığında, reaksiyonunun hızının arttığı, dolayısıyla sülfanilamid'in sülfanilik aside göre daha avantajlı olduğu belirtilmiştir (4). Ayrıca suda NO_2^- tayini de benzer şekilde sülfanilamid ile yapılmaktadır (5). Bu nedenlerden dolayı, NO_x analiz metoduna katkıda bulunacağı düşünmesiyle, bu çalışmada, sülfanilamid diazo tuzunun 1 - naftilamin ile kenetlenme kinetiği



spektrofotometrik metotla incelendi.

DENEL BÖLÜM

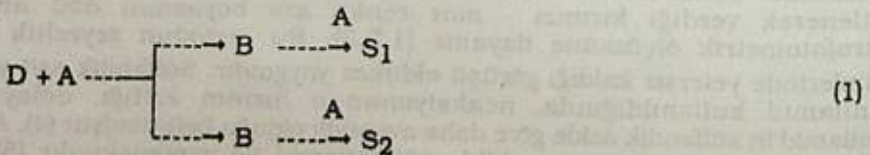
Denemelerde proanalitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı. Her deney için sülfanilamid diazo tuzu ve 1 - naftilamin çözeltileri taze olarak hazırlandı. Reaksiyon ortamının pH sını sabit tutmak amacıyla HCl+ Potasyum hidrojen ftalat tampon sistemi kullanıldı. Deneyler 1 cm optik yolu kuvvetler kullanılarak, SHIMADZU UV.160A tipi spektrofotometresinin kinetik modunda yapıldı. Bütün deneyler 25 ± 0.1 °C de yapıldı. Deneylerde pH, reaktan derişimi ve iyonik kuvvet parametre olarak alındı. Sıcaklık, bir termostat ile 25 ± 0.1 °C sabit tutuldu. Değişik reaksiyon sürelerinde alınan reaksiyon ortamının spektrumlarından, kinetik çalışma için en uygun dalga boyu 519 nm olarak saptandı (Şekil 1). Bütün pH değerlerinde boyar maddenin ekstensiyon katsayısı yaklaşık $195000 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1}$ olarak ölçüldü. Deneylerde kuvete önce 1.5 cm^3 1 - naftilamin çözeltisi kondu, sonra mikro pipetle 1.5 cm^3 diazo tuzu çözeltisi hızlı bir şekilde boşaltılarak reaksiyon derhal başlatıldı. Reaktan derişimleri 1.25×10^{-5} - 5×10^{-5} M arasında değiştirilerek stokiyometrik oranda deneylerde kullanıldı. pH 2.2 - 3.4 arasında değiştirildi.



Şekil 1. Reaksiyonunun belirli zamanlarında reaksiyon ortamının spektrumları (pH = 2.4, Reaktan derişimi = 5×10^{-5} M)

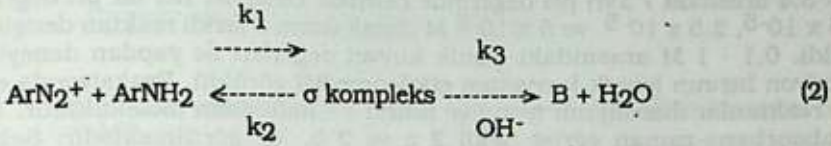
TARTIŞMA VE SONUÇ

Kenetlenme reaksiyonu aşağıdaki mekanizmaya göre yürüyerek gerçekleşmektedir (6,7).



Burada; D = diazonyum tuzu, A = 1 - naftilamin, B = p. substitue azo

boyar maddesi, C = o - substitue azo boyar maddesi ve S₁ , S₂ disubstitue azo boyar maddesini göstermektedir. Kenetlenme reaksiyonunda ara ürün p - substitue boyar madde olup çok az miktar o - türevi ve eser miktarda disubstitue ürünler, oluşmaktadır. Bu nedenle kenetlenme reaksiyonunda sadece o-substitue ürünün oluştuğu varsayıldı.



Bu reaksiyon bir σ kompleksi üzerinden SN2 mekanizmasına göre yürümektedir. σ kompleksin OH⁻ ile reaksiyonu hız kontrol edici adım olup, toplam 2. mertebededir (8,9). Ayrıca



Denge reaksiyonları da dikkate alınır

$$r_B = k \cdot [D] \cdot [A_t] \quad (4)$$

reaksiyon hız denklemleri yazılır. Burada; A_t toplam amin derişimi, k hız sabiti olup

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot K_w}{(k_2 [\text{H}^+] + k_3 \cdot K_w) \left(1 + \frac{K_b}{K_w} \cdot [\text{H}^+] \right)} \quad (5)$$

eşitliği verilir. Eğer reaktan derişimleri stokiyometrik oranda alınır (4) eşitliğinin integrasyonu ile:

$$\frac{B}{[A_0 - B]} = A_0 \cdot kt \quad (6)$$

(6) eşitliği elde edilir. Burada A₀ başlangıç reaktan derişimidir. Lambert - Beer kanunu:

$$\text{Abs} = \epsilon [B] \quad (7)$$

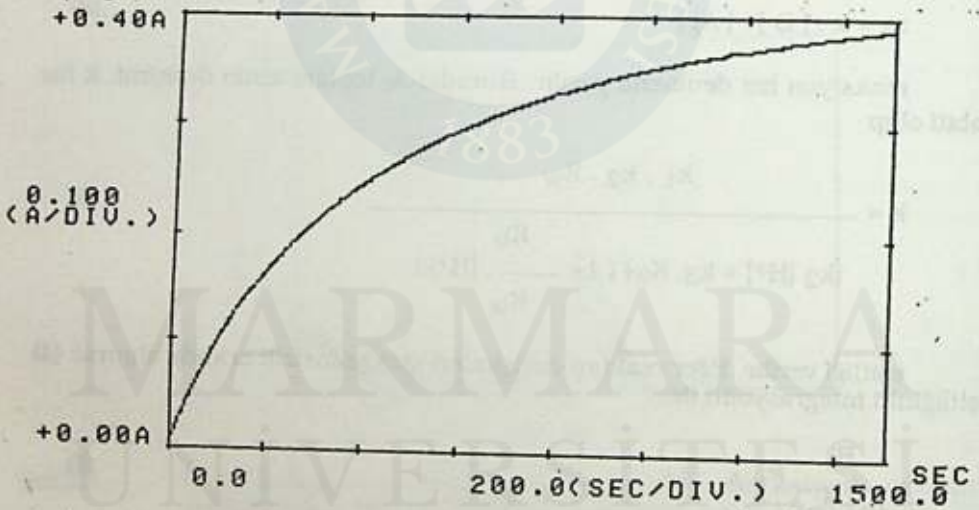
şeklinde gösterilir ve (6) eşitliği yeniden düzenlenirse

$$\frac{1}{\text{Abs}} = \frac{1}{\epsilon A_0} + \frac{1}{\epsilon A_0^2} \left(\frac{1}{t} \right) \quad (8)$$

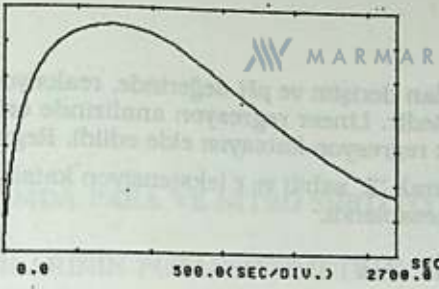
ve (5) eşitliği yeniden düzenlenirse:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \left[\frac{k_2 + k_3 K_b}{k_1 \cdot k_3 \cdot K_w} \right] [H^+] + \left[\frac{k_2 \cdot K_b}{k_1 \cdot k_3 \cdot K_w^2} \right] [H^+]^2 \quad (9)$$

eşitlikleri elde edilir. pH 'nın reaksiyon hızına etkisini incelemek üzere 2.2 - 3.4 arasında 7 ayrı pH değerinde çalışıldı. Deneyler her bir pH değerinde 1.25×10^{-5} , 2.5×10^{-5} ve 5×10^{-5} M olmak üzere 3 farklı reaktan derişimi ile yapıldı. 0.1 - 1 M arasındaki iyonik kuvvet değerleri ile yapılan deneylerde reaksiyon hızının iyonik kuvvetten etkilenmediği görüldü. Reaksiyonda etkin olan reaktanlar diazonyum iyonu ve nötral 1 - naftilamin molekülüdür. Tipik bir absorbanz-zaman eğrisi Şekil 2 a ve 2 b. 'de görülmektedir. Şekiller incelendiğinde aynı pH değerinde (pH = 2.41) düşük derişimde (1.25×10^{-5} M) absorbanz - zaman eğrisi devamlı artmakta fakat yüksek derişimde / 5×10^{-5} M) ise absorbanstaki artma bir maksimuma ulaştıktan sonra azalmaktadır. Boyar madde de bir çökme meydana gelmekte ve absorbanz azalmaktadır. Reaksiyon hızı pH ve reaktan derişiminin artışı ile artmaktadır. Birinci periyotta reaksiyonun kinetiği incelenerek hız sabitleri elde edildi. 2. periyotta ise boyar maddenin çökme kinetiği incelenmektedir.

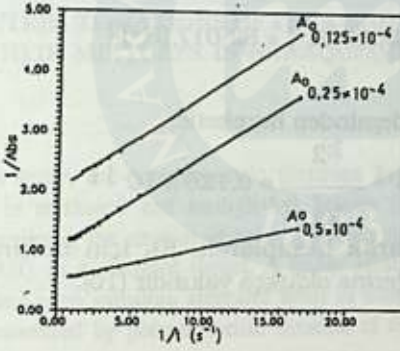


Şekil 2a. Tipik Bir Absorbans Zaman Eğrisi (pH = 2.41, Reaktan Derişimi 1.25×10^{-5} M)

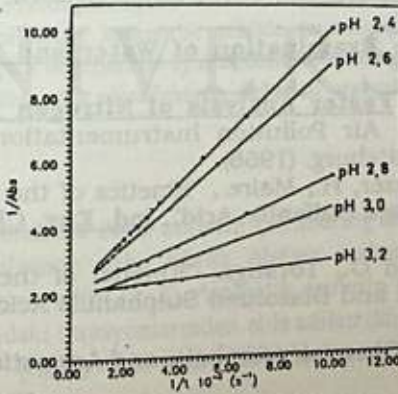


Şekil 2 b. Tıpkı Bir Absorbans Zaman Eğrisi (pH = 2.41 , Reaktan Derişimi 5×10^{-5} M))

Şekil 3. 'de pH = 3.0 'e ait $1/\text{Abs}$, $1/t$ grafikleri farklı reaktan konsantrasyonlarında verilmiştir. Ayrıca Şekil 4. 'de değişik pH değerleriyle yürütülen deneylerin $1/\text{Abs}$, $1/t$ grafikleri verilmiştir (Reaktan Derişimi 1.25×10^{-5} M).



Şekil 3. pH = 3.0 'e ait $1/\text{Abs}$, $1/t$ Grafikleri



Şekil 4. Değişik pH Değerleriyle Yürütülen Deneylerin $1/\text{Abs}$, $1/t$ Grafikleri (Reaktan Derişimi 1.25×10^{-5} M)

Bu şekillere göre, çalışılan derişim ve pH değerinde; reaksiyonun toplam 2. mertebeden olduğu görülmektedir. Lineer regresyon analizinde ortalama 20 veri kullanılarak 0.995 'den büyük regresyon katsayısı elde edildi. Regresyondan elde edilen a ve b değerleri kullanılarak "k" sabiti ve ε (ekstensiyon katsayısı) 10a ve 10b eşitliklerinden faydalanılarak hesaplandı.

$$k = \frac{a}{b \cdot A_0} \quad \epsilon = \frac{1}{b \cdot A_0} \quad (10a, 10b)$$

Hesapla bulunan ε değeri ile ölçülen ε değerinin deney hataları içerisinde uyum sağladığı görüldü. Reaksiyon ortamının iyonik kuvveti 1<0.1 olduğundan, H⁺ derişimi hesaplanmasında (11) denkleminde faydalanılmıştır.

$$\log [H^+] = -pH + \frac{0.5 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (11)$$

(9) denklemine uygun olarak yapılan regresyon analizi sonucu şu şekildedir. (data sayısı = 7, R² = 0.9999)

$$\frac{1}{k} = 8.895 \times 10^{-5} + 0.660016 [H^+] + 82.017 [H^+]^2 \quad (12)$$

elde edildi. (9) ve (11) denkleminde hareketle;

$$k_1 \cdot 1.1242 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5^{-1} \frac{k_2}{k_3} = 0.126 \times 10^{-11}$$

ve K_b = 7.32 x 10⁻¹¹ olarak hesaplandı. K_b için bulunan bu değer, literatürde verilen 8.4 x 10⁻¹¹ değerine oldukça yakındır (10).

KAYNAKLAR

1. Air pollution, Air quality criteria for Nitrofen oxide, NATO Committee on the Challenges of Modern Society, (1973).
2. Environmental Health Criteria, Oxides of Nitrogen, Geneva, World Health Organization (WHO), (1977).
3. Selected Methods of Measuring Air Pollutants, Geneva, World Health Organization (WHO), (1976).
4. Standart Methods For the Examination of Water and Waste Water, AWWA, WPCF., 16th. ed., (1985).
5. E.L., Kothny, P.K. Mueller., Faster Analysis of Nitrogen Dioxide with Continuous Analyzers., In : Air Pollution Instrumentation monograph, Instrument Society of America, Pittsburg, (1966).
6. J., Bourne., M., Kut., J., Lenzer, H., Malre., "Kinetics of the diazo coupling between 1-Naphthol and Diazotized Sulfanilic Acid", Ind. Eng. Chem. Res., 29, (1980), 1761-1765.
7. J.R., Bourne, C., Hilber and G., Tovstiga, "Kineticci of the azo coupling reactions between 1 - Naphthol and Diazotized Sulphanilic Acid, Chem. Eng. Commun., 37, (1985), 293-314.
8. H., Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry Aliphatic and Aromatic Compounds", Interscience, New York, (1961).
9. S., Patal, "The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups", New York (1978).
10. Handbook of Chemistry and Physics, CRC press inc, Florida, (1984).

SUSUZ ORTAMDA PARA VE NİTRO SÜBTİTİYE AROMATİK ASİTLERİN VE KARIŞIMLARININ POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLARI

Cemal ÖZEROĞLU ve A. Sezai SARAÇ

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Maslak-80626-
İstanbul-Türkiye*

POTENTIOMETRIC TITRATIONS OF PARA AND NITRO SUBSTITUE AROMATIC ACIDS AND THEIR MIXTURES IN NONAQUEOUS MEDIA

SUMMARY

In this study, the potentiometric titrations have been reported for the titrations of aromatic acids in methanol and methylethyl ketone (MEK). Good analytical results were obtained in determining the amount of acids and their mixtures by using tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) as a standard titrant. A linear relationship has been found between pKa values of para and nitro substitue aromatic acids in water and the half neutralization potential (HNP) values measured by potentiometric titration of the same acids in methanol and MEK.

ÖZET

Para ve nitro sübstitiye aromatik asitlerin metanol ve metiletil ketondaki titrasyonları incelenmiştir. Tetrabutilamonyum hidroksid (TBAH) titrant olarak kullanılarak asit ve asit karışımlarının miktarları hassas bir şekilde saptanmıştır. Para ve nitro sübstitiye aromatik asitlerin sudaki pKa değerleri ile aynı asitlerin metanol ve MEK çözücülerinde potansiyometrik titrasyon ile ölçülen yarı nötralizasyon değerleri arasında lineer ilişki bulunmuştur.

GİRİŞ

Sulu ortamda zayıf asitlerin çözünürlüğünün az olması ve susuz çözücülerin potansiyel skalasının daha büyük olması nedeni ile zayıf asitlerin susuz ortam titrasyonları tercih edilir (1-2). Aromatik asitlerin tetrabutilamonyum hidroksid (3-4) ile susuz ortamdaki titrasyonlarından elde edilen dönüm noktasındaki yarı nötralizasyon potansiyelleri (HNP) ile aynı asitlerin sudaki pKa değerleri arasındaki ilgi araştırılmıştır (5).

2-Nitrobenzoik, 3-Nitrobenzoik, 4-Nitrobenzoik, 2,4-Dinitrobenzoik, 2,5-Dinitrobenzoik, 3,5-Dinitrobenzoik gibi nitro sübstitüye aromatik asitlerin, 4-Klorobenzoik, 4-Bromobenzoik, 4-Florobenzoik, 4-Metoksibenzoik, 4-Aminobenzoik gibi para sübstitüye aromatik asitlerin, Benzoik ve Pikrik asidin ve karışımlarının metiletil keton (MEK) ve metanol çözücülerinde metanol-izopropil alkol karışımındaki 0.0964 N TBAH (Merck) ile potansiyometrik titrasyonları yapılmıştır. Titrasyonlarda E336A Metrohm Herisau potansiyometre ve E436D Metrohm Herisau titrasyon seti kullanılmıştır. Titrasyonda cam elektrod ve çözeltisi LiCl ün metanoldaki doygun çözeltisi ile değiştirilen kalomel elektrod kullanılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

MEK ve metanol çözücülerinde para ve nitro sübstitüye aromatik asitlerin miktarlarının tayini yapılmış ve bu çözücülerdeki HNP (mV) değerleri saptanmıştır.

Para ve nitro sübstitüye aromatik asitlerin 0.38 ile 4.79 arasında değişen sudaki pKa değerlerinden, MEK ve metanol çözücülerindeki titrasyon eğrilerinden ve bulunan HNP (mV) değerlerinden yararlanarak uygun üçlü asit karışımlarının analitik olarak hassas bir şekilde saptanması yapılmıştır. Ayrıca aromatik asitlerin susuz çözücülerde elde edilen HNP (mV) değerleri ile aynı asitlerinin sudaki pKa değerleri arasında lineer bir ilişki bulunmuştur. Asitlerin sudaki pKa değeri arttıkça MEK ve metanol çözücülerindeki HNP (mV) değerleri azalmaktadır (Tablo 1-2).

KAYNAKLAR

1. E. A. M. F. Dahmen, "Electroanalysis, theory and application in aqueous and non aqueous media and in automatic chemical control", Elsevier Sci.Publ.B.V., 1986
2. J. S. Fritz, "Acid-base titrations in nonaqueous solvent", Allyn and Bacon Inc., Boston, 1973.
3. B. Kratochvil, "Titration in nonaqueous solvents" *Anal.Chem.*, 50 (1978) 153R-159R
4. L. W. Marple and G. J. Scheppers, "Acid-base equilibria in tert-butyl alcohol" *Anal.Chem.*, 38 (1966) 553-558
5. A. Önen and A. S. Saraç, "Nonaqueous potentiometry of nitrogen containing compounds in chlorobenzene and chlorobenzene-acetic anhydride mixture" *Fres. Z. Anal. Chemie.* 328 (1987) 663-664.

Tablo 1: Para ve Nitro Sübstitiye Aromatik Asitlerin 0.0964 N TBAH ile Metanol Çözücüsündeki Potansiyometrik Titrasyon Sonuçları.

ASİTLER	* pKa	HNP (mV)	Tartılan (mg.)	% Verim
Pikrik	0.38	-28	62.40	100.86
2,4-Dinitrobenzoik	1.43	-102	60.70	99.36
2,5-Dinitrobenzoik	1.62	-114	58.63	99.40
2-Nitrobenzoik	2.17	-128	45.60	100.68
3,5-Dinitrobenzoik	2.82	-134	57.00	100.44
4-Nitrobenzoik	4.44	-160	46.80	99.78
3-Nitrobenzoik	3.45	-168	46.70	100.00
4-Bromobenzoik	3.97	-182	56.40	99.62
4-Klorobenzoik	3.98	-184	43.45	100.97
4-Florobenzoik	4.14	-196	38.20	100.76
Benzoik	4.20	-198	35.40	99.76
4-Metoksibenzoik	4.44	-202	44.52	100.55
4-Aminobenzoik	4.97	-222	40.45	99.65

* : Nobert Adolp Lange, PH.D. "Handbook of Chemistry" McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1961

Tablo 2: Para ve Nitro Sübstitüe Aromatik Asit Karışımlarının 0.0964 N TBAH ile Metanol Çözücüsündeki Potansiyometrik Titrasyon Sonuçları

ASİTLER	pKa	Tartılan (mg.)	Bulunan (mg)	% Verim
Pikrik	0.38	43.98	47.17	100.61
2,4-Dinitrobenzoik	1.43	29.75	29.65	99.66
4-Aminobenzoik	4.97	22.00	21.81	99.15
Pikrik	0.38	43.10	43.07	99.93
2,4-Dinitrobenzoik	1.43	28.00	27.60	98.59
4-Metoksibenzoik	4.44	24.80	24.20	97.58
Pikrik	0.38	43.60	43.07	98.78
2,4-Dinitrobenzoik	1.43	27.30	27.60	101.10
Benzoik	4.20	22.10	21.78	98.55
Pikrik	0.38	41.55	41.96	100.98
2-Nitrobenzoik	2.17	21.65	21.75	101.16
4-Aminobenzoik	4.97	23.30	23.13	99.29
Pikrik	0.38	42.15	41.96	99.55
2-Nitrobenzoik	2.17	20.60	20.94	101.66
4-Metoksibenzoik	4.44	24.70	24.93	100.95
Pikrik	0.38	41.62	41.96	100.82
3,5-Dinitrobenzoik	2.82	28.80	28.63	99.40
4-Aminobenzoik	4.97	23.90	23.80	99.58
Pikrik	0.38	41.65	41.96	100.74
3,5-Dinitrobenzoik	2.82	27.70	27.60	99.66
4-Metoksibenzoik	4.44	20.60	19.80	98.70
Pikrik	0.38	41.80	41.96	100.38
4-Nitrobenzoik	3.44	23.90	24.16	101.08
4-Aminobenzoik	4.97	23.20	23.13	99.72

URANYUMUN SEYRELTİK SULU ÇÖZELTİLERDEN DOĞAL ZEOLİTE ADSORBSİYONUNUN İNCELENMESİ

Alpaslan GÜMÜŞ* Görsel BAKŞI* Memduh S. TANER**
Şule ÖLMEZ**

* İzmir Fen Lisesi, Bornova - İzmir

** Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Bornova - İzmir

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF URANIUM FROM AQUEOUS SOLUTION ON NATURAL ZEOLITE

SUMMARY

In this study utility of a natural zeolite (clinoptilolite) in the adsorption of uranium from dilute aqueous solution has been investigated. For this purpose, first, natural zeolite sample has been activated with hydrochloric acid. The adsorption of uranium from aqueous solution on activated zeolite under various pH, uranium concentrations, contact times and temperatures have been tested and the optimum adsorption conditions have been determined.

ÖZET

Bu çalışmada zeolitlerin adsorban özelliklerinden yararlanılarak, doğal bir zeolit (klinoptilolit) seyreltik sulu çözeltilerdeki uranyumun adsorbsiyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla önce, zeolit üzerinde hidroklorik asit ile asit aktivasyonu uygulanmıştır. Aktive edilmiş zeolite sulu çözeltilerdeki uranyumun adsorbsiyonu farklı pH, uranyum konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık koşullarında incelenerek optimum adsorbsiyon koşulları saptanmıştır.

GİRİŞ

Spesifik bir takım adsorbanlar üzerinde yapılan araştırmalarda, bunların doğal sulardan uranyum adsorbsiyonunda etkin oldukları bulunmuştur. Bu konuda doğal mineraller, çeşitli metallerin silikatları, kalsiyum fosfatın suni jelleri, alüminojeller, ferrijeller, titanojeller..vb.uranyum ekstraksiyonu için adsorban olarak incelenmişlerdir (1).

Doğal minerallerden biri olan zeolitler, alkali ve toprak alkali grubu elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanmaktadır.

lanmaktadır. Doğal ve yapay olarak ikiye ayrılan zeolitler genel olarak adsorbsiyon, iyon değişimi ve kataliz alanlarında kullanılmakta olup, son otuz yılda endüstriyel uygulama alanına da girmişlerdir (2). Zeolitler uzun ömürlü radyoizotopların uzun süre depolanmasında ,radyoaktif atıkların muamelesi ve radyo nüklidlerin seçimli olarak ayrılmasında kullanılmaktadırlar. Bu konuda, doğal ve yapay zeolitler ile radyonüklidlerin (özellikle Cs, Cr, Co, Eu, Sr'in radyoizotopları) ayrılması üzerine bir çok çalışma mevcuttur (3-6). Uranyum ile ilgili çok az çalışma olup, literatürde Japonya ve Yugoslavya'da yapılan çalışmalara rastlanılmıştır. Hocevar (7), yüksek sıcaklıkta NaY-FAU sentetik zeolitte UO_2^{2+} 'nin iyon değişimi üzerine bir çalışma yapmış, Miumura (8) ise zeolit A kullanarak UO_2^{2+} 'nin adsorbsiyonunu incelemiştir

DENEL BÖLÜM

Materyal

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerinin sulu alüminyum silikatları olup, yapısal formülleri $x((M_1^+, M_{1/2}^{2+})) \cdot (AlO_2)_y \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ olarak verilmektedir (9). Zeolitlerin kristal yapılarında gözenek hacmi, toplam hacmin %20-50'ine ulaşabilmektedir. Bu nedenle ticari adsorban olarak kullanılırlar. Zeolitlerde gözeneklere girişi sağlayan geçitler molekül büyüklükleri seviyesindedir ve kristal yapıya bağlı olarak tek düzedir. Ancak bu geçitlerden geçebilen moleküller adsorblanır. Bu özelliklerinden dolayı zeolitler moleküler elek olarak da isimlendirilirler. Zeolitler belirtilen özellikleri yanında yüksek iyon değişim kapasiteleri, kristal yapılarının bozulmadan dehidrasyon ve rehidrasyona uygunlukları yüzünden bir çok kullanım alanı bulmuşlardır. Bu çalışmada Balıkesir-Bigadiç yöresi doğal zeolit (klinoptilolit) örneği kullanılmıştır.

Aktivasyon

Adsorban olarak kullanılan materyalin aktivasyona tabi tutulması ile gözenekliliği, adsorbsiyon kapasitesi artırılabilir. Bu çalışmada zeolit örnekleri asit ile aktive edilmişlerdir. Bu amaçla kırılmış, öğütülmüş ham zeolit örneği 60 mesh (<250 μ m) elekten geçirilerek 105 °C 'de 2 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. -250 μ m tanecikli zeolit örneği, % 10 HCl çözeltisi ile karıştırılmış, ortam pH'ı sabit kalıncaya kadar işlem devam etmiştir. Karışım vakum pompası kullanılarak Whatman 42 süzgeç kağıdından süzölmüş, süzöntüde Cl iyonları kalmayınca kadar örnekler saf su ile yıkanmışlardır. Süzgeç kağıdında kalan zeolit 110 °C'de 1.5 saat süre ile kurutularak işleme hazır hale getirilmiştir.

Adsorbsiyon Deneyleri

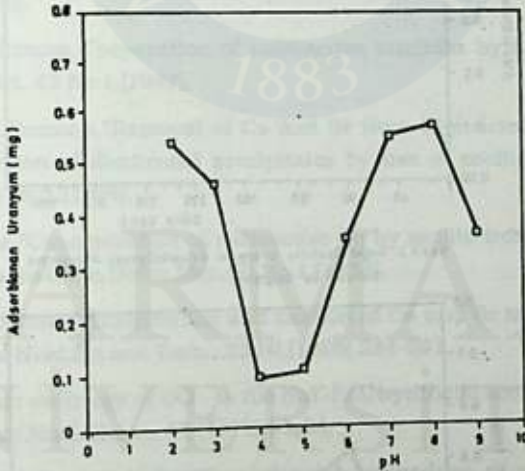
Denemelerde 0.5 g aktifleştirilmiş zeolit örnekleri saf uranil nitrattan çıkılarak hazırlanan standart uranyum çözeltileri ile manyetik karıştırıcıda, değişik sürelerde karıştırılmıştır. Karışım Whatman 42 süzgeç kağıdından

süzüldükten sonra sulu fazdaki uranyum konsantrasyonu Dibenzoil Metan (DBM, 395 nm, $2.0 \cdot 10^{-4}$) yöntemi ile Shimadzu UV-Vis 260 Model Spektrofotometresi kullanılarak saptanmıştır.

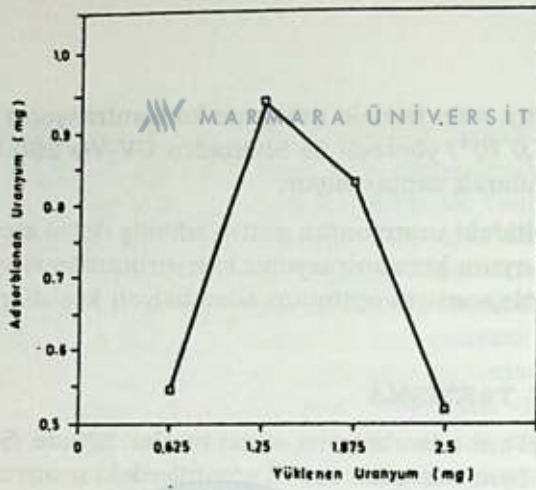
Sulu çözeltideki uranyumun aktive edilmiş doğal zeolite adsorbasyonu çözelti pH'ı, uranyum konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık etkileri altında incelenmiş, sonuçta optimum adsorbasyon koşulları belirlenmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

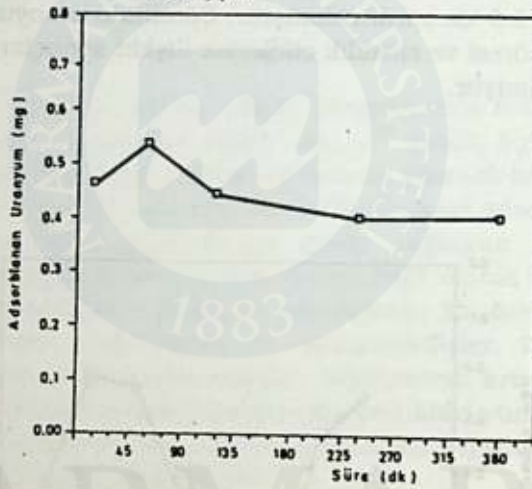
Çözelti pH'nın adsorbasyona etkisi incelendiğinde (Şekil 1) doğal zeolit'in hem asidik hem bazik karakterli çözeltilerdeki uranyum tyonlarının adsorbasyonunda etkili olduğu ve pH 2.0 ile pH 8.0 'de adsorbasyonun maksimuma ulaştığı görülmektedir. Çalışmanın bundan sonraki parametrelerinin incelenmesi pH 2.0 'de sürdürülmüştür. Çözeltinin uranyum konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık etkilerine ilişkin sonuçlar Şekil 2,3 ve 4'te ayrı ayrı gösterilmiştir.



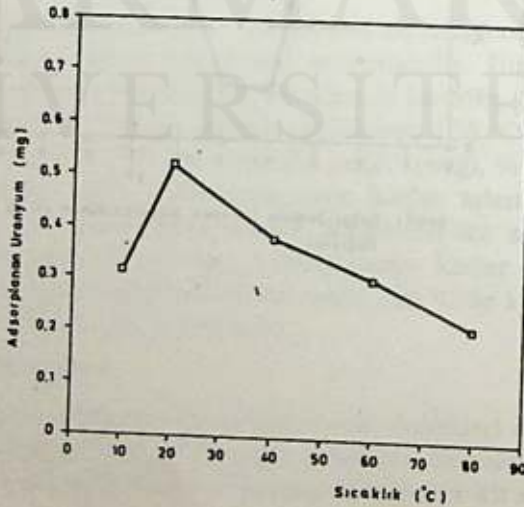
Şekil 1. Doğal Zeolitte Uranyum Adsorbasyonun pH ile Değişimi



Şekil 2. Doğal Zeolitte Adsorbsiyonun Uranyum Konsantrasyonu ile Değişimi



Şekil 3. Doğal Zeolitte Uranyum Adsorbsiyonunun Karıştırma Süresi ile Değişimi



Şekil 4. Doğal Zeolitte Uranyum Adsorbsiyonunun Sıcaklık ile Değişimi

Aktifleştirilmiş doğal zeolit için asidik bölgede pH:2.0 , bazık bölgede pH:8.0'de maksimum adsorbsiyon verimlerine ulaşılmıştır. pH:2.0, oda sıcaklığı ve bir saatlik karıştırma süresinin adsorbsiyon için yeterli olduğu görülmüştür. Ayrıca 25 ppm (1.250 mg U/50 ml/g-adsorban) uranyum çözeltileri ile çalışmanın uygun olduğu saptanmıştır. Elde edilen optimum koşullarda (pH:2.0) doğal zeolite uranyum adsorbsiyon verimi %85.7 olarak tesbit edilmiştir. Doğal zeolitın bazı organik, inorganik ve biyolojik adsorbanlar gibi uranyumun sulu çözeltilerden kazanılmasında kullanılabilceği gösterilmiştir.

Bu konudaki çalışmaların, maksimum adsorbsiyonun gözlemlendiği pH:8.0'de devam edilmesinin ve desorbsiyon prosesinin incelenmesinin yararlı ve ilginç olacağı kanısındayız. Ayrıca farklı aktivasyon prosesinden (ısı, yaş veya kuru) geçirilecek diğer doğal zeolitlerin kullanımı ile çalışma genişletilebilir.

KAYNAKLAR

1. M. H. Dai, S. C.Wu, 'Adsorbition of uranium from dilute aqueous solution on inorganik adsorbents, " Sep. Sci., 10(5), (1975), 633-638.
2. B.Baş, "Zeolit X'de ikil ve üçlü iyon değişimi", (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniv.Fen Bil. Enst. (1989).
3. K.Akıba, H.Mimura, "separation of radioactive nuclides by L zeolite" Res. Inst. Min. Dress. Met. 43 No 1, (1987).
4. H.Mimura, T.Tenman, "Removal of Cs and Sr from high level radioactive waste and solidification of denitrated precipitates by use of zeolites", Res. Inst. Min. Drss. Met., 40 No 1, (1984).
5. I.Iseki, K.Kuda, "Concentration of radioactive Co by zeolite from low level aqueous solution", Res.Inst.Min.Dress.Met., 40 No 1, (1984).
6. H.Mimura, T.Kanno, "Distribution and fixation of Cs and Sr in zeolite A and Cha-bazite", Jour.of Nucl.Sci.and Tech., 22 (4), (1985) 284-291.
7. S.Hocevar, "Ion exchange of UO₂ in the NaY-FAU synthetic zeolite at high temperature" , Jour.Inor.Nucl.Chem., 41 (1979), 91-94.
8. H.Mimura, Y.Ishihara, K.Akıba, "Breakthrough propedties of uranium in zeolites columns", Res.Inst.Min.Dress.Met. 46 No 2, (1990).
9. J.Korkisch, "Modern methods for the separation of rare metal ions" , Pergamon Press, Oxford, (1969), 574-587.

V_2O_5 / MgO KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE NH_3 ADSORPSİYONUNUN FTIR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

M. Kadir YURDAKOÇ

Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 21280 Diyarbakır.

FTIR INVESTIGATIONS OF NH_3 ADSORPTION ON V_2O_5 / MgO CATALYSTS

SUMMARY

In this study, infrared spectra of ammonia adsorbed on V_2O_5 / MgO catalysts have been investigated in the region of $2000-1000\text{ cm}^{-1}$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$ and after its desorption at room and higher temperatures. The experimental results showed that all the catalyst samples contained strongly Lewis acid sites rather than Bronsted acid sites. However, only the subtracted adsorbate spectra of 15% V_2O_5 / MgO catalyst showed a weak absorption band at 1406 cm^{-1} . This band may indicate the presence of weak Bronsted acid sites on this catalyst.

ÖZET

Bu çalışmada, amonyakın V_2O_5 / MgO katalizörleri üzerinde $25\text{ }^\circ\text{C}$ ile daha yüksek sıcaklıklardaki desorpsiyonunun infrared spektrumları incelenmiştir. Denel sonuçlar tüm katalizör örneklerinin Bronsted yerlerinden ziyade kuvvetli Lewis asit yerleri içerdiklerini göstermiştir. Bununla birlikte, sadece 15 % V_2O_5 / MgO katalizörünün çıkarılmış adsorbat spektrumu 1406 cm^{-1} de zayıf bir band göstermiştir. Bu band, bu katalizörde zayıf Bronsted asit yerinin bulunduğunu gösterebilir.

GİRİŞ

Katı yüzeyler üzerindeki Lewis ve Bronsted asit merkezlerinin, piri-din veya amonyak adsorpsiyonu ile IR spektroskopisi yöntemiyle belirlenmesi yaygın olarak kullanılmaktadır.

MgO, lipik katı baz katalizör olduğundan NH_3 adsorpsiyonu ile

Lewis ve Bronsted asit merkezlerinin belirlenmesi olanaksızdır. NH_3 'ün MgO ile etkileşmesi MgO yüzeyindeki OH grupları ile NH_3 'ün hidrojen bağı oluşturmaya şeklinde gerçekleşir (1). Diğer taraftan çeşitli çalışmacılarca NH_3 'ün V_2O_5 üzerindeki adsorpsiyonunun, Bronsted asit merkezleri, V=O ile hidrojen bağı oluşturma veya koordinatif bağlanma yoluyla olacağı açıklanmıştır (2,3).

Son yıllarda V_2O_5 / MgO katalizörlerinin alkanların oksidatif dehidrojenasyonunda başarılı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (4,5). Bu nedenle V_2O_5 / MgO katalizörlerinin yüzey asitlikleri, Lewis ve Bronsted asit merkezleri açısından NH_3 adsorpsiyonuyla FTIR spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir.

DENEL BÖLÜMÜ

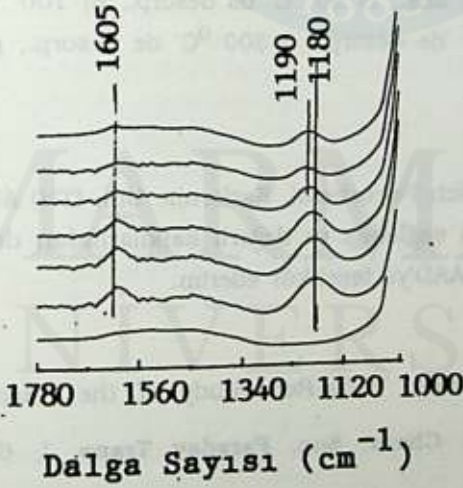
Katalizör hazırlama ve çeşitli yöntemlerle (BET, XRD, LRS, EDX, FTIR ve TPR vb) karakterizasyonu önceki bir çalışmada verilmiştir (6). Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler % 15 ve 33, aşılama yöntemiyle hazırlanan katalizör ise % 32 oranında V_2O_5 içermektedir. IR spektrumları, Nicolet 60SX FTIR spektrometre ile NaCl pencere, vakumlanabilen, dışarıdan ısıtılan kuartzdan yapılmış özel bir IR hücresi kullanılarak "in situ" olarak alınmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları uygun gaz adsorpsiyon düzeneğinde KBr içermeyen katalizör örnekleri üzerinde 25 °C de 3 Torr'luk NH_3 basıncında yürütülmüştür. Adsorpsiyondan sonra çeşitli yüksek sıcaklıklarda desorpsiyon da yapılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

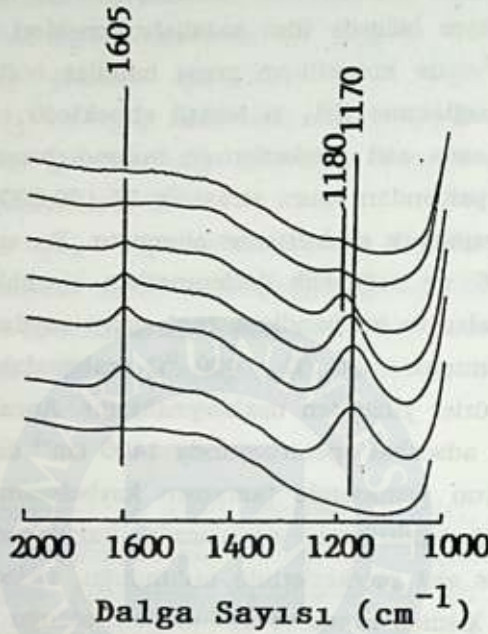
V_2O_5 üzerinde NH_3 adsorpsiyonunda sadece 1413 cm^{-1} de geniş bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı banda, NH_4VO_3 'ün IR spektrumunda da rastlanmaktadır. Bu band, NH_4^+ iyonunun asimetric N-H eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu bandın varlığı, yüzeyde Bronsted asit merkezi olduğunu göstermektedir. Şekil.1 ve Şekil. 2 de sırasıyla amonyakın 32 % ve 33 % V_2O_5 / MgO katalizörleri üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyonuna ilişkin infrared spektrumları verilmiştir.

NH_3 'ün 32 % ve 33 % V_2O_5 / MgO katalizörleri üzerindeki adsorpsiyonunda 2000-1000 cm^{-1} bölgesindeki spektrumlarında, 1413-1419 cm^{-1} arasında bir band gözlenmezken, 15 % V_2O_5 / MgO katalizörünün ad-

sorbat spektrumunda 1406 cm^{-1} de zayıf bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Yine aynı bölgede tüm katalizör örnekleri için $1185-1170 \text{ cm}^{-1}$ ve 1605 cm^{-1} de kuvvetli ve geniş bandlar bulunmaktadır. Bu bantlar, koordine bağlanmış NH_3 'ü temsil etmektedir. Bu absorpsiyon bantları, yüzeyde Lewis asit merkezlerinin bulunduğu bir kanıttır. 3 saat süreli adsorpsiyondan sonra sırası ile $25, 100, 200, 300$ ve $400 \text{ }^\circ\text{C}$ lerde desorpsiyon yapılarak spektrumlar alınmıştır. Bu spektrumların incelenmesinde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de değişiklik gözlenmezken sıcaklık arttıkça band şiddetlerinde azalmalar ve bu bandlara özgü dalga sayılarında 10 cm^{-1} e varan kaymalar olmuştur. $300 \text{ }^\circ\text{C} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığındaki desorpsiyonda tüm adsorplanan türler yüzeyden uzaklaşmaktadır. Ancak $15 \% \text{ V}_2\text{O}_5 / \text{MgO}$ katalizörünün adsorbat spektrumunda 1406 cm^{-1} de gözlenmiş olan band ise desorpsiyon sonucunda tamamen kaybolmamaktadır. Böylece denel verilerin değerlendirilmesi sonucunda hazırlanan katalizörlerde büyük ölçüde Lewis asit merkezlerinin bulunduğu, sadece $15 \% \text{ V}_2\text{O}_5 / \text{MgO}$ katalizöründe kısmen Bronsted asit merkezi olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 1. $32\% \text{ V}_2\text{O}_5 / \text{MgO}$ katalizörleri üzerinde NH_3 adsorpsiyonu
 a) Referans, b) 3 saat ads., c) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de desorp.,
 d) $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de desorp., e) $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de desorp., f) $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de desorp., g) $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de desorpsiyon.



Şekil 1. 33% V₂O₅ / MgO katalözerleri üzerinde NH₃ adsorpsiyonu a) Referans, b) 3 saat ads., c) 25 °C' de desorp., d) 100 °C' de desorp., e) 200 °C 'de desorp., f) 300 °C' de desorp., g) 400 °C de desorpsiyon.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, EBI Breich Petrochemi, Karlsruhe Uni. (TH) Almanya'da yürütülmüştür. Bu olanağı sağladığı ve değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Dieter Hönicke'ye ve DAAD'ye teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

1. A.J. Tench and D. Giles, "Infra-Red Study of the Adsorption of Ammonia on MgO", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 68 (1972), 193-196.
2. Yu. V. Belokopytov, K.M. Khdyavenko and S.V. Gerei, "An Infrared Study of the Surface Properties of Metal Oxides", *J. Catal.*, 60 (1979), 1-7.

3. M. Inomata, A. Miyamoto and Y. Murakami, "Mechanism of the Reaction of NO and NH₃ on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen Under the Dilute Gas Condition", *J. Catal.*, 62 (1980), 140-148.
4. D. Patel, P.J. Andersen and H.H. Kung, "Oxidative Dehydrogenation of Butane over Orthovanadates", *J. Catal.*, 125 (1990), 132-142.
5. D. Siew Hew Sam, V. Soenen and J.C. Volta, "Oxidative Dehydrogenation of Propane over V-Mg-O Catalysts", *J.Catal.*, 123 (1990), 417-435.
6. K. Yurdakoç, D. Hönicke, "Infrarotspektroskopische Untersuchung der Adsorptionsstrukturen von Propan und Propen an V₂O₅ / MgO- Katalysatoren", *Wiss. Abschluß Ber. 25.Int. Seminar Uni. Karlsruhe, W. Germany, Juli 1990*, s. 104-114.

1883

 MARMARA
 ÜNİVERSİTESİ



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

POLİMERİK YÜZEYLERE PROTEİN ADSORPSİYONUNUN

"YÜZEY SERBEST ENERJİ" DEĞİŞİMLERİ İLE İNCELENMESİ

Arzu PEŞMEN*, Mehlika PULAT**, Menemşe KİREMİTÇİ*

*Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06532, Beytepe, ANKARA

**Gazi Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beşevler, ANKARA

INVESTIGATION OF PROTEIN ADSORPTION TO POLYMERIC SURFACES BY THE SURFACE FREE ENERGY CHANGES

SUMMARY

In this presented study, the adsorption of plasma proteins, BSA and FGN to ionogenic poly(HEMA) surfaces produced by "bulk polymerization", and hydrophobic polyurethane surfaces prepared by "solvent casting" procedure was investigated by means of the surface free energy. Surface free energy which is an important parameter for the polymeric surface characterization was determined by the air and octane contact angles of surfaces (θ_{air} , θ_{octane} , respectively). Surface free energy and its polar and dispersion components (i.e. γ_{sv}^p , γ_{sv}^d , γ_{sv}^d respectively) were calculated by using "harmonic mean equation". The effects of surface and protein structural differences on protein adsorption were investigated by comparing the $\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$ ratios. The results demonstrate that, while the adsorption of BSA to polymeric surfaces increases the $\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$ ratio, FGN adsorption decreases it. This effect is most important in the case of PU surfaces. This result is supported by the "polymeric surface-blood cells interaction" studies.

ÖZET

Sunulan çalışmada, "yığın polimerizasyonu" tekniğiyle hazırlanan iyonjenik yapıdaki hidrofilik poli(HEMA) ve "çözücü döküm" yöntemiyle elde edilen hidrofobik yapıdaki poliüretan (PU) yüzeylere plazma proteinleri olan serum albumin (BSA) ve fibrinojen (FGN) adsorpsiyonu "yüzey serbest enerji" ölçümleriyle incelenmiştir. Polimerik yüzey karakterizasyonunda önemli parametrelerden biri olan "yüzey serbest enerjisi", yüzeylerin hava ve oktan değme açısı (θ_{hava} , θ_{oktan}) değerleri ile belirlenmiştir. Yüzey serbest enerjilerinin polar ve dağılım bileşenleri, γ_{sv}^p , γ_{sv}^d ve serbest enerji değerleri, γ_{sv} , "harmonik ortalama eşitliği" kullanılarak hesaplanmıştır. $\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$ oranları karşılaştırılarak yüzey ve protein yapısındaki farklılıkların protein adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar polimerik yüzeylere BSA adsorpsiyonunun $\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$ oranını artırırken, FGN adsorpsiyonunun bu oranı azalttığını göstermiştir.

Bu etki, PU yüzeyler için daha belirgin olup, polimerik yüzey-kan hücresi etkileşim çalışmalarında da desteklenmiştir.

GİRİŞ

Polimerik yüzeylerde protein adsorpsiyonu biyoteknolojik açıdan oldukça önemli olup, konuyla ilgili yoğun bilimsel çalışmalar dünyanın her tarafında sürdürülmektedir. Yüzeylerdeki protein davranışlarının çeşitli tekniklerle izlenmesi mümkündür. Bunlar arasında, radyoaktif işaretleme tekniği ve floresans spektroskopisi, CD-UV tekniği gibi çeşitli spektroskopik yöntemler ve termal analiz yöntemleri sayılabilir^[1]. Ancak, proteinlerin dinamik davranış gösteren makromoleküller oluşları, adsorpsiyon olayını kompleksleştirmektedir. Sunulan çalışma, biyoteknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan hidrofilik ve hidrofobik yapıdaki polimerik yüzeylerde, plazma proteinleri adsorpsiyonunun yüzey serbest enerji değişimleriyle incelenmesi ve yüzey özellikleri ile protein davranışları arasındaki ilişkinin saptanması konusunda gerçekleştirilmiştir. Yüzey enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan yöntem değme açısı değerlerinin ölçümüne dayanmaktadır. "Değme açısı" kısaca, bir sıvının, katı bir yüzey ile yaptığı açı olarak tanımlanmakta ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değişik değerler almaktadır. Değme açıları, "Geometrik Ortalama Eşitliği" ya da "Harmonik Ortalama Eşitliği" ile değerlendirilerek yüzey serbest enerji değerleri saptanabilmektedir. Polimerik biyomateryaller için harmonik ortalama eşitliği ve bu eşitlik yardımıyla yüzey serbest enerjisinin hesaplama yöntemi aşağıda verilmiştir^[2].

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \right) - 4 \left(\frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (1)$$

Burada;

- γ = yüzey gerilimi
- 1, 2 = fazlar
- d = dağılım bileşenleri
- p = polar bileşenleri göstermektedir.

Değme açısı yönteminin temelini teşkil eden, üçlü faz dengesi için değme açısı tanımlandığında katı yüzey serbest enerjisinin, γ_{sv} , ve arayüzey geriliminin, γ_{sw} bilinmemesinden dolayı, ikinci bir eşitliğin daha tanımlanması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. İlk eşitlik katı- su- hava üçlü faz dengesi için tanımlanırken, ikinci eşitlik ise katı-su ve su içerisinde karışmayan bir diğer sıvıdan oluşan üçlü faz dengesi için tanımlanmaktadır. Su ile karışmayan sıvı olarak genellikle oktan kullanılmaktadır.

Katı- su- hava üçlü faz dengesi için:

$$\gamma_{SV} - \gamma_S - \pi_e = \gamma_{SW} + \gamma_{WV} \cos \theta \quad (2)$$

Katı- su- oktan veya bir diğer su ile karışmayan sıvı için:

$$\gamma_{SV} - \gamma_S - \pi_e = \gamma_{SL} + \gamma_{WL} \cos \theta_L \quad (3)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada,

L = suyla karışmayan sıvı

V = su buharı

S = katı

W = su

π_e = yayılma basıncı'dır.

Eşitlik (1), oktan- su- katı sistemi için:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 4 \left(\frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} \right) - 4 \left(\frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \right) \quad (4)$$

ve hava- su- katı sistemi için:

$$\gamma_{SW} - \gamma_{SV} + \gamma_{VW} - 4 \left(\frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{VW}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{VW}^d} \right) - 4 \left(\frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{VW}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{VW}^p} \right) \quad (5)$$

şeklinde yazılır.

Oktan için:

$$\gamma_{LV}^p = 0 \text{ ve } \gamma_{WV}^a = \gamma_{WV}^p$$

Hava için:

$$\gamma_{LV}^p - \gamma_{LV}^d = 0$$

olduğundan ve $\pi_e = 0$ kabul edilip, yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni için:

$$\gamma_{SV}^p = \frac{K_1 \gamma_{WV}^p}{\gamma_{WV}^p - K_1} \quad (6)$$

eşitliği, dağılım bileşeni için ise:

$$\gamma_{SV}^d = \frac{\gamma_{WV}^d \cdot K_2 - \gamma_{SV}^p \{ \gamma_{WV}^d \cdot \gamma_{WV}^p / (\gamma_{SV}^p + \gamma_{WV}^p) \}}{\gamma_{WV}^d - K_2 + \gamma_{SV}^p \{ \gamma_{WV}^p / (\gamma_{SV}^p + \gamma_{WV}^p) \}} \quad (7)$$

eşitlikleri verilir.
Burada K_1 ve K_2 değerleri

$$K_1 = \frac{\gamma_{LW} \cos \theta_1 + \gamma_{WV} - \gamma_{LV}}{4} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{\gamma_{WV} (1 - \cos \theta_2)}{4} \quad (9)$$

eşitlikleri ile, katı yüzey serbest enerjisi, γ_{SV} , ise polar ve dağılım bileşenlerinin toplamı ile verilir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^a + \gamma_{SV}^p \quad (10)$$

DENEL BÖLÜM

Polimerik Yüzeylerin Hazırlanması

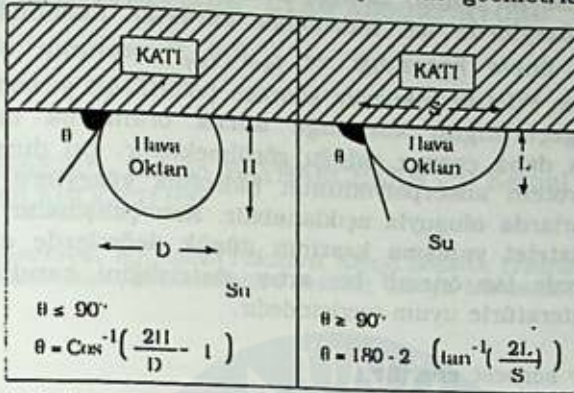
Polieterüretan (Pellethane, Up John) ile çözücü döküm yöntemi kullanılarak, dimetilformamit (DMF), dioksan, tetrahidrofuran (THF) ve kompozisyonlarının oluşturduğu bir seri döküm çözeltisinin herbiri ile farklı yapısal özelliklere sahip poliüretan (PU) membranlar elde edilmiştir^[3,4]. Poli(HEMA) yüzeyler ise 'yığın polimerizasyonu' tekniği ile HEMA monomerinin, başlatıcı olarak kullanılan AIBN ve çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan EGDMA varlığında ve uygun koşullarda polimerleştirilmesiyle hazırlanmıştır^[3].

Yüzeylerin "değme açısı" ve "serbest enerji" değerlerinin saptanması

Membranların değme açısı (θ) değerleri, "yakalanmış kabarcık" (captive bubble) yöntemi ile belirlenmiştir. Çalışmada değme açısı değerleri için gerekli ölçümler, 160X objektife sahip Olympus marka ganyometreye monte edilen bir fotoğraf makinası yardımıyla çekilen fotoğraflardan alınmıştır.

Yöntemin esası katı/sıvı/gaz veya katı/sıvı/sıvı üçlü faz dengesine dayanmaktadır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen su içerisinde kalacak şekilde yerleştirilir. Su içerisindeki katının alt yüzeyine hava veya oktan kabarcıkları bir mikrosiringa yardımıyla yolların. Hava ya da oktan kabarcığının yüzey ile yaptığı değme açısı, kabarcığın yüzey ile teması sırasındaki kesit fotoğrafı elde edilerek, bu fotoğrafın değerlendirilmesiyle saptanır. Yüzey serbest enerjisi ile ilgili parametreler ise Giriş bölümünde verilen eşitlikler yardımıyla belirlenmiştir. Bu çalışmada, temas açılarının

hesaplanmasında kullanılan eşitlik ve yöntem geometrisi Şekil 1 de verilmiştir.



Şekil 1: a) Değme açısının 90°den küçük
b) Değme açısının 90° den büyük olduğu durumlar için hesaplanması

Protein Adsorpsiyon Çalışması

Protein çalışmaları için kan plazmasının hacimce büyük bir kısmını teşkil eden BSA ve fibrinojen kullanılmıştır. BSA ve fibrinojen, yapısal özellikleri bakımından plazma proteinleri arasında farklı iki ucu temsil etmektedir. BSA 69000 dalton molekül ağırlığına sahip küçük bir protein molekülüyken, fibrinojen 400000 dalton molekül ağırlığında olup, BSA'ya nazaran oldukça büyük bir protein molekülüne örnek teşkil etmektedir. Ayrıca BSA hidrofilik yapıda bir proteinken, fibrinojen bağıl olarak daha hidrofobik bir yapıya sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı çalışmaların adı geçen proteinlerle yapılmasınakarar verilmiştir.

Polimerik yüzeyler 0.6 mg/ml derişimde hazırlanan serum albumin (BSA) ve fibrinojen (FGN) çözeltileriyle etkileştirilmiş ve temas sonrası yüzey serbest enerji değerleri yukarıdaki yöntem izlenerek tayin edilmiştir. Temas öncesi ve sonrası için bulunan γ_{sv} , γ_{sv}^p ve γ_{sv}^d değerleri ve özellikle $\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$ oranları karşılaştırılarak, yüzey ve protein yapısındaki farklılıkların protein adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca, aynı yüzeylerde protein çözeltileriyle temas öncesi ve sonrasında yapılan kan çalışmaları ile yüzeye yapışan platelet sayıları saptanmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çizelgedeki değerlerden açıkça görüleceği gibi iyonojenik poli(HEMA) yüzeyler için γ_{sv} değeri yaklaşık 60 erg/cm² civarındadır. Yapıya pozitif yük kazandıran DMAE oranının artmasıyla $\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$ oranı yükselmekte, bu da yüzey hidrofilitésinin arttığını göstermektedir. Daha hidrofilik bir monomer olan AA'nın varlığı bu etkiyi daha çarpıcı hale getirmektedir. Yüzeylerin BSA ile etkileşimi sonucunda, $\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$ değeri boş yüzeylere nazaran artmakta, bağıl olarak daha hidrofobik yapıdaki FGN

ile etkileşim ise bu oranın belirgin şekilde azalmasına neden olmaktadır. Poliüretan yüzeylerde ise hidrofobik karakter nedeniyle disperسیون kuvvetlerinin önem kazandığı ve $\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$ oranının 0.63 değerinde olduğu, BSA ve FGN ile etkileşim sonrası, poli(HEMA) yüzeyler için yapılan yorumların geçerliliğini koruduğu ancak oranlarda meydana gelen değişimin çok daha çarpıcı olduğu görülmektedir. Bu durum, hidrofobik yüzeylerde protein adsorpsiyonunun hidrofilitik yüzeylere nazaran daha yüksek miktarlarda oluşuyla açıklanabilir. Kan çalışmaları da BSA kaplı yüzeylerde platelet yapışma kesrinin düşük değerlerde olduğunu, FGN kaplı yüzeylerde ise önemli bir artış gösterdiğini kanıtlamıştır ve bu sonuçlar da literatürle uyum içersindedir.

Çizelge. Yüzey serbest enerjileri.

Polimerik Yüzey	θ_{oktan} (derece)	θ_{hava} (derece)	γ_{sv} (erg/cm ²)	$\gamma_{sv}^p/\gamma_{sv}^d$
P(HEMA- %5 DMAE)	29.1±1.3	33.2±3.5	61.4	2.481
BSA ile etkileşen	22.7±1.0	26.4±1.2	65.1	2.553
FGN ile etkileşen	44.2±4.0	39.5±2.4	57.5	1.949
P(HEMA- %20 DMAE)	22.1±4.0	32.9±1.4	61.9	3.196
BSA ile etkileşen	19.6±1.4	34.7±2.3	61.2	3.515
FGN ile etkileşen	37.9±1.9	33.2±1.1	61.4	1.988
P(HEMA- %10 AA)	29.0±0.5	31.9±2.5	62.0	2.720
BSA ile etkileşen	26.4±0.8	35.2±5.9	60.0	3.065
FGN ile etkileşen	27.8±2.3	39.7±0.6	57.9	3.471
P(HEMA- %30 AA)	28.8±3.4	36.4±3.5	60.3	3.300
BSA ile etkileşen	35.7±1.5	35.3±2.1	60.0	2.308
FGN ile etkileşen	31.5±1.8	30.3±1.0	63.0	2.250
PU (Pellethane)*	75.9±1.3	51.6±2.1	59.0	0.630
BSA ile etkileşen	39.4±1.5	53.1±3.0	49.4	4.360
FGN ile etkileşen	37.1±0.9	31.2±0.7	62.7	1.916

* Çözücü: THF; çöktürme ortamı: su+gliserin

KAYNAKLAR

1. Gök, E., Kiremitçi, M., Ateş, A., *Analytical Letters*, 25,1,(1992). 49-62.
2. Andrade, J. D., Ma, S. M., King, R. D., Gregonis, D. E., "Contact Angles at the Solid-Water Interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 72, no.3, (1979) 28-33.
3. Kiremitçi, M., Çolak, R., Şerbetçi, A.İ., Pişkin, E., *Clinical Materials*, 8, (1991) 9-16.
4. Kiremitçi, M., Pulat, M., Şenvar, C., Şerbetçi, A.İ., Pişkin, E., *Clinical Materials*, 6, (1990) 227-237.

KÖMÜR/SU ARA YÜZEYİNDE CTAB ADSORPSİYONU

Ahmet GÜRSES(*), Samih BAYRAKÇEKEN (*), Kemal DOYMUŞ (*) ve M.Şahin GÜLABOĞLU (**)

(* Ataturk Üniversitesi, K.K.Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

(** Ataturk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum Türkiye

ADSORPTION OF CTAB AT COAL /WATER INTERFACE

SUMMARY

The adsorption of CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) by Karhova lignite samples, natural, demineralized and oxidized, has been studied through spectrophotometric method. The effect of pH on adsorption and also the effect of adsorption on the electrokinetic behavior of lignite samples were investigated. The adsorption isotherms generally displayed a Langmuir type behavior. The free energy values and isotherms for adsorption indicated that adsorption occurs through hydrophilic interactions between CTAB molecules and the coal surface.

ÖZET

Ham, demineralize ve oksitlenmiş Karhova linyit örnekleri tarafından CTAB (setiltrimetilamonyum bromür) adsorpsiyonu, spektrofotometrik metotla incelendi. Adsorpsiyon üzerine pH'nin etkisi ve ayrıca linyit örneklerinin elektrokinetik davranışı üzerine adsorpsiyonun etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon izotermelerinin genelde Langmuir tipi bir davranış gösterdiği bulundu. Adsorpsiyona ait serbest enerji değerleri ve izotermeler; adsorpsiyonun CTAB molekülleri ve kömür yüzeyi arası hidrofilitik etkileşimlerle gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

GİRİŞ

Kömürlerin yüzey özellikleri ranka ve mineral madde içeriğine bağlı olarak kömürden kömüre farklılıklar göstermektedir. Oksijen fonksiyonel grupları ve mineral madde içeriği fazla olan kömürler daha hidrofilitik bir karaktere sahiptirler. Ayrıca kömürlerin çıkarılması, taşınması ve depolanması esasında yüzey özellikleri belli oranda değişebilmektedir(1). Kömür taneciklerinin hidrofobisitesi; flotasyon, filtrasyon, dispersiyon ve aglomerasyon gibi kömür hazırlama proseslerini büyük ölçüde etkileyebilmektedir(2). Çeşitli maddelerin adsorpsiyonu ile kömür taneciklerinin yüzey özellikleri önemli oranda değişebilmektedir. Bir yüzey aktif madde; elektrostatik, van der Waals veya kimyasal kuvvetlerle sulu çözeltiden katı yüzeyine adsorplanabilir. Yüzey aktif madde moleküllerinin katı yüzeyine, hidrofobik olan hidrokarbon uçlarını sulu faza doğru yönlendirerek adsorplandıktan sonra, katı yüzeyinin polarlığı azalır (3,4). Dodesilpiridinyum klorür'ün bitümlü bir kömür yüzeyine adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, adsorpsiyon sonucu kömür yüzeyinin önemli ölçüde hidrofobik karakter kazandığı, kömürün su tutma özelliğindeki azalma ile ortaya konulmuştur(5). Bu çalışmada, oldukça yüksek Karhova kömürü yüzeyine CTAB'ün (setiltrimetilamonyum bromür, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) adsorpsiyonu incelenmiştir.

Geniş bir pH aralığında negatif yüzey yükü taşıyan bu kömürün yüzeyine katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB'ün adsorpsiyonu, yüzey hidrofobitesini artırarak ; kömürü, etkinliği önemli ölçüde yüzey özelliklerine dayalı olan fiziksel metodlara uygun hale getirecek, ayrıca kömürden su ayrılmasını da kolaylaştıracaktır.

DENEL BÖLÜM

İlgili ocaktan sağlanan Karlıova kömürü yaş metotla öğütülerek tamamı 400 mesh'lik elekten geçirildi. Kömür örneğinin standart metodlara göre yapılan analiz sonuçları Tablo 1 de verildi.

Tablo 1.Kömür örneğinin analiz sonuçları

C*	H*	N*	St**	Nem***	Uçucu madde**	Sabit karbon**	Kül**
67,0	5,6	2,1	0,8	45,5	25,4	26,0	48,6

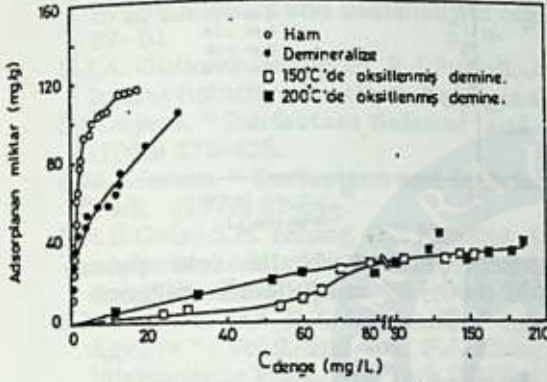
(*) % kuru külsüz esas ; (**) % kuru esas; (***) % alındığı gibi

Elde edilen -400 mesh lik ham kömürün bir kısmı demineralizasyon işlemine tabi tutuldu. Bunun için kömür örneği önce HCl, sonra HF ve daha sonra HCl çözeltileriyle liç edildi ve süzüntü pH sı kömürün tabii pH sına yaklaşıncaya kadar destile su ile yıkandı. Bu işlemle kömürün kül içeriğinin % 1,15 değerine düştüğü gözlemlendi. Demineralize kömürden alınan iki fraksiyon 150 ve 200°C da sekiz saat süreyle havada kuru oksidasyona tabi tutuldu. Adsorpsiyon deneyleri için 0.1 g kömür örneği belli konsantrasyonlardaki 40 ml CTAB çözeltilerine eklenip bir saat süreyle 21°C da bir sallayıcıda çalkalandı. Adsorpsiyondan sonra süspanzyon santrifüjlenip, çözelti kısmında CTAB analizi yapıldı. CTAB analizi, pikrik asit eşliğinde ve 1,2-diklorethan çözücüsü içerisinde 375 nm'de spektrofotometrik metotla yapıldı (6). Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltideki CTAB konsantrasyonlarından kömür tarafından adsorplanan miktar hesaplandı. Zeta potansiyellerinin ölçümünde, Zeta-Meter Inc. tarafından üretilen mikro elektroforez cihazı kullanıldı.

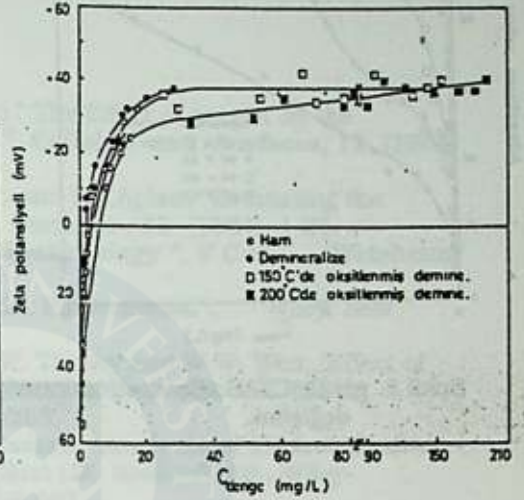
SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Ham, demineralize ve 150 ve 200°C da oksitlenmiş demineralize kömür örnekleriyle yapılan adsorpsiyon deneylerinde ; mineral maddenin, oksidasyonun ve pH nın kömür tarafından CTAB adsorpsiyonu üzerine etkileri incelendi. Ayrıca, adsorpsiyonun kömür taneciklerinin yüzey yükü üzerine etkisini ortaya koymak için, adsorpsiyon sonrası zeta potansiyellerinin değişimi araştırıldı.

Ham, demineralize ve 150 ve 200 °C da oksitlenmiş demineralize kömür örnekleri tarafından CTAB adsorpsiyonuna ait izoterm eğrileri Şekil 1 de ve adsorpsiyon sonrası zeta potansiyellerinin değişimini gösteren eğriler de Şekil 2 de verilmiştir.



Şekil 1. Kömür örnekleri üzerine CTAB adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermi.

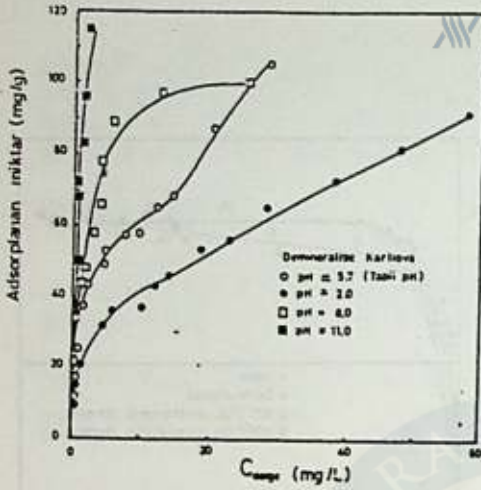


Şekil 2. Denge konsantrasyonu ile zeta potansiyellerinin değişimi.

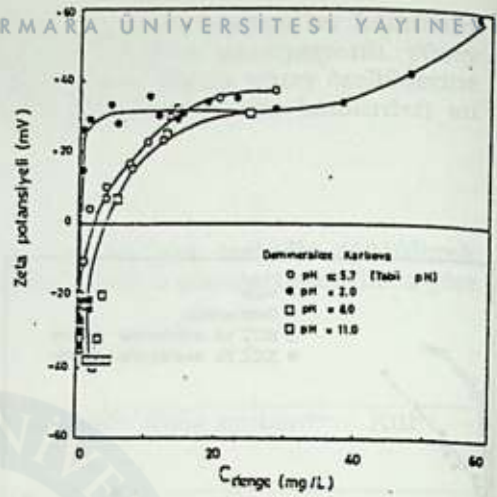
Adsorpsiyonun, demineralizasyon ve oksidasyon ile azaldığı Şekil 1 de görülmektedir. Mineral maddenin giderilmesiyle kömürün CTAB adsorplama eğiliminin azalması, mineral madde bileşenlerinin kömürün organik matrisine göre daha hidrofilik özellikte olup, CTAB moleküllerini daha iyi adsorplaması ile açıklanabilir. Diğer bir ifadeyle, CTAB adsorpsiyonuna mineral maddenin katkısı kömür maddesinden daha fazladır. Bu durum, CTAB adsorpsiyonun daha çok hidrofilik mekanizma ile gerçekleştiğini ima etmektedir. Oksidasyonun adsorpsiyonu azaltıcı etkisi, yüzey alanındaki azalmaya bağlanabilir(7,8). Şekil 2'den kömür yüzeyinin negatif olan zeta potansiyelinin, artan adsorpsiyonla sifira gittiği ve daha sonra pozitif değerler aldığı görülmektedir. Bu sonuca göre, CTA⁺ iyonlarının yüklü uçlarıyla kömür yüzeyindeki negatif merkezlere bağlanarak yüzey yükünü nötrleştirdiği söylenebilir. Daha fazla adsorpsiyonla zeta potansiyelinin pozitif değerler alması, adsorpsiyonun yük nötralizasyonu ile durmayıp, ya birinci adsorpsiyon tabakası üzerine ikinci bir tabakanın adsorplanması, veya bir kısım CTAB moleküllerinin de hidrokarbon uçlarıyla kömür yüzeyine tutunmasına atfedilebilir. Ayrıca, zeta potansiyellerinin pozitif olarak artışı yanı sıra misel oluşumuna da bağlanabilir.

Süspansiyon pH sinin adsorpsiyonun ve adsorpsiyon sonrası zeta potansiyellerinin üzerine etkisi sırasıyla Şekil 3 ve 4 de gösterilmiştir. Şekil 3 den, süspansiyon pH sinin artmasıyla, kömür yüzeyinin CTAB moleküllerini adsorplama eğiliminin arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar da adsorpsiyon olayında hidrofilik mekanizmanın baskın olduğunu desteklemektedir.

Adsorpsiyon mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinmek için, Şekil 1 ve 3 deki deneysel sonuçlar Langmuir modeline uygulandı. Bunun için Langmuir denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir :



Şekil 3. pH ile CTAB adsorpsiyonunun değişimi.



Şekil 4. pH ile zeta potansiyellerinin değişimi.

$$\frac{C}{X} = \frac{C}{X_m} + \frac{1}{X_m K}$$

Burada ; C, yüzey aktif maddenin denge konsantrasyonunu (mg/L) ; X_m , maksimum adsorplanan miktarı (mg/g) ve K ise adsorpsiyon denge sabitini göstermektedir. C/X değerleri C değerlerine karşı grafik edildi. Elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından K ve X_m değerleri bulundu. Adsorpsiyon serbest enerjilerinin (ΔG°_{ads}) hesaplanmasında aşağıdaki bağıntı kullanıldı(6):

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT (\ln K + 4.02) \quad (2)$$

Burada ; R, gaz sabiti ve T, mutlak sıcaklıktır. Denklem 1 ve 2 den elde edilen veriler Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. CTAB adsorpsiyonuna ait ΔG°_{ads} ve r değerleri

Kömür örneği	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	r*
Ham	-38.9	0.9913
Demineralize		
pH=2,0	-35.7	0.9604
pH=5,7	-37.5	0.9640
pH=8,0	-39.5	0.9930
pH=11,0	-41.6	0.8393
200oC da oksit. demin.	-30.5	0.9163

(*) C/X in C ye karşı grafiğinden elde edilen doğrulara ait korelasyon katsayıları.

Tablo 2'de görüldüğü gibi, artan pH ile ΔG°_{ads} değerlerinin artması, yüksek pH'larda negatif merkezlerin sayısındaki artışa bağlı olarak, örneklerin CTAB adsorplama eğiliminin yükselmesi ile ilişkilendirilebilir.

KAYNAKLAR

1. J.A. Gutierrez-Rodriguez and F.F.Aplan ; " The Effect of oxygen on the hydrophobicity and floatability of coal ", **Colloids and Surfaces**, 12 (1984) 27- 51.
2. J.A. Gutierrez-Rodriguez, R.J.Purcell, Jr. and F.F.Aplan, "Estimating the hydrophobicity of coal", **Colloids and Surfaces** , 12 (1984) 1-25.
3. D.Myers, " **Surfactant Science and Techonology** ", V C H, Weinheim, (1988) 273-325.
4. M.J.Rosen, " **Surfactant and Interfacial Phenomena** ", Wiley, New York (1978) 32-54.
5. H.B.Gala, S.H. chiong, G.E.Klinzing, J.W. Tierney and W.W. Wen, "Effect of surfactant adsorption on the hydrophobicity of fine coal", **Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.** 28 (1983) 260-263.
6. M.J.Rosen and H.A. Goldsmith, " **Systematic Analysis of Surface-Active Agents** " , Vol.2, 2nd Ed., P.J. Elving and I.M. Koldhoff, Ed., Wiley-Interscience Publ., New York (1972) 456-457.
7. R.A. Meyers, " **Coal Structure** ", Academic Press, New York (1982) 51-84.
8. A.Gürses, S.Bayrakçeken and M.Ş.Gülaboğlu, " Adsorption of o-cresol from aqueous solution on coal ", **Colloids and Surfaces** ,64 (1992) 7-13.

1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ



KATILIMCI

21A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

22A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

23A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

24A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

25A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

26A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

27A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

28A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

29A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

30A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

31A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

32A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

33A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

34A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

35A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

36A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

37A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

38A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

39A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye

40A. Güneş Enerjisi ve Enerji Depolama Sistemleri, 12-13 Eylül 2008, İstanbul, Türkiye



MARMARA ÜNİVERSİTESİ



BENTONİTİK BİR KİLİN AĞARTMA GÜCÜNÜN ASİT AKTİVASYONU İLE DEĞİŞİMİ

Yüksel SARIKAYA (*), Hale BAYRAM(**) ve İhsan BOZDOĞAN (***)

(* Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü Tandoğan, Ankara, Türkiye

(**) Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Ziverbey, İstanbul, Türkiye

(***) ESAN A.Ş. Kartal, İstanbul, Türkiye

THE CHANGE ON BLEACHING POWER OF A BENTONITE CLAY WITH ACID ACTIVATION

SUMMARY

In order to prepare a bleaching earth, a clay sample has been taken from Ankara/Çamlıbel region. The chemical and mineral composition of clay have been determined by the chemical analysis, differential thermal analysis and x-ray diffraction. Clay sample has been treated with sulfuric acid by the "dry process" changing acid/clay ratio, activation time and activation temperature. The bleaching power of soya oil with prepared 20 active earth has been tested colorometrically with a Lovibond tintometer. Also, the BET surface areas have been determined by nitrogen adsorption at 77 K. The dependency of the bleaching power on the initial color of oil, acid/clay ratio and surface area has been discussed.

ÖZET

Ağartma toprağı hazırlamak üzere Ankara/Çamlıbel bölgesinden bir kil örneğı alınmıştır. Kilin kimyasal ve minerolojik bileşimleri; kimyasal analiz, diferansiyel termik ve X-ışınları difraksiyonu ile belirlenmiştir. Kil örneğı asit/kil oranı aktivasyon süresi ve aktivasyon sıcaklığı değiştirilerek sülfürik asit ile "kuru yöntem" uyarınca aktiflenmiştir. Hazırlanan 20 ağartma toprakları ile soya yağının ağartılması, kolorimetrik yoldan Lovibond tintometresi ile incelenmiştir. Ayrıca, 77K'de yapılan azot adsorpsiyonundan BET yüzey alanları belirlenmiştir. Ağartma gücünün, ham yağın ilk rengine, asit/kil oranına ve yüzey alanına bağlılığı tartışılmıştır.

GİRİŞ

Feldispathi volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri ile oluşan killer hidratlaşmış alüminyum silikatlarıdır (1). Çoğu killer, kristal yapıları birbirinden farklı kaolin, montmorillonit, illit, klorit attapulgit ve sepiolit gibi birçok kil mineralinin karışım halindedir. Ağartıcı özellikleri asırlardır bilinen killer günümüzde bile sabun ve deterjan gibi temizlik işlerinde kullanılmaktadırlar. Bitkisel yağ fabrikalarında ham yağların ağartılması işlemi, fuller toprakları, veya genişmeyen bentonitler yardımıyla yapılmaktadır. Fuller topraklarından ısı aktivasyonu ile, genişmeyen bentonitlerden ise asit aktivasyonu ile ham yağda optimum ağartmayı sağlayan aktif ağartma toprakları üretilir (2,3,4.). Tohum kabuk ve çekirdeklerinin içerdiği bazı pigmentlerden dolayı özütleme ile elde edilen ham bitkisel yağlar

doğal olarak renklidirler. Yağın rengi uygulanan özütleme yöntemine ve özütlenerek yağa karışan renk verici maddenin niteliğine göre yeşil, sarı kırmızı ve kahverengi olabilmektedir. Ağartma toprağı üretimi için çok uygun bazı özel killer Amerika Birleşik Devletleri, İngiltere ve Federal Almanya başta olmak üzere Fransa, Hindistan, Japonya, Macaristan, Kanada ve diğer bazı ülkelerde bol miktarda bulunmaktadır (3) . A.B.D. veya İngiltere'den ithal edilen fuller toprakları kullanılmasına karşın, günümüzde Federal Almanya'dan ithal edilen "Tonsil Optimum FF" adındaki ağartma toprağı kullanılmaktadır. Bu madde Moosburg/Oberbayern yakınlarında bulunan bir bentonitin hidroklorik asit ile aktiflenmesinden elde edilmektedir. Ülkemizde üretilerek pazarlanan bazı ağartma toprakları ile üretilen ağartmanın sağlanamadığı bitkisel yağ üreticileri tarafından belirtilmektedir (5). Ülkemizde büyük yataklar halinde bulunan en önemli doğal kaynaklarımızdan olan killer üzerinde, endüstrimizin gereksinim duyduğu alanlarda ayrıntılı bilimsel araştırmalar yapmak gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, Ankara yöresinden alınan bir bentonit örneğinin sülfirik asit ile aktifleyerek soya yağını ağartmaya uygun ağartma toprağı elde edilip edilemeyeceğini araştırmaktır.

DENEL BÖLÜM

Ankara bentonitinin saflaştırılması ile elde edilen kil örneği %98'lik H_2SO_4 (MERCK) kullanılarak "kuru yöntem" uyarınca aktiflenmişlerdir (5,6) Saf ve asit aktivasyona tabi tutulan örnekler sırayla A00,A10,A20,.....A70 şeklinde simgelenerek şişelenmiştir. Kuru aktivasyonla aktiflenen örneklerin BET yöntemiyle ölçülen yüzey alanlarında en büyük yüzey alanına A35 örneğinin sahip olduğu bulunmuştur. %98'lik sülfirik asit kullanılarak asidin kütleli yüzdesi 35 olacak şekilde hazırlanan numune üzerine yeterince su ilave edilerek pasta haline getirilmiştir. 11 eşit kısma bölünen numune 25°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C ve 250°C sıcaklıklarda 2st süre ile aktiflenerek, en uygun aktivasyon sıcaklığı araştırılmıştır. Aktivasyondaki sıcaklık etkisi araştırılmak üzere asit yüzdesi 35 olacak şekilde hazırlanan örnekler 100°C'da sırasıyla 1 saat, 2 saat, 5 saat, 10 saat ve 20 saat sürelerle kuru yöntem uyarınca aktiflenmişlerdir. Aktiflenen örneklerin ağartma ve adsorpsiyon deneyleri yapılarak optimum aktivasyon süresi belirlenmiştir. Orjinal, saflaştırılmış ve sülfirik asit ile çeşitli sıcaklık ve sürelerde aktiflenmiş kil örnekleri İstanbul Sam Yağ Sanayii'den sağlanan ham soya yağının ağartılmasında aktif toprak olarak kullanılmıştır. Ham ve ağartılmış soya yağlarının rengi tintometre kullanılarak kolorimetrik yoldan belirlenmiştir (5). Tintonometre hücreesine konulan yağların renkleri, özel olarak hazırlanmış kırmızı ve sarı camların renk karışımları ile kıyaslanarak bulunmuştur. Yağın ağartma işleminden önceki renginden ağartılmış yağın rengi çıkarılarak bulunan değerin yağın ilk rengine oranlanması ile ağartma gücü hesaplanmıştır (6,7,8). Ülkemizde ağartma toprağı olarak kullanılan tonsil optimum FF'in ağartma gücü ile mukayeseleri yapılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

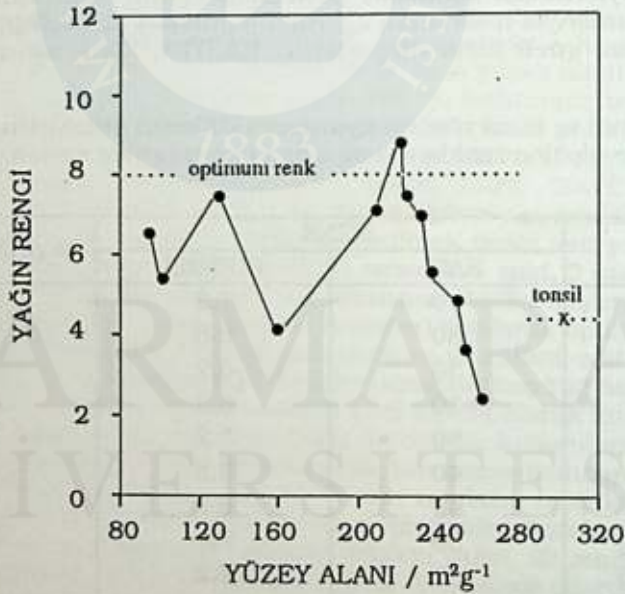
Yurdumuzun Ankara/Çamlıbel yöresinden alınan bentonit örneğinin kimyasal yapısı ve mineral içeriği; kimyasal analiz, diferansiyel termik analiz ve X-ışınları difraksiyonu sonuçlarının ortak değerlendirilmesi ile belirlenmiştir. Sam Yağ A.Ş.'den sağlanan soya yağının ağartma deneylerinden sonraki rengi Lovibond tintometresi ile ölçülen ağartma gücü Tablo 1'de toplu olarak sunulmuştur.

Ağartılmış yağın optimum rengi "8" olduğuna göre, orjinal örnek dahil, hazırlanan birçok örnek ile uygun ağartma sağlandığı Tablo 1.'den açıkça görülmektedir (5). Soya yağının ağartma sırasında değişen renkleri ile kullanılan ağartma topraklarının özgül yüzey alanları (A) arasındaki ilişki Şekil 1.'de görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde, yağın rengi ile ters yönde değişen ağartma gücünün, özgül yüzey alanı ile doğrusal olarak değişmediği görülür. Özgül yüzey alanı $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan büyük değere sahip ağartma topraklarında ağartma gücü özgül yüzey alanı ile devamlı artış gösterdiği halde, daha küçük değerler için ya azaldığı ya da arttığı görülmektedir. Renkliliğe yol açan büyük boyutlu organik moleküllerin küçük yarıçaplı gözeneklere giremedikleri düşüncesiyle, ağartma gücünün ağartma topraklarının yüzey alanına değil de gözenek boyut dağılımlarına bağlı olduğu kanısına varılmıştır. Ağartma gücünü asit/kil oranına bağlayan Şekil 2.'deki eğri incelendiğinde, en güçlü ağartmanın asit oranı %35 olan örneklerle sağlandığı görülür. Bu örnekte asit aktivasyonu ile oktahedral yapıdaki Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları geçerek bentonitin mikro ve mezogözenekleri büyüdüğü ve kristal yapı bozulmadan özgül gözenek hacminin en büyük değeri aldığı adsorpsiyon sonuçları ile bulunmuştur. Daha yüksek asit konsantrasyonlarında ise kristal yapının çökmeye başladığı, %60'tan daha yüksek asit oranlarında ise tamamen çöktüğü KA, DTA, XRD ve adsorpsiyon sonuçlarının birleştirilmesi ile belirlenmiştir (9). Bütün bu sonuçlar ağartma deneylerindeki sonuçları desteklemektedir. Asit oranı %40'dan büyük asit oranlarıyla hazırlanan ağartma toprakları kıl özelliğini kaybettiği için ağartma gücü hızla düşmüştür. KA,DTA, XRD, adsorpsiyon ve

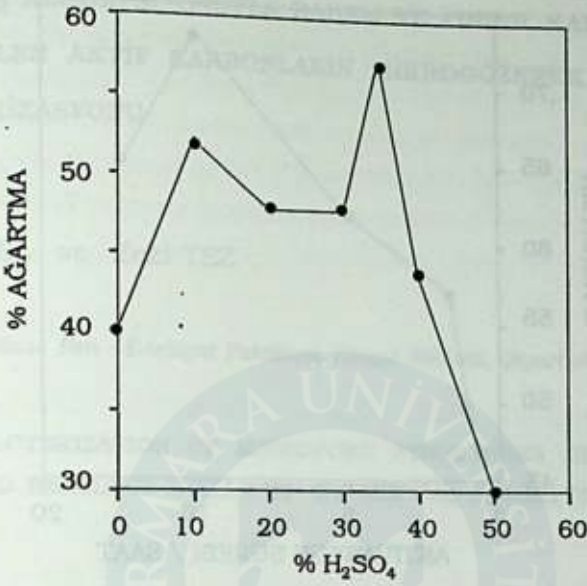
Tablo.1. : Orjinal ve kuru yöntem uyarınca aktiflenen örneklerin Lovibond tintometresi ile ölçülen renkleri ve ağartma deneylerinde sağlanan % ağartma.

NUMUNE	RENK		% AĞARTMA
	SARI	KIRMIZI	
A00	40	7.2	40
A10	30	5.8	52
A20	30	6.2	48
A30	30	6.3	48
A35	30	5.2	57
A40	40	6.8	43
A50	40	8.5	29
A35 (25°C)	30	7.4	38
A35 (50°C)	30	7.2	40
A35 (150°C)	30	4.8	60
A35 (200°C)	30	5.2	60
A35 (250°C)	30	4.8	57
A35 (1 st.)	30	6.4	47
A35 (2 st.)	30	5.2	57
A35 (5 st)	30	4.6	62
A35 (10 st.)	30	3.2	74
A35 (20 st)	30	4.2	65
TONSİL	30	4.3	64

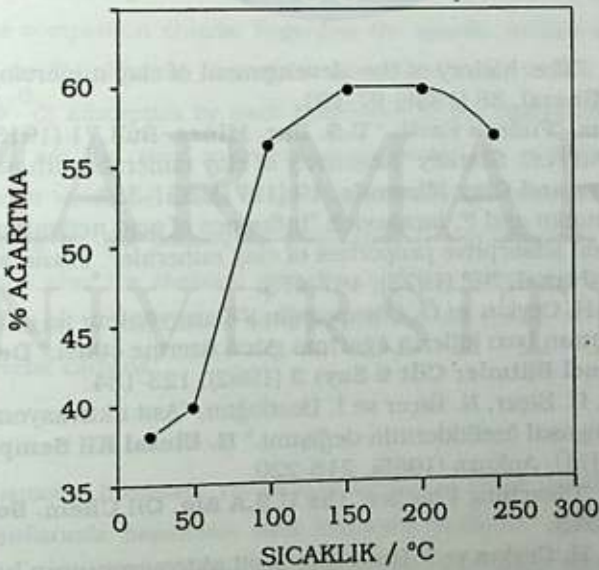
ağartma deney sonuçlarının birleştirilmesi ile, bentonit içinde %20 oranında olan R_2O_3 miktarı asit aktivasyonu ile yarıya indiği asit oranlarında oktahedron tabakaların ortadan kalkmasıyla kristal yapının tümüyle çökmesine bağlı olarak özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve ağartma gücünün birbirine paralel olarak hızla düştüğü sonucuna varılmıştır (9). Ağartma topraklarının ağartma gücü asit/kil oranına bağlı olduğu kadar aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresine de bağlıdır. A35 örneğinin 2 saat süre ile aktiflenmesi ile hazırlanan örneklerin ağartma gücünün aktivasyon sıcaklığı ile değişimini veren eğri Şekil 3.'de verilmiştir. 100°C ve yukarıdaki sıcaklıklarda yapılan aktivasyonlarla elde edilen örneklerin ağartma gücü Tonsil optimum FF'in ağartma gücüne yakın değerler almıştır. Şekil.4'de verilen ağartma gücünün aktivasyon süresine bağlı olarak hızla arttığı görülmektedir. A35 örneğinin 100°C 5 saat kuru aktivasyonu ile hazırlanan ağartma toprağı ile Tonsil Optimum FF'den daha yüksek ağartma sağlanmıştır.



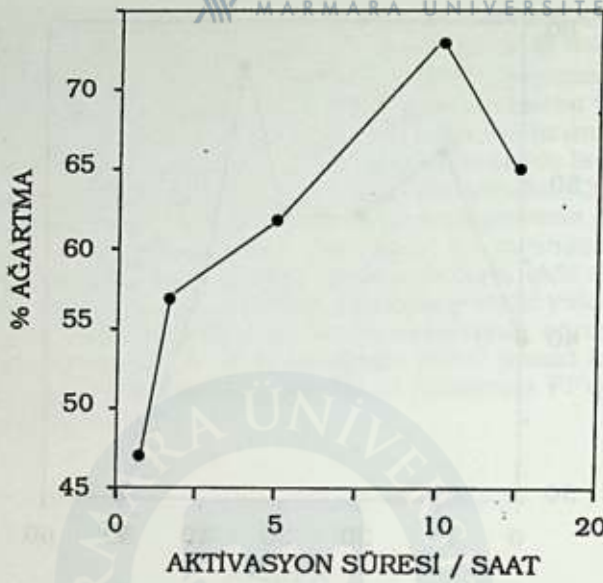
Şekil 1 : Kuru yöntem uyarınca sülfirik asit ile aktiflenen örneklerin ağartma sırasında değişen renklerinin özgül yüzey alanını bağılı olarak değişimi



Şekil 2 : Kuru yöntem uyarınca sülfirik asit ile aktiflenen örneklerin ağartma gücünün sülfirik asit oranı ile değişimi



Şekil 3 : Kuru yöntem uyarınca sülfirik asit ile %35 oranında 2 saat aktiflenen örneklerin ağartma gücünün aktivasyon sıcaklığı ile değişimi



Şekil 4 : Kuru yöntem uyarınca sülfirik asit ile %35 oranında 100°C da aktiflenen örneklerin ağartma gücünün aktivasyon süresi ile değişimi

KAYNAKLAR

- 1) R.E., Grim, "The history of the development of clay mineralogy", *Clays and Clay Mineral*, 36 (1988) 97-101.
- 2) C.L., Persons, "Fuller's Earth." *U.S. Bur. Mines. Bull*, 71 (1913) 1-36.
- 3) D. Carrol and H.C. Starkey "Reactivity of clay minerals with acid and alkalies," *Clays and Clay Minerals*, 19 (1971), 321-333
- 4) F.D. Ovcharenko and F. Iarasevich "Influence of acid activation on the structure and adsorptive properties of clay minerals," *Translated From Kolloidnyi Jurnal*, 35, (1973), 467-475.
- 5) Y. Sankaya H. Ceylan ve Ö. Çorapçıoğlu, "Kuru yöntem ile sülfirik asit aktivasyonunun bazı killerin ağartma gücü üzerine etkisi." *Doğa Bilim Dergisi Temel Bilimler Cilt 6 Sayı 3* (1982), 123-134.
- 6) Y. Sankaya, C. Biçer, N. Biçer ve İ. Bozdoğan, "Asit aktivasyonu ile killerin fizikokimyasal özelliklerinin değişimi." *II. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*, H.Ü. Ankara (1985), 215-220.
- 7) E.H. Goebel "Bleaching Practice" *the U.S.A Am. Oil Chem. Soc*, 53, (1976) 342-343.
- 8) Y. Sarıkaya, H. Ceylan ve İ. Bozdoğan "Asit aktivasyonunun bir bentonit kilinin adsorplama özelliklerine etkisi." *Doğa TU Kim. D: 13*, (1989) 94-109.
- 9) H. Bayram, "Bentonitik bir kilin fizikokimyasal özelliklerinin asit-ısıllı aktivasyon ile değişimi." *Doktora Tezi M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul* (1991) 83-94.

N₂ VE CO₂ ADSORPSİYONUyla BADEM VE FİNDİK KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN MİKROGÖZENEK YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

Fuat GÜZEL ve Zeki TEZ

Dicle Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Diyarbakır-Türkiye

THE CHARACTERIZATION OF MICROPORE STRUCTURES OBTAINED FROM ALMOND-AND HAZELNUT SHELLS BY N₂ AND CO₂ ADSORPTIONS.

SUMMARY

In this study, the active carbons prepared in various experimental conditions from almond and hazelnut shells which are common in our country investigated. Furthermore, Merck-2514 (M-2514) and Merck-2184 (M-2184) active carbons were used for comparison. N₂ (-196 °C) and CO₂ (-78 °C) adsorptions were determined as comparison criteria. Regarding the specific surface area and micropore volume results obtained from these adsorption data, it was concluded that the N₂ (-196 °C) adsorption by itself inadequate in the characterization of active carbons which are low sized microporous dominated. In addition to this, it is concluded that it would be useful to investigate the CO₂ adsorption.

Depending on the preparation conditions, it was observed that physically activated carbon after the chemical activation and the carbon especially prolonging the activation time to four hours have property of adsorption in the level of the Merck commercial carbons.

ÖZET

Bu çalışmada, ülkemizde yaygın olan badem ve fındık kabuklarından çeşitli hazırlama koşullarında hazırlanan aktif karbonlar incelendi. Ayrıca karşılaştırma amacıyla Merck-2514 (M-2514) ile Merck-2184 (M-2184) aktif karbonları da kullanıldı. Karşılaştırma kriterleri olarak, N₂ (-196 °C) ve CO₂ (-78 °C) adsorpsiyonları belirlendi. Bu adsorpsiyon verilerinden elde edilen özgül yüzey alanı ve miktarları belirlendi. Bu adsorpsiyon verilerinden elde edilen özgül yüzey alanı ve miktarları belirlendi.

rogözenek hacim sonuçlarından azot (-196°C) adsorpsiyonunun, dar boyutlu mikrogözenek ağırlıklı aktif karbonların karakterizasyonunda tek başına yetersiz kaldığı, bunun yanında CO_2 adsorpsiyonunun da incelenmesinin yararlı olacağı sonucuna varılmıştır. Hazırlama koşullarına bağlı olarak ise kimyasal aktivasyonun ardından fiziksel aktive edilenlerin ve özellikle fiziksel aktivasyon süresinin 4 saat'a çıkarılmasıyla elde edilen karbonların Merck ticari karbonları düzeyinde adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu anlaşılmıştır.

GİRİŞ

Bir adsorplayıcı olarak kullanımı çok eskilere dayanan aktif karbonlar bir üstün adsorpsiyon yeteneğinden dolayı endüstriyel alanda sıkça kullanılmaktadır. Bu özellikleri hazırlama koşullarına bağlı olarak gözenek yapısıyla ve karbon yüzeyinin kimyasal doğasıyla bağlantılıdır.

Bu çalışma, hem başlangıç maddesinin etkisini gözlemlemek üzere badem ve fındık kabukları ve hem de hazırlama koşullarının etkisini gözlemlemek üzere farklı hazırlama koşulları uygulanarak iyi kalitede aktif karbon üretilmesi amaçlanmıştır.

DENEL BÖLÜM

Bu çalışmada aktif karbon üretiminde başlangıç hammaddesi olarak Diyarbakır yöresinden sağlanan badem (B) kabukları ve Trabzon yöresinden sağlanan fındık (F) kabukları kullanıldı. Bu kabuklar kırılarak, yaklaşık 2 mm büyüklüğe getirildi. Çeşitli sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi sırasında hammaddenin % Ağırlık azalması ölçümünden, minimum karbonizasyon sıcaklığı 400°C olarak, optimum hazırlama sıcaklığı ise 800°C olarak belirlendi. 800°C sıcaklıkta, 5 K dak^{-1} ısıtma hızıyla badem ve fındık kabuklarından aktif karbon elde etmek üzere,

- I. a) Azot gazı ortamında 1 saat karbonizasyon, ardından karbon dioksit gazı ile 1 saat aktivasyon (B-1).
- b) Karbon dioksit gazı ortamında 1 saat karbonizasyon/aktivasyon (B-2).
- II. % 10 luk H_2SO_4 çözeltisi ile (ağırlıkça 1:1 oranında) 6 saat kimyasal aktivasyona uğratılmış badem ve fındık kabuğu:
 - a) Azot gazı ortamında 1 saat karbonizasyon ardından karbon dioksit gazı ile 1 saat aktivasyon (B-3).

- b) Karbon dioksit gazı ortamında 1 saat karbonizasyon / aktivasyon (B-4 ; F-4),
 c) Karbon dioksit gazı ortamında 4 saat karbonizasyon / aktivasyon (B-5)

işlemlerine uğratıldı. Elde edilen tüm karbonları 80 mesh'e öğütüldü. Bunlar 250 °C da 2 saat gazsızlaştırılarak azot (- 196 °C) ve karbon dioksit (- 78 °C) adsorpsiyonları belirlendi.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çeşitli aktif karbonlara ilişkin Tablo-1 azot (- 196 °C) ve karbon dioksit (- 78 °C) adsorpsiyonları sonuçlarından elde edilen yüzey alanları (SN₂ ve SCO₂) ile yine aynı sonuçların Dubinin-Rodushkevich (DR-) bağıntısında değerlendirilmesi sonucu elde edilen mikrogözenek hacmi (V₀) değerlerini içermektedir (1,2).

Tablo 1. Çeşitli aktif karbonlara ilişkin yüzey alanı (m² g⁻¹) ve mikrogözenek hacmi (cm³ g⁻¹) değerleri

Numune Adı	SN ₂	V ₀ (N ₂)	SCO ₂	V ₀ (CO ₂)	SN ₂ V ₀ (N ₂) ve SCO ₂ V ₀ (CO ₂) nin büyüklük ilişkisi
B-1	374,7	0,133	385,7	0,141	<
B-2	369,7	0,132	442,3	0,150	<
B-3	666,1	0,229	657,8	0,226	~
B-4	630,0	0,225	645,9	0,221	~
F-4	722,3	0,252	676,5	0,238	>
B-5	869,0	0,303	803,2	0,253	>
M-2514	1160,3	0,395	887,5	0,288	>
M-2184	974,4	0,321	---	---	---

Tablo-1'deki - 196 °C da belirlenen SN₂ (ya da V₀) ve - 78 °C da belirlenen SCO₂ (ya da V₀) değerleri karşılaştırıldığında hazırlama koşullarına bağlı olarak gözenek yapılarındaki değişikliklerden ileri gelen farklılıklar görülmektedir. Literatürdeki [3] mikrogözenekliliği çok dar karbon ve aktif karbonlarda SN₂ (ya da V₀) < SCO₂ (ya da V₀) ilişkisi, mikrogözenekliliği nispeten dar ve homojen olan karbonlarda SN₂ (ya da V₀)

- SCO_2 (ya da V_0) ilişkisi ve mikrogözenekliliği daha geniş ve çok heterojen aktif karbonlarda ise SN_2 (ya da V_0) > SCO_2 (ya da V_0) ilişkisi olduğu belirtilmiştir. Bu ilişki, bu çalışmadaki numunelere özgü SN_2 (ya da V_0) ile SCO_2 (ya da V_0) değerlerinden de görülmektedir (Tablo-1). Azot ve karbon dioksit moleküllerinin kritik molekül boyutları (sırasıyla 0,30 nm ve 0,28 nm) [3] birbirine yakın olmasına rağmen SN_2 (ya da V_0) ile SCO_2 (ya da V_0) değerleri arasındaki farklılıklar, gözenek içi difüzyon engelinden kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak başlangıç malzemesi açısından fındık kabuklarından hazırlanan karbonların hazırlama koşulları açısından ise kimyasal aktivasyonun ardından fiziksel aktivasyon sonucu elde edilen ve özellikle fiziksel aktivasyon süresinin 4 saat'a çıkarılmasıyla elde edilen (B-5) aktif karbonların daha kaliteli olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

1. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, New York (1967) 223-230.
2. J.M. Thomas and W.J. Thomas, "Introduction to The Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York (1967) 89-92.
3. F. Rodriguez - Reinoso, "Carbon and Coal Gasification"; J.L. Figueiredo, J.A. Maullyn, Eds.; Martinus Nijhoff: Dordrecht, Netherland (1986) 601-643.

4 -NİTRO -4' -HİDROKSİAZOBENZEN'İN POLAROGRAFİK İNCELENMESİ

Necatî MENEK, Osman ÇAKIR ve Hasan KOCAOKUTGEN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 55139 Kurupelit-Samsun-Türkiye

THE POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF 4 -NİTRO -4'-HYDROXYAZOBENZENE

SUMMARY

It has been determined by polarographic method that an azo dye, 4 -nitro -4' -hydroxyazobenzene is reduced at mercury dropping electrode resulting in two peaks. These peaks have electroactive groups of -N=N- and -NO₂ respectively. The peak originating from -NO₂ species was not observed at the pH values higher than 6.50. The height of the peak due to -N=N- group is as kinetically controlled at pH values lower than 7.00 and diffusion controlled at higher pH. Using the pH dependence of the polarographic behaviour of 4 -nitro 4' -hydroxyazobenzene, the pKa value was determined as 6.42. Furthermore, a polarographic method for determination of 4 -nitro -4' -hydroxyazobenzene has been suggested.

ÖZET

Azo boyar maddelerden olan 4 -nitro -4' hidroksiazobenzen'in civa damla elektrodunda iki pik vererek indirgendiği polarografik metotla belirlenmiştir. Piklerden biri -N=N- grubuna diğeri -NO₂ grubuna aittir. -NO₂ grubuna ait pik 6.50' den daha yüksek pH'larda gözlenemedi. -N=N- grubuna ait pik pH 7'ye kadar kinetik kontrollü, daha yüksek pH'larda difüzyon kontrollü olduğu bulundu. 4 -nitro -4' hidroksiazobenzen'in polarografik davranışının pH'a bağımlılığından pKa değeri; 6.42 olarak tayin edilmiştir. Aynı zamanda, 4-nitro-4'-hidroksiazobenzen için polarografik tayin metodu geliştirilmiştir.

GİRİŞ

Zayıf asidik nitelikteki organik moleküllerin asitlik sabitleri, potansiyometrik, spektroskopik ve polarografik v.b. metodlarla belirlenebilir. Polarografiden farklı olarak ilk iki yöntemle, zayıf asit dengeden çekilip denge bozulmadığı için belirlenen asitlik sabiti gerçek asitlik sabitidir. Elektroaktif ürün sürekli dengeden çekilmesi nedeniyle polarografik olarak belirlenen ise gerçek denge sabitinden farklı olabilir (1).

Polarografi; nitel analiz yanında, molekül yapısının aydınlatılmasında, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabilir (2). Bu nedenle yapılarında elektroaktif grup bulunduran organik zayıf asit niteliğindeki bileşikler polarografik yöntemle

incelenebilir (3,4). Bu bileşiklerin asitlik sabitlerinin tayini polarografik olarak ölçülen yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) ve limit akım (I) değerlerinden yararlanarak yapılır.

Azobenzen ve türevleri kansorejen maddelerdir. Bu bileşiklerin indirgenebilir fonksiyonel grupların bulunması nedeniyle polarografik olarak nicel ve nitel analizleri yapılabilir (5,6).

DENEL BÖLÜM

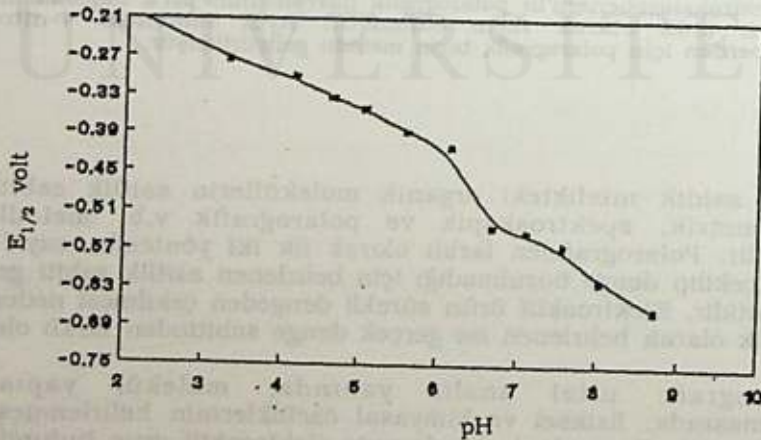
4 -nitro -4' hidroksiazobenzen'in sentezi: 1.5 g. 4 -nitro anilin hidroklorik asit çözeltisinde çözülerek $< 5^{\circ}\text{C}$ kadar soğutuldu. Stokiyometrik miktarda sodyum nitrit çözeltisi ilave edilerek diazolama gerçekleştirildi (7,8).

1.02 g. fenol, sodyum hidroksit çözeltisi içinde çözülerek $< 5^{\circ}\text{C}$ kadar soğutuldu. Daha önce hazırlanan soğuk çözeltiye ilave edildi ve 45 dakika karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Oluşan ürün asetik asit su karışımında saflaştırıldı.

Sentez edilen 4 -nitro -4' hidroksiazobenzen'in mutlak etanoldeki 2.04×10^{-3} mol.l⁻¹'lik stok çözeltisi hazırlandı. Elektrolit olarak değişik pH'larda 1:1 oranında Britton-Robinson tamponu ve mutlak etanol karışımları kullanıldı. Stok çözeltiden 100 μl alınarak farklı pH'lardaki 10 ml elektrolite eklendi. Bu şekilde hazırlanan numunelerin EG&G Princeton Applied Research (PAR) Model 384 B Polarografik analizör cihazında, Diferansiyel Puls Polarogramları (DPP) alındı. Tarama hızı 4 mV/s, damlama süresi 1 s., azot gazı geçirme süresi 240 s. ve puls yüksekliği 0.020 V olarak seçilmiştir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

4 -nitro -4' hidroksiazobenzen'in indirgenmesine ait sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de görüldüğü gibi yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) ve limit akım (I), pH'ya bağımlı olarak değişmektedir. pH'nın artmasıyla $E_{1/2}$ 'nin sürekli daha negatif potansiyele kaydığı, Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Yarı dalga potansiyelinin pH'ya bağımlılığı

Şekil 1'de pH 6.00'ya kadar ve 7.00'den daha yüksek değerlerde yarı dalga potansiyelinde yavaş bir azalma görülürken, pH 6.00-7.00 arasında ise üstel bir değişme görülmektedir. Bu üstel şekilde değişimin nedenini 4 -nitro -4' -hidroksiazobenzen'in -OH grubundaki protonun ayrılmasına bağlayabiliriz.

Tablo 1. 4 -nitro -4' -hidroksiazobenzen'in değişik pH'larda $E_{1/2}$ (V, Ag/AgCl karşı) limit akımları (I, nanoamper, nA)

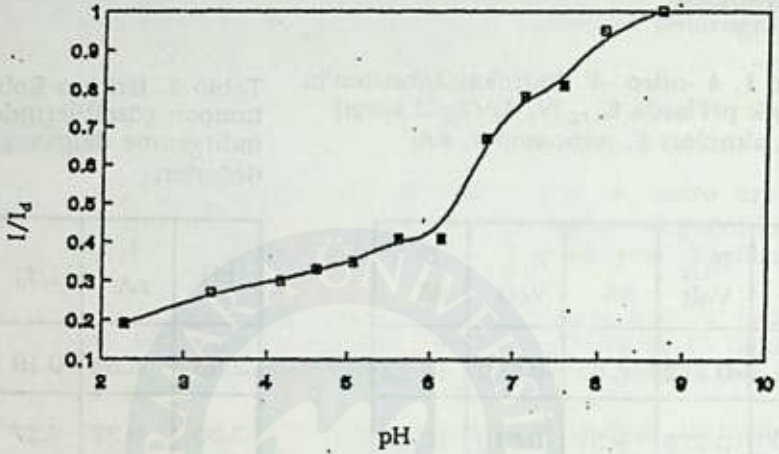
pH	$E_{1/2}$ Volt	I nA	$E_{1/2}$ Volt	I nA
2.25	-0.212	6.52	-0.552	10.13
3.30	-0.276	9.37	-0.616	10.48
4.15	-0.304	10.26	-0.640	10.80
4.60	-0.332	11.27	-0.656	10.60
5.04	-0.352	12.10	-0.652	10.76
5.60	-0.388	13.99	-0.700	7.55
6.12	-0.412	14.10	-0.696	4.17
6.65	-0.532	22.99		
7.09	-0.544	26.94		
7.55	-0.564	27.88		
8.03	-0.616	32.70		
8.70	-0.660	34.56		
10.10	-0.728	34.20		

Tablo 2. Britton-Robinson tampon çözeltilerindeki 1. indirgenme dalgasına ait I/I_d değerleri

pH	I nA	I/I_d
2.25	6.52	0.19
3.30	9.37	0.27
4.15	10.26	0.30
4.60	11.27	0.33
5.04	12.10	0.35
5.60	13.99	0.41
6.12	14.10	0.41
6.65	22.99	0.67
7.09	26.94	0.78
7.55	27.88	0.81
8.03	32.70	0.95
8.70	34.56	1.00
10.10	34.20	1.00

Polarografik metotla elde edilen limit akım değerlerinden hareketle, pKa değeri tayin edilebilir. Tablo 1'de görüldüğü gibi limit akım pH'ya bağımlı

olarak değişmektedir. I/I_d değerlerinin pH'ya bağımlılığı Şekil 2'de görülmektedir. Şekil 1 ve Şekil 2'deki grafiklerden yararlanarak 4-nitro-4'-hidroksiazobenzen'in pKa değerinin 6.42 olduğu bulunmuştur.

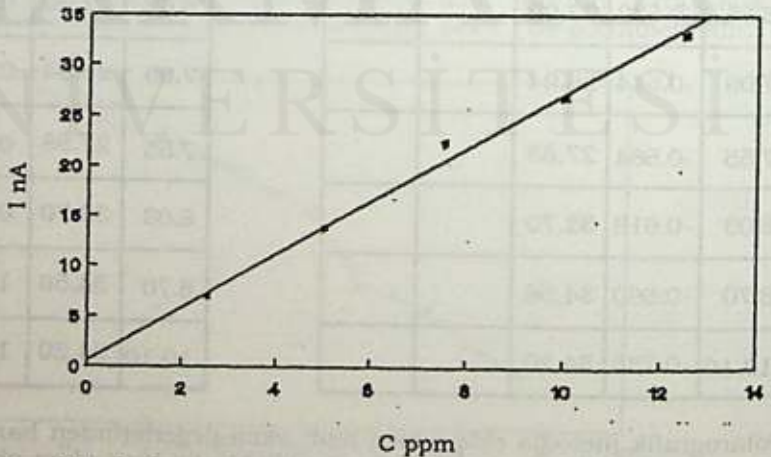


Şekil 2. 1. dalganın değişik pH'lardaki I/I_d değerleri

Organik zayıf asit ve zayıf baz olan indikatörler HIn ve In^- şekillerine göre renk oluştururlar. Ortamın rengini HIn/In^- oranı tayin eder. Gözün ayırt edebileceği karışımların oranı $pH=pKa \pm 1$ aralığına düşer (9). Bu özellik 4-nitro-4'-hidroksiazobenzen'de açık bir şekilde gözlenir. Renk değişimi yaklaşık pH 6.30 - 7.50 aralığında gerçekleşir. Bu da bulunan pKa değeri ile uyum içerisindedir.

Spektroskopik ölçümlerden elde edilen ise, suda 7.74 olarak bulunmuştur.

4-nitro-4'-hidroksiazobenzen'in pH 8.00'de polarografik olarak tayin edilebileceği gösterilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. 4-nitro-4'-hidroksiazobenzen'in konsantrasyona karşı limit akım grafiği

Kalibrasyon eğrisi bu konsantrasyon aralığında doğrusal olarak alınabilir. Bu doğruya ait regresyon analizi sonucu elde edilen doğru denklemi:

$$Y = (0.541 \pm 0.175) + (2.723 \pm 0.051) X$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Azo boyar maddelerinin kanserojen olması nedeniyle, nitel ve nicel analizleri için hızlı ve duyarlı bir yöntem olan polarografik analizin yararlı ve uygun bir teknik olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. D. Tosçalı, "Bis (2,2' -Pikolinollaminoetil) sülfür bileşiğinin polarografik davranışının incelenmesi", Doğa Tr.J. of Chemistry, 15 (1991) 69-82.
2. P. Zuman, "Topics in organic polarography", Plenum Press, London-New York (1970) 16-33.
3. T. Rilay and A. Watson, "Polarography and other voltametric methods", Thames Polytechnic, London (1987) 133-137.
4. P. Zuman, "The elucidation of organic electrode processes", Academic Press, London (1969) 18-43.
5. J. Barek, T.J. Pastor, S. Vatrovova, J. Zima, "The polarographic and voltametric determination of N, N -dimethyl -4 -amino -3' -methylazobenzene", Collection Czechoslovak Chem. Commun., 52 (1987) 2149-2159.
6. J. Barek, H. Kvapilova, V. Mejstrik, O. Petira and J. Zima, "The polarographic and voltametric determination of 4 -aminoazobenzene", Collection Czechoslovak Chem. Commun., 55 (1990) 2636-2647.
7. A.I. Vogel, "Practical organic chemistry", Longman Group Limited, London (1987) 960-961.
8. İ.E. Gümrükçüoğlu ve H. Kocaokutgen, "Bazı azo boyar maddelerin sentezi", OMÜ Yayınları, Samsun (1990) 17-18.
9. T. Gündüz, "Kalitatif analiz ders kitabı", Bilge Yayıncılık, Ankara (1989) 194-195.

İstatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Araştırmanın sonuçları aşağıdaki gibidir. Araştırmanın sonuçları aşağıdaki gibidir. Araştırmanın sonuçları aşağıdaki gibidir.

Tablo 1. Araştırmanın sonuçları. Tablo 1. Araştırmanın sonuçları. Tablo 1. Araştırmanın sonuçları. Tablo 1. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 2. Araştırmanın sonuçları. Tablo 2. Araştırmanın sonuçları. Tablo 2. Araştırmanın sonuçları. Tablo 2. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 3. Araştırmanın sonuçları. Tablo 3. Araştırmanın sonuçları. Tablo 3. Araştırmanın sonuçları. Tablo 3. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 4. Araştırmanın sonuçları. Tablo 4. Araştırmanın sonuçları. Tablo 4. Araştırmanın sonuçları. Tablo 4. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 5. Araştırmanın sonuçları. Tablo 5. Araştırmanın sonuçları. Tablo 5. Araştırmanın sonuçları. Tablo 5. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 6. Araştırmanın sonuçları. Tablo 6. Araştırmanın sonuçları. Tablo 6. Araştırmanın sonuçları. Tablo 6. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 7. Araştırmanın sonuçları. Tablo 7. Araştırmanın sonuçları. Tablo 7. Araştırmanın sonuçları. Tablo 7. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 8. Araştırmanın sonuçları. Tablo 8. Araştırmanın sonuçları. Tablo 8. Araştırmanın sonuçları. Tablo 8. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 9. Araştırmanın sonuçları. Tablo 9. Araştırmanın sonuçları. Tablo 9. Araştırmanın sonuçları. Tablo 9. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 10. Araştırmanın sonuçları. Tablo 10. Araştırmanın sonuçları. Tablo 10. Araştırmanın sonuçları. Tablo 10. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 11. Araştırmanın sonuçları. Tablo 11. Araştırmanın sonuçları. Tablo 11. Araştırmanın sonuçları. Tablo 11. Araştırmanın sonuçları.

Tablo 12. Araştırmanın sonuçları. Tablo 12. Araştırmanın sonuçları. Tablo 12. Araştırmanın sonuçları. Tablo 12. Araştırmanın sonuçları.

KARMİNİK ASİDİN POLAROGRAFİK REDÜKSİYON DALGASINA ALKOLLERİN ETKİSİ

Gülten ATUN ve Gül TOPAÇ

*İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü
Avcılar - İstanbul - Türkiye*

INFLUENCE OF ALCOHOLS ON POLAROGRAPHIC REDUCTION WAVE OF CARMINIC ACID

SUMMARY

The comparison of surface activity of various alcohol has been done by following the polarographic reduction, at d.c. Polarography It was observed that the limit diffusion current changed with the concentration of the alcohols. Thus the surface activity has been calculated accordingly. In both normal and 1:1 alcohols the surface activity has increased with the increase of the chain length. It was also observed that pH was an important factor in surface activity comparison. It was also in surface activity comparison. It was made in acidic media. (pH 3,4) We have also studied the surface activity comparison in neutral solutions. It can be calculated that the d. c. polarography method is a proper method for the surface activity comparison.

ÖZET

Karmınik asidin polarografik redüksiyon dalgasındaki değişimler izlenerek doğru akım polarografisi yöntemi ile yüzey aktivite kıyaslaması yapılmıştır. Alkol derişimine bağı olarak limit difüzyon akımının değişmesinden normal ve 1:1 alkollerin yüzey aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Her iki alkolde de hidrofob kökün büyümesi yüzey aktiviteyi arttırmıştır. Yüzey aktivite kıyaslamalarında ortamın pH'si önemli rol oynamaktadır. pH' si 3,4; 7 ve 9 olan ortamlarda yapılan çalışmalar asidik ve nötral ortamların yüzey aktivite karşılaştırılması için uygun olduğunu göstermiştir. En belirgin etkiler asidik ortamlarda ortaya çıkmaktadır. Elde edilen sonuçlar daha önce bu konuda alternatif akım polarografisi ile yapılan çalışmalarla tamamen uyum içindedir. Bu durumda yüzey aktivite kıyaslamaları için bir doğru akım polarografi yönteminde uygun bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

GİRİŞ

Hg damla elektrodun elektrod kapasitesine alkollerin etkisi, genellikle alternatif akım tensammetrik yöntemle çalışılmıştır. S.L. Gupta, artan 1:1 alkol derişiminin asidik ortamda tüm desorpsiyon piklerini yükselttiğini alkali ortamda ise + desorpsiyon piklerini giderek bastırıldığını gözlemiştir. ⁽¹⁾ pH nin düşmesi ile + desorpsiyon piklerinin büyümesi elektro kapiler sıfırın katodik potansiyellere doğru kaymasına karşılıktır. S.L. Gupta ve Sharma bu yolla yüzey aktivite kıyaslaması yapmışlar ve yüzey aktivite'nin normalde < sekonder > 1:1 alkol tersiyer butil alkol sırasına göre arttığını gözlemişlerdir. ⁽²⁾ S.K. Sharma bromotimol mavisinin redüksiyon pikinin tensammetrik pik yerine yüzey aktivite kıyaslanmasında kullanılabileceğini göstermiştir. ⁽³⁾ Artan alkol derişimi daha pozitif pikin bastırılmasına ve daha negatif pikin büyümesine neden

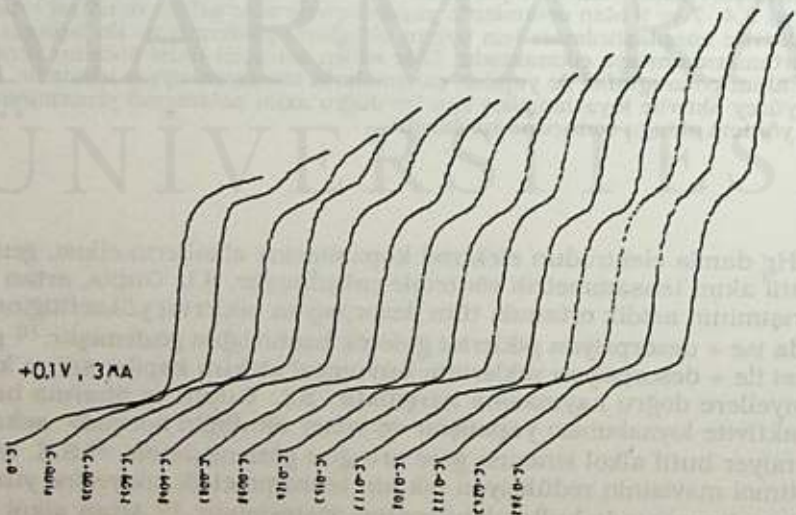
olmuştur. Bastırılmanın başladığı derişim (c_{α}) ve bastırılmanın son bulduğu derişim (c_{β})'ların kıyaslanması ile yüzey aktivite karşılaştırılmıştır. Sharma daha sonraları nitrobenzen, p-nitrofenol, Cd^{++} , Tl^{+} , Zn^{++} 'nın redüksiyon piklerini kullanarak yüzey aktivite kıyaslamasına etkisini incelemiş en etkili karşılaştırmaların asidik ortamda mümkün olduğunu göstermiştir. (4) Biz bu çalışmada karminik asidin redüksiyon dalgasını kullanarak d.c. Polarografisi yöntemi ile alkollerin ve izo alkollerin yüzey aktivitelerinin kıyaslanabileceğini gösterdik.

DENEL BÖLÜM

Deneylerde Radiometer Copenhagen Po-4 D.C. polarograf ile Deltamac Model 245 pH metre kullanıldı. Kullanılan kimyasal maddeler pur analiz nitelikte idi. N_2 gazı geçirilerek O_2 'ni uzaklaştırılmış 50 ml 0.1 M KCl çözeltisinde, Karminik Asid çözülerek $3 \cdot 10^{-4}$ M'lik çözelti hazırlandı. Cıva damla elektrodun damla sayısı dakikada 22 olacak şekilde ayarlandı ve referans elektrod olarak doymuş kalomel elektrod kullanıldı. Bu şekilde hazırlanan Karminik Asid çözeltisinin redüksiyon polarogramı çizildi. Her seferinde belirli miktarda alkol ilave edilerek artan alkol derişimi ile redüksiyon palyesindeki değişimler izlendi. Denemeler pH: 3.4; 7;9'da yapılarak ortamın pH'sinin yüzey aktivite kıyaslamasına etkisi de incelendi. pH: 7 ve 9'da yapılan çalışmalarda taşıyıcı elektrolit olarak 0.1 M KCl çözeltisi yerine standart tamponlar kullanıldı. Diğer işlemler aynen tekrarlandı.

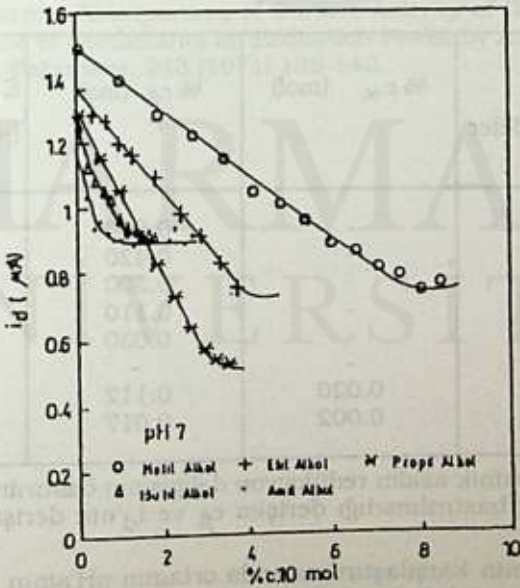
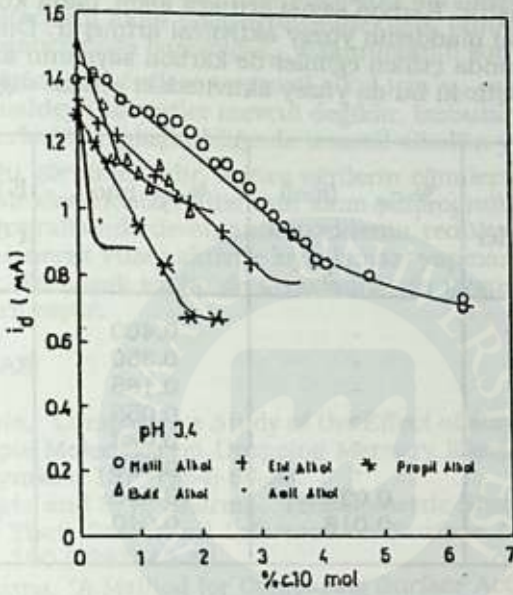
SONUÇ VE TARTIŞMA

Karminik asidin polarografik redüksiyon dalgası alkol etkisi ile küçülmüş ve daha negatif potansiyelde yeni bir dalga oluşturmuştur. Alkol derişiminin artması ile birinci dalganın bastırılması artarken ikinci dalga da büyümüştür (Şekil: 1).



Şekil: Karminik asidin redüksiyon dalgasına amil alkolün etkisi

Normal alkollerin etkisi ile redüksiyon palyesi hemen bastırılmağa başlamış yanı bastırılmanın başladığı bir c_{α} derişimi saptanamamıştır. Ancak bastırılmanın son bulduğu c_{β} derişimleri gözlenebilmiştir. (Şekil 2-3).



Şekil 2-3: Karminik asidin limit difüzyon akımının alkol derişimi ile değışimi (PH: 3.4 ve pH:7)

Yüzey aktivitenin karşılaştırılmasında bastırılmanın son bulunduğu c_{β} derişimleri ve $I_d=f(c)$ eğrilerinin eğimlerinden yararlanılmıştır. Normal alkol-lerin c_{β} derişimleri karşılaştırıldığında hidrofob grubun büyümesi ile derişim-
min azaldığı görülmüştür. Karbon sayısı arttıkça alkol, daha küçük derişim-
lerde etkili olmuş yani maddenin yüzey aktivitesi artmıştır. Diffüzyon akımı
ve alkol derişimi arasında çizilen eğimler de karbon sayısının artması ile ar-
tan değerler göstermiştir ki bu da yüzey aktivitedeki artışın diğer bir kanıtı-
dır (Çizelge: 1-2).

Yüzey aktivitesi Karşılaştırılan Maddeler	% c_{α} (mol)	% c_{β} (mol)	$E_{1/2}=-0,86$ V ($-dI_d/d_c$)
Metanol	-	0.400	1.427
Etanol	-	0.350	1.690
Propanol	-	0.185	3.330
Butanol	-	0.055	6.360
Amil alkol	-	0.033	16.500
İzopropanol	-	0.220	-3.525
İzobutanol	0.020	0.060	0.694
İzoamil alkol	0.018	0.040	3.600

Çizelge 1: Karminik asidin redüksiyon dalgasının bastırılmaya başladığı derişim c_{α} , artık, bastırılmadığı derişim c_{β} ve I_d 'nin derişimle değişimi (pH=3,4).

Yüzey aktivitesi Karşılaştırılan Maddeler	% c_{α} (mol)	% c_{β} (mol)	$E_{1/2}=-0,86$ V ($-dI_d/d_c$)
Metanol	-	0.800	0.939
Etanol	-	0.420	1.600
Propanol	-	0.300	2.470
Butanol	-	0.110	2.580
Amil alkol	-	0.030	6.120
İzopropanol	-	-	-2.301
İzobutanol	0.020	0.112	0.721
İzoamil alkol	0.002	0.017	1.391

Çizelge 2: Karminik asidin redüksiyon dalgasının bastırılmaya başladığı derişim c_{α} , artık bastırılmadığı derişim c_{β} ve I_d 'nin derişimle değişimi (pH=7).

Yüzey aktivitenin karşılaştırılmasında ortamın pH'sinin etkisi vardır. pH=3,4'te elde edilen c_{β} değerleri pH=7'dekinden daha küçük, $I_d=f(c)$ eğri-
lerinin eğimleri daha büyüktür. Yani düşük pH'lerde kıyaslama daha belirgin
sonuçlar vermektedir. pH=9 da yapılan deneylerde bir derişim göstermemiş-

tır. Daha önce bu konuda alternatif akım polarografisi ile yapılan çalışmalarda da en iyi sonuçlar düşük pH'lerde alınmış ve pH=8'in üzerinde anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu durum alkali pH'lerde organik maddenin tortulaşması ile açıklanmıştır. ⁽⁴⁾ İzo alkollerin karşılaştırılmasında elde edilen sonuçlar alternatif akım polarografisindekilere tamamen uymaktadır. Polarogramın bastırılmağa başladığı c_{α} , bastırılmanın son bulduğu c_{β} derişimleri tespit edilebilmiştir. Sadece izopropil alkol için c_{α} saptanamamıştır ki literatürde bu maddeye ait veriler mevcut değildir. İzobutanol ve izoamil alkolün c_{α} ve c_{β} değerleri karşılaştırıldığında izoamil alkolün yüzey aktivitesinin daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca eğrilerin eğimindeki değişimde bu sonuçları desteklemektedir. Alternatif akım polarografisinde olduğu gibi doğru akım polarografisinde de organik maddenin redüksiyon dalgasındaki değişimler incelenerek yüzey aktivite kıyaslaması yapmanın mümkün olduğu görülmüştür. Karminik asidin de kıyaslama için uygun bir madde olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- 1.S.L. Gupta, "Comparative Study of the Effect of some Macro-Molecules and Some Simple Molecules on Dropping Mercury Electrode Capacity", **Kolloid Z.U.Z. Polymere**, 137 (1954) 86-93.
2. S.L. Gupta and S. K. Sharma, "Tensammetric Studies of Alcohols with Reference to Their Structural Influence on Surface Activity", **Kolloid Z.U.Z. Polymere**, 190 (1963) 40-42.
- 3.S.K. Sharma, "A Method for Comparing Surface Activity of Organic Compound with Reference to Their Structural Influence by Tensammetry", **Kolloid Z.U.Z. Polymere**, 233 (1968) 962-966.
4. S.K. Sharma, "Comparison of Surface Activity of Organic Compounds by the Influence of Surfactants on Reduction Peaks by A.C. Polarography", **Kolloid Z.U.Z. Polymere**, 243 (1971) 136-140.

HAYVANSAL VE BİTKİSEL YAĞLARDA POLAROGRAFİK METODLA E-VİTAMİNİ TAYİNİ

Tuba ŞİŞMANOĞLU

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Avcılar - İstanbul - Türkiye

Determination of α -tocopherol (vitamine E) in animal fats and vegetable oils by polarographic method

SUMMARY

In this work, polarographic determination method for α -tocopherol and the corresponding to tocopherylquinones in fats and oils was used. After saponification of the samples, the unsaponifiable matter was extracted with ether. This extracted matter was divided into two volumes. From the first volume, the tocopherylquinones originally present in fats and oils were directly determined polarographically. From the second volume, the tocopherols present in the sample were oxidized quantitatively by Ce IV sulfate to the corresponding tocopherylquinones and polarograms of the products were recorded. Second polarograms of this resulting solution were recorded after the addition of reference solution. The amount of α -tocopherol was calculated from the difference of (I_d) values obtained from these two polarograms. In this work, although the vitamine-E (α -tocopherol) content of cornseed and sunflower oils is greater than the other oil investigated, it is seen that the loss of vitamine-E at frying temperature is more in cornseed oil.

ÖZET

Bu çalışmada, katı ve sıvı yağlardaki α -tokoferol ve ilişkili tokoferilkinonların tayini için bir metod kullanıldı. Örneklerin sabunlaştırılmasından sonra, sabunlaşmayan kısmın eter ile ekstrakte edildi. Bu ekstrakte kısım eşit iki hacme bölündü. Birinci hacimden, katı ve sıvı yağlarda mevcut tokoferilkinon direkt polarografik olarak tayin edildi. İkinci hacimden, örnekte bulunan tokoferoller Ce IV sülfat ile kantitatif olarak tokoferilkinonlara yükseltgendil ve ürünlerin pologramları kayıt edildi. Aynı örneğe referans çözelti ilave edildikten sonra ikinci pologramlar kayıt edildi. Bu iki pologramın (I_d) değerleri farkından α -tokoferol hesaplandı. Sonuçta mısır özü ve ayçiçek yağındaki E-vitamin miktarının diğer incelediğimiz yağlara göre daha fazla olmasına rağmen, mısır özü yağının yakılması halinde büyük E-vitamini kayıpları meydana geldiği görülmüştür.

GİRİŞ

Tokoferollerin (E-vitamini) tayini için yapılan ilk çalışmalar (3,4,5) fotometrik metodlara dayanır. Polarografik olarak ilk tayin Smith ve arkadaşları (6) tarafından, tokoferollerin Au-III klorür ile titrasyonu yapılmıştır. Belirgin bir ilerlemeyi A. Nieder Stebruch, I. Hirsch (1) ve K. WISSER, W. HEIMANN (2) göstermiştir. Bu araştırmacılar tokoferollerini Ce IV tuzlarıyla yükselgeyerek tokoferilkinonların polarografik olarak iyi ölçülebilen katodik basamaklarını elde etmişlerdir. Biz çalışmamızda, (1-2)'ci literatürde adı geçen araştırmacıların öne sürdüğü metod doğrultusunda piyasada mevcut katı ve sıvı yağlardaki α -tokoferol miktarını polarografik olarak tayin etmeyi amaçladık.

DENEL BÖLÜM

I- Kullanılan alet, maddeler ve denemenin yapılışı.

I-1. Kullanılan alet ve malzemeler.

I-1-a. Polarografi

Normal-doğru akım polarogramları Radiometer PO4 polografi kullanıldı. Çalışma elektrodu Hg-elektrodu. Referans elektrod (SCE).

I-1-b. Su banyosu ve çeşitli cam eşyalar.

I-2. Kullanılan maddeler ve çözeltiler.

I-2-a. KOH çözeltisi: %160

I-2-b. Pirogallol çözeltisi: %5 (etilalkol)

I-2-c. Nitrat asitli Ce IV sülfat çözeltisi.

I-2-d. 1N etenollü NH_3 çözeltisi.

I-2-e. 0.3M NH_4NO_3 çözeltisi. (pH=7.5)

I-2-f. Mutlak alkol.

I-2-g. 0.001M ayar çözeltisi: tetrametil- parabenzoquinon (durokinon)

I-3. Deneyin yapılışı.

I-3-a. Sabunlaştırma ve Ekstrasyon

Belirli miktarda alınan katı ve sıvı yağ örnekleri %5'lik etenollü pirogallol çözeltisiyle su banyosunda N_2 -gazı ve geri soğutucu eşliğinde $60^\circ C$ 'de ısıtıldı. Sonra KOH çözeltisi ilave edildi. Ve bir faz ayrımı görülmeyinceye kadar kaynatıldı. Sonra saf su konularak soğutuldu, eterle ekstrakte edildi. Ekstraktların pH'sı su ile nötralleşinceye kadar yıkandı. Toplam hacim 100ml'ye tamamlandı. Bu hacim ikiye ayrıldı ve daraları alınmış balonlarda evaporatörle eterleri uzaklaştırıldı. Geri kalan kalıntıların ağırlıkları hesap edildi.

I-3-b. Mevcut tokoferil kinon tayini.

Birinci hacimden elde edilen kalıntıya 0.3M NH_4NO_3 çözeltisi + %0.5 jelatin çözeltisi ilave edilerek elektroliz hücresine konuldu. N_2 -gazı geçirildikten sonra polarogram alındı.

I-3-c. Mevcut tokoferollerin yükseltgenmesiyle tokoferilkinon tayini.

İkinci hacimden elde edilen kalıntıya bir kaç ml alkol ilave edilerek çözüldürüldü. Daha sonra sarı bir çökelti olana kadar Ce IV sülfat çözeltisi ilave edildi. 15 dakika oda sıcaklığında karanlıkta bekletildi. Oluşan Ce III. tuzları 1N etenollü NH_3 çözeltisi ile uzaklaştırıldı (pH=5-6).

Daha sonra NH_4NO_3 + %0.5 jelatin çözeltisi katıldı. N_2 -gazı geçirildikten sonra tokoferol + tokoferilkinon polarogramı çizildi.

I-3-d. Ayar çözeltisinin kullanımı.

Ce IV sülfat ile yükseltgenmiş örneğe 0.001M durokinon çözeltisinden bir kaç ml ilave edildi. N_2 -gazı geçirildi. Tokoferilkinonla aynı yarım dalga potansiyeline sahip olduğu için durokinon polarogramda sadece palıye mesafesini yükseltti. Basamak seviyesi yükselmesinden α -tokoferol (E-vitamini) konsantrasyonu hesaplandı.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Aşağıdaki tabloda görüldüğü gibi E-vitamini miktarı en fazla mısır özü yağında olmak üzere sırasıyla ayçiçekyağı, zeytinyağı, tereyağı, margerinler, tavukyağında bulunur.

TABLO 1

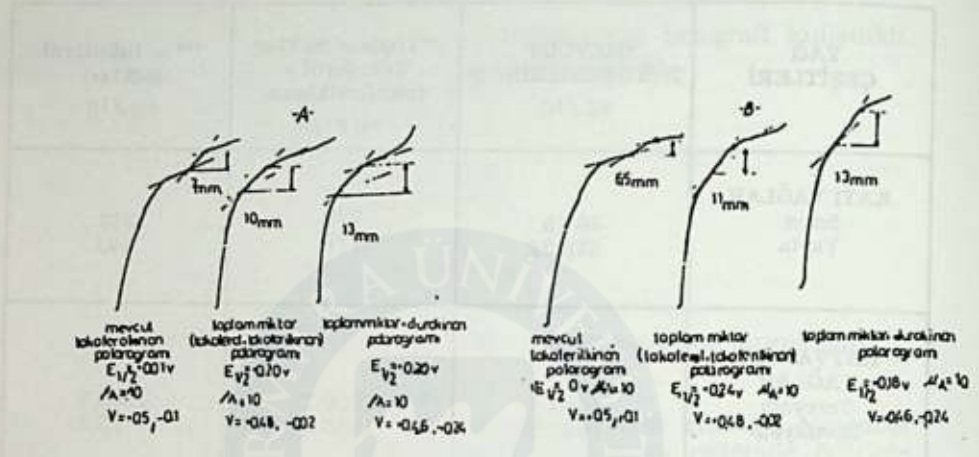
YAĞ ÇEŞİTLERİ	*MEVCUT TOKOFERİLKINON µg /lg	**Toplam miktar Tokoferol + tokoferilkinon µg /lg	*** α-tokoferol miktarı µg /lg
KATI YAĞLAR Sana Yayla	461.9 418.22	779 779	317 360
HAYVANSAL YAĞLAR Tercyağı Tavukyağı	1063.4 1940.5	2628.7 1956.3	1565.2 15.82
SIVI YAĞLAR Ayçiçek yağı Zeytinyağı Mısırözü yağı Yanmış mısırözü yağı	2758.1 407.42 24279 11829.3	11032.5 1344.75 46940 18224.5	8274.4 937.33 22661 6395.2

* $M_{TCO_2} / M_{TCO_1} = h_2 \cdot V_2 / h_1 \cdot V_1$

** $M_{TCO_2} = h_2 \cdot k / h_E \cdot V_E - h_2 \cdot V_2$

*** $M_{\alpha\text{-tokoferol}} = M_{TCO_2} - M_{TCO_1}$

Sonuç olarak, mısır özü ve yanmış mısır özü yağlarından elde edilen pologramlar grafik (b) ve grafik (a)'da verilmiştir. Yanmış mısır özü yağının Tablo (1)'de görüldüğü üzere E-vitamini miktarı, mısırözü yağındaki E-vitamini miktarına göre 1/3.5 oranında düştüğü görülmüştür.



Grafik (A) : Yanmış mısırözü yağı

Grafik (B): Mısırözü yağı

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana destek olan, yardımlarını esirgemeyen eksiklerimi düzelten çok kıymetli hocam Prof. Dr. Ayten KÖSEOĞLU'na teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

1. Von. Dr. A. Niederstebruch und I. Hirsch, "Die polarographische Bestimmung von Tocopherolen und Tocopherylichinonen in Ölen und Fetten", Fette, Seifen Anstrichmittel, 69, (1967), 559.
2. K. WISSER, W. HEIMANN und CH. FRITSCHKE, "Polarographische Bestimmung von Vitamin E", Z. Anal. Chem. (1967), 189.
3. A. EMMERIE, "Colorimetric Determination of Tocopherol (vitamin E); The quantitative determination of tocopherol in oils after saponifications". Rec. Trav. Chim. 59, (1940), 246.
4. A. EMMERIE and CH. R. ENGEL, "Colorimetric Determination of Tocopherol (vitamin E); Adsorption experiments". Rec. Trav. Chim. 58, (1939), 283.
5. Von Furler, M.U.R.E. Meyer, "Eine quantitative photometrische Bestimmung von Vitamin E". Helv. Chim. Acta, 22 (1939), 240.
6. LEE IRUIN SMITH, LEO J. SPILLANE and I. M. KOLTHOFF, The chemistry of vitamin E. The behavior of Tocopherols at the Dropping Mercury Electrode", The Chemistry of vitamin E. Behavior at the Dropping Mercury Electrode of Quinones Related to Vitamin E", The Chemistry of Vitamin E. The Amperometric titration of α -tocopherol with Auric Chloride at the Dropping Mercury Electrode". J. Amc. Chem. Soc. 64 (1942) 447; 64 (1942) 644; 64 (1942) 646.

BAZI ORGANOMETALİK SELENYUM VE TELLERYUM BİLEŞİKLERİN SIKLOVOLTAMETRİK İNCELENMESİ

Seyfettin ERTURAN* ve Mustafa YALÇIN**

- * Yıldız Üniversitesi, Müh. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Şişli
- ** İstanbul Üniversitesi, Müh. Fak. Kimya Bölümü, Avcılar, İstanbul

INVESTIGATION OF CYCLIC VOLTAMMETRY OF ORGANOMETALLIC TELLURIUM AND SELENIUM COMPOUNDS

SUMMARY

In this work, organometallic Tellurium and Selenium compounds as RC_1_3 , RM_2 , ($R=p$ -methoxy phenyl or p -ethoxy phenyl); ($M=Se,Te$) are investigated by cyclic voltammetry in nonequeous medium. Oxydation and reduction potentials are at that potentials determined and oxydation and reduction products are identified by IR, NMR and elemental analysis. The effects of substituents on redox potentials are investigated.

ÖZET

Bu çalışmada organometalik telleryum ve selenyum bileşikleri susuz ortamda siklovoltametik olarak incelendi. Saptanmış oksida ve redüksiyon potansiyelerinde üçlü elektrod sistemi ile oksidasyon ve redüksiyon ürünleri elektroliz yolu ile elde edildi. Redox ürünler IR, NMR ve elemental analiz ile tanımlandı. Redox potansiyeli üzerine substituentlerin etkisi araştırıldı.

GİRİŞ

Organometalik bileşiklerin kullanım alanları son yıllarda oldukça arttı(1). Örneğin tıpta kanser tedavisinde, ilaç endüstrisinde katalizör olarak, ziraat ilaç üretiminde ve iyi özellikte polimer üretimi için organometalik yöntemler hem monomer sentezi ve hem de polimerleşme tepkimelerinde kullanılmaktadır. Son yıllarda yarı iletkenlerin eldesinde organometalik bileşikler stokiometrik olarak kullanılmaktadır. Yarı iletkenlik gösteren telleryum ve selenyum metalleri organometalik bileşikleri yarı iletkenlik göstermemektedir. Susuz ortamda redox potansiyelleri tayin edilmemiştir. Redox potansiyellerde polimer olup olmayacağı araştırılmamıştır.

DENEL BÖLÜM









Organometalik selenyum ve telleryum bileşikleri literatüre uygun olarak organik laboratuvarında sentezlendi ve saflaştırıldı. Tablo 1'de verilmiştir.

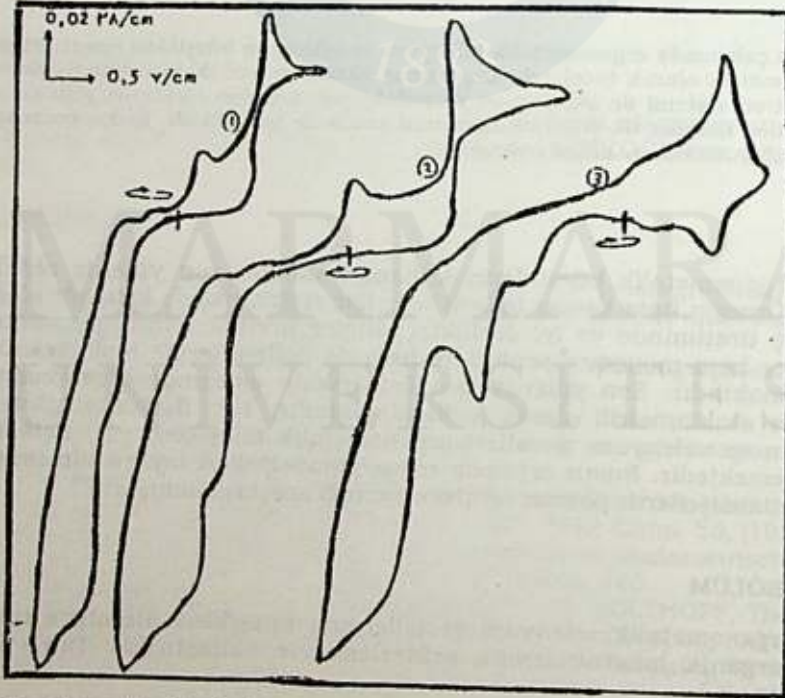
Susuz ortam olarak saflaştırılmış aseto nitril(8) ve taşıyıcı olarak

Bu çalışma Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (YÜAF, 88-A-04-08-07.)

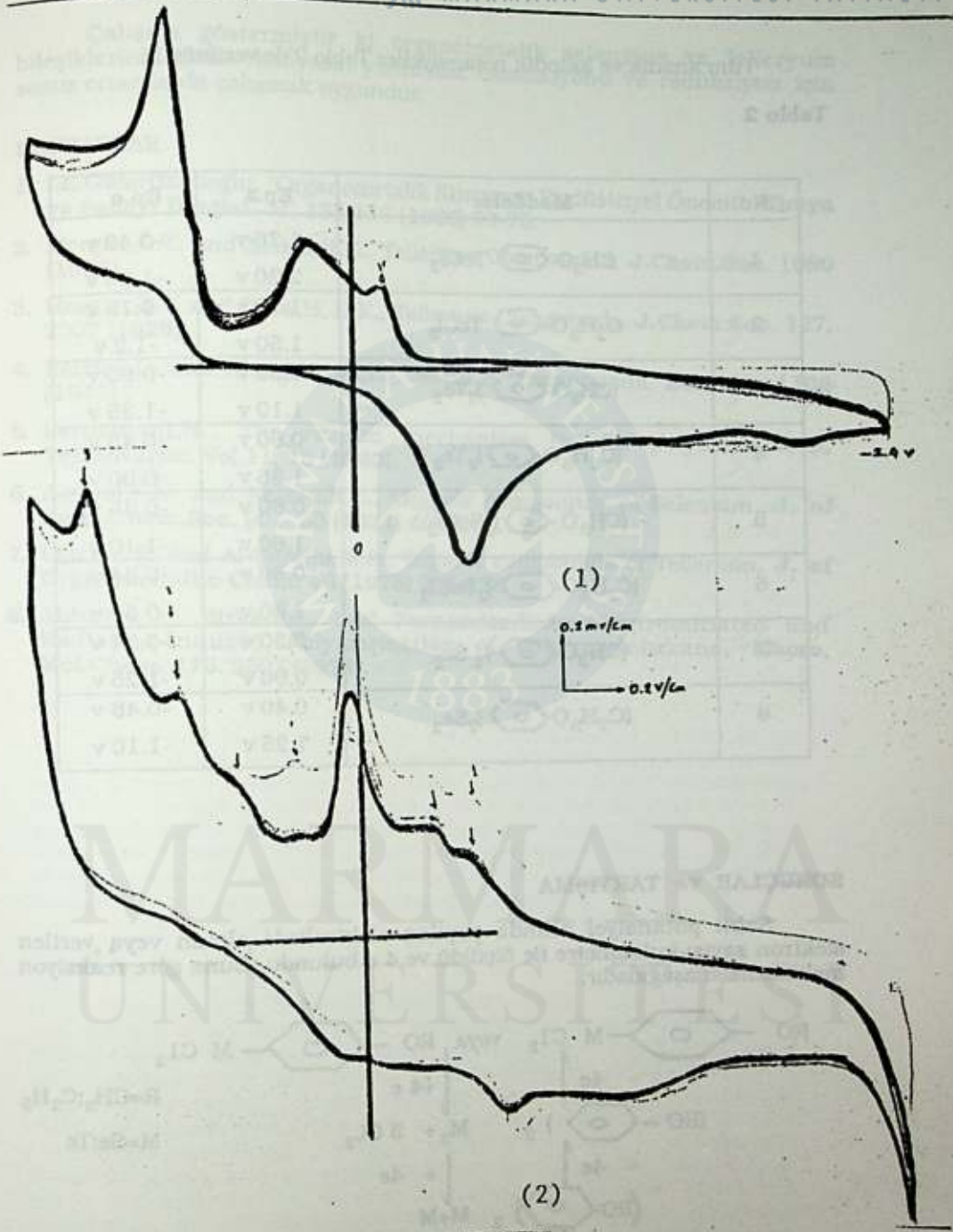
tetrabutil amonyum tetraflüorborat (TEAFB) kullanıldı. Siklovoltametrik ölçümler üçlü elektrod sistemi ile yapıldı. Referans elektrod olarak Ag/AgBF₄(0,01N) kullanıldı. 25°C'de azot atmosferi altında -2v ile +2 volt tarama aralığında elde edilen bazı siklogramlar Şekil 1-2'de verilmiştir.

Tablo 1

Formül	İsim	Kaynak
CH ₃ -O-  -TeCl ₃	p-metoksifenil telleryum triklorür	2
C ₂ H ₅ O-  -TeCl ₃	p-etoksifenil telleryum triklorür	3
(CH ₃ O- ) ₂ Te ₂	Bis-(p-metoksifenil)di telleryum	4
(C ₂ H ₅ O- ) ₂ Te ₂	Bis-(p-etoksifenil)di telleryum	5
(CH ₃ O- ) ₂ SeCl ₂	p-metoksifenil selenyum diklorür	6
(C ₂ H ₅ O- ) ₂ SeCl ₂	p-etoksifenil selenyum diklorür	7
(CH ₃ O- ) ₂ Se ₂	Bis-(p-metoksifenil) selenyum	7
(C ₂ H ₅ O- ) ₂ Se ₂	Bis-(p-etoksifenil) selenyum	7



Şekil 1. a) p-metoksifenil telleryum triklorür (10⁻³ m)
 b) p-etoksifenil telleryum triklorür (10⁻³ m)
 c) Bis-(p-metoksifenil) di telleryum (10⁻³ m)



Şekil 2. a) Bis-(p-metoksifenil)-Diklorür (10^{-3} M)
 b) p-etoksifenil selenyum diklorür (10^{-3} M)

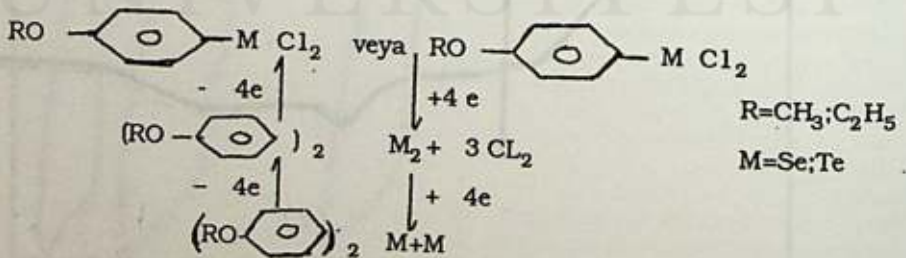
Tüm anodik ve katodik potansiyeller Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2

No	Maddeler	Ep.a	Ep.e
1	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -TeCl ₃	1.70 v 2.20 v	-0.40 v -1.30 v
2	C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄ -TeCl ₃	1.10 v 1.50 v	-0.15 v -1.2 v
3	(CH ₃ O-C ₆ H ₄) ₂ Te ₂	0.50 v 1.10 v	-0.60 v -1.35 v
4	(C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄) ₂ Te ₂	0.80 v 1.35 v	-0.45 v -0.90 v
5	(CH ₃ O-C ₆ H ₄) ₂ SeCl ₂	0.80 v 1.60 v	-0.45 v -1.10 v
6	(C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄) ₂ SeCl ₂	0.80 v 1.20 v	-0.34 v -0.50 v
7	(CH ₃ O-C ₆ H ₄) ₂ Se ₂	0.30 v 0.96 v	-0.34 v -1.25 v
8	(C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄) ₂ Se ₂	0.40 v 1.25 v	-0.48 v -1.10 v

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Sabit potansiyel altında yapılan elektrolizde alınan veya verilen elektron sayısı kulonmetre ile ölçüldü ve 4 e bulundu. Buna göre reaksiyon mekanizması aşağıdadır.



Bu bileşiklerin oksidasyon ve redüksiyon potansiyellerini veren Tablo 1'den anlaşılacağı üzere klorun ayrılması ile oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri azalmaktadır. Selenyum ve telleryum üzerine dialkil grup başladığında da oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri azalmaktadır.

Çalışma göstermiştir ki organometalik selenyum ve telleryum bileşiklerinin elektrokimyasal yöntemler oksidasyonu ve redüksiyon için susuz ortamlarda çalışmak uygundur.

KAYNAKLAR

1. İ.E.Gümrükçüoğlu, "Organometalik Kimyanın Endüstriyel Önemi", **Kimya ve Sanayi Dergisi**, 31, 155-156 (1988) 69-75.
2. Morgan,G.T. and Kellett,R.E., Tellertum Compounds, **J.Chem.Soc.** 1080 (1926).
3. Morgan,G.T. and Drew,H. D.K., Tellertum Compounds, **J.Chem.Soc.** 127, 2307 (1925).
4. Reichal,L. and Kirschbaum,E., Selenium Compounds, **Ber.** 76, 1106 (1943).
5. Petrognani,N., The reation mechanism in the polymerisation, **Tetrahedron**, Vol.11, 15 (1960).
6. Algurst,F.N. and Nelson,R.E., Organic compounds of Selenium, **J. of Amer.Chem.Soc.** 901, 53 (1931) 4033.
7. Clark,E.R. and Al-Turaihi,M.A., Organic compounds of Tellertum, **J. of Organometallic Chem.** 96 (1975) 251-256.
8. Akbulut,U., Birke,R.L. and Fernandez,E.J., Electroinitiated and Radiation-Induced Polymerisation of epoxy cyclohexane, **Macro, Mol.Chem.** 179, 2507 (1978).

KAYNAKLAR

1. E. L. Mironov, *Journal of Polymer Science*, **10**, 105 (1952).
2. J. H. Duerksen and J. H. Duerksen, *J. Polym. Sci.*, **10**, 105 (1952).
3. J. H. Duerksen and J. H. Duerksen, *J. Polym. Sci.*, **10**, 105 (1952).
4. J. H. Duerksen and J. H. Duerksen, *J. Polym. Sci.*, **10**, 105 (1952).
5. J. H. Duerksen and J. H. Duerksen, *J. Polym. Sci.*, **10**, 105 (1952).
6. J. H. Duerksen and J. H. Duerksen, *J. Polym. Sci.*, **10**, 105 (1952).
7. J. H. Duerksen and J. H. Duerksen, *J. Polym. Sci.*, **10**, 105 (1952).
8. J. H. Duerksen and J. H. Duerksen, *J. Polym. Sci.*, **10**, 105 (1952).



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

$A = CH_2, C, N_2$

$M = Se, Te$

ALTIN ELEKTROTTA TARTARİK ASİDİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Semra BİLGİÇ

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Beşevler-Ankara-Türkiye

THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TARTARIC ACID ON GOLD ELECTRODE

SUMMARY

In recent years, extensive research concerning the oxide layers on noble metal surfaces is being carried out. For this reason the goal of this study has been to enlighten oxidation mechanism of tartaric acid, its adsorption and inhibition effects on gold electrode. Experiments depending upon the concentration, the potential sweep rate, the final anodic oxidation potential and the duration time at this potential, have been carried out and the effect of these parameters on the current-potential curves of gold has been investigated. As a result, it has been found that the thickness of the surface film changed with the potential and that the tartaric acid is adsorbed a little bit as in the cases of other organic aliphatic substances.

ÖZET

Soy metaller üzerindeki oksit tabakalarının incelenmesi son yıllarda pek çok araştırmanın konusu olmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada altın üzerinde tartarik asidin oksitlenme mekanizması, adsorpsiyon ve inhibitör etkileri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Derişim, potansiyel tarama hızı, son anodik oksitleme potansiyeli ve bu potansiyelde bekleme süresine bağlı olarak deneyler yapılmış ve bu parametrelerin altının akım-potansiyel eğrileri üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçta yüzey filmi kalınlığının potansiyelyle bağlı olarak değiştiği ve tartarik asidin diğer alifatik organik maddelerde olduğu gibi az da olsa adsorplandığı bulunmuştur.

GİRİŞ

Altın üzerinde meydana gelen oksit filmleri anodik oksitleme potansiyeline büyük ölçüde bağlıdır. Bu oksitleme potansiyeline bağlı olarak yüzeyde oluşan metal oksit miktarının artmasıyla açıklandığı gibi "Ageing Effect" denilen yüzey filminin yapı değiştirmesiyle de açıklanmaktadır(1). Bugüne kadar yapılan pek çok çalışmada altının oksitlenme mekanizması H_2SO_4 , $HClO_4$ gibi kompleksleştirici olmayan ortamlarda (2,3) Cl^- , Br^- gibi kompleksleştirici iyon içeren çözeltilerde (4,5) incelenmiştir. Kompleksleştirici iyon içermeyen sulu çözeltilerde yapılan çalışmalarda anyon adsorpsiyonunun anyonun adsorplanma yeteneğine göre oksit oksidasyonu ve redüksiyonu için harcanan yüke etki edebileceği gösterilmiştir. Son yıllarda ise altın yüzeyinde bazı polimerlerin adsorplanarak oksit tabakası kalınlığının azaldığı gösterilmiştir.(6,7)

Tartarık anyonu gerek korozyon çalışmalarında inhibitör olarak kullanılması (8,9) ve gerekse dişçilik alanındaki önemi (10) nedeniyle üzerinde çalışılan bir anyondur.

DENEL BÖLÜM

Deneylerde dönüşümlü (sıklık) voltametik yöntem kullanılmıştır. Akım-potansiyel eğrilerini elde etmek için deneyler Tacussel PRT 10-05 potansiyostat, Tacussel EPL 2 kaydedici ve Tacussel S 6N millivoltmetreden oluşan kombine bir sistemde yapılmıştır. Deney hücresi üç kollu pyreks camından yapılmış olup orta bölmede Johnson Matthey firması tarafından tel haline getirilmiş %99,999 saflığında ve 1mm çapında altın elektrot, diğer bölmelerde ise referans elektrot olarak Tacussel S 09405 kalomel elektrot kullanılmıştır. Çalışmada verilen bütün potansiyeller normal hidrojen elektroda (NHE) göredir.

Deneylerin tekrarlanabilirliğini sağlamak için elektroda her deneyden önce 0,5 M H_2SO_4 içinde elektrokimyasal ön işlem uygulanmış, sonra deney çözeltisine daldırılmıştır. Her deneyden önce 0,5 M H_2SO_4 içindeki referans eğri elde edilmiştir. Anodik ve katodik bölgelerde geçen yük miktarları $q = idt = idE/v$ bağıntısının geçerli olduğu düşünülerek bir planimetre ile hesaplanmıştır. Her deney en az üç defa tekrarlanmış ve ortalama değerler verilmiştir. Yine her deneyden önce 20 dakika saf azot gazı geçirilerek çözeltide çözünmüş oksijenin uzaklaşması sağlanmıştır, deney sırasında da gaz geçirilmeye devam edilmiştir.

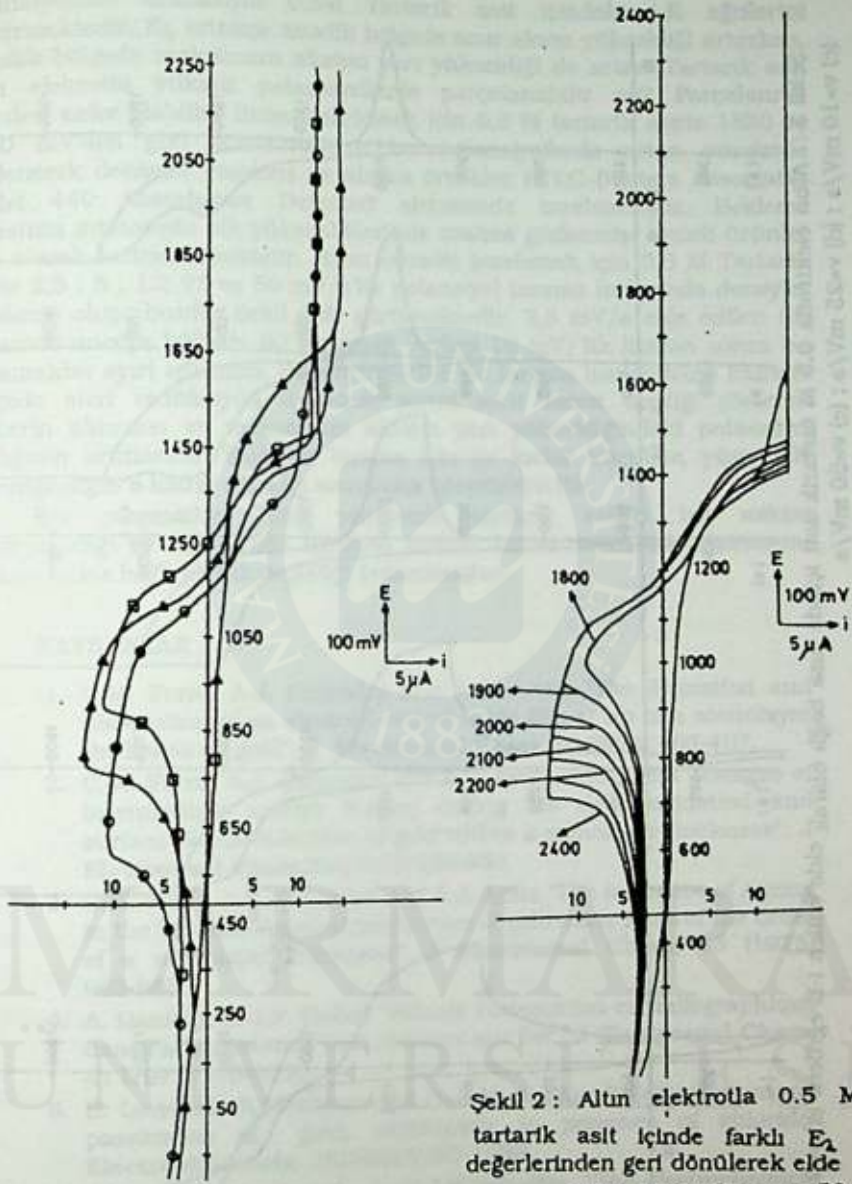
SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Şekil 1 de üç ayrı tartarik asit derişiminde elde edilen I-E eğrileri gösterilmiştir. Dört ayrı derişim için anodik ve katodik bölgelerde geçen yük miktarları bulunmuş ve ortalama oksit tabakası kalınlıkları hesaplanarak (11,12) aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 1 : Tartarik Asit Derişimine Bağlı Olarak Ortalama Oksit Tabakası Kalınlıklar

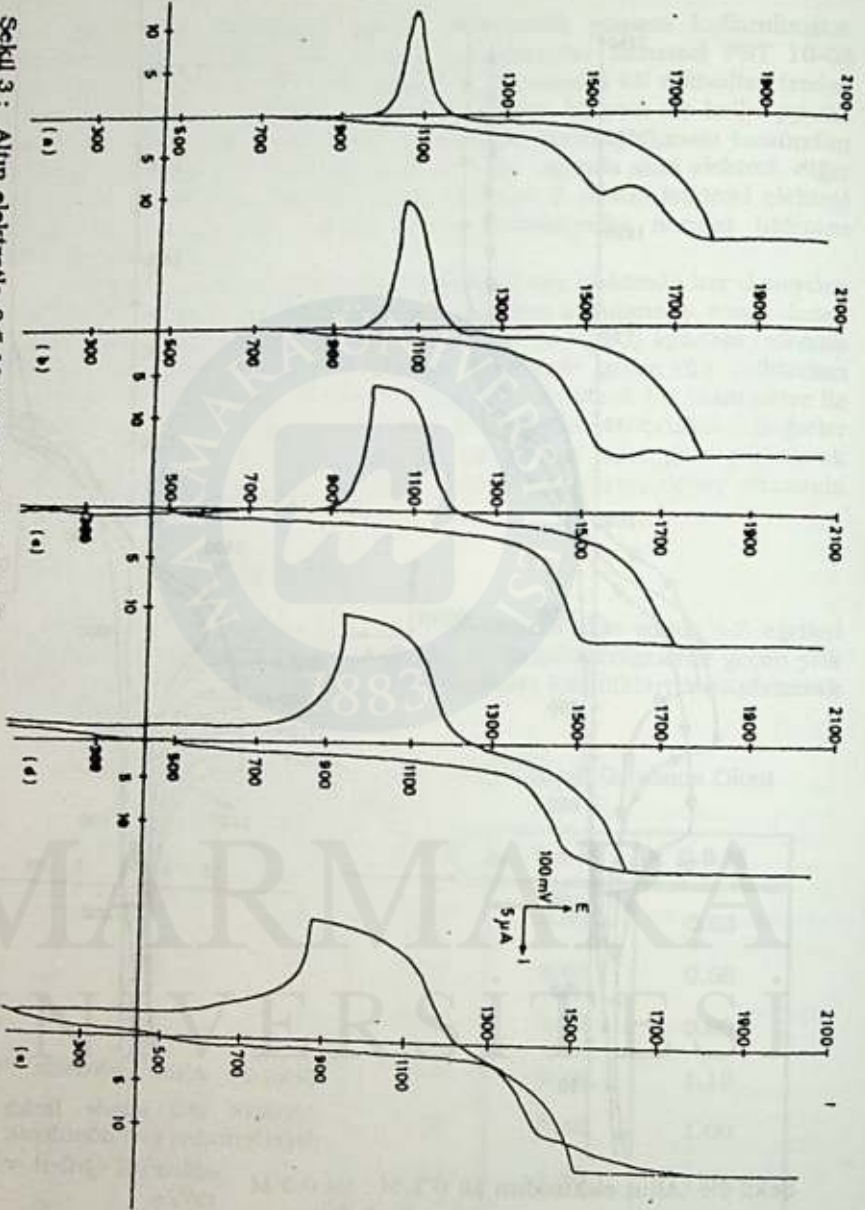
E_{λ}	0.2 M	0.3 M	0.4 M	0.5 M
1500	0.84	0.31	0.61	0.63
1600	1.42	0.61	0.63	0.66
1700	1.71	0.67	0.73	0.99
1800	2.39	0.91	0.79	1.13
1900	3.19	1.75	0.99	1.00
2000	-	1.87	1.29	1.04
2100	-	1.95	1.30	1.16

Çizelgenin incelenmesinde de anlaşılacağı gibi anodik oksitleme potansiyeli (E_{λ}) arttıkça ortalama oksit tabakası kalınlığının da arttığı görülmektedir. Bulunan bu değerler 0,5 M H_2SO_4 içindeki değerlerden, daha azdır. Tartarik asit varlığında oksit tabakası daha incedir. Şekil 2, E_{λ}



Şekil 1 : Altun elektrodun (o) 0.2 M ; (Δ) 0.3 M ve (∇) 0.4 M Tartarik asitteki I-E eğrileri. $v = 50$ mV/s.

Şekil 2 : Altun elektrotla 0.5 M tartarik asit içinde farklı E_A değerlerinden geri dönülerek elde edilen I-E eğrileri. $v = 50$ mV/s.



Şekil 3 : Alun elektroda 0.5 M tartarik asit içinde hıza bağı olarak elde edilen I-E eğrileri. (a) $v=2.5$ mV/s ; (b) $v=5$ mV/s ; (c) $v=10$ mV/s ; (d) $v=25$ mV/s ; (e) $v=50$ mV/s.

potansiyelinin artmasıyla 0,5M Tartarik asit içindeki I-E eğrilerini göstermektedir. E_{λ} arttıkça anodik bölgede sınır akımı yüksekliği artarken, katodik bölgede maksimum akımın yarı yüksekliği de artar. Tartarik asit altın elektrotta yüksek potansiyellerde parçalanabilir mi? Parçalanma ürünleri neler olabilir? Bunu belirlemek için 0,5 M tartarik asitte 1850 ve 2050 mVden geri dönülerek ve bu potansiyellerde artan sürelerde beklenerek deneyler yapılmış ve alınan örnekler HPLC (Waters Associates Model 440 Absorbance Detector) sisteminde incelenmiştir. Bekleme süresinin artmasıyla pik yüksekliklerinde azalma gözlenmiş, ancak ürünler tam olarak belirlenememiştir. Hızın etkisini incelemek için 0,5 M Tartarik asitte 2,5 ; 5 ; 10; 25 ve 50 mV/s'lik potansiyel tarama hızlarında deneyler yapılmış olup, bunlar Şekil 3'de görülmektedir. 2,5 mV/s elde edilen I-E eğrisinde anodik bölgede iki basamak varken 10 mV/'lik hızdan sonra bu basamaklar ayırt edilemez. Bir diğer özellik ise tarama hızı arttıkça katodik bölgede sıvri redüksiyon tepesinin yerini sınır akımı özelliği gösteren eğrilerin alınması ve maksimum akımın yarı yüksekliğindeki potansiyel aralığının artmasıdır. Bundan tarama hızı ne kadar küçükse, yüzeydeki heterogenliğin o kadar azaldığı sonucuna ulaşabiliriz.(5).

Bu çalışmadan altın yüzeyinde tartarik asidin bir miktar adsorplandığı ve elde edilen eğrilerin tarama hızına ve anodik oksitlenme potansiyeline bağlı olarak değiştiği bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. C.M. Ferro, A.J. Calandra and A.J. Arvia, "The formation and dissolution of an electrochemical oxide film of up to a monolayer thickness on gold". *J Electroanal Chem*, 50 (1974) 403-407.
2. C.M. Ferro, A.J. Calandra and A.J. Arvia, "Transient changes of intermediate species formed during the electrooxidation and surface electroreduction of gold within a monolayer thickness". *J Electroanal Chem*, 59 (1975) 239-253
3. C.M. Ferro, A.J. Calandra and A.J. Arvia "The influence of ageing in the kinetics the electroreduction of gold oxide films of the order of a monolayer thickness". *J Electroanal Chem*, 65 (1975) 963-988.
4. A. Hamelin et J.P. Bellier "Rôle de l'orientation cristallographique dans l'adsorption de l'ion chlorure sur l'or". *J Electroanal Chem*, 41 (1973) 179-192.
5. B. Lovrecek, K.Moslavac and D.J. Matic "Anodic dissolution and passivation of gold, particularly in presence of chloride" *Electrochim Acta*, 26(1981)1087-1098.
6. T.Grchev, M.Cvetkovska and J.W.Schultze, "The electrochemical testing of polyacrylic acid and its derivatives as inhibitors of corrosion." *Corros Sci*, 32 (1991) 103-112
7. T.Grchev, M.Cvetkovska, T.Stafilov and J.W. Schultze "Adsorption of polyacrylamide on gold and Iron from acidic aqueous solutions." *Electrochim Acta*, 36 (1991) 1315-1323.
8. M.Thieme and J.Linek, "Application of impedons spectroscopy for investigating oxide layers on aluminum alloys submitted to different surface pretreatment and corrosion in high temperature water." *Werkstoff Korros*, 39 (1988) 465-475.

9. H.Mansour, Abou-El-Wafa, H.M. Moustafa, F.M. El-Cheikh and K.K. Kasem, "Anodiation of aluminum and some of its alloys in organic and inorganic acids." *J Ind Chem Soc*, 66 (1989) 908-910.
10. H.G. Klinger and W. Wiedemann, "Enhancement of in vivo remineralization of approximal initial caries in man by an organic and inorganic remineralization agent." *Arch Oral Biol*, 31 (1986) 269-272.
11. S. Bilgiç, "Altın Elektrodun Sitratlı Ortamlarda Elektrokimyasal Özellikleri" (Ph. D. Thesis), Ankara Univ., Fac. of Sci., (1981).
12. D. Dickertmann, J.W. Schultze and A.J. Vetter, "Electrochemical formation and reduction of monomolecular oxide layers on (111) and (100) planes of gold single crystals" *J. Electroanal Chem*, 55 (1974) 429-443.

KATODİK DEHALOJENASYON VE ESR SPEKTROSKOPİK İNCELEMELER

Enise AYYILDIZ *, Fatih KÖLELİ ** ve Yahya Kemal YOĞURTÇU *

(*) Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Erzurum

(**) Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum

CATHODIC DEHALOGENATION AND ESR SPECTROSCOPIC INVESTIGATION

SUMMARY

In this study, the mechanism of the halogen abstraction in the halobenzyl compounds, which are benzyl chloride, benzyl bromide, p-nitrobenzyl chloride, p-nitrobenzyl bromide has been elucidated in the cathodic conditions. The electro reduction of halobenzyis in acetonitrile has been investigated and the mechanism of redox processes has been given by simulation of the recorded ESR spectra.

ÖZET

Bu çalışmada halobenzil bileşikleri sınıfına ait olan benzil klorür, benzil bromür, p-nitrobenzil klorür ve p-nitrobenzil bromür bileşiklerinde katodik şartlarda halojen çıkışının mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Halobenzillerin asetonitrildeki elektro redüksiyonu simultan elektron spin rezonans (SEESR) ile incelenmiş ve kayıtedilen ESR spektrumları simülasyon yardımıyla analiz edilerek reaksiyon mekanizması verilmiştir.

GİRİŞ

SEESR Maki ve Geske'nin (1) ilk çalışmalarından beri reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Halobenzillerin katodik indirgenmesi esnasında oldukça kısa ömürlü olan benzil tipi radikaller meydana gelmektedir. Bunların reaksiyon mekanizmaları hakkında literatürde yeterli bilgi mevcut değildir (2,3).

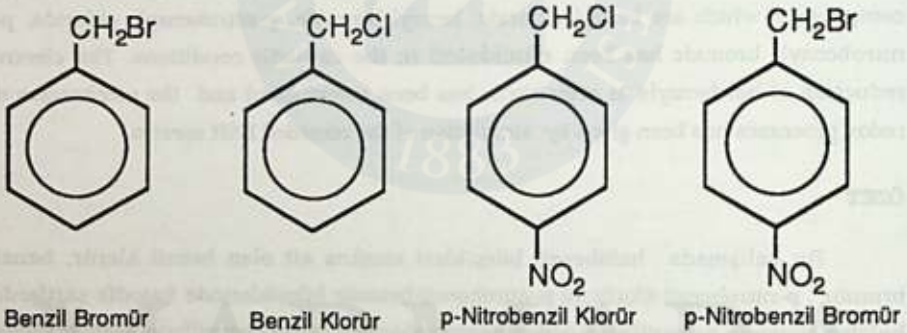
Bu çalışmanın amacı farmakolojik önemi de olan halobenzillerden halojen çıkışının mekanizmasını ESR spektroskopisi yardımıyla açıklığa kavuşturmak (4).

DENEL BÖLÜM

p-Nitrobenzil Bromür

%0.25 lik H_2O/CH_3CN (40 : 60) çözeltisi içerisinde 0,1 M p-nitrobenzil bromür çözdürüldü. Elektrolit çözeltisinde kullanılan asetonitril P_2O_5 üzerinden distile edilmiştir. 0,1 M'lik p-nitrobenzil bromür çözeltisi ESR ölçümleri için elektroliz hücresine konulmuş ve sisteme bir volttan itibaren 200 mV'luk adımlarla hücre potansiyeli artırılarak sinyaller aranmıştır. İlk sinyal 3,2 V'luk potansiyelde görüldükten sonra 3,4 V ' da sinyaller kayıt edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan diğer bileşikler (şekil 1.) yukarıdakine benzer şekilde hazırlanarak ESR spektrumları kaydedilmiştir. Bu bileşiklerin elektrolitleri, konsantrasyonları ve spektrumların kaydedildiği hücre potansiyelleri tablo 1.de verilmiştir.



Şekil 1. Halobenzil bileşiklerinin şematik gösterimi.

Tablo 1. Halobenzil bileşiklerinin elektrolit, konsantrasyon ve hücre potansiyelleri

Bileşikler	Elektrolit H_2O / CH_3CN $LiClO_4$ (il.tuz)	Konsantrasyon (M)	Hücre Potan. (V)
p-NBC	(40 : 60)	0,1	3,4
p-NBB	(40 : 60)	0,1	3,4
BB	(10 : 90)	0,1	3
BC	(30 : 70)	0,2	4

p-NBC p-Nitrobenzil Klorür, p-NBB p-Nitrobenzil Bromür
BC Benzil Klorür, BB Benzil Bromür

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

p-Nitrobenzil klorür bileşiğinin elektrolizi esnasında kayıtlı ESR spektrumu ve bunun simüle edilmiş spektrumu şekil 2'de görülmektedir. Bu kayıtlı ESR spektrumu Barelmann et al. (3), Peterson et al. (2) çalışmalarında bileşiğin elektrolizi esnasında kaydedilmiş spektruma benzerlik göstermekte olup etkileşme sabitleri de birbirine yakındır. Çalışmada diğer bileşiklere ait ESR spektrumlarının hesaplanmış etkileşme sabitleri tablo 2. de verilmiştir.



Şekil 2. p-Nitrobenzil Klorür bileşiğinin a) elektrolizi esnasında kaydedilmiş b) simüle edilmiş spektrumları.

Tablo 2. Halobenzenin bileşiklerinin elektrolizi esnasında kayıtlı simülasyonları sonucu bulunan yarımlama sabitleri (C)

Bileşikler	a_{CH_2}	orto a_H	meta a_H	a_N
p-NBC	3,50	2,54	1,12	13,75
p-NBB	3,52	2,48	1,00	13,75
BC	2,45	2,38	0,95	-
BB	2,50	2,32	1,95	-

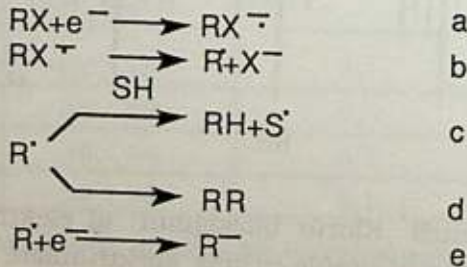
p-NBC p-Nitrobenzil Klorür, p-NBB p-Nitrobenzil Bromür
BC Benzil Klorür, BB Benzil Bromür

Tablo 2'deki verilere göre katodik redüksiyon sonucu p-nitrobenzil klorür ve p-nitrobenzil bromür için ortaya çıkan muhtemel yapı



şeklindedir.

Benzil halojenürleri sınıfına alt bileşikler için muhtemel katodik indirgenme mekanizması genel olarak aşağıdaki gibi verilebilir.



Halobenziil bileşikleri birinci basamakta elektron transferiyle benziil halojenür radikal anyonunu (a) meydana getirebilir. Kararsız olan bu radikal anyon serbest radikal ve halojenür anyonuna ayrılabilir (b). Meydana gelen serbest radikal farklı şekillerde reaksiyona girebilir. Çözeltiden bir hidrojen atomu alır (c) veya bir serbest radikalle birleşerek dimerleşebilir (d) ya da bir katodik indirgenme ile anyona dönüşebilir (e). Bu reaksiyonların aprotik ortamda gerçekleşmediği de bu çalışmada tesbit edilmiştir. Ayrıca, burada benziil bromür ve benziil klorürün elektro redüksiyonu esnasında spektrumların simülasyonlarının dimer ürünlerini verdiği de tesbit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. A.H. Maki and D.H. Geske, "Electron-Spin Resonance of Electrochemically Generated Free Radicals. Isomeric Dinitrobenzene Mononegative Ions", *J.Chem. Phys.*,33 (1960) 825-832.
2. P.Peterson, A.K. Carpenter and R.F.Nelson, "Cathodic Reduction Pathways of Haloaromatics. II. Nitrobenzyl Halides", *J.Electroanal.Chem.*, 27(1970) 1-9.
3. I.Barelmann, J.K. Blum and C.H. Hamann, "Simultaneous Electrochemical Electron Paramagnetic Resonance Investigation of the Reduction of p-Nitrobenzyl Chloride", *J.Chem. Soc.Faraday. Trans.*, 86 (1990) 3233-3236.
4. M.Mohammad, J.Hajdu and E.M.Kosower, "Radical Anions from 4-Nitrobenzyl Compounds", *J.Am.Chem.Soc.*93 (1971) 1792-1793.

Abstract: The purpose of this study is to determine the effect of the use of the...
 The study was conducted in the...
 The results of the study are as follows...
 In conclusion, it is recommended that...

1. A.H. Hacıoğlu, "The Effect of the Use of the...
 (Journal Name, Year, Volume, Page No.)"
2. S. Karadağ, "The Effect of the Use of the...
 (Journal Name, Year, Volume, Page No.)"
3. I. Karadağ, "The Effect of the Use of the...
 (Journal Name, Year, Volume, Page No.)"
4. M. Karadağ, "The Effect of the Use of the...
 (Journal Name, Year, Volume, Page No.)"

MARMARA
 ÜNİVERSİTESİ

KARLIOVA KÖMÜRÜNÜN ELEKTROKİNETİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Samih BAYRAKÇEKEN (*), Ahmet GÜRSES (*), Kemal DOYMUŞ (*) ve M.Şahin GÜLABOĞLU(**)

(*) Atatürk Üniversitesi K.K.Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye
 (**) Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

INVESTIGATION OF ELECTROKINETIC BEHAVIOR OF KARLIOVA COAL

SUMMARY

The electrokinetic behavior of Karliova lignite samples, natural, demineralized and, demineralized and oxidized, has been investigated using a micro-electrophoresis cell. The effects of pH and various electrolytes on the zeta potential of the coal samples were studied. The results indicate that the zeta potentials of the samples have negative values over a wide pH range (pH=2-13) and that the electrolytes, NaCl, NaNO₃, BaCl₂, CaCl₂, FeSO₄, FeCl₃ and AlCl₃, investigated in this study, except for AlCl₃, have not reversed the charge of coal surface.

ÖZET

Ham, demineralize ve demineralize oksitlenmiş Karliova linyit örneklerinin elektrokinetik davranışı bir mikro elektroforez hücresi kullanılarak incelendi. Kömür örneklerinin zeta potansiyeli üzerine pH ve çeşitli elektrolitlerin etkisi araştırıldı. Elde edilen sonuçlar, geniş bir pH aralığında (pH=2-13) örneklerin zeta potansiyelinin negatif değerlere sahip olduğunu ve NaCl, NaNO₃, BaCl₂, CaCl₂, FeSO₄, FeCl₃ ve AlCl₃ gibi elektrolitlerden AlCl₃ dışındaki elektrolitlerin kömür yüzey yükünü tersine çevirmediklerini gösterdi.

GİRİŞ

Kömür gibi bir katı, sıvı ortam içerisinde konulduğunda fonksiyonel grupların (COOH, C=O, COH, v.b) yüzeyden iyonlaşması veya çözeltiden iyon adsorpsiyonu yoluyla bir yüzey yükü kazanır. Kömür taneciklerinin yüzey yükü çözelti tarafındaki karşı iyonlarla birlikte bir elektriksel çift tabaka oluşturur. Mikroskopik düzeyde de olsa, elektro nötrallığın korunması gerektiğinden, ara yüzeyin bir yanındaki net yük, diğer yanındaki zıt işaretli ve tam eşit miktardaki yük tarafından dengelenmelidir. Parçacıkların yüzeyindeki elektriksel potansiyel, karşı iyonlar tarafından giderek nötralize edilir ve yüzeyden çözelti içerisinde doğru gittikçe sifra yaklaşır. Yüklü parçacıklar incelenirken üç ara yüzey potansiyeli dikkate alınmaktadır. 1) Yüzey potansiyeli, 2) Stern tabakası potansiyeli ve 3) Zeta potansiyeli. Zeta potansiyeli veya diğer adıyla elektrokinetik potansiyel, hareket eden katı ile sıvı arasındaki sınır yüzeydeki potansiyel olup, deneysel olarak ölçülebilen bir niceliktir. Bir elektriksel alanın uygulandığı çözelti içerisinde hareket eden parçacıkların negatif veya pozitif kutba doğru göç hızından bulunan zeta potansiyeli,

taneciklerin yükünün büyüklüğü ve işaretli hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Kömür parçacıklarının elektrokinetik davranışının incelenmesi; kömürün flotasyonu, dispersiyonu, aglomerasyonu ve filtrasyonu gibi işlemler açısından son derece önemlidir (1,2). Bu çalışmada yaklaşık 100 milyon ton rezerve sahip olan Bingöl-Karlıova kömürünün elektro kinetik davranışının incelenmesi amaçlanmaktadır. %45 nem ve kuru esasta %50 kül içeriğine sahip olan bu kömürün mevcut hali ile ekonomik olarak kullanımı mümkün olmamaktadır. Bu sebeple, söz konusu kömürün kalitesinin yükseltilmesine yönelik çalışmaların yapılması zorunludur(3). Sunulan çalışmadan elde edilecek sonuçların Karlıova kömürünün iyileştirilmesine yönelik prosesler için yararlı veriler sağlayacağına inanılmaktadır.

DENEL BÖLÜM

Bingöl-Karlıova kömürü yaş olarak öğütüldü ve tamamı 400 mesh lik elekten geçirildi. Kömür örneğinin standart metodlara göre yapılmış analiz sonuçları Tablo 1 de gösterilmiştir.

Tablo 1. Bingöl-Karlıova kömürünün analiz sonuçları

C*	H*	N*	S t**	Nem***	Uçucu madde**	Sabit karbon**	Kül**
67.0	5.6	2.1	0.8	45.5	25.4	26.0	48.6

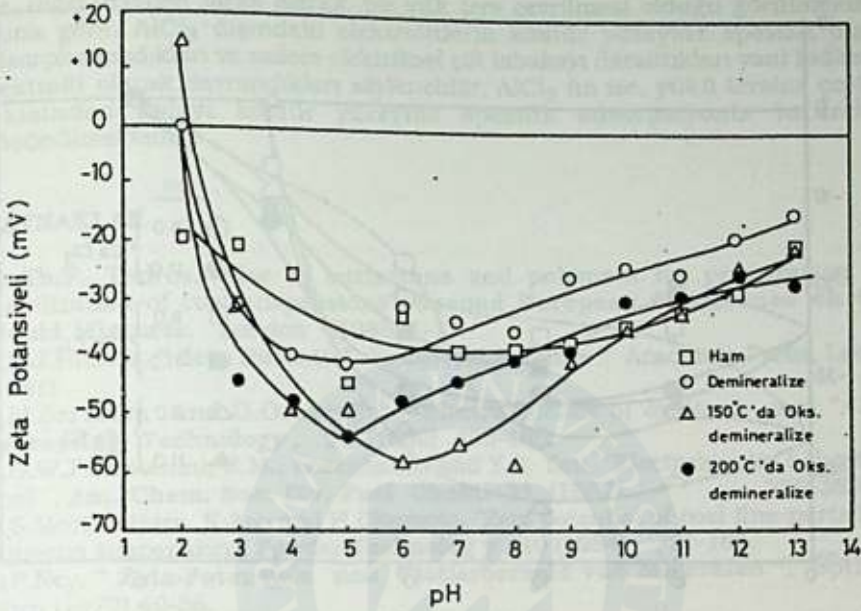
(*) % kuru külsüz esas ; (**) % kuru esas; (***) % alındığı gibi

Bu şekilde elde edilen -400 mesh lik ham kömürün bir kısmı demineralize edildi. Demineralizasyon işlemi, 60°C da bir saatlik sürelerle önce HCl, daha sonra HF ve son olarak da HCl çözeltilerle kömürün liç edilip, süzüntü pH sı kömürün tabii pH sına yaklaşıncaya kadar destile su ile yıkanması suretiyle gerçekleştirildi. Bu işlem sonucunda kömürün kül içeriği %48.6 dan %1.15'e düşürüldü. Demineralize kömürden alınan iki fraksiyon 150 ve 200 °C da 8 saat süreyle havada kuru oksidasyona tabi tutuldu. 500 ml destile su veya arzu edilen konsantrasyonlarda hazırlanmış elektrolit çözeltilerine 0,5 g kömür örneği eklenip karıştırılarak, NaOH ve HCl çözeltileri ile süspanسیون pH sı istenilen değere ayarlandı. Bu işlem 30 dakikalık şartlandırma süresinde gerçekleştirildi. Süspanسیونların zeta potansiyel ölçümleri Zeta-Meter 3.0+ mikro elektroforez aleti kullanılarak yapıldı.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

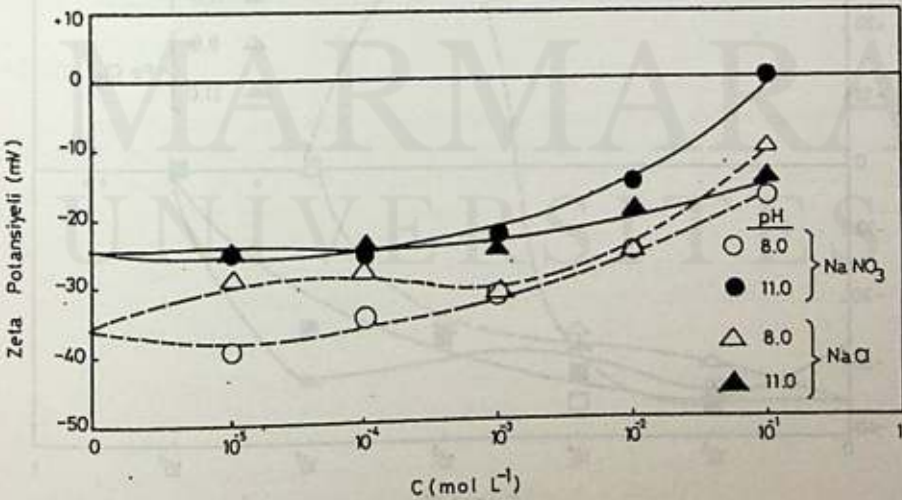
Karlıova kömürüyle hazırlanmış süspanسیونların zeta potansiyelleri üzerine; mineral madde içeriğinin, oksidasyonun ve çeşitli elektrolit maddelerin konsantrasyonlarının etkisi incelendi. Zeta potansiyellerinin süspanسیون pH sı ile değişimi Şekil 1 de gösterilmiştir.

Artan süspanسیون pH'sı ile, tüm kömür örneklerinin negatif zeta potansiyellerinin arttığı, pH=5-13 aralığında ise azalma eğiliminde olduğu Şekil 1 de görülmektedir. Artan pH ile zeta potansiyelinin önce artması, yüksek ranklı kömürlerde de görülen bir durum olup, iyonlaşma sonucu negatif yük merkezlerinin sayısındaki artmaya bağlanabilir (3,4). Ancak, daha çok bazik bölgede görülen artan pH ile zeta potansiyeli azalması, oksijence zengin düşük ranklı kömürlerde ortaya çıkmaktadır(3-5). Bu durum, yüksek pH larda kömür yüzeyindeki negatif yükten sorumlu oksijen fonksiyonel gruplarının humik asitler şeklinde yüzeyden ayrılması ile ilişkilendirilebilir.

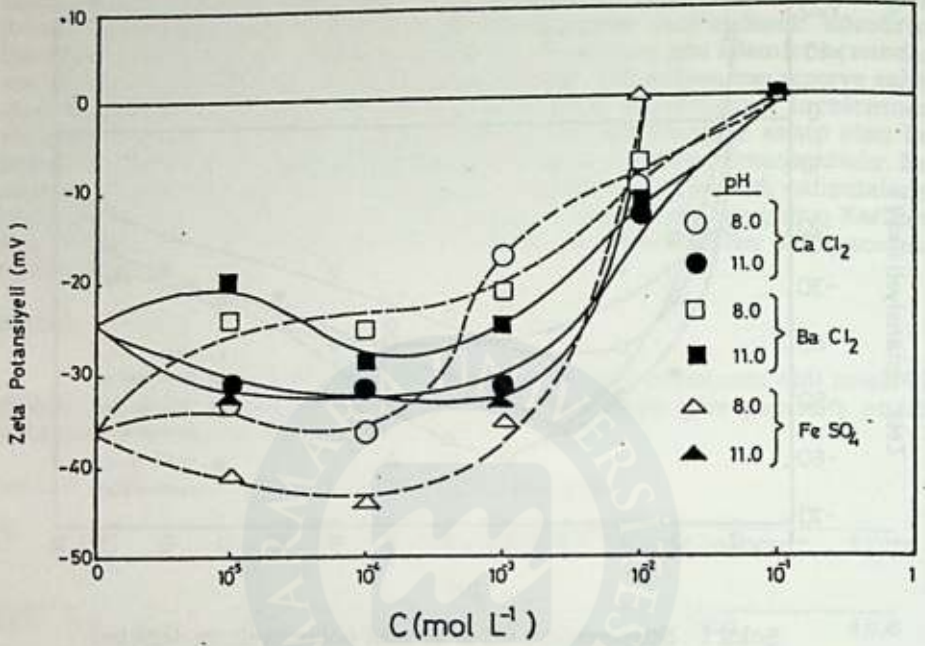


Şekil 1 . Süspanzyon pH sı ile zeta potansiyelinin değişimi

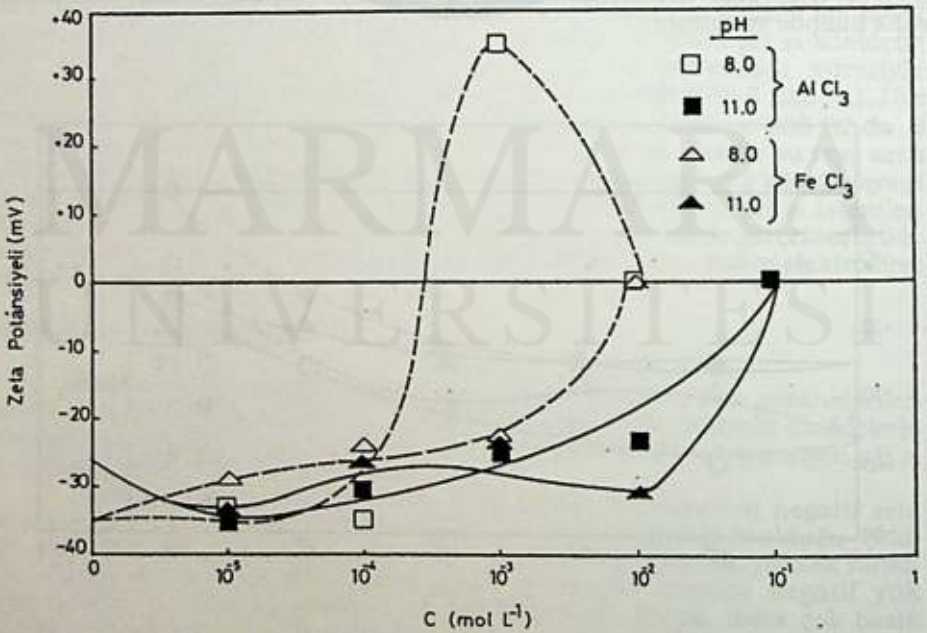
Şekil 2,3 ve 4 'de çeşitli elektrolit maddelerin konsantrasyonlarının, ıkd farklı pH değerinde, demineralize kömür örneğinin zeta potansiyeline olan etkisi grafik halinde verilmiştir.



Şekil 2. NaCl ve NaNO₃ konsantrasyonlarının zeta potansiyelleri üzerine etkisi.



Şekil 3. CaCl₂, BaCl₂ ve FeSO₄ konsantrasyonlarının zeta potansiyeli üzerine etkisi.



Şekil 4. FeCl₃ ve AlCl₃ konsantrasyonlarının zeta potansiyeli üzerine etkisi.

Bu şekillerden, incelenen elektrolitlerin tümünün zeta potansiyelini değiştirdiği ve özellikle yüksek konsantrasyonlarda sıfıra yaklaştırdığı ve AlCl₃ de

İse, diğerlerinden farklı olarak, bir yük ters çevrilmesi olduğu görülmektedir. Buna göre, $AlCl_3$ dışındaki elektrolitlerin kömür yüzeyine spesifik olarak adsorplanmadıkları ve sadece elektriksel çift tabakayı daralttıkları yani indiferant elektrolit olarak davrandıkları söylenebilir. $AlCl_3$ ün ise, yükü tersine çevirme etkisinden dolayı kömür yüzeyine spesifik adsorpsiyonla tutunduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Th.F. Tadros, "Use of surfactans and polymers for preparation and stabilzation of coal suspensions", **Second European Conference on Coal Liquid Mixtures**, London (1985) 1-17.
2. R.J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science" Academic Press, London (1981)
3. M. Sarıkaya and G. Özbayoğlu, "Electrokinetics of oxidized coal", **Fuel Processing Technology**, 24 (1990) 459-466.
4. D.W. Fuerstenau, J.M., Rosenbaum and Y.S. You, "Electrokinetic behavior of coal", **Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.** 32 (1987) 378-385.
5. S. Mori, T. Hara, K. Aso and H. Okamoto, "Zeta potential of coal fine-particles in aqueous suspension", **Powder Technology**, 40 (1984) 161-165.
6. P. Ney, "Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen", Springer, Wien (1973) 49-56.

TÜRK LİNYİTLERİNİN KALORİFİK DEĞERLERİNİN DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ İLE İNCELENMESİ

Fahri TAN (*) Baki ERDOĞAN (*)

(*) Kara Harp Okulu Öğretim Başkanlığı, ANKARA, TÜRKİYE

(**) Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ANKARA, TÜRKİYE

THE DETERMINATION OF CALORIFIC VALUES OF TURKISH LIGNITES BY DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

SUMMARY

In this study, the calorific values of some regional lignites (Çayırhan, Altınyaz, Çorum-Osmancık, Kızılıkaya, Değirimsaz, Tunçbilek, Gönen, Çan-I, Çan-III, Uzunköprü) that are being mined in TURKEY have been quantitatively determined by the Differential Thermal Analysis (DTA). DTA peak curves have been obtained in air and oxygen atmospheres. The areas under the curves have been used for evaluation. Sucrose was used as the standard substance. Obtained data have been statistically compared with the results of bomb calorimeter.

ÖZET

Bu çalışmada Türkiyede işlenen bazı yöre linyitlerinin (Çayırhan, Altınyaz, Çorum-Osmancık, Kızılıkaya, Değirimsaz, Tunçbilek, Gönen, Çan-I, Çan-III, Uzunköprü) kalorifik değerleri Diferansiyel Termal Analiz (DTA) eğrisinden (havada ve oksijen atmosferinde) elde edilen pik alanlarının değerlendirilmesiyle ve sakkarozun standard madde olarak kullanılmasıyla nicel olarak tayin edilmiştir. Veriler, standard metod olarak kabul edilen bomba kalorimetresinden bulunan sonuçlarla istatistiksel olarak karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

GİRİŞ

Yanma teknolojisinde kömürlerin ucari sınıflandırılmasında en önemli kriterlerden biri de kalorifik değerdir. Bu metod ülkelerin çoğunda standartlaştırılmıştır(1) Diferansiyel termal analiz (DTA) kömür analizinde ilk 1914 ve 1923 yıllarında kullanılmış (2) aradan geçen uzun yıllara karşılık hala bu metod kullanılmaktadır (3). Endotermik ve egzotermik olaylarda alınan ve salınan ısı, termal olayın olduğu karakteristik sıcaklık ve numunenin termosizksel özelliklerindeki değişmeler gibi nicel ve nitel değerlendirmeler bu teknikle araştırılabilir.

Aynı ortamda sabit bir hızla ısıtılan numune ve inert referans sıcaklığı arasındaki fark sıcaklık veya zamana karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğriler incelenen örnekler için karakteristikdir. Bu eğrilerde aşağıya doğru oluşan pikler endotermik olayları yukarıya doğru oluşan pikler egzotermik olayları gösterir. Pik altındaki alanlar numune miktarı ve termik olayda aktarılan ısı miktarı ile orantılıdır.

DTA ile kömürlerin bozunma reaksiyonları ve kalorifik değerleri de bulunabilir (4,5).

Linyit havada ısıtıldığında yanar. Bu yanma olayına ait 200 °C ile maksimum 500 °C arasında çok yaygın büyük bir egzotermik pik gözlenir. Bu pik ısınmayla oluşan uçucu bileşenlerin yanmasından oluşur. Organik ve inorganik madde gruplarını bünyesinde bulunduran kömürün farklı farklı bileşimlere sahip olması bu maddenin termal analizinde problemler doğurur (6). DTA eğrileri örnekte oluşan termik değişimler hakkında bütün bilgileri kendi içinde bulundurmasından ve deney şartlarını çok net bir şekilde bünyesinde taşımasından dolayı (7) linyitin DTA eğrisindeki yanma pik alanından çıkarak nicel çalışmalar yapmak mümkündür. DTA tekniğinde fırın atmosferinin yanma olayını etkilemesi doğaldır. Isıtma ile oluşan gazlar fırın atmosferini kaplar, atmosferin değişmesi yanma sıcaklığını ve bozunmayı daha yüksek sıcaklıklara kaydırır. Bozunma dehidratasyon ve oksidasyon gibi termal olaylar üzerindeki gaz atmosferin etkisini belirlemek zordur (6). Önemli olan linyitlerin yakıldığı ortamlara benzer bir atmosferin temin edilmesidir. Bu çalışmada DTA da yanma açık sistemde yürütülerek fırında gaz birikimi önlenmiştir. Değişik iki ortamda linyitler yakılmıştır. Birincisi hava ortamı diğeri O₂ ile zenginleştirilmiş hava ortamıdır.

DENEL BÖLÜM

Deney sel çalışmada üretimi yapılan (Çayırhan, Altınyaz, Çorum-Osmancık, Kızılkaya, Değirmısaz, Tunçbilek, Gönen, Çan-I, Çan-III, Uzunköprü) yörelerinden alınan linyit örnekleri kullanılmıştır. Linyit örnekleri MTA'dan temin edilmiştir. Standard usullerle ince toz haline getirilen ve yüzey nemli giderilmiş yaklaşık 30 mg örnek DTA aletinde seramik numune kabına konulmuştur. Kızdırılmış kaolin referans madde olarak kullanılmış ve 5 °C dakı⁻¹ , 'lık ısıtma hızında alet çalıştırılmıştır. İsothermal bomba kalorimetresinde 20-30 atmosferlik O₂ atmosferinde yanma gerçekleştirilmiştir. Nicel çalışmada standard madde olarak piyasadan alınan toz şeker öğütölüp yaklaşık 30 mg kullanılmıştır. DTA eğrilerinin pik alanları planimetre ile değerlendirilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kömür numunelerinin kalorifik değerleri standard metod kabul edilen bomba kalorimetresi ile tayin edilmekle birlikte bu metodla, yüksek basınçlı Oksijen atmosferin de maksimum seviyde ideal denilebilecek bir ortamda yanma gerçekleştirilir. Kullanılan linyit örneklerinde uçucu maddenin düşük sıcaklıklar da yanma ortamından uzaklaşması, bu kömürlerin soba, kalorifer kazanları ve diğ er ortamlar da yakılmasından elde edilen ısı değerlerini bomba kalorimetresinden ölçülen ısı değerinden düşük olacağını, sonuçlar da yanma atmosferinin yanma üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Yanma olaylarının dinamik incelendiği DTA tekniğinde yanma ortamını yukarıda bahsedilen ortamlara yaklaştırmak mümkündür. Dolayısı ile bu teknikle elde edilen kalorifik değerler gerçek yanma değerlerine daha yakın olacağı amacıyla Türkiyede üretilen değişik 10 yöreden alınan linyitlerin bomba kalorimetresi ve DTA metodu ile kalori değerleri bulunmuş ve sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. DTA aletinde, hava ortamında elde edilen DTA pik alanları oksijenli ortamda elde edilen DTA pik alanlarından küçük elde edilmiştir.

Tablo 1

ÖRNEKLER	Hava Ortamı (Alan, PU*) x_1	O2'li Ortamı (Alan, PU*) x_2	Bomba kalorimetresinde Havada kuru kömürde cilde edilen kalori değeri Aşağı kalori (cal/g) Y	Şeker (Sakkaroz) standart alındığında kalori değeri (cal/g)	
				Hava Ortamı x_3	O2'li Ortamı x_4
ÇAYIRHAN	7655	6557	2719	1455	2465
ALTINYAĞ	9218	7534	3893	1751	2833
ÇORUM-OSMANCIK	10121	8697	4175	1923	3270
KIZILKAYA	10902	8707	4144	2071	3274
DEĞİRMİSAZ	11629	10140	5069	2210	3813
TUNÇBİLEK	12010	10316	6125	2282	3879
GÖNEN	13235	11313	6229	2515	4254
ÇAN-I	14788	11932	5656	2810	4486
ÇAN-II	13941	10954	5275	2649	4119
UZUNKÖPRÜ	14463	11899	5366	2750	4474

$10gY = Y$ $Y = 0.9886 + 1.050 X_1$; $r = 0.9355$ (1)

$10gX = X$ $Y = -1.37 + 1.52 X_3$; $r = 0.9645$ (3)

$Y = 0.874 + 1.130X_2$; $r = 0.9547$ (2)

$Y = -1.52 + 1.47 X_4$; $r = 0.9685$ (4)

*PU : Planimetre
birimidir.

Beklenenden farklı olan bu sonuçların bomba kalorimetresi değerleri ile kalibrasyon eşitlikleri elde edildiğinde oksijen ortamında DTA da elde edilen değerlerin daha uyumlu olduğu görülmüştür. Kalibrasyon eşitliği (2)'de korelasyon katsayısının (1)'ci eşitlikteki korelasyon katsayısından büyük olduğu görülmektedir. Şeker'in uçuculuğu az olduğundan standard madde olarak DTA'da kullanılabilmesi düşünülmüş ve bu maddenin bomba kalorimetresindeki yanma değeri DTA' için de doğru değer kabul edilmiştir. Bulunan değerler Tablo 1'de gösterilmiştir. O₂'li ortamda bulunan kalorifik değerler bomba kalorimetresi değerlerine yaklaşmıştır. Farklılığın sebebi kömürün bileşiminden kaynaklandığı sanılmaktadır. Bu teknikte numunenin ısı kapasitesi ve termal iletkenliği gibi termodinamik özellikleri DTA eğrisini önemli ölçüde etkilemektedir. Kömürün kül kısmı yanma esnasında ısı aktarımını önemli ölçüde etkileyeceği aşıkardır. Şekerde ise böyle bir kısım yoktur. Şekerin tamamı yanmaktadır. Şekere linyit benzeri bir matris kazandırılarak bu denemelerin yapılması bu konuya yeni ipuçları kazandıracaktır.

KAYNAKLAR

- 1- D.W.Van Krevelen, Coal Science and Technology 3 (1981) 13 Elsevier.
- 2- H.Hollings and J.W.Cobb. J.Gas Lighting, 126 (1914) 917 ; Fuel, 2 (1923) 322.
- 3- W.L.Whitehead and I.A. Breger, Science, 111 (1950) 279
- 4- S.St. J.Warne and J.V. Dubrawski : J. Thermal Anal., 35 (1989) 219.
- 5- J.W. Cumming and J.Mc Laughling, Thermochim. Acta 57 (1982) 253.
- 6- Clarence Kar JR Analytical Methods for Coal and Coal Products, 2 (1978) 626 Academic Press
- 7- L.G. Berg, M.I. Kozhukov, V.P. Egunov; Thermal Analysis Preceedings Third ICTA Davos 1971.

HABİS URLARIN TEŞHİSİNDE KULLANILMAK ÜZERE Tc^{99m} İLE ETİKETLENMİŞ KARARLI Sb_2S_3 SOLÜNÜN HAZIRLANMASI

Senay TAŞÇIOĞLU (*) ve Kutlan ÖZKER (**)

(*) Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye

(**) İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Nükleer Tıp A.B.D., İstanbul, Türkiye

PREPERATION OF STABLE Sb_2S_3 SOLS LABELED WITH Tc^{99m} TO BE USED IN THE DETECTION OF MALIGNANT TUMOURS

SUMMARY

In this study a radiocolloid to be used in the detection of malignant tumours by scintigraphy, of lower toxicity compared to those proposed before, has been prepared. It's ability to enable detection of malignant tumours has been confirmed by its application to rabbit- and human-tyroids. Electron microscopic studies have also been made so as to characterize Sb_2S_3 particles in the solution and to elucidate their interaction with the protective colloid.

ÖZET

Bu çalışmada habis uların sintigrafi ile teşhisinde kullanılmak üzere daha önce önerilen çözeltilere nazaran daha düşük toksisiteli bir radyokolloit çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin tanı sağlama yeteneği tavşan ve insanların tiroid bezelerine uygulanması ile onaylanmıştır. Çözeltideki Sb_2S_3 taneciklerinin karakterize edilmesi ve koruyucu kolloit ile olan etkileşimlerinin aydınlatılması amacı ile elektron mikroskopu incelemeleri de yapılmıştır.

GİRİŞ

Tc^{99m} izotopunun tıbbi teşhislerde kullanımı otuz sene kadar önce önerilmiştir [1-4]. Bu amaçla teknesyum sülfürün kolloidal kükürt üzerinde adsorplandırılması ile radyokolloit çözeltileri hazırlanmıştır. Kısa süre sonra Garzon ve arkadaşları adsorplama vasıtası olarak Sb_2S_3 kolloidal taneciklerinin kullanımını önermişlerdir [5,6]. 131 ve 125 çözeltileri yanında, diğer çeşitli Tc^{99m} - etiketlenmiş kolloitlerin ve Tc^{99m} - Sb_2S_3 kolloidinin çeşitli vücut dokularında tutunma oranları, yarılanma süreleri ve

toksisitelerini karşılaştırmak amacı ile yapılan çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. Bu çalışmalar sonucunda toksisite ve yarılanma süresi açısından ve çok zaman tutulma oranı açısından da Tc^{99m} - Sb_2S_3 kolloidinin diğer radyoizotop çözeltilerinden üstün olduğu gözlenmektedir [7-26]. Sunulan bu çalışma bu radyokolloit çözeltisinin dokulardaki tutunma miktarı düşürülmeden toksisitesinin azaltılması amacı ile yapılmıştır.

DENEL BÖLÜM

Kullanılan Madde, Malzeme ve Cihazlar

Çalışmada analitik saflıkta kimyasallar ve iki defa destilenmiş su kullanılmıştır.

Hazırlanan kolloidal çözeltiler Millipore membranlı şırınga sistemi ile süzölmüşlerdir.

Tc^{99m} bağlanma verimi Gelman TLC-SG ince tabaka kromatografi cihazında belirlenmiştir.

Elektron mikroskopu incelemeleri JEOL JEM-50B mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir.

Yöntemler

Kolloidal Sb_2S_3 Çözeltisinin Hazırlanması

% 0.08 konsantrasyonunda potasyum antimonil tartarat (tartar emetik, TE) ve % 0.2 konsantrasyonunda polivinilpirrolidon (PVP-30) içeren çözeltiden doygunluğa kadar H_2S gazı geçirilir. Daha sonra hidrojen sülfürünün aşırısını uzaklaştırmak için çözeltiden 10 dakika süre ile N_2 gazı geçirilir. Bu çözelti 0.22μ gözenekli bir membrandan süzülerek bir otoklavda $120 \text{ }^\circ\text{C}$ de 30 dakika süre ile sterilize edilir.

$NaTcO_4$ Çözeltisinin Hazırlanması

$Tc-99m$ sıvı ayırma yöntemi ile $Mo-99$ 'dan elde edilir. $Mo-99$ reaktörde kararlı MoO_3 'ün nötronlarla ışınlanması ile elde edilir. Radyoaktif MoO_3 sıcak hücre içinde 6N NaOH ile çözülür. Beta bozunması ile $Tc-99m$ ve $Tc-99a$ dönüşen $Mo-99$ (Na_2MoO_4) etil-metil keton sıvı ayırma yöntemi ile ayrılır. Bu işlemi takiben organik fazın uzaklaştırılması ile oluşan $NaTcO_4$ kristalleri izotonik NaCl çözeltisi ile çözülür. Çözeltinin radyoaktif konsantrasyonu izotonik NaCl çözeltisi ile seyreltilerek ayarlanır. Bu konsantrasyon 5-15mCi/ml $Tc-99m$ arasında tutulmuştur.

Tc^{99m} Sb_2S_3 Radyokolloidinin Hazırlanması

Hazırlanan Sb_2S_3 solü eşit hacimde izotonik $Tc^{99m} O_4^-$ çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra kapalı kapta bir otoklavda $120 \text{ }^\circ\text{C}$ de 30 dakikalık süre ile tutularak etiketleme gerçekleştirilir.

İşaretlenme Veriminin Ölçülmesi

İnce tabakâ üzerine kurutulmadan tatbik edilen radyokolloit aseton içinde yürütülür. İşlem tamamlandıktan sonra 1 cm² lik parçalara bölünen plakların γ sayacında histogramları çizilir. İşaretlenme verimi kolloit üzerinde kalan aktivitenin kromatogramdaki toplam aktiviteye oranı olarak hesaplanır.

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Etiketlenmiş Solün Hazırlanması İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

Radyokolloit çözeltisinin hazırlanmasında çözeltideki Sb₂S₃ konsantrasyonu ve koruyucu kolloit (PVP) konsantrasyonu literatürdeki çözeltilerinkilere nazaran azaltılarak daha düşük toksisiteye sahip fakat bağlanma verimi ve kararlılığı azaltılmamış bir çözeltinin oluşturulmasına çalışılmıştır. Bu amaçla habis tiroid urlarının teşhisi için daha önce önerilen iki çözeltideki konsantrasyonlar esas alınmıştır (% 0.15 TE, %0.46 PVP [5] (A) ve % 0.17 TE, % 5.8 PVP [8] (B)).Öncelikle TE konsantrasyonu % 0.01 lik miktarlarda giderek düşürülerek çeşitli sıcaklıklardaki Tc^{99m} bağlanma verimleri belirlenmiştir. Sülfürün oluşturulmasını takiben içinden aşırı H₂S'ün uzaklaştırılması amacıyla 10 dakika süre ile N₂ gazı geçirilen çözeltiler membrandan süzöldükten sonra 120 °C de 30 dakika tutularak sterilize edilmişlerdir. Bu çözeltiler eşit hacimlerde izotonik Tc^{99m} O₄⁻ çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra yarımşar saatlik sürelerde oda sıcaklığında, su banyosunda ve 120 °C de otoklavda tutulmuşlardır. En yüksek bağlanma verimleri 120 °C de gözleendiğinden çalışma süresince etkileme işlemi bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Bu koşullarda % 0.08 konsantrasyonunda TE çözeltisiyle hazırlanan solün bağlanma veriminin literatürdeki çözeltilerinkinden daha yüksek (% 98.99) olabildiği gözleendiğinden TE konsantrasyonunun bu seviyede tutulması kararlaştırılmıştır. Bu şekilde çözeltinin Sb₂S₃ açısından toksisitesi yarısı kadar azaltılmış olmaktadır. Daha sonra çözeltideki PVP miktarı da azaltılarak % 0.08 TE ve % 0.2 PVP içeren çözelti ile elde edilen sol (C) tavşanlar üzerinde yapılan ön denemelerde kullanılmıştır. Tavşanlara yapılan uygulamadan sonra çeşitli dokulardan örnekler alınarak Sb ve radyoaktivite tayinleri yapılmıştır. Kimyasal- ve radyo-toksitesinin düşüklüğü bu çalışmalarla onaylandıktan sonra radyosol I.Ü.Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Cerrahi Bölümü'nde Prof.Dr.Erol Düren tarafından insanlara da uygulanarak tanı sağlama yeteneğinin I¹³¹ çözeltisinininkinden de üstün olabildiği gözlelenmiştir. Tc^{99m} nin yanlanma süresinin I¹³¹ inkinden daha az olması ve

bir günde hemen tamamen vücuttan atılabilmesi de bir avantaj teşkil etmektedir.

Hazırlanan radyokolloidin daha geniş çapta insanlar üzerinde uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Edirne Tıp Fakültesi'nce doçentlik tezi olarak kabul edilmiştir [27].

Sb_2S_3 solünün kararlılığı 9 ay süre ile izlenmiş ve bu süre sonunda halâ kararlılığını muhafaza ettiği gözlenmiştir.

Elektron Mikroskobu İncelemelerinin Sonuçları

Hazırlanan Tc^{99m} ile etiketlenmiş ve PVP ile kararlaştırılmış kolloidal çözeltideki Sb_2S_3 taneciklerinin tanımlanması için boyut ve şekillerinin belirlenmesi ve koruyucu kolloit ile olan etkileşimlerinin aydınlatılması amacı ile; N_2 geçirilmiş ve geçirilmemiş, 60 dakika süre ile otoklavda 1,5 Atm. basınçta tutulmuş ve tutulmamış A,B ve C çözeltilerinde elektron mikroskobu incelemeleri yapılmıştır. Bu amaçla bu çözeltilerle eş konsantrasyonlu Sb_2S_3 , Sb_2S_3 +PVP ve $NaTcO_4$ + $NaCl$ +PVP çözeltileri de incelenmiştir.

İncelemeler sonucunda antimon sülfür taneciklerinin ortorombik kristaller oluşturdukları, bu taneciklerin birleşmesi ile kare kesitli taneciklerin de olduğu gözlenmiş; ortalama tanecik büyüklüğü $1.57 \cdot 10^{-5}$ cm olarak belirlenmiştir. Tanecik şekli ile ilgili gözlemler literatürdeki Sb_2S_3 verileriyle uyarılıktadır [28,29]. N_2 geçirilmemiş çözeltilerde çok ender olarak küresel ve küresele yakın şekilli tanecikler de gözlenmektedir. Bu tür amorf yapıdaki taneciklerin H_2S fazlasında oluşabileceği literatürde belirtilmiştir [30,31]. Ayrıca, bu tür çözeltilerde elektron ışını etkisi altında kolayca bozunan gevşek kristaller [32,33] de gözlenmiştir. Basınç altında ısıtılmış taneciklerin bozunmasının daha geç olduğu, N_2 geçirilen çözeltilerdeki taneciklerin ise genellikle kararlı oldukları gözlenmiştir. Gözlenen bozunmaya mikroskop içindeki yüksek vakumun ve elektron ışınının neden olabileceği düşünülmüştür. Zira literatürde Sb_2S_3 ün vakumda süblimleşebildiğini ve çeşitli radyasyonların da kristallenmesine etki ettiğini gösteren sonuçlar vardır [34-42].

Elektron mikroskobu incelemelerinde kolloidal taneciklerinin etrafının koruyucu kolloit molekülleri tarafından sarıldığı yani bu moleküllerin tanecikler üzerinde adsorplandıkları, küçük taneciklerin ise koruyucu kolloit molekülleri üzerinde adsorplandıkları gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. P.V. Harper, G. Andros and K. Lanthrop, Chicago Clinial Society Meeting, April (1962)

2. K.A. Lathrop and P.V. Harper, Second Annual Oak-Ridge Radioisotopes Conferences, April (1964) 19-22
3. P.V. Harper, R. Beck, D. Charleston and K.A. Lanthrop Nucleonics, 22 (1964) 50-7
4. K.A. Lathrop, P.V. Harper, J. Nucl. Med., 5 (1964) 382
5. O.L. Garzon, M.C. Palcos and R. Radicella, Arg. Rep., Com. Nacl. Energia At., Informe No. 152 (1965) 2-7
6. O.L. Garzon, M.C. Palcos and R. Radicella, Int.J. Appl. Radiation and Isotopes, 16 (1965) 613
7. A. Chowjnik, O. Degrossi, H. Gotta, A. Olivari and V. Pecorini, Arg. Rep. Com. Nacl. Energia At., Informe No. 144 (1965) 2-16
8. J.L. Morcellet, C. Rousset and A. Le Migrant, J. Biol. Med. Nucl., 7 (1972) 33-9
9. S. Heyman, M.A. Davis, P. M. Shulkin and S. Treves, Radiopharm. 2. Proc. Int. Symp., 2nd (1979) 593-601. Ed. by J.A. Sørensen; Soc. Nucl. Med., Inc.: New York, N.Y.
10. G.N. Ege and A. Warbrick, Br. J. Radiol., 52 (1979) 124-9
11. K. Nagai, Y. Ito, N. Otsuka, A. Muranaka, T. Kaji, H. Terashima and S.I. Yanagimoto Chem. Abstracts, 93 (1980) 163585d
12. R.S. Chawla, M. Frier, J. Hardy, I.M. Hunneyball, I.W. Kellaway S.H. Maher, J. Stevens, M.L. Wastie and C.G. Wilson, J. Pharm. Pharmacol. 32 (Suppl.) (1980) 82-5
13. S.N. Mills, S.E. Maher, S.S. Davis, J.G. Hardy and C.G. Wilson, J. Pharm. Pharmacol., 32 (Suppl.) (1980) 85-9
14. P. Angelberger, R. Hruby, W. Friedler and F. Fally, Chem. Abstracts, 95 (1981) 86285t
15. S.E. Strand, B.R.R. Persson, L. Bergqvist, P.E. Joensson and L.S. Halfstroem HHS Publ. (FDA) (U.S.) FDA 81-8166, Int. Radiopharm. Dosim. Symp. (1981) 173-80
16. P.H. Cox, Nuklearmedizin, Suppl. (Stuttgart), 17 (1980) 150-3
17. K. Nagai, Y. Ito, N. Otsuka, A. Muranaka, T. Kaji and Y. Kajihara, Int. J. Nucl. Med. Biol., 8 (1981) 85-9
18. L. Bergqvist, S.E. Strand, B. Persson, L. Hafstroem and P.E. Joensson, J. Nucl. Med., 23 (1982) 698-705
19. K. Nagai, Y. Ito and N. Otsuka, Int. J. Nucl. Med. Biol., 9 (1982) 108-13
20. M.J. Bronskill, Semin. Nucl. Med., 13 (1983) 20-5
21. F. Staahlberg, S. E. Strand, B. Persson, Nucl. Med. Biol. Adv., Proc. World Congr., 3rd, 2 (1982, Publ. 1983) 1664-7. Ed. by C-Raynauld; Pergamon: Oxford, UK.

22. A.M. Deleeuw, A. Brouwer, G.C.F. De Rutier and D.L. Knook Sinusoidal Liver Cells, Proc. Int. Kupffer Cell Symp., 2nd, (1982) 271-8. Ed.by D.L.Knook, E.Wisse; Elsevier Biomed.: Amsterdam, Neth.
23. D.L. Munz, R. Senekowitsch, M.J. Sessler, S. Moellenstaedt, H. Kriegel and G. Hoer, Nucl. Med. (Stuttgart), 24(1985) 39-43
24. O.P.D. Noronha and A.B. Sewetkar, Nucl. Med. Biol., 13 (1986) 67-73
25. R.L. Wahl, M. Liebert, B.S. Wilson and N.A. Petry, Nucl. Med. Biol., 15 (1988) 243-50
26. Bo. Kalin, P. Sellin, S. Von Krusenstierna, P.O. Schnell and H. Jacobsson, Nucl. Med. Biol., 18(1991) 817-20
27. M.E. İrfanoğlu "Soliter Nonfonksiyonel Tiroid Nodüllerinin Lenfosintigrafisi ile Değerlendirilmesi ve Alınan Sonuçlara Göre Tedavi Seçimi", (Doçentlik Tezi), Edirne Tıp Fakültesi, (1980)
28. S.B. Badachhapa and A. Goswami, Ind. J. Pure Appl. Phys., 5(1967) 477-9
29. I.E. Bolotov, A.V. Kozhin and S.B. Fishelva, Chem. Abstracts, 74 (1971) 80556b
30. V.M. Kosevich, A.A. Sokol and A. G. Bagmut, Electron Microsc., Pap. Int. Congr., 9th, 1(1978) 312-13. Ed.by J.M.Sturgess, Micros.Soc.Canada: Toronto, Ont.
31. C. Kaito, Y. Saito and K. Fujita, J. Cryst. Growth, 94 (1989) 967-77
32. A. Gaeuman and P. Bohac, J. Cryst. Growth, 15 (1972) 304-6
33. D.O. McKnee and J.T. McMullan, J. Cryst. Growth, 30(1975) 143-5
34. R.A. Isakova, A.L. Tseft, L.E. Ugryumova and L.S. Chelokhsaev, Chem. Abstracts, 68(1968) 23773x
35. A.A. Agasiev, A.Kh. Zeinally, V.M. Salmanov, M.A. Sobeikh and G.M. Eivazova, Chem. Abstracts, 88(1978) 57074y
36. T.A. İbragimov, P.V. Nesterov and T.S. Dualetbakov, Chem. Abstracts, 92 (1980) 26089k
37. B.I. Bortnik and S.B. Fischeleva, Chem. Abstracts, 93(1980) 85430h
38. L.S. Nadezhina, E.L. Grinzaid and E.A. Pikus, Chem. Abstracts, 96(1982) 192285y
39. T.A. İbragimov, R.A. Isakova and I.A. Sapukov, Chem. Abstracts, 98(1983) 201931b
40. R.A. Isakova, V.N. Nesterov, L.S. Chelokhsaev, O.B. Tkachenko, V.N. Volodin, B.Z. Tarasenko, I.S. Klopotovskii, T.S. Daulletbakov, T.I. Ganzha and P.V. Nesterov, Chem. Abstracts, 101(1984) 10509r
41. G.S. Mulyava and M.G. Zaitsev, Chem. Abstracts, 104(1986) 52929v
42. Kh.A. Mady, S.M. Hammad and W.Z. Sollman, J. Mater. Sci., 22(1987) 4153-7

KARBON ÇELİKLERİNİN SÜLFURİK ASİT VE ETANOLLÜ SÜLFURİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDEKİ KOROZYONU

İkram KALYONCU ve Melike KABASAKALOĞLU

Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Teknik Okullar ANKARA-TÜRKİYE

THE CORROSION BEHAVIOUR OF CARBON STEELS IN SULPHURIC ACID AND ETHANOLIC SULPHURIC ACID SOLUTIONS

SUMMARY

In this study the passivity and the corrosion behaviour of steels having various carbon content in oxygen free 0,1 M Na_2SO_4 and 0,05 M H_2SO_4 solutions were investigated using steady-state potentiostatic method. There is no passivation peak in the anodic polarisation curves of these steels. Comparison of the repassivation and Flade potentials of these steels show that the low carbon content steel (0,2%) is passivated more easily than the others. In acidic solutions diffusion of hydrogen ions control the corrosion rate, but in neutral solutions activation controlled hydrogen evolution control the corrosion rate.

The passivity characteristics of low carbon content steel (0,2%) in ethanolic sulphuric acid solutions were investigated changing hydrogen ion concentration and water/alcohol ratios. The decrease in acid concentration the easier the passivity was obtained. The increase in the water /alcohol ratio causes the increase in the critic passivation current and shifts the corrosion potential towards negative values.

ÖZET

Bu çalışmada değişik yüzedede karbon içeren çeliklerin oksijensiz 0,1M Na_2SO_4 ve 0,05M H_2SO_4 çözeltilerindeki pasifliği ve korozyon davranışı, kararlı-hal potansiyostatik metot kullanılarak incelenmiştir. Bu çeliklerin anodik polarizasyon eğrilerinde pasifleşme tepesi yoktur. Tekrar pasifleşme ve Flade potansiyellerinin karşılaştırılması karbon içeriği düşük çeliğin (% 0,2 C) diğerlerinden daha kolay pasifleşeceğini gösterir. Asidik çözeltilerde korozyon hızını hidrojen iyonlarının yüzeye difüzyonu, nötral çözeltilerde aktivasyon kontrollü hidrojen çıkışı belirler.

Düşük karbon içerikli çeliğin korozyon davranışı hidrojen iyonu konsantrasyonu ve su/alkol oranı değiştirilerek araştırılmış, asit konsantrasyonu azaldıkça pasifliğin daha kolay gerçekleştiği bulunmuştur. Su/alkol oranının büyümesi kritik pasifleşme akımının büyümesine ve korozyon potansiyelinin negatife kaymasına sebep olmuştur.

GİRİŞ

Pekçok kimya ve elyaf endüstrisi susuz ortamda çalışır. Metaller böyle endüstriler için de reaksiyon kabı olarak kullanılan en uygun malzemelerdir. Organik çözücülerin fizikokimyasal ve kimyasal özellikleri sulu ortamlardakinden farklıdır. Bu nedenle organik ortamlardaki korozyon davranışlarında farklı olur (1-2). Son senelerde bu konuda yoğun bir çalışma başlatılmıştır(3-4). Alkoller pekçok fizikokimyasal özelliği açısından suya çok

benzer. Organik ortamlardaki korozyonu anlama açısından önce alkollerle çalışmak ve sulu ortamlardaki korozyonla karşılaştırmak daha uygun bulunmuştur. Organik çözücü olarak etanol, korozyonu incelenecek malzeme olarak karbon çelikleri seçilmiştir.

DENEL BÖLÜM

Deney hücresi olarak çok ağızlı 500 ml. pireks cam balon kullanılmıştır. Lugin kapileri ve platin yardımcı elektrot bütün ölçmelerde geometrik parametre sabit kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Referans elektrot doymuş kalomel elektrot (S.C.E). Şekillerdeki potansiyeller bu elektroda göre verilmiştir. Çalışma elektrotları, Tablo 1 de bileşimleri verilmiş çubuk şeklindeki metalin poliester reçinesi içine gömülmesi ile hazırlanmıştır. Deneylerden önce çözeltiden yarım saat süre ile azot gazı geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılmıştır. Elektrotlar değişik incelikte zımpara ile mekanik olarak parlatılmış ve destile su ile yıkayıp kurutulmuş deney ortamına alınmıştır. Yarım saat süre ile elektrodun korozyon potansiyeli takip edilmiş, ulaşılan bu denge potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Potansiyel, Taccussel potansiyostatı aracılığı ile her 30 santyede bir 25 mV artırılmış, bu 30 santyelik periyot sonundaki akım değerleri bir mAmpermetreden okunmuştur.

Tablo 1. Çalışılan Çeliklerin bileşimleri (% olarak)

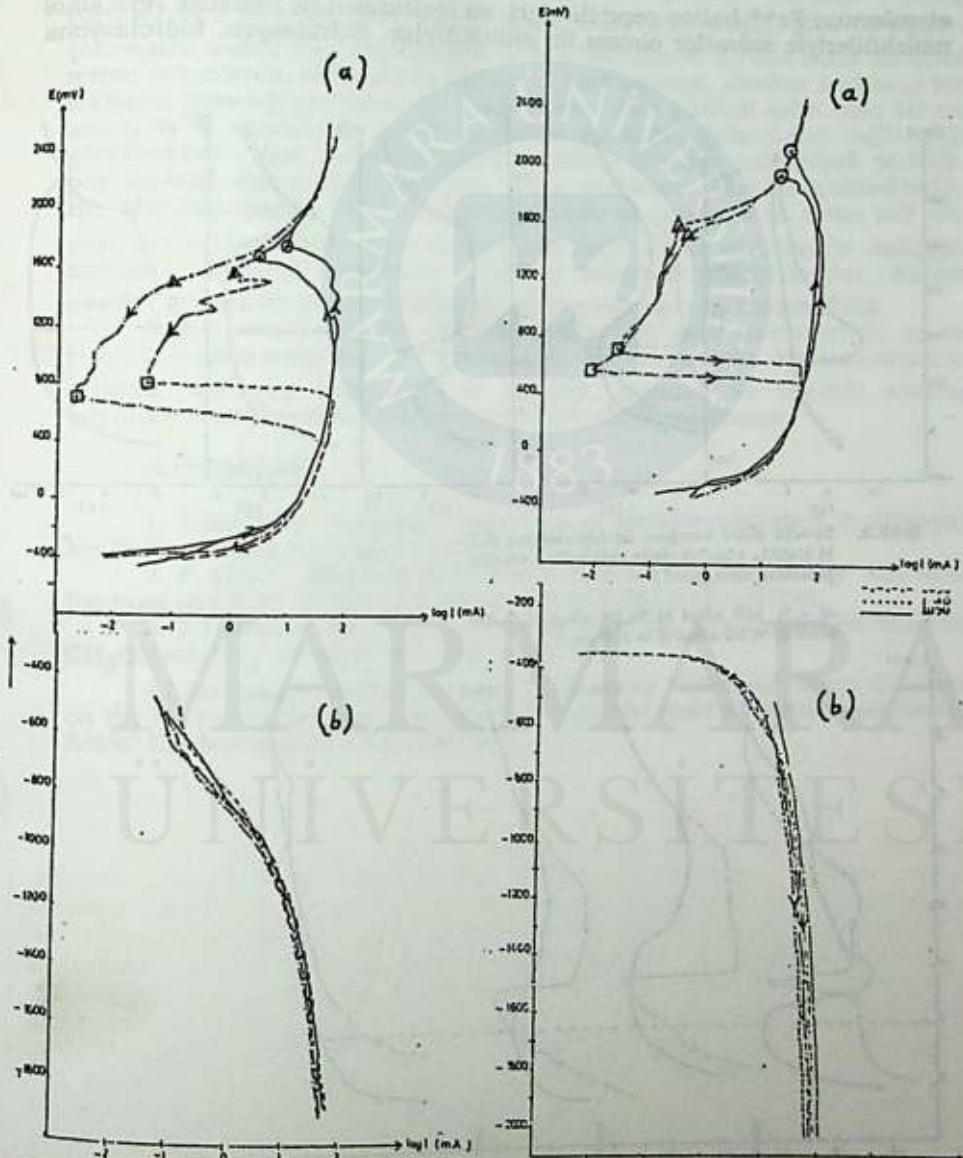
No	C	Mn	Si	P	S
1	0.18	0.41	0.10	0.016	0.043
2	0.34	0.66	0.26	0.029	0.041
3	0.41	0.72	0.28	0.029	0.032
4	0.49	0.71	0.21	0.031	0.043

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmada önce nötrale yakın pH=6 0,1M Na₂SO₄ içinde bu dört çelikle anodik şekil 1a (Sadece % 0,2 C içeren çelik için aynı koşulda elde edilmiş iki eğri üstüste gösterilmiştir) ve katodik eğriler (şekil 1b) gösterilmiştir. Azotla doymuş, yükseltgen içermeyen bu ortamda iletken potansiyel tarama yönünde pasifleşmenin olmadığı görülmektedir. Anodik polarizasyon eğrisinde -1,6 V daki akım artışı oksijen çıkışına aittir. Bu potansiyel Transpasif potansiyel denir. Şekil 1 a da (⊙) ile işaret edilmiştir. Anodik polarizasyondan sonra geri dönüşte çelikler pasifleşme özelliği kazanırlar. Bu potansiyelle tekrar pasifleşme potansiyeli (E_{rp}) denir. Şekil 1 a da (Δ) ile işaretlenmiştir. (□) ile işaretlenen potansiyelde tekrar aktif çözünme başlar. Bu potansiyelle de Flade potansiyeli (E_F) denir. Katodik polarizasyon eğrileri Tafel bölgesi ve daha sonra sınır akımı gösterirler

0,05M H₂SO₄ çözeltilerinde elde edilen anodik polarizasyon eğrileri (şekil 2a) 0,1M Na₂SO₄ içinde elde edilene benzer, sadece korozyon potansiyeli daha pozitif kaymıştır. Katodik polarizasyon eğrileri (Şekil 2b) Tafel bölgesi göstermeden sınır akımı verirler. Bu çeliklerin birbirleriyle karşılaştırılması, anodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen tekrar

pasifleşme ve Flade potansiyelleri farkına dayandırılarak yapılmıştır. Bu farkın her iki ortamda en büyük olduğu çelik % 0,2 karbon içeren çeliktir. Bu çelik için 0,1M Na_2SO_4 çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ile bulunan korozyon hızı diğer çeliklere göre daha küçük bulunmuştur. Çalışılan dört çeliğin polarizasyon davranışında çok büyük fark olmadığı için daha sonraki deneylere % 0,2 C içeren çelikte devam edilmiştir.

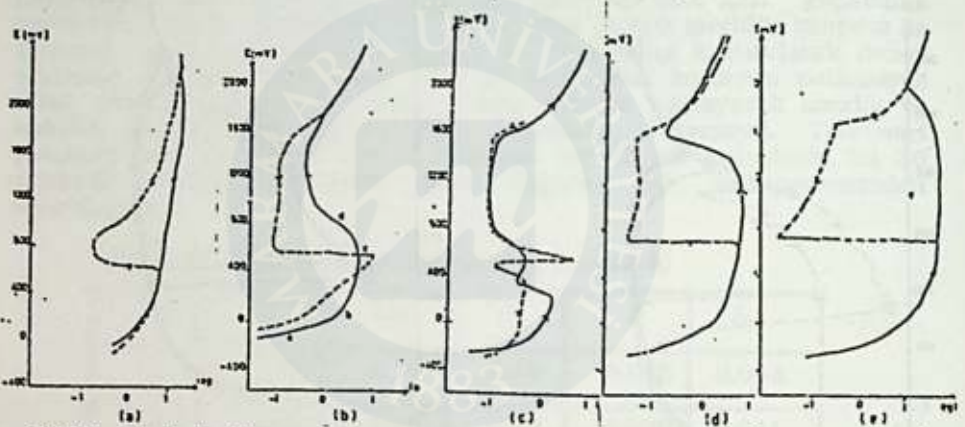


Şekil 1 a. 0,1 Na_2SO_4 içinde % 0,2 C içeren çelikte aynı koşullarda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ve geri dönüşü.

Şekil 1 b. 0,1 M Na_2SO_4 içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri, (-) % 0,5 C; (---) % 0,4 C; (-.-.-) % 0,3 C; (-.-.-.-) % 0,2 C içeren çelikte elde edilmiştir.

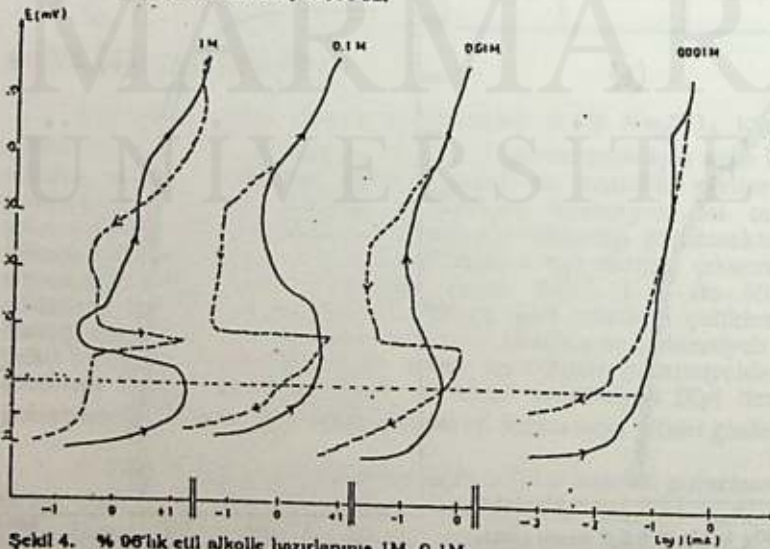
Şekil 2 (a,b). 0,05 M H_2SO_4 içinde şekil 1'deki koşullarda elde edilmiştir.

Şekil 3 de, su/alkol oranı değişik ortamlarda elde edilmiş anodik polarizasyon eğrileri gösterilmiştir. Sülfirik asit derişimi 0,1M dir. Alkol çözeltilerinde çift tabaka yapısı, sulu ortamlardakinden tamamen farklıdır. % 100 alkol ile hazırlanan 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde elektroda büyük ilk moleköl yapısı su değil, polarlığı suya göre daha az olan etil alkoldür. Ortamda bulunan eser suyun hemen tamamı, asit prolanlarını hidratize etmekte kullanılır. Buna göre etil alkolün 0,1M H_2SO_4 çözeltisinin asitliğinin, 0,1M(sulu) H_2SO_4 çözeltisinden daha az olması beklenir. Demir atomlarının Fe^{++} haline geçebilineleri, su molekülleri ile hidratize veya alkol molekülleriyle solvatize olması ile mümkündür. Solvatasyon, hidrotasyona



Şekil 3. Su+etil alkol karışımı ile hazırlanmış 0,1 M H_2SO_4 çözeltilerinde elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ;

a) - % 100 alkol b) % 90 alkol c) % 50 alkol d) % 20 alkol e) % 100 su.



Şekil 4. % 06'lık etil alkolle hazırlanmış 1M, 0,1M, 0,01M, 0,001M H_2SO_4 çözeltilerindeki anodik polarizasyon eğrileri ve geri dönüşleri.

göre daha az enerji ile olduğundan, alkollü ortamda anodik çözünme daha büyük enerji ile yani daha yüksek potansiyelde cereyan etmelidir. Bu sebeple, çalışılan alkol çözeltilerinde su yüzdesi arttıkça çözünmenin daha kolay (yani daha negatif potansiyelde ve daha büyük akımla) olduğu Şekil 3'deki eğrilerden açıkça görülmektedir. Şekil 4 de, % 96'lık etil alkol-su çözücüsünde asit konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen eğriler gösterilmiştir.

Azotla doygun sulu- asitli ortamlarda leri tarama yönünde elde edilemeyen pasifleşme tepesinin, alkol yüzdesi büyük olan (az su içeren) ortamlarda elde edilebildiği görülmektedir. Su yüzdesi arttıkça $FeSO_4$ çözünürlüğü artacağından, anodik sınır akımı genişlediği gibi, $FeSO_4$ 'ün çökmesine neden olan akım değeri de büyümüştür. % 10'dan daha az alkol içeren ortamlarda, akım büyüklüğüne ve pasifleşmeye, alkolün herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Şekil 3 den, alkol yüzdesi sabit olan (az su içeren % 4) çözeltilerde asitlik azaldıkça pasifliğin daha kolay sağlandığı görülmektedir. Asit konsantrasyonu azaldıkça korozon potansiyeli pozitifte, pasiflik bölgesine doğru kaymakta, kritik pasifleşme akımı küçülmektedir. Bu, alkollü ortamda $FeSO_4$ çözünürlüğünün az olmasına ve artan pH' nın pasif filmin oluşumunu kolaylaştırmasına bağlı olarak açıklanabilir. Asitliğin azalması ile kritik pasifleşme akımının küçülme nedeni budur. Ancak pasiflik bölgesinde geçen akım büyük olup yaklaşık $0,25 \text{ mA/cm}^2$ dir.

Sonuç olarak etanollü çözeltide çeliğin aktif-pasif davranışında su ve H_2SO_4 konsantrasyonu çok önemli bir rol oynar. Su konsantrasyonu arttıkça korozyon potansiyelinin negatifte kayması ve anodik akımın büyümesi lokal korozyon için potansiyel bir tehlike oluşturur.

KAYNAKLAR

1. P.Hronsky "Corrosion Behaviour of Metallic Materials in Organic Media Containing Hydrogen Chloride" 37 (1981) 161.
2. F. Heitz "Advances in Corrosion Science and Technology" Ed. M.G Fontana and R.W. stahle vol 4 (1975) 149-243 NACE HOUSTON
3. F.Mansfeld "Passivity and Pitting of Al, Ni, Ti and Stainles Steel in $CH_3OH+H_2SO_4$ " J.Chem. soc. 120 (1973) 188.
4. I.Sekine, S.Hatakeyame and Y.Nokazawa "Effect of Water Content on the Corrosion Behaviour of Type 430 stainless steel in Formic and Acetic Acids" Electrochim Acta 32(1989) 915.



1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

YENİ TABİİ BİR LİGAND DEĞİŞTİRİCİ OLAN α DAEG-SPOROPOLLENİN REÇİNESİNİN ELDE EDİLMESİ VE BU REÇİNEDEKİ LİGAND-DEĞİŞTİRME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Salih YILDIZ ve Erol PEHLİVAN

Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 42079 Konya-Türkiye

THE SYNTHESIS OF NEW NATURAL LIGAND-EXCHANGER " α DAEG-SPOROPOLLENIN" AND THE INVESTIGATION OF LIGAND-EXCHANGER KINETICS OF THIS RESIN (IN THE RESIN)

SUMMARY

Ligand-exchanger chromatography with the modified sporopollenin is a useful technique for the rapid separation of nucleosides, nucleic acid bases, amines and amino acids. Sporopollenin, a naturel polymer has been modified for the application as ligand-exchange materials. Stable stationary complexes are produced when the sporopollenin was reacted with oximes and diaminoethane. Transition metals such as copper-, nickel-, cobalt- can easily be immobilized on the functionalized sporopollenin.

In the kinetics part, the ligand-exchange kinetics of nucleic acid components have been studied. The rate measuraments have been carried out by a potentiometric technique. pH of the reaction mixture has been measured during the exchange process. The relative rates at which nucleosides bind to the resin are determined by the actual chemical-exchange reaction between the resin particle and ligands.

ÖZET

Fonksiyonel gruplar ekleyerek modifie edilmiş sporopollenin ile ligand-değiştirme kromatografisi, nükleositlerin, nükleik asit bazlarının, aminlerin ve aminoasitlerin hızlı bir şekilde ayrılmasında kullanışlı bir metodur. Tabii bir polimer olan sporopollenin, ligand değıştirici madde olarak kullanılmak amacıyla fonksiyonel gruplar ekleyerek modifie edilmiştir. Sporopollenin oksim ve diaminoetan ile raksiyona sokulduğu zaman kararlı kompleksler elde edilir. Bakır nikel-, kobalt, gibi geçiş elementleri fonksiyonlaştırılmış sporopollenine kolayca kararlı bir şekilde bağlanabilir.

Kinetik bölümde, nükleik asit bileşenlerinin ligand-değişim kinetiği çalışılmıştır. Hız ölçümünde potansiyometre tekniği kullanılmıştır. Değişim işlemi boyunca, reaksiyon karışımının pH 'ı ölçülmüştür. Nükleositlerin reçineye relativ bağlanma hızları, reçine tanecigi ve ligandlar arasındaki gerçek kimyasal yerdeğişirme reaksiyonu ile bulunmuştur.

GİRİŞ

"Ligand-değiştirme" terimi ilk olarak 1961 yılında F. G. Helfferich (1) tarafından ortaya atılmıştır. Organik çözeltilerdeki bileşenlerin ayrılması ve saflaştırılması için ligand-değiştirme kromatografisi son yılların popüler konusu olmuştur. Ligand değiştiricilerin ilk kullanım dönemlerinde bir kompleks yapıcı ile çözelti içerisindeki iyonların kompleksleri yapıyordu. Sonraları, kompleks yapıcıları iyon değiştirici üzerine yerleştirmek daha etkili olduğu için şelatların çözelti içerisine değil reçine üzerine oturtulması tercih edilmiştir. Dowex-A1 gibi özel amaçlı karboksilat gruplu sentetik reçinelerin üretimine geçilmiştir (2).

Ligand-değiştirme, kromatografi tekniğinde kullanılmaya başlamasından sonra, biyokimyacılar sentetik reçinelere fonksiyonlu gruplar katarak "metal şelat affinite kromatografisi" adı altında çalışmalarını sürdürmüşlerdir (3).

Sporopollenin (*Lycopodium clavatum*) tabii olarak meydana gelen ligand, değiştirici olarak kullanılabilen yeni alternatif bir reçinedir. Sporopollenin, pollen veya sporların dış yüzeyini oluşturan maddedir. Pollen veya sporların organik çözücüler, alkali ve %80 lik sıcak fosforik asitle bir hafta boyunca muamele edilmesiyle sporların değişmeden kalan dış yapıları sporopollenini meydana getirir. Pollen taneciklerinin exine'si üzerinde Brooks, 1971 yılında çalışmalarda bulunmuş ve sporopolleninin, pollen ve hücre duvarlarında mevcut olan kimyasal maddelerden meydana geldiğini açıklamıştır (4).

Sporopollenin, *Lycopodium clavatum*'dan elde edilen karbon, hidrojen ve oksijen ihtiva eden ve kapalı formülü $C_{90}H_{144}O_{27}$ şeklinde olan kimyasal bir maddedir. Sporopollenin homojen sabit bir tanecik büyüklüğünde kimyasal olarak kararlı, ısıya dayanıklı bir polimerdir (5).

Bu çalışmada, geçiş elementleri bağlanan, fonksiyonlaştırılmış sporopollenin, sıvı kolon kromatografisinde kolon dolgu maddesi olarak kullanılmak suretiyle nükleositlerin ve nükleik asit bazlarının ayrılması, ve reçinenin ligand değiştirme kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

DENEL BÖLÜMÜ

i) Diaminoetil-sporopollenin (DAE-Sporopollenin) Reçinesinin Hazırlanması :

Lycopodium-clavatum bitki sporlarından hazırlanan 50-55 g'lık bir numune 450 ml'lik susuz toluen ile karıştırılır. Daha sonra bu süspansiyona 150 ml 1,2 diaminoetan eklenir. Süspansiyon 20 saat kadar bir geri soğutucu ile ısıtılır (6).
Reaksiyon:



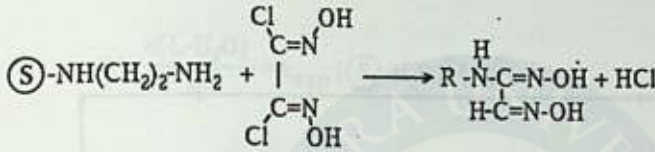
DAE-sporopollenin

şeklinde dir.

Süspansiyon vakum filtresiyle süzülür toluen ve su ile yıkama işlemleri yapılır.

ii) anti-diaminoetilgliksim-sporopollenin (aDAEG-sporopollenin)
Reçinesinin Hazırlanması :

anti-klorogliksim eter içinde çözülerek, süspansiyon halindeki DAE-sporopollenin reçinesine eklenir. Çözelti bir gece boyunca karıştırılır, süzülür ve saf su ile birkaç defa yıkanır. Reaksiyon:



anti-diaminoetilgliksim sporopollenin
(aDAEG-sporopollenin)

iii) Kromatografik Ayırma İşlemleri :

aDAEG-sporopollenin reçinesine ayrı kaplar içerisinde 1 M CuCl_2 , 1 M NiCl_2 ve 1 M CoCl_2 çözeltileri eklenerek geçiş elementlerinin reçineye bağlanması sağlanır. Elde edilen bu reçineler 30 cm uzunluğunda ve bir 1 cm çapında borosilikat kolonlara doldurulur. Kolonda sökücü olarak amonyak çözeltisi kullanılır. Kolona injekte edilen nükleosit veya nükleik asit bazları karışımı, peristaltik pompa kullanılarak kolondan yürütülen amonyak eluantı ile reçineden sökülür. Kolondan çıkan eluant UV-Vis Spektrofotometre ile sürekli bir şekilde tesbit edilerek kromatogramlar kaydedilir.

iv) Ligand-Değiştirme Kinetiği :

Belli miktarda kurutulmuş metal(II) yüklü aDAEG-sporopollenin reçinesi bir beher içerisine konur. Reçineye saf su ilave edilerek bir manyetik karıştırıcı ile süspansiyon haline getirilir. Süspansiyonun içine bir pH metre elektrodu daldırılır. Süspansiyona nükleosit veya nükleik asit bazlarından belli bir hacim eklenerek, zamana karşı süspansiyonun pH'ı ölçülür (7).

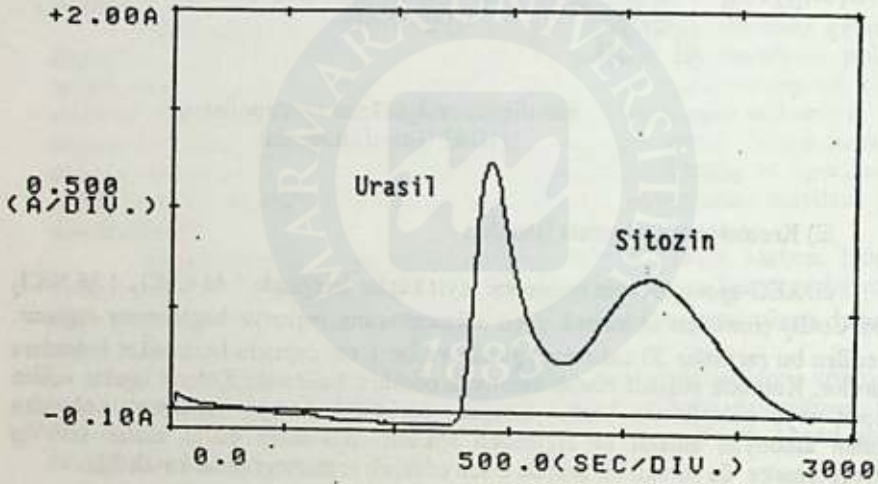
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ligand-değiştirme kromatografisi nükleosit ve nükleik asit bazlarının ayrılmasında kullanılan bir metottür. Bu çalışmada Cu^{++} , Ni^{++} ve Co^{++} yüklü ligand değiştirici aDAEG-sporopollenin kolonlara doldurularak nükleositlerin ve nükleik asit bazlarının ayrılması işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1.

Nükleik Asit Bazlarının Ayrılması

Nükleik Asit Bazları	t(sn)	pik V(ml)
Urasil (0.02 M, 30 μ l)	1410	20.1
Sitozin (0.02 M, 30 μ l)	2110	30.1



Şekil 1. Nükleik Asit Bazlarının Elusyonu : 0.5 M NH_3
 $\phi=1 \times 30$ cm, $V=40$ ml, $\lambda=260$ nm

Örnek olarak verdiğimiz Şekil 1.'deki kromatogram Co^{++} yüklü α -AEG-sporopollenin reçinesi ile urasil-sitozin karışımının birbirinden ayrılmasını göstermektedir. Ayrılan bu maddelerin reçineye tutunma kuvvetlerinin farklı olmasından dolayı kolondan çıkma süreleri de farklı zamanda olmaktadır.

Maddelerin kolondan geç çıkmalarının sebeplerini şu şekilde sıralayabiliriz. pK değeri büyük olanlar kolondan geç çıkarlar. Kolondan geç çıkmanın diğer bir ölçüsü de, $-\text{NH}_2$ grubu içeren maddelerin reçineye daha sıkı tutunması nedeniyle kolonda daha uzun süre kalmasıdır. Sitozin ve adenin $-\text{NH}_2$ grubu ihtiva etiklerinden, reçineye daha kuvvetli tutunarak, urasile göre kolondan daha geç çıkarlar. Kolondan maddelerin geç çıkmasını etkileyen diğer bir faktör de halkanın 7 ve 9 numaralı üyeleri N olduğu zaman reçineye daha kuvvetli olarak bağlanmasıdır. Guanin ve adenin halkalarının 9 numaralı üyesi N atomu olduğu için kolondan sökülmeleri biraz daha geç olmaktadır.

Ayırma işlemlerinde eluant olarak amonyak kullanılmıştır. Kolon, rejenerasyona gerek kalmadan yeni ayrımlar için kullanılabilir. Ligand-değiştirme reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Bu reaksiyona göre hız denklemi

$$V = \frac{d[\text{L} - \text{H}_2\text{O}]}{dT} = k_{\text{exp}} [\textcircled{S} - \text{H}_2\text{O}]^n [\text{L}]^m$$

şeklinde gösterilir.

Hız denkleminde $[\textcircled{S} - \text{H}_2\text{O}]$ reçine fazındaki aktif ligand konsantrasyonu ve $[\text{L}]$ çözeltideki ligand konsantrasyonudur. Saf su yerine amonyak çözeltisi de ligand olarak değişen madde yerine kullanılabilir. Amonyak çözeltisi kullanıldığı zaman pH aralığı dar olduğu için kinetik çalışmada saf su tercih edilmiştir.

Kinetik çalışmada, 0,5 g kurutulmuş aDAEG-sporopollenin reçinesi saf su ile süspansiyon haline getirilir. 0,02 M, 12 ml sitidin çözeltisi süspansiyona eklenir. pH metre elektrodu daldırılarak, çözelti pH'ı sabit oluncaya kadar ölçüme devam edilir. Ölçümlerden a_{H^+} 'a karşı t grafiği çizilir. Grafikteki ilk noktalardan geçen doğrunun eğiminden başlangıç hızı v_0 , 0,152 olarak bulunur.

Ligand değiştirici reçinedeki ligand-değiştirme kinetiği incelenmesinde, reaksiyon hız kontrol basamağının, reçine ile şelat oluşturan ligandlarla meydana gelen kimyasal yer değiştirme reaksiyonu olduğu tesbit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. G. H. Helfferich, "Ion-Exchange Science and Technology", NATO ASI Series, Martinus Nishoff Publ. (1980) 23,31.
2. G. Goldstein, "Ligand-Exchange Chromatography of Nucleotides, Nucleosides and Nucleic Acid Bases", Analytical Biochemistry 20 (1967) 477-483.
3. V. A. Davankov and A. V. Semechkm, "Ligand-exchange Chromatography", J. Chromatogr., 141 (1977) 313-356.
4. J. Brooks and G. Shaw, "Orijin and Development of Living System", Acedemic Press, London and New York (1971) 532-533.
5. G. Shaw, "In Sporopollenin", Acedemic Press, London and New York (1971 a) 305-350.

- MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ
6. E. Pehlivan and S. Yıldız, "Modified Sporopollenin as a Novel Anion, Cation and Ligand-Exchange Medium", *Analytical Letters*, 21 (2) (1988) 279-309.
 7. F. Mata and R. Villamanan, "Kinetics of Potassium Ion-Exchange in a Cation-Exchange Resin", *J. Macromol. Sci. Chem.*, A16(2) (1981) 451-459.



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

ORGANİK İLETKEN POLİMERLER BAZINDA SCHOTTKY DİODLARI

Fatih Köleli* ve Abdulmecit Türüt**

Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum

*Kimya Bölümü, **Fizik Bölümü

CONDUCTING-ORGANIC-POLYMER-BASED SCHOTTKY DIODES

SUMMARY

An examination of the rectification properties of organic conductor/inorganic semi conductor/metal Schottky diodes has been made, in which freshly prepared polythiophene and poly indole has been used as metal, n-Si and n-GaAs as semiconductor. The metallic organic polymers have provided a good rectifying to the semiconductors. The processing, current-voltage and capacity-voltage (I-V and C-V) measurements of the devices were done at room temperature in laboratory atmosphere.

ÖZET

Organik iletken/inorganik yarı iletken/metal Schottky diotlarının rektifikasyon özellikleri, metalik poli-tiyofen ve poli-İndol'ün iletken, n-Si ve n-GaAs yarı iletken olarak kullanılıp incelenmiştir. Adı geçen organik materyaller kullanılan yarı iletkenler ile iyi bir rektifikasyon oluşturmuşlardır. Tüm deneyler, akım-voltaj ve kapasite-voltaj (I-V ve C-V) ölçümleri oda sıcaklığında ve laboratuvar atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

GİRİŞ

Doğrultucu metal/yarı iletken kontaktları yarı iletkenler teknolojisinde önemli rol oynamaktadırlar. Bu tip cihazlarda genellikle Au, Ni, Al vs. gibi materyaller metal, InP, GaAs, Si gibi bileşik ve elementler ise yarı iletken olarak kullanım sahası bulmuşlardır. Yalnız, günümüz elektronikindeki son derece hızlı gelişme göz önüne alınacak olursa bu alanda daha değişik diod ve tranzistörlere olan ihtiyaç hemen kendini gösterecektir.

Son on yılda iletken organik polimerler (poli anilin, poli piro, poli tiyofen, poli indol vs.) sektöründeki ilerlemelerle yeni tip metaller (sentetik metaller) elde edilmiş, bunlarlada diod ve tranzistör yapımları başlamıştır¹⁻³.

Yalnız, bu çalışmalarda sentetik metaller yarı iletken olarak kullanılmışlardır. Kullanılan bu polimerlerin en büyük özelliği hazırlanırken uygulanan elektrokimyasal potansiyele bağlı olarak spesifik iletkenliklerindeki muazzam değişmedir.

Biz çalışmamızda bu özellikten faydalanarak polimerin maksimum iletken (metalik) halini, literatürde ilk olarak diodun yarı iletken üzerindeki metal kesimi (doğrultucu kontakt) için kullandık.

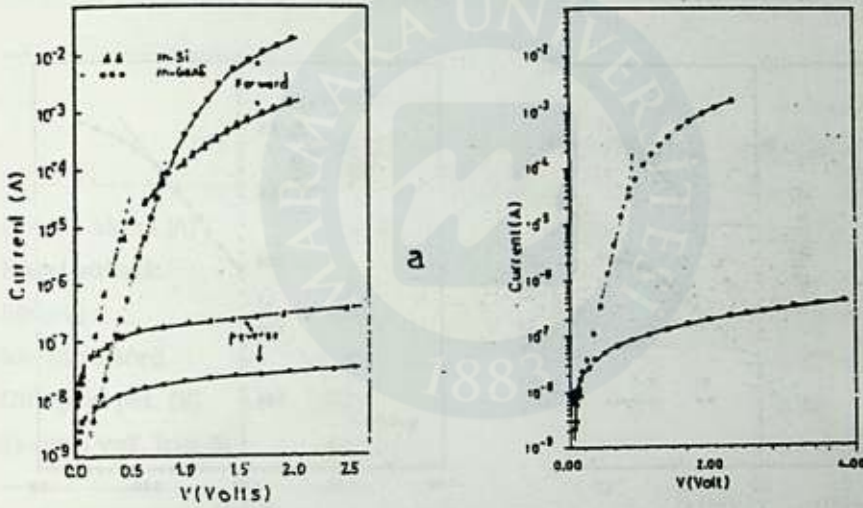
DENEL BÖLÜM

Diod yapımında kullanılan n-Si kalınlığı 18 μm olup içindeki P-doping konsantrasyonu $6.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ kadardır. n-GaAs ise Te ile dop edilmiş olup Te konsantrasyonu $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ tür. Kullanımdan önce her iki yarı iletken mekanik ve kimyasal olarak temizlenmiştir. n-Si, bu şartlar yerine geldikten sonra olduğu gibi kullanılmış, n-GaAs üzerine ise ohmik kontak sağlanmak amacıyla In buharlaştırılmış ve iki dakika 350°C de alaşım yapılmıştır. n-Si' un kullanıldığı diodta ohmik kontakın sağlanması için Al seçilmiştir. Polimerlerin eldesi bilinen elektrokimyasal yöntemlerle potansiyostatik olarak gerçekleştirilmiştir. Doğrultucu kontaklar için yarı iletkenlerin bir yüzüne metalik polimerle kaplanmış, diğer yüzlerine ise üzerine Al ve In

buharlaştırılmış cam levhalar preslenerek elde edilen diodların akım-voltaj ve kapasite-voltaj diyagramları çizilmiştir. Bu diyagramlardan gerekli parametreler hesaplanmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 1 de Poli tiyofen/n-Si, poli tiyofen/n-GaAs ve poli Indol/GaAs diodlarının ters ve düz beslemeye alt olan I-V diyagramları gösterilmiştir.



Şekil 1.: a)-Poli tiyofen/n-Si ve poli tiyofen/n-GaAs; b)-poli Indol/GaAs Schottky diodlarının ters ve düz beslemeye alt olan I-V diyagramları.

Schottky engel yüksekliğinin hesaplanması için termiyonik emisyon teorisindeki temel eşitlik⁴

$$I = AA^*T^2 \exp(-q\phi_B/kT) [\exp(qV/nkT) - 1] \quad (1)$$

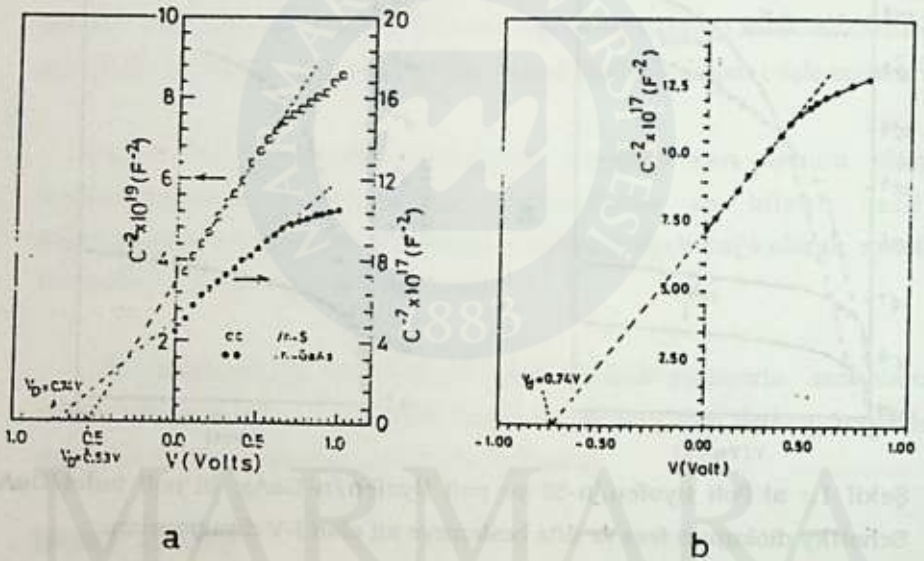
kullanılmış olup, A diod alanı, A^* Richardson sabiti ve n idealite faktörleridir. Doyuna akımı I_0 ise

$$I_0 = AA^*T^2 \exp(-q\phi_B/kT) \quad (2)$$

eşitliği ile şekil 1 deki eğrilerden birinin extrapolasyonu sonucu elde edilir⁵.

İdealite faktörü ise düz besleme eğrisinin lineer kesiminin eğlinden $n=(q/kT)(dV/dlnI)$ eşitliğiyle n-Si diodu için 2.40, n-GaAs diodu için 2.69 ve poli indol bazında yapılan did için 3.07 olarak bulunmuştur. İdeal diodtakinden ($n=1$) farklı olan bu değerlerin sebebi, polimer yüzeyinin düz olmayışı, dolayısıyla polimer/yarı iletken kontağının tam sağlıklınamamasından kaynaklanmaktadır.

Kapasite-voltaj (C-V) ölçümleri 100 kHz de yapılmış olup bunlara ait grafikler şekil 2 de gösterilmiştir.



Şekil 2.: a)-Poli tiyofen/n-Si; poli tiyofen/n-GaAs; b)-poli indol/n-GaAs diodlarına ait kapasite-voltaj diyagramları.

C-V diyagramlarından difuzyon potensiyellerinin hesaplanmasında metal-yarı iletken (MS) kontakları için Schottky teorisi gereğince

$$C = [q \epsilon_s N / 2(V_D + V - (kT/q))]^{1/2} \quad \text{ve} \quad (3)$$

$$C^{-2} = 2[V_D + V - (kT/q)] / q \epsilon_s N \quad (4)$$

eşitlikleri kullanılmıştır.

2 nolu eşitliğin kullanılması sonucu ortaya çıkan engel yükseklikleri ve diğer veriler tablo 1 de gösterilmiştir.

Tablo 1.: poli tiyofen/n-Si, poli tiyofen/n-GaAs ve poli indol/n-GaAs Schottky diodlarına ait veriler

	Poli tiyofen/ n-Si/Al	Poli tiyofen/ n-GaAs/In	poli indol n-GaAs/In
Doyma akımı [A]	: 5.21×10^{-9}	7.3×10^{-10}	4×10^{-9}
Engel yüksekliği [eV]	: 0.77	0.76	0.75
İdealite faktörü	: 2.40	2.69	3.07
Difüzyon pot. [V]	: 0.53	0.74	0.75
Taşıyıcı yoğ. [cm ⁻³]	: 8×10^{14}	3.4×10^{16}	5.3×10^{16}

Sonuç olarak, bu çalışmalarla organik iletken polimerlerin ve inorganik yarı iletkenlerin kullanılması sonucu diodların yapılabileceği gösterilmiştir. Bu diodlarda ideal diodlardan sapmalar mevcuttur. Bunun sebebi yukarıda da belirtildiği gibi birincisi, kullanılan polimerin yüzeyinin tam düz olmaması ve dolayısıyla metal/yarı iletken kontağının tam sağlanamaması, ikincisi sistemin sadece laboratuvar şartlarında elde edilmesidir. Bu materyaller endüstride olduğu gibi steril laboratuvarlarda hazırlanacak olurlarsa büyük bir olasılıkla daha sıhhatli neticeler alınacaktır.

KAYNAKLAR

1. C. H. Hamann, R. Holze und F. Köleli
"Zur Elektropolymerisation von Indole und Indolderivaten"

2. E. W. Paul, A. J. Ricco and M. S. Wrighton

"Resistance of Polyaniline Films as a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-based Microelectronic Devices"

J. Phys. Chem. . 89 (1985) 1441-1447

3. G. P. Kittelsen, H. S. White and M. S. Wrighton

"Chemical Derivatisation of Microelectrode Arrays by Oxidation of Pyrrole and N-Methylpyrrole: Fabrication of Molecule-Based Electronic Devices"

J. Am. Chem. Soc. . 106, (1984) 7389-7396

4. E. H. Röderic

"Metal-Semiconductor Contacts" **Oxford University Press** (1978)

MİKROİŞLEMCİ KONTROLLÜ DİPOLMETRE

NİL TARIM, Ayten KUNTMAN ve Hakan KUNTMAN

İstanbul Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, 80626 Maslak-İstanbul-Türkiye

MICROPROCESSOR CONTROLLED DIPOLMETER

SUMMARY

The aim of the work is to save mental and manual labor used in physical chemistry laboratories during the measurements in order to determine the dipole moment and temperature dependency of macromolecules and give the opportunity to process and evaluate the information obtained by the use of a PC. The instrument requires the information of temperature range and step to be given from the keyboard. The system then switches the heater on, makes temperature measurements continuously and displays a value proportional to the capacity of the measurement cell at temperatures desired. The user himself is to make the evaluation using the information provided. Various measurements have been made in order to check the results. It has been observed that comparable and acceptable results have been obtained.

ÖZET

Kimyasal maddelerin molekül yapısının aydınlatılması büyük ölçüde dielektrik özelliklerinin belirlenmesine bağlıdır. Bu yönde atılacak ilk adım ise, dielektrik sabitinin bulunmasıdır. Bu büyüklükten yararlanarak dipol momentini, dielektrik dağılımı, dielektrik kayıp ve frekansa bağımlılık gibi maddeye ait başka büyüklükler hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Yapılan çalışmada, söz konusu sıvılar, dielektrik sabitleri 2-3 aralığında değişen polimer çözeltileridir.

Bu çalışmada amaç, fiziksel kimya laboratuvarlarında çeşitli sıvıların dipol momentlerinin bulunması ve bunların sıcaklıkla değişimlerinin dipolmetre yardımıyla çıkarılması sırasındaki uzun ve yorucu işlemleri daha kısa sürede tamamlamak ve elde edilen bilgileri bir PC yardımıyla işleme ve değerlendirme olanağı sağlamaktır.

Çalışma, donanım ve yazılım olmak üzere başlıca iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Donanım kısmını, kapasite ve sıcaklık ölçüm düzenleri ile otomasyonu sağlayan Z80 mikroişlemci sistemi, yazılım kısmını ise mikroişlemci programı oluşturmaktadır. Oluşan düzende, sıcaklık değişim aralığı ve adımı kullanıcı tarafından tuş takımından girilmektedir. Düzen, sıcaklığı artırarak sürekli kontrol etmekte ve istenen sıcaklık değerlerinde kapasiteyi ölçerek kaydetmektedir. İşlem sonucu toplu bir şekilde ekrandan okunan değerler bir bilgisayar aracılığıyla değerlendirilebilmektedir.

Bu çalışmada amaç; sadece uzun ve yorucu işlemlerin mikroişlemci sayesinde kısa sürede ve zahmetsizce gerçekleştirilmesi değil, aynı zamanda elde edilen ölçüm sonuçlarının kimya literatürü sonuçlarıyla uyum içinde olmasıdır. Yapılan ölçümler sonucu gereken değerlendirmeler yapılarak tatmin edici sonuçların alındığı gözlenmiştir.

Elektronik teknolojisindeki hızlı gelişmeler kaçınılmaz olarak diğer mühendislik ve bilim alanlarını da etkilemiştir. Kimyagerlik ve kimya mühendisliği de özellikle ölçü düzenleri söz konusu olunca, bu gelişmelerden payını alma durumunda kalmıştır. Bilindiği gibi kimyasal maddelerin molekül yapısının aydınlatılması için çözeltilerdeki elektriksel dipol moment ölçümü, önemli bir karakterizasyon yöntemi sağlamaktadır. Makromoleküllerin dipol momentlerinin ölçümü, seyreltik çözeltilerdeki konformasyon değişikliğini belirlemek için başvurulan en önemli deneysel metodlardan biridir[1,2].

Bu çalışmada, fiziksel kimya laboratuvarlarında çeşitli maddelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, ölçülen bu değerlerden dipol momentinin hesaplanması sırasındaki uzun ve yorucu işlemlerin daha kısa sürede tamamlanması ve elde edilen bilgilerin bir PC yardımıyla işleme ve değerlendirme olanağının sağlanması amaçlanmıştır. Ayrıca insan faktörü en aza indirilerek buradan gelebilecek hataların düşük tutulması ve otomasyon sağlanmıştır.

Polimer çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi, oldukça geniş bir frekans aralığında mümkündür. Bu amaçla en çok kullanılan yöntemlerden birisi 1-100 MHz arasında uygulanması mümkün olan heterodin karıştırma (heterodyne beat) yöntemidir[3]. Bu çalışmada, hem mikroişlemciye uyumluluk hem de daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde etmek açısından bu yöntem tercih edilmiştir. Düzende iki adet osilatör mevcuttur. Bu iki osilatörün çıkışları bir karıştırıcıda karıştırılmakta ve çıkıştaki düşük frekanslı bileşen bir alçak geçiren filtre yardımı ile süzölmektedir. Mikroişlemci bu işaretin frekansını ölçmekte ve göstergeye yansıtılmaktadır.

Genel olarak sıvıların bağıl dielektrik sabitleri, bir kondansatörün plakaları arasına yerleştirildikleri zaman kapasitede yarattıkları değişim prensibine dayanan ölçüm yöntemleri kullanılarak belirlenir. Arasında hava bulunan iki metal plakanın oluşturduğu kapasite C iken, bu plakalar arasına bir dielektrik yerleştirildiği zaman, kapasite ϵ ile gösterilen bağıl dielektrik sabiti oranında değişerek $\epsilon \cdot C$ değerini alır.

Sıvı maddenin bulunduğu hücre, aynı taban üzerine oturtulmuş, birbirli içine geçmiş eş merkezli iki metal silindirden oluşmaktadır. Hücre malzemesi olarak pirinç seçilmiştir. Böyle bir yapının kapasitesi a, b \ll h olmak üzere

$$C = \frac{2\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot h}{\ln(b/a)} \quad (1)$$

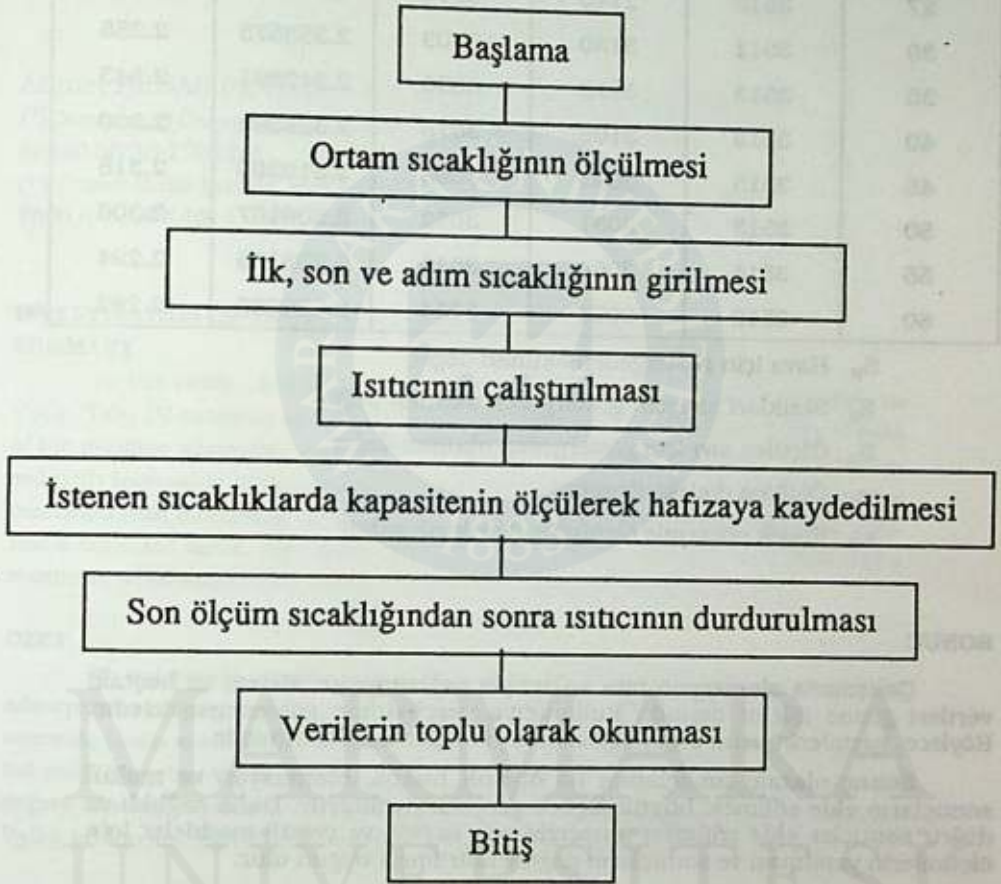
şeklinde verilir. Burada; h silindirlerin yüksekliği, b ve a sırasıyla dıştaki ve içteki silindirlerin yarıçapları, ϵ_r plakalar arasındaki maddenin bağıl dielektrik sabiti, ϵ_0 ise boşluğun dielektrik sabiti olarak tanımlanmıştır.

DENEL BÖLÜMÜ

Deney düzenin çalışmasına ilişkin akış grafi Şekil 1'de verilmiştir.

Hücre boşken C için 20 pF, hacim için ise 20 cc'lik bir değer öngörülmüştür. Hücre boyutları bu değerleri sağlayacak şekilde a = 1.2 cm, b = 1.5 cm ve h = 8 cm olarak seçilmiştir. Sonuçlar göstergeden dört basamaklı bir sayı şeklinde okunmaktadır. Hava, standart sıvı ve dielektrik

sabiti bilinmeyen sıvı için istenen sıcaklıklarda ölçüm yapılarak dielektrik sabiti belirlenmektedir. Tablo 1'de toluenin dielektrik sabiti ölçüm sonuçları görülmektedir.



Şekil 1- Deney düzeninin çalışmasına ilişkin akış grafi

Tablo 1

Sıcaklık [°C]	S_H	S_S	S_X	ϵ_X	ϵ_X
27	3513	2140	3113	2.36193	2.360
30	3511	3130	3103	2.353575	2.355
35	3513	3118	3090	2.342891	2.343
40	3513	3106	3078	2.329582	2.330
45	3515	3095	3066	2.319205	2.318
50	3513	3081	3052	2.306167	2.306
55	3514	3069	3040	2.293115	2.294
60	3512	3054	3024	2.282865	2.282

- S_H Hava için göstergeden okunan değer
 S_S Standart sıvı için göstergeden okunan değer
 S_X Ölçülen sıvı için göstergeden okunan değer
 ϵ_X Ölçülen dielektrik sabiti
 ϵ_X Klasik yöntemle ölçülmüş dielektrik sabiti

SONUÇ

Çalışmada otomasyon tam anlamıyla sağlanmıştır; sistem en baştaki verileri girme işlemi dışında kullanıcıya gereksinme göstermemektedir. Böylece, işlemlerin uzun sürerek kullanıcıyı bağlaması önlenmiştir.

Sonuç olarak; amaçlanan iki önemli husus, otomasyon ve makul sonuçların elde edilmesi büyük ölçüde gerçekleştirilmiştir. Daha sağlıklı ve doğru sonuçlar elde edilmesi amacıyla çok sayıda ve çeşitli maddeler için ölçümlerin yapılması ve sonuçların değerlendirilmesi uygun olur.

KAYNAKLAR

1. A. KUNTMAN, Poli (etilmetakrilat)'ın Dipol Momentleri ve Konformasyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi, (Doktora Tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (1989).
2. N. TARIM, Mikroislemci Kontrollü Dipolmetre, (Yüksek Lisans Tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (1992).
3. Wissenschaftliche Technische Werkstaten, GmbH, Instruction Manual of DM01 Dipolmeter.

V₂O₅/TiO₂(A) KATALİZÖRLERİNİN FTIR İLE İNCELENMESİ

Ahmet AKBAŞ (*), Holger MİTZEL (**), Dieter HÖNICKE (**)

(*)Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
58140 SİVAS-TÜRKİYE(**) Engler-Bunte Institut, Bereich Petrochemie Universität Karlsruhe (TH)
7500 KARLSRUHE 1 - DEUTSCHLAND**INVESTIGATION OF THE V₂O₅/TiO₂ (A)- CATALYSTS
SUMMARY**

In this study , adsorption of probe molecules which are pyridine and NH₃ on V₂O₅/TiO₂ (A)-catalysts as a function of V₂O₅ content was investigated. The results of the pyridine adsorption showed clearly that the number of Lewis-acid sites decreased with increasing V₂O₅ content. In contrast to the number of Brønsted-acid sites increased with increasing V₂O₅ content, passed through a maximum, and finally reached a constant value. The ratio of the Brønsted-to Lewis-acid sites was indicated a maximum when supporting surface was covered with a mono-layer of V₂O₅.

ÖZET

Bu çalışmada, pıridin ve NH₃ moleküllerinin V₂O₅/TiO₂(A) katalizörlerinde adsorpsiyonu, V₂O₅ içeriğinin bir fonksiyonu olarak belirlendi. Pıridin adsorpsiyonu sonunda Lewis asidliğinin artan V₂O₅ içeriği ile azaldığı gözlemlendi. Buna karşın Brønsted asidliğinin artan V₂O₅ içeriği ile arttığı, bir maximumdan geçerek sonuçta sabit bir değere azaldığı saptandı. Brønsted asidliğinin Lewis asidliğe oranının, destek yüzeyin V₂O₅ tarafından tek tabakalı kaplanmasıyla bir maximumdan geçtiği belirlendi.

GİRİŞ

Teknikte, o-ksilenden ftalanhidrit veya benzenden malahitanhidrit elde edilmesinde kullanılan V₂O₅/TiO₂ (A) katalizörlerinin büyük önemi vardır. Bu katalizörlerin katalitik özelliği, destek materyal TiO₂ (A) yüzeyini kaplayan V₂O₅ miktarıyla ilgilidir. Katalitik aktif bileşen V₂O₅'in TiO₂ (A) yüzeyini tek tabakadan çok tabakaya kapladığı V₂O₅/TiO₂(A) katalizörleri, o-ksilenin oksidasyonu ile ftalanhidrit eldesinde yüksek seçicilik gösterirler (1). Bu çalışmada V₂O₅ içerikleri farklı (kütlece %5,1, %8, %9, %10,5, %11,9, %15,5, %22,1 ve %31,2 V₂O₅ içeren) V₂O₅/TiO₂ (A) katalizörleri hazırlanarak bunların, V₂O₅- içeriklerine ve BET-yüzey alanlarına göre, yüzey asidik merkezlerinin değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

DENEL BÖLÜM:**Katalizörlerin Hazırlanması**

V_2O_5/TiO_2 (A) Katalizörleri, TiO_2 (Anasta; $92 \text{ m}^2/\text{g}$) ile farklı derişimlerde $VOCl_3$ /Toluen çözeltileri kullanılarak yamama (Grafting) yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla $5 \text{ g } TiO_2$ (A) 50 ml destile su içerisinde çözülecek $18 \text{ saat } 110^\circ\text{C}$ de kurutulmuştur. Bu detek materyali, $VOCl_3$ /Toluen çözeltisi ile $5 \text{ saat } 75^\circ\text{C}$ de N_2 atmosferi altında tepkimeye sokulmuştur. Tepkime ürünü, çözelti ortamından filtre edilerek ayrılıp, üzerindeki çözücüler de kuru hava akımı ile uzaklaştırılmıştır. $4 \text{ saat } 110^\circ\text{C}$, $4 \text{ saat } 400^\circ\text{C}$ de işleme sokulduktan sonra V_2O_5/TiO_2 (A) katalizörü elde edilmiştir. Hazırlanan bu katalizörün ikinci veya üçüncü kez yukarıdaki şekilde $VOCl_3$ /Toluen çözeltisi ile tepkimeye sokulmasıyla kütlece %31'e kadar V_2O_5 içeren V_2O_5/TiO_2 (A) katalizörleri hazırlanmıştır. Destek materyali TiO_2 (A) ve V_2O_5/TiO_2 (A) katalizörlerinin yüzey alanları BET yöntemiyle V_2O_5 içerikleri EDX yöntemiyle belirlenmiştir.

Piridin ve NH_3 Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon ölçümlerinde KBr içermeyen $0,1 \text{ mm}$ kalınlığında $40 \text{ mg/lık } V_2O_5/TiO_2$ (A) katalizör tabletleri kullanılmıştır. Piridin veya NH_3 adsorpsiyonundan önce bu tabletler özel NaCl pencereleli küvetlere yerleştirilerek $10 \text{ saat, } 400^\circ\text{C}$ de 10^{-5} Torr yüksek vakumda gazlaştırma ön işleminde geçirdikten sonra 400°C de $15 \text{ Torr } O_2$ basıncında 2 saat oksitlenmişlerdir. Katalizör tabletleri üzerine 2 Torr piridin veya NH_3 gönderilerek 15 dakika adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Destek materyali TiO_2 (A) ve farklı V_2O_5 içerikli V_2O_5/TiO_2 (A) katalizörleri üzerindeki piridin veya amonyak adsorpsiyon çalışmaları NICOLET 5XD FTIR Septrometresinde yürütülmüştür.

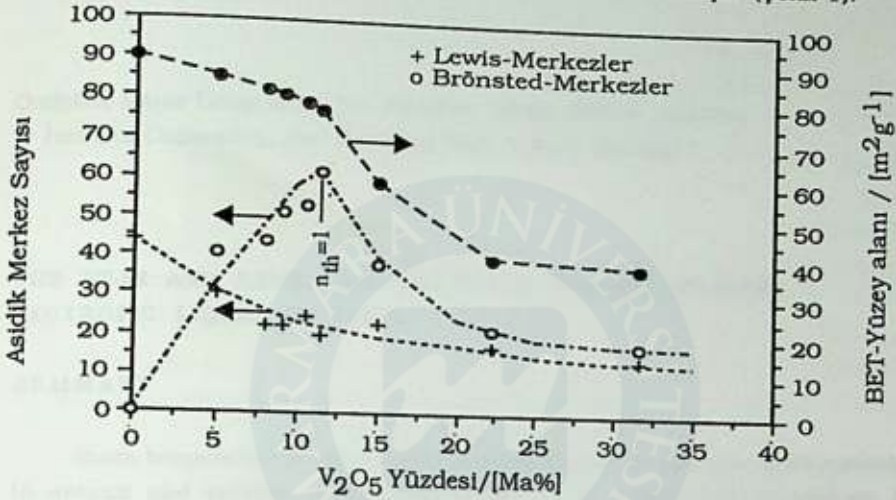
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

$3400-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında destek materyali TiO_2 (A)'ın IR-Spektrumunda HO-Gruplarına ait karakteristik $3640, 3674, 3688$ ve 3725 cm^{-1} de 4 band (2), V_2O_5/TiO_2 (A) katalizörlerinin bu aralıkta sadece 3640 cm^{-1} bir tek bandı gözlemlendi. 3640 cm^{-1} deki bu bandın absorpsiyon değerlerinin de artan V_2O_5 içeriğine göre azaldığı, çok tabakalı V_2O_5 ile örtülmüş V_2O_5/TiO_2 (A) katalizörlerinde tamamen kaybolduğu saptanmıştır.

$1800-2200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında destek materyali TiO_2 (A) için herhangi bir band gözlenemezken, V_2O_5/TiO_2 (A) katalizörleri için 2040 cm^{-1} $V=0$ üst ton titreşim bandı gözlemlendi (3,4). Çok tabakalı katalizörler için yine bu aralıkta 2020 ve 1975 cm^{-1} de V_2O_5 Bulkfaz adsorpsiyon bandları gözlemlendi (3). Tek tabakalı V_2O_5/TiO_2 (A) katalizöründe, 2040 cm^{-1} deki $V=0$ üst ton titreşim bandlarının, V_2O_5 içerdikleri ile arttığı saptanmıştır.

Destek materyali TiO_2 (A) ve V_2O_5/TiO_2 (A) katalizör tabletleri yüzeyine piridin adsorpsiyonu yapıldıktan sonra, bu tabletlerin IR- Spektrumlarından TiO_2 (A) için sadece Lewis asidik merkezlere ($1448, 1488, 1575, 1608 \text{ cm}^{-1}$) ait bandlar; V_2O_5/TiO_2 (A) katalizörleri için ise Lewis asidik merkezler

yanında, Brönsted asidik merkezi (1538 cm^{-1}) de gözlemlendi. Bu bandlar, katalizör yüzeyinde, Brönsted merkeze (1538 cm^{-1}) ve Lewis merkeze (1448 cm^{-1}) bağlanan püridin için karakteristiktir (5). Bu asidik merkezlere ait absorpsiyon bant eğrilerinin altında kalan alan ölçümü, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2(\text{A})$ katalizörlerinin asidik merkez sayılarının bir ölçüsü olarak verilmiştir (Şekil-1).



Şekil-1. Lewis- ve Brönsted-Merkezlerinin V_2O_5 - içeriği ile Değişimi.

Şekil-1'den, artan V_2O_5 içeriğine göre Lewis asidik merkezlerinin azaldığı, V_2O_5 tarafından tek tabakalı kaplanmış katalizörlerde ($n_{th}=1$) ve artan V_2O_5 içeriğine göre Lewis asidik merkezlerinin değişmediği saptanmıştır. Brönsted asidik merkezlerinin ise $n_{th}=1$ 'e kadar, artan V_2O_5 içeriğine göre arttığı, $n_{th}=1$ 'de bir maximumdan geçtikten sonra, artan V_2O_5 içeriğine göre azaldığı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

1. I. E. Wachs, Y.S. Ramzi, S.S.Chan and C.C. Chersich, "The interaction of vanadium pentoxide with titania (Anatase): Part I. Effect on Oxylene oxidation to phtalic anhyride", **Applied Catalysis**, 15(1985)339-352.
2. G. Busca, H Saussey, O. Sauar, J.C. Lavalley and V. Lorenzelli, "FT-IR characterization of the surface acidity of different titanium dioxide anatase preparations", **Applied Catalysis**, 14 (1985) 245-260.
3. G. Busca, G Centi, L. Marchetti and F. Trifiro "Chemical and spectroscopic study of the nature of a vanadium oxide monolayer supported on a High-Surface-Area TiO_2 Anatase", **Langmuir**, 2 (1986) 568-577.
4. G. Busca "FT-IR Study of the surface chemistry of Anatase-Supported Vanadium Oxide monolayer catalysts", **Langmuir**, 2(1986) 577-582.
5. H. Miyata, K. Fujii and T. Ono, "Acidic Properties of Vanadium Oxide on Titania", **J. Chem.Soc., Farady Trans.1**, 84 (9) (1988), 3121-3128.

BAZI LİYOTROPİK SIVI KRİSTALLERİN FT-IR VE RAMAN SPEKTROSKOPİLERİ İLE ÇALIŞMALARI

Mahmut ACIMIŞ*, Sevim AKYÜZ** ve Ayşen ALAMAN*

Öndokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun

*** İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, İstanbul*

THE FT-IR AND RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOME LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS

SUMMARY

Room temperature FT-IR and Raman spectra of some lyotropic liquid crystals in anionic and cationic mesophases composed of sodium dodecylsulphate / orthophosphoric acid monodecylester / H₂O and decylammonium chloride / orthophosphoric acid monodecylester / H₂O have been studied together with polarizing microscopy. Intramolecular order is found to decrease upon dilution. Hydrogen bonding type interaction between the head groups of sodium dodecylsulphate or decylammonium chloride and orthophosphoric acid monodecylester are detected.

ÖZET

Sodyum dodesil sülfat / ortofosforik asit monodesil ester / H₂O ve desilamonyum klorür / ortofosforik asit monodesil ester / H₂O'dan oluşan anyonik ve katyonik liyotropik sıvı kristaller oda sıcaklığında FT-IR Raman spektroskopisi ve polarize mikroskop ile incelendi. Molekül içi düzenin suyun artmasıyla azaldığı saptandı. Sodyum dodesil sülfat ve desilamonyum klorür'ün baş gruplarıyla ortofosforik asit monodesillester baş grubu arasındaki etkileşmelerin hidrojen bağı tipi etkileşme olduğu belirlendi.

GİRİŞ

Liyotropik nematik fazlar optikçe izotrop faz ile lamel L_a veya heksagonal faz H_a arasında yer alır. Bu fazların optik eksenleri magnetik alan yönüne dik (diyamagnetik anizotropisi $\Delta X < 0$) ya da paralel olarak (diyamagnetik anizotropisi $\Delta X > 0$ yönlenebilir (1).

Son yıllarda, liyotropik sıvı kristal yapmak için, sulu ortofosforik asit

çözücü olarak kullanılmış ve bu sistemlere etkisi araştırılmıştır (2). Liyotropik sıvı kristallerde serbest fosforik asitin etkisi anlaşıldıktan sonra alkil grubuna bağlı fosfat grubunun (örneğin, fosforik asit desilester, PDE) bu fazlara etkisinin ne olduğu, ikinci soru olarak akla gelmiştir.

Bu soruya cevap bulmak için PDE, sodyum dodesil sülfat SDDS (anyonik) ve desilamonyumklorür DACI (katyonik), liyotropik sıvı kristal sistemlerine eklendi. PDE'nin fazlardaki etkisi ^{31}P ve ^2H -NMR spektroskopisi ve polarize mikroskop tekniği ile incelendi. Bu çalışmadan değerli bilgiler alınmasına karşın alkil fosfat grubuyla SDDS ve DACI molekülleri arasındaki etkileşimler tam anlamıyla ortaya çıkmadı (3). Diğer taraftan IR ve Raman spektroskopileri ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin incelenebildiği bilinmektedir. Bu nedenle, PDE molekülünün SDDS ve DACI molekülleriyle etkileşmesini araştırmak amacıyla bir seri anyonik ve katyonik liyotropik fazın IR ve Raman spektroskopik incelenmesi ve polarize mikroskop çalışmaları yapılmıştır.

DENEL BÖLÜM

Sıvı kristal fazların dokuları polarize ışık mikroskopu ile incelendi. Mikroskopta ortoskopik ve konoskopik ölçümler kullanıldı.

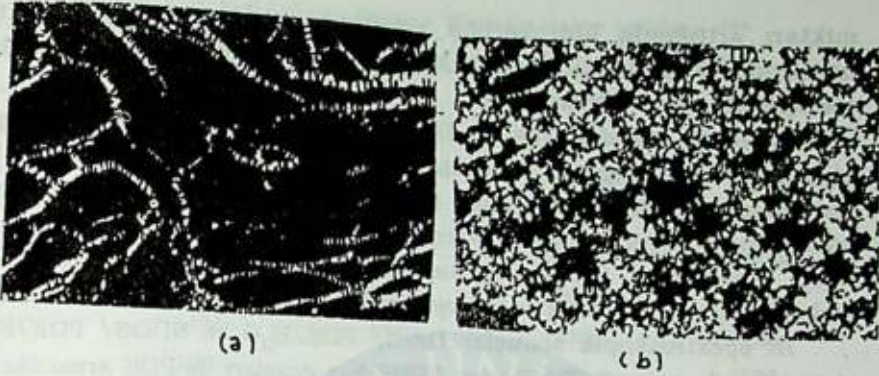
Anyonik mezofazlar SDDS / PDE / H_2O sisteminde sırasıyla SDDS derişimi % 20'den %26'ya, su derişimi %68'den %59'a, PDE derişimi %12'den %15'e kadar değiştirildi. Katyonik mezofazlar DACI / PDE / H_2O sisteminde ise sırasıyla DACI derişimi % 33 ve % 40, PDE derişimi % 8 ve % 10, H_2O derişimi ise % 58 ve % 50 arasında değiştirildi.

FT-IR spektrumları Nicolet MX-IE spektrometresi ile AgCl pencereler kullanılarak oda sıcaklığında (18°C) kaydedildi. Örneklerin Raman spektrumları Argon iyon laserli (514,5 nm) Carry 81 spektrometresi ile $6,4\text{ cm}^{-1}$ yarı genişliğinde kaydedildi.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

% 33, 90 DACI / % 8,47 PDE / % 57,63 H_2O bileşimindeki katyonik mezofazın, lamel faz sınırında olduğu (şekil 1a), buna karşın % 40,00 DACI / % 10,00 PDE / % 50,00 H_2O bileşimindeki diğer bir örneğin mozaik doku lamel faz yaptığı gözlemlendi (şekil 1b).

% 20,02 SDDS / % 12,01 PDE / % 67,97 H_2O bileşimindeki anyonik liyotropik mezofaz alışılmamış nematik doku göstermiştir, (şekil 2). Bu fazda SDDS derişimi arttığında mozaik doku lamel faza benzer yapı göstermiştir.



Şekil 1- (a) % 33,90 DACI / % 8,47 PDE / % 57,63 H₂O'dan oluşan lamel faz sınırında yapı (örnek C₂); (b) % 40,00 DACI / % 10,00 PDE / % 50,00 H₂O'dan oluşan mozaik doku lamel faz (örnek C₁)



Şekil 2- % 20,02 SDDS / % 12,02 PDE / % 67,97 H₂O'dan oluşan nematik liyotropik mezofaz (örnek A₂)

Tablo I ve II'de FT-IR ve Raman dalga sayıları sıvı kristal fazlar için (oda sıcaklığında) verilmektedir.

SDDS /PDE/H₂O anyonik mezofazlarda su miktarının artmasıyla hidrokarbon zincirlerinin hareketlerindeki artma band genişliklerini artırırken, gauche durumlarındaki artış gerilim titreşimlerini yukarı frekansa doğru değiştirir (Şekil 3 (a) ve (b)). Spektroskopik özelliklere bağlı olarak SDDS'nin sülfat grubu oksijenlerinden biri ve PDE'nin -OH grupları hidrojenleri arasındaki hidrojen bağı etkileşmesinin, SDDS veya PDE moleküllerinin baş gruplarıyla H₂O arasındaki etkileşmeden (sudaki H- bağına ek olarak) meydana geldiği düşünülmektedir.

SDDS/PDE/H₂O sistemlerinin Raman spektrumlarından, (şekil 4) su

miktarı arttığında hidrokarbon zincirlerinin düzensizliğinin arttığı belirlendi. Bu bizim IR spektroskopisi ve döteryum kuadrupol yarıma sonuçlarıyla uyum içindedir (4).

Katyonik mezofazlarda da DACI /PDE/H₂O su miktarı arttığında hidrokarbon zincirlerinin düzensiz davrandığı gözlemlendi. DACI/PDE/H₂O sisteminde gauche durumunun fazla olması su miktarı artırıldığında önemsemeye değer bir sonuç vermemiştir. DACI /PDE/H₂O sisteminde NH₃⁺ bağlanma titreşimlerinin saf DACI'e göre farklı olması, su molekülünün NH₃⁺ grubu ile hidrojen bağı yapmasından ileri gelmektedir.

IR spektroskopik sonuçlar DACI/ PDE/H₂O ve SDDS/ PDE/H₂O sistemlerinde sırasıyla DACI veya SDDS baş grupları ile PDE arasında H-bağ tipi etkileşme olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan IR ve Raman spektroskopik incelemeye dayanarak katyonik ve anyonik mezofazlarda H₂O miktarı arttıkça hidrokarbon zincirinde düzensizliğin arttığı saptanmıştır.

Tablo I- Sıvı kristallerin FT-IR dalga sayıları ***

	PDE	SDDS	DACI	A1	A2	C1	C2
$\nu_a\text{CH}_3$	2958k	2960k	2958k	2960o	2961o	2960o	2961z
$\nu_a\text{CH}_2$	2924çk	2925çk	2920çk	2923çk	2925çk	2925çk	2926çk
$\nu_s\text{CH}_3$	-	-	-	2875çz	2875çz	2875çz	-
$\nu_s\text{CH}_2$	2853k	2855k	2950k	2854k	2855k	2855k	2855k
$\delta_a\text{NH}_3^+$	-	-	1600k	-	-	1641k	1642k
$\delta_s\text{NH}_3^+$	-	-	1513çz	-	-	1521o	1523k
CH_2 Makaslama	1468o	1468k	1468k	1468o	1468o	1468k	1468k
$\delta(\text{CH}_2)_n$							
$\delta_a(\text{CH}_3)$	-	-	-	1459y	1458y	1458y	1458y
$\nu(\text{P=O})$	1195k	-	-	-	-	1191k	1189k
$\nu_a(\text{S=O})$	-	1235çk	-	1208çk	1211çk	-	-
$\nu(\text{CC})+\nu(\text{CN}^+)$	-	-	1148o	-	-	1165k	1167k
$\nu(\text{P-O})$	1073k	-	-	1061çk	1063k	1066k	1068k
$\nu_s(\text{S=O})$	-	1042k	-	1024çk	1027k	-	-
$\nu(\text{CC})$	-	1015çk 995çk	1010o	1020y	1020y	1019k	1020k
$\nu(\text{CC})$	960k		970o	950o	980o	970o	975o

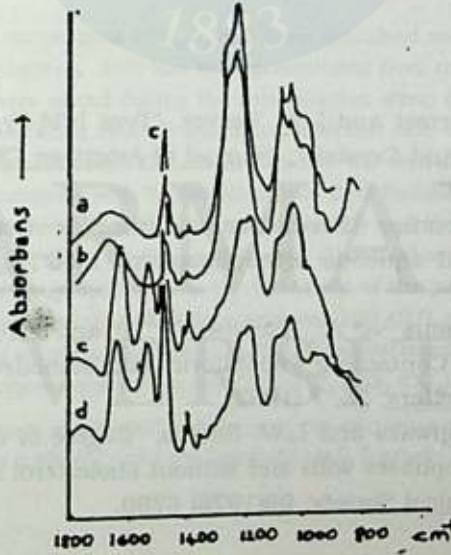
Tablo 2- Sıvı kristallerin Raman titreşim dalga sayıları ***

	A1	A2	C1	C2
$\nu_2(\text{CH}_3)$	2928o	2928o	ölçülmedi	ölçülmedi
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2880çk	2880çk	ölçülmedi	ölçülmedi
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2854k	2854k	ölçülmedi	ölçülmedi
$\delta(\text{CH}_2)$	1457çk	1459k	1459k	1459o
$\delta(\text{CH}_2)$	1441çk	1441çk	1445k	1445k
$\rho(\text{CH}_2)$	1305k	1304k	1302k	1303o
$\nu(\text{CC})$	1128o	1128o	1125o	1125o
$\nu(\text{CC})$	1063k	1068çk	1066o	1070o

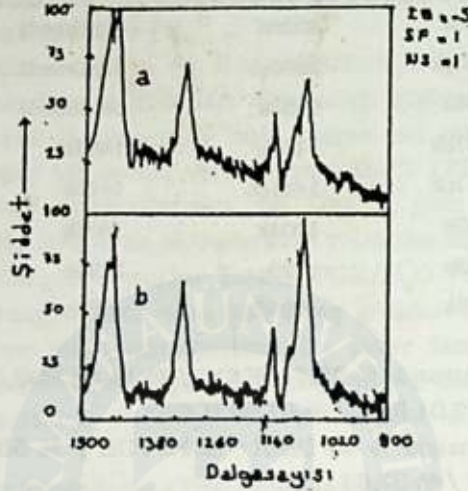
*** A₁ ve A₂ sırasıyla % 25,74 SDDS / % 14,85 PDE / % 59,4 H₂O ve % 20,02 SDDS / % 12,01 PDE / % 67,96 H₂O

C₁ ve C₂ sırasıyla % 40 DACI / % 10 PDE / % 50 H₂O ve % 33,89 DACI / % 8,48 PDE / % 57,63 H₂O

çk-çok kuvvetli, k-kuvvetli (şiddetli), o-orta, z-zayıf, çz-çok zayıf, y-yaygın (geniş)



Şekil3- FT-IR spektrumları (a) örnek A₁ (b) örnek A₂ (c) örnek C₁ (d) örnek C₂



Şekil 4- Laser-Raman spektrumları (a) örnek A₁ (b) örnek A₂

TEŞEKKÜR

Sevim Akyüz Lancaster Üniversitesinden Dr. Eric D. Davies'e teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- 1- B.J. Forrest and L.W. Reeves, "Type ICM-Type II DM Transitions of Lyotropic Liquid Crystals", Journal of American Chemical Society 103, (1981) 1641-1647
- 2- M. Acımiş, "Formation of micellar nematic phases from surfactants and aqueous orthophosphoric acid", Liquid Crystals, 4, 6, (1989), 697-706
- 3- M. Acımiş ve A. Alaman, " ³¹P and ²H-NMR Spectra of a Lyomesophase Containing Phosphoric acid Monodecylester and H₃PO₄", Spectroscopy Letters, 25, 7 (1992)
- 4- F.Y. Fujiwara and L.W. Reeves, "Degree of order of lamellar and hexagonal mesophases with and without cholesterol additions", Journal of American Chemical Society, 98(1976) 6790.

AUC'NİN YAPISI VE TOZ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin TEL* Meral ERAL* Ferhan ÖZEŞ** ve Şevket CAN**

* Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 35100 Bornova-İzmir-Türkiye

** TAEK, Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Halkalı-İstanbul-Türkiye

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND POWDER PROPERTIES OF AUC

SUMMARY

It is generally known that in comparison with other available conversion processes, AUC process has a great advantage on the powder properties, so it eliminates a number of steps during the production of nuclear fuels and allows direct pelletizing without granulation. On the other hand, it isn't necessary to use lubricants and additives.

A commercial concentrate of U_3O_8 has been dissolved and purified to obtain pure uranyl nitrate solutions. AUC has been precipitated from this pure uranyl nitrate solutions. Parameters varied during the precipitation were; C/U Ratio, Temperature, Uranium concentration of UNH solutions, addition rate of ammonium carbonate solution, stirring efficiency. The results lead to the following conclusions: The size of AUC crystals increases with Temperature and C/U Ratio but decreases with increasing Uranium Concentrations. The stirring efficiency and the addition rate of ammonium carbonate don't effect on the particle size. Chemical composition of the AUC precipitates obtained vary according to the C/U ratio of the precipitation solutions. C/U = 5 is a critical value for the solutions containing 100 gU/l, precipitated with 25% ammonium carbonate solutions. In this case, the constant composition lies closest to the calculated values represented by the formula $(NH_4)_4 [UO_2 (CO_3)_3]$.

The mean particle size of AUC obtained at the optimum conditions is 4 μm , its spesific surface area is 5.59 m^2/g and the flowability is 2.5 g/sec.

ÖZET

Genel olarak bilinmektedir ki AUC prosesinin, diğer uygun dönüşüm proseslerine kıyasla toz özellikleri üzerinde büyük avantajları vardır. Dolayısıyla nükleer yakıt üretim aşamalarında birçok ara işlem ortadan kaldırır ve granülasyona gerek duyulmaksızın direkt peletlemeye olanak tanır. Bu durumda ayrıca yağlayıcı, bağlayıcı ve katkı maddeleri kullanımına gerek kalmamaktadır.

U_3O_8 ticari konsantresi, saf uranil nitrat çözeltileri elde etmek amacı ile çözülmüş ve saflaştırılmıştır. Bu saf uranil nitrat çözeltilerinden AUC çöktürülmüştür. Çöktürmede değiştirilen parametreler; C/U Oranı, Temperatur, UNH Çözeltilerinin Uranyum Konsantrasyonu, Amonyum Karbonat Çözeltisi İlave Hızı ve Karıştırma Hızıdır. Sonuçlar bizi aşağıdaki vargılara götürmektedir: AUC kristallerinin tane boyutu, Temperatur ve C/U Oranı ile artmakta, ancak artan Uranyum Konsantrasyonları ile azalmaktadır. Karıştırma Hızı ve Amonyum Karbonat İlave Hızının Tane boyutu üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Elde edilen AUC Çökeleklerinin kimyasal bileşimi, çöktürme çözeltilerinin C/U Oranlarına bağlı olarak değişmektedir. C/U= 5 Oranı, 100 gU/l içeren, 25%'lik amonyum karbonat çözeltileri ile yapılan çöktürmeler için kritik bir değerdir. Bu durumda AUC, $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ formülü ile belirtilen değerlerden hesaplanan sabit bileşime tam anlamı ile erişmektedir.

Optimum koşullarda elde edilen AUC'nin ortalama tane boyutu 4 μm , Özgül Yüzey Alanı 5.59 m^2/g ve akışkanlığı 2.5 g/sn'dir.

GİRİŞ

Uranyum nükleer güç reaktörlerinde yakıt olarak kullanılabilmesi için, cevherden başlayarak bir dizi fiziksel ve kimyasal işlemden geçirilmesi gerekmektedir (1). Uranyum öncelikle, hemen maden yakınında kurulan konsantrasyon tesislerinde konsantre edilir ve "Sarı Pasta" olarak adlandırılan ticari şekline dönüştürülür. Bu konsantre henüz, cevherin yapısına ve elde etmek için uygulanan yöntemle ilgili olarak birçok safsızlık içermektedir. Bu durumda nükleer saflığa erişmek için "Sarı Pasta"nın saflaştırma işleminden geçirilmesi gereklidir (2). Saflaştırma işlemi sonrası elde edilen UNH (Uranil Nitrat Hekzahidrat) çözeltilerden, ADU (Amonyum Diüranat), ya da AUC (Amonyum Uranil Karbonat) tozları çöktürülür. ADU veya AUC tozları daha sonra hidrojen atmosferinde indirgenerek UO_2 'e dönüştürülür (3). UO_2 tozlarının sadece kimyasal açıdan saflaştırılması yeterli değildir. Bunun yanısıra bazı fiziksel özelliklere de sahip olması gereklidir (Özgül Yüzey Alanı, Ortalama Tane Boyutu, Tane Boyutu Dağılımı, Akışkanlık, Yoğunluk, Porozite, Sinterlenebilirlik ... vs). İşte UO_2 tozlarının bu özellikleri büyük ölçüde hangi bileşikten elde edildiğine ve bu bileşimin çöktürme koşullarına bağlıdır. Uranil nitratın AUC yolu ile UO_2 'e dönüştürülmesi prosesinin geliştirilmesi 1960'lı yıllardan başlayarak NUKEM tarafından Almanya'da gerçekleştirilmiştir. Hemen sonrasında KWU ve RBU endüstriyel üretimi başlatmıştır (4). Son yıllarda KWU ve RBU'nun tecrübe ve bilgi birikimine dayanarak, AUC yolu ile elde edilen UO_2 'nin özelliklerinin incelenmesi, fabrikasyonu ve reaktör içi performansı konularında birçok rapor yayınlanmıştır.

AUC prosesinin diğer dönüştürme proseslerine oranla başlıca avantajları, bu yolla elde edilen UO_2 tozlarının son derece akıcı olması, bu sayede granülasyona gerek kalmaması ve bağlayıcı, yağlayıcı kullanımına gerek duymaksızın doğrudan pelet yapımına olanak tanınmasıdır.

DENEL BÖLÜM

Çalışmamızda başlangıç maddesi olarak spesifikasyonları bilinen Kanada kökenli U_3O_8 ticari konsantresi kullanılmıştır. U_3O_8 konsantresi nitrik asitte çözülmüş, TBP ekstraksiyonu, yıkama ve geri ekstraksiyon uygulanarak saf uranil nitrat çözeltileri elde edilmiştir. Bu çözeltilere derişik amonyum karbonat çözeltisi ilavesi ile, değlişik koşullarda AUC tozları elde edilmiş ve çöktürme koşullarının toz özelliklerine etkileri incelenmiştir.

AUC Çökmesini Etkileyen Başlıca Parametrelerin İncelenmesi:

AUC'nin amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünürlüğünün, amonyum karbonat konsantrasyonu artıkça azaldığı gözönünde tutularak ve çözeltide mümkün olduğu kadar az uranyum bırakarak iyi bir verim elde etmek için çöktürücü reaktif olarak %25'lik derişik amonyum karbonat çözeltileri kullanılmıştır. C/U oranının etkisini incelemek için; 3, 5, 7.5 ve 10 oranları, Uranyum konsantrasyonunun etkisini incelemek için; 50, 100, 150 ve 300 gU/l konsantrasyonları, Çöktürme Temperaturünün etkisini incelemek için; 10, 25, 35, 50°C sıcaklıklar, Amonyum Karbonat ilave Hızının Etkisini incelemek için 1, 3, 5, 12 ml/dk hızları, Karıştırma Hızının Etkisini incelemek için ise, 60, 100, 300, 500 devir/dk hızları denenmiştir.

Söz konusu koşullar ve etkileri gözönünde tutularak, hava karıştırmalı ve ısı ayarlı konik bir reaksiyon kabında, 55 °C'da ve bir ön çöktürme sonrası, pH = 8.5'tan başlayarak her iki reaktifin beraberce ilavesi ile çöktürme yapılmış ve elde edilen tozlar incelenmiştir. Sonuçlar çizelgede yer almaktadır.

Kimyasal Analizler:

Konsantre çözeltilerde ve AUC çökeleklerinde uranyum analizleri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile yapılmıştır (5). Bu analizlerde Metrohm marka Otomatik Titrator kullanılmıştır.

Amonyak tayinleri iyon selektif elektrod ile yapılmış, Karbonat tayinleri ise termogravimetrik olarak ağırlık kaybından hesaplanmıştır.

Serbest asitlik tayinlerinde ise uranyumun potasyum iyodat ile çöktürülüp ayrılması, çözeltide kalan az miktardaki uranyumun ise sodyum fluorür, amonyum okzalat karışımı ile maskelenmesi (1: 1 m/m) ve NaOH titrasyonuna dayanan bir yöntem kullanılmıştır (6).

Toz Özelliklerinin İncelenmesi:

Toz özelliklerinin incelenmesinde Özgül Yüzey Alanı ölçümleri azot adsorpsiyonuna dayanan BET yöntemi ile "High Speed Surface Area Analyser 2200 Model" cihazında yapılmıştır. Ortalama Tane Boyutu "Fisher 95 Sub-Sieve Sizer" cihazı ile, Tane Boyutu Dağılımı ise spektrofotometrik olarak sedimentasyon yöntemi ile saptanmıştır (7).

Çizelge 1. AUC Çöktürme Koşulları ve Toz Özellikleri

Değişik.	E50 ml UNH Çö U Kons (g/l)	% 25 Amon Kar.Çöz. ilav.C/U (ml) oran		Çök Tane Tem C°	Ort. Tane Boy. (µm)	BET Yüs.Al (m ² /g)	Kimyasal Bileşim			Çösel. EU (g)	Çök.Ve X
		U	NH ₄				CO ₃				
C/U Oranı	100	25	3	20			61.00	5.81	6.71	-	-
	100	40	5	20	4.4		45.36	13.72	34.31	0.472	90.56
	100	60	7.5	25	6.4	11.38	45.40	13.73	34.34	0.564	88.72
	100	80	10	20	7.2	7.26	45.33	13.71	34.28	0.351	92.98
Uran.Kons (gU/l)	50	50	30	7.5	20	6.6	11.04	45.45		0.541	78.36
	100	100	60	7.5	25	6.4	11.38		0.564	88.72	
	150	150	90	7.5	20	5.3			0.412	94.51	
	300	300	180	7.5	20	2.5			0.588	96.08	
Çökt.Temp (C°)	10	100	60	7.5	10	4.8				0.426	91.48
	25	100	60	7.5	25	6.4	11.38			0.564	88.72
	35	100	60	7.5	35	7.2				0.536	89.28
	50	100	60	7.5	50	7.8	6.83			0.539	89.22
Amon.Kar. ilav.Hızı ml/dk	1	100	60	7.5	25	4.3	8.39			0.616	87.68
	3	100	60	7.5	25	5.6				0.647	87.06
	5	100	60	7.5	25	5.9				0.593	88.14
	12	100	60	7.5	25	3.8	10.14			0.593	88.14
Kar.Hızı devir/dk	60	100	60	7.5	25	4.4				0.537	89.26
	100	100	60	7.5	25	6.6				0.578	88.44
	300	100	60	7.5	25	6.4				0.564	88.72
	500	100	60	7.5	25	6.4	11.38			0.564	88.72
İdeal Toz Hava Kar. 55 C° Konik Kab	100	120	7.5	55	4.1	5.59	45.1	13.64	34.11	0.962	90.01

AUC'nin yapısının incelenmesinde Termal Analiz, IR ve XRD (X-Işınları Kırınımı) yöntemleri kullanılmıştır. Termal Analiz için Shimadzu marka Termal Analiz cihazı, IR için Perkin Elmer marka IR spektrometresi ve XRD için yine Perkin Elmer marka XRD spektrometresi kullanılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çöktürme koşullarının incelenmesi sonucunda şu saptamalar yapılmıştır:

Amonyum uranil trikarbonatın $(NH_4)_4 [UO_2 CO_3]_3$ stokiyometrik formülüne uygun olarak elde edilmesinde en önemli etken C/U oranıdır. Bu oran 100 gU/l içeren uranil nitrat çözeltileri için 5 değeri ve üzerinde olmalıdır. Bu kritik değerın altında bir miktar ADU'nun, AUC'ye dönüşmeden çökelekte kaldığı, yapılan kimyasal analizler sonucunda anlaşılmıştır. Bilindiği gibi ADU, AUC'ye oranla daha fazla uranyum ancak daha az amonyak içermektedir ve karbonat içermemektedir. Analizlerde de bu duruma uygun olarak 5'in altındaki C/U'larda stokiyometrinin üzerinde uranyum, ancak altında amonyak ve karbonat saptanmıştır.

C/U Oranı, Uranyum Konsantrasyonu ve Temperatur toz özellikleri üzerinde etkilidir. C/U Oranı ve Temperatur arttıkça tane boyutunun artmasına karşın, Uranyum Konsantrasyonu arttıkça tane boyutu küçülmektedir. Amonyum Karbonat İlave Hızı ve Karıştırmanın Tane Boyutu üzerine dikkate değer bir etkisi yoktur.

Çöktürme kabının ve karıştırma şeklinin, AUC tozlarının akıcılığı üzerinde kesin etkileri olduğu saptanmıştır. En akıcı tozların konik tabanlı, alttan hava karıştırmalı kapta elde edildiği sonucuna varılmıştır. Çöken tozların hava etkisi ile kalkmasıyla, yavaş bir sedimentasyon ve iç sirkülasyon hareketinin tozlara, diğer koşullarda çöktürülmüş olanlara oranla büyük bir akıcılık ve homojenizasyon kazandırdığı görülmektedir.

Saf uranil nitrat çözeltileri üzerine amonyum karbonat ilavesiyle önce bir ara ürün çökmekte, ilaveye devamlı çözünme ve tekrar çökme görülmektedir. Çöktürmeye bu ön çöktürmeden sonra pH = 8.5'tan itibaren, her iki reaktifin damla damla ilavesiyle devam edilirse, ara ürün oluşmadan damlacıklar bu ortamda karşılaşarak çökmekte ve daha iyi özelliklerde tozlar elde edilmektedir.

Bu ideal koşullarda elde edilen tozların, X-Işını difraksiyon analizi yapılmış ve neticede verilerin tamamen amonyum uranil trikarbonatın yapısına uyduğu ve tozların nükleer safılıkta oldukları belirlenmiştir. Tozların ortalama tane boyutu 4 μm , yüzey alanı 5.59 m^2/g , akışkanlığı 2.5 g/sn, görünür ve gerçek yoğunluğu 1.8 ve 2.2 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

Çöktürme veriminin %90 olduğu görülmektedir. Çökme ADU'da olduğu gibi kantitatif değildir. Çözeltinin litresinde amonyum karbonat derişimine

bağlı olarak 2-4 gram civarında uranyum kalmaktadır. Bu da AUC yolunun başlıca dezavantajıdır. Bu çözeltilerden uranyumun geri kazanılması konusunda da birçok çalışma yapılmıştır ve halen de yürütülmektedir (8). Bu çalışmalarda uranyum genellikle kuvvetli anyon değiştirici reçineler kullanılarak tutulur. Daha sonra elüsyon çözeltilerine alınır. Bu çözeltilere önce CO_2 'i uzaklaştırmak amacıyla $\text{pH} = 3$ olana dek HCl katılır, daha sonra derişik NaOH ile ($\text{pH} = 7.5$) çöktürülür. Böylece hem uranyum tekrar değerlendirilmek üzere kazanılmış olur, hem de karbonatlı çözeltili çevre sorunu yaratmayacak hale dönüşür.

KAYNAKLAR

1. A. Perez, Production of Yellow Cake and Uranium Fluorides, AIEA Vienne, proceedings of an advisory group meeting, Paris, (1979).
2. G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, Solvent Extraction Principles and Application to Process Metallurgy, Part II, Elsevier, New York (1979).
3. G.Moneyron, L'Uranium de la mine a la fabrication des elements combustibles, Module IV. 3., La fabrication des combustibles pour reacteurs a eau sous pression, cours organise par INSTN, CEA, Saclay (1984).
4. Y.M. Pan, The Conversion of UO_2 via Ammonium Uranyl Carbonate: study of precipitation, chemical variation and powder properties, J. Nuclear Materials, 99: 135-147 (1981).
5. T.M. Florence, Analytical Procedure for the Titrimetric Determination of Uranium in Concentrates, AAEC TM 552 (1970).
6. Z. Kolarik, Determination of Small Amounts of Nitric Acid in the Presence of Large Amounts of U (VI) and Extraction of Nitric Acid into TBP Solutions Highly Loaded with Uranyl Nitrate, KfK report 3420, October (1982).
7. M. Jensen, Investigation of Methods of Producing Crystalline AUC and Its Applicability for Production of UO_2 Powder and Pellets, Danish Atomic Energy Commission, RISO Report 153 (1967).
8. N. Bekdemir, Karbonatlı Uranyum Çözeltilerinden Uranyumun Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, I.Ü. Fen Bil. Ens. (1989).

URANİL OKZALAT ELDESİ, YAPISI VE TOZ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Memduh BÜLBÜL* Meral ERAL* Hüseyin TEL* Ferhan ÖZEŞ**
Şevket CAN**

* Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 35100 Bornova-İzmir-Türkiye

** TAEK, Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Halkalı-İstanbul-Türkiye

PREPARATION , INVESTIGATION OF STRUCTURE AND POWDER PROPERTIES OF URANYL OXALATE

SUMMARY

The UO_2 powders utilised at the Nuclear Fuel fabrication are obtained by the reduction of the different powders precipitated from the pure uranyl nitrate solutions at hydrogen atmosphere. In obtaining available powders the physical properties are also very important besides the chemical purification. It is possible to convert uranyl oxalate powders into UO_2 with thermal decomposition. At the present work, U308 commercial concentrate has been dissolved in nitric acid, purified with TBP extraction and uranyl oxalate powders have been precipitated from the pure uranyl nitrate solutions. The parameters investigated at the precipitation are chosen as Oxalate/uranium Ratio, Uranium Concentration, Precipitation Temperature, Addition Rate of Oxalic acid, Stirring Efficiency, Oxalic acid Concentration. According to the results obtained, the particle size increased with the uranium concentration and the precipitation temperature while it decreased with increasing oxalic acid concentration. The stirring efficiency and the addition rate of oxalic acid did not effect on the particle size. It was observed that the powders obtained by all of these conditions were fine and paused difficulty during filtration. The flowability test has shown that the powders do not have good flowability. Beside of them they were observed that the powders obtained by precipitation at an air agitated conical reaction container, at the $60^\circ C$ had greater particle sizes and could be filtered well in comparison by the powders precipitated at the other conditions.

ÖZET

Nükleer Yakıt yapımında kullanılan UO_2 tozları, saf uranil nitrat çözeltilerinden çeşitli bileşikler şeklinde çöktürülmüş tozların, hidrojen atmosfer-

rinde indirgenmesi ile elde edilirler. Uygun tozların elde edilmesinde kimyasal saflaştırmanın yanısıra, fiziksel özellikler de son derece önemlidir. Uranil okzalat tozlarının termal bozunma ile UO_2 'e dönüştürülmesi mümkündür. Çalışmada ticari U_3O_8 konsantrasi nitrik asitte çözülerek, TBP ekstraksiyonu ile saflaştırılmış ve saf uranil nitrat çözeltileri elde edilmiştir. Bu çözeltilerden uranil okzalat tozları çöktürülmüştür. Çöktürmede değiştirilen parametreler; Okzalat/Uranyum Oranı, Uranyum Konsantrasyonu, Çöktürme Sıcaklığı, Okzalik Asit İlave Hızı, Karıştırma Hızı, Okzalik Asit Konsantrasyonudur. Elde edilen sonuçlara göre Uranyum Konsantrasyonu ve Çöktürme Sıcaklığı arttıkça Tane Boyutu artmakta, ancak Okzalik Asit Konsantrasyonu arttıkça Tane Boyutu küçülmektedir. Okzalik asit ilave hızı ve karıştırma hızının tane boyutuna önemli bir etkisi yoktur. Tüm bu koşullarda elde edilen tozların çok ince taneli olduğu ve süzmede güçlük arzettiği görülmüştür. Yapılan akışkanlık testlerinde tozların akışkanlığının iyi olmadığı belirlenmiştir. Bununla beraber $60^\circ C$ 'da hava karıştırmalı konik bir reaksiyon kabında yapılan çöktürmede elde edilen tozların, tane boyutlarının, diğer koşullarda çöktürülmüş olanlara oranla son derece arttığı ve kolay süzülebilir tozlar elde edildiği saptanmıştır.

GİRİŞ

Nükleer yakıt olarak kullanılarak UO_2 tozlarının kimyasal açıdan saf olmasının yanında bazı fiziksel özellikler de göstermesi gereklidir (Özgül Yüney Alanı, Tane Boyutu, Akışkanlık, Yoğunluk, Porozite, sinterlenebilirlik... vs). Reaktör yakıtı olarak kullanılan UO_2 tozlarının özellikleri, elde edildiği bileşiğe ve elde edilme koşullarına bağlıdır (1). Saf uranil nitrat çözeltilerinden başlayarak değişik uranyum bileşiklerinin elde edilmesine ilişkin, literatürde birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Endüstriyel olarak genellikle ADU ve AUC üretim prosesleri yürütülmektedir. Uranil nitrat kristalizasyonu ile elde edilen kristallerin termal bozunumu ve indirgenmesi sonucunda dönüştürüldükleri UO_2 tozlarının özelliklerinin iyi olmadığı, yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir (2). Bunun yanısıra (U, Th) O_2 bileşik oksit yapımında ve Toryum ile ilgili yakıt elde etme çalışmalarında uranyum ve toryumun çeşitli okzalatlı bileşikleri kullanılmıştır (3). Bütün bu bilgilerin ışığı altında uranil okzalat oluşumunu etkileyen parametrelerin incelenmesi, yapısının ve toz özelliklerinin araştırılması önem kazanmaktadır.

DENEL BÖLÜM

Çalışmamızda Kanada kökenli spesifikasyonları bilinen U_3O_8 konsantrasi başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. U_3O_8 nitrik asitte çözülmüş, TBP ekstraksiyonu, yıkama ve geri ekstraksiyon uygulanarak saf uranil nitrat çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözeltiden başlayarak, okzalik asit ilavesi ile uranil okzalat tozları elde edilmiş, çöktürmeyi etkileyen koşullar (Okzalat/Uranyum Oranı, Uranyum Konsantrasyonu, Çöktürme Sıcaklığı, Okzalik Asit İlave Hızı, Karıştırma Hızı ve Okzalik Asit Konsantrasyonu) in-

celenmiş, optimum çöktürme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Belirlenen koşullarda elde edilen tozun özellikleri incelenmiştir.

Uranil Okzalat Çökmesini Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi

Çöktürmede, Okzalat/Uranyum Oranı 1, 1.5, 2; Uranyum Konsantrasyonu 50, 100, 150 ve 300 g/l; Çöktürme Sıcaklığı 10, 25, 50, 60 °C; Okzalık Asit İlave Hızı 3, 5, 10 ml/dk; Karıştırma Hızı 100, 300, 700 devir/dak.; Okzalık Asit Konsantrasyonun 0.25, 0.5, 1 Molar olarak denenmiştir. Ayrıca 60 °C'de hava karıştırmalı konik kaptaki yapılan çöktürmede, kabın ve karıştırma şeklinin etkileri incelenmiştir.

Kimyasal Analizler

Uranyum analizleri, konsantrelerde potansiyometrik tirsayon yöntemi ile yapılmış (4) ve Metrohm Marka Otomatik Titrator kullanılmıştır. Seyreltik çözeltilerde ise spektrofotometrik DBM-TOPO yöntemi uygulanmıştır (5) ve tayinlerde Shimadzu UV-260 marka spektrofotometreden yararlanılmıştır.

Serbest asitlik tayinlerinde uranyum potasyum iyodat ile çöktürülüp ayrılmış, çözeltide kalan az miktarda uranyum ise sodyum fluorür, amonyum okzalat karışım (1:1 m/m) ile maskelenmiştir (6). Çözelti NaOH ile titre edilerek serbest asitlikler saptanmıştır.

Toz Özelliklerinin İncelenmesi

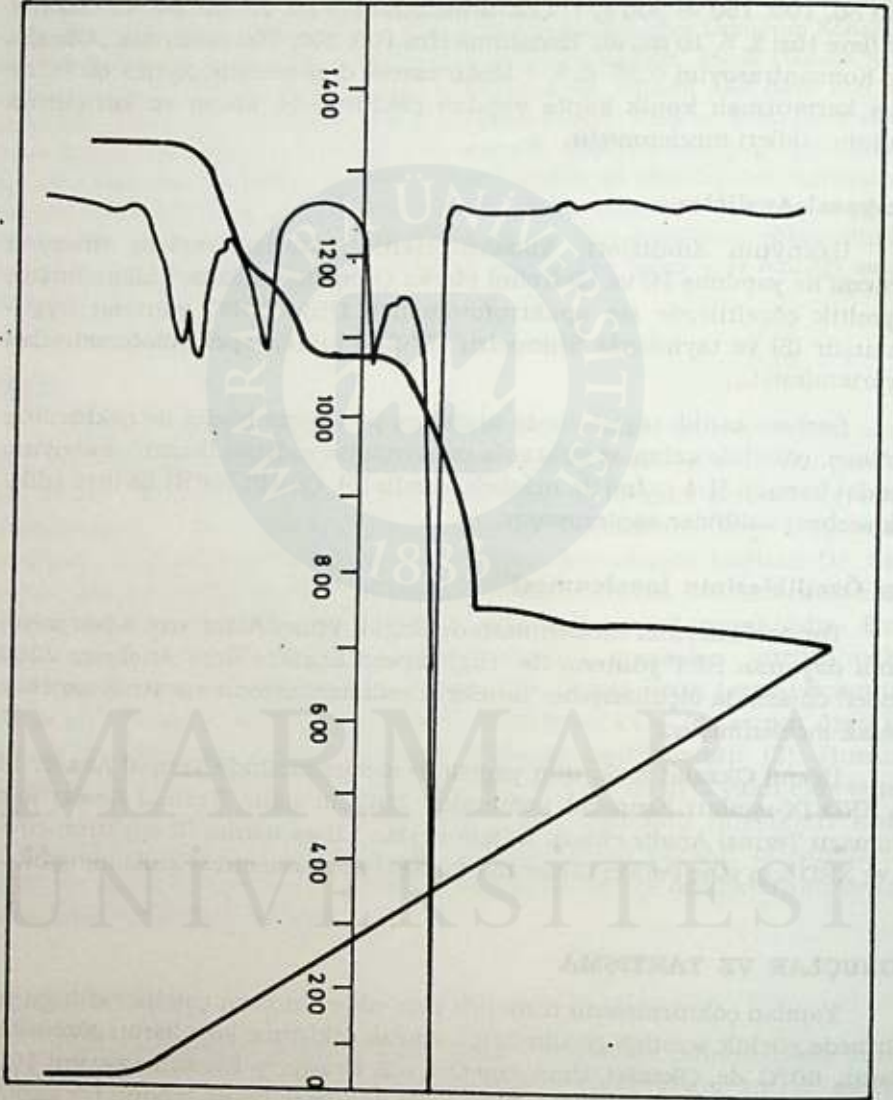
Toz özelliklerinin incelenmesinde Özgül Yüzey Alanı azot adsorpsiyonuna dayanan BET yöntemi ile "High Speed Surface Area Analyser 2200 Model" cihazında ölçülmüştür. Tanelerin sedimantasyonu spektrofotometrik olarak incelenmiştir.

Uranil Okzalat tozlarının yapısının incelenmesinde Termal Analiz, IR ve XRD (X-ışınları kırınımı) yöntemleri kullanılmıştır. Termal Analiz için Shimadzu Termal Analiz cihazı, IR için Perkin Elmer marka IR spektrometresi ve XRD için yine Perkin Elmer marka XRD spektrometresi kullanılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan çöktürmelerin tümünde elde edilen tozların çok ince olduğu ve süzmede güçlük arzettiği görülmüştür. Ancak çöktürme koşullarını gözönüne alarak, 60 °C 'de, Okzalat/Uranyum Oranı 2, Uranyum Konsantrasyonu 100 g/l, 0.5 Molar Okzalık Asit ile alttan hava karışmalı konik tabanlı bir kaptaki yapılan çöktürmede elde edilen tozların daha iri tanelli, akışkan ve kolay süzülebilir olduğu görülmüştür.

Bu koşullarda elde edilen tozların yapısının Uranil Okzalat Trihidrata uyduğu saptanmıştır. Şekildeki Termal Analiz grafiğinde de görüldüğü gibi,



Şekil.1 Uranil Okzalatın Termal Bozunumu

birinci su kaybı 75°C'de ikinci su kaybı ise 170 °C'de başlamakta, 205°C'de ise maksimuma ulaşmaktadır. Okzalatın bozunmaya başladığı noktanın 345-350 °C, bozunmanın maksimum olduğu noktanın ise 365°C olduğu görülmektedir. Grafikte ağırlık kaybından önce iki mol, daha sonra bir mol su kaybı olduğu, daha sonra ise okzalat kaybı olduğu görülmektedir.

Tozların higroskopik olması, çökmenin kantitatif olmayıp çözeltinin litresinde 3 ile 4 gram uyarım kalması, tozların akışkanlığının kötü olması ve istenilen özellikleri göstermemesi, nükleer yakıt tozları yapımında uranil okzalat tozlarının, ADU ve AUC gibi diğer uranyum tozlarıyla kıyaslanamacağını göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. A. Tuğsavul, Amonyum Diüranat Üretim Şartlarının Etüdü, TAEK, ÇNAEM, Araştırma Raporu No : 234 (1985).
2. L'Uranium de la mine a la l'Institut National des Sciences et Techniques Nucleaires, CEA, Saclay-France 15 Octobre-16 November (1984).
3. W.A. Lambertson, J. Amer. Ceram. Soc. 36, 397 (1953).
4. T.M. Florence, Analytical Procedure for the Titrimetric Determination of Uranium in Concentrates, AAEC TM 552 (1970).
5. Anal. Chem., 30, 50, (1958).
6. Z. Kolarik, Determination of Small Amounts of Nitric Acid in the Presence of Large Amounts of U (VI) and Extraction of Nitric Acid into TBP Solutions Highly Loaded with Uranyl Nitrate, KIK Report 3420, October (1982).

Pb (II) VE Hg (II)'NİN SEPIOLİT ÜZERİNDE ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE SULU ÇÖZELTİLERDEN TUTULMASI

Ayşe Zehra AROĞUZ ve Nesrin ARINEL

*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü
Avcılar - İstanbul - Türkiye*

REMOVAL OF Pb(II) AND Hg(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION ON SEPIOLITE

SUMMARY

In this study, removal of Pb(II) and Hg(II) in the adsorption method on sepiolite has been investigated. Experiments were carried out at different temperatures in order to research the effect of temperature on adsorption. The Lagergren equation has been used for dynamic modelling of this process. Thermodynamic studies were carried out and values of standart free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) were calculated at different temperatures.

ÖZET

Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemi ile sepiolit üzerinde Pb(II) ve Hg(II)'in sulu çözeltilerden tutulması incelendi. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda denenenek adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi gösterildi. Lagergren formülünden yararlanılarak proses için dinamik modelleme yapıldı. Termodinamik incelemeler yapılarak standart serbest enerji, entalpi ve entropi parametreleri hesaplandı.

GİRİŞ

Bilindiği gibi kronik civa adsorpsiyonu protoplasmik bir zehirdir (1). Bu madde karaciğerde, kemik ve böbreklerde birikerek tahribata yol açar. Sinir sistemini etkileyerek ruh sağlığının bozulmasına sebep olur. Kurşun adsorpsiyonu ise görmede halusasyonlara, körlüğe, optik norotiklere, gözlerde ansefolit kurşun semptonlarına sebep olur. Her iki madde yağ ihtiva eden organlara yerleşir. Kurşun ve civa zehirlenmesi çok eski çağlardan beri bilinmektedir. Akut kurşun zehirlenmesi genellikle mide ve bağırsakları etkiler ve sinir sistemi bozukluklarına baş ağrısına, uykusuzluğa ve halsizliğe sebep olur. Kurşun ve civanın sulu çözeltilerden çöktürme, çözücü ekstraksiyonu ve aktif karbon üzerinde adsorpsiyon gibi konvensiyonel metodlar olmasına karşın bu yöntemler oldukça pahalı ve gelişmekte olan ülkeler için kullanışlı değildir. Bu çalışmada adsorban madde olarak sepiolit kullanılmaktadır. Memleketimizde elde edilmesi kolay olan bu maddenin kullanılmadan önce öğütülüp yıkanması dışında herhangi bir ön işleme gerek yoktur. Böylece sulu atıklardan kurşun ve civanın tutulması için bu maddeden adsorban madde olarak yararlanılabilir.

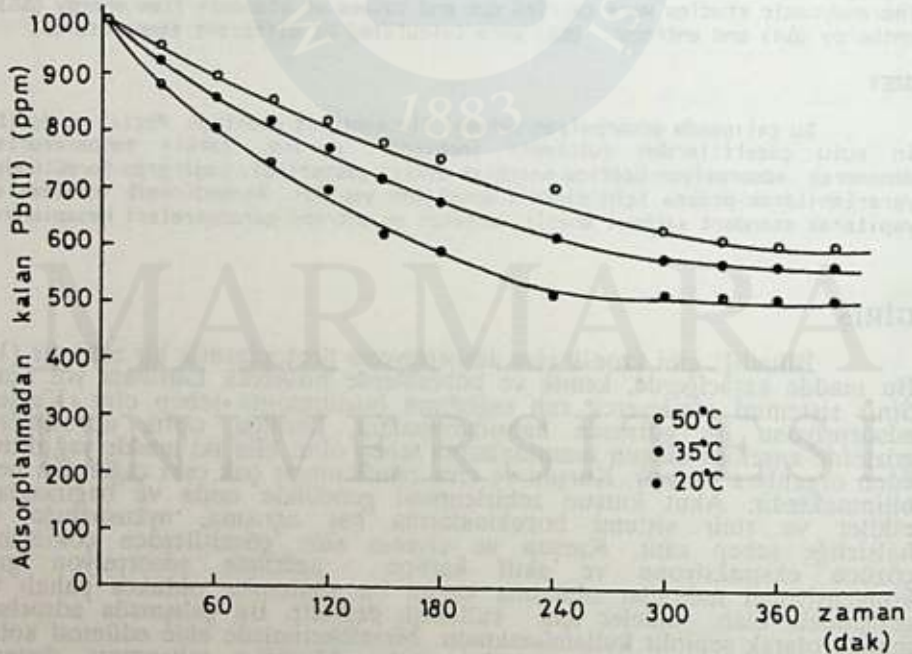
Literatür çalışmalarında Cr(VI) ve Oksalik asit karışımlarının adsorpsiyon yöntemi ile alınmasına rastlanmıştır. Burada Cr(VI)'nın önce Cr(III)'e indirgenip daha sonra adsorpsiyonu incelenmiştir(2). Adsorban madde olarak Wollastonite kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon üzerine

konsantrasyonun etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon kinetiği, yarılanma süresi ve pH'ın adsorpsiyona etkisi gösterilmiştir(3,4). Bu Çalışmalardan başka kadmiyum'un çeşitli adsorbanlar üzerinde adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar vardır(5).

DENEL BÖLÜM

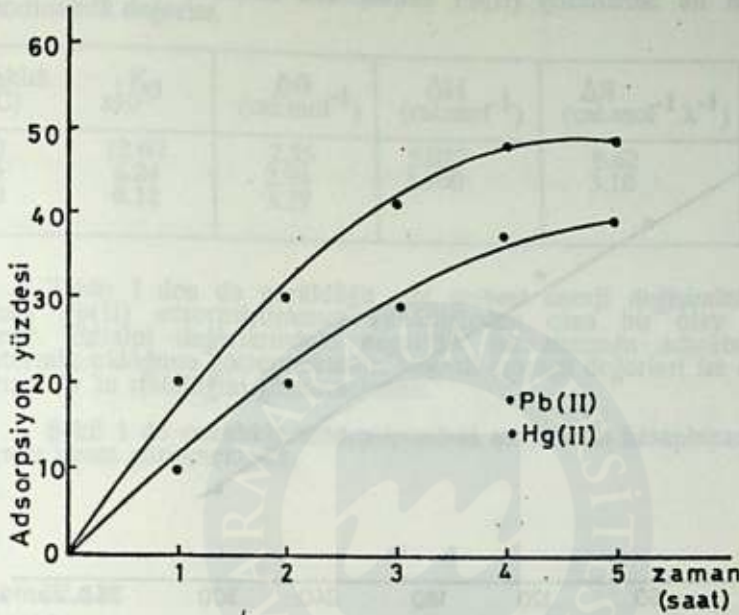
Adsorpsiyon kolonlarının hazırlanışı: adsorban madde olarak kullanılan sepiolit önce öğütülüp 45 meshlik elekten elendi. Daha sonra yıkanarak kurutulan maddeden beşer gram tartılıp dıştan ısıtma sistemli adsorpsiyon kolonlarına dolduruldu. Adsorpsiyon kolonlarının üst kısmı buharlaşmayı önleyecek şekilde soğutucu sisteme bağlanmıştır.

Hg(II) ve Pb(II) çözeltileri 1000 ppm olarak hazırlandı. Bu çözeltilerden 100'er ml adsorpsiyon kolonlarına doldurularak adsorpsiyonu incelendi. Pb(II)'in adsorpsiyonu için 20°C, 35°C ve 50°C olmak üzere üç değişik sıcaklık da çalışıldı. Belirli zaman aralıklarında adsorpsiyon kolonlarından alınan numunelerin konsantrasyonları Atomic Absorption Spectrophotometer (Perkin-Elmer 300)'de ölçüldü. Böylece zamanla adsorpsiyondaki değişim ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi araştırıldı.



Şekil 1: Pb(II)'in sepiolit üzerinde adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

Şekil 1'de Pb(II)'in üç değişik sıcaklıkta adsorpsiyonunun değişim grafiği, Şekil 2'de ise Hg(II)'in ve Pb(II)'in 20°C'de adsorpsiyon eğrileri gösterilmiştir. Burada, adsorpsiyon yüzdelerinin zamana göre değişimi verilmiştir.



Şekil 2: 20°C'da Hg(II) ve Pb(II)'in sepiolit üzerinde adsorplanma yüzdeleri.

Dinamik modelleme yapmak için Lagergren eşitliği kullanılarak adsorpsiyon hızının zamanla değişimi hesaplanmıştır. Şekil 3'de bu değişim gösterilmektedir. Ayrıca Pb(II) için tablo 1'de adsorpsiyon serbest enerjisi, entalpisi ve entropisi gösterilmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

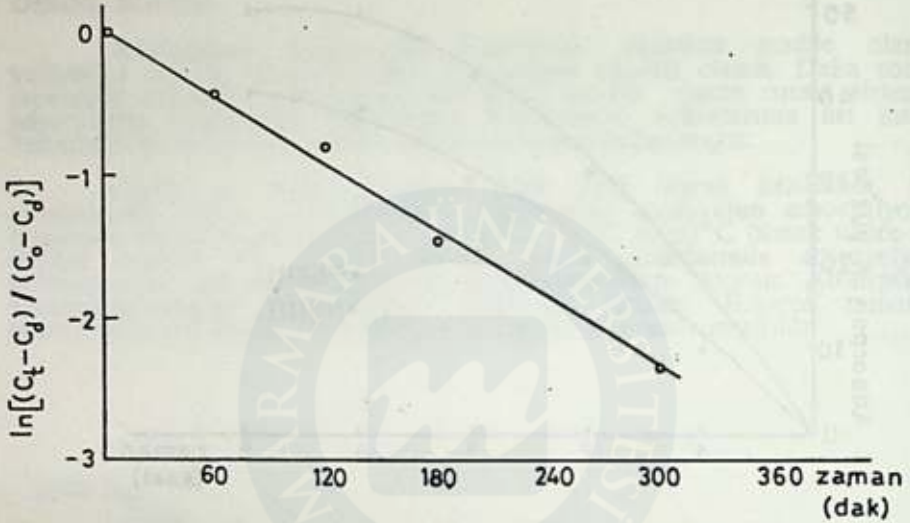
Şekil 1'de Pb(II)'in sepiolit üzerindeki adsorpsiyonun zamana göre değişimi incelenecek olursa sıcaklık arttıkça adsorpsiyonda azalma olduğu görülmektedir. 1000 ppm Pb(II) çözeltisi için maksimum adsorpsiyon 20°C'da görülmektedir. Sıcaklık artışı adsorplanmış maddenin adsorban yüzeyinden geçişini hızlandırır ve böylece adsorpsiyonu azaltır. Ayrıca düşük sıcaklıkta Pb(II) çözeltisi daha hızlı dengeye gelmektedir. 20°C'de 240 dakikada denge değerine ulaşırken 50°C'de 360 dakikada konsantrasyon değeri sabitleşmektedir.

Dinamik modelleme yapmak için aşağıdaki 1. derece eşitliği kullanılmıştır(6).

$$\ln [1-V(t)] = -Kt$$

$$V(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_d}$$

Burada K dakika cinsinden adsorpsiyon hız sabitidir. C_0 , C_t ve C_d değerleri ise Pb(II)'in başlangıçtaki, t zaman sonraki ve dengedeki konsantrasyonlarıdır.



Şekil 3: 20 °C da adsorplanan Pb(II) çözeltisinin dinamik modellemesi

Şekil 3'de $\ln \left[\frac{C_t - C_d}{C_0 - C_d} \right]$ ile zaman arasındaki grafik

gösterilmektedir. Bu grafiğin eğiminden 1000 ppm Pb(II) çözeltisi için 20°C da adsorpsiyon hız sabiti, $K(\text{dak}^{-1})$ değeri 8.646×10^{-3} olarak bulunmuştur.

Benzer deneyler 1000 ppm Hg(II) çözeltisi içinde yapılmıştır. Şekil 2'den de görüleceği gibi adsorpsiyon zamanla artmakta daha sonra dengeye gelmektedir. Hg(II) in dengeye gelme süresi Pb(II) ye göre daha uzun zaman almakta ve dengede adsorplanan Pb yüzdesi Hg'ye daha fazla olduğu görülmektedir.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini açıklayabilmek için standart serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri hesaplanarak termodinamik analiz yapılmıştır. Bu parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Burada R gaz sabitidir. Çeşitli sıcaklıklar için Pb(II) çözeltisine ait hesaplanan değerler Tablo 1 de gösterilmektedir.

Tablo 1: Sepiolit üzerinde adsorplanan Pb(II) çözeltisine ait hesaplanan termodinamik değerler.

Sıcaklık (°C)	K_3 $\times 10^3$	ΔG (cal.mol ⁻¹)	ΔH (cal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
20	12.60	2.55	5.077	8.62
35	8.24	2.94	1.960	3.18
50	6.12	3.27		

Tablo I den de görüldüğü gibi serbest enerji değişiminin negatif çıkması Pb(II) adsorpsiyonunun kendiliğinden olan bir olay olduğunu gösterir. Entalpi değerlerindeki negatiflik ise sistemin adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Negatif entropi değerleri ise adsorbana tutunan Pb 'in stabilliğini göstermektedir.

Şekil 1 de sıcaklıkla adsorpsiyondaki azalma ile hesaplanan değerler arasında uyum görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. N.Irving Sax, "Handbook of dangerous Materials" Reinhold publishing corporation, New York(1951)218-222, 236.
2. K.K.Panday, G.Prasad and V.N.Singh, "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on Fly Ash-Wollastonite", J.Chem.Tech.Biotechnol. 34A(1984)367-374.
3. C.P.Huang, A.R.Bowers, "The use of activated carbon for chromium (VI) removal" Prog. Water Technol.10(1978)45-64.
4. J.J.Kim and J.Jr.Zoltek, "Chromium removal with activated carbon" Prog. Water Technol.10(1977)143-55.
5. A.K.Bhattacharya and C.Vencobacher, "Removal of Cd(II) by low cost adsorbents" J. of Env. Eng.110(1984)110.
6. S.Lagergren, K.Bil, "Svenska, Vatenkapsakad Handl"(1898)24.

Table 1. Specific heats, enthalpies of formation and enthalpies of combustion of the compounds.

Compound	C_p (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f° (cal mol ⁻¹)	ΔH_c° (cal mol ⁻¹)
CH ₄	12.50	-74.85	-890.36
C ₂ H ₆	13.50	-84.68	-1558.23
C ₃ H ₈	14.50	-104.71	-2219.16

Table 1 also shows the specific heat capacities of the compounds. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1. The specific heat capacities of the compounds are given in Table 1.

BAZI AĞIR METALLERİN BENTONİT İLE ADSORPSİYONU

Mehmet KAYA ve Figen AKYOL

Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elazığ-Türkiye

ADSORPTION OF SOME HEAVY METALS BY BENTONİTE

SUMMARY

A bentonite supplied from the bentonite plant in Elazığ has been activated by the wet process with sulphuric acid, the acid/clay ratio of 0.35. In this study, the adsorption of Co(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by acid activated bentonite, at different concentrations, temperatures, adsorbate adsorbant ratios and contact times has been investigated.

ÖZET

Bu çalışmada, optimum aktifleşme koşullarında sülfirik asitle aktifleştirilen bentonit ile Co(II), Cu(II), ZN(II) ve Cd(II) metallерinin uygun konsantrasyonlardaki çözeltilerinin adsorpsiyonu incelendi. Önce aynı periyot ve grupta metallerin tek tek daha sonra ise ikili, üçlü dördü gruplar halinde adsorplanma kabiliyetlerinin değişimi incelendi. Optimum adsorplama koşulları ortaya konuldu.

GİRİŞ

Sanayi ve diğer atıklardan kaynaklanan ağır metallerin çevre kirlenmesinde oynadıkları rol çok büyüktür. Bu atıklar toprak, hava ve suyu kirlenmektedirler. Kirlenen bu sahalarda bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler arz etmektedirler. Bu nedenle günümüzün en önemli konusu, endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmektir (1). Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu sebeple: su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır (2).

Yukarıda işaret edilen sahalardan en önemlisi su kirliliğidir. Çünkü toprak ve havada kirlilik yaratan materyaller de zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedirler. Ayrıca zararlı maddeler canlı organizmalar tarafından su ile birçok yoldan kolay ve yaygın olarak alınabilmektedirler. Suda bulunan ağır metallер; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar bütün yiyecek ve içecekleri ile beraber belirli miktarlarda metalleri de alırlar (2). Özellikle toksik organik atıkların metalleri birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha toksik hale geçmeleri önemli sorunlar yaratmaktadır (2). Bu nedenle ziraat, hayvancılık ve içme suyu olarak kullanılan suların ağır metal kirliliğini dünyaca kabul edilen limite indirmek gerekmektedir.

Kirli suların temizlenmesinde suyun orijine, türüne, temizlendikten sonra kullanım amacına ve yöre kaynaklarına göre değişik yöntemler kullanılmaktadır (3). Su tasfiyesi yöntemlerinden biri de adsorpsiyon yöntemidir (4). Bu yöntemde; suyun içinde bulunan çözülmüş maddeler adsorplayıcı olarak kullanılan maddelerin yüzeylerinde tutunurlar. Bu şekilde kirleticiler sudan uzaklaşırlar. Adsorplayıcı olarak karbon (5), çeşitli polimerler (1), reçineler (1), uçucu kül, jeller, alüminyum oksit, silikatlar (6) saman, talaş (7), killeri (8) gibi bir çok madde kullanılmaktadır.

Doğal olarak gözenekli bir yapıya sahip oldukları bilinen killeri; asit, baz ve tuz gibi kimyasal maddeler ile işlenerek ya da ısı ile işleme tabi tutularak daha da gözenekli hale getirilebilirler.(9,10). Asit ile aktifleştirme; mineralde zaten bulunan gözeneklerin mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan artırılma işlemidir. Asit aktivasyonu sırasında kilin katmanları arasında bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{+2} kanyonları da H^+ iyonları ile yer değiştirerek uzaklaşır (11). Uzaklaşan kanyonların yerleri mikrogözenek olarak çıkmaktadır. Asit aktivasyonu ilerledikçe mikrogözenekler arası duvarların ortadan kalkması ile mezogözenekler oluşmaktadır (11). Böylece aktivasyondaki asit miktarına bağlı olarak kilin özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri yanında kanyon değiştirme kapasitesi de değişmektedir (12). Aktifleştirmede kullanılan asit miktarı artırılırsa, mineral yapısı çökerek iskelet kalır. Bu da külün adsorplanma kapasitesini düşürür ve seçiciliği olumsuz yönde etkiler (13).

Bu çalışmada; optimum aktifleştirme koşullarında sülfürik asitle aktifleştirilen bentonit ile Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metallerinin uygun konsantrasyonlardaki çözeltilerinin adsorpsiyonu ve optimum adsorplanma koşulları tesbit edildi. Her basamaktaki adsorpsiyon işleminden sonra gerekli analizler AAS ile yapıldı.

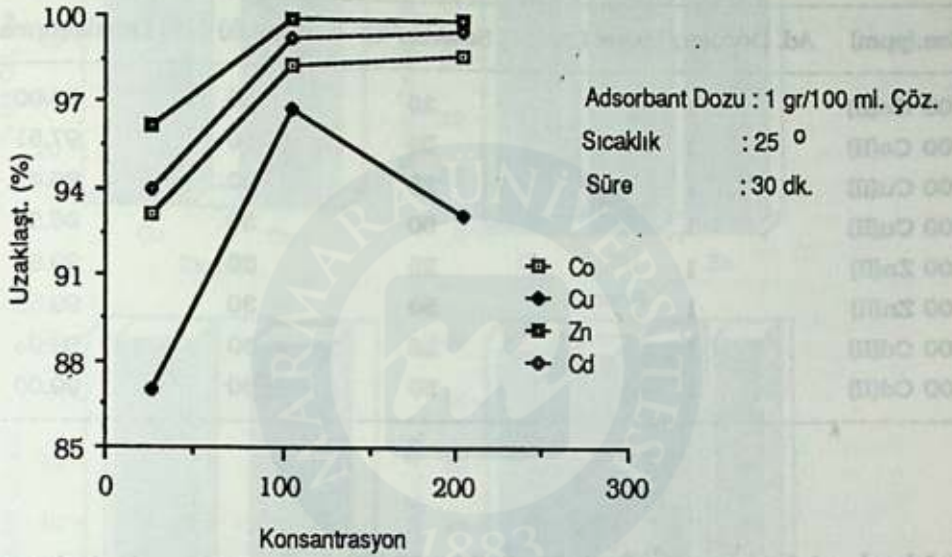
DENEL BÖLÜM

Bu çalışmada kullanılan bentonit, Elazığ'daki Kil Fabrikasından temin edildi. Kil önce etüvde $105^{\circ}C$ de 2 saat kurutuldu, sonra 200 mesh'lik elekten geçirildi. Daha sonra ise etüvde tekrar $105^{\circ}C$ de 24 kurutulduktan sonra sülfürik asitle optimum koşullarda aktifleştirme işlemine tabi tutuldu (14). Aktivasyon sırasında bentonit örneklerine ağırlıkça asit/kil oranı 0.35 olacak şekilde % 25'lik Sülfürik asit çözeltisi karıştırılarak süspansiyon hazırlandı. Süspansiyon 6 saat süre ile geri soğutucu altında ısıtılarak "Yaş Yöntem" uyarınca aktifleşme işlemi yürütüldü. Vakumda süzülen süspansiyonlar süzüntü SO_4^{-2} iyonu içermeyene dek damıtık su ile yıkandı. Bu şekilde aktifleştirilen kil $105^{\circ}C$ de 14 saat etüvde kurutulduktan sonra tekrar 200 mesh'lik elekten geçirildi ve adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere kapalı kabda saklandı.

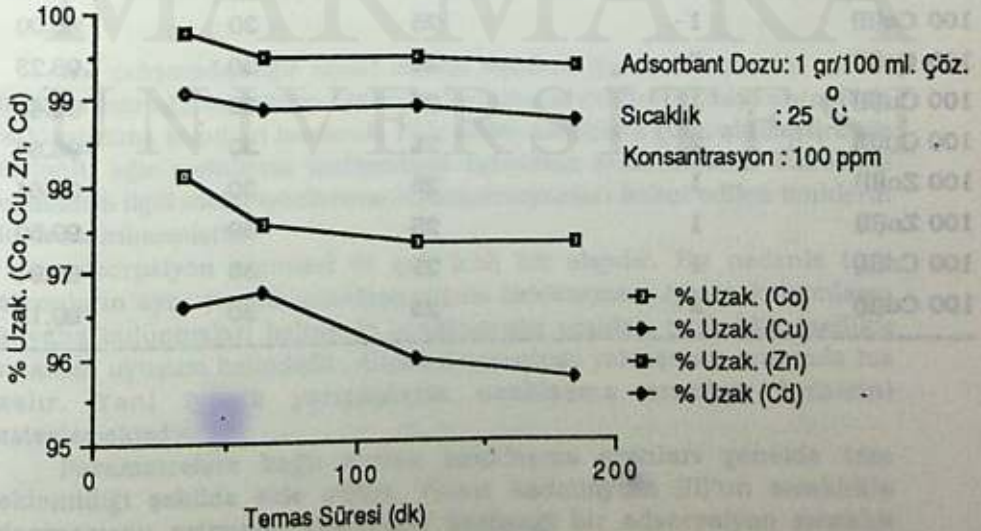
Aktifleştirilen bentonit; değişik konsantrasyonlarda hazırlanan model metal çözeltileriyle 400 ml'lik beherlerde adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Ağır metallerin önce tek tek sonra da ikili, üçlü ve dörtlü gruplar halinde adsorpsiyonları incelendi. Konsantrasyon, sıcaklık, temas süresi ve kil dozu gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri araştırıldı.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

a) Konsantrasyon Değişiminin Ca(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi



b) Temas süresinin Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi



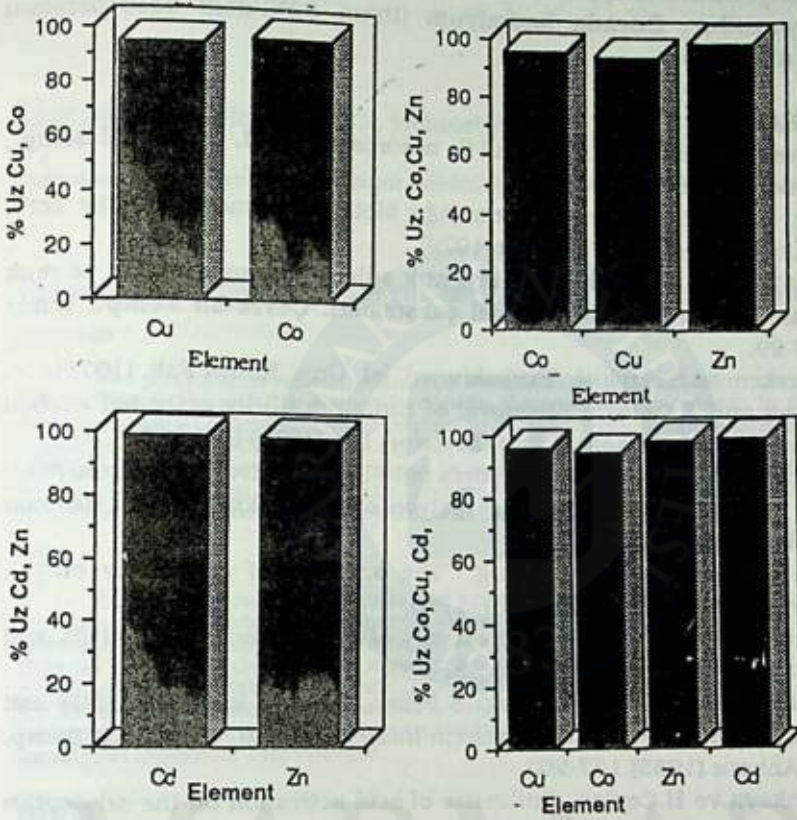
c) Sıcaklığın Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi

Kon.(ppm)	Ad. Dozu(gr/100ml Çöz.	Sıcaklık(°C)	Süre(dk)	% Uzaklaştırma
100 Co(II)	1	25	30	98.00
100 Co(II)	1	50	30	97.51
100 Cu(II)	1	25	30	96.47
100 Cu(II)	1	50	30	96.55
100 Zn(II)	1	25	30	99.64
100 Zn(II)	1	50	30	99.55
100 Cd(II)	1	25	30	98.94
100 Cd(II)	1	50	30	99.00

d) Adsorbant dozunun Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi

Kon.(ppm)	Ad. Dozu(gr/100ml Çöz.	Sıcaklık(°C)	Süre(dk)	% Uzaklaştırma
100 Co(II)	1	25	30	98.00
100 Co(II)	2	25	30	98.23
100 Cu(II)	1	25	30	96.47
100 Cu(II)	2	25	30	96.84
100 Zn(II)	1	25	30	99.64
100 Zn(II)	1	25	30	99.50
100 Cd(II)	1	25	30	98.94
100 Cd(II)	2	25	30	99.13

e) Yanyana bulunan metal iyonlarının birbirinin uzaklaştırılmasına etkisi



Bu çalışmada; ağır metal kirlilik sınırları içinde hazırlanan model çözeltilerdeki ağır metallerin optimum koşullarda aktive edilmiş bentonit ile uzaklaştırılma koşulları incelendi. Elde edilen sonuçlara göre, aktive edilmiş bentonit, ağır metallerin tasfiyesinde rahatlıkla kullanılabilir. Fakat bu koşullarda ilgili metal iyonlarının konsantrasyonları kabul edilen limitlerin altına indirilmemiştir.

Adsorpsiyon seçimsel ve çok hızlı bir olaydır. Bu nedenle tüm kationların aynı oranda uzaklaştırılması beklenemez. Ayrıca kationların yanyana bulunmaları halindeki uzaklaştırma oranları peripodik özellikle tamamen uyuşum halindedir. Ancak doymuşluğa yaklaşması oranında hız azalır. Yani iyonik yarıçaplarla uzaklaşma oranları birbirini desteklemektedir.

Parametrelere bağlı olarak uzaklaşma oranları genelde tam beklenildiği şekilde elde edildi. Yalnız kadmiyum (II)'un sıcaklıkla adsorpsiyonu artmıştır. Genellikle herhangi bir adsorpsiyon sıcaklık

yükselirken azalmalıdır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kemisorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Burada kadmiyum (II)'un 50°C'deki adsorpsiyonu kimyasal niteliklidir.

KAYNAKLAR

- 1- R.Gül ve M.Boybay "Metallerin kil ile adsorpsiyonu", **II. Ulusal Kil Semp.**, Kil-85, Ankara (1985) 487-495.
- 2- Z.Kılıç, "Porsuk Çayı ve Barajının Ağır Metal Kirlenmesi", (Mastur Tezi), Ankara. Üniversitesi Fen Fakültesi (1979).
- 3- F.Şengül, "Pamuklu tekstil sanayi atık sularda organik madde ve renk giderme ile ilgili laboratuvar model çalışmaları, **Çevre-83 Semp.**, İzmir (1983) 23-29.
- 4- A.R. Berkem ve S.Baykut, "Fizikokimya", İst. Üniv. Kimya Fak. (1975).
- 5- C.Huang and F.Ostović, "Removal of cadmium (II) by activated carbon adsorption" **J.Environmental Eng. Division** 104 (1978) 863-878.
- 6- E. Polat, "Adsorpsiyon ve kataliz ders notu", Ank. Üniv. Fen Fak. (1978).
- 7- R.Gül, "pH parametresinin adsorpsiyon olayına etkisi", **Fırat Havzası Semp.**, Elazığ (1988) 163-177.
- 8- H. Farrah and W.F. Pickering. "The sorption of copper by clays", **Australian J. Chem.** 29 (1976) 1167-1176.
- 9- D.Carroll and H.C. Starkey "Reaktivite of clay minerals with acids and alkalies", **Clays Minerals** 19 (1971) 321-333.
- 10- F.Çakıcıoğlu, N.Böke, N.Umaç, S.Peker, "Killerin kuru yöntemle asit aktivasyonuna etki eden parametrelerin incelenmesi", **II. Ulusal Kil Semp.** Beytepe, Ankara (1985) 187-203.
- 11- Y.Sarıkaya ve H.Ceylan, "Influence of acid activation on the adsorptive properties of Keskin Clay", **Communications. Fac. Sci. Üniv. Ank.** 27 B/7 (1981) 85-89.
- 12- Y.Sarıkaya, H. Ceylan, S.Akış, "Killerde özgül yüzey alanının belirlenmesi", **I. Ulusal Kil Semp.**, Adana (1984) 58-67.
- 13- S.Yalçın, O. Özbelge, "Bentonitin asit ile aktive edilmesi", **II. Ulusal Kil Semp.** Beytepe-Ankara (1985) 229-250.
- 14- Y.Sarıkaya, H.Ceylan, İ. Bozdoğan, "Asit aktivasyonunun bir bentonit kilinin adsorplama özelliklerine etkisi", **Doğa Dergisi**, 13 (1) (1989) 94-109.

SEYHAN GÖLÜ VE SEYHAN NEHRİNDEKİ KİRLİLİK BİLEŞENLERİ

Sibel DEMİREL, Birgül YAZICI, Mehmet ERBİL

Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü - Adana

THE POLLUTION COMPONENTS IN THE SEYHAN LAKE AND THE SEYHAN RIVER

SUMMARY

The precautions against pollutants which are present in water resources can be taken if the pollutants are known in details. Because of this reason, in definite time periods seasonal changes of some parameters such as pH, temperature, conductivity, dissolved oxygen (DO), chemical oxygen demand (COD), anionic surface active substance and phosphate are determined in water samples obtained from five different points of the Seyhan Dam and the Seyhan River where all the industrial and other wastes are discharged without any treatment in Adana.

ÖZET

Su kaynaklarının korunması için alınması gerekli olan önlemler ancak su ortamında yer alan kirleticilerin ayrıntılı olarak bilinmesi ile mümkündür. Bu nedenle, Adana merkez ilçe sınırları içerisinde çeşitli endüstriyel kuruluşların evsel atıkların ve tüm pis su kolektörlerindeki suların arıtılmadan deşarj edildiği Seyhan baraj gölü ve nehrinin belirli noktadaki (5 farklı istasyon) pH, sıcaklık, iletkenlik, çözünmüş oksijen (DO), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOl), anyonik yüzey aktif madde miktarı ve toplam fosfat miktarı gibi önemli kirlilik parametrelerinin belirli zaman periyotları içerisindeki mevsimsel değişimler belirlenmiştir.

GİRİŞ

Çevre kirlenmesi su, hava ve toprak ortamlarında insan faaliyetleri sonucu oluşan olumsuz değişimler ve denge bozuklukları olarak tanımlanabilir (1). İnsan bir yandan gelişen bilim-teknik-endüstri üçlüsü ile doğaya hakim olurken diğer yandan kendi amacına yönelik kullandığı doğayı amansız bir biçimde kirletmektedir.

Çevre kirlenmesi sorunlarından ayrı düşünülemeyen su kirlenmesinin başlıca nedenleri, hızlı nüfus artışı, hızlı kentleşme ve sanayileşme sonucu atıkların arıtılmadan su kaynaklarına verilmesidir. Su kirlenmesi, su kaynaklarının niteliklerini bozarak çeşitli amaçlarla kullanımını sınırlamakta, insan sağlığı ve su canlılarının yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir (2).

Çukurova bölgesinde en gelişmiş il olan Adana, su kirliliğinden etkilenen şehirlerimizdendir. Adana'da bugün evsel, endüstriyel ve hastane atıklarını içeren, tüm pis su kolektörlerinin deşarj olduğu Seyhan nehri açık bir kanalizasyon görünümüne sahiptir.

Bu nedenle çalışmamızda, Adana merkez ilçe sınırları içerisinde bulunan yapay göl konumundaki Seyhan baraj gölü ve maalesef sağlıksız bir çevreye sahip olan Seyhan nehri boyunca kirlilik bileşenleri belirlenmiştir.

YÖNTEM

Seyhan Baraj gölü ve nehrinde belirlenen beş farklı istasyonlarda su örnekleri kompozit örnek toplama yöntemi ile alınmıştır. Örneklerin alındığı ortamlardaki sıcaklık, pH (pH-metre) çözünmüş oksijen (oksijen-metre), iletkenlik (kondüktometre) değerleri anında saptanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı ($K_2 Cr_2 O_7$ ile asidik ortamda organik ve anorganik maddelerin yükseltgenmesi yöntemi), anyonik yüzey aktif madde miktarı (metilen mavisi yöntemi ile, spektrofotometrik) ve toplam fosfat (kalay klorür yöntemi ile spektrofotometrik) değerleri ise laboratuvara getirilen örneklerden belirlenmiştir.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Adana kenti aşağı Seyhan havzası içerisinde yer almaktadır. Seyhan nehri Adana'yı ikiye ayırmakta ve nehrin her iki yakasında sanayi tipi işyerleri ve konutlar yer almaktadır. Su örneklerinin ölçümleri Seyhan baraj gölünde üç, eski baraj regülatöründe bir ve Seyhan nehrinin aktığı Taşköprü alanında bir olmak üzere 5 istasyondan alınmıştır. Aylık periyotlarla Eylül 1991'de başlayan ölçümler Nisan 1992'de tamamlanmıştır. Çizelge 1'de verilen analiz sonuçları, şu şekilde değerlendirilebilir:

Sıcaklık

Sıcaklığın sudaki fiziksel ve kimyasal olaylar üzerinde önemli etkileri vardır. Çözünürlük, doygunluk, konsantrasyon, difüzyon v.b. olaylar sıcaklıkla etkilenirler.

Göl sularında veya bir su kütleğinde yüksek sıcaklık (36-37°C), suda oksijen çözünürlüğünü azaltıp suda yaşayan canlılar için gerekli olan oksijen miktarını düşürerek ölüme yol açmaktadır (4).

Baraj gölü ve diğer istasyonlarda alınan ölçümlerde, su sıcaklığının mevsime bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Buna göre en yüksek sıcaklık eylül ayında 28°C iken, en düşük sıcaklık şubat ayında 5°C olarak belirlenmiştir (Çizelge 1).

Çalışma süresince belirlenen sıcaklık değerleri normal iklim koşullarında görüldüğünden termal bir kirlenme söz konusu değildir.

pH

Bir suyun asitliliği pH ile belirlenir. Yüksek ve düşük pH değerlerinin planktonlar, balıklar ve balık yumurtaları üzerinde olumsuz etkileri vardır (4). Bu nedenle iyi bir suyun pH'ının 6.5-8.5 arasında olması istenir (3-5).

pH değerleri, evsel atıkların atıldığı Seyhan baraj gölünde yaklaşık 8±0.2 arasında değişirken, hastane ve evsel atıkların atıldığı ve endüstriyel atıkların atıldığı diğer istasyonlarda bazik değerlere (9±0.3) kaymaktadır (Çizelge 1).

Tüm istasyonlarda belirlenen pH değerleri yaklaşık standart değer aralıklarında belirlendiğinden canlılar için olumsuz etki düşünülmektedir.

Çözünmüş Oksijen (DO):

Oksijen sudaki çözünürlüğü, sıcaklığa, pH değerine, sudaki çözünmüş madde derişimlerine, havadaki oksijenin kısmi basıncına, sudaki minerallerin derişimine, biyokimyasal parçalanmalara bağlı olarak değişir.

Su içerisindeki çözünmüş oksijen miktarı, sudaki bitkilerin fotosentez olayı sonucu verdikleri oksijen ile havadaki oksijenin difüzyon yoluyla suya geçmesine bağlıdır. Su canlılarından olan alglerin üretimi için gerekli olan CO₂, organik maddelerin bakteriler tarafından ayrıştırılması sonucu ortaya çıkar. Su ortamındaki organik madde miktarı arttıkça bakteri faaliyeti ve buna paralel olarak oksijen kullanımı da artar (1-2).

Çözünmüş oksijen miktarının düşük olduğu eylül, ekim aylarında alg üremesi nedeniyle göl suyunun yeşil renkte olduğu gözlenmiştir.

İletkenlik

İletkenliği suda çözünmüş olan tuzlar oluşturur. Bir çözeltilen elektrik akımının geçmesi o çözeltildeki iyonların hareketi ile sağlanır. Su içerisindeki bütün tuzlar suyun fiziksel ve kimyasal özelliğini değiştirir ve balıklar üzerinde de ozmotik basınç yaratırlar. Bu nedenle normal bir nehir suyunun iletkenliği 1000 µS'e kadar yükselebilir (3).

Baraj gölü ve diğer istasyonlarda çözünmüş katı maddelerin saptanması amacıyla yapılan iletkenlik ölçümü µS olarak belirlenmiştir. Bu değerler 500-1000 µS arasında değişim göstermekle birlikte ölçümlerin alındığı zaman periyodu içerisinde fazla bir değişim görülmemiştir (Çizelge 1).

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ).

Kimyasal oksijen ihtiyacı su içerisindeki yükseltgenebilen organik ve inorganik madde miktarı ile orantılı olarak değişir.

Tüm istasyonlarda yapılan analizler sonucu KOİ değerinin çalışma periyodu boyunca dalgalanmalar göstermekle birlikte özellikle Taşköprü istasyonundaki sularda elde edilen KOİ değerlerinin diğer istasyonlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 1). Bu durum, bu bölgenin organik ve inorganik madde yönünden yüklü olduğunu gösterir.

Fosfat

Yeraltı ve yüzey sularında minerallerden veya madenlerden doğal parçalanma süreçlerinin sonucu olarak veya evsel ve endüstriyel atıkların su kaynaklarına katılmasının sonucu olarak bulunur. Genellikle yüzey sularında fosfat derişimi, bitkiler tarafından kullanılarak fotosentez ile hücre yapısına alındıklarından yüksek değerlerdir (6).

Baraj gölü ve diğer istasyonlarda elde edilen analiz sonucuna göre fosfat miktarı 0.025-0.75 ppm arasında değişim göstermektedir (Çizelge 1).

Anyonik Yüzey Aktif Madde Miktarı (A.Y.A.M.M.)

Evsel ve endüstriyel alanlardan artılmadan alıcı kaynaklara verilen sulardaki anyonik yüzey aktif madde deterjan kirliliğinin bir sonucudur. Deterjan atıklarının kanalizasyonla göllere, nehirlere karışması sonucu çevreye verilecekleri zararlar önemlidir.

Deterjanlar, lineer alkil benzen sülfonatın izomerleri ile birtakım katkı maddeleri içeren karışımlardır. Lineer alkil benzenin (LAB) sülfolanmasıyla elde edilen lineer alkil benzen sülfonat (LAS), deterjanlarda geniş çapta kullanılan yüzey aktif maddelerdir.

Çeşitli test yöntemleriyle lineer alkil benzen sülfonatın (LAS) bozunması araştırılmıştır (7). Doğal çevre koşullarında yapılan çalışmalarda, LAS'ın biyolojik bozunma hızına alkil zincirinin uzunluğu ve alkil zincirinin bağlandığı karbonun yerinin etkisinin de olduğu ileri sürülmektedir (8). Lineer alkil ben-

zen sülfonatin yarılanma süresinin doğal koşullarda ve tuzluluk içermeyen ortamlarda 15-33 saat, % 3.5 tuzluluk içeren ortamlarda ise 15-21 gün olduğu belirlenmiştir (7-10).

Baraj gölü ve diğer istasyonlarda yapılan ölçümlerde, lineer alkil benzen sülfonatin biyolojik parçalanma süresinin 15-33 saat gibi kısa zaman periyodunda olması dolayısıyla tüm istasyonlarda anyonik yüzey aktif madde miktarı çok düşük değer aralığında (0.0025-0.9 ppm) değişim göstermektedir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Seyhan Baraj Gölü ve Diğer İstasyonlar İçin Elde Edilen Analiz Sonuçları

1.No'lu İstasyon	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Ocak	Şubat	Mart	Nisan
pH	8.18	8.4	8.2	8.0	8.0	8.6	8.0	8.0
Ç.O. (ppm)	4.8	3.8	4.3	11.8	11.3	12.7	12	11.7
Sıcaklık C	28	28	18	12	12	4.7	9.6	18
İletkenlik (µS)	710	770	710	630	500	625	740	645
KOI (ppm)	14.2	24	48	16	20	26	8.3	16.7
A.Y.A.M.M (ppm)	0.16	0.13	0.13	0.04	0.0	0.0	0.0	0.02
PO ₄ ³⁻ (ppm)	0.55	0.3	0.06	0.18	0.1	0.1	0.1	0.0
2.No'lu İstasyon								
pH	8.06	8.4	8.1	8.2	8.0	7.9	8.0	8.06
Ç.O. (ppm)	4.8	3.7	5.0	8.8	11.6	12	12	12.1
Sıcaklık C	29	24	18	11	12	7.0	8.5	17
İletkenlik (µS)	710	770	710	590	530	714	740	645
KOI (ppm)	7.12	16	32	8.0	20	8.6	8.3	25
A.Y.A.M.M (ppm)	0.12	0.0	0.11	0.0	0.0	0.0	0.02	0.04
PO ₄ ³⁻ (ppm)	0.75	0.25	0.07	0.07	0.03	0.28	0.05	0.08

Çizelge 1'in devamı

3.No'lu İstasyon	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Ocak	Şubat	Mart	Nisan
pH	8.1	8.4	8.1	8.1	8.1	8.7	8.0	8.1
Ç.O. (ppm)	5.2	4.6	5.2	11	11.3	12.3	11	12.6
Sıcaklık C	27.6	24	18	11	12	5.0	8.3	17
İletkenlik (µS)	740	770	690	590	530	625	714	645
KOI (ppm)	14.2	16	40	8.0	28	34	16.7	25
A.Y.A.M.M (ppm)	0.0	0.02	0.03	0.0	0.0	0.0	0.0	0.02
PO ₄ ⁼ (ppm)	0.85	0.23	0.1	0.06	0.0	0.08	0.03	0.0
1.No'lu İstasyon								
pH	7.9	8.0	7.9	8.1	8.1	8.6	8.7	8.0
Ç.O. (ppm)	5.6	4.9	4.3	8.9	11	12.1	11	12.3
Sıcaklık C	26	21	16	10	12	6.0	10	17
İletkenlik (µS)	750	710	700	590	530	660	660	606
KOI (ppm)	28.5	16	72	40	28	8.6	17	8.3
A.Y.A.M.M (ppm)	0.0	0.0	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
PO ₄ ⁼ (ppm)	0.75	0.42	0.18	0.16	0.05	0.05	0.05	0.03
5.No'lu İstasyon								
pH	7.8	8.0	7.7	7.9	8.1	8.8	8.07	8.01
Ç.O. (ppm)	4.1	4.8	4.6	10.2	11	12.8	11.4	11.8
Sıcaklık C	24.6	21	16.3	12	11.5	5.0	8.0	8.01
İletkenlik (µS)	1000	710	710	590	530	625	714	625
KOI (ppm)	35.6	64	88	32	36	17.2	25	41.7
A.Y.A.M.M (ppm)	0.12	0.02	0.01	0.19	0.08	0.07	0.04	0.05
PO ₄ ⁼ (ppm)	0.7	0.25	0.25	0.28	0.1	0.45	0.03	0.0

Sonuç olarak, yapılan analizlerden Seyhan gölü ve Seyhan nehrinde önemli ölçüde bir kirliliğin olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, Taşkoprü İstasyonu endüstriyel ve evsel atıkların merkezi bir alıcı kaynağı olduğu için en kirliliği alanıdır. Diğer İstasyonlarda ise nüfus artışı ve düzensiz kentleşme devam ettiği ve atıklar arıtılmadan verildiği takdirde kirlilik oranının artması kaçınılmazdır. Bu nedenle, kanalizasyon atıkları ile endüstriyel atıklar nehir, göl, deniz gibi alıcı kaynaklara arıtılmadan verilmemesi gerekir. Diğer bir deyişle, kirlenmenin azaltılması veya önlenmesi için kirletici kaynaklar üzerinde etkin bir denetim mekanizması oluşturulmalıdır.

TEŞEKKÜR

Çalışmamızı maddi yönden destekleyen Çukurova Üniversitesi Araştırma Fonuna (FEF-91-004 No'lu proje) teşekkürü borç biliriz.

KAYNAKLAR

1. K. Kestioğlu ve F. Şengül, "İzmir İç Körfezine Endüstriyel ve Evsel Kaynaklardan Gelen Civa Kirliliğinin İncelenmesi", V. Türk-Alman Çevre Mühendisliği Sempozyumu (1984) 39-43.
2. Tarım ve Orman Bakanlığı ve Su Ürünleri Bölge Müdürlüğü, "Kurtboğazi Baraj Gölü Limnolojik ve Hidrobiyolojik Özelliklerinin Tespiti", Ankara (1981).
3. TSE 266, "Türk İçme Suları Standardı", (1965).
4. C.P. Milway, "Eutrophication in Large Lakes and Impoundments", Uppsala Symposium, Paris (1970).
5. M. Huet, "pH Value and Reserves of Alkalinity", Water Pollution Abs., 21 (1948) 254-65.
6. R.A. Vollenweider "Advances in Defining Critical Loading Levels for Phosphorus in Lake Eutrophication", Canada (1975).
7. J.M. Quiroga and D. Sales, "J. Dispersion Science technology", Marcel Dekker, Inc., Great Britain, 10(1989) 773-784.
8. T.E. Wardans and R.Ö. Larsan, "Environmental Safety", American Chemical Society, Great Britain, 17 (1989) 119-130.
9. R.J. Larson, "Environmental Science Technology", American Chemical Society, Great Britain, 24 (1990) 1241-1246.
10. U. Hon-nomi and T. Hanya, "Water Technology" 14 (1980) 1251-1256.



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ
YAYINEVİ

α -HİDROKSİMETİL METİLVİNİLKETON, SENTEZ POLİMERLEŞME VE TÜREVLENDİRME REAKSİYONLARI

Reyhan İŞERİ ve Selim KÜSEFOĞLU

Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Bölümü
Bebek-İstanbul-Türkiye

SYNTHESIS AND POLYMERISATION OF α -HYDROXYMETHYL METHYL VINYLKETONE AND ITS DERIVATIVES

SUMMARY

Recently alken monomers with two functional groups at alpha carbon such as cyanoacrylates and α -hydroxymethylacrylates have been synthesized and widely used. Such monomers polymerize rapidly and their polymers have good physical properties. They can be crosslinked, they can undergo new reactions and show different physical and chemical properties. In this research α -hydroxymethyl methylvinylketone (α -HMMVK) (1) was synthesized by the Michael reaction of methylvinylketone and formaldehyde in the presence of DABCO as catalyst. Poly- α -HMMVK was obtained by using free radical initiator. Through the reactions of hydroxide group, acetate (3), bisether (4), chloride (9), fenil urethane (8) ve trimethylsilylether (11) derivatives of α -HMMVK were obtained as new monomers and polymerized to give their respective polymers.

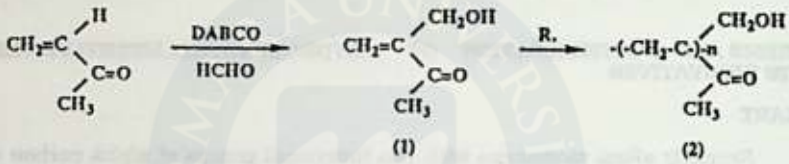
ÖZET

Alken monomerler arasında alfa karbon üzerinde iki fonksiyonel grup taşıyan monomerler son yıllarda önem kazanmışlardır. α -Siyano akrilatlar ve α -hidroksimetil akrilatlar bu tür difonksiyonel monomerler için başarılı örneklerdir. Bu monomerler üzerlerinde bulunan ikinci fonksiyonel grup aracılığıyla çapraz bağlanabilir, yeni reaksiyonlara girebilir, fiziksel ve kimyasal değişik özellikler gösterebilirler. Bu araştırmada bir difonksiyonel monomer olan α -hidroksimetil metilvinilketon (α -HMMVK) (1) bisiklik tersiyer amin olan DABCO nun katalizör olarak kullanıldığı Michael reaksiyonu ile metilvinilketon ve formaldehitin sentezlenmiş, serbest radikal başlatıcısı ile ısıtarak polimerleştirilmiş ve poli- α -HMMVK (2) elde edilmiştir. Ayrıca hidroksil grubunun reaksiyonları ile α -HMMVK nun asetat (3), biseter (4), fenilüretan (8), klorür (9), trimetilsilyleter (11) türevleri sentezlenmiştir, bu türevlerden yeni polimerler sentezlenmiştir. Elde edilen monomer ve polimerler NMR, IR, ve DSC yöntemleriyle tanımlanmıştır.

GİRİŞ

Son 10 yıldır, α -siyanoakrilatlar ve viniliden klorür gibi α -pozisyonunda bir yerine iki fonksiyonel grup içeren olefin monomerler sentez edilmekte ve bunlarda hem polimerizasyon hızlarının yüksek oluşu, hemde polimerlerinin fiziksel özelliklerinin çok iyi oluşu nedeniyle önemli kullanım alanları bulunmaktadır. Bu ikinci fonksiyonel grup polimere yeni gruplar takılabilmesini, hiç polimerleşmeyen bir monomerin polimerleşebilir hale gelmesini, polimer ile dolgu maddesi arasında daha iyi bir bağ sağlanmasını, polimerin yeni bir takım çapraz bağlanma imkanlarına kavuşmasını, polimerin yeni reaksiyonlara girmesini sağlamaktadır.

Tersiyer aminler vinil bileşiklerinin α -pozisyonuna hidroksilalkil gurubu takmak için katalizör olarak kullanılmaktadır.¹⁻² Bu tür reaksiyonlarda halkalı bir tersiyer amin ve kuvvetli bir nükleofil olan Diazabısıklo (2.2.2) oktan (DABCO) en etkili katalizördür. DABCO katalizör olarak kullanılarak, akrilat esterleri, akrilonitril, akrolein, metil vinil keton ve akrilamidin değişik aldehit ve ketonlar ile reaksiyonundan α -pozisyonunda hidroksilalkil gurubu içeren pek çok vinil bileşiği sentezlenmiştir.¹⁻² α -Hidroksimetil metilvinilketon (α -HMMVK) (1), daha önceden Grimme ve arkadaşları tarafından aseton ve formaldehitden sentezlenen trimetilolasetonun pirolizli ile³, Miyakoshi ve arkadaşları tarafından da trifenilfosfinin katalizörlüğünde metilvinilketon ve formaldehitten⁴ elde edilmiştir.



Bu araştırmada a) bir difonksiyonel monomer olan α -hidroksimetil metilvinilketon (α -HMMVK) (1) un bısıklık tersiyer amin olan DABCO nun katalizör olarak kullanıldığı Michael reaksiyonu ile metilvinilketon ve formaldehitten sentezli ve polimerleştirilmesi b) α -HMMVK (1) un karbonil ve hidroksil gurupları aracılığı ile yeni değişik türevlerinin sentezi c) bu yeni monomerlerden yeni polimerlerin sentezi ve d) elde edilen polimerlerin NMR, IR, ve DSC yöntemleriyle tanımlanması amaçlanmıştır.

DENEL BÖLÜM

Monomer ve polimerlerin karakterizasyonu için Varian T60A NMR, Perkin Elmer 1600-FTIR, Shimadzu DSC kullanılmıştır. Sentezler aşağıda özet olarak anlatılmaktadır, spektral bulgular gösterilen yapıları doğrular niteliktedir.

α -Hidroksimetil metilvinilketon (α -HMMVK) (1) ve poli- α -HMMVK (2)

α -HMMVK (1) metilvinilketonun 1,4-diazabısıklo(2.2.2)oktan (DABCO) katalisti ve paraformaldehit ile oda sıcaklığında 1 gün reaksiyonu sonunda sentezlendi, Ürün vakum damıtması ile saflaştırıldı.

α -HMMVK %1 AIBN ile 60 °C da polimerleşmesi ve ürünün aseton ile yıkanması sonunda poli- α -HMMVK (2) elde edildi.

α -HMMVK -Asetat (3)

α -HMMVK buz banyosunda piridin ve asetilklorür ile asetillendi. Ürün vakum damıtması ile saflaştırıldı.

α -HMMVK -Biseter (4) ve polimerleri (5) (6) (7)

α -HMMVK %1.5 paratoluensulfonikası ile su banyosunda ısıtıldığında α -HMMVK -biseter (4) elde edildi. α -HMMVK -biseter AIBN ile azot

altında polimerleştirildi. Bu polimerleşme seyreltik benzen solüsyonunda yapıldığında siklopolymerleşme gözlemlendi. α -HMMVK -biseter (4), stiren ve α -HMMVK ile değişik oranlarda ve aynı şartlarda kopolimerleşmesi kopolimer 6 ve 7'yi verdi.

α -HMMVK -Fenilüretan (8)

α -HMMVK fenil izosiyanat ile su banyosunda mühürlü tüpte ısıtıldı, karışımın soğutulması ve elde edilen katının petrol eteri ile yıkanması sonunda α -HMMVK-fenil üretan (9) elde edildi.

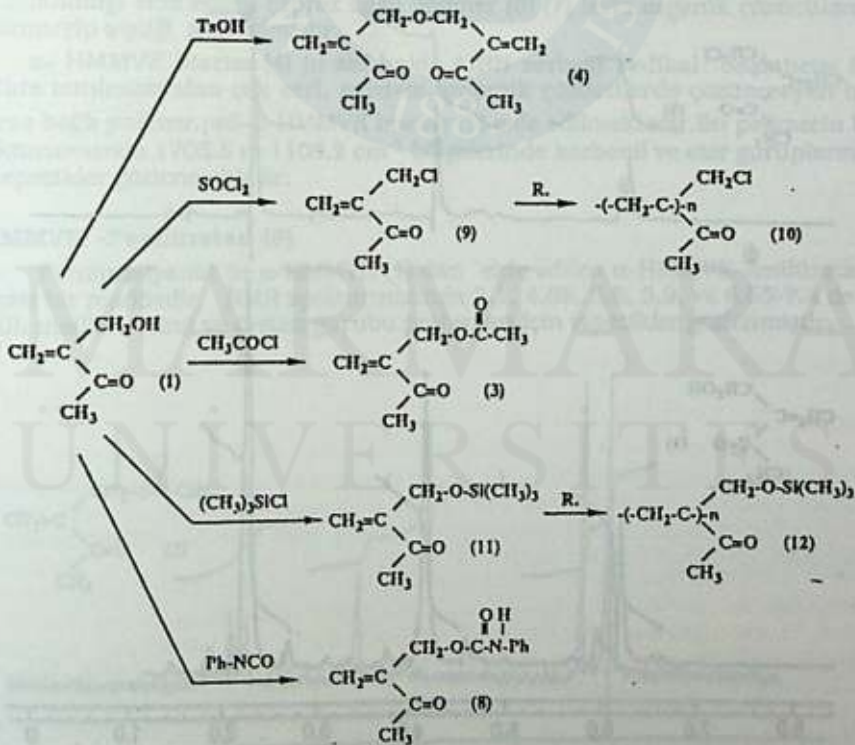
α -HMMVK -Klorür (9) ve polimeri (10)

α -HMMVK un tıyoniklorür ile muamelesi ve damıtılması ile α -HMMVK-klorür (9) elde edildi. Bu türevin benzoylperoksit ile 70 °C da azot altında ısıtılması ve ürünün çökeltilmesi ile poli- α -HMMVK-klorür (10) elde edildi.

α -HMMVK -Trimetilsilil eter (11) ve polimeri (12)

α -HMMVK ,triethylamin ve trimetilsililklorür ile muamele edildiğinde α -HMMVK -trimetilsilileteri (11) elde edildi. Bu monomerin saflaştırılması ve AIBN ile polimerizasyonu poli- α -HMMVK -trimetilsilileter (12) i verdi.

Bu reaksiyonlar şema 1 de gösterilmektedir.



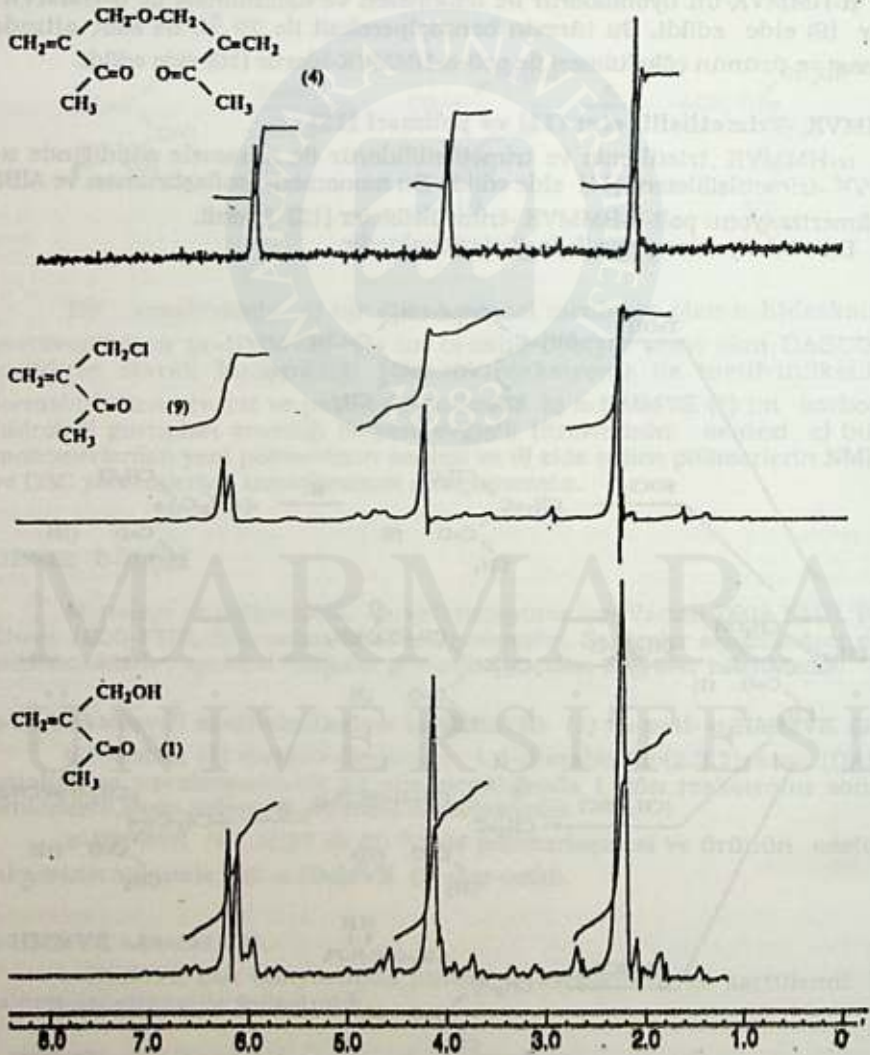
Şema 1

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

 α -Hidroksimetil metilvinilketon (α -HMMVK) (1) ve poli- α -HMMVK (2)

α -HMMVK, metilvinilketon un diazabisiskloktan (DABCO) katalizi altında, formaldehit ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. IR spektrumunda 1697.6 ve 3445 cm^{-1} de karbonil ve hidroksit gurupları için, NMR specturumunda 2.3 , 4.16 , 6.1 ve 6.2 de metil, metilen, ve vinil protonları için tepeçikler gözlenmiştir.

Poli- α -HMMVK (2) organik çözücülerde ve suda çözünmeyen saydam bir polimerdir. Bu polimerin IR spektrumunda 1704.4 ve 3446.3 cm^{-1} bölgelerinde karbonil ve hidroksil guruplarına ait tepeçikler gözlenmektedir.



Şekil 1. α -HMMVK (1), α -HMMVK -klorür (9), ve α -HMMVK -biseter (4) in NMR spektrası

α -HMMVK, alfa karbonu üzerinde taşıdığı hidroksil ve karbonil guruplarının reaksiyonları ile türevlendirilerek yeni difonksiyonel monomerlerin ve onlardan yeni difonksiyonel polimerlerin sentezlenmesine olanak vermektedir. Poli- α -HMMVK polimer zinciri üzerinde takılı bulunan hidroksil ve karbonil guruplarının reaksiyonları ile çapraz bağlanabilmekte ya da bu guruplar başka guruplara dönüştürülebilmekte, ve çift bağdan dolayı monomer üzerinde yapılamayan bir çok reaksiyon polimer üzerinde gerçekleştirilebilmektedir.

α -HMMVK -Asetat (3)

α -HMMVK (1) un, piridin katalisti ile asetil klorür ile reaksiyonundan α -asetoksümetil metilvinilketon (3) sentezlenmiştir. α -HMMVK -Asetat (3)'ün NMR spekturumunda 2.07, 2.33, 4.7, 5.92 ve 6.1 de keton metili, ester metili, metilen, ve vinil protonları için tepecikler gözlenmiştir. Bu monomerin polimerleşme deneyleri devam etmektedir, elde edilen polimer hidroksil gurubu içermediğinden hidrojen bağı yapmaması beklenmektedir.

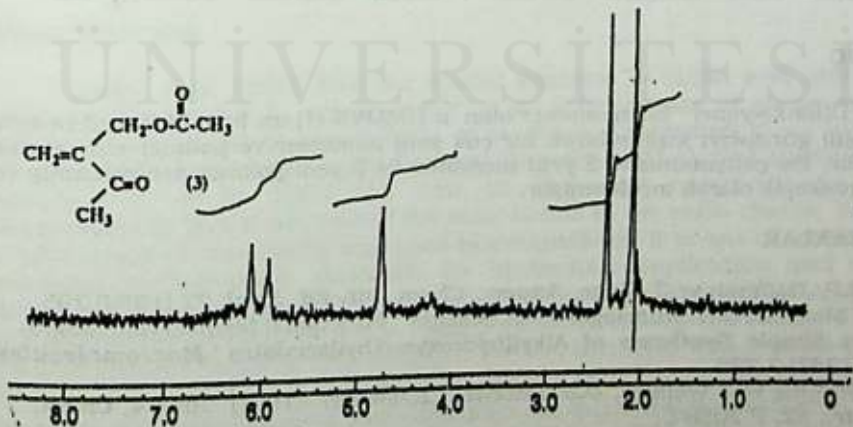
α -HMMVK -Biseter (4) ve polimerleri (5) (6) (7)

α -HMMVK (1) katalitik miktardaki para-toluensulfonikası ile ısıtılıp su çekilerek, hidroliz şartlarına dayanıklı yeni bir çapraz bağlayıcı diolefin olan α -HMMVK biseter (4) sentezlenmiştir. Bu çalışmada α -HMMVK ve stirenin ayrı ayrı % 3 oranında bu yeni çapraz bağlayıcı ile başarılı bir şekilde çapraz bağlanabildiği elde edilen çapraz bağlı polimer (6) (7) lerin organik çözücülerde çözünmeyip şiştiği gösterilmiştir.

α -HMMVK biseter (4) in saf halde AIBN serbest radikal başlatıcısı ile birlikte ısıtılmasından çok sert, saydam, organik çözücülerde çözünmeyen bir çapraz bağlı polimer, poli- α -HMMVK biseter (5) elde edilmektedir. Bu polimerin IR spekturumunda 1705.5 ve 1108.2 cm^{-1} bölgelerinde karbonil ve eter guruplarına ait tepecikler gözlenmektedir.

α -HMMVK -Fenilüretan (8)

Fenilizosiyanat ile α -HMMVK (1) dan elde edilen α -HMMVK-fenilüretan (8) katı bir maddedir. NMR spekturumunda 2.1, 4.65, 5.8, 5.9, ve 6.55-7.4 de metil, metilen, vinil ve üretan gurubu protonları için tepecikler gözlenmiştir.



Şekil 2. α -HMMVK -Asetat (3) in NMR spekturumu

α -HMMVK -Klorür (9) ve polimeri (10)

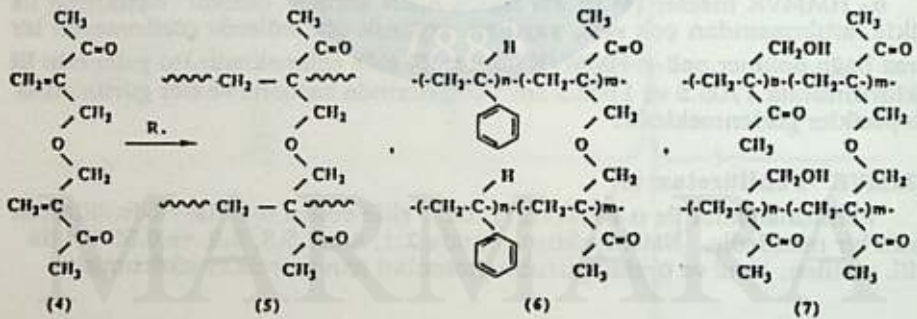
Karbontetraklorürde α -HMMVK (1) ile tiyoniklorürün reaksiyonundan α -klorometil metilvinilketon (9) elde edilmiştir. NMR spekturumunda 2.33, 4.29, 6.25 ve 6.35 de metil, metilen, ve vinil protonları için tepecikler gözlenmiştir.

α -Klorometil metilvinilketon (9) bir serbest radikal başlatıcısı olan benzoylperoksit ile polimerleştirilmiştir. Poli- α -klorometil metilvinilketon (10) sert, saydam, kloroform, aseton gibi organik çözücülerde kolaylıkla çözünen, karbontetraklorür de çözünmeyen yeni bir polimerdir. Bu yeni polimer NMR, IR, DSC yöntemleri ile incelenmiştir.

 α -HMMVK -Trimetilsilil eter (11) ve polimeri (12)

Trietilamin katalizör olarak kullanılarak, α -HMMVK (1) dan trimetilsilil klorür ile α -trimetil sililoksimeetil metilvinilketon (α -HMMVK trimetilsilileter) (11) sentezlenmiştir. NMR spekturumunda 0.1, 2.22, 4.15, ve 5.92 de trimetilsilil, metil, metilen ve vinil protonları için tepecikler gözlenmiştir.

α -HMMVK -trimetilsilileter (11) in AIBN gibi bir serbest radikal başlatıcısı ile saf halde ısıtılmasından poli- α -trimetil sililoksimeetil metilvinilketon (12) sentezlenmiştir. Sert ve saydam bir polimer olan poli- α -trimetil sililoksimeetil metil vinil keton (12) un NMR spekturumunda 0.1, 1.6, 2.35 ve 4 de trimetilsilil, polimer zinciri üzerindeki metilen, metil, ve oksijene bağlı metilen protonları için tepecikler gözlenmiştir.

**SÖNÜÇ**

Difonksiyonel bir monomer olan α -HMMVK (1) un hem hidroksil hemde karbonil gurupları kullanılarak bir çok yeni monomer ve polimer elde etmek kabildir. Bu çalışmamızda 5 yeni monomer ve 5 yeni polimer sentezlenmiş ve spektroskopik olarak incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- 1.H.M.R. Hoffman ve J. Rabc, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 795.
- 2.L.J. Mathias, S.H. Küscfoğlu ve A.O.Kress " Functional Methacrylate Monomers. Simple Synthesis of Alkyl(hydroxymethyl)acrylates " *Macromolecules*, 20 (1987) 2 326.
- 3.W.Grimme ve J.Wöllner, *U.S. Patent* , 2,794,837 (1957) June 4, *Chem. Abstr.*, 52, P 2058 f.
- 4.T. Miyakoshi, H. Omichi ve S. Saito, "The Abnormal Aldol Type Addition of 3-Butene-2-one to Aldehydes Catalyzed by Triphenylphosphine", *Nippon Kagaku Kaishi*, 1 (1980) 44-48.

OPTIMIZATION OF PRODUCTION METHODS OF POLY (LACTIC ACID) WITH DIFFERENT MOLECULAR WEIGHTS

Kaitian XU, Ali TUNCEL, Erhan PİŞKİN

Hacettepe University, Department of Bioengineering, Beytepe, Ankara

FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIKLARINDA POLİ (LAKTİK ASİT) ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

10^3 - 10^5 molekül ağırlığı aralığında poli (DL laktik asit) eldesi için sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan ölçümler polimerin amorf yapıya sahip olduğunu göstermiştir. sentezlenen düşük molekül ağırlıklı polilaktik asit için camı geçiş sıcaklığı 25 C olarak tayin edilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polilaktik asitin camı geçiş sıcaklığı ise 57 C olarak saptanmıştır. Degradasyon testleri düşük molekül ağırlıklı polilaktik asitin degradasyon ömrünün hafta veya ay mertebesinde olduğunu ve degradasyonun homojen olarak gerçekleştiğini göstermiştir. FTIR ile polimerik yapının analizi yapılmıştır.

SUMMARY

Poly (DL lactic acid) with molecular weight range 10^3 - 10^5 was synthesized. DSC measurement shows the polymer is amorphous. Glass transition temperature (T_g) of low molecular weight polymer is less than 25 C. T_g of the high molecular weight polymer is 57 C. A preliminary degradation test shows the degradation is homogeneous and the polymer can be degraded from a few weeks to several months for low molecular weight polymer. FTIR spectra was measured to identify the polymer.

INTRODUCTION

Lactic acid, which has two optical isomers, L- lactic acid and D- lactic acid, is present in nature either as an intermediate or as an end-product in carbohydrate metabolism. It is widely distributed in all living things animals microorganism and plants. Its polymer (PLA), first studied by Carothers et al in 1932 [1], can be degraded enzymatically or nonenzymatically [2,3,4] because of the ester bonds in the main chains. With its advantages of nontoxicity and good biocompatibility, it is one of the most promising biodegradable materials for biomedical application and has attracted much attention in last decades. In order to get high MW PLA, with good mechanical properties, a two-stage process is usually necessary. First step is to convert the lactic acid into lactide, then PLA with relative high MW (more than 10^4) is synthesized by coordination polymerization [3,5]. This process is quite complex and conditions are quite restrict. However, for many applications, the good mechanical strength and high MW of a polymer

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

material are not compulsory. So, PLA with relative low MW may be used for these purposes. Although low MW PLA can be synthesized by simple condensation polymerization from lactic acid without catalysts as impurities little attention has paid to this process. In this study, a series of PLA with low MW (less than 10^4) were obtained by simple condensation polymerization without catalyst. DL- lactic acid was selected as a monomer, as poly (DL- lactic acid) is expected to have amorphous structure. This is more preferable for drug delivery applications. High MW poly (DL- lactic acid) was also synthesized from DL- lactid for a applications comparison. The polymer was characterized by FTIR and DSC measurements and a rough dégradation study of low MW PLA.

EXPERIMENTAL

Materials : DL- lactic acid, A.R (BDH Chemicals Ltd., UK), 88% aqueous solition
DL- lactide, m.p. 96-104 C (polysciences Inc., USA)

Synthesis of low molecular weight poly(lactic acid): Certain amount of lactic acid was charged into an ampoule bottle, keeping nitrogen flux through the bottle, placed it in an oven. The condensation polymerization was proceded at 190 C. After polymerization, the obtained polymer was yellowish and can be used directly without further purification as there is no catalyst and other impurities existed in the polymerization system.

Synthesis of high molecular weight poly (lactic acid): Certain amount of lactide and catalyst ($PbCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.15% w/w) were charged into an ampoule bottle, sealed the bottle in vacuum state. Placed it in an oven with controlled temperature at 160 C for 5 h. After polymerization, a slightly yellowish polymer was obtained and then purified, dried in vacuo at 40 C for 60 hours. The resulting polymer is a white and hard cocoon solid. Conversion of the process is 90%, MW is about 10^5 .

Characterization of the polymer: The polymer was dissolved in acetone, reprecipitated from distilled water, then washed with distilled water. The polymer was pressed with KBr into an IR sample. The spectrum was recorded in DR-8001 FTIR spectrophotometer (SHIMADZU, Japan). DSC measurements was conducted at a temperature range of 25 C- 200 C, with a heating rate of 10 C/min in Mettler TA 3000 DSC system (Switzerland). Certain amount of bulk polymer was put in distilled water at room temperature. The pH value of the medium was 5.5-6.5. The degradation time was determined at the point of oligomer droplets appears, by changing fresh distilled water (with degradation, the pH of medium will be decreased) and observing the morphology and strength of polymer at definite time intervals.

RESULTS & DISCUSSION

The FTIR spectrum of low MW polymer was shown in Figure 1. Assignation of the spectrum is 3510 cm^{-1} termal -OH, 3000 cm^{-1} , 2950 cm^{-1}

stretch of $-CH_3$, 1756 cm^{-1} $C=O$ stretch, 1460 cm^{-1} 1380 cm^{-1} bending of $-CH$, $1050-1150\text{ cm}^{-1}$ $C=O$ stretch, $950-750\text{ cm}^{-1}$ bending of $-CH$.

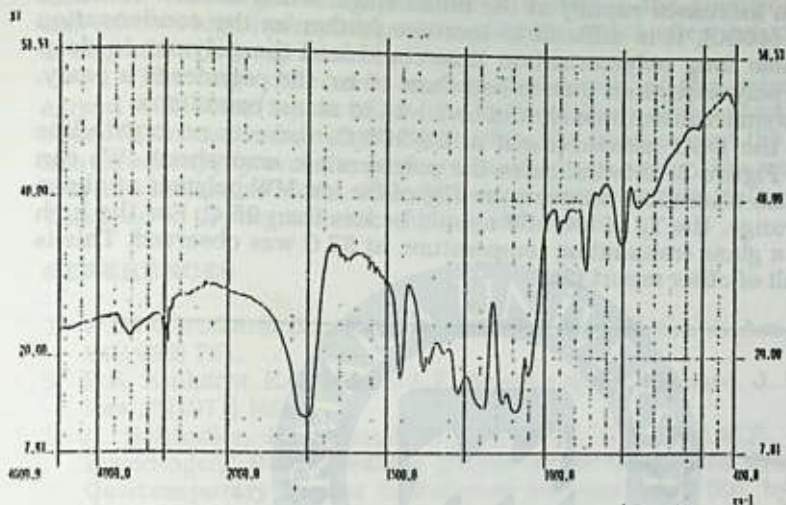


Figure 1. FTIR spectrum of low MW PLA (Sample No:5)

The spectrum is concomitant with the assigned structure of PLA. At high temperature, as the possibility of low MW PLA decomposing into lactide [5] and also some powder formed in our system especially polymerization time is more than 20 h. In order to elucidate if there is lactid formed in our system we compared the 2R spectrum of the polymer with lactide Figure 2.

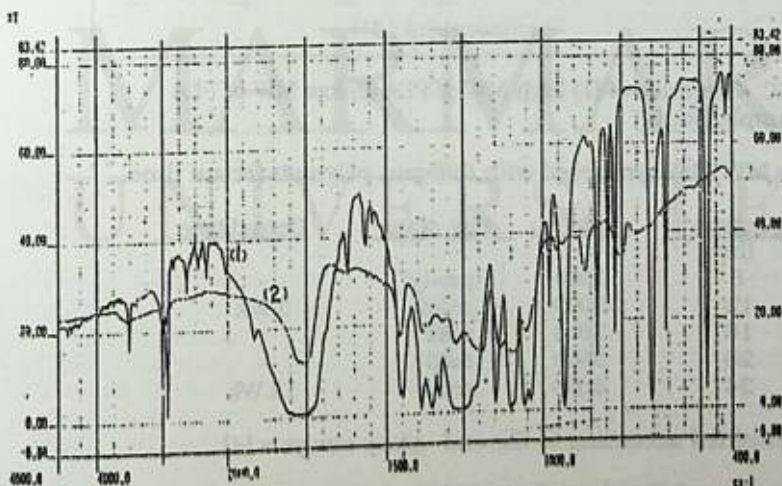


Figure 2. FTIR spectra of (1) lactide, (2) low MW PLA (sample No:5)

From the spectrums it shows there is no lactide formed by the thermal unzipping of the low MW polymer in our system. Low MW poly(lactic acid) synthesized with different condensation polymerization time is shown in Table 1. Mn increases rapidly at the initial stage. When the MW reaches a certain value (4000), it is difficult to increase further as the condensation equilibrium. Also long polymerization time could lead the polymer to deep colour. When polymerization time is less than 10 hr, the polymer is a paste. So suitable polymerization time should be 10-24 hr at our conditions.

From the DSC measurement at 25-200 C, there is no crystalline melting point Figure 3, this indicates the polymers are amorphous. We can not see the glass transition temperature (Tg) of the low MW polymer at above temperature range, the Tg of low MW should be less than 25 C. For the high MW polymer, a glass transmission temperature at 57 C was observed. This is the same result of other report [3].

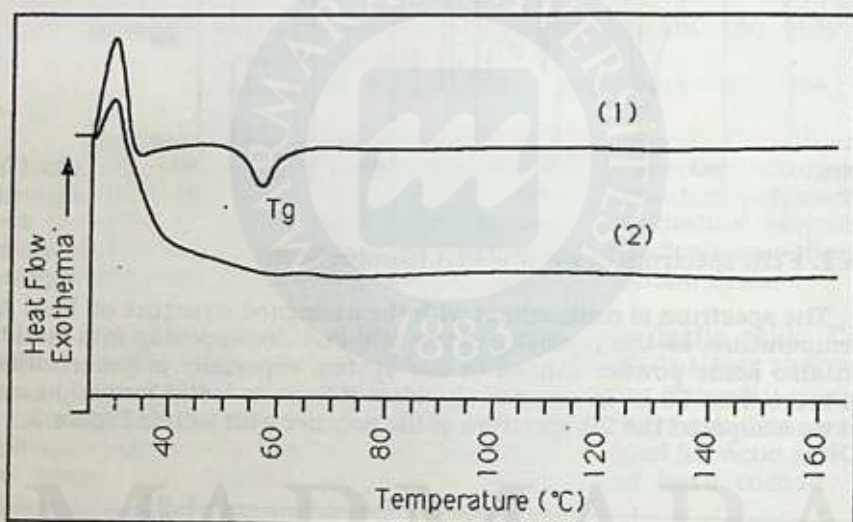


Figure 3. DSC Graphics of (1) high MW of PLA (2) low MW of PLA (sample No: 5)

TABLE 1: Low MW PLA synthesized with different polymerization time.

<u>sample no</u>	<u>polym.time</u> (hr)	<u>Mn *</u>	<u>Phy. state</u>	<u>Degrad.time</u>
1	8	1000	pasty	-
2	12	2000	solid	3 Wk
3	16	2800	solid	-
4	20	3500	solid	-
5	24	4000	solid	12 Wk

* Mn was determined according to the end-group analysis [4]

We conducted the degradation of the low MW polymer roughly. The polymer can be degraded rapidly because of its low MW and relative high hydrophilicity. It seems the degradation pattern is a homogenous one. Its degradation takes place in whole bulk of polymer, not only at the surface.

With degradation the body at polymer becomes fluxable pasty and at last oligomer with very low MW is formed, dispersed as liquid droplets in aqueous medium. This degradation phenomena is due to the amorphous structure and relative high hydrophilicity of the polymer, which often induce the polymer to degrade in homogeneous pattern.

The large difference in degradation rate of the polymer (Table 1) agreed with other report [4]. As the hydrophilicity of the polymer marketely depends on molecular weigth (MW). With MW decrease the hydrophilicity increased rapidly and the polymer swells much easler, the water penetrate into the molecular chain. The molecular chain emerges in the water media. This lead to the degradation much greater rate.

REFERENCES

1. W.H. Carothers, G.L. Dorough and F.J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, 54(1932) 761.
2. R.K. Kulkarni, E.G. Moore, A.F. Hegyetti and F. Leonard, *J. Biomed. Mat. Res.*, 5(1971) 169.
3. A. Schindler, R. Jeffcoat, G.L. Kimmel, C.G. Pitt, M.E. Wall, and R. Zweidinger, "Biodegradable polymers for sustained drug delivery in Contemporary Topics in Polymer Science" vol 2 (Ed. by E.M. Pearce and T.R. Schaeffgen) pp 251, 1977, Plenum Press, NY.
4. H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, M. Kumukara, *Eur. Polym. J.* 25(1979) 1019.
5. D.K. Gilding and A.M. Reed, *Polymer*, 20(1979)1459.
6. J. Rak, J.L. Ford, *Pharm. Acta Helv.*, 5-6 (1985) 162.

POLİ- α -HİDROKSİ METİL AKRİLATLAR : ESTERLEŞME VE ÇAPRAZ BAĞLANMA REAKSIYONLARI

Duygu AVCI ve Selim KÜSEFOĞLU

Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Bölümü, Bebek-İstanbul-Türkiye

POLY- α -HYDROXY METHYL ACRYLATES : ESTERIFICATION AND CROSSLINKING REACTIONS

SUMMARY

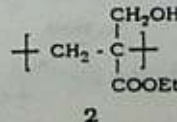
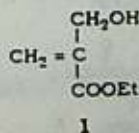
EHMA hexanoate was synthesized from the reaction of hexanoyl chloride with ethyl α -hydroxymethyl acrylate (EHMA) in %80 yield. Homopolymerization of EHMA hexanoate gave a soluble and thermoplastic polymer with a glass transition at -15' -20 °C and melting transition at 47.5 °C. Copolymerization of EHMA hexanoate with EHMA in varying ratios gave polymers that were now thermoplastic and more soluble as a result of internal lubrication of the long alkyl pendant group. Copolymers of EHMA hexanoate with styrene were also synthesized. EHMA bis adipate which can be used as a crosslinker was synthesized from the reaction of adipoyl chloride with EHMA. Homopolymerization and copolymerization of bis ester with MMA, styrene and EHMA gave crosslinked, insoluble polymers.

ÖZET

Etil α -hidroksimetilakrilat (EHMA) 'ın heksanoil klorür ile reaksiyonundan EHMA heksanat esteri %80 verimle sentez edilmiştir. EHMA heksanat esterinin polimerizasyonu camı geçiş sıcaklığı -15 -20 °C, erime sıcaklığı 47.5 °C olan termoplastik ve kolay çözünen bir polimer vermiştir. EHMA heksanatın EHMA ile çeşitli oranlarda kopolimerleşmesi uzun alkil guruplarının varlığı nedeniyle çözünürlüğü daha fazla olan, termoplastik polimerler vermiştir. EHMA heksanatın stiren ile kopolimerleri yapılmıştır. EHMA'ın adipoil klorürle reaksiyonundan çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilen EHMA bis-adipat esteri sentez edilmiştir. Bis esterin homopolimerleşmesi, MMA, stiren ve EHMA ile kopolimerleşmesi çapraz bağlı, çözünmeyen polimerler vermiştir.

GİRİŞ

Alfa pozisyonunda hidroksimetil grubu içeren akrilatlar son yıllarda önem kazanmış monomerlerdir. Bu tür alfa carbon üzerinde iki fonksiyonel grup içeren monomerler, hem değişik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerler vermekte hem de üzerlerindeki hidroksil grubu aracılığıyla çapraz bağlanabilmekte ve türevlendirilebilmektedir. Bu monomerlerden etil α -hidroksi metil akrilat (EHMA, 1)'in etil akrilatın formaldehit ile reaksiyonundan sentezi ve serbest radical başlatıcı ile poli-EHMA . 2. polimerini verişi daha önce açıklanmıştır (1,2,3).



EHMA'nın klorür, asetat, fenil ürethan ve trimetilsilil eter türevleri, siklo polimerleşmesi ve bisester sentezleri bilinmektedir (4,5). Bu çalışmada EHMA'nın mono ve diaçil klorürlerle verdiği esterlerin sentezlenmesi, polimerleştirilmesi ve kopolimerleştirilmesi amaçlanmıştır.

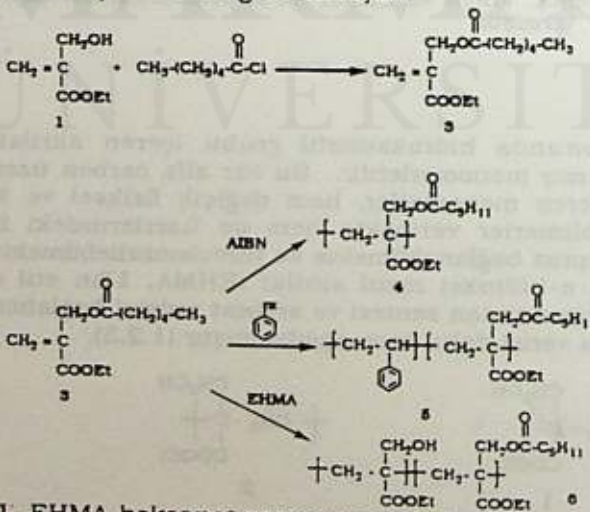
DENEL BÖLÜM

EHMA, etil akrilatın paraformaldehit ile 65 °C de 1,4-diazabisklo [2.2.2] oktan (DABCO) katalizörlüğünde reaksiyonundan sentezlenmiştir. EHMA heksanat ve bis adipat esterleri asit klorürlerin (heksanoil klorür ve adipoil klorür) EHMA ile 0 °C de reaksiyonundan elde edilmiştir. Polimerleşme ve kopolimerleşme reaksiyonları 60 ve 70 °C de 2 ağı. % 2,2-Azobisisobutironitril (AIBN) kullanılarak yapılmıştır. EHMA heksanat homopolimeri ve EHMA heksanat-stiren kopolimerleri CHCl₃ da çözülüp metanol ile çöktürülerek; EHMA-EHMA heksanat kopolimerleri ise asetonda çözülüp su ile çöktürülerek saflaştırılmıştır. EHMA heksanat-stiren kopolimerlerindeki monomer mol oranları ¹H-NMR ile bulunmuştur. Monomer ve polimerlerin karakterizasyonu için Varian T60A NMR spektrometer, Perkin Elmer 1600 FT-IR spektrometer, Shimadzu DSC-41 tarayıcı kalorimetre kullanılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

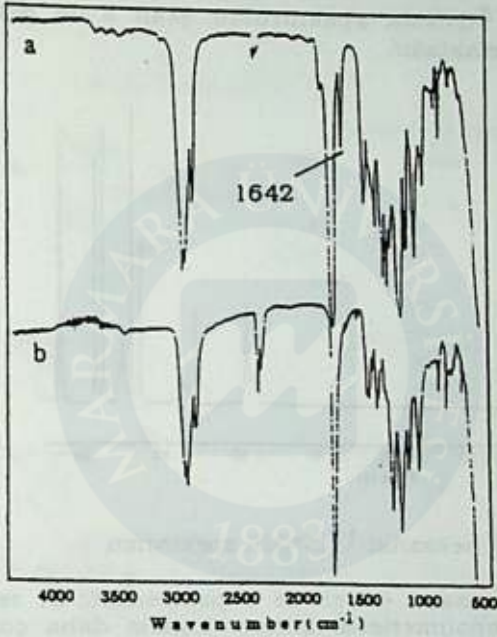
EHMA-Heksanat Esteri

Poli-EHMA yüksek seviyede hidrojen bağlı ve bundan dolayı kristalin ve çok yüksek yumuşama noktasına sahip bir polimerdir. Bu polimere uzun alkil zincirlerinden oluşan grupların takılması hidrojen bağlanmasını azaltarak hem daha fazla çözünür, hem de erime ve camı geçiş sıcaklığı daha alçak olan bir polimer vermelidir. Bu amaçla EHMA'nın heksanoil klorürle reaksiyonu gerçekleştirilmiş heksanat esterini, 3, %80 verimle elde edilmiştir. EHMA heksanat esterini kaynama noktası 139°C (3mm Hg) olan renksiz sıvıdır. EHMA heksanat esterinin sentezi ve reaksiyonları Şema 1 de gösterilmiştir.

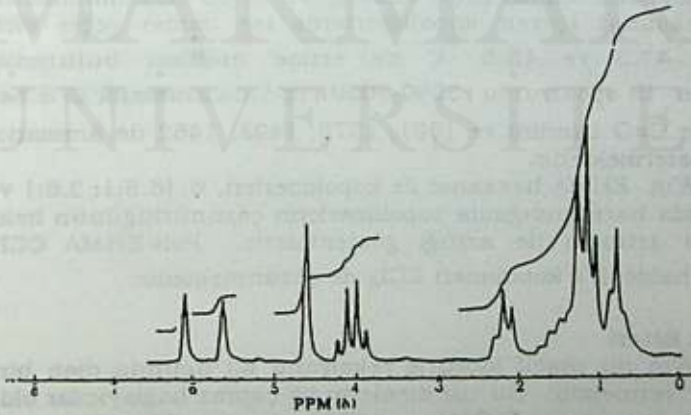


Şema 1. EHMA heksanat sentezi ve reaksiyonları

Ester 3 ün IR spektrumu (Şekil 1) hidroksil grubu olmadığını, 1742 ve 1724 cm^{-1} de farklı iki karbonil bandını ve 1642 cm^{-1} de çift bağ bandını göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 2 de gösterilmiştir.

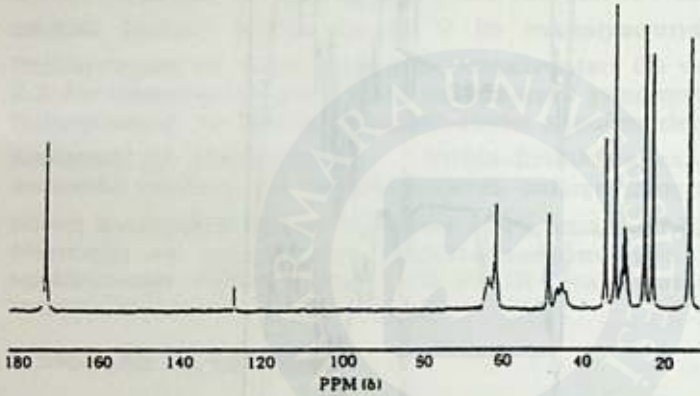


Şekil 1. EHMA heksanat a) monomer IR spektrumu b) homopolimer IR spektrumu



Şekil 2. EHMA heksanat $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EHMA heksanat esteri, 3. 60 °C de 2% AIBN ile ısıtıldığında poliheksanat esteri, 4. elde edilmiştir. Polymer 4 beyaz renkte, CHCl_3 , CCl_4 ve asetonunda çözünen bir polimer olup DSC spektrumundan camı geçiş sıcaklığı -15 -20 °C. erime sıcaklığı 47.5 °C bulunmuştur. IR spektrumunu (Şekil 1) çift bağ bandının (1642 cm^{-1}) kaybolduğunu göstermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunu Şekil 3 de gösterilmiştir ve beklenen yapıya uymaktadır.



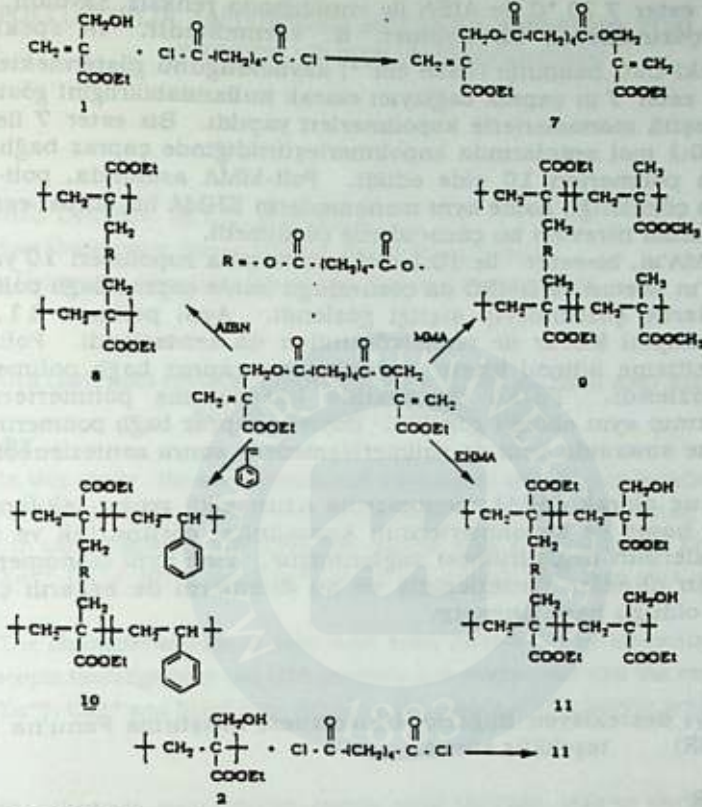
Şekil 3. Poli-EHMA heksanat ^{13}C -NMR spektrumu

EHMA heksanatın stiren ile kopolimerleri, 5. sentezlenmiş ve beklenildiği gibi kopolimerlerin stirene kıyasla daha çözünür olduğu gözlenmiştir. 22, 49, 53, 69 mol % stiren içeren kopolimerler asetonunda çözünürken; 80 ve 89 mol % stiren içerenler çözünmemiştir. Kopolimerlerin DSC ile incelenmesi sonucunda 12 ve 22 % heksanat içeren kopolimerlerde camı geçiş sıcaklığı 75 ve 65 °C bulunmuştur. 34 ve 47 % heksanat içeren kopolimerlerde ise camı geçiş sıcaklığı gözlenmeyip 47.5 ve 45.5 °C de erime noktası bulunmuştur. Kopolimerlerin IR spektrumu $3080\text{-}3030 \text{ cm}^{-1}$ da aromatik C-H bandını, 1735 cm^{-1} de C=O bandını ve 1601, 1575, 1493, 1452 de aromatic C=C bandlarını göstermektedir.

EHMA'nın EHMA heksanat ile kopolimerleri, 6. (6.8:1; 3.6:1 ve 1:1) mol oranlarında hazırlandığında kopolimerlerin çözünürlüğünün heksanat miktarlarının artması ile arttığı gözlenmiştir. Poli-EHMA CCl_4 de çözünmediği halde 1:1 kopolimeri CCl_4 de çözünmektedir.

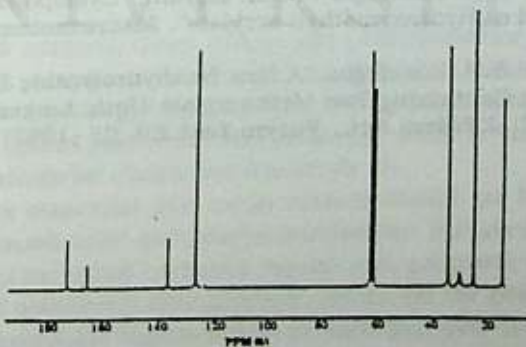
EHMA-Adipat Esteri

EHMA'nın bir diaçil klorürle reaksiyonu iki ucunda dien birimleri olan bir ester vermelidir. Bu tür dienlerin iyi çapraz bağlayıcılar oldukları bilinmektedir. Bu amaçla EHMA'nın adipil klorür ile reaksiyonundan EHMA adipat esteri, 7. sentez edilmiştir. EHMA bis adipat esteri sentezi ve reaksiyonları Şema 2 de gösterilmiştir.



Şema 2. EHMA bis adıpat sentezi ve reaksiyonları

Bis ester 7 nin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 4) 9 farklı karbona ait tepecikler görülmektedir. Bunlardan 165 ve 172 ppmdeki tepecikler iki farklı ester karbonilini göstermektedir. IR spektrumu hidroksil grubu olmadığını ve iki estere ait karbonil gruplarının 1736 cm^{-1} de üstüste geldiğini göstermektedir.



Şekil 4. EHMA bis adıpat ^{13}C -NMR spektrumu

Bis ester 7 70 °C de AIBN ile ısıtıldığında renksiz, saydam, hiçbir çözücüde çözünmeyen bir polimer, 8, vermektedir. IR spektrumu monomerdeki C=C bandının (1638 cm⁻¹) kaybolduğunu göstermektedir.

Bis ester 7 in çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilirliğini göstermek amacıyla çeşitli monomerlerle kopolimerleri yapıldı. Bis ester 7 ile MMA ve stiren 10:1 mol oranlarında kopolimerleştirildiğinde çapraz bağlı MMA 9 ve stiren polimerleri 10 elde edildi. Poli-MMA asetonda, poli-stiren kloroformda çözüldüğü halde aynı monomerlerin EHMA bis adapat esterleri ile çapraz bağlanan türevleri bu çözücülerde çözülmedi.

EHMA'nın, bisester ile 10:1 mol oranlarında kopolimeri 10 yapıldı. Poli-EHMA 'ın aseton ve DMSO da çözüldüğü halde çapraz bağlı polimerin bu çözücülerde çözünmeyip şiştiği gözlemlendi. Aynı polimer, 11, poli-EHMA'nın adipoil klorür ile reaksiyonundan da sentezlendi. Polimerin aseton çözeltisine adipoil klorür eklendiğinde çapraz bağlı polimerlerin çöktüğü gözlemlendi. Farklı iki şekilde hazırlanmış polimerlerin IR spektrumlarının aynı olduğu görüldü. Böylece çapraz bağlı polimerin hem polimerleşme sırasında hem de polimerleşmeden sonra sentezlenebileceği gösterildi.

Sonuç olarak EHMA monomerine uzun alkil grubu takılarak bu monomerin homo ve kopolimerlerinin kristalinite, çözünürlük ve camsı geçiş özelliklerinin değiştirilmesi sağlanmıştır. Yine aynı monomerin bis esterleri olan di-enler sentezlenmiş ve bu di-enlerin de başarılı çapraz bağlayıcılar olduğu kanıtlanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Boğaziçi Üniversitesi Araştırma Fonu'na (Proje no:88B0548R) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. L.J. Mathias, S.H. Küsefoğlu ve A.O. Kress, "Functional Methacrylate Monomers.Simple Synthesis of Alkyl α -(Hydroxymethyl)acrylates". **Macromolecules**, 20 (1987) 2326 - 2328.
2. L.J. Mathias ve S.H. Küsefoğlu, "New Difunctional Methacrylate Ethers and Acetals: Readily Available Derivatives of α -Hydroxymethyl Acrylates". **Macromolecules**, 20 (1987) 2039 - 2041.
3. L.J. Mathias ve S.H. Küsefoğlu, U.S.Patent 4,999,410 (1991).
4. L.J. Mathias ve S.H. Küsefoğlu ve J.E. Ingram, "Cyclopolymerization of the Ether of Methyl α -(Hydroxymethyl) acrylate". **Macromolecules**, 21 (1988) 545 - 546.
5. L.J. Mathias ve S.H. Küsefoğlu, "A New Nonhydrolyzable Ether Crosslinking Agent Containing Two Methacrylate Units Linked Through the α -methyl Carbons". **J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed.** 25 (1987) 451 - 453.

**POLİ (AKRİLİK ASİT)'İN BAZI METAL VE AMONYUM TUZLARININ
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

SATILMIŞ BASAN ve I.C. McNEILL

*Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye
Glasgow University, Chemistry Department, G12 8QG Scotland, UK*

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SOME METALS AND AMMONIUM
SALTS OF POLY (ACRYLIC ACID)**

SUMMARY

In this study, the some metals and ammonium salts of poly (acrylic acid) have been synthesized by neutralization of the appropriate metal hydroxide, oxide and chloride in same medium. The three Poly (acrylic acid) salts contained Zn^{++} , Ca^{++} , $COOH$; Zn^{++} , Ca^{++} , NH_4^+ and NH_4^+ groups respectively have been obtained by this method.

The characterizations of salts have been carried out by elements analysis, spectroscopic investigations and DTA analysis. It is understood that the certain amounts of Zn^{++} , Ca^{++} and NH_4^+ ions placed on the chains of Poly (acrylic acid)

ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözeltide, uygun metal hidroksit, oksit ve klorürleri kullanılarak Poli (akrilik asit)in Zn^{++} , Ca^{++} , $COOH$; Zn^{++} , Ca^{++} , NH_4^+ ve NH_4^+ iyonları içeren tuzları sentezlenmiştir.

Elde edilen tuzların karakterizasyonları, element analizi, spektroskopik inceleme ve DTA analizi ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, poli (akrilik asit) zincirleri üzerine belli miktarlarda Zn^{++} , Ca^{++} ve NH_4^+ iyonlarının yerleştirebildiği anlaşılmıştır.

GİRİŞ

Polimerik asitlerin metal tuzları gibi polielektrolitler, yüksek elastik modülü, yüksek yumuşama sıcaklıkları, iyi ısıl dayanıklılığı ve düşük ısıl genleşme katsayıları gibi bazı istenen özelliklere sahiptirler (1). Son yıllarda da, metal içeren polimerler, yarı iletkenler, ısıl ve kimyasal dayanıklılığı yüksek malzemeler olarak önerilmektedir (2).

Zn ve Ca stearatlar gibi metal karboksitler ise Poli(vinil klorür) (PVC) için en önemli ticari stabilizerler içindedirler. Poli(akrilik asit)'in metal tuzlarının da bu tür metal karboksit yapılar için, polimerik yapıya daha uygun bir kaynak olabileceği düşünülebilir. Ayrıca bu tür polimerik tuzlarda, metal iyonları kolaylıkla değiştirilebilir ve karboksil iyon değişimleri kontrol edilebilir (3-5).

Bu nedenle, bu çalışmada, PVC için polimer esaslı yeni bir stabilizer meydana getirmek için Poli (akrilik asit) (PAA)'ın aynı zincirde: a) Zn^{++} , Ca^{++} ve $-COOH$, b) Zn^{++} , Ca^{++} ve NH_4^+ , c) NH_4^+ grupları bulunan tuzları sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

YÖNTEM

Bu çalışmada $M_w=5000$ olan ağırlıkça %50 oranında suda çözünmüş PAA (Aldrich) kullanılmıştır.

Zn^{++} , Ca^{++} ve $-COOH$ gruplarını içeren poli(akrilik asit) tuzu, (ZnCa-PAA), hazırlamak için, 40°C taki su banyosunda şiddetle karıştırılan 10 gr PAA içeren 100 cm³ çözeltiye, çözünmeyinceye kadar eşit miktarda $Ca(OH)_2$ (BDH) ve ZnO (Hopkin and Williams) eklenmiştir. Çözünmeyen ZnO ve $Ca(OH)_2$ süzülükten sonra elde edilen tuzun bir kısmı bol asetonla çöktürülmüş, çökmeyen kısımda suyu uçurularak elde edilmiştir. $Ca(OH)_2$ ve ZnO'nun sudaki çözünürlükleri çok düşük olduğu için ($Ca(OH)_2$: 0°C'da 0.185 gr/100 cm³, ZnO: 29°C'ta 0.00016 gr/cm³) 10 gr PAA da bulunan ortalama tekrarlanan birime ($COOH$ gruplarına) eşdeğer Zn^{++} ve Ca^{++} iyonları içeren çözeltilerin hazırlanması mümkün olmamıştır. Bu nedenle, ayrıca suda çözünürlüğü iyi olan $CaCl_2$ ve $ZnCl_2$ 1M çözeltileri hazırlanarak PAA daki $COOH$ mol sayısının üçte birine eşdeğer Zn^{++} ve Ca^{++} iyonları, aynı koşullarda eklenmiştir. 2 saat karıştırıldıktan sonra Analar Aseton ile çöktürülmüş ve beyaz çökelek ayrılıp vakum etüvünde kurutulmuştur. Zn^{++} , Ca^{++} ve NH_4^+ içeren PAA tuzlarını ($ZnCaPANH_4$) elde etmek için ise, 10 gr PAA içeren 100 cm³ sulu çözeltinin Fenoltalein eşliğinde dönüm noktasına kadar Analar NH_3 ile titre edildikten sonra bir miktar daha fazla NH_3 eklenmiştir.

Sonra çözünmeyinceye kadar $Ca(OH)_2$ ve ZnO eklenerek 40°C ta 2 saat şiddetle karıştırılmıştır, sonra fazla $Ca(OH)_2$ ve ZnO süzülerek ayrılmış kalan süzütünden Aseton ile $ZnCaPaNH_4$ tuzu çöktürülerek ayrılmış, çökmeyen kısım ise suyu uçurularak ikinci fraksiyon olarak elde edilmiştir. Ayrılan katılar vakum etüvünde kurutulmuştur.

NH_4^+ grubu içeren PAA tuzları (NH_4PA) ise 10 gr PAA içeren 100 cm³ sulu çözeltide fenoltalein eşliğinde NH_3 ile dönüm noktasına kadar titre edildikten sonra bol asetonla çöktürülerek ayrılmış ve elde edilen katı vakum etüvünde kurutulmuştur.

Elde edilen katı PAA ile $ZnCaPAA$, $ZnCaPANH_4$ ve NH_4PA tuzlarının karakterizasyonu için Carlo Erba Model 1106 Element Analizer ile C, H ve N elementleri analiz edilmiştir. Orion 940 Ionanalizer ile pH tayinleri yapılmıştır. Ayrıca Perkin Elmer 1106 Model AAS ile Zn; Perkin Elmer 370A model AAS ile Ca metalleri analiz edilmiştir.

Elde edilen tuzların ve PAA'nın Philips PU 9800 FTIR ile spektroskopik incelemesi yapılmıştır. Son olarak, DuPont 950 Model DTA'da örneklerin DTA eğrileri 10°C/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde kaydedilmiştir.

ÖN BULGULAR

PAA ten Zn^{++} ve Ca^{++} içeren tuzlarının hazırlanmasında genellikle suda az çözünen ZnO ve $Ca(OH)_2$ kullanılmaktadır. (4,5). Ancak bu durumda polimer zincirine yerleşecek Zn^{++} ve Ca^{++} iyon miktarları ZnO ve $Ca(OH)_2$ 'in sudaki çözünürlükleri ile sınırlı olmakta ve bu yüzden de polimer zincirine eşit miktarda Zn^{++} ve Ca^{++} iyonu yerleştirmek mümkün olmamaktadır. Zincirdeki Zn^{++} ve Ca^{++} iyon miktarlarını kabaca kontrol etmek için iyon kaynağı olarak suda çözünen $ZnCl_2$ ve $CaCl_2$ 'ün bir molarlık çözeltisi kullanılmıştır.

Elde edilen PAA, $ZnCaPAA$, $ZnCaPANH_4$ ve NH_4PA örneklerine katılabilen NH_4 , Zn^{++} ve Ca^{++} miktarları hakkında bilgi elde etmek amacıyla önce tüm örneklerin C,H ve N elementleri, analiz edilerek pH değerleri ile birlikte Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. PAA, $ZnCaPAA$, $ZnCaPANH_4$ ve NH_4PA örneklerinin C,H,N ve O elementlerinin miktarları ve pH değerleri

Kod	Örnek	pH	C(%)		H(%)		N(%)	
			Teorik	Denel	Teorik	Denel	Teorik	Denel
SO	PAA	3.38	50.00	48.72	5.56	5.92	-----	-----
SVI	$ZnCaPAA$	3.28	39.05	32.11	3.48	4.60	-----	-----
SIV	$ZnCaPAA$	5.56	39.05	39.99	3.48	4.94	-----	-----
SIVB	$ZnCaPAA$	4.40	39.05	44.74	3.48	5.83	-----	-----
SII	$ZnCaPAA$	5.03	39.05	41.04	3.48	4.76	-----	-----
SIIB	$ZnCaPAA$	3.98	39.05	41.04	3.48	4.78	-----	-----
SV	NH_4PA	6.58	40.45	45.19	7.87	7.55	15.73	5.62
SI	$ZnCaPANH_4$	6.44	37.66	34.94	3.98	5.05	2.93	5.03
SIII	$ZnCaPANH_4$	8.05	37.66	36.54	3.98	5.36	2.93	6.27
SIIB	$ZnCaPANH_4$	6.83	37.66	40.01	3.98	5.74	2.93	6.51

Tablo 1.'de pH ve C,H,N element analiz sonuçları verilen örneklerin aynı çözeltilerinden Zn ve Ca miktarları da AAS ile analiz edilerek Tablo 2'de verilmiştir.

PAA ve ondan elde edilen $ZnCaPAA$, $ZnCaPANH_4$ ve NH_4PA tuzlarının KBr disk tekniği ile FTIR spektrumları kaydedilmiş ve Şekil 1 ve Şekil 2 de gösterilmiştir.

$ZnCl_2$ ve $CaCl_2$ kullanılarak hazırlanan $ZnCaPANH_4$ tuzlarının elde edilmesinde NH_4Cl 'ünde oluşma olasılığı vardır. Bunu anlayabilmek için elde edilen tuz örneklerinin yanısıra NH_4Cl 'ün de DTA eğrileri kaydedilerek Şekil 3 ve Şekil 4'te gösterilmiştir.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Tablo 1 incelendiğinde, elde edilen $ZnCaPAA$ ve $ZnCaPANH_4$ tuzlarının asetonlu ortamda çökmeyen fraksiyonlarının pH değerleri, çöken fraksi-

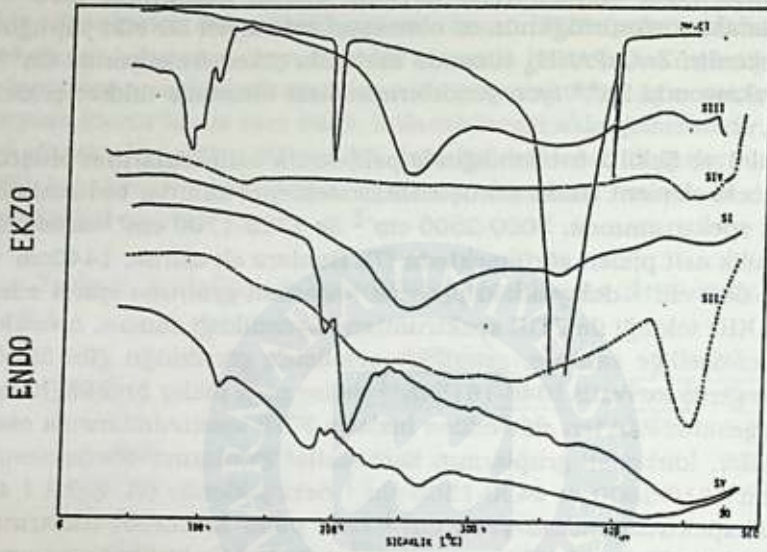
Poli (akrilik asit) zincirlerine katılan Zn^{++} ve Ca^{++} iyonları ise beklenen değerlere göre oldukça düşüktür. Fakat suda çözünen iyon kaynakları kullanılarak elde edilen tuzlardaki Zn^{++} ve Ca^{++} iyon yüzdelerinin diğerlerinden oldukça fazla olması, iyon kaynağı olarak kullanılan ZnO ve $Ca(OH)_2$ 'in sudaki çözünürlüğünün az olmasının sınırlayıcı bir etki yaptığını düşündürmektedir. $ZnCaPANH_4$ tuzunda asetonda çöken fraksiyonda Ca^{++} ; çökmeyen fraksiyonda Zn^{++} iyon yüzdelerinin fazla olmasında dikkat çekicidir.

Şekil 1 ve Şekil 2 incelendiğinde poli(akrilik asit) tuzlarının oluştuğuna dair önceki element analiz sonuçlarını destekleyici kanıtlar bulunabilir. PAA ait FTIR spektrumunda, $3000-2500\text{ cm}^{-1}$ ile $1725-1700\text{ cm}^{-1}$ arasında tipik karboksilik asit pikleri görülmektedir (7). Bunlara ek olarak, 1440 cm^{-1} , 900 cm^{-1} ve 660 cm^{-1} dolayındaki piklerde karboksil grubuna işaret eden piklerdir (8). KBr tekniği ile FTIR spektrumları kaydedildiği zaman, örnekler de nem çekici özelliğe sahipse, genellikle şekillerde görüldüğü gibi $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ ve geniş kuvvetli $1640-1615\text{ m}^{-1}$ de ise zayıf pikler örnekte kalan suyun göstergesidir. PAA'ten elde edilen tuzların FTIR spektrumlarında esas ilgilenen pikler, karboksil gruplarının karboksilat iyonlarına dönüşmesinden ileri gelen $1610-1500$ ve $1430-1300\text{ cm}^{-1}$ deki piklerdir (8). Şekil 1 de PAA'nın FTIR spektrumundaki 1700 cm^{-1} deki pikin $ZnCaPAA$ tuzlarının spektrumlarında tamamen kaybolmaması, pH değerleri ile birlikte amacımıza uygun olarak bir kısım $COOH$ gruplarının hala örnek kaldığını göstermektedir. Başka dikkat çekici bir durumda, $ZnCaPAA$ tuzların asetonda çöken fraksiyonlarında $COOH$ piklerinin karboksilat iyonunun piklerinden biraz daha şiddetli olmasıdır.

Şekil 2 deki $ZnCaPANH_4$ ve NH_4PA tuzlarında ise farklı olarak $3300-3030\text{ cm}^{-1}$ de NH_4^+ iyonlarından ileri gelen kuvvetli bir pik gözlenmelidir (7). Ancak şekilde görüldüğü gibi, $ZnCAPANH_4$ ve NH_4PA örneklerinin de nem çekici özelliğinden dolayı NH_4 den ileri gelen pik ile nemden ileri gelen pikler örtüşmektedir. $ZnCaPANH_4$ ve NH_4PA tuzları hazırlanırken tüm karboksil grupları titrasyonla karboksilat iyonları haline çevrildiği için PAA spektrumunda görülen 1700 cm^{-1} dolayındaki şiddetli pik, $ZnCaPANH_4$ ve NH_4PA spektrumlarında $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ e kaymıştır. Bu da NH_4^+ içeren tuzları hazırlamada da amacımıza ulaştığımızı göstermektedir.

Şekil 3 ve Şekil 4 'teki PAA, $ZnCaPAA$, $ZnCaPANH_4$ ve NH_4PA tuzlarına ait DTA eğrileri incelendiğinde, örneklerin nem çekiciliğine ve kristalite özelliğine işaret eden kanıtlar bulunabilmektedir. Şekil 3'te DTA eğrileri görülen örnekler, 200°C ta ısıl bozunmaya başlamakta ancak esas önemli ağırlık kaybı 450°C civarında olmaktadır (9). Şekil 4'de DTA eğrisi görülen NH_4PA tuzu ise 200°C ta önemli ağırlık kaybına uğramaktadır ve daha yüksek sıcaklıklarda ısıl bozunma devam etmektedir. $ZnCl_2$ ve $CaCl_2$ kullanılarak elde edilen $ZnCaPANH_4$ tuzunda NH_4Cl safsızlığının olup olmadığını anlamak için NH_4Cl ve SI örneklerine ait DTA eğrileri karşılaştırmak gerekir. NH_4Cl ait egride 350°C taki çok şiddetli piki andırır çok zayıf bir pikin, SI eg-

risinde de görülmesi, element analiz sonuçlarında %N içeriklerinin beklenenden biraz fazla çıkması ile birlikte düşünülünce tuz içinde çok az NH_4Cl kalmış olabileceği şüphesini doğurmaktadır.



Şekil-3. PAA, ZnCaPAA, ZnCaPANH₄ ve NH₄ PA tuzlarının DTA Eğrileri

Sonuç olarak elde edilen ZnCaPAA, ZnCaPANH₄ tuzlarına ait element analizi, spektroskopik ve DTA analizleri sonucunda, PAA zincirlerine yanında COOH ve NH₄ grupları da olacak şekilde belli bir miktar Zn ve Ca iyonlarının yerleştirilebildiği ve elde edilen tuzların da nem çekici ve kristal yapıda olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. W.E. Fitzgerald and L.E. Nielson *Proc.Roy.Soc. (London) Ser. A* 282, 137 (1964)
2. J.Skupinska, H. Wilczura and H.Boniuk *J.Thermal Anal.* 26, 1017 (1986)
3. I.C. McNEILL and S.M.T. Sadeghi *Polym.Deg. Stab.* 30, 213-230 (1990).
4. I.C. McNEILL and S.M.T. Sadeghi *Polym.Deg. Stab.* 30, 267-282 1990
5. I.C. McNEILL and M. ZULFIQAR *J.Polym.Sci. PCE* 16, 3201-3212 (1978)
6. I.C. McNEILL and M. ZULFIQAR *Polym.Deg. Stab.* 1, 89-104 (1979)
7. D.H. Williams and I. Fleming *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry* Fourth Edition. Mc Graw Hill, (1988), 49.
8. S.M.T. Sadeghi (Ph. D. Thesis) Glasgow University, Chemistry Department (1990).
9. S. Basan ve I.C. McNEILL *Polym.Deg. Stab.* (basımda).

STEREOSPESİFİK POLİ(METİL METAKRİLAT)'IN

KONFORMASYON KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayten KUNTMAN ve Bahattin BAYSAL*

Istanbul Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, 80626 Maslak-Istanbul-Türkiye

**Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 80815, Bebek-Istanbul, Türkiye*

DETERMINATION OF CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF STEREOSPECIFIC POLY(METHYL METHACRYLATE)

SUMMARY

A study of dipole moments of Isotactic poly(methyl methacrylate) (I-PMMA), Syndiotactic poly(methyl methacrylate) (S-PMMA), and atactic poly(methyl methacrylate) (A-PMMA) in benzene solution has been made over a wide range of temperatures. Using three state shema values of dipole moment ratios (D_{∞}) for I-PMMA, S-PMMA and A-PMMA with rotational isomeric state were calculated.

These results were compared with previous dipole moment measurements. Experimental values of D_{∞} were obtained as 0.68, 0.5, 0.57 and calculation results of D_{∞} were 0.68, 0.53 and 0.59 for I-PMMA, S-PMMA and A-PMMA at 25°C, respectively. It is shown that the experimental results are in good agreement with calculations at 25°C.

ÖZET

İsotaktik poli(metil metakrilat)'ın (I-PMMA), sindiyotaktik poli(metil metakrilat)'ın (S-PMMA) ve ataktik poli(metil metakrilat)'ın (A-PMMA) benzendeki çözeltilerinin dipol momentleri geniş bir sıcaklık aralığında belirlenmiştir. Dönme izomerleri modeli kullanılarak I-PMMA, S-PMMA ve a-PMMA zincirlerinin değişik enerji değerleri için dipol moment oranları (D_{∞}) hesaplanmıştır.

Elde edilen bu sonuçlar daha önceki dipol moment ölçümleriyle karşılaştırılmıştır. I-PMMA, S-PMMA ve A-PMMA zincirleri için 25°C de ölçülen ve hesaplanan D_{∞} oranlarının uyum içinde olduğu görülmüştür.

GİRİŞ

Ana zince dik dipolmoment bileşeni içeren vinil polimerlerinin ortalama dipol momentleri ve konformasyon özellikleri deneysel ve istatistiksel yöntemlerle belirlenebilmektedir. Poli(metil metakrilat)'ın konformasyon enerji hesapları ilk olarak Sundararajan ve flory tarafından zincirin trans (t) ve gouche (g) olmak üzere iki izomerik durumu göz önüne alınarak incelenmiştir(1). İstatistik ağırlık matrisleri ve karakteristik oran (C_{∞}) belirlenmiştir. Daha sonra I-PMMA ve S-PMMA zincirlerinin trans (t) ve gouche (g ve \bar{g}) olmak üzere üç izomerik durumu göz önüne alınarak C_{∞} değerleri ortaya konmuştur(2). Yakınlarda yapılan bir çalışmada ise poli(etil metakrilat)'ın (PRMA) dipol moment değerleri farklı çözücülerde ölçülmüştür(3). Ayrıca, dönme izomerleri modeli ile dipol momentleri

hesaplanmıştır. Özgün polimer çözücü etkisi gösterilmiştir.

Bu çalışmada I-PMMA, S-PMMA ve A-PMMA zincirlerinin benzendeki çözeltilerinin 25-65°C sıcaklık aralığındaki dipol momentleri belirlenmiştir. Dönme izomerleri modeli ile elde edilen sonuçlarla ölçü sonuçları karşılaştırılmıştır.

DENEL BÖLÜM

Deneyisel çalışmalarda kullanılan I-PMMA ve S-PMMA Polysciences Inc. ürünü olup, molekül ağırlıkları sırayla 1.8×10^5 ve 1.0×10^5 olarak belirtilmiştir. A-PMMA ise metil metakrilatın blok polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Standart temizlik ve polimerizasyon işlemlerinden sonra elde edilen polimerin molekül ağırlığı 25°C de kloroformda viskozimetre ile belirlenmiştir.

$$[\eta] = 4.8 \times 10^{-3} P_n^{0.8} \quad (1)$$

eşitliği kullanılarak A-PMMA'nın ortalama molekül ağırlığı $M_v = 7.0 \times 10^4$ olarak bulunmuştur.

Bütün dielektrik ölçümleri 2 MHz sabit frekansta çalışan WTW model DM-01 dipolmetrede gerçekleştirilmiştir. Dielektrik ölçümlerinde kullanılan benzen standart temizlik işlemlerinden ve fraksiyonlu destilasyondan sonra 4A moleküler kurutucu üzerinde tutulmuştur. Polimerin dielektrik sabitinin (ϵ) ağırlık fraksiyonu ile değişimi (w) $\omega \cong 1.0 \times 10^{-2}$ 'den küçük konsantrasyon değerleri için lineer olduğu daha önce yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. Bu sebeple, ölçümlerde kullanılan bütün çözeltiler bu değerden daha küçük konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları $[2.9 \times 10^{-3} < w < 8.9 \times 10^{-3} \text{ g polimer/g çözelti}]$ olarak belirlenmiştir.

Yapılan dielektrik ölçümlerinden yararlanılarak polimer zincirinin tekrarlanan biriminin dipol moment kareleri ortalaması değerleri, $\langle \mu^2 \rangle / x$, Guggenheim ve Smith bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\langle \mu^2 \rangle / x = (27kT\mu_0)(4\pi N d_1)^{-1} (\epsilon_1 + 2)^{-2} [\partial \epsilon / \partial w]_{w \rightarrow 0} \cdot (\partial n^2 / \partial w)_2)_{w \rightarrow 0} \quad (2)$$

burada x polimer zincirinin tekrarlanan birim sayısını, k Boltzmann sabitini, T mutlak sıcaklığı, μ_0 tekrarlanan birimin mol ağırlığını, d çözücü yoğunluğunu, N Avogadro sayısını, n refraktif indeksi, 1 ve 2 saf çözücü ve çözeltiliyi göstermektedir. Diğer yandan

$$\langle \mu_0^2 \rangle = z^{-1} G_0 \left[\prod_{k=1}^{x-1} U' G'_k \right] G_x \quad (3)$$

eşitliği kullanılarak I-PMMA, S-PMMA ve A-PMMA zinciri için dipol moment değerleri simüle edildi. Burada z partiyon fonksiyonunu; u' , G_0 , G'_k ve G_x generatör süpermatrislerini göstermektedir.

25°C de I-PMMA, S-PMMA ve A-PMMA zincirinin tekrarlanan birimlerinin dipolmoment kareleri ortalamasının sonuçları ve sıcaklık katsayıları Tablo 1'de verilmiştir.

I-PMMA ve S-PMMA zincirlerinin dipol moment oranlarının konformasyon enerjileriyle değişimi incelenmiştir. Ester grubu dipol moment

-32°, 0°, 17° ve 40° değerleri için dipol moment hesapları yapılmıştır. Bu hesaplarda ester grubunun dönme açısı (α)'nın değeri $\alpha = 0$ ve $\alpha = 180^\circ$ olarak alınmıştır.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yapılan çalışmada, isotaktik, sindiyotaktik ve ataktik poli metil metakrilat zinciri için dipol moment değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin farklı olduğu görülmüştür. Polimeri karakterize eden bir büyüklük olan dipol moment oranı $D_\infty = (\langle \mu^2 \rangle / x / \mu^2)$, μ_0 tekrarlanan birimin dipol momentli olmak üzere, I-PMMA, S-PMMA ve A-PMMA için 0.68, 0.51 ve 0.57 olarak ölçülmüştür. Dönme izomerleri modeli kullanılarak hesaplanan dipol moment değerleri 25°C de I-PMMA, S-PMMA ve A-PMMA zincirleri için 0.68, 0.53 ve 0.59 olarak bulunmuştur. Hesap sonuçlarının deney sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Hesaplanan ve ölçülen dipol moment oranlarının sindiyotaktik zincirde izotaktik zincire göre daha düşük olduğu görülmektedir. Yine, bu çalışmada, I-PMMA zinciri için bulunan dipol moment değerleri daha önce bildirilen sonuçlardan % 20 daha yüksek bulunmuş ve I-PMMA zinciri için 35°C civarında bir minimum gözlenmiştir.

Tablo 1. I-PMMA, S-PMMA, A-PMMA'nın dipol moment ve sıcaklık katsayıları

Polimer	Çözücü	T°C	$\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$	$\partial \ln \langle \mu^2 \rangle / x / \partial T$ $\times 10^{-3}, ^\circ C^{-1}$	Referans
I-PMMA	benzen	25	2.37	1.4*	Bu çalışma (deneysel)
I-PMMA	-	25	2.37		bu çalışma (simulasyon)
I-PMMA	benzen	30	1.96		a
I-PMMA	toluen	30	1.82		b
S-PMMA	benzen	25	1.77	2.37	Bu çalışma (deneysel)
S-PMMA	-	25	1.82		bu çalışma (simulasyon)
S-PMMA	benzen	30	1.76		a
S-PMMA	toluen	30	1.76		b
A-PMMA	benzen	25	1.96	3.5	Bu çalışma (deneysel)
A-PMMA	-	25	1.99		bu çalışma (simulasyon)
A-PMMA	benzen	30	1.74		a
A-PMMA	toluen	30	1.82		b

a. R.Salovey, J.Polym.Sci., 50, 1961, 153

b. G.P.Mikhailov, L.Bushtein and T.Andeyeva, Vysok.Soy.Ser.A. 1967

TEŞEKKÜR

Deneysel çalışmalarım sırasında İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fiziksel Kimya Anabilim Dalı Laboratuvarı olanaklarından yararlanmamı sağlayan Prof.Dr.Sezal Saraç'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

1. P.R. Sundararajan, P.J. Flory, "Conformational Characteristics of Poly(methyl methacrylate)", J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 5025.
2. P.R. Sundararajan, "Conformational Analysis of Poly(methyl methacrylate)", Macromolecules, 19 (1986) 415.
3. A. Kuntman, I. Bahar and B.M. Baysal, "Conformational Characteristics of Poly(ethyl methacrylate) Dipole Moment Measurements and Calculations", Macromolecules, 23 (1990) 4959-4963.



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

POLİALLİL METAKRİLATIN SEYRELTİK ÇÖZELTİ DAVRANIŞLARI

Nurseli UYANIK, Huçeste GİZ, Candan ERBİL

*Istanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 80626
Maslak-Istanbul Türkiye*

THE BEHAVIOUR OF POLY (ALLYL METHACRYLATE) IN DILUTE SOLUTIONS

SUMMARY

In this work, poly (allyl methacrylate) (PAMA) which can be soluble in a solvent were synthesized by group transfer polymerization method. Dilute solution properties of PAMA were investigated at 30°C in benzene, at 25°C in acetone, at 30°C in carbon tetrachloride by viscometric measurement. In this way, Mark-Houwink constants K and a were calculated as $K=5.6 \cdot 10^{-4}$, $a=0.57$ (at 30°C in benzene); $K=9.7 \cdot 10^{-4}$, $a=0.51$ (at 25°C in acetone); $K=4.3 \cdot 10^{-4}$, $a=0.60$ (at 30°C in carbon tetrachloride).

ÖZET

Bu çalışmada, grup transfer polimerizasyonu yöntemi ile çözünebilir polimer olarak elde edilebilen poliallil metakrilat polimerinin 30°C'da benzende, 25°C'da asetonda ve 30°C'da karbon tetraklorürde seyreltik çözelti viskoziteleri ölçülerek Mark-Houwink katsayıları K ve a sırasıyla $5.6 \cdot 10^{-4}$, 0.57 (30°C, benzende); $9.7 \cdot 10^{-4}$, 0.51 (25°C, asetonda); $4.3 \cdot 10^{-4}$, 0.60 (30°C, karbon tetraklorürde) olarak belirlenmiştir.

GİRİŞ

Grup transfer polimerizasyonu α -, β - doymamış ester, keton veya nitrillere silisyum, kalay içeren aktif verici bileşiklerin katılması temeline dayanan polimerizasyon tekniğidir. Başlatıcıdaki grubun monomere transferi ile yürüdüğü için grup transferi adı verilmiştir. Bu yöntemde diğer polimerizasyon tekniklerinden farklı olarak başlatıcının dışında nükleofilik veya elektrofilik bir katalizör kullanılır [1].

Poliialil metakrilat (PAMA) radikalik yöntemlerle lineer ve çözünebilir polimer olarak sentez edilememektedir. Grup transfer yöntemi ile metil trimetil silil (dimetil keten asetal) başlatıcısı ve tris (dimetilamino) sulfonyum biflorit katalizörü kullanılarak tetrahidrofuran çözeltisinde allil metakrilatın polimerizasyonu gerçekleştirilerek çözücüde çözünebilen PAMA elde edilmiştir.

Seyreltik bir çözelti içinde bulunan bir polimer molekülü, çevresindeki çözücü moleküllerinin osmotik etkisi altındadır. Seyreltik çözeltideki polimer molekülü daha geniş bir konfigürasyona yayılır. Bir polimer molekülünde zincirin iki farklı halkası aynı yeri tutamaz [2]. Bu nedenle zincir, rastgele istatistik hesaplamalardan daha büyük bir yer kaplar. Çözücü olmadığı durumda amorf bir polimer içinde, bir polimer zinciri doğal boyutunda bulunur. Ayrıca zayıf çözücülerde belli bir 0 sıcaklığında polimerin moleküller boyutları molekül içi etkileşimlerle değişikliğe uğramaz. Bu çerçevede intrinsik viskozite $[\eta]$ ile moleküler büyüklük M arasında

$$[\eta] = \Phi \cdot (\bar{r}^2)^{3/2} / M \quad (1)$$

bağıntısı vardır. Burada Φ evrensel sabit, r^2 ise polimer zincirlerinin uç-son uzaklıklarının kareleri ortalamasıdır.

Viskozite verilerinin konsantrasyonun fonksiyonu olarak değerlendirilmeleri [3]

$$n_{sp}/c = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (\text{Huggins}) \quad (2)$$

veya

$$\ln n_{xal}/c = [\eta] + k'' \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (\text{Kraemer}) \quad (3)$$

bağıntılarına göre yapılabilir. Burada $k' - k'' = 0.5$ olmalıdır.

Intrinsik viskozitenin molekül ağırlığına bağıntısı homojen polimerler için Mark-Houwink eşitliği ile

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (4)$$

dir. Verilen sıcaklıkta ampirik sabitler olan K ve a'nın bulunması için fraksiyonlandırılmamış polimerde M değeri, sayı-ortalama molekül ağırlığı Mn olarak alınmalıdır (4)

Bu çalışmada hazırlanan poliallil metakrilat örneklerinin molekül ağırlıkları GPC ile belirlenmiş ve değişik çözücü ve sıcaklıklarda ölçülen intrinsik viskozite değerleri, sayı-ortalama molekül ağırlıkları ile birlikte (4) bağıntısında kullanılarak K ve a değerleri hesaplanmıştır.

DENEL BÖLÜM

Polimerizasyon Yöntemi: Monomer allil metakrilat, başlatıcı 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsilil-oksipropen (MTS) ve çözücü tetrahidrofuran (THF) belirlenen miktarlarda azot atmosferinde karıştırıldı. Katalizör, tris (dimetilamino) sulfonyum biflorid (TASHF₂), asetonitrilde hazırlanmış 0.10 M'lık çözeltisi halinde karışıma ilave edildi. Aniden ısınan karışımın 1 dakika kadar karıştırılmasından sonra 1:1 metanol-su karışımında çöktürülen polimer vakumda oda sıcaklığında 1 gece kurutuldu.

Viskometrik ölçümler: Çözücü olarak kullanılan aseton, karbon tetraklorür ve benzen Merck A.G. malı olup tekrar bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı. Viskometrik ölçümler Cannon 50K-319 kullanılarak gerçekleştirildi. Bu viskometrede 1 ml benzenin akış süresi 25°C'da 178.00 sn. olarak belirlendi. Zaman ölçümleri ±0.05 sn. ve sabit sıcaklık banyosu ±0.01°C hassasiyetle kontrol edildi.

Yöntem: Intrinsik viskoziteler Huggins bağıntısından elde edilen

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (n_{ap}/C) \quad (5)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada n polimer çözeltisinin viskozitesi, n₀ çözücünün viskozitesi ve c çözeltinin konsantrasyonu olmak üzere

$$n_{ap} = (n - n_0)/n_0$$

bağıntısından n_{ap} değerleri elde edilmiştir. [η] değerleri deneysel datanın en küçük kareler yöntemine göre doğrusallaştırılması ile belirlenmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Dört değişik molekül ağırlığındaki poliallil metakrilat örneklerinin 30°C'da benzende, 25°C'da asetonda ve 30°C'da karbon tetraklorürde intrinsik viskoziteleri deneysel yöntemde gösterildiği şekilde belirlenmiştir. Bu sonuçlar GPC ile tayin edilen molekül ağırlıkları ile birlikte Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Poliallil Metakrilatın Viskozite Deneysel Sonuçları

No*	Mn·10 ⁻⁴	Mw·10 ⁻⁴	$[\eta]_a = \frac{dL}{gr}$	$[\eta]_b = \frac{dL}{gr}$	$[\eta]_c = \frac{dL}{gr}$
1	1.31	2.90	0.120	----	0.131
2	1.36	2.30	0.126	0.122	0.134
3	1.44	1.99	0.128	0.124	----
4	2.96	6.59	0.193	0.180	----

*:Polimer Numarası

a: 30°C'da benzende,

b: 25°C'da asetonda,

c: 30°C'da karbon tetraklorürde

Bu sonuçlar bağıntı (4)'de Mn değerleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Buna göre 30°C'da benzende $K=5.6 \cdot 10^{-4}$, $a=0.57$; 25°C'da asetonda $K=9.7 \cdot 10^{-4}$, $a=0.51$; 30°C'da karbon tetraklorürde $K=4.3 \cdot 10^{-4}$, $a=0.60$ değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre a değerlerinin 0.5'in üzerinde olması, bu moleküllerin oynak moleküller olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- 1- D.Y. Sogah, W.D. Mertler, O.W. Webster and G.M.Cohen, "Group Transfer Polymerization of Acrylic Monomers", *Macromolecules*, 20, (1987) 1473-1488.
- 2- P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, London (1971) 523.
- 3- F.W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", John Wiley & Sons, Inc., New York (1971) 84-89.
- 4- B. Baysal and A.V. Tobolsky, "Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relation for Polymethyl Methacrylate: Effect of Size Distribution", *J. Polym. Sci.*, 9 (1952) 171-176.

POLİETİLENGLİKOL SEGMENTLİ POLİAKRİLAMİD FLOKÜLANTLARIN REDOKS POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ

A.Tunçer ERCİYES(*), Melek ERİM(*), Bakı HAZER(**) ve
Yusuf YAĞCI(***)

(*) *İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü 80626 Maslak-İstanbul-Türkiye*

(**) *Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü 61080 Trabzon*

(***) *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 80626 Maslak-İstanbul*

SYNTHESIS OF POLYACRYLAMIDE FLOCCULANTS WITH POLYETHYLENEGLYCOL SEGMENTS BY REDOX POLYMERIZATION

SUMMARY

The polymerization of acrylamide (AA) initiated by polyazoesters (PAE), possessing polyethyleneglycol (PEG) segments and azo function was investigated in aqueous solution at 70°C. The molecular weight and the conversion depend on polymerization duration. Polymerization of AA initiated by PAE yields polymers with PEG segments and appropriate hydroxyl function for the subsequent redox polymerization. Polymerization of AA induced these polymers in conjunction with Ce(IV) provided increase in the molecular weight of the initial polymer without formation of insoluble polymer. The water soluble polymers obtained at various stages were tested in the flocculation of suspension of tincal concentrate and showed good flocculating properties.

ÖZET

Polietilenglikol (PEG) segmentleri ve azo grubu içeren poliazoesterlerle (PAE) başlatılan akrilamid (AA) polimerizasyonu, 70°C'da sulu çözeltide incelenmiştir. Molekül ağırlığı ve dönüşüm, polimerizasyon süresine bağlıdır. PEA ile başlatılan AA polimerizasyonu, redoks polimerizasyonu için uygun hidroksil grubu ve PEG segmentleri olan polimerler oluşturur. Bu şekilde elde edilen polimerlerin zincir uzunlukları AA ve Ce (IV) varlığında çözünmeyen polimer oluşumu olmaksızın artırılmıştır. Çalışmada farklı koşullarda ve değişik molekül ağırlıklarında hazırlanan polimerler tincal konsantrasyonunda kullanılmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.

GİRİŞ

Sulu süspansiyonlarda katı parçacıkların süspansiyondan flokülasyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında akrilamid polimerlerin kullanımına ilgi son yıllarda çok artmıştır. Böyle bir uygulamada, suda çözünebilir akrilamid polimerleri, sulu süspansiyondaki katı partikülleri flok denen daha büyük salkımlar (agregatlar) haline getirerek sulu fazdan kolayca ayrılmasını sağlarlar. Bu uygulama köprü oluşumu, yük nötralizasyonu, polimer kompleks oluşumu ve tükenme (depletion) flokülasyonu gibi çeşitli

mekanizmalar üzerinden yürümektedir(1). Polimerin molekül ağırlığı, yük yoğunluğu ve yük cinsi flokülasyon sonucuna önemli etkileri olan parametrelerdir. Flokülasyon işlemlerinde genellikle yüksek molekül ağırlıklı poliakrilamidler (PAA) tercih edilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezinde suda çözünmeyen jel oluşumu nedeniyle bazı güçlüklerle karşılaşılmaktadır. Bununla beraber, yüksek molekül ağırlıklı suda çözünabilen polimerlerin üretimi için uygun bir kaç yöntem vardır. Bunlar uygun koşullarda yürütülen redoks, emülsiyon, radyasyon ve nükleer radyasyon polimerizasyon yöntemleridir(2-5). Ayrıca daha önce tarafımızdan yapılan bir çalışmada iki kademeli bir prosesle yüksek molekül ağırlıklı PAA sentezi gerçekleştirilmiştir(6). Ancak flokülasyon işlemlerinde akrilamidin kopolimerlerinin daha etkili olabileceği düşünülerek bu çalışmada polietilenglikol (PEG) segmentleri içeren AA kopolimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimer ve homopolimer örnekleri jar-testinde kullanılarak flokülant aktiviteleri ticari polimerlerinki ile karşılaştırılmıştır.

DENEL BÖLÜM

Çalışmada polimer örnekleri ısısal ve redoks polimerizasyon yöntemlerine göre elde edilmiştir.

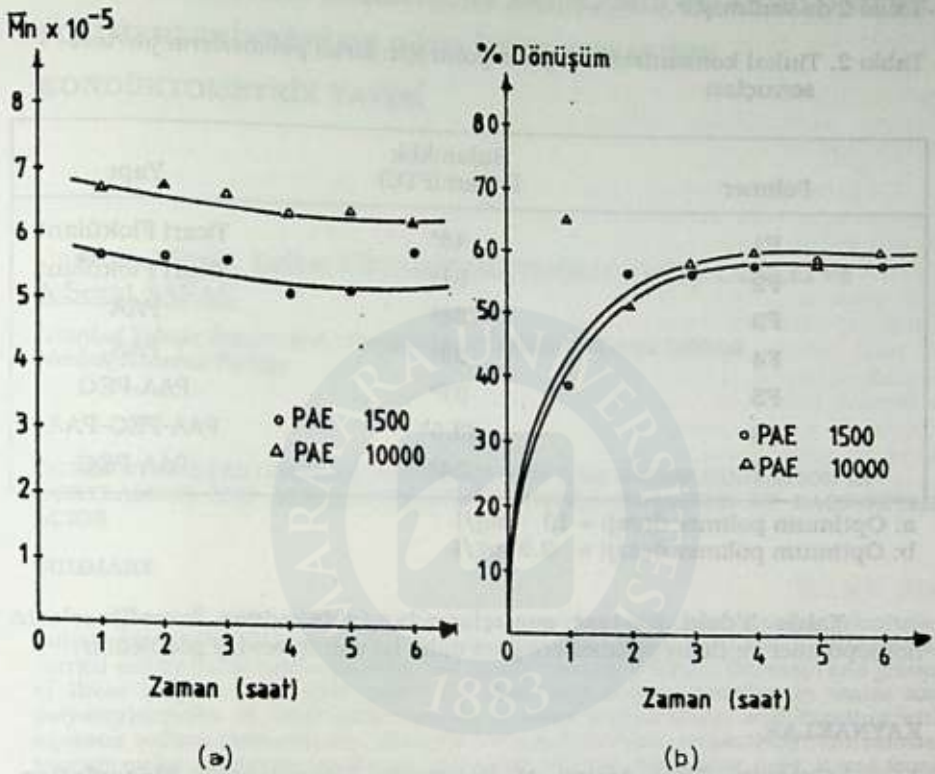
Isısal Polimerizasyon: Belirli miktarda PAE içeren AA'nin sulu çözeltisi bir schlenk tüpüne konmuş ve çözeltiden belirli süre azot gazı geçirildikten sonra tüp 70°C da sabit tutulan su banyosuna yerleştirilmiştir. Polimerizasyon daha önce belirlenen bir süre devam ettirilmiş, bu süre sonunda karışım kendi hacminin 10 katı asetona dökülerek polimer çöktürülmüştür. Süzülerek ayrılan çökelek vakumda 70°C da kurutulmuştur.

Redoks Polimerizasyonu: Yukarıda koşulları açıklanan ısısal polimerizasyon yöntemine göre elde edilen polimerin belirli miktarını içeren AA'nin sulu çözeltisi 150 ml'lik üç boyunlu balona konmuş ve sistemden belirli süre azot gazı geçirildikten sonra, 1 N HNO₃ içindeki belli konsantrasyondaki seryum amonyum nitrat çözeltisi belirlenen miktarda ilave edilmiştir. Polimerizasyon 30°C da karıştırma yapılarak yürütülmüştür. Daha sonra reaksiyon karışımı kendi hacminin 10 katı asetona dökülerek polimer çöktürülmüştür. Süzülerek ayrılan çökelek vakumda 70°C da kurutulmuştur.

Flokülasyon Testleri: Elde edilen polimerler ve bazı ticari polimerlerin % 0.05'lik sulu çözeltileri hazırlanarak flokülant olarak jar testinde kullanılmıştır(7).

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Farklı molekül ağırlıklı PAE'lerle AA'nin ısısal polimerizasyonunda molekül ağırlığı ve dönüşümün polimerizasyon zamanına bağlı olduğu Şekil 1(a) ve (b) de görülmektedir.



Şekil 1. Akrlamidin farklı PAE'lerle Isısal Polimerizasyonunda

- (a) Molekül ağırlığı ile polimerizasyon zamanı arasındaki ilişki
 (b) Dönüşüm ile polimerizasyon zamanı arasındaki ilişki
 [AA] = 2,1 mol/l, [PAE] = 55 g/l

Isısal polimerizasyonla elde edilen polimerlerin AA ve Ce(IV) varlığında redoks polimerizasyonu ile zincir büyüülmesine, alt sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'den görüldüğü gibi düşük molekül ağırlıklı polimerde molekül ağırlığındaki yüzde artış daha fazla olmaktadır. Bu sonuç hidroksil konsantrasyonunun redoks polimerizasyonunda önemli olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. PAA-PEG polimerlerinin AA ve Ce(IV) varlığında redoks polimerizasyonu

Tip	PAA - PEG Kons. (g/l)	$M_n \cdot 10^{-5}$ polimerizasyondan		Mn artış (%)
		Önce	Sonra	
PAAE1500	0,2	5,1	12,5	245
PAAE10000	0,2	5,1	9,2	130

Elde edilen polimerlerin ve bazı ticari polimerlerin jar-test sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Tinkal konsantrasi süspansiyonu için farklı polimerlerin jar-test sonuçları

Polimer	Bulanıklık Değeri (FTU)	Yapı
F1	48 ^a	Ticari Flokülant
F2	51 ^a	Ticari Flokülant
F3	38 ^a	PAA
F4	33 ^a	PAA
F5	37 ^b	PAA-PEG
F6	33.5 ^b	PAA-PEG-PAA
F7	34 ^b	PAA-PEG

a: Optimum polimer dozağı = 13 mg/l

b: Optimum polimer dozağı = 9.8 mg/l

Tablo 3'deki jar-test sonuçlarından elde edilen kopolimerlerin homopolimer ve ticari polimerlere göre daha iyi sonuç verdiği görülebilmektedir.

KAYNAKLAR

1. J.Gregory, "The Action of Polymeric Flocculants", **Flocculation, Sedimentation and Consolidation Proceedings of the Engineering Foundation Conference** (B.M.Moudgil, P.Somasundaran eds.) (1985) 125-137.
2. O.K.Kim, "Polmerization Process", U.S.Pat.3.872.063, Mar 18, 1975, **C.A.82:171749y** (1975).
3. T.Wada, H.Sekiya, S.Machi, "Synthesis of High Molecular Weight Polyacrylamide Flocculant By Radiation Polymerization", **J.Appl Polym.Sci.**, 20(12)(1976); **C.A.86:73460k** (1976).
4. A.J.Restaino, "Process For Preparing High Molecular Weight, Water Soluble Vinyl Polym.ers By Irradiation", U.S.Pat.3.926.756., Dec.16, 1975, **C.A.84:75063s** (1975).
5. A.D.Abkin, "Water-Soluble Polyacrylamide" Brit.Pat.1.139.917, Jan.15, 1969, **C.A.70:58458** (1969).
6. M.Erim, A.T.Erciyes, İ.E.Serhatlı, Y.Yağcı, "Aqueous Polymerization of Acrylamide Initiated By 4,4'-azobis (4-cyano pentanol)) and Chain Extension of Polyacrylamide By Means of Ceric Ion Redox Systems", **Polymer Bulletin** 27(1992)361-366.
7. R.J.TeKippe, R.K.Ham, "Coagulation Testing: A Comparison of Techniques", **J.Am.Water Works Assoc.**, 62(1970)594-602 ve 620-628.

KARBOKSİLLİ ASİT BAŞLATICILI AKRİLAMİD VE AKRİLONİTRİL POLİMERLERİNDEKİ UÇ GRUP İYONLAŞMASININ KONDÜKTOMETRİK TAYİNİ

Candan ERBİL, Belkıs USTAMEHMETOĞLU, Gülay UZELLİ ve
A.Sezai SARAC

*İstanbul Teknik Üniversitesinde, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
Maslak-İstanbul-Türkiye*

CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF THE END GROUP IONIZATION IN ACRYLAMIDE AND ACRYLONITRILE POLYMERS INITIATED BY CARBOXYLIC ACIDS

SUMMARY

The end group analysis both for polyacrylamides and for polyacrylonitriles initiated by Ce(IV)-Malonic acid, - Tartaric acid, and - Citric acid redox systems was carried out by using conductometric and potentiometric titration. Carboxyl end groups of these polymers are determined by dissolving polyacrylamides in water and polyacrylonitriles in dimethylformamide at room temperature, and titrating with aqueous sodium hydroxide and alcoholic sodium hydroxide, respectively. The number average molecular weight results are compared with the viscometric ones. It was found that these are in good agreement with each other. In addition to the experiments with potentiometric and conductometric titrations, calculations were made to find the ionization constant and limiting ionic conductivities of carboxylic acid end groups in acrylamide and acrylonitrile polymers. For this purpose, the Ostwald Dilution Law was used. The results obtained and titration curves are given.

ÖZET

Ce(IV)-Malonik asit, - Tartarik asit ve - Sitrik asit redoks sistemlerini kullanarak sentezlenmiş poliakrilamidlerin ve poliakrilonitrillerin uç grup analizleri kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyon yöntemleri kullanılarak yapıldı. Bu polimerlerdeki karboksil uç grupları, poliakrilamidleri suda ve poliakrilonitrilleri ise dimetilformamidda, oda sıcaklığında çözerek ve daha sonra da, sulu ve alkolik sodyum hidroksitle titre ederek belirlendi. Molekül ağırlığı sayı ortalamalarını veren sonuçlar viskozite ölçümlerinden elde edilenlerle karşılaştırıldı ve sonuçların uyumlu olduğu bulundu. Kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyonlarla yapılmış deneylere ek olarak, akrilamid ve akrilonitril polimerlerindeki karboksilli asit uç gruplarının iyonizasyon sabitlerini ve limit iyonik iletkenliklerini bulmak için, hesaplamalar yapıldı. Bu amaç için Ostwald Seyreltilik Yasası kullanıldı. Elde edilmiş sonuçlar ve titrasyon eğrileri yorumlandı.

GİRİŞ

Polimerlerdeki uç grupların, değişik yöntemlerle ve çeşitli çözücü-titrant-elektrod eşleşmesi ile hassas olarak belirlenebilmesi yönündeki çalışmalar oldukça eskilere dayanmaktadır(1-3). Bu çalışmalardaki amaç

molekül ağırlığının duyarlı bir şekilde belirlenebilmesi için uygun bir yöntem bulmaktı. Çalışmamızın bugüne kadar yapılanlardan en önemli ayrılığı, karboksil uç gruplarının polimer zincirinin yinelenen birimi olan monomerden değil, Ce(IV)-Karboksilli asit redoks başlatıcı sisteminden kaynaklanmasıdır. Mekanizmanın aydınlatılması ile ilgili çalışmalarımız da, sonlanma aşamasında birleşme ile sonlanmanın baskın olduğunu göstermiştir(4,5).

Çalışmamızda öncelikle, uçlara bağlanan karboksil gruplarının duyarlı bir tayini için oda sıcaklığında çözünebilen, uçlarında değişik sayıda karboksil grubu içeren ve zincir uzunlukları farklı polimerler sentezlemeyi amaçladık. Ayrıca, hem sulu hem de susuz ortam titrasyonları yapabilmek ve değişik çözücü-titrant-elektrod eşlemelerinin etkilerini gözleyebilmek için, akrilamid ve akrilonitril monomerlerini Ce(IV)-Malonik asid, Tartarik asid ve -Sitrik asid redoks başlatıcı sistemleri ile polimerleştirdik. Başlatıcı olarak kullanılan malonik, tartarik ve sitrik asitler zayıf elektrolitlerdir. Bu asitlerle sentezlenmiş polimerlerin seyreltik çözeltilerine Ostwald Seyreltiklik Yasası'nı uygulayarak K', iyonizasyon sabitlerini hesapladık. Amacımız, karboksilli asitlerin K, iyonizasyon sabitleri ile K' değerlerini kıyaslayarak, zincirlerin uçlarında bulunan karboksil gruplarının iyonlaşmasına poliakrilamid ve poliakrilonitril zincirlerinden gelen etkinin incelenmesidir.

DENEL BÖLÜM

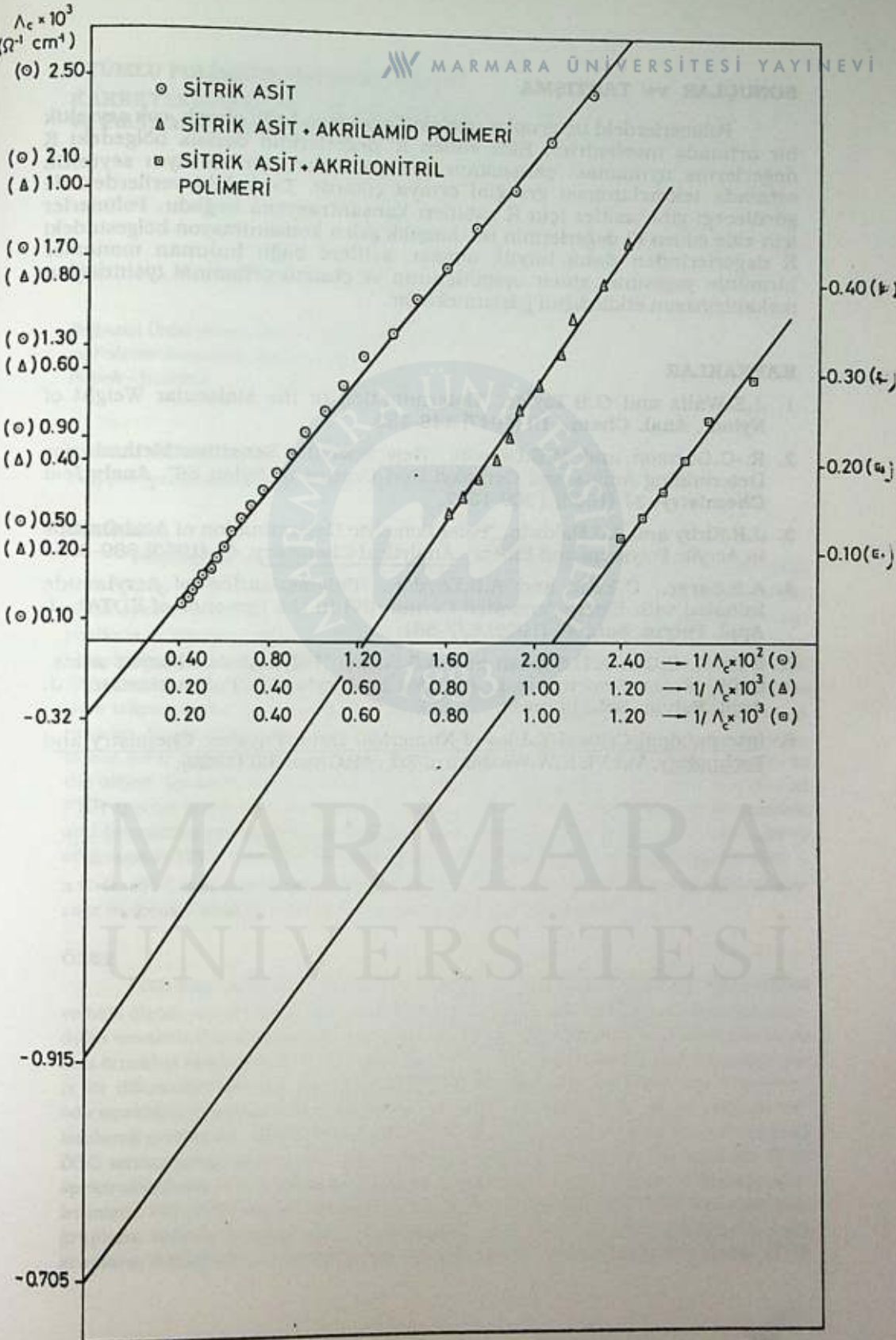
Malonik asit, tartarik asit ve sitrik asit başlatıcılı polimerlerin değişik konsantrasyonlardaki seyreltik çözeltilerinin eşdeğer iletkenliklerini ve molekül ağırlıklarını hesaplayabilmek için kondüktometrik ve potansiyometrik yöntemler uygulandı. Potansiyometrik ölçümler Metrohm E-570 Harisau Potansiyometrede cam-kalomel elektrod sistemiyle, kondüktometrik tayinler ise WTW LF 95 kondüktometrede gerçekleştirildi. Sulu ortam için titrant olarak sodyum hidroksit, susuz ortam için ise tetrabutilamoniyum hidroksit ve etanolik sodyum hidroksit kullanıldı. Çözücü olarak ise sırasıyla, su ve dimetilformamid seçildi.

Ostwald Seyreltiklik Yasası kullanılarak λ_c 'ye karşı $1/\lambda$ grafikleri çizildi. Bulunan doğrunu $C=0$ 'a ekstrapolasyonundan ve $-(OY)(OX)=K$ eşitliğinden herbir asit ve o asitle başlatılmış polimerler için iyonizasyon sabitleri hesaplandı. Sitrik asit ve sitrik asit başlatıcılı akrilamid ve akrilonitril polimerleri için ilgili grafik ve Tablo 1 aşağıda verilmiştir. Çalışma halen sürmektedir.

Tablo 1

*K(mol/L)	Konsantrasyon aralığı (mol/l) x 10 ²	*K'	Konsantrasyon aralığı (mol/l) x 10 ³
8.0 x 10 ⁻⁴ (Kaynak 6)	6.00 - 0.10	5.67 x 10 ⁻⁴ (Sitrik asid-Akrilamid)	1.08 - 0.23
8.32 x 10 ⁻⁴ (Bu çalışma)	5.50 - 0.080	6.11 x 10 ⁻⁴ (Sitrik asid-Akrilonitril)	0.43 - 0.14
4.42 x 10 ⁻⁴ (Bu çalışma)	1.13 - 0.0060		

*T = 25°C



Polimerlerdeki uç gruplar, molekül ağırlığına bağlı olarak, çok seyreltik bir ortamda incelenirler. Elde edilen K' değerlerinin derişik bölgedeki K değerlerine uymaması çalışmanın asit çözeltileri için de aynı seyreltik ortamda tekrarlanması gereğini ortaya çıkardı. Tablodaki verilerden de görüleceği gibi, asitler için K sabitleri konsantrasyona bağlıdır. Polimerler için elde edilen K' değerlerinin ise, karşılık gelen konsantrasyon bölgesindeki K değerlerinden daha büyük olması, asitlere bağlı bulunan monomer biriminin yapısının, zincir uzunluğunun ve çözücü ortamının iyonizasyon mekanizmasını etkilediğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. J.E.Waltz and G.B.Taylor, "Determination of the Molecular Weight of Nylon", *Anal. Chem.*, 19 (1947) 448-450.
2. R.-G.Garmon and M.E.Gibson, "New Specific, Sensitive Methods for Determining Amine and Corbaxyl End Groups in Nylon 66", *Analytical Chemistry*, 37 (1965) 1309-1312.
3. J.R.Kirby and A.J.Baldwin, "Potentiometric Determination of Acid Groups in Acrylic Polymers and Fibers", *Analytical Chemistry*, 40 (1963) 689-695.
4. A.S.Saraç., C.Erbil and A.B.Soydan, "Polymerization of Acrylamide Initiated with Electrogenerated Cerium (IV) in the Presence of EDTA", *J. Appl. Polym. Sci.*, 44 (1992) 877-881.
5. C.Erbil, C.Cin, A.B.Soydan and A.S.Saraç, "Polyaminocarboxylic acids-Ce(IV) Redox Systems as in Initiator in Acrylamide Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
6. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Vol.VI, E.W.Washburn, Ed., McGraw-Hill (1929).

Bahattin M. BAYSAL ve Hasan H. ENGİN

*Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
ve Palmer Araştırma Merkezi, 80815
Bebek - İstanbul*

**CHARACTERIZATION OF COMPATIBLE POLYMER BLENDS:
Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(p-chlorostyrene) SYSTEM**

SUMMARY

Preparation and to some extent, characterization of Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) and Poly (p- chlorostyrene) (PPCS) blends were made. Specific interactions in PCL-PPCS system causing miscibility was investigated. Solutions containing different proportions of the two polymers in tetrahydrofuran were prepared. From these solutions sample films were deposited. Thermograms of the samples from 173 K to 423 K were obtained by using a Differential Scanning Calorimeter (DSC). Spectra of the samples were taken at room temperature by utilizing a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. Single glass transition was observed in DSC thermograms when blends contained lower quantities of one component (i.e. up to 10% by weight of one polymer in the other). Up to 10 cm^{-1} shifts in carbonyl absorption peak of PCL were detected in FTIR spectra of the blends. It was found that PCL - PPCS system is partially miscible and interacting group in PCL is carbonyl group. However it was not clear which group or groups in PPCS take part in this interaction. Spectroscopic findings suggest that a C=O... α H-C type interaction in low PCL contents. Densities, intrinsic viscosities, average molecular weights of pure polymers were also determined.

ÖZET

Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve Poli(p-klorostiren) (PPCS) karışımları hazırlanmış ve belli ölçüde karakterizasyonu yapılmıştır. Bu iki polimerin değişik oranlarda bulunduğu tetrahidrofurana çözeltileri hazırlanmış ve dökümü takiben çözücü uçurulmasıyla film örnekleri elde edilmiştir. Örneklerin 173 K'den 423 K'ne kadar olan termogramları bir diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılarak çıkartılmıştır. Örneklerin oda sıcaklığındaki spektrumları bir Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresi kullanılarak çekilmiştir. Karışımlarda polimerlerden birinin miktarı düşük tutulduğunda DSC termogramlarında tek bir camı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir. Karışımların FTIR spektrumlarında PCL'in karbonil soğurma çizgisinde 10 cm^{-1} ye varan kaymalar gözlenmiştir. PCL-PPCS sisteminin kısmen uyumlu olduğu ve PCL'de etkileşimde yer alan grupların karbonil grupları olduğu ortaya konmuştur. Fakat PPCS'de hangi grup yada grupların etkileşimde yer aldığı açıklık kazanmamıştır. Spektroskopik bulgular PPCS

bakımından zengin karışımlar da $C=O \cdots \alpha H-C$ türü zayıf bir hidrojen bağı olduğunu desteklemektedir. Saf polimerlerin yoğunlukları, intrinsik vizkoziteleri ve de ortalama molekül ağırlıkları belirlenmiştir.

GİRİŞ

Polimer karışımları, genellikle, elde edilen materyelin üstün özelliklerinden dolayı veya aranan özelliklerdeki materyalin daha düşük maliyeti nedeniyle ile hazırlanırlar.

Polimer karışımlarının hazırlanması yeni bir uygulama sayılmamakla birlikte bu konudaki teknolojik ve bilimsel araştırmalar son yirmi yılda büyük gelişme göstermiştir. Polimerlerin uyumluluğu üzerindeki çalışmalar bir çok endüstriyel ve akademik laboratuvarlarda başta gelen araştırma konularından biri haline gelmiştir. Uyumluluk terimi (compatibility, miscibility) karışımın tek faz özellikleri göstermesini belirtir. Bir polimer karışımı, iki veya daha fazla farklı kimyasal yapıya sahip polimerlerin çeşitli işlemlerden geçirilerek bir araya getirilmesi ile hazırlanır.

Bir polimer karışımının yararlı bir materyel olabilmesi için uyumlu olması ön koşul olmamakla birlikte, uyumlu polimer karışımlarından yüksek performanslı polimerik ürünler elde etmek mümkündür.

PCL ve bazı poliklorostirenlerin uyumluluğu üzerine DSC yöntemi ile çalışılmıştır (2) Öte yandan PCL ve PVC karışımlarında uyumluluğa yol açan özgül etkileşimler FTIR yöntemi ile incelenmiştir(3).

Bu çalışmanın amacı, daha önceden dielektrik yöntemler ile uyumluluğu araştırılmış olan (4) PCL-PPCS sisteminin DSC ve FTIR yöntemleri ile irdelenmesidir.

DENEL BÖLÜM

Saf PCL ile PPCS'nin tetrahidroforan (THF) da ve 298 K'de intrinsik vizkoziteleri belirlenmiştir. Yine PCL'in dioksanda 298 K'deki intrinsik vizkozitesi ile PPCS'nin toluende 303 K'deki intrinsik vizkozitesi belirlenerek ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Ayrıca saf PCL ve PPCS'nin piknometre ile yoğunlukları da bulunmuştur.

PCL ve PPCS'li çeşitli oranlarda içeren THF çözeltileri politetrafloroetilen kaplı alüminyon plakalar üzerine dökülmüş , oluşan filmler 60 mmHg de oda sıcaklığında 48 saat süreyle kurutulmuştur. Bu yolla elde edilen filmlerden DSC çalışmaları için örnek alınmıştır. Örneklerin termogramları Shimadzu marka DSC-41 model difaransiyel tarama kalorimetresi ile çıkarılmıştır. Termal rejim olarak örnekler önce 423 K'ne kadar ısıtılmış bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilip hızla 173 K'ne soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildikten sonra tekrar 423 K'ne ısıtılırken termogramı kaydedilmiştir. Isıtma hızı olarak 20 K/dak. seçilmiştir.

FTIR çalışmaları için örnekler yine çeşitli oranlarda PCL ve PPCS içeren THF çözeltilerinden, sıkıştırılmış KBr tabletler üzerine döküm yapılarak elde edilmiştir. Bu KBr tabletler üzerinde oluşan filmler 2 saat süreyle 373 K'de 60mmHg de kurutulmuştur. Bu yolla elde edilen film örneklerinin oda sıcaklığında bir Perkin - Elmer marka 1600 model Fourier transform infrared spectrometresinde, 2 cm^{-1} rezolüsyonda 200 kez sinyali averajlı spektrogramları alınmıştır. Daha önceden belirlenmiş bantlardaki karışım bileşimi

ile değişim incelenmiştir. Değişimlerin gerçekten özgül etkileşimlerden kaynaklanıp kaynaklanmadığını anlamak için ise, her karışımdaki polimer oranına karşılık gelecek şekilde film kalınlığına sahip olan saf polimerlerinde aynı şartlar altında üst üste (iki polimer) spektrumları alınmış ve karşılaştırma yapılmıştır

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Saf polimerlerin özellikleri TABLO I'de verilmiştir.

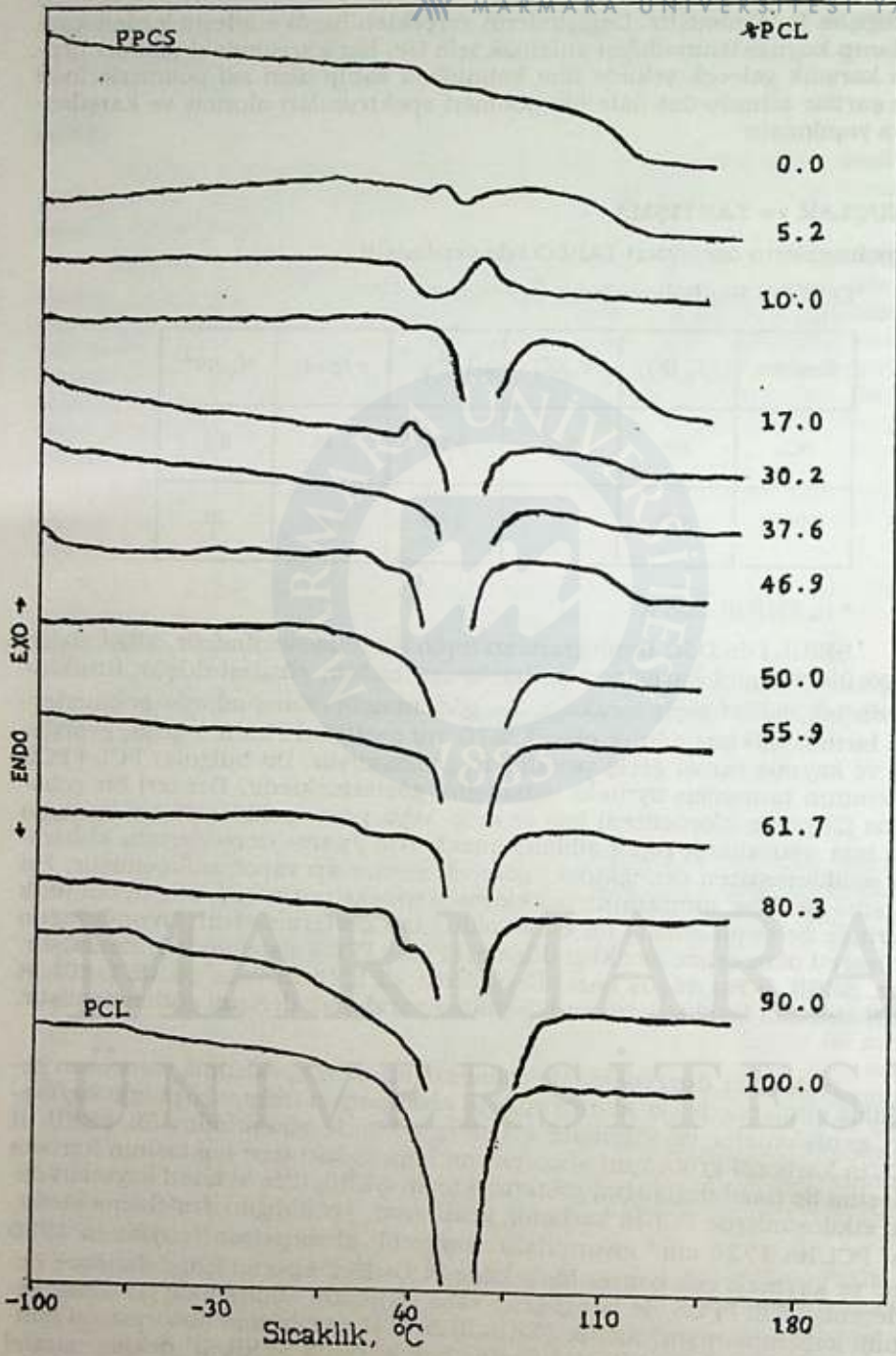
TABLO I Saf Polimerlerin Özellikleri

Kısaltma	T_g (K)	T_m (K)	(μ) ($^{dl}/g$) *	ρ (g/ml)	$M_v \times 10^{-4}$
PCL	208	348	0.245	1.15	0.9
PPCS	377	-	0.668	0.6	20

* in THF at 298 K

ŞEKİL I'de DSC termogramları toplu bir halde verilmiştir. ŞEKİL I'den de görüleceği gibi karışımda polimerlerden birinin yüzdesi düşük tutulduğunda tek camısı geçiş sıcaklığı, T_g , gözlenmiştir. Karışımlarda polimerlerden birinin miktarı ağırlık olarak %10 'nu geçtiğinde birden fazla, genişlemiş ve kaymış camısı geçiş sıcaklıkları gözlenmiştir. Bu bulgular PCL-PPCS sisteminin tamamen uyumlu olmadığını göstermektedir. Benzeri bir çalışmada (2) poli(o-klorostiren) için ve orto- veya para- poliklorostiren karışımı için tam uyumluluk rapor edilmiş ancak orto-/para- izomerlerinin kullanılan poliklorostiren örneğindeki göreceli miktarları rapor edilmemiştir. Bu çalışma ile klor atomunun poliklorostirendeki pozisyonunun uyumluluk üzerinde ne denli önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Uyumluluğun bir işareti olan erime sıcaklığı düşmesi PCL - PPCS sisteminde gözlenmiştir. (bkz. ŞEKİL I) Bu düşüş bazı bileşimlerde 12 K civarı (bkz. ŞEKİL I, PCL % 46.9) olmakla birlikte karışım bileşimine paralel bir değişim gözlenmemiştir.

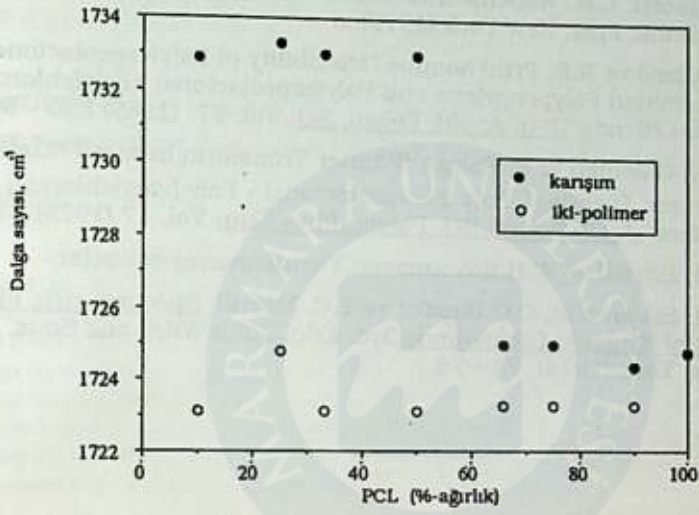
Moleküler düzeydeki etkileşimlerin infrared spektruma yansımaları genellikle etkilemişde yer alan grupların absorpsiyon frekanslarındaki kaymalar, genişlemeler ve intensite artışları şeklinde olmaktadır. (5) ŞEKİL II PCL'in karbonil grubunun absorpsiyon bandındaki tepe noktasının karışım bileşimi ile nasıl değiştiğini göstermektedir. ŞEKİL II'de ki band kaymaları özgül etkileşimlerde PCL'in karbonil grubunun yer aldığı desteklemektedir. Saf PCL'in 1720 cm^{-1} civarındaki karbonil absorpsiyon çizgisinin 1730 cm^{-1} 'ye kayması çok benzer bir şekilde PCL - PVC sistemi için daha önce belirlenmiştir(3). PPCS 'de hangi grup yada grupların etkileşimde yer aldığı kesinlik kazanmamıştır. Ancak ŞEKİL III'de C-H gruplarının absorpsiyon bandında karışım bileşimi ile değişimine bakıldığında ŞEKİL II dekine paralel kaymalar gözlenmektedir. ŞEKİL II ve III'ün karşılaştırılması ile PPCS bakımından zengin karışımlarda bir C=O... α H-C türü etkileşim olabileceği fikri kuvvet kazanmaktadır. PPCS'nin diğer CH, CH₂ ve C-Cl grupların ab-



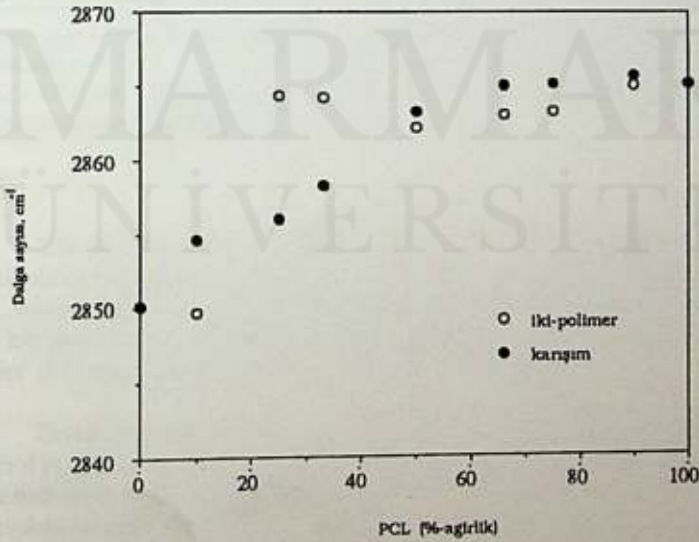
ŞEKİL I. PCL/PPCS sisteminde DSC termogramlarının karışımın bileşimi ile değişmesi

sorpsiyon bandlarında anlamlı bir kayma gözlenmemiştir.

Aşağıdaki ŞEKİL II ve III'te dolu noktalar polimer karışımı, boş noktalar bu karışımdaki PCL/PPCS oranına denk film kalınlığına sahip iki polimerin üst üste konarak çekilmiş spektrumundan alınmıştır.



ŞEKİL II C=O absorpsiyon bandı



ŞEKİL III C-H absorpsiyon bandı

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Bogaziçi Üniversitesi Araştırma Fonu (Proje No: 90HA0540) tarafından desteklenmektedir.

KAYNAKLAR:

1. O.Olabisi, L.M. Robenson ve M.T. Show. Polymer-Polymer Miscibility. Academic Pres. New York (1979) xi
2. D. Allard ve R.E. Prud'homme "Miscibility of Poly(caprolactone) / chlorinated Polypropylene and Poly(caprolactone) / Poly(chlorostyrene) Blends" J. of Appld. Polym. Sci. Vol. 27. (1982) 559 - 563
3. M.M. Coleman ve J. Zairan "Fourier Transform Infrared Studies of Polymer, Blends II. Poly (ϵ -caprolactone) - Poly (vinylchloride) System" J. Of Polym. Sci. Polym. Phys Edn. Vol. 17 (1979) 837 - 849
4. B.M. Baysal ve W.H.Stockmayer. Yayınlanmamış sonuçlar.
5. R.M. Silverstein, C.G.Bassler ve T.C. Morrill. Spectrometric Identification of Organic Compounds 3rd. Edn. John Wiley and Sons, Inc. New York (1974) 74 - 78

STİRENİN METANOLDE POLİETİLENGLİKOL BERABERLİĞİNDE BENZOİL PEROKSİT İLE POLİMERİZASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

İ.Y.Emre OMAV ve Mehmet Ali GÜRKAYNAK

*Istanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
34850 Avcılar-Istanbul-Türkiye*

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF STYRENE POLYMERIZATION IN METHANOL IN THE PRESENCE OF POLYETHYLENE GLYCOL WITH BENZOIL PEROXIDE

SUMMARY

In this study, the kinetics of polymerization of styrene in methanol with benzoyl peroxide in the presence and absence of polyethylene glycol at 65°C have been investigated. The results show that the reaction rates in the absence of polyethylene glycol (PEG 400) are 2/3 order with respect to initiator concentration and 3/2 order with respect to monomer concentration. In the presence of PEG 400 the reaction rates are approximately first order with respect to both initiator and monomer concentrations. It was also found that viscosity average molecular weight of polystyrene in the presence and absence of PEG 400 increases with increase in the monomer concentration and decrease with increase in the initiator concentration, as expected.

ÖZET

Bu çalışmada, stirenin metanolde benzoylperoksit ile polietilen glikol beraberliğinde ve yokluğunda 65°C'daki polimerizasyon kinetiği incelenmiştir. Sonuçlar, ortamda polietilen glikol (PEG 400) yokken reaksiyon hızlarının başlatıcıya göre 2/3 ve monomere göre 3/2'nci mertebeden olduğunu göstermektedir. PEG 400 beraberliğinde ise hem başlatıcı hemde monomere göre reaksiyon hızları yaklaşık olarak birinci mertebededir. Aynı zamanda viskozite ortalama molekül ağırlıkları beklendiği gibi, ortamda PEG 400 varken ve yokken, artan monomer konsantrasyonu ile artmakta ve artan başlatıcı konsantrasyonu ile azalmaktadır.

GİRİŞ

Stirenin polimer ve kopolimerleri, çok geniş uygulama alanına sahip önemli maddelerdir (1). Stirenin polimerizasyon ve kopolimerizasyonuna ait kütle, süspansiyon ve emülsiyon prosesleri gibi çeşitli teknikler bugüne kadar geniş bir şekilde incelenmiş (1) ve pek çok değişik reaksiyon şartlarında kinetik ifadeler türetilip, hız parametreleride tespit edilmiştir (1,2).

Buna karşılık, stiren için bir çözücü olan fakat polistireni çözmeyen metanol ve etanol içerisindeki stiren polimerizasyonuna ait kinetik çalışmaların sayısı oldukça azdır. Stirenin metanolde benzoylperoksit ile 60°C'da (3) ve yine metanolde laurylperoksit ile 6000 ortalama molekül ağırlıklı polietilen glikol ile 60°C'da sıcaklıktaki polimerizasyonları (4) daha önce incelenmişti.

Bu çalışmada ise, stirenin metanolde benzoylperoksit ile, ortamda ortalama molekül ağırlığı 400 olan polietilen glikol bulunduğu ve bulunmadığı durumlardaki polimerizasyon kinetikleri incelendi ve elde edilen ürünlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları tespit edildi.

DENEL BÖLÜM

Kullanılan Maddeler: PETKİM A.Ş. ürünü ticari stiren, vakum destilasyonu ile saflaştırılarak, metanol (Merck), benzoylperoksit (Merck), Polietilen glikol M_w 400 (Merck) ve toluen (Riedel de Haen) ise herhangi bir saflaştırmaya tabi tutulmadan olduğu gibi kullanıldı.

Polimerizasyon Reaksiyonları: Reaksiyonlar pyrex cam tüpler içerisinde gerçekleştirildi. Reaksiyon tüplerine stiren, metanol, benzoylperoksit ve polietilen glikol'den oluşan karışımdan 20 ml doldurularak, vakum musluklu tüp başlıkları kapatıldı ve tüplerin havası bir vakum pompası yardımıyla boşaltıldı. Daha sonra tüpler $\pm 0.1^\circ\text{C}$ hassasiyetle sıcaklığı kontrol edilebilen bir su banyosuna daldırılarak 65°C sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandı.

Reaksiyonlar % 3-5 dönüşüme ulaşıldıktan sonra tüplere yeniden hava verilmesi ve metanol ilavesi ile durduruldu. Aşırı metanol ilavesiyle, oluşan polimerin tamamı çöktürülüp süzüldü ve 60°C 'da vakum altında kurutulup, tartıldı.

Reaksiyon hızları (R_p) aşağıdaki denklem yardımıyla, dönüşümün (Δx) reaksiyon süresine (Δt) bölünüp, başlangıçtaki monomer konsantrasyonu ($[M_0]$) ile çarpılmasıyla hesaplandı.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = [M_0] \frac{dx}{dt} = [M_0] \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad [1]$$

Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının tayini için ise, kuru polimer toluende çözülerek $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'da 5 ayrı konsantrasyonda, bir Ubbelohde Viskozimetresi kullanılarak spesifik viskoziteleri ölçüldü (η_{sp}). İntrinsik viskozitelerde $[\eta]$, η_{sp}/c ile c arasında çizilen grafiklerin kesme noktalarından hesaplandı ve aşağıda verilen Mark-Houwink-Sakurada denklemi ile viskozite ortalama molekül ağırlıkları bulundu.

$$[\eta] = k(M_w)^a \quad [2]$$

Bu denklemde k ve a sabit olup 25°C 'da polistiren-toluen sistemi için sırasıyla 1.7×10^{-4} ve 0.69 değerlerini alır (5).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İdeal kararlı hal şartları altında polimerizasyon reaksiyonlarının hızı [3] denklemi ile ifade edilebilir. Bu denklemde k_p , k_t , k_d , f sırasıyla büyümē, bitirme, başlatıcının bozunması basamaklarının hız sabitleri ve başlatıcının etkinlik faktörüdür.

$$R_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad [3]$$

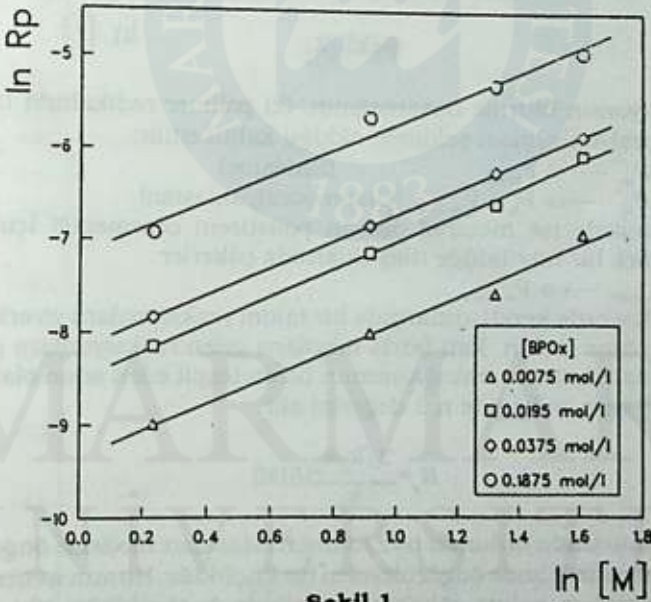
[M] ve [I] ise monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarını göstermektedir. Bu denklem genelleştirilerek aşağıdaki formda yazılabilir.

$$R_p = k [I]^n [M]^m \quad [4]$$

Buradaki k toplam hız sabiti, m ve n ise monomer ve başlatıcıya göre reaksiyon mertebeleridir. Sabit başlatıcı konsantrasyonlarında çalışıldığında [I] terimi ve sabit monomer konsantrasyonlarında çalışıldığında [M] terimi k sabitine dahil edilir ve [4] denklemleri bu durumlar için sırasıyla, [5] ve [6] şeklinde yazılabilir.

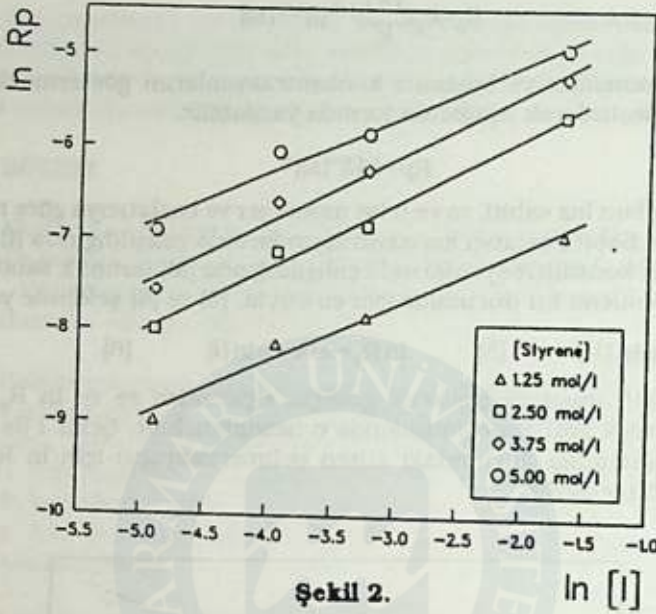
$$\ln R_p = \ln k + m \ln [M] \quad [5] \quad \ln R_p = \ln k + n \ln [I] \quad [6]$$

$\ln R_p$ ile $\ln [M]$ arasında çizilecek grafiğin eğiminden m ve $\ln R_p$ ile $\ln [I]$ arasında çizilecek grafiğin eğiminde n hesaplanabilir. Şekil 1'de PEG 400 ortamında bulunmadığı durumdaki stiren polimerizasyonu için $\ln R_p - \ln [M]$ grafikleri görülmektedir.



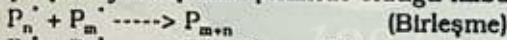
Şekil 1.

0.0075, 0.0195, 0.0375 ve 0.1875 mol/l sabit benzoylperoksit konsantrasyonları için 4 değişik monomer konsantrasyonunda ölçümler yapılmış ve monomere göre reaksiyon mertebesi 3/2 olarak bulunmuştur. Şekil 2'de ise 1.25, 2.5, 3.75 ve 5.00 mol/l sabit stiren konsantrasyonları için 4 ayrı başlatıcı konsantrasyonunda reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve başlatıcıya göre reaksiyon mertebesinin 2/3 olduğu bulunmuştur. Standart serbest radikal polimerizasyonları için $n=1/2$ ve $m=1$ olarak öngörülmekteydi [3] Standart

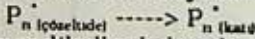


Şekil 2.

modelde reaksiyonun bitirme basamağının, iki polimer radikalının birleşmesi yada disproporsiyonlaşması şeklinde olduğu kabul edilir:



Bizim sistemimizde ise metanol oluşan polistireni çözemediği için polimer radikalleri belirli bir büyüklüğe ulaştıklarında çökerler

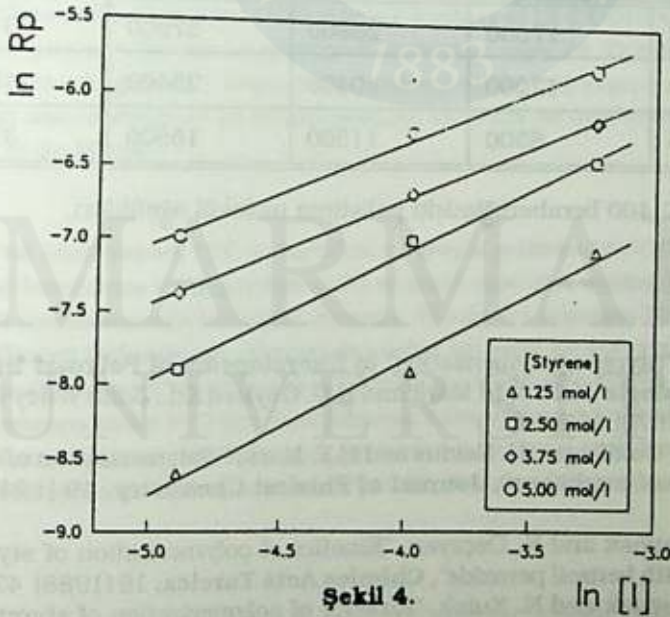
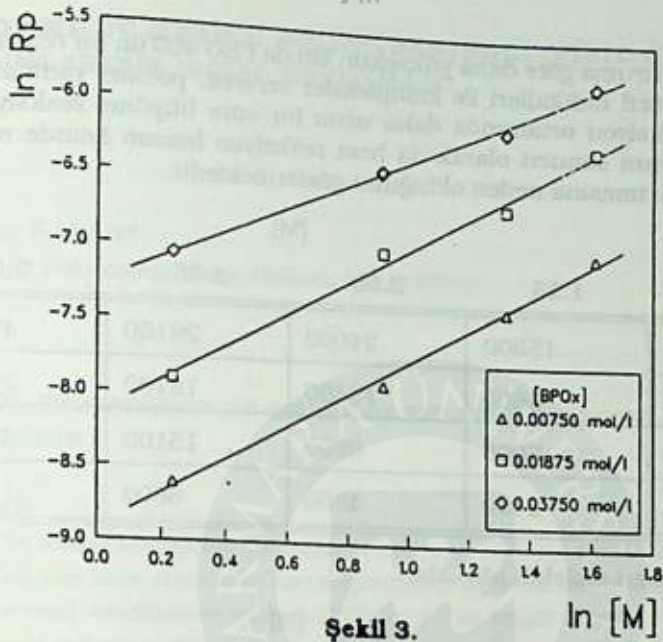


ve çöken radikallerde kendi aralarında bir takım reaksiyonlara girerler. Ancak radikallerin çökme hızları, katı fazda meydana gelen reaksiyonlara göre daha hızlı olduğundan, bitirme reaksiyonunun hızını tespit eden adım olarak kabul edilir. Böylece hem m hemde n 1 değerini alır.

$$R_p = \frac{2fk_d k_p}{k_t} [I][M] \quad [7]$$

Denemeler sonucunda bulunan n=2/3 değeri standart modelde öngörülenden büyük, çökme modelinde öngörülenden ise küçüktür. Bunun neticesi olarak, bitirme reaksiyonunun yalnız çökme modelinde öngörüldüğü gibi değil aynı zamanda standart modelde öngörülen reaksiyonlarla da yürüdüğü anlaşılır. m için bulunan 3/2 değeri ise her iki modelde de kabul edilen 1 değerinden büyüktür. Buda monomer konsantrasyonunun başlatıcının bozunma hızı üzerinde etkili olduğunu gösterir.

% 20 PEG 400 beraberliğinde yapılan reaksiyonların sonuçları da şekil 3 ve 4'de görülmektedir. Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan n ve m 1'e çok yakın değerler almaktadır. Bu sonuçlar, reaksiyonun bitirme basamağının iki moleküllü mekanizmadan tek moleküllü mekanizmaya kaydığını, yani çökme modelinde kabul edilen şekilde yürüdüğünü gösterir.



Elde edilen polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları tespit edildiğinde de, PEG 400 bulunduğu (Tablo II) ve bulunmadığı (Tablo I) durumlarda, viskozitelerin, beklendiği gibi, artan monomer konsantrasyonu ile arttığı buna karşılık artan başlatıcı konsantrasyonu ile azaldığı bulunmuştur. PEG 400 bulunduğu durumda viskozite ortalama molekül ağırlıkları, PEG 400

bulunmadığı duruma göre daha yüksektir. Bu da PEG 400'ün bu reaksiyonda büyüyen polistiril radikalleri ile kompleksler vererek, polimer radikallerinin çökmeden reaksiyon ortamında daha uzun bir süre büyüme reaksiyonuna girmesine, bunun sonucu olarak da hem reaksiyon hızının hemde molekül ağırlıklarının artmasına neden olduğunu göstermektedir.

	[M]			
[I]	1.25	2.50	3.75	5.0
0.0075	15500	24000	29100	49900
0.0195	6600	13400	18100	35600
0.0375	5000	9900	15100	32300
0.1875	2400	4800	6600	11000

Tablo I - Polisiren molekül ağırlıkları.

	[M]			
[I]	1.25	2.50	3.75	5.00
0.0075	17500	26800	37900	61000
0.01875	12000	20400	25400	43100
0.0375	6300	11500	18500	37800

Tablo II - PEG 400 beraberliğindeki polistiren molekül ağırlıkları.

KAYNAKLAR

1. A.E. Platt, "Styrene polymerization" in **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, Vol 13, H. Mark and N.G. Gaylord Ed., John Wiley & Sons, New York (1976) 156-206.
2. J. Aberc, G. Goldfinger, H. Naidus and H.F. Mark, "Polymerization of styrene under various conditions", **Journal of Physical Chemistry**, 49 (1945) 211-226.
3. M.A. Gürkaynak and N. Özçayan, "Kinetics of polymerization of styrene in methanol with benzoyl peroxide", **Chimica Acta Turcica**, 16 (1988) 421-430.
4. M.A. Gürkaynak and N. Kulak, "Kinetics of polymerization of styrene in methanol with lauryl peroxide in the presence of polyethylene glycol", **Chimica Acta Turcica**, 17 (1989) 227-236.
5. E.A Collins, J. Bares and F.W. Billmeyer, "**Experiments in Polymer Science**", John Wiley & Sons, New York (1973) 173-174.

KARBOKSİL UÇ GRUPLU POLİSTİREN/POLİ (VİNİL KLORÜR) KARIŞIMLARININ ISISAL BOZUNMASI

Satılmış BASAN*

Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Bölümü, 58140 SİVAS

THERMAL DEGRADATION OF BLENDS OF PVC WITH CARBOXYL TERMINATED POLYSTYRENE

SUMMARY

The thermal degradation of blends of PVC with carboxyl terminated polystyrene, PS (COOH), has been studied by thermogravimetry over the whole composition range and by thermal volatilisation analysis (TVA) for 1:1 by weight blends. From the TG data, curves have been constructed to enable the experimental weight loss behavior to be compared with that expected for the composition in the absence of any effects due to mixing. The results show detabilisation at low loadings of PS (COOH) for degradations at atmospheric pressure but for composition with %60 or more PS (COOH) mixtures are stabilised according to PVC. Degradation products in the TVA experiments have been separated and investigated by IR spectroscopy; there are no new volatile products in the case of the blends.

ÖZET

Poli (vinil klorür), PVC ve karboksil uç gruplu polistiren, PS(COOH), karışımlarının ısıl bozunması termogravimetri, TG, ve ısıl uçuculuk analizi, TVA, ile incelenmiştir. TG incelemelerinde %10-%90 arasında; TVA da 1:1 oranında PS (COOH) içeren karışım filmleri kullanılmıştır. Karışmadan dolayı herhangi bir etki olmadan beklenen TG eğrileri ile deneysel TG eğrileri karşılaştırılmıştır. Buna göre, düşük oranlı karışımlar %60 oranına kadar PVC den daha kararsız; bundan daha büyük oranlı karışımlar ise, beklenen kadar olmasa da, kararlı davranmaktadır. Isıl bozunma ürünleri, TVA deneyleri ile ayrılarak IR ile incelenmiş ve yeni bir ürünün oluşmadığı anlaşılmıştır.

GİRİŞ

Bir polimerin istenen yolla bazı özelliklerini değiştirmenin bir yolu da onun istenen özelliğe sahip başka bir polimer ile karışımını hazırlamaktır. Karışım hazırlamanın, polimerlerin bazı özelliklerinin yanısıra ısıl kararlılıklarına da beklenmedik ölçüde etkileri olabilir. Bu herşeyden önce iki polimerin karışabilirliklerine bağlıdır. Karışımın heterojen veya homojen olup olmasına bağlı olarak ikili polimer karışımlarında, radikallerin veya kü

* PS (COOH)'ı sağlayan Dr. I.C. Mc NEILL'e teşekkür ederim.

çük moleküllerin bir fazdan bir faza migrasyonu nedeniyle etkileşmeler olabilir (1,2). Bundan başka, karışanlardan birisi, diğ erinin ısısal bozunmasında meydana gelen radikaller için "radikal sink" görevi yapabilir (2).

İkili polimer karışımlarındaki ısısal etkileşmelerde saf polimerlerin ısısal bozunma ürünlerinin diğ erini etkilemesi yanında, onların ısısal bozunma tepkimelerinin başlama mekanizmaları da önemlidir. Bunda da en etkin olan nedenlerden birisi, polimerdeki yapısal düzensizlik ise diğ eri de polimer moleküllerinde bulunan uç gruplardır (3).

Bu nedenle bu çalışmada, Poli (vinil klorür) ile karboksil uç gruplu Polistiren, PS (COOH), karışımları hazırlanmış ve bu karışımların ısısal bozunmaları incelenmiştir.

YÖNTEM

Bu çalışmada British Geon Ltd. tarafından üretilen Breon-113 katkısız PVC, ile karboksil uç gruplu stiren oligomerlerinden anyonik polimerleşme ile laboratuvar da elde edilen karboksil uç gruplu polistiren kullanılmıştır (4). Örnekler siklohegzanon çözeltilisinden toluenle üç kez çöktürülerek saflaştırılmıştır.

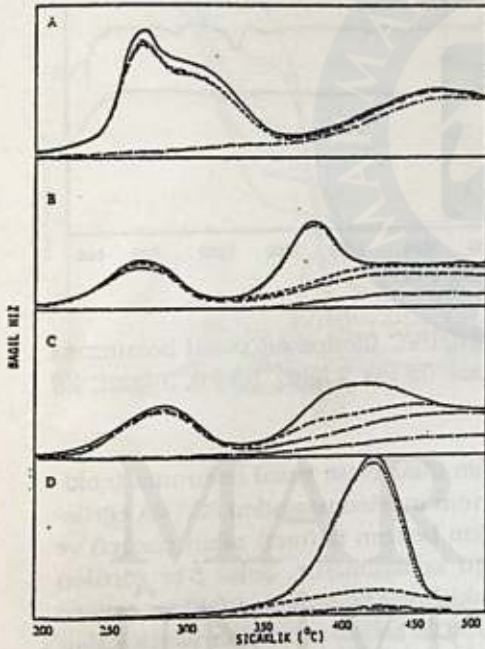
Her iki polimerin siklohegzanondaki çözeltilerinden 1:1 oranında filmleri hazırlanarak TVA-SATVA yöntemi ile vakumdaki ısısal bozunma tepkimesi incelenmiştir. Gaz ürünler ise IR spektrometresi ile analiz edilmiştir. Ayrıca %10-%90 arasında değ iş en oranlarda PS(COOH)/PVC film halindeki karışımları hazırlanmış ve dinamik termogravimetri (TG) ile ısısal bozunmaları incelenmiştir. Isıtma işleminden önce, vakumda 85°C ta bir saat ısıtarak film de kalan çözücü uzaklaştırılmıştır. TG de ısıtmalar dinamik azot atmosferinde yapılmıştır.

ÖN BULGULAR

Ön ısıtma ile temizlenmiş saf PVC, PS(COOH) ve 1:1 oranındaki PS(COOH)/PVC filmlerinin 10 °C/dk ısıtma hızındaki TVA-SATVA eğrileri Şekil.1 ve Şekil.2'de gösterilmiştir. Bu eğrilerden PVC'nin 290 °C ve 450°C dolayında iki TVA piki; PS(COOH)'in ise 425°C dolayında bir TVA piki verdiği görülmektedir. Karışmış ve karışmamış halde kaydedilen TVA eğrilerinde ise iki pik gözlenmektedir. Karışımların ilk pikleri saf PVC'nin ilk piki ile karşılaştırıldığında, karışmamış halde kaydedilen TVA pik maksimumu, PVC'nin ilk piki ile hemen hemen aynıdır. Fakat karışmış halde kaydedilen TVA pik maksimumu PVC'ye göre biraz daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Ancak piklerin başlangıcından extropolasyonla bulunan bozunma başlangıç sıcaklıkları karşılaştırılınca, karışımların PVC'den biraz daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başladığı görülür. Karışım filmlerine ait ikinci TVA pikleri, saf PVC'nin ikinci piki ile ve PS(COOH) piki ile karşılaştırıldığında, karışmamış haldeki TVA eğrisinde daha çok olmak üzere, her iki pik maksimumlarında düşük sıcaklıklara doğru önemli bir kayma görülmektedir. Bu da, özellikle PVC'nin ısısal bozunma tepkimesinin ikinci aşamasının PS(COOH)'in varlığı

ğından daha çok etkilendiğini göstermektedir. PS(COOH) nin ise PVC ile birlikte ısıtılınca daha kararsız davrandığı açıktır.

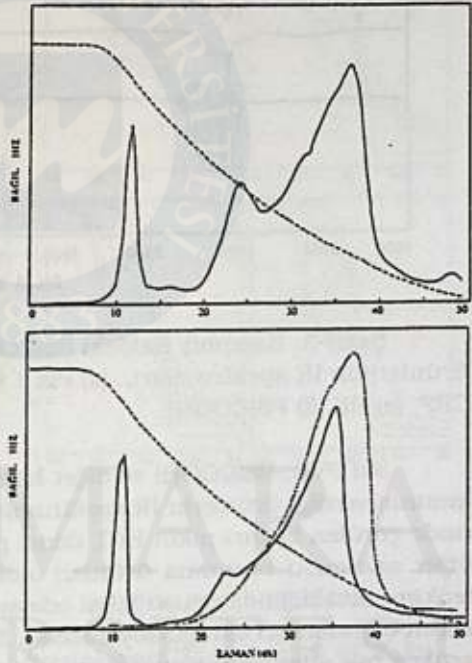
SATVA eğrileri 1:1 oranındaki PS(COOH)/PVC karışım filmlerinin ısısal bozunma tepkimesi ürünlerinin saf PVC ve PS(COOH)'in ısısal bozunma tepkimesinin ürünlerinden pek farklı olmadığını göstermektedir. Temelde, karışmış halde yaklaşık 23 dk da çıkan pikin küçülmesinden başka önemli bir değişiklik görülmektedir. Şekil 2'de görülen SATVA ile ayrılan PVC, PS(COOH), karışmış ve karışmamış haldeki filmlerin ısısal bozunma tepkimesinin uçucu ve uçucu olmayan ürünleri, IR ile incelenmiş ve bunlardan karışmış halde ısısal bozunmaya uğrayan filmin IR sonuçları Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil -1. PVC, PS(COOH) ve karışmış ve karışmamış haldeki PS(COOH)/PVC filmlerinin TVA eğrileri

(A) PVC, (B) karışmamış, (C) karışmış PS(COOH)/PVC filmleri, (D) PS(COOH)

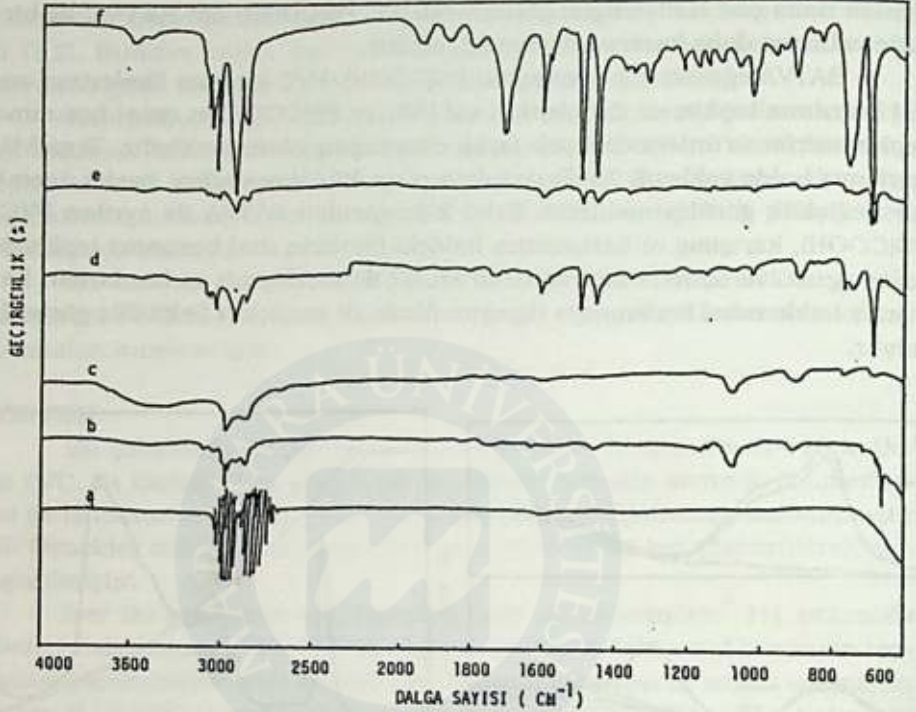
(—) 0, (.....) -45, (- - - -) -75, (- - -) -100, (- - - -) -196°C



Şekil -2. PVC, PS(COOH) ve karışmış ve karışmamış haldeki PS(COOH)/PVC filmlerinin SATVA eğrileri

Üste: karışmamış halde PS(COOH)/PVC filmleri.

Alta: (—) karışmış halde PS(COOH)/PVC filmleri, (.....) PS(COOH)

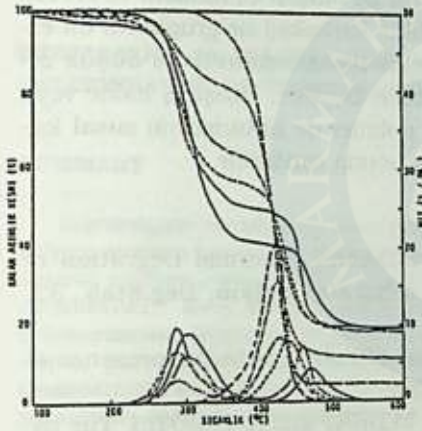


Şekil-3. Karışmış haldeki PS(COOH)/PVC filmine ait ısıl bozunma ürünlerinin IR spektrumları. (a) Pik 1 (gaz), (b) Pik 2 (gaz), (c) Pik 3 (gaz), (d) CRF, (e) RF, (f) PS(COOH).

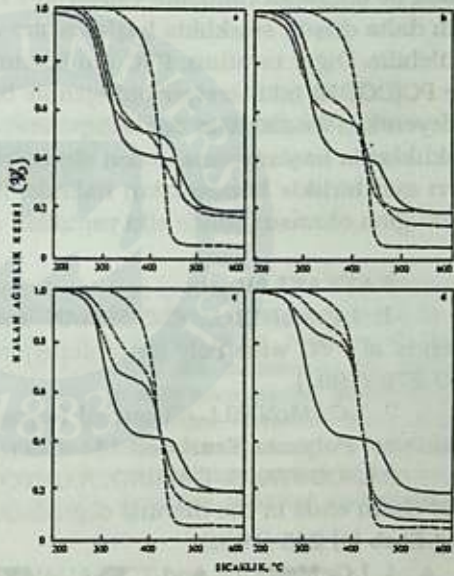
Saf PVC, PS(COOH) ve diğer karışım filmlerinin ısıl bozunma tepkimesinin verdiği ürünlerin IR spektrumlarının incelenmesinden SATVA eğrilerinde görülen birinci pikin HCl, ikinci pikin benzen üçüncü pikin çözücü ve diğer az uçucu bozunma ürünleri olduğu anlaşılmıştır. Şekil 3'te görülen tepkime sıcaklığında uçucu fakat oda sıcaklığında yoğunlaşan CRF'in esasen stiren oligomerleri olduğu söylenebilir. 500°C'a kadar ısıtmadan sonra kalan artıkta bile stiren yapısını andıran belirtiler gözlenmektedir.

Saf PVC, PS(COOH) ve %10-%90 arasında değişen oranlardaki PS(COOH)/PVC karışım filmlerinin 10°C/dk ısıtma hızında TG eğrileri kaydedilmiştir. Bunlardan bazıları Şekil 4'te gösterilmiştir. Bu TG eğrilerinden PVC'nin maksimum hızları yaklaşık 300°C ve 470°C ta olan iki basamaklı bir ısıl bozunma tepkimesi verirken, PS(COOH) in maksimum hızı 425°C'ta olan bir basamaklı ısıl bozunma tepkimesi verdiği gözlenmektedir. Karışım filmleri de PVC gibi iki basamaklı bir ısıl bozunma tepkimesi vermektedir. %60 oranındaki PS(COOH)/PVC karışım filmlerinin tümü, ısıl bozunma tepkimesinin başlangıcında, yaklaşık 250°C dolayında PVC'den daha kararlı davranırken, bu orandan daha fazla PS(COOH) içeren karışım filmleri, PVC'den daha kararlı davranmaktadır. Ayrıca karışım filmlerinin, PVC'den daha kararlı davranmaya başladığı sıcaklıklar ve ısıl bozunma tepkimesinin ilk aşamasından sonra kalan ağırlıklar, karışımların PS(COOH) içerikleri arttıkça art-

maktadır. Bütün bu etkilerin beklenen kadar olup olmadığını anlamak için saf PVC ve PS (COOH)'in TG eğrilerinden hesaplanan eğriler ile deneysel eğriler Şekil 5'te birlikte verilmiştir. Bu eğrilerin incelenmesinden, karışım filmlerinin özellikle %60 oranından sonra PVC'den daha kararlı davrandığı, ancak bunun beklenen kadar olmadığı anlaşılmaktadır. Bundan başka 500°C tan sonra kalan artık yüzdesinin her oranda beklenenden fazla olması da dikkat çekicidir.



Şekil-4. PVC, PS(COOH) ve PS(COOH)/PVC filmlerinin TG eğrileri. (—) PVC, (.....) %20, (- - -) %40 (- . - .) % 60, (- - - -) %80 (---) PS(COOH)



Şekil-5. PVC, PS(COOH) ve PS(COOH)/PVC filmlerinin deneysel ve hesaplanan TG eğrileri.(a) %20, (b) %40, (c) %60, (d) % 80.(—) PVC, (.....) deneysel, (- - - -) hesaplanan, (---) PS(COOH)

TARTIŞMA VE SONUÇ

Saf PVC'nin ısıl bozunma tepkimesinin ilk aşamasında HCl çıkışı. İkinci aşamasında ise kalan doymamış yapının parçalanma ürünleri olan benzen toluen vb çıkışı olurken; PS'nin tek aşamalı ısıl bozunma tepkimesinde esas olarak stiren çıkışı olur (5). P'S'nin ısıl bozunma tepkimesini, yapısında bulunan düzensizlikler ve uç grupların yapısı çok etkiler (3). Şekil

1 de görülen ve TVA Şekil 4'de görülen TG eğrileri, bu bilgilere uygun sonuçlardır. Ancak PS(COOH)'ın TVA eğrisindeki ve DTG eğrisindeki maksimum bozunma sıcaklıkları normal PS'ye ait TVA ve DTG eğrilerinde görülen maksimum bozunma sıcaklıklarından biraz daha düşük olması PS(COOH)da karboksil uç gruplarının varlığının bir sonucudur. Bu nedenle, normal PS/PVC karışımlarında her iki polimerde daha kararlı davranırken, Şekil 4'teki TG eğrilerinde görüldüğü gibi, düşük oranlarda ki karışımların, PVC'den daha kararsız davranması da PS(COOH)daki karboksil uç gruplarının etkisi olarak yorumlanabilir. Buna göre, karboksil grubunun parçalanması ile oluşacak radikalik yapıların, PVC nin radikalik HCl çıkış tepkimesinin daha düşük sıcaklıkta başlamasına ve hızlanmasına neden olduğu düşünülebilir. Diğer taraftan, PVC nin bozunması ile oluşan Cl radikali ve HCl'in de PC(COOH) taki tersiyer hidrojen ile birlikte karboksil uç gruplarını da etkileyerek PS(COOH)'ın ısıl depolimerleşme tepkimesinin daha düşük sıcaklıklarda başlamasına neden olmuş olabilir. Böylece, karışmış halde veya ayrı ayrı birlikte bozunmaları halinde, iki polimer de birbirlerinin ısıl kararlılığına olumsuz yönde etki yaptıkları sonucuna varılabilir.

KAYNAKLAR

1. I.C.McNEILL, G.GORMAN and S.BASAN "Thermal Degration of Blends of PVC with Poly (tetramethylene sebacate)" **Polym. Deg.Stab.** 33, 263-276 (1991)
2. I.C. McNEILL "Thermal Degration of Polymers in the presence of Additives" **Polymer Yearbook** 141-169 (1986)
- 3.L. COSTA, G. GAMINO, A.GUYOT, M.BERT and A. CHIOTIS "The role of chain ends in the thermal degradation of anionic polystyrene" **Polym. Deg.Stab** (4) 245 (1982)
4. I.C. McNEILL and T. KSAUAR **Polym. Deg. Stab.** (Basımda)
5. B.DODSON and I.C. McNEILL "Degradation of Poylmer Mixtures: VI. Blends of Poly (vinyl choride) with polystyrene" **J. Polym.Sci. PCE** 14 353-364 (1976)

PLAZMA POLİMERİZASYONU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ POLİÜRETAN MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ali İhsan ŞERBETÇİ, Amir SALAMI ve Erhan PİŞKİN

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara-Türkiye

PREPARATION OF PLAZMA MODIFIED POLYURETHANE MEMBRANS AND DETERMINATION OF THEIR PROPERTIES

SUMMARY

Polyurethane membranes were prepared by solvent casting method from different solvent systems containing THF and 1-4 Dioxane. The films were precipitated in an aqueous medium consist of 20% glycerol-80% water, or dried in air. Surfaces of these membranes were further modified DMAEMA and AA monomers by plazma polymerization. Structural properties were observed by SEM micrographs, swellibilities in water, and contact angle were determined by respective methods. The results demonstrate, solvent type and precipitation method were considered as important parameters to tailor-make the final structure. Plasma modification was shown as an effective post procedure to create surfaces with desirable physical and chemical structures.

ÖZET

Poliüretan membranlar çözücü döküm yöntemiyle THF ve dioksan içeren farklı çözücü sistemlerinden hazırlanmıştır. Filmler % 20 gliserin-% 80 su içeren sulu çözeltide çöktürülmüş veya havada kurutulmuştur. Membraların yüzeyi dimetilaminoetilmetakrilat ve akrilik asit monomerleri ile plazma plimerizasyonu modifiye edilmişlerdir. Membranların yapısal özellikleri SEM mikrografları ile gözlenmiş, sudaki şişme ve temas açısı uygun metodlarla belirlenmiştir. Sonuçlar; çözücü tipinin ve çöktürme metodunun sonuç membran yapısında etkin bir parametre olduğunu göstermiştir. Plazma modifikasyonu ile istenilen fiziksel ve kimyasal yapıda yüzey oluştuğu gözlenmiştir.

Giriş

Poliüretanlar, yapılarında, diisosiyanat ve diol gruplarını çeşitli oranlarda ve kombinasyonlarda içeren geniş bir polimer grubudur. Poliüretanların, polimer grupları arasında en çok karşılaşılanı olmasının sebebi, sıvı monomerlerden, kolay, düşük enerji gereksinimi olan bir

proses ile, yumuşak, doğrusal elastomerlerden, sert termosetköpüklere kadar yaygın bir ürün grubunun elde edilmesidir.

Poliüretanlar, segmente elastomerler olup, camsı veya yarı kristalin sert faz üreten grubu, viskoz veya jelimsi yumuşak makroglikol yapı içinde dağılmış vaziyettedir. Ticari önemi olan bir çok poliüretanda, sert ve yumuşak fazlara yapıdaki uyumlu dağılımı ve etkileşimi yani morfolojisi, bu polimere üstün fiziksel ve mekanik özellikler kazandırmıştır [1,2]. Yapılan araştırmalar, poliüretanın diğer polimerlere göre trombus oluşumuna çok daha yüksek direnç gösterdiğini belirlemiştir. Bu özellik, diğer kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerle birlikte kanla temas eden biyomateryallerin yapımında, poliüretanın daha çok tercih edilmesini sağlamıştır [3].

Yapay organ çalışmalarında kullanılan biyomateryallerin kullanılabilirliği ve biyokompatibilitesi materyalin yüzey özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Plazma (Yük boşalım) polimerizasyonu biyomateryallerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan yeni ve etkin bir modifikasyon tekniğidir [4]. Bu teknik; biyomateryalin yığın yapısını değiştirmeden yüzey özelliğini istenilen şekilde değiştirebilmesi ile diğer modifikasyon yöntemlerine göre tercih edilmektedir.

Bu çalışmanın amacı; çeşitli yapay organ uygulamalarında (yapay kalp, damar ve kalp pompası) yaygın olarak kullanılan poliüretanların çözücü döküm yöntemiyle membran şeklinde hazırlanarak yüzeyinin plazma polimerizasyonu tekniği ile modifiye edilmesidir.

DENEL BÖLÜM

Poliüretan Film Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan poliüretan membranlar aşağıda temel adımları verilen çözücü döküm yöntemiyle hazırlanmıştır.

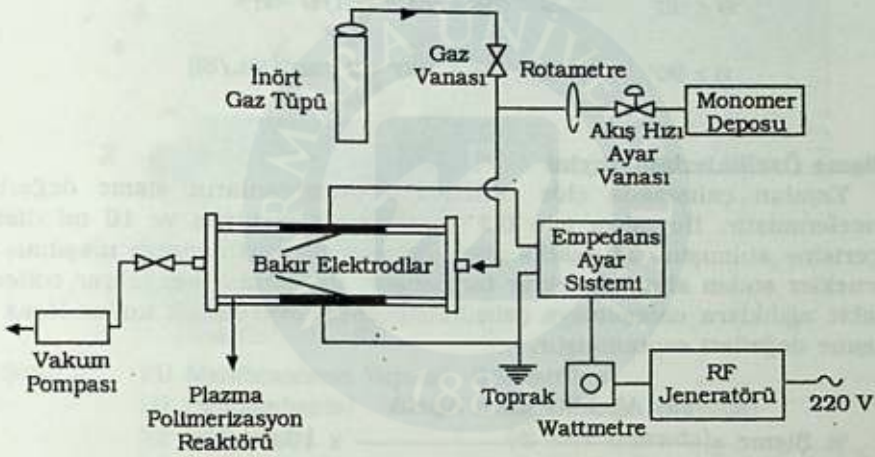
Granül halindeki poliüretan iyi çözüldüğü bir çözücüsünde istenilen konsantrasyonda çözülür. Hazırlanan polimer çözeltisi düzgün yüzeyli cam levha (15 cm x 30 cm yüzey alanlı) üzerine istenilen kalınlıkta, bir film çekme cihazı ile yayılır. Polimer filmin jelleşip katı membran haline dönüştürülmesi için cam yüzey üzerindeki film gözenekli membran hazırlanırken, sıvı halindeki çöktürme ortamına daldırılır. Gözeneksiz homojen membran hazırlanırken ise sabit sıcaklıktaki hava ortamında kurutulur. Çöktürme ortamında çökerek katılaştıran polimerik membran saf su ile birkaç kez yıkanır ve daha sonra 25°C'lık sabit sıcaklık odasında sabit tartıma gelene kadar kurutulur.

Çalışmada membranların oluşturulmasında kullanılan polimer, Up John (İsveç) firmasından bağış olarak temin edilmiştir. Pellethane® 2363-80A ticari adıyla tanınan bu granüler ürün biyomedikal amaçlı uygulamalar için üretilmektedir. Çözücü döküm yönteminde çözücü türünün sonuç membranın özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Çözücü türünün membran üzerindeki etkisini belirlemek üzere bu çalışmada çözücü olarak 1,4 Dioksan (BDH, İngiltere) ve Tethrahidrafuran (THF, Merck, B.Almanya) kullanılmıştır. Polimer çözelti konsantrasyonu % 8 (gram polimer / 100 ml çözelti) olarak sabit tutulmuştur.

Plazma polimerizasyonu ile modifikasyon Çalışmaları

P.U Membranların plazma polimerizasyonu ile kaplanması için kullanılan deney düzeneğinin şematik görünümü Şekil 1'de verilmiştir.

Plazma polimerizasyonu ile PU membranların modifikasyon çalışmaları 52 cm uzunluğunda 6 cm iç çapında dıştan elektrodlu bir yük-boşalım reaktöründe yapılmıştır. Reaktör dışına, dar kenarları yay oluşturacak şekilde bükülen iki adet bakır elektrod (7x17 cm) yüzleri birbirini görecektir şekilde yerleştirilmiştir. Elektrodlardan biri bir radyo frekans (RF) jeneratöre (13.56 MHz) empedans ayarlama ünitesi üzerinden bağlanmış, diğeri topraklanmıştır.



Şekil 1. Plazma Polimerizasyon Sistemi.

P.U. Membranların kaplanması için izlenen yöntem şöyledir: P.U. Membran istenilen büyüklükte kesilir (11 x 11 cm) ve reaktörün tam ortasında yerleştirilir. Reaktör kapağı sızdırmaz şekilde kapatılır. Vakum pompası çalıştırılır ve istenilen basınç değerine düşülür. Sistemden istenilen hızda monomer akışı, iğne vana ve rotametre yardımıyla ayarlanır. Ortamda yalnızca monomer olduğuna emin olana kadar, yaklaşık 10 dakika sistemden monomer geçirilir. RF jeneratörü açılır, boşalım gücü ayarlanır ve elektriksel boşalım sağlanır. Oluşan plazma içinde kaplamanın sağlanması için istenilen süre beklenir. Kaplama süresinin sonunda P.U. Membran üzerinde kalabilecek dönüşmemiş monomerin uzaklaştırılması için 10 dakika vakum uygulamaya devam edilir ve daha sonra vakum pompası da kapatılarak işlem tamamlanır.

Bu çalışmada kaplamanın kimyasal yapısının değiştirilmesi için iki farklı monomer, Akrilik Asit (AA) ve dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) kullanılmıştır. Yapılan denemeler ışığında, diğer sistem parametreleri, RF boşalım gücü, süresi, basınç ve monomer akış hızı, sırasıyla 10 watt, 30 dakika, 0.4 mbar ve 60 ml/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur.

P.U. membranların yüzey enerjilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan Temas Açısı değerleri "Captive Buble" Yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemde sıvı faz olarak iki kez destillenmiş su kullanılmış ve suya tamamen batırılmış olan polimer üzerindeki hava ve n-oktan kabarcıklarının yükseklik ve çaplarının ölçülmesiyle temas açıları bulunmuştur. Örnek yüzeyine ulaştırılacak hava kabarcıkları 1 µl'lık (U şeklinde) bir enjektörden şırınga edilerek sağlanmıştır. Kabarcıklar 160x objektife sahip mikroskop ile izlenmiştir. Kabarcık hacmi yaklaşık 0.1-0.2 µl'dir.

Hesaplamalarda kullanılan geometriksel yaklaşım denklemde verilmiştir.

$$\theta \leq 90^\circ \quad \longrightarrow \quad \theta = \cos^{-1} (2H/D - 1)$$

$$\theta \geq 90^\circ \quad \longrightarrow \quad \theta = 180^\circ - 2 [\tan^{-1}(2L/S)]$$

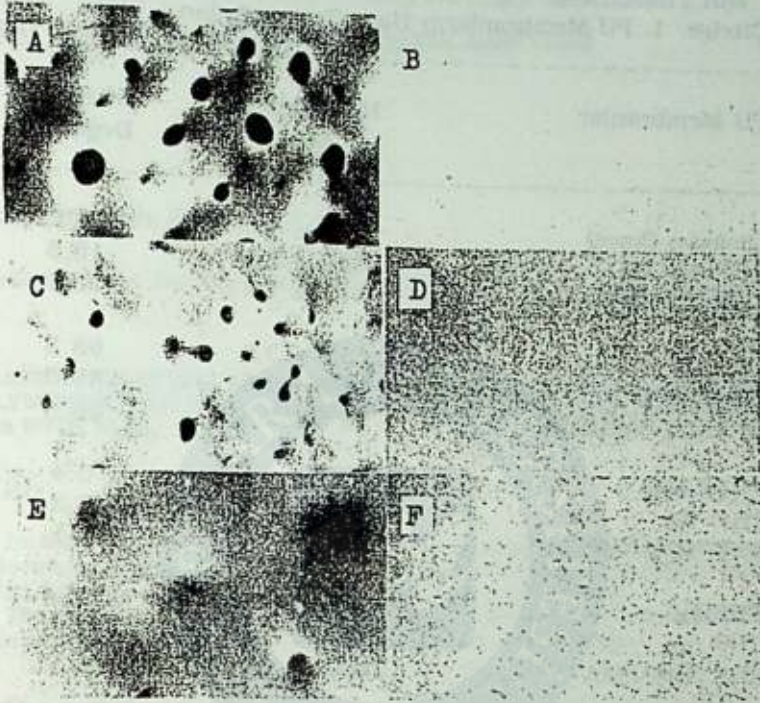
Şişme Özelliklerinin Tayini

Yapılan çalışmada elde edilen P.U membranların şişme değerleri incelenmiştir. Bu işlem için 0.2 gr membran tartılmış ve 10 ml distile içerisine atılmıştır. 24 saatlik şişme süresi sonunda dengeye ulaşılmış ve örnekler sudan alınarak tekrar tartılmıştır. Bu işlem 3 kez tekrar edilerek sabit ağırlıklara ulaşmaya çalışılmıştır. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak % şişme değerleri saptanmıştır.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{\text{Yaş Ağırlık} - \text{Kuru Ağırlık}}{\text{Kuru Ağırlık}} \times 100$$

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çözücü döküm yöntemi ile membran hazırlanmasında sonuç membranın gözenek yapısı çözücü ve polimerin çözünürlük katsayılarına bağlı olarak değişmektedir. Polimer-çözücü etkileşiminin iyi olması durumunda simetrik, etkileşimin zayıf olması durumunda ise parmaklı gözenek tipine ulaşılmaktadır. Bir çok araştırma membran gözenek yapısı ile polimerik filmin çökme hızı arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir [5]. Buna göre polimer -çözücü etkileşiminin iyi olduğu durumlarda çökme hızı yavaş olmakta ve durumda süngerimsi gözenek yapısına ulaşılmaktadır. Tersî olan hızlı çökmede ise parmaklı gözenek yapısına ulaşılmaktadır. Çalışmada kullanılan poliüretanın çözünürlük katsayısı 10.7 ((cal/cm³)^{1/2}), dioksanın 9.9 ve tetrahidrafuranın ise 9.1'dir. Görüldüğü gibi dioksan poliüretan için daha iyi bir çözücüdür. Yapılan taramalı elektron mikroskopu çalışması sonucunda dioksanın kullanıldığı membranlarda simetrik süngerimsi gözenek yapısına, tetrahidrafuranın kullanıldığı membranlarda ise parmaklı gözenek yapısına ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 2. PU Membranların Yapısal Görüntüleri

- | | |
|----------------------|----------------------|
| (a) Dioksan(suda) | (b) Dioksan (havada) |
| (c) THF (suda) | (d) THF (havada) |
| (e) Dioksan(suda) AA | (f) THF(suda) AA |

Havada çökerek oluşturulan membranların incelenmesi sonucunda her iki çözücü tipinde de gözeneksiz homojen yapıların oluştuğu bulunmuştur. Elde edilen membranların SEM fotoğrafları Şekil 2'de verilmiştir. Gözenekli ve homojen membranların plazma polimerizasyonu ile kaplanması çalışmalarında gözenekli membranların yüzeyini tamamen kaplandığı ve gözeneklerin üstünde ince bir film tabakasının oluştuğu gözlenmiştir.

PU membranların yüzey enerjilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan temas açısı ve şişme değerleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Kaplama materyaline bağlı olarak yüzey hidrofobitesinin değişiminin incelendiği temas-açısı çalışmalarında elde edilen hava temas açıları Çizelge 1.de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi kaplanmamış poliüretan membranların hava temas açısı değerleri 76 civarındadır. Bu değer PU membranın hidrofobik karektere sahip olduğunu göstermektedir. Kaplanma sonrası ise PU membranların hava temas açısı değerleri 25-35 civarına düşmekte ve kaplama PU membranların yüzey hidrofilitatesini (düşük temas açısı) artırmaktadır. Bunun nedeni PU yüzeye depose olan hidrofilik gruplardır (amin veya karboksilik asit). Burada kaplanan malzemenin yapısının PU membrandan bağımsız olduğuna dikkat edilmelidir. Çünkü aynı monomer ile farklı yapıya sahip poliüretanlar üzerine yapılan kaplamalarda yaklaşık aynı temas açısına ulaşılmıştır. Sonuç olarak plazma polimerizasyonu ile biyomateryallerin yüzey hidrofobitesini değiştirilebilmektedir.

Çizelge 1. PU Membranların Hava Temas Açıları

PU Membranlar	Hava Temas Açısı	% Şişme Değerleri
Dioksan (hava)	75.8 ± 2.0	2.1
Dioksan AA	32.3 ± 2.2	13.6
Dioksan DMAEMA	24.8 ± 1.4	35.1
Dioksan (su)	66.8 ± 2.2	68.3
Dioksan AA	34.8 ± 1.6	49.3
Dioksan DMAEMA	24.5 ± 2.8	29.3
THF(hava)	77.9 ± 2.3	0.4
THF AA	36.7 ± 2.1	2.3
THF DMAEMA	25.7 ± 3.0	3.1
THF(su)	76.1 ± 2.3	18.4
THF AA	33.2 ± 2.5	12.3
THF DMAEMA	24.5 ± 2.0	6.5

KAYNAKLAR

1. Lee, H., and Neville, K., Handbook of Biomaterials plastics, Pasadena Technology Press, Pasadena, CA, (1971), 12-45.
2. Klein-Soyer C, Hemmendinger Sand Jean-Pierre Cazenave S JP. Culture of human vascular endothelial cells on a positively charged polystyrene surface, primaria: comparison with fibronectin-coated tissue culture grade polystyrene, **Biomaterials**, (1989);10:85-90.
3. Rabek, J.F., Experimental Methods in Polymer Chemistry. J. Wiley, (1980), New York.
4. Şerbetçi, A.İ., **M.Sc. Thesis**, H.Ü., Ankara, (1988).
5. Kiremitçi, M., Pulat, M., Şenvar, C., Şerbetçi, A.İ., Pışkın, E., Structural and Cellular Characterization of Solvent-Casted Polyurethane Membranes, **Clinical Materials**, (1990), 6:227.

H₂O₂ İLE POLİ(ETİLEN TERAF TALAT) LİFLERE AKRİLAMİT AŞI REAKSİYONU HIZ BAĞINTISI ve KİNETİK SABİTLER

Meltem ÇELİK ve Emsal PULAT

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü Beşevler - Ankara - Türkiye

THE RATE OF GRAFTING AND SOME KINETIC PARAMETERS OF THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ON POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS WITH H₂O₂.

SUMMARY

In this study acrylamide was grafted on poly(ethylene terephthalate) fibers using hydrogen peroxide as initiator. Graft copolymerization reactions were carried out in the four different concentrations of monomer and initiator.

The rate of grafting was found to be proportional to the 0.80 and 0.50 powers of acrylamide and hydrogen peroxide concentrations respectively.

$$(R_g = k [H_2O_2]^{0.50} [A_{am}]^{0.80})$$

By carrying out the graft copolymerization reaction at four different temperatures ranging from 60°C to 95°C, the overall activation energy of the reaction was found to be 59.7 kJ/mol in this temperature range, the overall rate constants at these temperatures were also calculated.

ÖZET

Bu çalışmada, hidrojen peroksit yardımıyla poli(etilen tereftalat) liflere akrilamit aşılandı. Aşı kopolimerleşme reaksiyonları, monomer ve başlatıcının dört farklı konsantrasyonunda gerçekleştirildi.

Aşı kopolimerleşme reaksiyonu hızının, akrilamit ve hidrojen peroksit konsantrasyonlarının 0.80 ve 0.50'nci kuvvetleriyle orantılı olduğu bulundu.

$$(R_g = k [H_2O_2]^{0.50} [A_{am}]^{0.80})$$

Aşı kopolimerleşme reaksiyonu, 60°C'den 95°C kadar değişen dört farklı sıcaklıklarda deney ettirilerek genel aktivasyon enerjisi 59.7 kJ/mol olarak bulundu. Ayrıca reaksiyonun genel hız sabitleri bu dört sıcaklıkta hesaplandı.

GİRİŞ

Hidrojen peroksit yardımı ile çok katlı poli(etilen tereftalat) (PET) lifler üzerine akrilamit monomerinin aşılama reaksiyonu hız bağıntısı ve bazı kinetik sabitlerin belirlenmesi amaçlandı.

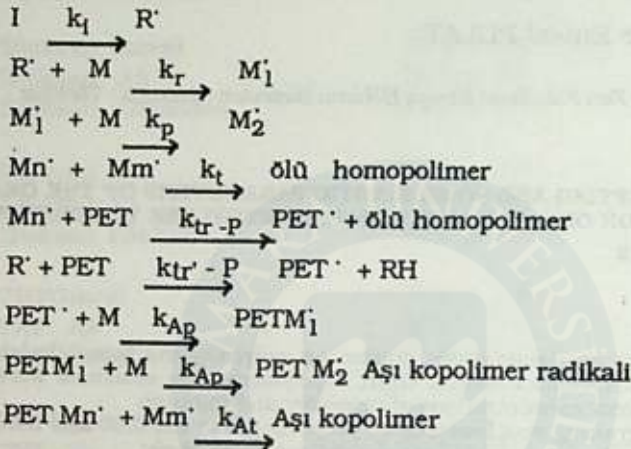
Aşı kopolimerizasyon yöntemlerinin temeli, bir makromolekül üzerinde aşılama başlatabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Ana polimer zincirinde aktif merkezlerin oluşturulmasında çeşitli yöntemler uygulanır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz ;

- Ana polimere radikal etkisi,
- Ana polimerin hidroperoksidasyonu,
- Redoks tepkimeleri,
- Fotokimyasal yöntem.

e) İyonlaştırıcı ışınlar,

f) Diğer yöntemler (İyonik sentezler, mekaniksel parçalanma, kondensasyon ve halka açılması reaksiyonları).

Çalışmamızda bu yöntemlerden ana polimere radikal etkisi ile aşılama yapılmıştır. Aşılama reaksiyonunu başlatan OH ve homopolimerik ($\sim M$) radikaller olup, aşılama zincir transfer reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Genel olarak radikalik bir başlatıcı kullanılarak yapılan aşılı kopolimerizasyon reaksiyon mekanizmasını şu şekilde gösterelim :



Burada k_{Ap} ve k_{At} 'nin az da olsa k_p ve k_t 'den farklı olacağı düşünülebilir. Çünkü PET radikalleri katı fazı oluşturmakta ve homopolimer radikaller ise kolayca hareket edebilecekleri bir ortamda bulunmaktadır. Bu bakımdan aşılı kopolimerleşme reaksiyonu ile aşılı sonlanma reaksiyonu hızları, homopolimerleşme ve homopolimerik radikalın sonlanma hızlarından farklı olacaktır. Bunu deneysel olarak belirleyip aşılı kopolimerleşme hızını serbest radikal homopolimerleşme hızı ile karşılaştırmak istedik.

Literatürde poli(etilen tereftalat) lifler üzerine çeşitli vinil monomerlerinin aşılmasında ilgili epeyce çalışma yer almaktadır. Aşılama çalışmalarında kullanılmış monomere örnek olarak, 2 - metil - 5 - vinil piridin (1), akrilamit (2), akrilik asit-stiren karışımı (3) verilebilir. Aşılı kopolimerizasyon çalışmalarının amacı, genelde aşılı kopolimerizasyon koşullarının ve/veya aşılama lif özelliklerinin incelenmesine yöneliktir. Fakat, bazılarında ise aşılı kopolimerizasyon reaksiyonları ile ilgili kinetik sabitlerin belirlenmesine de çalışılmıştır. Bu çalışmalara örnek olarak aktivasyon enerjilerinin sırasıyla : metil metakrilat monomerinin aşılmasında 66.9 kJ/mol (4), glisidil metakrilatın aşılmasında 61.4 kJ/mol (5), akrilamit aşılmasında 81.5 kJ/mol (6) olarak bulunduğu reaksiyonları verebiliriz.

DENEL BÖLÜM

Aşılı kopolimerizasyon işleminde kullanılan PET lifler (orta derecede yönlendirilmiş, 99 deniye ve 30 filament), SASA Suni ve Sentetik Elyaf Sanayi A.Ş. (Adana'dan) sağlandı. Polimerizasyon işleminden önce PET lifler, lifin üretim esnasında ve bulunduğu ortamdan gelebilecek kirlenmeyi uzaklaştırmak amacıyla 24 saat asetonla Soxhletle yıkandı. Oda sıcaklığında kurutuldu. Aşılı kopolimerizasyondan önce ve sonra lifler havanın neminden etkilenmemesi için desikatörde tutuldu.

Aşılı kopolimerizasyon reaksiyonu, termostatlı bir su banyosunda ve içinde belirli konsantrasyonda benzil alkol, monomer ve başlatıcı

bulunduran bir ortamda sabit sıcaklıkta O_2 ve N_2 azot atmosferinde gerçekleştirildi. Aşılma hızı önce oda sıcaklığında su ile çalkalandıktan sonra üzerinde kalması olası homopolimerden (poliakrilamid) temizlemek amacıyla, yıkama suyu en az üç kez değiştirilerek 4 saat süreyle kaynar suda yıkandı. Kurutulan aşılma hızı liflerin tartımından yüzde aşılma verimi aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Aşılma verimi, } (\% A) : \frac{M_a - M_o}{M_o} \times 100$$

M_a = Aşılma hızı kuru ağırlığı (g)

M_o = Orjinal (aşılma hızı) kuru ağırlığı (g)

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Böyle bir sistemde, aşılma hızının monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarına bağıntısı genel olarak şu şekilde yazılabilir,

$$R_g = k [\text{Başlatıcı}]^n [\text{Monomer}]^m$$

Bağıntıdaki n ve m deneysel olarak belirlenmiş ve sırası ile 0.50 ve 0.80 değerleri bulunarak,

$$R_g = k [H_2O_2]^{0.50} [A_{am}]^{0.80} \text{ hız bağıntısı verilmiştir.}$$

Akrilamid konsantrasyonu sabit tutularak, aşılma hızının başlatıcı konsantrasyonu ile nasıl değiştiği Tablo I'den görülmektedir.

Tablo I. Aşılma Hızının H_2O_2 Konsantrasyonuna Bağıntısı

$[H_2O_2]$ (mol/L)	$\log[H_2O_2]$	$R_g \times 10^5$ (mol/L dak)	$\log R_g$
0.086	- 1.053	1.612	- 4.793
0.177	- 0.753	2.796	- 4.554
0.265	- 0.578	2.843	- 4.546
0.353	- 0.452	3.136	- 4.504

$$[A_{am}] = 4.221 \text{ mol/L ; Sıcaklık, } 85^\circ\text{C.}$$

Tablo I'deki verilerden yararlanarak $\log R_g$ 'ye karşı $\log [H_2O_2]$ grafiğe geçirildiğinde, aşılma hızının başlatıcı konsantrasyonunun 0.50'nci kuvvetle orantılı olduğu görülmüştür.

Benzer şekilde başlatıcı konsantrasyonu sabit tutularak, akrilamid konsantrasyonu 1.407 mol/L'den 4.221 mol/L'ye kadar artırılması halinde elde edilen deneysel veriler Tablo II'de görülmektedir.

Tablo II. Aşılma Hızının A_{am} Konsantrasyonuna Bağıntısı

$[A_{am}]$ (mol/L)	$\log [A_{am}]$	$R_g \times 10^5$ (mol/L dak)	$\log R_g$
1.407	0.148	1.181	- 4.928
2.814	0.449	1.964	- 4.707
3.517	0.546	2.316	- 4.635
4.221	0.625	2.872	- 4.542

$$[H_2O_2] = 0.177 \text{ mol/L ; Sıcaklık, } 85^\circ\text{C.}$$

Tablo II'deki verilerden yararlanarak log Rg'ye karşı log [Aam] grafiğe geçirildiğinde, aşılama hızının monomer konsantrasyonunun 0.80'nci kuvvetiyle orantılı olduğu görülmüş ve aşılama kopolimerleşme reaksiyon hızının başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarına bağlılığı,

$$R_g = k [H_2O_2]^{0.50} [Aam]^{0.80}$$

olarak verilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda (60,70,85 ve 95°C) yapılan aşılama reaksiyonlarından da aşılama reaksiyonu genel aktivasyon enerjisi 59.7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Frekans faktörünün sıcaklıktan etkilenmediği varsayılarak farklı sıcaklıklarda aşılama reaksiyonu genel hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo III'de görülmektedir.

Tablo III. Çeşitli Sıcaklıklarda Hesaplanan Genel Hız Sabitleri

Sıcaklık (°C)	k x 10 ⁵ (L/mol.dak)
60	0.308
70	1.078
85	2.099
95	2.222

DeneySEL verilerden Tg sıcaklığı dolayında aşılama hızının daha büyük olduğu gözlenmiş oluyor.

Vinil monomerlerinin serbest radikal katılma polimerleşme hızının başlatıcının 1/2. ve monomerin de 1. kuvveti ile orantılı olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada ise aşılama hızının monomer konsantrasyonunun 0.80'nci kuvveti ile orantılı olduğu bulunmuştur.

Çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda ise ;

MMA - V⁺5 - PET sistemi için, (7)

$$R_g = k [V^{+5}]^{0.50} [MMA]$$

MMA - H₂O₂ - PET sistemi için, (8)

$$R_g = k [H_2O_2]^{0.193} [MMA]^{2.13}$$

Aam - Bz₂O₂ - PET sistemi için, (6)

$$R_g = k [Bz_2O_2]^{0.62} [Aam]^{0.98}$$

hız bağıntıları verilmiştir. Kanımızca bu denel veriler tartışılabilir değerlerdir.

KAYNAKLAR

1. A. Hebelsh, S.E. Shalaby and M.F. El-Shahid, "Graft Polymerization of 2-Methyl- 5-Vinyl Pyridine on Poly(ethylene Terephthalate) Fibers Using H_2O_2 as Initiator", **Angew. Makromol. Chem.**, 66 (1978), 139-154.
2. M. Saçak and E. Pulat, "Benzoyl - Peroxide - Initiated Graft Copolymerization of Poly(ethylene Terephthalate) Fibers with Acrylamide", **J.Appl. Polym. Sci.**, 38 (1989), 539-546.
3. A. Hebelsh, S. Shalaby and A.Bayazeed, " H_2O_2 -Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid/Styrene Mixtures on Poly (ethylene Terephthalate) Fibers, **J. Appl. Polym. Sci.**, 27 (1982), 197-209.
4. S. Lenka and P.L. Nayak, "PhotoInduced Graft Copolymerization. VIII. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto PET using Peroxydiphosphate as Photoinitiator", **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, 21(1983), 1871-1875.
5. K.Suzuki, I.Kido and K. Katsuki, Sen'i Gakkaishi, 29(10), T-428 ; **Chem. Abstr.**, 80 (1973), 38142n.
6. M.Saçak, " The Rate of Grafting and Some Kinetic Parameters of the Graft Copolymerization of Poly (ethylene terephthalate) Fibers With Acrylamide", **Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Serie B.**, 34 (1988), 169-175.
7. S.Lenka, P.L.Nayak, M.K. Mishra and A.K. Tripathy, "Grafting Vinyl Monomers onto Polyesters Fibers. II. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Poly (ethylene Terephthalate) Fibers Using a Pentavalent Vanadium Ion", **J. Appl. Polym. Sci.**, 26 (1981), 2773-2779.
8. A. Hebelsh, S.E. Shalaby and A. Bayazeed, "Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Poly (ethylene Terephthalate) Fibers Using H_2O_2 as Initiator", **J.Appl. Polym. Sci.**, 26 (1981), 3253-3269.

Marmara Üni. 09 Eylül 1984

2. M. Çelik and E. Çelik - *Investigation of the Effect of Temperature on the Kinetics of the Reaction of Ethyl Acrylate with Ethyl Magnesium Chloride* - *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2885-2892 (1984)

3. A. K. Ghosh and A. K. Ghosh - *Free Radical Polymerization of Acrylonitrile in the Presence of Ethyl Magnesium Chloride* - *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2893-2900 (1984)

4. S. Çelik and M. Çelik - *Investigation of the Effect of Temperature on the Kinetics of the Reaction of Ethyl Acrylate with Ethyl Magnesium Chloride* - *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2885-2892 (1984)

5. K. Ghosh and A. K. Ghosh - *Free Radical Polymerization of Acrylonitrile in the Presence of Ethyl Magnesium Chloride* - *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2893-2900 (1984)

6. M. Çelik - *The Effect of Temperature on the Kinetics of the Reaction of Ethyl Acrylate with Ethyl Magnesium Chloride* - *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2885-2892 (1984)

7. S. Çelik, E. Çelik and M. Çelik - *Investigation of the Effect of Temperature on the Kinetics of the Reaction of Ethyl Acrylate with Ethyl Magnesium Chloride* - *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2885-2892 (1984)

8. K. Ghosh and A. K. Ghosh - *Free Radical Polymerization of Acrylonitrile in the Presence of Ethyl Magnesium Chloride* - *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **22**, 2893-2900 (1984)



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

Yayınlar, araştırmalar ve diğer faaliyetler için başvurulara açıktır.



POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) LİFLER ÜZERİNE AZOBİSİZOBUTİRONİTRİL YARDIMIYLA METİL METAKRİLAT AŞILANMASI

Neriman BAŞTUĞ *, Muzaffer TALU *, Mehmet SAÇAK **

* Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi-Kimya Bölümü-Ankara-Türkiye
** Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü- Ankara-Türkiye

THE GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE ONTO POLY (ETHYLENE TEREPHALATE) FIBERS WITH THE HELP OF AZOBISISOBUTYRONITRILE

SUMMARY

In this study the grafting of methyl methacrylate onto poly (ethylene terephthalate) fibers, by the aid of azobisisobutyronitrile, was investigated. The increase in the temperature (60-90°C) was found to increase the graft yield. The graft yield increased up to the initiator concentration of 9.0×10^{-3} M and then decreased above this concentration. The change in the graft yield was followed by the experiments carried out using different water/solvent mixtures. Also, the properties of grafted poly (ethylene terephthalate) fibers such as density, diameter, and moisture regain were investigated.

ÖZET

Bu çalışmada azobisizobutironitral yardımıyla poli(etilen tereftalet) lifler üzerine metil metakrilat aşılama işlemi incelendi. Sıcaklık artışının (60-90°C) aşılama verimini artırdığı gözlemlendi. Aşılama verimi başlatıcının 9.0×10^{-3} M derişimine kadar arttı ve daha sonra azaldı. Çeşitli su/çözücü karışımlarında yapılan deneylerle aşılama verimindeki değişim izlendi. Ayrıca, aşılama işlemi yapılmış liflerin yoğunluk, çap ve nem tutuculuk gibi özellikleri incelendi.

GİRİŞ

Literatürde poli(etilen tereftalat) (PET) lifler üzerine çeşitli vinil monomerlerinin aşılama işlemiyle ilgili epeyce çalışma yer almaktadır. Aşı kopolimerizasyon çalışmalarının amacı, genelde, aşı kopolimerizasyon koşullarının ve/veya aşılama işlemi yapılmış lif özelliklerinin incelenmesine yöneliktir. Aşılama çalışmalarında kullanılan monomerlere örnek olarak stiren (1,2), akrilamid (3), metakrilik asit ve akrilik asit (4,5) verilebilir.

Metil metakrilatta çeşitli araştırmacılar tarafından PET lifler üzerine aşılama işlemi yapılmıştır (6,7). Ancak literatürde metil metakrilatın azobisizobutironitril (AIBN) ile aşılama işlemiyle ilgili bir çalışma yer almamaktadır.

DENELBÖLÜM

Aşı kopolimerizasyon deneyleri 100 mL'lik tüpler içerisinde gerçekleştirildi. Tüp içeresine reaktifler konduktan sonra sıcaklığı

polimerizasyon sıcaklığına ayarlı su banyosuna (Lauda D.40 S, Germany) yerleştirildi.

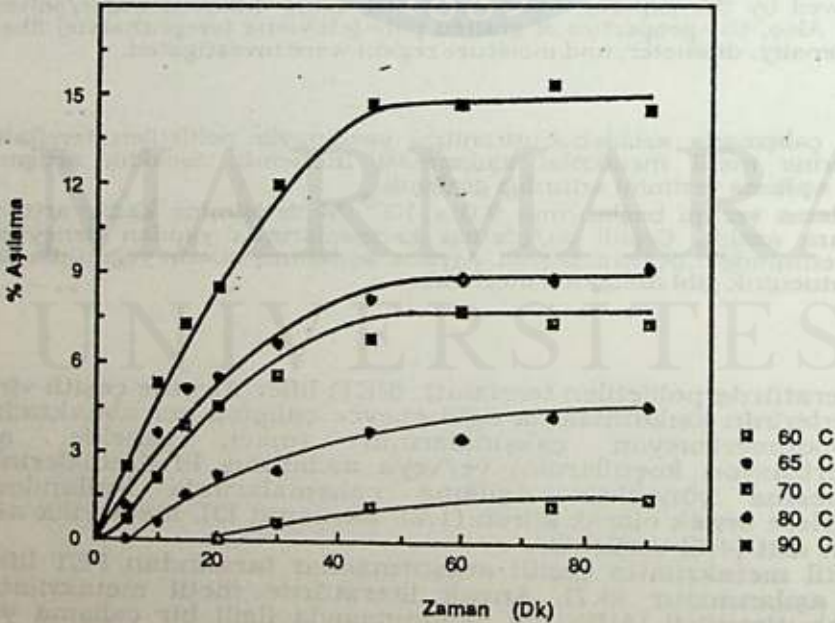
Aşılama işleminden sonra karışımdan alınan lif örnekleri 24 saat 100 mL benzen içerisinde bekletildikten sonra 8 saat benzenle ve 6 saat asetonla Soxhletde yıkandı, kurutuldu ve sabit tartıma getirildi. % Aşılama verimi gravimetrik olarak belirlendi.

Lif çapları Vanox (Olympus) marka optik mikroskopla 600 büyütmede ölçüldü. Ölçümlerde en az 5 farklı örnek kullanıldı.

Lif yoğunluklarının belirlenmesinde 23°C' de ksilen ve karbontetraklorürden hazırlanan yoğunluk kolonu kullanıldı. Kolon kalibrasyonu yoğunluğu 1/10000 duyarlılıkta bilinen bilyalar kullanılarak yapıldı.

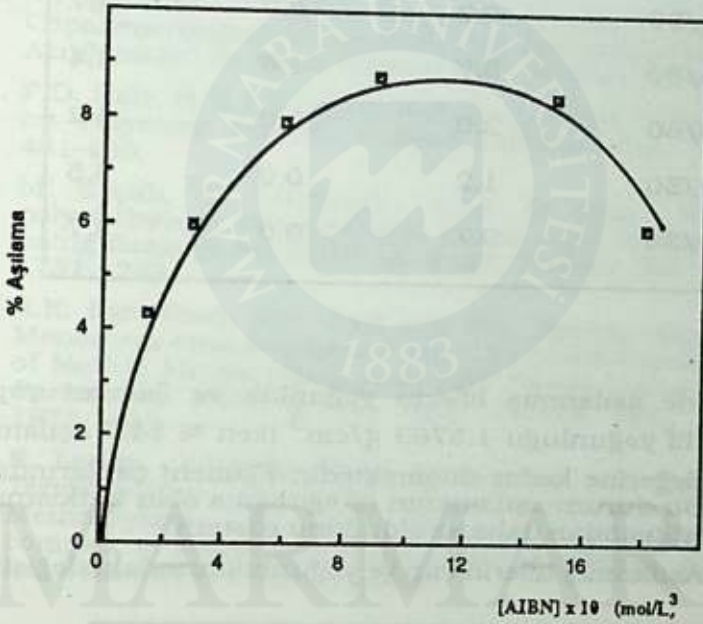
SONUÇ VE TARTIŞMA

Aşılama veriminin sıcaklık ve zamanla değişimi 60-90°C arasında seçilen beş ayrı sıcaklıkta incelendi. Deneysel veriler Şekil 1'de görülmektedir. Sıcaklığın yükselmesi aşılama verimiyle birlikte aşılama hızını da artırmaktadır. 60°C için ise 20 dk'lık bir indüksiyon periyodu gözlemlendi. Sıcaklık yükselmesi, başlatıcı parçalanma hızıyla birlikte, aşı kopolimerizasyonun başlama ve büyüme hızlarını da artırır. PET liflerin şişebilirliği de sıcaklığın artmasıyla kolaylaşır. Özellikle PET'in camı geçiş sıcaklığı (80°C) üzerinde PET ana zincirlerinin hareketliliği daha da artar. Bu etkilerden dolayı sıcaklık yükselmesiyle aşılama verimi artar. Aşı kopolimerizasyonun ilerlemesiyle çözeltideki ve lif içerisindeki difüzyon hızları azalır ve belli bir süre sonra aşılama verimi sabit bir değerde kalır. Şekil 1'den bu doygunluk aşılama verimine ulaşma zamanı yaklaşık 40 dk olarak görülmektedir (60°C hariç).



Şekil 1 Aşılama veriminin sıcaklık ve zamanla değişimi
[MMA] = 0.150 mol/L ; [AIBN] = 9.0×10^{-3} mol/L ;

Şekil 2'de aşılama veriminin başlatıcı derişimine bağlılığı görölmektedir. 9.0×10^{-3} M başlatıcı derişimine kadar hızla artan aşılama verimi, bu derişim geçildiğinde azalmaktadır. Başlatıcı derişimindeki artış, başlatıcı parçalanmasıyla oluşacak serbest radikal derişimini de artıracaktır. Bu durum ise sonlanma tepkimelerinin hızını artırarak aşılama veriminde düşüşe neden olur.



Şekil 2 Aşılama veriminin başlatıcı derişimiyle değişimi. Sıcaklık, 80°C ; zaman, 1 saat ; [MMA] = 0.150 mol/L

Bazı su/çözücü karışımları içerisinde gerçekleştirilen aşılama ile ilgili deneysel sonuçlar ise Çizelge 1'de verildi. Kullanılan bütün çözücülerin aşılama verimini azalttığı görölmektedir. Metanolün % 20'den (hacim) fazla ortama ilavesi aşılamaı tamamen inhibe etti.

Çizelge 1 Aşılama verimi üzerine bazı çözücülerin etkisi.
Sıcaklık, 80°C ; [MMA] = 0.150 mol/L ; [AIBN] = 9.0×10^{-3} mol/L ;
süre, 1 saat

Çözücü/Su (Hacimce)	% Aşılama Verimi		
	Metanol	Etanol	DMF
00/100	8.8	8.8	8.8
10/90	6.2	3.7	4.7
20/80	5.7	1.6	4.4
40/60	2.0	0.0	4.2
50/50	1.2	0.0	3.5
70/30	0.7	0.0	2.7

Çizelge 2'de aşılama verimi arttıkça liflerin yoğunluk ve filament çapları verilmektedir. Saf lif yoğunluğu 1.3763 g/cm^3 iken % 14.7 aşılama veriminde 1.3616 g/cm^3 değerine kadar düşmektedir. Filament çaplarında ise artış gözlemlenmiştir. Bu durum aşılamanın lif ağırlığına olan katkısının lif hacmine olan katkısından daha az olduğunu gösterir.

Çizelge 2 Aşılama verimi arttıkça liflerin çap ve yoğunluklarındaki değişim.

Aşılama Verimi %	Yoğunluk (g/cm^3)	Çap ($\text{mm} \times 10^{-2}$)
0.0	1.3763	1.95528
3.2	1.3745	-
5.7	1.3695	2.0504
7.4	1.3686	-
10.7	1.3660	2.1969
12.0	1.3639	-
14.6	1.3616	2.3393

KAYNAKLAR

1. T. Memetea and V. Stannett, "Radiation Grafting to Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers", *Polymer*, 20(1979), 465-468.
2. I. Vlagiu and V. Stannett, "The Radiation - Induced Grafting of Vinyl Monomers to Polyethylene Terephthalate Fibers. Part I. Styrene", *J. Macromol. Sci. - chem.*, A7 8 (1973), 1677 - 1688.
3. M. Saçak and E. Pulat, "Benzoyl - Peroxide - Initiated Graft Copolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers With Acrylamide", *J. Appl. Polym. Sci.*, 38 (1989), 539-546.
4. P.D. Kale, H.T. Lokhande K.N. Rao and M.H. Rao, "Grafting on Polyester Fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 189 (1975), 461-480.
5. M. Saçak, F. Sertkaya and M. Talu, "Grafting of poly (ethylene Terephthalate) Fibers with Methacryllc ACid using Benzoyl Peroxide", *J. Appl. Polym. Sci* ; 44 (1992), 1737-1742.
6. A.K. Paradhan, N.C. Pati and P.L. Nayak, "Grafting Vinyl Monomers onto polyester Fibers. VI. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto PET Fibers Using Tetravalent Cerium as Initiator", *J. App. Polym. Sci.*, 27 (1982), 1873-1881.
7. S. Lenka, "Grafting Vinyl Monomers onto Poly(Ethylene Terephthalate). V. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto PET fibers Using Acetylacetonate complex of Tetravalent Vanadium", *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.*, 21 (1983), 281-284.

1. T. Menden and V. Sauer, *Polym. Degrad. Stab.* **10**, 101 (1972).

2. M. Saito and K. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 101 (1972).

3. M. Saito and K. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 101 (1972).

4. M. Saito and K. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 101 (1972).

5. M. Saito and K. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 101 (1972).

6. M. Saito and K. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 101 (1972).

7. M. Saito and K. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 101 (1972).

8. M. Saito and K. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 101 (1972).



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

Yıl	Kitap Sayısı	Toplam Sayfa
1970	10	100
1971	15	150
1972	20	200
1973	25	250
1974	30	300
1975	35	350
1976	40	400
1977	45	450
1978	50	500
1979	55	550
1980	60	600

POLİ (BUTİLEN TEREFTALAT)/POLİ(VİNİL KLORÜR) KARIŞIMLARININ İSİSAL BOZUNMASI

Satılmış BASAN*

Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Bölümü, 58140 Sivas

THERMAL DEGRADATION OF BLENDS OF POLY (VINYL CHLORIDE) WITH POLY (BUTYLENE TEREPHTHALETE)

SUMMARY

The thermal degradation of blends of poly (vinyl chloride), PVC, with poly (butylene terephthalate), PBTF, has been studied by dynamic and isothermal thermogravimetry in the dynamic nitrogen atmosphere. The full composition range from PVC to PBTF was examined. The activation energies of the thermal degradation reactions of mixtures and pure polymers were calculated by using Freeman ve Carroll method with Jerez correction. According to quantitative and qualitative comparison of TG data, the mixtures behave more stable than PVC and less stable than PBTF.

ÖZET

Polü (butilen tereftalat)'ın PBTF, polü (vinil klorür) PVC ile hazırlanan toz karışımların ısısıl bozunması dinamik ve izotermal termogravimetri kullanılarak azot atmosferinde incelenmiştir. Bu amaçla %10 ile %90 arasında değişen oranlarda PBTF içeren PBTF/PVC karışımları kullanılmıştır. Saf polimerlerin ve karışımların TG eğrilerinden ısısıl bozunma tepkimelerinin aktivasyon enerjileri Jerez düzeltmeli Freeman-Carroll yöntemine göre hesaplanmıştır. Elde edilen TG verilerinin nitel ve nicel karşılaştırmalarına göre, karışım örnekleri PVC'den daha kararlı ve PBTF'tan daha kararsız davranmaktadır.

GİRİŞ

Çok kullanışlı bir polimer olan poli(vinil klorür)'ün kullanım alanını sınırlayan en önemli sakıncası ısıya ve ışıklara karşı dayanıksız olmasıdır. Poli (vinil klorür)'ün ısısıl kararlılığını artırmanın bir yolu da onun ısıya daha dayanıklı polimerlerle karışımlarını hazırlamaktır. Bu amaçla, Poli (vinil klorür)'ün çeşitli polimerlerle karışımları hazırlanmış ve ısısıl bozunmaları incelenmiştir (1-3). Karışımların hazırlanmasında en çok istenen, her iki polimerinde ortak çözücüsü bulunarak mümkün olduğu kadar homojen karışımların hazırlanmasıdır. Çünkü, ikili polimer karışımlarında ısısıl bozunma sırasında karışımın homojen veya heterojen olması, radikal veya küçük moleküllü bozunma ürünlerinin polimerle kararlılığı artırıcı veya azaltıcı yönde etkileşmesini büyük ölçüde etkiler (4).

Bu çalışmada, toz halindeki Poli(vinilklorür) ile Poli(butilen tereftalat) karışımlarının ısısıl bozunması incelenmiştir.

* PBTF'ı sağlayan Dr. I.C. Mc NEILL'e teşekkür ederim.

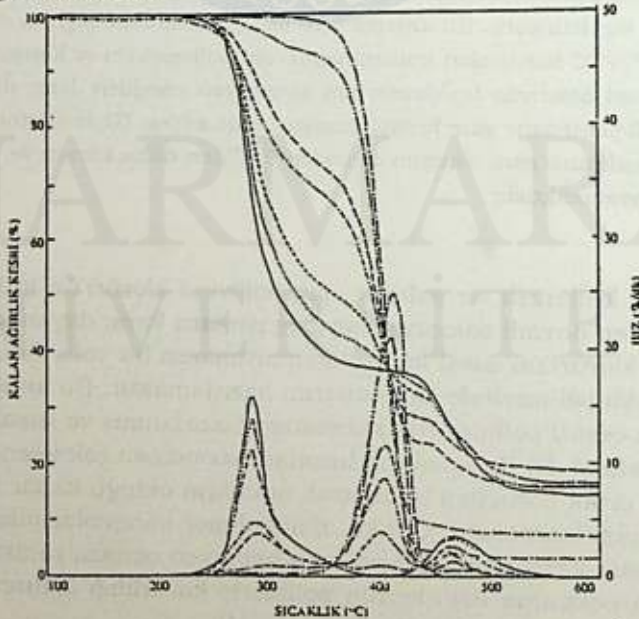
YÖNTEM

Bu çalışmada, British Geon Ltd. tarafından üretilmiş katkısız toz halindeki poli (vinil klorür), PVC, ile laboratuvarında sentezlenmiş olan Poli (butilen tereftalat) kullanılmıştır (5). Sentezlenen poli (butilen tereftalat)'ın laboratuvarında bulunan tüm çözücülerle çözünmemesi nedeniyle film halinde karışımlar hazırlanamamıştır. Bu nedenle %10- %90 arasındaki oranlarda Poli(butilen tereftalat) (PBTF) içeren PBTF/PVC toz karışımları hazırlanmıştır.

Hazırlanan karışımların 10 °C/dk ısıtma hızında 25 mL/dk akış hızındaki dinamik azot atmosferinde TG eğrileri kaydedilmiştir. DTG eğrileri ile birlikte elde edilen TG eğrilerinin ısıl bozunma tepkimesine ait kinetik parametreler Jerez düzeltilmeli Freeman-Carroll yöntemine göre hesaplanmıştır (6,7). Aynı örneklerin azot atmosferinde 260° taki ITG termogramları da kaydedilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Her iki polimerin ortak çözücülerinin bulunamaması nedeniyle mümkün olduğunca ince toz halindeki poli (butilen tereftalat), PBTF, %10, %25, %50, %75 ve %90 oranında PBTF içerecek şekilde yine ince toz halindeki poli (vinil klorür) ile iyice karıştırılarak karışım örnekleri hazırlanmıştır. Bu şekilde elde edilen karışım örneklerinin ve saf polimerlerin azot atmosferinde termogravimetri (TG) eğrileri DTG eğrileri ile birlikte kaydedilmiş ve Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. PVC PBTF ve PBTF/PVC toz karışımlarının TG ve DTG eğrileri (—) PVC, (.....) %10 (-----) %25, (-.-.-) %50, (- - -) %75, (-.-.-.-) %90, (-.-.-) PBTF.

Şekilden de görüldüğü gibi, PVC maksimum bozunma hız sıcaklıkları 292°C ve 472°C olan iki basamaklı bir ısasal bozunma tepkimesi verirken; PBTF maksimum bozunma hız sıcaklığı 414°C olan tek basamaklı bir ısasal bozunma tepkimesi vermektedir. Karışım örnekleri ise genelde üç basamaklı ısasal bozunma tepkimesi vermektedir. İki saf polimerin TG eğrilerine göre, PVC'nin ısasal bozunma tepkimesinin yaklaşık %60 ağırlık kaybına neden olan birinci basamağı sona ererken PBTF ancak ısasal bozunmaya başlamaktadır. Karışımların TG eğrilerine ise yaklaşık 410°C ta kadar olan sıcaklıklarda tüm karışım örnekleri saf PVC den daha kararlı, PBTF tan daha kararsız davranmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ise karışım örnekleri PBTF tan daha kararlı, PVC den daha kararsız davranmaktadırlar. Buna göre 410°C, karışım örneklerinin saf polimerlere göre kararlılığının yön değiştirdiği bir dönüm noktası oluşturmaktadır. Yine Şekil 1'den görüldüğü gibi karışım örneklerinin PVC'ye göre ısasal kararlılığı 290-410°C arasındaki sıcaklıklarda, PBTF yüzdesi arttıkça artmaktadır. DTG eğrilerinde, saf polimerler ve karışımların ısasal bozunma tepkimesinin her bir basamağı bir DTG pikini olarak görülür. Buna göre PVC nin iki basamaklı ısasal bozunma tepkimesine karşılık pik maksimumları 292°C ve 472°C olan iki DTG pikini, PBTF'ın tek basamaklı ısasal bozunma tepkimesine karşılık pik maksimumu 410°C ta olan bir DTG pikini Şekil 1'de açıkça görülmektedir. Karışım örneklerinde ise üç basamaklı ısasal bozunma tepkimesi karşılık üç tane DTG pikini gözlenmektedir. Karışım örneklerindeki PBTF içeriği azalırken, maksimumları yaklaşık 292°C ta ve 472°C ta olan iki pik şiddeti artmaktadır. Bu arada, birinci piklerin maksimumları artan PBTF içeriği arttıkça maksimumları yaklaşık 292°C da ve 472°C olan piklerin şiddeti azalırken, maksimumu yaklaşık 414°C olan pikin şiddeti artmaktadır. Yine, birinci piklerin maksimumları artan PBTF içeriği ile yüksek sıcaklıklara doğru çok az kayarken, ikinci piklerin maksimumları da küçük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Üçüncü piklerin maksimumlarında ise belirgin bir kayma gözlenmemektedir.

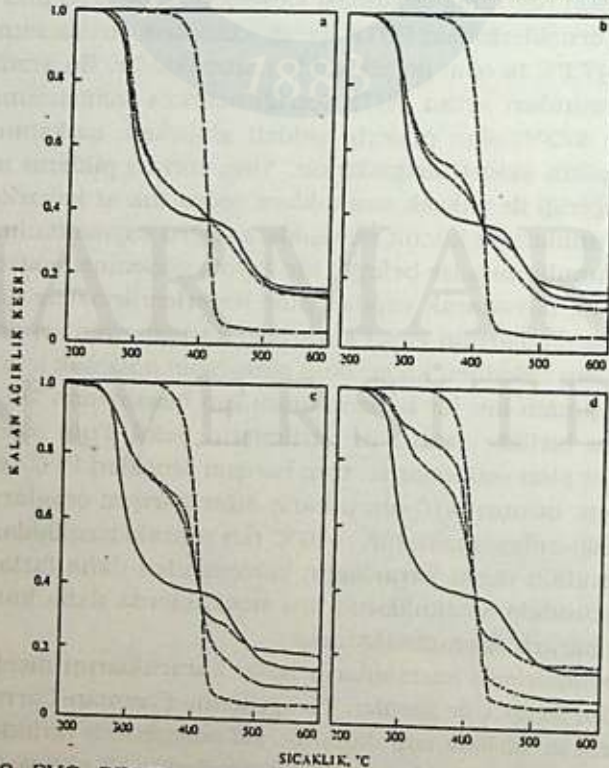
Şekil 1'e dayanarak yapılan nitel değerlendirmelere göre görünürde PBTF/PVC karışımlarının ısasal kararlılığı karışım oranları arttıkça artmaktadır. Bu artışın beklenen kadar olup olmadığını anlamak için saf polimerlerin TG eğrilerinden her bir karışım oranı için hesaplanan TG eğrileri ile deneysel eğriler birlikte şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'nin incelenmesinden, 410°C'a kadar olan sıcaklıklarda, tüm karışım örnekleri PVC'den daha kararlı davranırken, bunun %10 oranı hariç diğer karışım oranlarında beklenen kadar olmadığı anlaşılmaktadır. 410°C tan sonraki sıcaklıklarda ise PBTF'a göre her orandaki ısasal kararlılığın beklenenden daha fazla olduğu hatta 500°C in üstündeki sıcaklıklarda, bu sıcaklıklarda daha kararlı davranan PVC 'den de kararlı davranmaktadır.

Saf polimerlerle karışımların ısasal kararlılıklarını nicel olarak karşılaştırmak için, Şekil 1'de görülen TG eğrilerine Freeman-Carroll yöntemi Jones düzeltmesi ile birlikte uygulanarak, saf polimerlerle birlikte her orandaki karışım örneklerinin ısasal bozunma tepkimelerine ait aktivasyon enerjisi de

Tablo 1. PVC, PBTF ve PBTF/PVC karışımlarının ısıl bozunma tepkimelerine ait n, A, E_a, T_i, T_h, T_m ve T_f değerleri.

Örnek*	T _i	T _h	T _m	T _f	n	A (s ⁻¹)	E _a (kJ mol ⁻¹)	Cor**
PVC (I)	268	315	292	316	3.20	1.816 10 ¹⁸	204.97	-0.997
PVC(II)	440	-	472	500	4.54	1.548 10 ¹⁴	319.12	-0.999
%10 (I)	272	330	290	318	5.08	2.163 10 ¹⁷	236.39	-0.998
%10(II)	388	-	390	440	---	---	---	---
%10(III)	444	-	464	502	4.41	1.136 10 ¹⁰	140.00	-0.940
%25(I)	262	360	286	314	8.16	6.034 10 ¹⁵	311.20	-0.990
%25(II)	392	-	410	420	---	---	---	---
%25(III)	458	-	476	498	3.82	3.211 10 ¹⁰	237.42	-0.950
%50(I)	260	396	292	310	8.81	0.144 10 ⁰	175.47	-0.985
%50(II)	382	-	408	422	3.00	5.459 10 ¹³	266.36	-0.997
%75(I)	268	402	292	318	0.58	4.568 10 ¹¹	155.68	-0.997
%75(II)	384	-	410	430	1.33	9.787 10 ¹⁷	148.76	-0.990
%90(II)	386	408	412	432	0.51	1.558 10 ¹²	165.07	-0.987
PBTF	384	408	414	430	1.09	1.648 10 ¹⁸	319.68	-0.996

* I, II, III rakamları örneklerin ısıl bozunma tepkimelerinin basamak sayıları. **Cor. hesaplanmalara ait korelasyon sabitini göstermektedir.

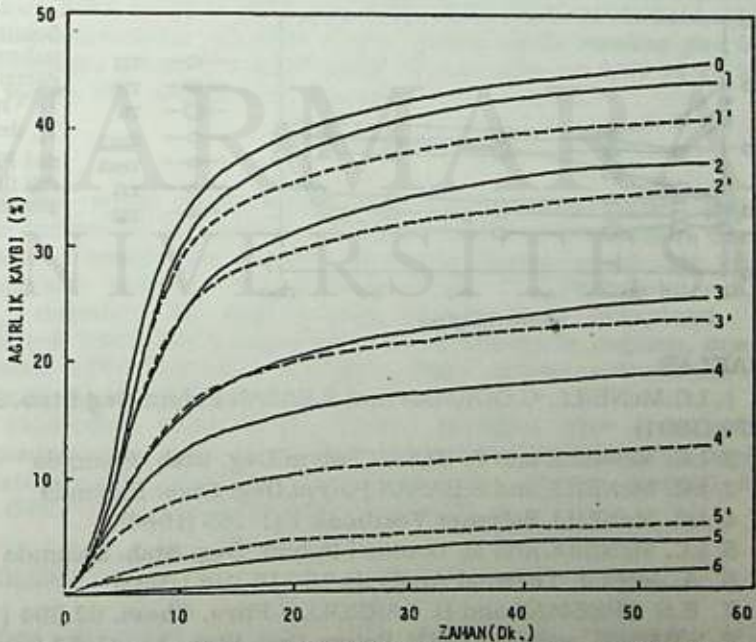


Şekil 2. PVC, PBTF ve PBTF/PVC toz karışımlarının deneysel ve hesaplanan TG eğrileri. (a) %10, (b) %25 (c) %50 (d) %75 (—) PVC, (.....) deneysel, (-.-.) hesaplanan, (- - -) PBTF.

gerleri hesaplanmıştır. Bu yöntemin TG eğrilerine uygulanması, daha önceki çalışmamızda ayrıntılı olarak verilmiştir (8). Saf polimerlerin ve karışımların ısıl bozunma tepkimelerine ait hesaplanan aktivasyon enerji değerleri, maksimum hız sıcaklıkları (T_m) yarı ömür sıcaklıkları (T_h) bozunma başlangıç sıcaklıkları (T_i) ve tepkime sonu sıcaklıkları (T_f) ile birlikte Tablo 1'de verilmiş ve şekil 4-5'de PBTF içeriklerine karşı grafiğe geçirilmiştir.

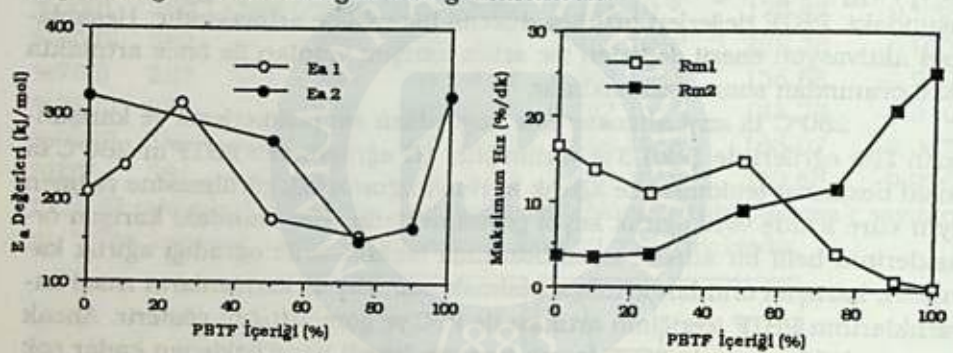
Tablo 1'den ve şekil 4-5'ten görüldüğü gibi, saf PVC'nin ısıl bozunma tepkimesinin birinci basamağı 268°C'ta başlar, 292°C'ta maksimum hıza ulaşır ve 316°C'ta sona erer. İkinci basamak ise 440°C'ta başlar 472°C'ta maksimum hıza ulaşır ve 500°C'ta sona erer. PBTF'in tek basamaklı ısıl bozunma tepkimesi de 384°C'ta başlar 414°C'ta maksimum hıza ulaşır ve 430°C'ta sona erer. Şekil 4-5'ten de görüldüğü gibi karışım oranları arttıkça T_i , T_m ve E_a değerleri düzenli bir değişim göstermezken; T_h değerleri karışımdaki PBTF değerleri arttıkça düzenli bir şekilde artmaktadır. Hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ise artan karışım oranları ile önce artmakta %50 oranından sonra azalmaktadır.

260°C ta azot atmosferinde kaydedilen saf polimerlerin ve karışımların İTG eğrileri de Şekil 3'te verilmiştir. TG eğrilerinden PBTF'in 260°C'ta ısıl bozunma tepkimesi ile ağırlık kaybına uğramadığı görülmeye rağmen aynı süre içinde %45 ağırlık kaybı göstermektedir. Her orandaki karışım örneklerinin belli bir sürede ısıl bozunma tepkimesi ile uğradığı ağırlık kayıpları, karışım oranları arttıkça azalmaktadır. Bu da karışımların ısıl kararlılıklarının PBTF içeriğinin artması ile PVC'ye göre arttığını gösterir. Ancak bu artış %90 oranında PBTF içeren karışım örneği hariç beklenen kadar çok değildir.

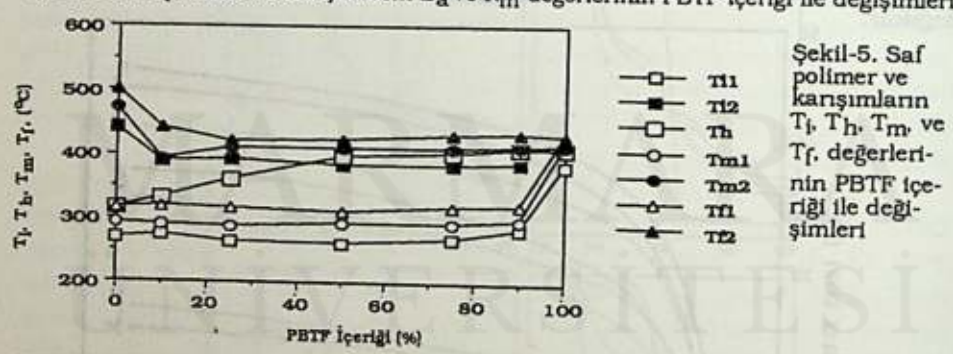


Şekil 3. PVC, PBTF ve PBTF/PVC toz karışımlarının deneysel ve hesaplanan İTG eğrileri. (0) PVC, (1) %10 (2) %25 (3) %50, (4) %75, (5) %90, (6) PBTF (-----) deneysel, (- - -) hesaplanan eğriler.

PVC'nin ısısal bozunma ürünlerinin %58'i HCl, geri kalanı da benzen ve toliendir (1). PBTF'inde PETF'ye benzer şekilde CO, CO₂ ve CH₂=CHCHO ürünleri verdiği düşünülebilir (9). Bütün bu bilgi ve değerlendirmelere göre, PVC'nin ısısal bozunması ile oluşan Cl' radikalleri bu sıcaklıklarda ancak %1 gibi çok az bir ağırlık kaybı veren PBTF'in ısısal bozunma tepkimesini hızlandırarak onun ısısal kararlılığına olumsuz etki yaptığı söylenebilir. PVC nin esas bozunma tepkimesinin olduğu sıcaklıklarda PBTF önemli miktarda bir bozunma ürünü vermediği için, PBTF'in PVC nin ısısal kararlılığına pek olumsuz bir etkisi yoktur. Ancak tüm karışım örneklerinde 410°C tan sonraki sıcaklıklarda beklenenin çok üstünde bir ısısal kararlılık gözlenmesi, hatta kalan artık yüzdesinin PVC nin tek başına bıraktığı artık yüzdesinden de fazla olması karışım örneklerinde polimer zincirleri arasında çapraz bağların olabileceğini akla getirmektedir.



Şekil-4. Saf polimer ve karışımların E_a ve R_m değerlerinin PBTF içeriği ile değişimleri



Şekil-5. Saf polimer ve karışımların T_g, T_h, T_m ve T_f değerlerinin PBTF içeriği ile değişimleri

KAYNAKLAR

1. I.C.McNEILL, G.GORMAN and S.BASAN *Polym.Deg.Stab.* 33, 263-276 (1991)
2. I.C. McNEILL and S. BASAN *Polym.Deg. Stab.* Basımda
3. I.C. McNEILL and S.BASAN *Polym.Deg. Stab.* Basımda
4. I.C. McNEILL *Polymer Yearbook* 141-169 (1986)
5. I.C. McNEILL and M. Bouknel *Polym. Deg. Stab.* Basımda
6. A. Jerez J. *Thermal Analysis* 26,315-318 (1983)
7. E.S. FREEMAN and B. CARROLL *J.Phys. Chem.* 62 394 (1958)
8. S.BASAN and O.GÜVEN *Polym.Deg. Stab.* 11, 45-53 (1985)
9. S.L. MADORSKY *Thermal Degradation of Organic Polymers*, Interscience, London (1964) 272.

PROPİLEN OKSİDİN STEREOREGÜLER POLİMERLEŞMESİNDE PRUITT - BAGGETT KATALİZÖRÜNÜN ETKİNLİĞİ

Nureddin ÇOLAK

Dicle Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Diyarbakır - Türkiye

THE EFFICIENCY OF PRUITT - BAGGETT CATALYST IN THE STEREOREGULAR POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE

SUMMARY

Partially stereoregular poly (propylene oxide) (PPO) samples synthesized by Pruitt-Baggett Catalyst (PBC) were fractionated at 25°C and 50°C from acetone by adding small portions of water. The results shown that the PPO can be fractionated on the basis of molecular weight. From the molecular weight measurements, it was concluded that one molecule of high PPO was formed for less than 10 Fe atoms.

ÖZET

Pruitt - Baggett katalizörü (PBC) ile sentezlenen kısmen stereoregüler poli (propilen oksit) (PPO) örnekleri 25°C and 50°C'ta belli oranlarda su katılarak aseton dan fraksiyonlandırıldılar. Sonuçlar, PPO'in molekül ağırlık temelinde göre fraksiyonlandırılabileceğini gösterdi. Molekül ağırlığı ölçümlerinden en fazla 10 Fe atomu başına bir yüksek PPO molekülünün oluştuğu sonucuna varıldı.

GİRİŞ

Bildirilen temel sorunlardan biri, PPO'in stereoregüler polimerleşmesinde kullanılan katalizörlerin düşük etkinlik göstermesidir. Örneğin 500 Zn atomu başına ya da 600 Al atomu başına ancak bir yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilebilmektedir (1). Fraksiyonların mol sayısı (M_n) değerleri, M_w değerlerinden yararlanılarak hesaplandı. Literatürde bir çok fraksiyonlandırma yöntemi bildirilmesine rağmen, önerilen bu yöntemler PPO'i molekül ağırlığına değil, stereoregüleritesine göre ayırmalandırdığı bilinmektedir (2).

Bu çalışmanın amacı PPO'i molekül ağırlığına göre ayırmalandıran bir fraksiyonlandırma yöntemi önermek ve bundan yararlanarak propilen oksidin stereoregüler polimerleşmesinde kullanılan Pruitt - Baggett Katalizörünün (PBC/0.67) etkinliğini incelemektir (3).

DENEL BÖLÜM

Polimer örnekleri 25°C ve 50°C sıcaklıklarda asetonda çözüldü

(3-4g/L) ve bu çözeltilere artan oranlarda su katılarak fraksiyonlandırıldı. Çözeltiye hafif bir bulanıklık oluşana kadar su eklendi ve çözelti sabit sıcaklıkta 24 saat bekletilerek çöken fraksiyonlar alındı. 25°C'taki fraksiyonlar katı olarak çökmesine karşılık, 50°C'taki fraksiyonlar ise birincisi hariç sıvı olarak ayrıldı. Fraksiyonların molekül ağırlıkları bir Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 25°C'ta toluende aşağıdaki formül kullanılarak ölçüldü (4).

$$[\eta](dL/g) = 1.29 \times 10^{-4} M_v^{0.75}$$

Erime noktaları ısıtma tablalı bir polarize ışık mikroskobu ile saptandı (2). Bazı fraksiyonların ¹³C-NMR spektrumları C₆D₆ içinde bir Bruker AC 200 MHz spektrometresi ile kaydedildi.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İncelenen polimer örneklerinin hazırlanma koşulları Tablo - 1'de verildi. Fraksiyonların özellikleri ise Tablo 2-5'te verildi. Katalizör etkinliği (E, minimum mol sayısı/Fe atomu), M_n, M_w ve Hl (heterojenite indisi, M_w/M_n) hesaplanarak tabloların altında verildi. Tablolardaki M_n^{*}, M_w^{*}, E^{*} ve Hl^{*} değerleri "artık" yok sayılarak hesaplanmıştır. M_n değerleri M_w değerlerinden yararlanarak yapıldı. (fraksiyonlar mono disperse olarak var sayıldı). Bu var sayım kaba olmakla birlikte minimum katalizör etkinliğinin en kötü koşullarda bile (E=0.1) 10 Fe atomu başına 1 mol yüksek molekül ağırlıklı PPO'in oluştuğunu göstermektedir.

25°C'ta artan su miktarı ile çöken fraksiyonların erime noktaları ve molekül ağırlıkları arasında bir düzenlilik yokken (Tablo 2-3), 50°C'ta ve özellikle sıvı-sıvı fazı şeklinde ayrılan fraksiyonlarda, su oranının artmasıyla düzenli bir şekilde molekül ağırlığının azaldığı görülmektedir (Tablo 4-5). Bu yöntemle yüksek sıcaklıklarda (50°C) PPO'in molekül ağırlığına göre ayrımlandırılabilceği sonucu çıkmaktadır.

Fraksiyonlardan F₁₉ (şekil-1), F₂₁ ve F₂₃'ün (şekil-2) ¹³C-NMR-decoupled spektrumları alındı. Bu spektrumlarda sırasıyla metil, metilen ve metin karbonlarına ait 17.8, 73.9 ve 75.9 ppm'de üç pik gözlemlendi. Her ne kadar metilen ve metin karbonlarının absorpsiyon pikleri bir kaç sayıdaki piklere ayrılmışsa da, regio-regüler ve regio-irregüler rezonansların karışması nedeniyle, bu bölgede ¹³C-NMR verileri kantitatif hesaplamalara uygun düşmemektedir. Ancak ard arda gelen yapısal irregüler yinelenen birimlerin derişimi (f) hesaplandı ve Tablo-5'te verildi. Bu değer 18.6 ppm'deki pikin alanının, 17.8 ve 18.6 ppm'deki piklerin toplam alanına oranıdır. Tablo-5'te t_m değerlerinin aksine, fraksiyonların stereoregüleritesi artan su miktarı ile azaldığı görülmektedir.

Tablo - 1: PBC ile hazırlanan PPO polimerleri.

Polimer	Polimerleşme		t (°C)	%, verim	M _v × 10 ⁻⁵	t _m (°C)
	(C) × 10 ²	süre (h)				
P ₁	2.06	24	80	35.0	-	68
P ₂	2.06	24	80	35.0	5.51	64
P ₃ (u)	2.06	24	80	51.7	0.79	65

u: Geliştirilmiş PBC

Tablo - 2 : 25°C'ta aseton-su karışımında P₁'in fraksiyonları (0,31g/100 ml.).

Fraksiyon	%H ₂ O(v/v)	%W ₁	%W _{top}	t _m (°C)	M _v ×10 ⁻⁵
F ₁	0,0	2,6	2,6	68	3,89
F ₂	7,9	10,7	13,4	65	7,72
F ₃	12,8	8,0	21,4	61	11,06
F ₄	14,3	31,5	52,9	56	7,29
F ₅	21,1	25,8	78,8	55	1,62
F ₆	30,2	8,6	87,3	63	0,21
F ₇	artık	12,7	100,0	55	0,07
M _w =4,6×10 ⁵		M _n =4,1×10 ⁴	E=0,4	Hl=11,2	
M _w *=5,2×10 ⁵		M _n *=4,1×10 ⁵	E*=0,1	Hl*=3,7	

Tablo - 3 : 25°C'ta aseton-su karışımında P₃'ün fraksiyonları (0,32 g/100ml).

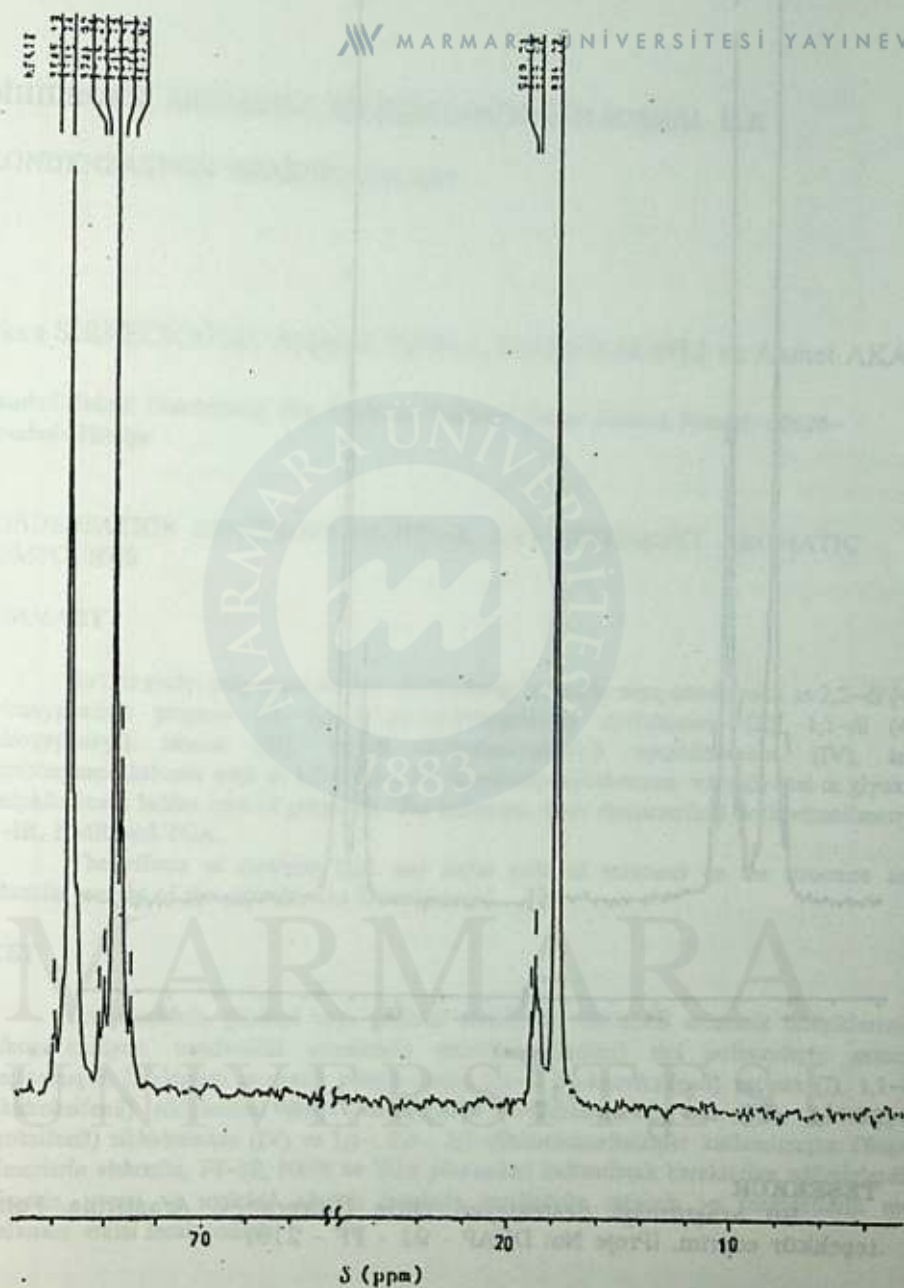
Fraksiyon	%H ₂ O(v/v)	%W ₁	%W _{top}	t _m (°C)	M _v ×10 ⁻⁵
F ₈	11	7,1	7,1	69	0,96
F ₉	15	12,4	19,5	66	2,01
F ₁₀	17	30,8	50,4	60	1,01
F ₁₁	19	19,6	69,9	62	0,49
F ₁₂	23	9,9	79,8	60	0,27
F ₁₃	artık	20,2	100,0	52	0,08
M _w =7,7×10 ⁴		M _n =2,7×10 ⁴	E=0,9	Hl=2,9	
M _w *=9,4×10 ⁴		M _n *=6,6×10 ⁴	E*=0,4	Hl*=1,4	

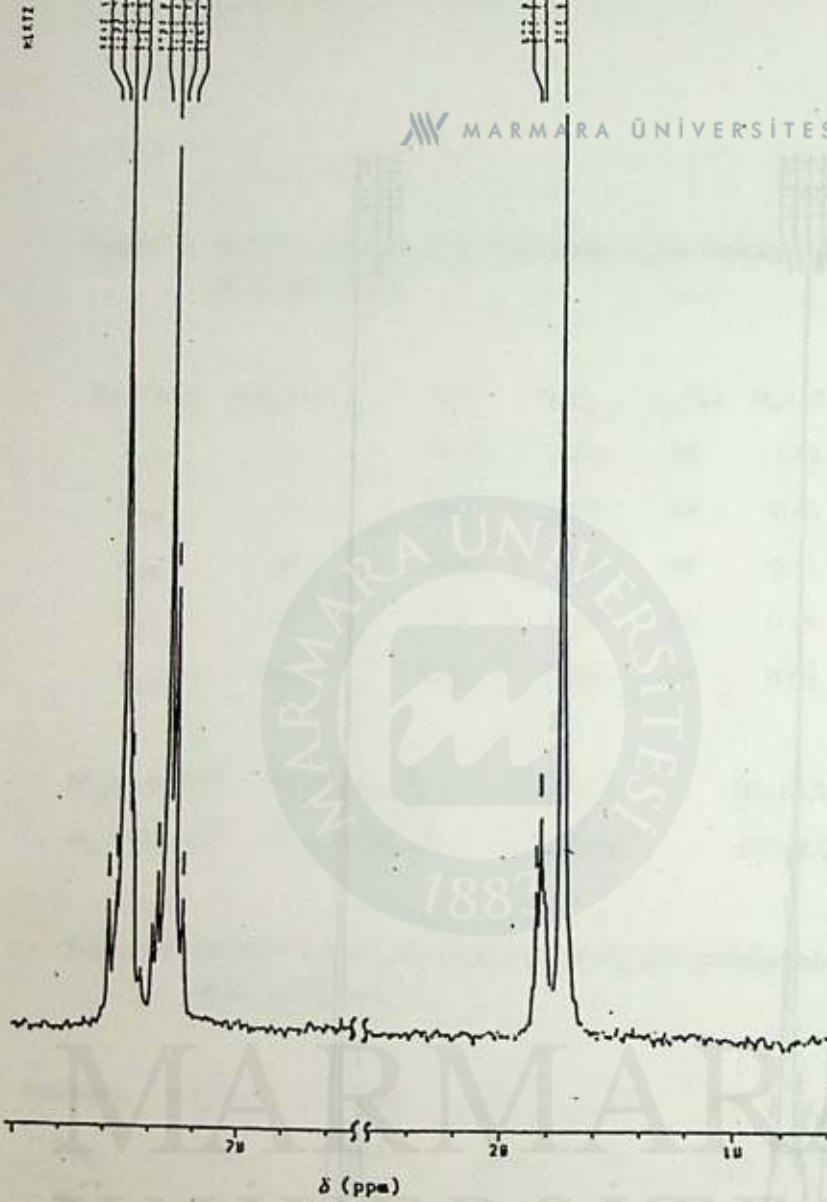
Tablo - 4 : 50°C'ta aseton-su karışımında P₃'ün fraksiyonları (0,46 g/100ml).

Fraksiyon	%H ₂ O(v/v)	%W ₁	%W _{top}	t _m (°C)	M _v x10 ⁻⁵
F ₁₄	17	20.5	20.5	69	1.72
F ₁₅	19	28.9	49.5	68	0.93
F ₁₆	22	22.0	71.4	68	0.41
F ₁₇	27	7.7	79.0	65	0.39
F ₁₈	artık	21.0	100.0	54	0.08
M _w =5.0x10 ⁵		M _n =3.8x10 ⁴		E=0.5	HI=13.2
M _w *=6.0x10 ⁵		M _n *=1.5x10 ⁴		E*=0.1	HI*=4.0

Tablo - 5 : 50°C'ta aseton-su karışımında P₂'nin fraksiyonları (0,44 g/100ml).

Fraksiyon	%H ₂ O(v/v)	%W ₁	%W _{top}	t _m (°C)	l ^(a)	M _v x10 ⁻⁵
F ₁₉	15	30.2	30.2	61	0.13	0.13
F ₂₀	16	15.9	46.1	64	-	-
F ₂₁	19	18.5	64.6	69	0.14	0.14
F ₂₂	26	18.9	83.6	69	-	-
F ₂₃	artık	16.4	100.0	57	0.17	0.17
M _w =5.0x10 ⁵		M _n =3.8x10 ⁴		E=0.5	HI=13.2	
M _w *=6.0x10 ⁵		M _n *=1.5x10 ⁴		E*=0.1	HI*=4.0	

ŞEKİL - 1 : F_{19} 'ün ^{13}C - NMR spektrumu



ŞEKİL - 2 : F₂₃ 'Ün ¹³C - NMR spektrumu

TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı destekleyen Dicle Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür ederim. (Proje No: DÜAP - 91 - FF - 219)

REFERANSLAR

1. A.D. Ketley, "The stereochemistry of macromolecules volume 2" chap. 4, Advard Arnold Publ.LTD London (1967) 177 - 217.
2. K.Alyürük, T. Özden and N. Çolak, "Fractionation of partially stereoregular paly (propylene oxide)" Polymer vol. 27 (1986) 2009 - 2012.
3. S. Aksoy, H. Alınok, H.Tümtürk and K. Alyürük, "Monomer - bound ion pairs in the stereoregular polymerization of propylene oxide by The Pruitt - Baggett catalyst". Polymer vol. 31 (1990) 1142 - 1148.
4. G. Allen, C. Booth and M.N. Jones, "Propylene oxide I: An intrinsic viscosity molecular weight relationship", Polymer vol. 5 (1964) 195 - 199.

DİHİDROKSİ AROMATİK BİLEŞİKLERİNİN GLİOKSAL İLE KONDEZASYON REAKSİYONLARI

Okan SİRKECİOĞLU, Ayşegül TUNCA, Naciye TALINLI ve Ahmet AKAR

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Maslak-80626-
İstanbul-Türkiye*

CONDENSATION REACTIONS GLYOXAL AND DIHYDROXY AROMATIC COMPOUNDS

SUMMARY

In this study, polycondensation of dihydroxy aromatic compounds such as 2,2-di (4-hydroxyphenyl) propane (I), 1,1-di (4-hydroxyphenyl) cyclohexane (II), 1,1-di (4-hydroxyphenyl) ethane (III), 1,1-di (4-hydroxyphenyl) cyclododecane (IV), and dihydroxynaphthalenes such as 1,5-, 2,6-, 2,7-dihydroxynaphthalenes with glyoxal or glyoxal bisulphite leads ladder type of polymers. The polymers were characterized with viscosimetry, FT-IR, NMR and TGA.

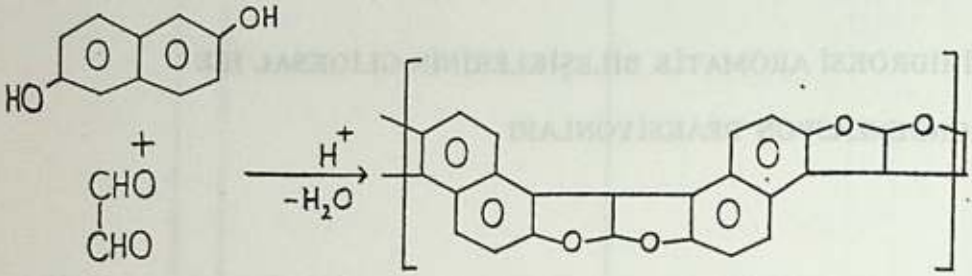
The effects of catalysts type and molar ratio of reactants on the structure and molecular weight of the polimer was investigated.

ÖZET

Bu çalışmada, glioksal veya glioksal bisülfid ile dihidroksi aromatik bileşiklerinin, polikondenzasyon tepkimeleri sonucunda merdiven (ladder) tipi polimerlerin sentezi amaçlanmıştır. Dihidroksi aromatik bileşik olarak 2,2-di (4-hidroksifenil) propan (I), 1,1-di (4-hidroksifenil) sikloheksan (II), 1-fenil,1,1-di (4-hidroksifenil) etan (III), 1,1-di (4-hidroksifenil) siklododekan (IV) ve 1,5-, 2,6-, 2,7-dihidroksinaftalenler kullanılmıştır. Oluşan polimerlerin viskozite, FT-IR, NMR ve TGA yöntemleri kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Polimerin, yapısı ve molekül ağırlığı üzerinde katalizörün cinsinin ve reaktantların mol oranlarının etkisi incelenmiştir.

GİRİŞ

Dihidroksi aromatik bileşikler olan 1,1-di (4-hidroksifenil) propanın, 2,6- ve 2,7-dihidroksinaftalenin glioksal ile asit katalizörü eşliğindeki polikondenzasyonu daha önce incelenmiş ve düşük molekül ağırlıklı merdiven (ladder) tipi polimerler elde edildiği ileri sürülmüştür (1).



Bu çalışmada ise 2,6- ve 2,7-dihidroksinaftalenlerin glioksal yerine glioksal bisülfid ile polikondenzasyon reaksiyonları sonucunda daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesi ve ayrıca 2,2-di (4-hidroksifenil) propan (I), 1,1-di (4-hidroksifenil) sikloheksan (II), 1,1-di (4-hidroksifenil) siklododekan (III), 1-fenil, 1,1-di (4-hidroksifenil) etan (IV), 1,5-dihidroksinaftalen bileşikleri kullanılarak yeni merdiven (ladder) tipi polimerlerin eldesi amaçlanmıştır.

DENEL BÖLÜM

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz dihidroksi aromatik bileşiklerinden 2,6-, 2,7- ve 1,5-dihidroksinaftalen bileşikleri MERCK firmasından satın alınmıştır. Geriye kalan tüm difenol bileşikleri laboratuvarlarımızda bilinen metodlarla sentez edilmiştir (2).

Merdiven Polimerlerin Sentezi : Dihidroksi aromatik bileşikler formik asit veya asetik asit içerisinde çözülüp üzerine belirlenen mol oranlarında glioksal veya glioksal bisülfid katılır, ve oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyon sürdürülür.

Elde edilen polimer, monomerlerden temizlendikten sonra vakum altında kurutulur. Karakterize edilebilmek için seri analizler yapılır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmalarımızda yapmış olduğumuz polimerler ile ilgili sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1'den de görüldüğü gibi reaksiyonlarda glioksal kullanıldığı zaman düşük molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesine karşın glioksal bisülfid kullanıldığı zaman daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir. Bu ise bisülfid katılma ürününün karbonil bileşiklerine göre daha aktif olduğunu göstermektedir (3,4). Bilindiği gibi iyonlaşabilen kükürtlü bileşikler; örneğin merkaptoller, tiyosülfatlar ve merkapto asitler Bisfenol A tipi reaksiyonları hızlandırmaktadırlar (5,6).

Tablo 1: Merdiven (Ladder) Tipi Polimerlerin Sonuçları

D.A.B.	Glioksal veya Glioksal Bisülfid	Katalizör	Relatif Viskozite	$\eta_{inh.}$	Referans
I	Glioksal %30	H ₂ SO ₄	-	0.082	1
	Glioksal Bisülfid	H ₂ SO ₄	1.057	0.382	Bu çalışma
	Glioksal %30	H ₂ SO ₄ -Na ₂ S ₂ O ₃	1.072	0.314	" "
	Glioksal %30	CH ₃ OSO ₃ H/Na ₂ S ₂ O ₃	1.0309	0.304	" "
II	Glioksal %30	H ₂ SO ₄	1.08	0.153	" "
	Glioksal %30	CH ₃ OSO ₃ H	1.071	0.137	" "
	Glioksal Bisülfid	CH ₃ OSO ₃ H	1.1049	0.997	" "
III	Glioksal %30	CH ₃ OSO ₃ H	1.029	0.285	" "
	Glioksal Bisülfid	CH ₃ OSO ₃ H	1.05	0.487	" "
IV	Glioksal Bisülfid	H ₂ SO ₄	1.59	1.63	" "
1,5-	Glioksal Bisülfid	H ₂ SO ₄ (eser)	1.29	0.509	" "
			1.33	0.57	" "
2,6-	Glioksal Bisülfid	H ₂ SO ₄ (eser)	1.22	0.397	" "
			1.07	0.135	" "
2,7-	Glioksal %30	CH ₃ OSO ₃ H	-	0.036	1
	Glioksal %30	CH ₃ OSO ₃ H	-	Dimer	Bu çalışma
	Glioksal Bisülfid	CH ₃ OSO ₃ H	-	Dimer	" "

D.A.B. : Dihidroksi Aromatik Bileşikler

Bu hızlandırmanın nedeninin ara yapı olarak hemimerkaptollerin oluşumu olduğu ileri sürülmektedir (3,4).

Bisülfid katılma ürününde aynı etkiyi yarattığı düşünülmektedir.

Bu aktiviteyi incelemek için glioksalin kullanıldığı reaksiyonlara katalizör olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ katılmış ve elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçta, bisülfidin reaksiyonu aktiflediği görüşünü doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

1. P. Maravigna, "Thermally Stable Polymers by Condensation of Diphenols with Glyoxal", *J.Polym.Sci.Chem.Ed.*, 26 (1988) 2475-2485.
2. John K. Stille ve Tod W. Campbell, "Condensation Monomers", *High Polymers*, Vol 27., Interscience Publ. New York (1972) 589-650.
3. Jacob Zabicky "The Chemistry of The Carbonyl Group", in *The Chemistry of Functional Groups in PATAI.*, Vol 2., Interscience Publ., New York (1970) 38-42.
4. G.E. Lienhard ve W.P. Jencks, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88,(1966)3982
5. DBP 905977 (1950); U.S.Patent, 2359242 (1941), DOW Chem.Co., Erf.: R.P. Perkins and F. Bryner; C.A. 1954, 5410.
6. J.E. Jansen.; U.S.Patent 2,468,982 (1949).

AKRİLAMİD-MALEİK ASİT HİDROJELLERİNİN HAZIRLANIŞI ve KARAKTERİZASYONU

Erdener KARADAĞ (*), Dursun SARAYDIN (*) ve Olgun GÜVEN (**)

(* Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Sivas-Türkiye

(**) Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara-Türkiye

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACRYLAMIDE-MALEIC ACID HYDROGELS

SUMMARY

Crosslinked hydrophilic polymers capable of imbibing large volumes of water (i.e.>20%) are termed hydrogels. Interest in the preparation of hydrogels with various properties has increased considerably in recent years, due to their versatile applications in biomedicine, biotechnology, Agriculture, veterinary, food industry and in a vast field where controlled release of chemicals is required and making of artificial organ. In the present work hydrogel systems composed of Acrylamide-Maleic acid-water were prepared at varying compositions and irradiated with γ ray to different total doses. The hydrogels thus prepared were characterized with respect to their swelling properties, network structures and the mechanism of diffusion in addition to their thermal, spectroscopic and mechanical properties.

ÖZET

Bu çalışmada Akrilamid-Maleik asit hidrojel sistemleri γ -ışınları kullanılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla Akrilamid monomeri ile birlikte değişik kütlelerde Maleik asit içeren sulu karışımlar değişik sürelerde γ -ışınları ile ışınlanmışlardır. Elde edilen hidrojel sistemlerini karakterize etmek için şişme testleri uygulanmış ve ağ yapısı özellikleri araştırılmıştır. Diğer yandan, hidrojellerin ısıl ve mekanik özelliklerini araştıran testler uygulanmış, hidrojel sistemlerinin FT-IR testleri ile de yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sonuçta, Maleik asit miktarının artışı ile şişme özelliğinin arttığı, ışınlama süresinin artışı ile şişme özelliklerinin azaldığı izlenmiştir. Uygulanan testler sonucu Akrilamid-Maleik asit hidrojel sistemlerindeki, difüzyon davranışının, "Anormal" (fick tipi olmayan) tipte olduğu bulunmuştur.

GİRİŞ

Genel anlamda, bünyesine çözücü olarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı kopolimer ve homopolimerlere Kserojel denmektedir [1]. Suda şişen çapraz bağlı kopolimer ve homopolimere hidrojel adı verilirken, içerisine kütlesinin %20'sinden daha fazla su alabilen çapraz bağlı polimerik yapılara da hidrojel adı verilmektedir [2,3].

Günümüzde hidrojeller biyotıp, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik ve gıda endüstrisi ile tarımsal savaşım alanlarında başarı ile kullanılmaktadır. Hidrojellerin biyotıp alanında denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında [4,5], bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılması ile tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında da kullanıldığı bilinmektedir [6-8].

Akrilamid-Maleik asit hidrojellerinin yüksek oranda su tutma yetenekleri ile bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında iyi bir soğurucu olarak kullanılabilceği düşünülmüştür. Yine üstün su tutma yeteneği ile sulama amaçlı tarımsal uygulamalarda uygun bir su taşıyıcı sistem olacağı sanılmaktadır.

Sonuçta Akrilamid-Maleik asit hidrojel sistemlerinin kütlece %1000-2800 arasında şiştiği, bunun ise çok yüksek su tutma yeteneğini gösterdiği izlenmiştir. Yine yapılan denemeler ve hesaplamalar ile AAm/MA hidrojel sistemlerinin çeşitli difüzyon parametreleri bulunmuş ve diğer bazı testler yardımı ile karakterizasyonları yapılmıştır.

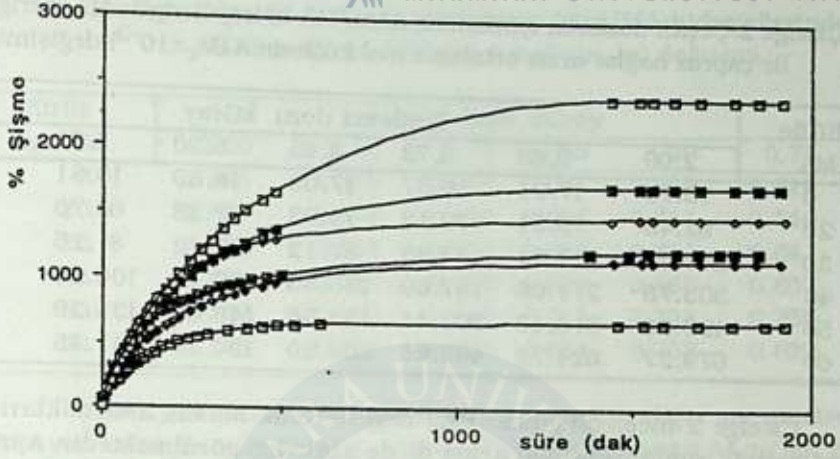
DENEL BÖLÜM

Akrilamid-Maleik asit hidrojel sistemlerinin hazırlanması amacı ile ilk olarak Akrilamid monomeri ile birlikte 0.02-0.06 g arası değişen kütlelerde maleik asit içeren sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler daha sonra yaklaşık 3 mm çapındaki plastik çubuklara konarak bir ^{60}Co kaynağında 2.0-5.71 kGray arası altı ayrı ışınlama dozunda yışınları ile ışınlanmışlardır [9]. Işınlanan örneklerin plastik çubuklardan çıkarılmaları sağlandıktan sonra, 3-4 mm boyutunda olacak şekilde kesilmişler, önce havada, sonra da vakumda kurutulmuşlardır. Sabit tartıma getirilen bu örnekler sabit sıcaklık banyosunda, 25°C de içi saf su dolu bir beherde şişmeye bırakılmıştır. Jeldeki kütle artışının zamanla değişimi izlenerek şişme deneyleri tamamlanmıştır. Yine hazırlanan kuru jellerin DSC termogramları Dupont 2000 marka bir ısıl analizörden alınmış, mekanik testler ise Instron 1011 marka bir mekanik test cihazında yapılmıştır. Hazırlanan jel sistemlerin FT-IR spektrumları Nicolet marka bir FT-IR spektrometresinden alınmıştır.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Hazırlanan Akrilamid-Maleik asit hidrojel sistemlerine uygulanan şişme testleri sonucu, elde edilen bulgulardan yararlanarak şişme eğrileri oluşturulmuştur. Kütlece %şişme değerleri, zamana karşı grafiğe geçirilmişlerdir. Bu grafiklerden bir tanesi Şekil 1'de sunulmuştur. Eğrilerden de izleneceği gibi bir süre sonra dengeye erişilmektedir. Bu değer denge şişme değeri olarak kabul edilmiştir [3].

Sözü edilen denge şişme değerlerinin, ışınlama dozu ve maleik asit içeriği ile nasıl bir değişim verdiğini izlemek için Çizelge 1 düzenlenmiştir.



Şekil 1 3.73 kGray ışınlama dozunda ışınlanarak hazırlanmış AAm/MA hidrojellerinde kütlece % şişme değerlerinin zamanla değişimi.

□ : 00 mg MA, ◆ : 20 mg MA, ● : 30 mg MA,
◇ : 40 mg MA, ■ : 50 mg MA, □ : 60 mg MA

Çizelge 1'den de izleneceği gibi, Malcik asit içeriği arttıkça, denge şişme değerleri artarken, ışınlama dozu artışı ile denge şişme değerleri azalmaktadır. Yine Çizelge 1'de AAm/MA hidrojellerinin %1000-2800 arası kütlece şişme gösterdikleri izlenmiştir. Aynı çizelgeden de görüleceği gibi MA içermeyen sistemlerde %600 dolaylarında şişme izlenirken, MA içeriğinin artması ile kütlece % şişme değerleri de artmaktadır.

Çizelge 1 Çeşitli dozlarda ışınlanmış AAm/MA hidrojellerinde, MA içeriği ile kütlece % şişme denge değerlerinin değişimi .

Kütle mg MA	Işınlama dozu kGray					
	2,00	2,60	3,73	4,65	5,20	5,71
0	654	686	664	673	696	695
20	1267	1172	1140	1163	1122	1079
30	1863	1433	1220	1238	1342	1205
40	2021	1747	1477	1472	1316	1309
50	2303	2046	1722	1617	1515	1468
60	2810	2712	2402	1741	1679	1495

Hazırlanan AAm/MA jel sistemlerinin karakterizasyon çalışmalarında araştırılan bir diğer konuda, ağ yapısı özellikleridir. Bu amaçla çapraz bağlar arası ortalama mol kütleleri, (M_c) ile çapraz bağ yoğunluğu, (q) gibi iki parametre araştırılır [10]. Jel sistemlerdeki (M_c) ile (q) değerlerinin, ışınlama dozu ve maleik asit ile olan değişimi Çizelge 2 ve Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 2 Çeşitli dozlarda ışınlanmış AAm/MA hidrojenlerinde MA içeriği ile çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesinin ($M_c \times 10^{-3}$) değişimi.

Kütle mg MA	Işınlama dozu kGray					
	2,00	2,60	3,73	4,65	5,20	5,71
0	15.73	17.91	16.37	17.03	18.69	18.61
20	92.48	75.51	70.13	73.93	67.38	60.70
30	248.22	127.31	83.88	87.12	107.12	81.25
40	303.78	211.08	137.69	136.36	102.14	100.65
50	420.08	313.43	203.41	153.56	146.67	135.39
60	679.27	624.72	465.81	209.29	190.86	141.43

Çizelge 2 incelendiğinde, (M_c) değerlerinin, maleik asit miktarı arttıkça arttığı, ışınlama süresi artışı ile de azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde Çizelge 3 incelendiğinde çapraz bağ, yoğunluğunun, ışınlama dozu ile birlikte arttığı, MA içeriği ile de azaldığı izlenmektedir.

Çizelge 3 Çeşitli dozlarda ışınlanmış AAm/MA hidrojenlerinde MA içeriği ile çapraz bağ yoğunluğu ($qx10^6$) değişimi.

Kütle mg MA	Işınlama dozu kGray					
	2,00	2,60	3,73	4,65	5,20	5,71
0	4518.33	3969.30	4341.37	4172.80	3802.63	3819.93
20	778.12	952.98	1026.16	973.36	1067.98	1185.55
30	291.64	568.61	863.02	830.97	672.80	890.91
40	239.67	344.95	629.80	553.95	712.82	723.44
50	174.31	233.62	359.98	421.89	499.25	540.84
60	108.39	117.86	158.06	351.79	385.77	520.57

Hidrojenlerde difüzyon davranışını karakterize eden belli başlı parametrelerden biriside difüzyon üsteli, (n) dir. Bu parametrelerin bilinmesi ile hidrojenlerin ne tür difüzyon davranışı gösterdiği bilinebilir. Difüzyon üstelini bulmak için şişme testleri sonucu oluşturulan M_t/M_s değerlerinin ilk %60'lık kısmı değerlendirilir. Bu amaçla $\ln M_t/M_s$ 'e karşı $\ln t$ ve $\ln M_t$ 'ya karşı $\ln t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimlerinden difüzyon üsteli, (n) değerleri bulunabilir [3,11]. Bu şekilde elde edilen difüzyon üsteli değerleri Çizelge 4'te sunulmuştur.

Difüzyon üstelinin nicel bir anlamı vardır. Difüzyon üsteli ile difüzyon türü belirlenir. Silindirik şeklindeki bir örnek için $0.5 < n < 1.00$ şeklindeki sınır değerler dikkate alınır, bu çalışmada kullanılan AAm/MA hidrojenlerinin "Anormal" (fick tipi olmayan) türde difüzyon davranışı gösterdikleri görülür. Difüzyon üstelinin bilinmesi, bir hidrojenin denetimli salınım sistemlerindeki kullanılabilirliğinin bir ölçüsüdür [3,11].

Çizelge 4 Çeşitli dozlarda ışınlanmış AAm/MA hidrojellerinde MA içeriği ile difüzyon üstelinin, (n) değişimi.

Kütle mg MA	Işınlama dozu kGray					
	2,00	2,60	3,73	4,65	5,20	5,71
0	0.615	0.638	0.588	0.531	0.530	0.529
20	0.697	0.654	0.630	0.661	0.711	0.740
30	0.739	0.638	0.691	0.665	0.741	0.641
40	0.643	0.656	0.663	0.699	0.680	0.807
50	0.740	0.745	0.690	0.711	0.738	0.755
60	0.708	0.621	0.735	0.684	0.757	0.630

Difüzyon davranışını karakterize eden bir diğer parametre de Difüzyon katsayısı, (D) dir [12]. Çizelge 5'te de hazırlanan AAm/MA hidrojel sistemlerinde difüzyon katsayılarının ışınlama dozu ve MA içeriği ile olan değişimi sunulmuştur.

Çizelge 5 Çeşitli dozlarda ışınlanmış AAm/MA hidrojellerinde MA içeriği ile difüzyon katsayısının, $[(D \times 10^3)(\text{cm}^2\text{dk}^{-1})]$ değişimi.

kütle mg MA	Işınlama dozu kGray					
	2,00	2,60	3,73	4,65	5,20	5,71
0	3.840	3.690	4.066	3.999	3.571	3.992
20	5.100	4.721	4.793	4.442	4.076	3.805
30	5.241	4.684	4.907	4.609	4.418	4.409
40	5.598	5.470	5.289	5.551	4.659	5.558
50	5.923	5.391	5.333	6.239	5.372	5.682
60	6.592	8.772	5.522	5.173	6.152	5.381

Çizelge 5'ten de izleneceği gibi, Maleik asit derişimi arttıkça, difüzyon sabitlerinde artış gözlenmektedir. Ancak ışınlama süresi ile net bir değişim izlenememektedir.

Hidrojelere uygulanan ısısal analiz ile örneklerin DSC termogramları alınarak camsılaşma sıcaklıkları bulunmuştur.

Spektroskopik analiz için hidrojellerin FT-IR spektrumları alınmış ve görülen bazı karakteristik pikler ile maleik asidin yapıya girdiği gözlenmiştir.

Örneklere uygulanan gerilim-gerinim denemeleri sonucu bu jel sistemlerinin sert-dayanıklı türde bir yapıda oldukları gözlenmiştir [13].

Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde MA içeriğinin artması ile şişme ve ağ yapı özelliklerinin değiştiği, difüzyon davranışının da bu değişimle birlikte değiştiği görülmüştür. Benzer değişimler ısısal, spektroskopik ve mekanik denemelerde de gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. M. B. Huglin ve M. B. Zakaria, "Swelling Properties of Copolymeric Hydrogels Prepared by Gamma Irradiation", *Jour. of App. Poly. Sci.* (31), (1981), 457-475.
2. A. N. Peppas ve G. M. Antonius, "Preparation methods and structure of Hydrogels", *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 1, (1986), Ed. A. N. Peppas, CRC Press, Boca Raton, Florida.
3. O. Güven ve M. Şen, "Preparation and characterization of poly-(n-vinyl 2- pyrrolidone) hydrogels", *Polymer*, 32, (1991), 2491-2495.
4. W. E. Roorda, H .E. Boddee, A G. De Boer ve H. E. Junginger, "Synthetic hydrogels as drug delivery systems", *Pharm. Weekblad Sci. Ed.*, 8, (1986), 165-189.
5. R. Langer ve N. Peppas, "Chemical and physical structure of polymers as Carriers for controlled Release of Bioctive agents: A review", *JMS-Rev. Macromol.Chem. Phys.*, C23(1), (1983), 61-126.
6. T. Shibano, K. Ito (Mitsubishi Petrochemical Co Ltd.) "Highly water-absorbing polymers", *Jpn Kokai. Tokkyo Koho jp 61.17.513.*[86, 157, 513], *Chemical Abstracts*, 106, (1987) 33620 n, s.11
7. F. Engelhardt, H. Schmitz, H.J. Kleiner, H. Lask ve A. Holst, "Water-swellable crosslinked copolymers and their use " *Eur.Pat. Appl. EP 68,159*, *Chemical Abstracts*, 98, (1983) 161730b, s.38.
8. N. Ohara, A. Sakai ve N. Sakota (Agahi Chemical Co Ltd) "Water-Sorbent polymer gels as controlled-release agrochemical carriers", *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 60.141.693* [85, 141, 693], *Chemical Abstracts*, 103, (1985), 214126q, s.801
9. J. Rosiak, K. Burczak, T. Czolozynska; W. Pekala, "Radiation crosslinked hydrogels from acrylamide water solutions", *Radiat. Phys. Chem.*, 22, (1983), 917-928
10. Z. Y. Ding, J. J. Aklonis ve R. Salovey, "Model filled Polymers. VI. Determination of the Crosslink Density of Polymeric Beads by swelling", *Jour of Poly. Sci. Part. B. Polymer Physics*, 29, (1991), 1035-1038
11. A. N. Peppas ve N. M Franson, "The swelling Interface Number as a Criterion for prediction of Diffusional solute Release Mechanisms in Swellable Polymers", *Jour. of Poly. Sci., Polymer Physics Ed.*, 21, (1983), 983-997.
12. D. J. Buckley ve M. Berger, "The swelling of Polymer Systems in solvents. II Mathematics of Diffusion", *Jour. of Poly. Sci.*, 56, (1962), 175-188.
13. T. Dinçer ve L. Aras, *Temel ve Uygulamalı Polimer*, Ed. G. Akovalı, TÜMKA, Ankara, (1984), s. 288-368.

Menemşe KİREMİTÇİ, Hakan ÇUKUROVA

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06532, Beytepe, Ankara-TURKEY

CROSSLINKED HYDROPHILIC POLYMERS : BULK CHARACTERIZATION

SUMMARY

Crosslinked poly(HEMA) beads were prepared by the suspension polymerization technique which was developed by us and was carried out in aqueous medium. A series of spherical particles in the range of 100-1000 μ (in mean diameter) were obtained by changing the polymerization conditions. Furthermore, by changing the crosslinker concentration, EGDMA, a number of particles which have different bulk structures was prepared. The reaction mechanism and bulk properties of particles were investigated by means of solid-state ^{13}C -NMR spectra (i.e. CPMAS, TOSS, and NQSTOSS). Furthermore the particles were subsequently swollen in water at 37°C and their crosslinked structure analyzed using a modified Gaussian distribution equation of equilibrium swelling. Therefore, the molecular weight between crosslinks, M_c , thermodynamic interaction parameter, χ , crosslinking density, ρ_x , volume degree of swelling, Q_m and mesh size, ξ were calculated. Structural analysis have shown that, M_c and ξ values decrease as a result of increase in particle size and crosslinking density.

ÖZET

Çapraz bağı poli(HEMA) partiküller, tarafımızdan geliştirilen ve sulu ortamda gerçekleştirilen süspanzyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon koşulları değiştirilerek ortalama çapı, D_m , 100 ile 1000 μ arasında değişen bir dizi küresel partikül elde edilmiştir. Ayrıca, çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) konsantrasyonu da değiştirilmiş ve farklı yığın yapılarına sahip partiküller hazırlanmıştır. Partiküllerin yığın yapıları katı hal ^{13}C NMR spektrumları (CPMAS, TOSS, and NQSTOSS) ile incelenmiştir. Ayrıca partiküllerin çapraz bağlar arası sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_c değerleri, sulu ortamda yürütülen şişme deneyleriyle, şişme öncesi ve sonrası polimer hacim kesirleri tayin edilerek hesaplanmıştır. Yapısal karakterizasyon, termodinamik etkileşim parametresi χ , çapraz bağ yoğunluğu, ρ_x partiküllerin denge şişme derecesi, Q_m ve gözenek büyüklüğü, ξ , değerleri saptanarak tamamlanmıştır. Poli(HEMA) partiküllere

alt ^{13}C -NMR spectrumu, polimerizasyonun, HEMA ve EGDMA monomerlerinin kopolimerizasyon/çapraz bağlanma mekanizması şeklinde gerçekleştiğini göstermiştir. Yapısal analiz, M_c ve ξ değerlerinin partikül büyüklüğü ve çapraz-bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak azaldığını göstermiştir.

GİRİŞ

Yüksek biyokompatibilitesi, ayarlanabilir gözenek yapısı, saflaştırılma ve sterilenebilme kolaylığı, ayrıca yüzey ve yığın özelliklerinin çeşitli yöntemlerle modifiye edilebilir oluşu gibi nedenlerden dolayı, çapraz-bağlı poli(HEMA) partiküller biyotıp ve biyoteknoloji alanlarında yaygın bir kullanıma sahiptir [1,2]. Bu uygulamalarda kullanılacak polimerik materyale ait yapısal parametrelerin belirlenerek çapraz-bağlı yapının aydınlatılması gerekmektedir. Poli(HEMA) partiküllerin çapraz bağlanma derecesinin belirlenmesi konusunda çalışmalar sınırlı olup, yeni geliştirilen yöntemler arasında "denge şişme davranışının" incelenmesi en uygun yöntem olarak kullanılmaktadır [3].

Polimerik partiküllerde çapraz bağlar arası molekül ağırlığı (M_c) değerinin belirlenmesi için çeşitli ifadeler geliştirilmiştir. Bu ifadelerde M_c değeri farklı termodinamik hallerdeki polimer hacim kesrinin fonksiyonu olarak verilmektedir. Şişme öncesi ve sonrası polimer hacim kesirleri tayin edilerek, Lucht ve Peppas tarafından orjinal Flory-Rehner eşitliğine benzer olarak geliştirilmiş olan aşağıdaki ifade yardımıyla, izotropik ve yüksek derecede çapraz-bağlı polimerik örgüler için M_c değerleri saptanabilmektedir [4].

$$\frac{1}{\bar{M}_c} - \frac{1}{\bar{M}_n} = \frac{\frac{v}{V_1} [\ln(1-v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi v_{2,s}^2] \left[1 - \frac{1}{N} v_{2,s}^{2/3} \right]^3}{\left(v_{2,s}^{1/3} - \frac{1}{2} v_{2,s} \right) \left(1 + \frac{1}{N} v_{2,s}^{1/3} \right)^2} \quad (1)$$

Bu eşitlikte, M_n : Çapraz bağlayıcı içermeyen poli(HEMA)'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı; χ : Flory termodinamik etkileşim parametresi v : poli(HEMA) özgül hacmi; V_1 : Suyun molar hacmi; N : Zincirdeki bağ sayısı; $v_{2,s}$: dengedeki polimer hacim kesri olarak tanımlanmaktadır.

Termodinamik etkileşim parametresi, χ , sıcaklık ve dengedeki polimer hacim kesrine bağlıdır ve 37°C için,

$$\chi = 0.322 + 0.904 v_{2,s} \quad (2)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Çapraz bağ yoğunluğu, ρ_x , hesaplanan M_c değerinden yararlanılarak

$$\rho_x = \frac{1}{\bar{v} M_c} \quad (3)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanır.

Hacimsel şişme değerleri,

$$Q_m = \frac{1}{v_{2,s}} \quad (4)$$

formülü ile saptanır. Moleküler gözenek büyüklüğü ξ , ise aşağıda verilen eşitlikler yardımı ile belirlenir. (r_f^{-2}) ağ örgüdeki çapraz bağlar arası serbest dönen zincirlerin kuyruk-kuyruk uzaklığı olmak üzere

$$(r_f)^{1/2} = 2L \left(\frac{M_c}{M_r} \right)^{1/2} \quad (5)$$

şeklinde ifade edilmiştir.

L : 1.54 Å (zincirde yer alan C atomları arası uzaklık); M_r : Monomer molekül ağırlığıdır.

$$C_n = \frac{(r_0)^{1/2}}{N L^2} \quad (6)$$

C_n : Flory karakteristik faktörü

N: İki çapraz bağ arasındaki bağlantı sayısı olup, aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$N = \frac{2M_c}{M_r} \quad (7)$$

Sonuç olarak moleküler gözenek büyüklüğü

$$\xi = (v_{2,s})^{-1/3} (r_0)^{1/2} \quad (8)$$

eşitliğinden yararlanılarak bulunur.

DENEL KISIM

Çapraz-bağlı poli(HEMA) partiküller 2-hidroksitetilmetakrilat (HEMA) monomerinin, etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ile kopolimerizasyonu sonucu hazırlanmıştır. Yöntem, sulu ortamda yürütülen süspanسیون polimerizasyonu olup, ayrıntıları daha önceki çalışmalarımızda verilmiştir [5,6]. Yapılan çalışmada farklı çapraz-bağ yoğunluğuna sahip partikül elde etmek için EGDMA konsantrasyonu 0.107:0.215 ve 0.322 mol EGDMA/mol HEMA şeklinde değiştirilmiştir. Ayrıca, karıştırma hızı değiştirilerek 100, 450, 700, 1050 μ ortalama çap değerine sahip partiküller hazırlanmıştır.

Çapraz-bağlı yapı karakterizasyonu için 37°C'da denge şişme deneyleri yapılarak herbir örnek için aşağıdaki ölçümler alınmıştır.

$w_{a,r}$: Reaksiyon sonrası örneğin havadaki ağırlığı; $w_{h,r}$: Reaksiyon sonrası örneğin heptandaki ağırlığı; $w_{a,s}$: Şişme sonrası örneğin havadaki ağırlığı; $w_{h,s}$: Şişme sonrası örneğin heptandaki ağırlığı; $w_{a,d}$: Kuru örnek ağırlığı.

Reaksiyon sonrası polimer hacmi $V_{g,r}$, şişme sonrası polimer hacmi $V_{g,s}$ ve kuru polimer hacmi V_p aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$V_{g,r} = \frac{w_{ar} - w_{hr}}{\rho_h} \quad (9) \quad ; \quad V_{g,s} = \frac{w_{ar} - w_{hs}}{\rho_h} \quad (10) \quad ; \quad V_p = \frac{w_{ad}}{\rho_p} \quad (11)$$

Burada ,

37°C'daki n-heptan yoğunluğu $\rho_h = 0.684 \text{ g/cm}^3$, poli(HEMA) yoğunluğu $\rho_p = 1.274$ olarak alınmıştır. Reaksiyon sonrası ve şişmiş haldeki polimer hacim kesirleri aşağıdaki formüller yardımı ile bulunmuştur.

$$v_{2,r} = \frac{V_p}{V_{g,s}} \quad (12)$$

$$v_{2,s} = \frac{V_p}{V_{g,s}} \quad (13)$$

^{13}C -NMR çalışmaları, kuru haldeki polimerik partiküllerin doğrudan incelendiği katı hal ^{13}C -NMR ve monomerlerin incelendiği sıvı ^{13}C -NMR çalışmaları olmak üzere iki şekilde yürütülmüştür. İyice öğütülen 20-100 mg ağırlıktaki örnekler alüminyum oksitten yapılmış örnek tutucu içerisine yerleştirilerek, yaklaşık 4kHz'de dönmesi sağlanmış ve böylelikle CPMAS spektrumları elde edilmiştir. Yan bandların maskelenmesi amacıyla TOSS spektrumları, Ayrıca, spektrum yorumunu kolaylaştırmak amacıyla'da NQSTOSS spektrumları da alınmıştır. Referans olarak tetrametilsilan kullanılmıştır. Monomerler HEMA ve EGDMA monomerlerine ait ^{13}C -NMR spektrumları ise, kloroformda çözüldükten sonra Bruker AC-80 pulsed FT-NMR ile elde edilmiştir.

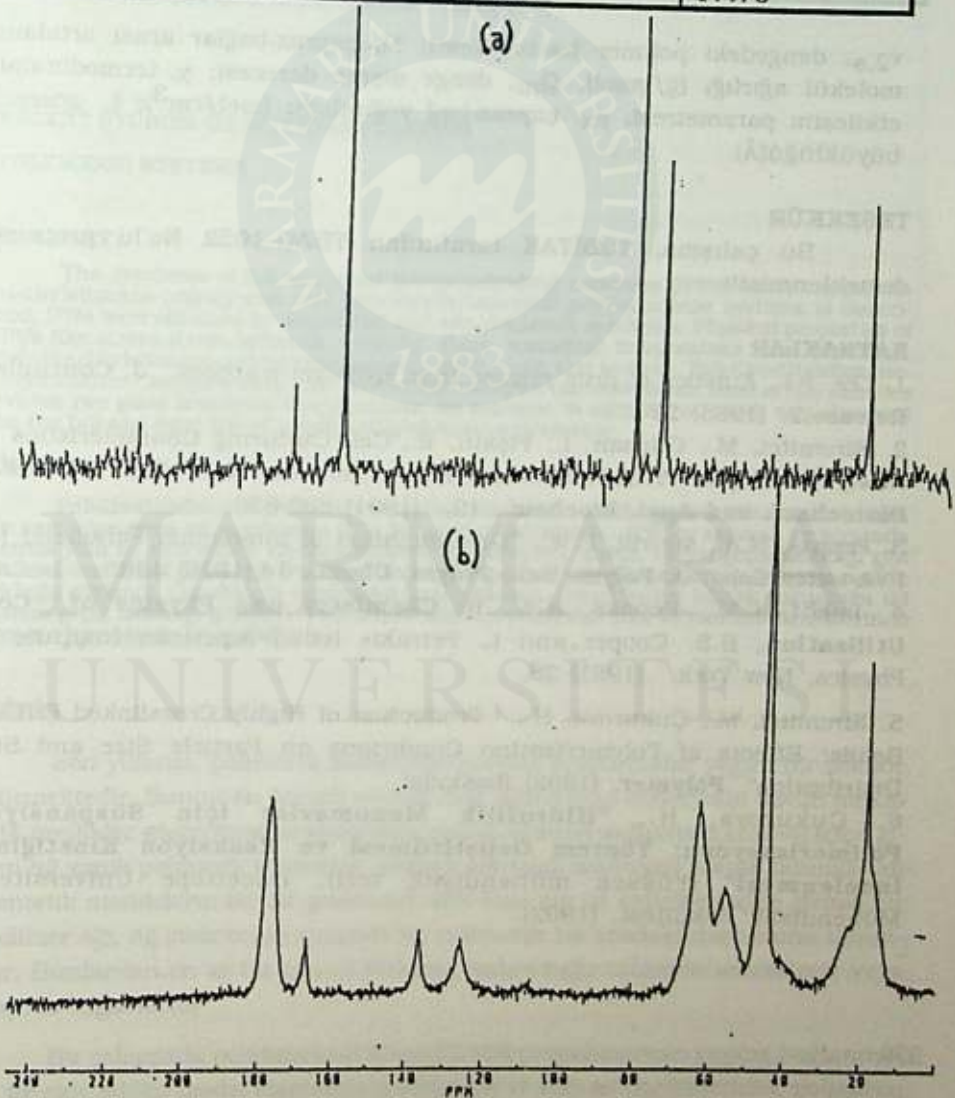
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çapraz-bağlı yapının aydınlatılması için yapılan çalışmaların sonuçları, çizelge 1 ve çizelge 2'de özetlenmiştir. Çizelge 1' de çapraz-bağ oranının artışıyla M_c değerinin ve moleküler gözenek büyüklüğünün ξ , önemli miktarda azaldığı, çapraz-bağ yoğunluğunun ise arttığı, değerleriyle ifade edilmiştir. Çapraz-bağ yoğunluğunun artmasına bağlı olarak denge şişme derecesi de 1.65'den 1.52'e düşmüştür. Çizelge 2'de ise aynı özelliklerin partikül boyutu ile değişimi incelenmiş ve partikül ortalama çapının 100 ile 1050 μ gibi geniş bir aralıkta değiştirilmesiyle, özellikle M_c değerinin büyük ölçüde farklılaştığı ve artan çapa bağlı olarak azaldığı dikkat çekmiştir. M_c değerinin azalması, çapraz-bağ yoğunluğunun artması sonucudur ve böyle bir durumun varlığı, süspanسیون polimerizasyonu ile farklı yığın yapı karakteristیکlerine sahip partiküllerin hazırlanabileceğini vurgulamaktadır.

Çapraz bağlı Poli(HEMA) yapısı katı hal ^{13}C NMR ile incelenmiş ve HEMA monomerine ait spektrum ile karşılaştırmalı olarak Şekil 1'de verilmiştir. Monomerde 125.75 ve 135.93 ppm'de yer alan olefinik karbonlara ait sinyallerin, kopolimerde yerini 56.03 ve 45.41 ppm'deki piklere bıraktığı görülmektedir. Bu sonuç, polimerizasyon işleminin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Spektrumlar üzerinde daha ileri düzeyde yapılan yorumlar, pendant metakril gruplarına ait karbonil ve olefinik sinyallerin bağlı şiddetlerinin ölçümüyle yapının çapraz-bağ yoğunluğunun saptanabileceğini de göstermiştir.

Çizelge 1. Çapraz-bağ oranının partikül özelliklerine etkisi

ÖZELLİK	Çapraz-bağ oranı (mol EGDMA/mol HEMA)		
	0.107	0.215	0.322
$v_{2.s}$	0.605 ± 0.0107	0.628 ± 0.010	0.654 ± 0.011
M_c	2276 ± 878	1417 ± 245	953 ± 152
Q_m	1.653 ± 0.046	1.593 ± 0.025	1.515 ± 0.005
χ	0.8669 ± 0.0152	0.8874 ± 0.0091	0.9106 ± 0.01
$\rho_x (x10^4)$	6.10 ± 1.98	9.16 ± 1.52	13.6 ± 2.00
ξ	27.99	22.01	17.75



Şekil 1. ^{13}C NMR Spektrumları

a) HEMA monomer; b) Poly(HEMA)

Çizelge 2. Partikül büyüklüğünün yığın yapı özelliklerine etkisi.

ÖZELLİK	Partikül ortalama çapı (Dm, μ)			
	100	450	700	1050
$v_{2,s}$	0.562±0.001	0.585±0.012	0.628±0.010	0.674±0.012
M_c	6787±1325	3540±1000	1417±245	734±105
Q_m	1.779±0.031	1.710±0.034	1.593±0.025	1.484±0.026
χ	0.8280±0.01	0.8485±0.01	0.8874±0.01	0.9289±0.01
ρ_x ($\times 10^4$)	2.01±0.60	3.82±1.08	9.16±1.52	17.6±0.24
ξ	47.64	35.44	22.01	15.47

$v_{2,s}$, dengedeki polimer hacim kesri; M_c , çapraz-bağlar arası ortalama molekül ağırlığı (g/gmol), Q_m , denge şişme derecesi; χ , termodinamik etkileşim parametresi; ρ_x , çapraz-bağ yoğunluğu (mol/cm^3); ξ , gözenek büyüklüğü(Å).

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından TBAG-1052 No'lu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Lee, P.I., Kinetics of drug release from hydrogel matrices, **J. Controlled Release**, 2, (1985) 277.
2. Kıremiçli, M., Gürhan, İ., Pişkin, E., "Cell Culturing Characteristics of Newly Developed PHEMA Microcarriers: Their Use with BHK 21 Cells" **Biotechnol. and Appl. Biochem.**, 12, (1991) 830-836.
3. Peppas, N.A., Merrill, E.W., "Determination of Interaction Parameter for PVA-water Gels", **J. Polym. Sci., Polym. Chem.**, 14, (1976) 459.
4. Lucht, L.M., Peppas, N.A., in **Chemistry and Physics of Coal Utilization**, B.S. Cooper and L. Petrakis (eds.) American Institute of Physics, New York, (1981) 28.
5. Kıremiçli, M., Çukurova, H., " Production of Highly Crosslinked PHEMA Beads: Effects of Polymerization Conditions on Particle Size and Size Distribution", **Polymer**, (1992) (baskıda).
6. Çukurova, H., "Hidrofilik Monomerler için Süspansiyon Polimerizasyonu: Yöntem Geliştirilmesi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi" (Yüksek mühendislik tezi), Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, (1992).

İÇİÇE GİREN POLİMERİK SİSTEMLER ÜZERİNDE YENİ BULGULAR

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

E. Elif HAMURCU ve Bahattin M. BAYSAL

Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü ve Polimer
Araştırma Merkezi, Bebek 80815 İstanbul - Türkiye

RECENT STUDIES ON INTERPENETRATING POLYMERIC SYSTEMS

SUMMARY

The synthesis of full and semi interpenetrating networks (IPNs) based on polydimethylsiloxane-polystyrene and polydimethylsiloxane-polybutadiene systems is described. IPNs were obtained by sequential and simultaneous synthesis. Physical properties of IPNs like stress-strain behavior, swelling, glass transition temperature were examined. Polydimethylsiloxane-polystyrene samples were white and opaque. Polydimethylsiloxane-polybutadiene samples were pale yellow. No transparency was noted. Most of the samples exhibit two glass transition temperatures. An increase in ultimate strength was observed for the full and semi IPN of polydimethylsiloxane-polystyrene.

ÖZET

Polidimetilsiloksan-polistiren ve polidimetilsiloksan-polibütadien sistemlerinin tam ve yarı içiçe giren ağ yapılarının (IPN ler) sentezi açıklandı. IPN'ler aşamalı ve birarada sentez yolu ile elde edildi. Gerilme-esneme davranışları, şişme, camı geçiş sıcaklığı gibi fiziksel özellikleri incelendi. Polidimetilsiloksan-polibütadien örneklerinin sarımsı renkte olduğu gözlemlendi. Örneklerde saydamlık kaydedilmedi. Örneklerden büyük çoğunluğu iki camı geçiş sıcaklığı gösterdi. Polidimetilsiloksan-polistiren tam ve yarı IPN örneklerinde kopma kuvvetinde artış gözlemlendi.

GİRİŞ

Son yıllarda, polimerik karışımlar üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde sürmektedir. Bunun en önemli nedeni elde edilen yeni materyalin üstün mekanik özellikler göstermesi ve ekonomik olarak avantaj sağlamasıdır.(1-4) İçiçe giren ağ yapılı polimerik sistemler, yüksek teknoloji materyali olarak tanımlanan sentetik maddelerin bir alt grubudur. IPN kısa adı ile belirtilen içiçe girmiş bir polimer ağı, ağ (network) yapısında iki polimerin bir aradaki durumunu tanımlar. Bunlardan en az bir tanesi, öteklinin bulunduğu ortamda sentezlenir veya çapraz bağlanır.(5)

Bu çalışmada polidimetilsiloksan(PDMS) prepolimerinin çapraz bağlanması ile elde edilen model elastomerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin, polistiren (PS) ve polibütadien (PB) polimerleri ile IPN oluşturulması halinde nasıl değiş-

ceği incelenmiştir.

IPN eldesi için aşamalı ve birarada sentez yolları denenmiştir. Bu iki yöntemle, iki polimerden en az bir tanesinin çapraz bağlanması ve diğerinin lineer veya çapraz bağlı olarak ortamda bulunması ile yarı ve tam-IPN olarak adlandırılan yapılar elde edilmiştir. Elde edilen materyalin, saydamlık, şişme, gerilme-esneme davranışı, camı geçiş sıcaklığı gibi özellikleri incelenmiştir.

DENEL BÖLÜM

İlk olarak daima çapraz bağlı halde kullanılan polidimetilsiloksan elastomeri hazırlanmıştır. Bunun için dihidroksil son grupları içeren polidimetilsiloksan, PDMS, çapraz bağlayıcı ve katalizör ile polikondensasyon reaksiyonuna sokulmuştur.(6) Bu reaksiyonda kullanılan çapraz bağlayıcı tetraetilortosilikat, katalizör ise kalayliletülhekzonat'dır. Reaksiyon sonunda ağ yapılı bir silikon elastomeri elde edilmiştir. Bu elastomerin düğüm noktaları arasındaki ortalama molekül ağırlığı, M_c , şişme ve gerilme-esneme deneyleri ile belirlenmiştir.

Aşamalı IPN sentezi için yukarıda hazırlama yöntemi verilen silikon elastomeri, ikinci polimerin monomeri çapraz bağlayıcı ve başlatıcısının bulunduğu bir ortamda şişirilir ve çapraz bağlama reaksiyonu başlatılır. Bu yöntem için ikinci polimer olarak düşük molekül ağırlıkta sonlarında -OH grupları bulunan polibutadien kullanılmış, reaksiyon benzoil veya benzoilmetileteri ve benzoilperoksit ile UV ışınları altında gerçekleştirilmiştir.

Aşamalı IPN sentezi ile elde edilen diğer bir ağ yapılı polidimetilsiloksan-polistiren elastomeridir. Bunun için hazırlanan PDMS elastomeri, stiren monomeri, benzoil peroksit başlatıcısı ile şişirilmiştir. Her iki polimerin çapraz bağlı düzende sentezi için (Tam IPN) polistirenin çapraz bağlayıcısı olarak ortama divinilbenzen de katılmıştır. Her iki durumda da (yarı ve tam IPN) PDMS elastomeri üzerine eklenen karışımın, elastomer üzerinde homojen bir dağılımı sağlandıktan sonra reaksiyon azot atmosferinde, 60°C'de 66 saat tutularak termal yolla gerçekleştirilmiştir. Birarada IPN olarak adlandırılan ağ yapılı materyalin elde edilmesinde ise polidimetilsiloksan ile polibutadien prepolimerleri çapraz bağlanmadan karıştırılmış ve her iki prepolimerlerin başlatıcı ve çapraz bağlayıcıları ortama daha sonra katılmıştır.

Çalışmada elde edilen tüm ürünlerin kopma kuvvetleri, Young modülleri, kopma uzamaları, gerilme-esneme deneyleri ile Tensilon UTM II cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çapraz bağlı materyalin şişme özellikleri araştırılmış, deneyler gravimetrik ve kathodometrik yollarla gerçekleştirilmiştir. Ağ yapılarıdaki, çapraz bağlanmamış lineer zincir yüzdeleri ekstraksiyon işlemleri ile belirlenmiştir.

Kullanılan bütün prepolimerlerin, IPN sentezi öncesi özellikleri FTIR (Fourier Infrared Spectrophotometer) ve DSC (Differential Scanning Calorimeter) kullanılarak belirlenmiştir. Differansiyel Tarama Kalorimetresi (Schimadzu

DSC-41) ile elde edilen bütün tam ve yarı IPN türü polimerlerin camı geçiş ve erime sıcaklıkları bulunmuştur.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Polidimetilsiloksan model elastomeri ile polibutadien ve polistirenin iççe girmiş, tam ve yarı IPN örnekleri yukarıda açıklanan yöntemle hazırlandı. Örneklerin kopma kuvveti, kopma uzaması ve Young modülleri (E) TABLO I'de verilmiştir.

TABLO I. PDMS/PS IPN'lerinin Mekanik Özellikleri

ÖRNEK	Kopma Kuvveti N/mm^2	Kopma Uzaması %	$E(N/mm^2)$
Çapraz bağlı PDMS $M_c = 15000 \text{ g mol}^{-1}$	0.096	215	0.122
Çapraz bağlı PDMS $M_c = 75000 \text{ g mol}^{-1}$	0.253	1371	0.088
PDMS/PS TAM IPN (%21.5PS) $M_c\text{-PDMS}=15000$	0.142	164	0.164
PDMS/PS YARI IPN (%25 PS) $M_c\text{-PDMS}=15000$	0.154	306	0.127
PDMS/PS TAM IPN (%39 PS) $M_c\text{-PDMS}=75000$	0.584	822	1.886
PDMS/PS YARI IPN (%39 PS) $M_c\text{-PDMS}=75000$	0.602	1429	0.295

PDMS/PS IPN sistemlerinden %39 Lineer Polistiren içeren ve düğüm noktaları arasındaki ortalama ağırlığı 75000 g mol^{-1} olan çapraz bağlı Polidimetilsiloksan ile hazırlanmış örneğin maksimum kopma kuvveti ve uzaması gösterdiği belirlendi. Çapraz bağlı polidimetilsiloksan elastomerlerine, daha sert bir polimer olan polistirenin katılması ile PDMS'in kopma kuvvetinde iki katını aşan bir artma gözlenmiş bununla birlikte uzamalarda önemli bir düşüş kaydedilmemiş, bazı örneklerin ise eşit kopma uzaması verdikleri gözlenmiştir.

PDMS/PS ve PDMS/PB tam ve yarı IPN örneklerinin camı geçiş sıcaklıkları, erime sıcaklıkları, renk saydamlıkları TABLO II de verilmiştir.

TABLO II. PDMS/ PS ve PDMS / PB IPN örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları, T_g ve erime sıcaklıkları, T_m .

ÖRNEK	Renk ve Saydamlık	T_g (°C)	T_m (°C)
Lineer PDMS ($M_n=15000$ g mol ⁻¹)	S	-127	-32.8
Lineer PDMS ($M_n=75000$ g mol ⁻¹)	S	-127	-35.1
Çapraz bağlı PDMS $M_c=15000$ g mol ⁻¹)	S	-96.7	-40.9
Çapraz bağlı PDMS $M_c=75000$ g mol ⁻¹)	S	-122.3	-37.3
Çapraz bağlı PS	S	+96.8	-
PDMS/PS Yarı IPN (%25 PS) $M_c,PDMS=15000$	B,O	-92.6 +79.6	-36.4
PDMS/PS Tam IPN (36% PS $M_c,PDMS=15000$)	B,O	-115.5	-37.4
PDMS/PS Tam IPN (8% PS $M_c,PDMS=75000$)	B,O	-118.8	-39.3
PDMS/PS Yarı IPN (39% PS) $M_c,PDMS=75000$	B,O	-110.6 +93.6	-28
Lineer Polibütadien (-OH endlinked)	S	-80.3	+41.7
Çapraz bağlı Polibütadien (Benzoin ile)	B,S	-75	+35.9
Birarada PDMS/PB Tam IPN (Benzoin metil eteri ile)	B,S	-127.3 -78.9	-40.1 +33.1
Birarada PDMS/PB Tam IPN(Benzoin ile)	B,S	-121.9 -73.3	-46
AŞAMALI PDMS/PB TAM IPN	B,S	-73	+42

S: Saydam O: Opak B: Beyaz BS: Bulanık Sarı

Tablo II den izlenebileceği gibi, PDMS/PB tam ve yarı IPN örneklerinden, %8 PS içeren yarı IPN örneği tek camsı geçiş sıcaklığı vermiştir. Diğer örnekler iki camsı geçiş sıcaklığı vermişlerdir. Bunlarda camsı geçiş sıcaklıklarından biri çapraz bağlı PDMS elastomerinin diğeri ise çapraz bağlı veya lineer haldeki PS polimerinin camsı geçiş sıcaklığına yakındır. Örneğin, M_c değeri 75000 g mol^{-1} olan PDMS ve lineer PS'in oluşturdukları %39 PS içeren yarı IPN elastomeri -110.6°C ve $+93.6^\circ\text{C}$ lerde camsı geçiş sıcaklığı vermektedir. Bunlar PDMS'in orjinal camsı geçiş sıcaklığı olan $+96.8^\circ\text{C}$ den düşüktür.

Örneklerde çalışılan sıcaklık aralığı içerisinde yalnızca PDMS'in erime sıcaklığı izlenebilmiştir. %39 lineer PS içeren yarı IPN örneğinde erime sıcaklığı -28°C olarak bulunmuştur. Bu orjinal PDMS elastomerinin erime sıcaklığından (-37.3°C) daha yüksektir.

PDMS/PB IPN örneklerinde ise yalnızca aşamalı PDMS/PB tam IPN örneğinde tek T_g , camsı geçiş sıcaklığı bulunmuştur. Diğer örneklerde PDMS ve PB'nin orjinal T_g değerlerine yakın iki T_g gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Boğaziçi Üniversitesi Araştırma Fonu (Proje No: 90HA0540) tarafından desteklenmektedir.

KAYNAKLAR:

1. X.W.He, J.M. Widmaier, J.E. Herz and E.C. Meyer, "Polydimethylsiloxane/poly(methylmethacrylate) interpenetrating polymer networks: 2. Synthesis and properties", **Polymer**, 33(1992) 866-871.
2. Harry L. Frisch and Yao-He Hua, "Synthesis and Characterization of Interpenetrating Polymer Networks of Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and Poly (butadiene)", **Macromolecules** 22 (1989) 91-93.
3. H.Xiao, Z. H. Ping, J. W. Xie, and T.Y Yu., "The Synthesis and Morphology of Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane-Polydimethylsiloxane system", **Journal of Polymer Science: PART A: Polymer Chemistry**, 28 (1990) 585-594.
4. L.H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks", **Chem Tech** February (1988) 104-109.
5. B.M. Baysal, "Yüksek Teknoloji Materyali ve Mühendislik Plastikleri", Petkim Petrokimya Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Alağa, İzmir (1990) 49-50.
6. J.E Mark and J.L Sullivan, "Model Networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. I. Comparisons between experimental and theoretical values of the elastic modulus and the equilibrium degree of swelling", **The Journal of Chemical Physics**, 66 (1977) 1006-1011.



TEZLERİNİN

• The Faculty of Business Administration, Marmara University, Izmir, Turkey

1. K.W. Ho, J.M. Whitmore, J.E. Hines and E.C. Hoyle, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

2. H.M. Bayraktar, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

3. H.M. Bayraktar, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

4. I. H. Spring, *International Journal of Finance and Economics*, 1992, 1(1), 1-15.

5. H.M. Bayraktar, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

6. H.M. Bayraktar, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

7. H.M. Bayraktar, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

8. H.M. Bayraktar, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

9. H.M. Bayraktar, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

10. H.M. Bayraktar, *Journal of Business Finance & Accounting*, 1992, 19(1), 1-15.

11

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BİS(TRİKLOROFENOKSO) BİS PRİDİN BAKIR(II) VE BİS(TRİKLOROFENOKSO) - (N, N, N', N' - TETRAMETİL - ETİLENDİAMİN) BAKIR(II) KOMPLEKSLERİNİN KATI HALDE ISIL BOZUNDURULMALARIYLA POLİMER SENTEZİ

Meray BAŞTÜRKMEN (*), Oya ŞANLI (**) VE DUYGU Kısakürek (*)

(*) O.D.T.Ü. , Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye

(**) G.Ü. , Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye

SYNTHESIS OF POLYMERS BY SOLID STATE THERMAL DECOMPOSITION OF BIS (TRICHLOROPHENOXO) BIS PYRIDINE COPPER (II) AND BIS (TRICHLOROPHENOXO) - N, N, N', N' - TETRAMETHYL (ETHYLENE DIAMINE) COPPER (II) COMPLEXES.

SUMMARY

In this study it was aimed to synthesize polymers by solid state thermal decomposition of copper phenolate complexes. Trichlorophenol (TCP) was used as phenol and tetramethyl ethylenediamine (TMEN) and pyridine (py) as ligands. Bis (trichlorophenoxo) N, N, N', N' - tetramethyl (ethylenediamine) copper (II) and bis (trichlorophenoxo) bis pyridine copper (II) complexes were synthesized and decomposed. The time and temperature effect on % conversion were investigated. Characterization of the polymers were done by IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy and by differential scanning calorimeter. Poly (phenylene oxide) s obtained from complexes revealed that both 1, 2 and 1,4 addition reactions take place almost in equal rates leading to branched polymers.

ÖZET

Bu çalışmada bakır fenolat komplekslerinin katı halde ısıl bozunması ile polimer sentezi amaçlanmıştır. Fenol olarak triklorofenol, ligand olarak tetrametiletilediamin (TMEN) ve pridin (py) kullanılmıştır. Bis (triklorofenokso) N, N, N', N' - tetrametiletilediamin bakır (II) ve bis- (Triklorofenokso) bis pridin bakır (II) kompleksleri sentezlenmiş ve bozundurulmuştur. % Dönüşüm üzerine süre ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Polimerlerin karakterizasyonu IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmıştır. Komplekslerden elde edilen polifenilen oksitlerin yapısı 1, 2 ve 1, 4 katılmalarının hemen hemen eşit hızla yürüdüğünü, bunun sonucu olarak polimerlerin dallanmış yapıda olduğunu göstermiştir.

GİRİŞ

Halojenlenmiş fenollerden sentezlenen dihalofenilen oksit polimerleri oldukça iyi mekanik, kimyasal, elektriksel ve termal özelliklere sahiptir.

Dihalofenilen oksit polimerleri alev dayanıklıdır ve yanmaz özelliğe sahiptir. Film haline getirilebilirler, darbe dayanıklılıkları fazladır. Yanmaz özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılabilirler.

Poli (dihalofenilen oksit) ler 75 seneden beri bilinmektedir. 1916-1933 yılları arasında Hunter ve arkadaşları gümüş fenolat tuzlarının bozunmasını incelemişler (1,3) ve ilk poli (diklorofenilen oksit) ler gümüş 2,4,6 triklorofenolatın bozundurulmasıyla elde edilmiştir. 1962' de Blanchard ve arkadaşları (4) bis (2,4,6 triklorofenolat) bis (piridin) bakır (II) kompleksinin bozunması sırasında poli (klorofenilen eter) lerin oluştuğunu gözlemişlerdir. 1962-1972 yılları arasında Harrod (5,6,7) ve arkadaşları bu konuda çalışmaları sürdürmüşlerdir. 1987' de Kısakürek ve arkadaşları (8), 1989' oa H. Ünal ve arkadaşları (9), Kısakürek ve Şanlı (10) çeşitli substitue fenoller ve TMEN, etlendiamin, Py, dimetil sülfoksit, dimetil formamid gibi ligandlar kullanarak bakır fenolat komplekslerinin çözeltide bozundurulmasıyla polimer sentezlemişlerdir. Poli-(dihalofenilen oksit) lerin sentezleri ile ilgili çalışmaların devamı olarak bu çalışmada triklorofenol, TMEN ve Py kullanılarak hazırlanan komplekslerin katı halde ısıl bozunması ile polimer sentezi amaçlanmıştır.

DENEL BÖLÜM

Komplekslerin Hazırlanması: Kompleksleri hazırlamak amacıyla iki çözelti hazırlandı. 0, 04 mol CuSO_4 100 ml saf suda çözüldü ve gerekli ligand (TMEN (0, 04 mol), Py (0,08 mol)) ilave edilerek 1 saat karıştırıldı (Çözelti 1), 0,08 mol NaOH ve 0,08 mol TCP 100 ml sudaki çözeltisi (Çözelti 2), birinci çözültiye ilave edildi. Oluşan kompleks süzüldü ve kurutuldu. Elementel analizi yapılarak ve FTIR spektrumu alınarak karakterize edildi.

Polimer Sentezi: : 3 gr bakır kompleksi sabit sıcaklıktaki yağ banyosunda karıştırılarak ve havaya açık olarak değişik sürelerde ısıl bozunmaya tabi tutuldu. İstenen reaksiyon süresi sonunda üzerine 5 ml toluen eklenerek çözüldü ve metanolde çöktürüldü. % Dönüşümler kompleksin polimere kütlece dönüşüm yüzdesi olarak verildi.

Sentezlenen polimerlerin intrinsik viskoziteleri toluende Ubbelohde Viskozimetresi ile otomatik olarak bulundu.

Tablo I - % Dönüşümün Sıcaklık ile Değişim (Süre 3 Saat)

<u>Ligand</u>	<u>Fenol</u>	<u>Sıcaklık (°C)</u>	<u>%Dönüşüm</u>
TMEN	TCP	110	
		120	24,88
		130	18,57
		135	12,18
Py	TCP	115	56,56
		145	55,57
		180	55,89
		203	55,18

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Kompleksin polimere dönüşüm yüzdesinin sıcaklıkta değişimi incelenmek üzere, kompleksler değişik sıcaklıklarda 3 saat süre ile bozundurulmuş ve sonuçlar Tablo 1' de gösterilmiştir. Tablonun incelenmesinden görüldüğü gibi, TMEN ligand kullanıldığında en yüksek dönüşüm 120°C da Py ligand kullanıldığında 115°C da elde edilmiştir.

Polimerleşme veriminin bozundurma süresi ile değişimini incelemek üzere kompleksler değişik sürelerde maksimum verimin elde edildiği sıcaklıkta bozundurulmuş ve sonuçlar Tablo 2' de gösterilmiştir. Kompleksin polimere dönüşüm yüzdesi TMEN ligand kullanıldığında süre arttıkça artmış 48 saatten sonra değişmemiştir. Py kullanıldığında ise süre ile artış gözlenmemiş ve TMEN ligandlı komplekse göre daha yüksek dönüşüm sağlanmıştır.

Daha önceki bir çalışmamızda aynı kompleksi kullanarak çözeltide çalışılmıştı. Tablo 2' den görüldüğü gibi katı halde bozundurma ile de yaklaşık aynı verimle polimer elde edilebilmektedir.

Tablo 2 - % Dönüşümün Süre ile Değişimi

Ligand	Fenol	Süre(saat)	% Dönüşüm	%Dönüşüm(9)
TMEN	TCP	1	7.23	
		2	18.54	
		3	24.89	19.50
		6	29.09	31.84
		18	31.76	37.00
		24	31.82	38.86
Py	TCP	3	55.56	
		10	54.98	
		24	57.92	
		48	55.09	
		120	55.11	

Sentezlenen polimerlerin viskoziteleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 3' te gösterilmiştir. Tablonun incelenmesinden Py ligand kullanıldığında daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edildiği görülmektedir.

Tablo 3 - İntrinsik Viskositenin Süre İle Değişimi

Ligand	Fenol	Süre(saat)	η (dl/g) $\times 10^2$
TMEN	TCP	3	1.95
		6	2.05
		18	2.35
		24	2.45
Py	TCP	3	3.99
		10	3.95
		24	3.40
		48	3.92

Polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında $\delta = 6.8'$ de 2,6 dikloro-1,4-fenilen oksit protonlarına ait (1,4 katılması) ve $\delta = 7.4'$ te 2,4- dikloro- 1,6 fenilen oksit birimlerine ait (1,2 katılması) iki pik gözlenmiştir. Kullanılan liganda bağlı olmaksızın yapının dallanmış olduğu bulunmuştur.

Diferansiyel taramalı kalorimetre ile bulunan Tg değerleri yaklaşık 170°C olarak tesbit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. W.H. Hunter, A.O. Olsen and E.A. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* , 38 (1916) 1761.
2. W.H. Hunter and F.E. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* , 39 (1917) 2640.
3. W.H. Hunter and R.B. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* , 54 (1932) 1167.
4. H.S. Blanchard, H.L. Finkbeiner and G.A. Russel, *J. Polym. Sci.* , 58 (1962) 469.
5. J.F. Harrod, *Canadian J. Chem.* , 47 (1969) 637.
6. B.G. Carr, J.F. Harrod and P. Van Cheluwe, *Macromolecules.* , 6,4 (1973) 498.
7. B.G. Carr and J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* , 95 : 17 (1973) 498.
8. D. Kısakürek, N. Binboğa ve J.F. Harrod, *Polymer.* , 28, (1987), 1967.
9. H.İ. Ünal, O. Şanlı ve D. Kısakürek, *Polymer*, 30, 344 (1984).
10. D. Kısakürek ve O. Şanlı, *Macromolecule Chem.* , 190 (1989) 1843. -

POLİPİROLÜN FREKANS VE SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK İLETKENLİĞİNİN ÖLÇÜLMESİ.

İ. Yücel AKKUTLU (*), Abdurrezzak ÖNCÜ (*), Cengiz KOÇUM (*), Meral ARCA (**), Emin ARCA (*), Attila YILDIZ (**).

(*Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe-Ankara-Türkiye

(**Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Beytepe-Ankara-Türkiye

DEPENDENCE OF TEMPERATURE AND FREQUENCY OF POLYPYRROLE CONDUCTIVITY

SUMMARY

Although plenty of models were developed on the mechanisms of polymer conduction, there are still discussions on the assumptions and the mathematical approaches. Polypyrrole conductivity measurements was carried out at different, constant temperatures between 150 K and 293 K, and frequencies between 1kHz. and 5kHz. Conductivity measurements were accomplished by using four point probe technique with alternative current and direct current equipped with data acquisition and control system. It can be concluded that polypyrrole conductivity curves at different temperatures adjust Arrhenius type equation.

ÖZET

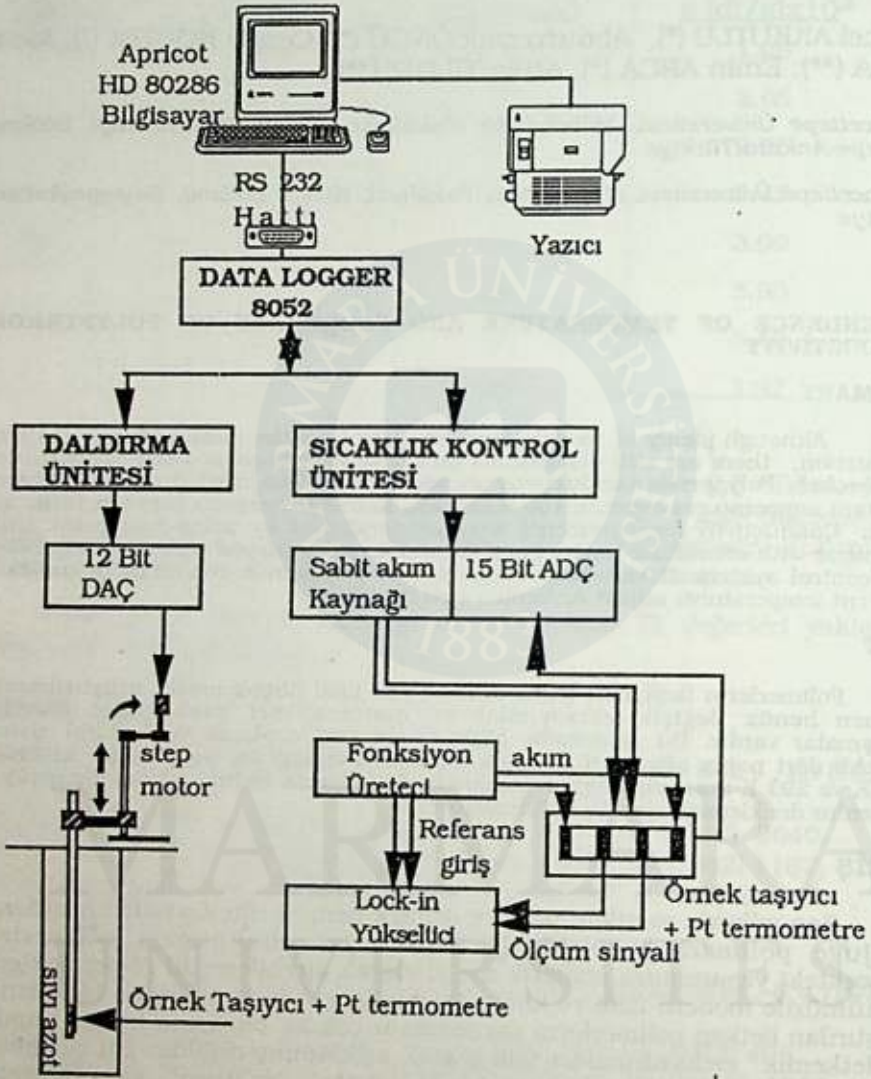
Polimerlerin iletkenlik mekanizmaları ile ilgili birçok model geliştirilmesine rağmen henüz değişik varsayımlar ve matematiksel yaklaşımlar üzerinde tartışmalar vardır. Bu çalışmada bilgisayarla veri toplama ve kontrol sistemi destekli dört nokta alternatif akım direnç ölçüm tekniği ile, polipirolün iletkenliği, 150 K ve 293 K arasında değişen sıcaklıklarda frekansa bağımlı olarak ölçülmüş ve Arrhenius denklemine uyduğu bulunmuştur.

GİRİŞ

Son yıllarda asetilen, pirol ve değişik benzen türevlerinden hazırlanan konjuge polimerlerin elektiriği iletkenliklerinin bulunması polimerlerin gelecekteki yaşamımıza sentetik metal olarak girebileceğini göstermektedir. Günümüzde modern fizik ve kimyada çok ilgi çeken konulardan biri olan ve araştırılan iletken polimerlerin sayısı henüz çok az olmasına karşın yapıları ve iletkenlik mekanizmaları tam olarak açıklanmış değildir. Bu çalışmada elektrokimyasal olarak hazırlanan p-tipi polipirol yarı-iletkenin iletkenliğine frekansın ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

DENEL BÖLÜM

Araştırmada kullanılan polipirol filmleri, 0.1 M tetrabutylamonyum perclorat destek elektroliti içeren susuz asetonitril içinde taze destillenmiş pirol monomerinin elektroyükseltgenmesi ile hazırlanmıştır. Polipirol filmlerin oluşturulmasında PAR 173 potansiyostat-galvonostat ve PAR 175 model programlama ünitesi kullanılmıştır.



ŞEKİL.1. İletkenlik ölçüm düzeneği.

Dört nokta a.a. direnç ölçümünde, ω frekansındaki a.a. akımı osilatörden polipirol örneğine beslenir. Beslenen akım, l uzunluğundaki iki nokta arasında örnek direnci ile orantılı gerilim düşmesine neden olur. Bu sinyal bir lock-in yükselticide referans sinyali ile 0°'lik faz farkında karşılaştırılarak ölçülür. Referans sinyali ile aynı faza kaydırılan ölçüm sinyali ve referans sinyali arasındaki fark örnekteki gerilim düşmesini verir. Böylece gürültü, ısıl gelişmeler ve kontak direnci nedeniyle oluşan faz kaymaları ortadan kaldırılır ve çok düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkün olur. Bu çalışmada PAR 122 model lock-in yükselteç kullanılmıştır. Ölçüm sisteminden elde edilen gerilim datası RS232 hattı ile bilgisayara bağlanmış 8052 data logger'ı ve 15 bitlik bir analog-dijital çevirici yardımı ile sayısal olarak okunabilmiştir.

Değişik sıcaklıklarda ölçümün yapılabilmesi için bilgisayara bağlı 12 bitlik dijital-analog çeviricinin, polipirol örneğinin üstünde bulunduğu dişli çubuğu step motoru ile yukarı aşağı hareket ettirebildiği bir daldırma ünitesi yapılmıştır. Bu ünite ile örneğin sıcaklığı, içinde sıvı azot bulunan düşük sıcaklık kryostatı içine sarkıtılarak 150 ila 293 K arasında sabit tutulabilmektedir. Bu işlem, MCS Basic-52 ile yazılan bir süreç kontrol programının 12 bitlik dijital-analog çevirici ile örneğin bulunduğu step motora sinyaller göndermesi ve örneği kryostat içinde aşağı yukarı hareket ettirmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Polipirol örneğinin bulunduğu step motor çubuğu ile beraber, bilgisayara 15 bitlik analog-dijital çevirici ile bağlantılı platin bir termometre daldırılmış ve örneğin bulunduğu sıcaklık sayısal değer olarak ekranda gözlenmiştir.

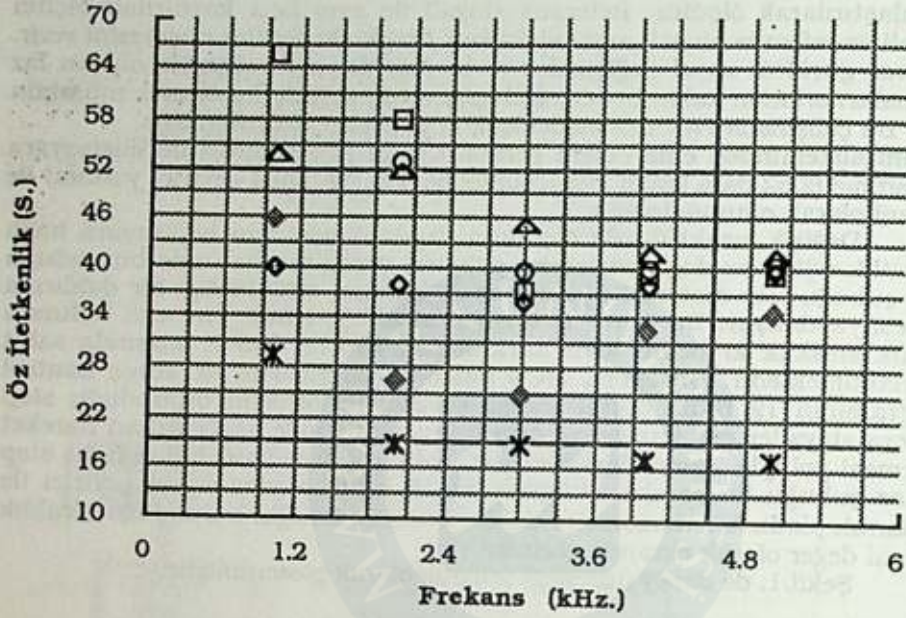
Şekil.1. de deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

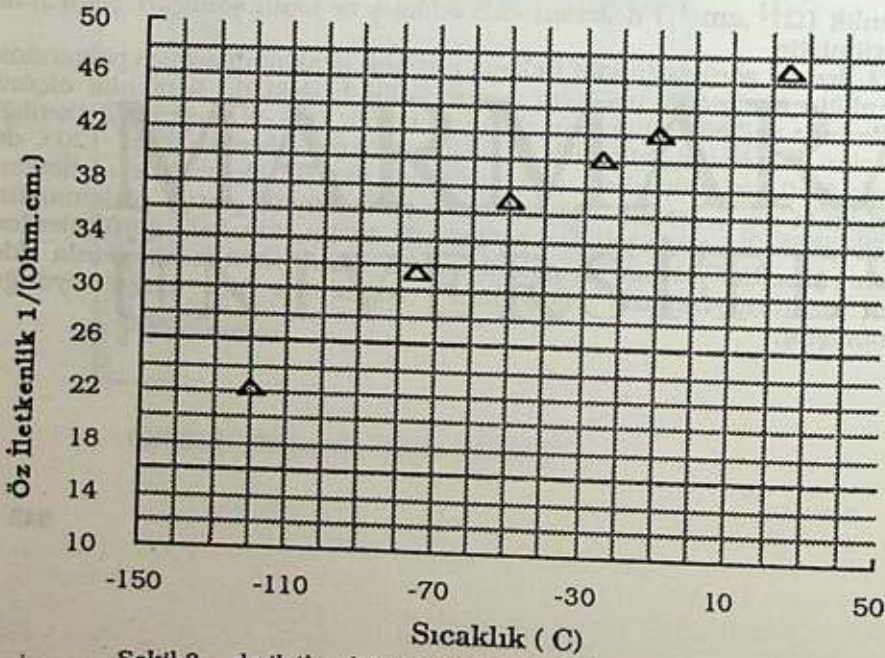
Değişik frekanslarda polipirolün farklı sabit sıcaklıklardaki iletkenlik ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) değerleri elde edilmiş ve toplu sonuçlar Şekil.2. de gösterilmiştir.

Şekil.2. den de görüldüğü gibi frekans arttıkça sıcaklık düştükçe polipirolün iletkenliği azalmaktadır. Aynı sonuç Şekil.3. deki dc iletkenlik ölçüm değerlerinde de benzer davranış gözlenmektedir. Oda sıcaklığında iletkenliği 40 S. olan polipirolün iletkenliği sıcaklık düştükçe iletkenlik değeri -120 C de en fazla %50 azalmaktadır. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde ac iletken değerlerinin dc iletkenlik değerlerinden daha büyük çıktığı gözlenmiştir. Bunun sebebi ise ac ile yapılan ölçümlerde ölçüm sinyalinin gürültülerden lock-in yükseltici yardımı ile giderilmesidir. Farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen öz direnç-frekans eğrilerinin Arrhenius tipi eğriye uyduğu bulunmuştur.

▲ 25C ○ -10C □ -25C
 ◆ -50C ♦ -75C × -120C



Şekil.2. Farklı sabit sıcaklıklarda iletkenliğin frekansa bağılılığı.



Şekil.3. dc iletkenliğin sıcaklığa bağılılığı.

FIRIN BOYALARINDA, FIRINLAMA KOŞULLARININ VE BOYA KALINLIĞININ KURUMA SÜRECİNE VE BOYA KALİTESİNE ETKİSİ

Serap KOCABIYIK, İnci UYGUN, Neşet KADIRGAN ve Esen BOLAT

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü Şişli, İstanbul, Türkiye

THE EFFECT OF STOVING CONDITIONS AND PAINT THICKNESS ON DRYING PERIOD AND THE QUALITY OF FINISHING PAINTS

SUMMARY

Observing the loss in weight has been determined as a satisfactory method in searching the stoving conditions of alkyd-melamine lacquer.

In this work, the parameters necessary to be stabilized for attaining experimental repeatability in observing weight losses, were determined. During the experiments, the thickness of paint layer was observed to increase the loss in weight. Weight loss was also observed to be larger in nitrogen gas atmosphere than in air. From these results, it can be deduced that chemical reactions between paint and air-oxygen affect the weight of paint remaining after stoving. Thus, it can be said that the alkyd double bonds go into polymerization reactions and into addition reactions with air-oxygen also and the addition reactions are more effective for thinner paint layers.

ÖZET

Bir alkid-melamin verniğinin fırınlanma koşullarının incelenmesinde, ağırlık kaybının izlenmesinin iyi bir yöntem olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, ağırlık kaybının izlenmesinde kendini tekrarlayan deneylerin yapılabilmesi için sabitleştirilmesi gereken parametreler belirlenmiştir. Deneyler sırasında, boya katmanı kalınlığının ağırlık kaybını artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca, ağırlık kaybının azot gazı ortamında daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, hava oksijeni ile boya arasındaki kimyasal reaksiyonların fırınlamadan sonra kalan boyanın ağırlığı üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. Buradan, alkid içindeki çifte bağların hem polimerizasyon reaksiyonuna, hem de hava oksijeni ile bir katılma reaksiyonuna girdiği; boya katmanı ne kadar ince ise oksijen ile reaksiyonun o kadar baskın olduğu yorumuna ulaşılmaktadır.

GİRİŞ

Bu araştırma otomotiv ve beyaz eşya endüstrisinde, doğal gazla dönüşümün fırınlama biriminde getireceği ısı verim artışını inceleyen geniş kapsamlı bir projenin ilk bölümünü oluşturmaktadır(1,2). Amaç, bir alkid-melamin fırın boyasının pişme süresi ve boya kalitesi üzerine etkili olan parametreleri incelemektir(3). Öncelikle de kendini yenileyen ölçümler elde edebilmek için alınması gereken önlemlerin belirlenmesi gerekmektedir. Kendini yinleme çalışmaları sırasında, boya kalınlığının çok önemli bir parametre olduğu görülmüş ve bu konuya yönelinmiştir.

Deneylerde, boyanın kendiliğinden polimerleşmesinin yanısıra içindeki pigment ve katkı maddelerinin fırınlama süresi ve boya kalitesi üzerine etkisi olduğu görülmüştür. Bu nedenle, deneylerde yeni hazırlanmış vernik kullanılmıştır. Her deney serisinden önce, ağırlıkça 20 kısım melamin (% 60 melamin, % 40 bütül alkol), 80 kısım alkid (% 60 alkid, % 40 ksilen) ile karıştırılmış ve karışım, ağırlığının % 15'i kadar toluen ile seyreltilmiştir.

Temizlenmiş ve ağırlığı belli olan metal plakalar üzerine aplikatör veya boya tabancası ile boya uygulanmış, boyanan plakalar tartılmıştır. Bir saat süreyle açık havada bekletilen (ön buharlaşma) ve sonra tartılan boyalı plakalar, belirli bir sıcaklıkta bir süre fırınlandıktan sonra tekrar tartılmıştır. Uygulanan yaş boyanın, ön buharlaşmadan sonra kalan boyanın ve kuru boyanın miktarı ağırlık farklarından hesaplanmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

DeneySEL Yöntemin Geliştirilmesi

- Ağırlık değişiminin, fırınlama sürecini incelemek için iyi bir veri olduğu görülmüştür.

- Hızlı buharlaşmanın boya katmanını bozmaması için, fırınlamadan önce yaş boyalı plaka açık havada bırakılmıştır. Bekletme süresinin ve ortam koşullarının fırınlama süresi üzerinde etkili olduğu saptanmıştır; dolayısıyla ön bekletme koşulları daima aynı tutulmalıdır.

- Fırınlamadan sonra (tartım yapılmadan önce) desikatörde kalma süresinin az da olsa sonuçlar üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir.

- Boya kalınlığının çok önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Çalışmalar bu yönde derinleştirilmiştir.

Boya Kalınlığının Fırınlama Sürecine Etkisi

Şekil 1'de değişik boya kalınlıklarında, kuru boya ağırlığının yaş boya ağırlığına oranının kurutma süreleri ile değişimi görülmektedir. Beklenenin aksine, ağırlık azalması boya kalınlığı ile artmaktadır.

Azot Gazı Ortamının Etkisi

Hava ortamında yapılan deneyler, azot gazı ortamında ve aynı koşullarda tekrarlanmıştır. Bu deneylerde ortamdaki hava oksijeni tümüyle uzaklaştırılmamış, ancak oranı çok düşürülmüştür. Sonuçlar Şekil 2'de görülmektedir. Azot gazı ortamında saptanan ağırlık kaybı, hava ortamında gözlenen kayıptan daha fazladır.

Tartışma

Deney sonuçlarına göre, boya katmanı ne kadar ince ise kuruma ile ağırlık kaybı o oranda az olmaktadır. Bu sonuç, ağırlık kaybının azot gazı ortamında daha fazla olduğu sonucu ile birlikte değerlendirildiğinde, hava oksijeni ile boya arasında bir katılma reaksiyonunun fırınlamadan sonra kalan boyanın ağırlığı üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. Buradan, alkid içindeki çifte bağların hem polimerizasyon reaksiyonuna, hem de hava oksijeni ile reaksiyona girdiği; boya katmanı ne kadar ince ise oksijen ile reaksiyonun o kadar baskın olduğu yorumuna ulaşılabilir.

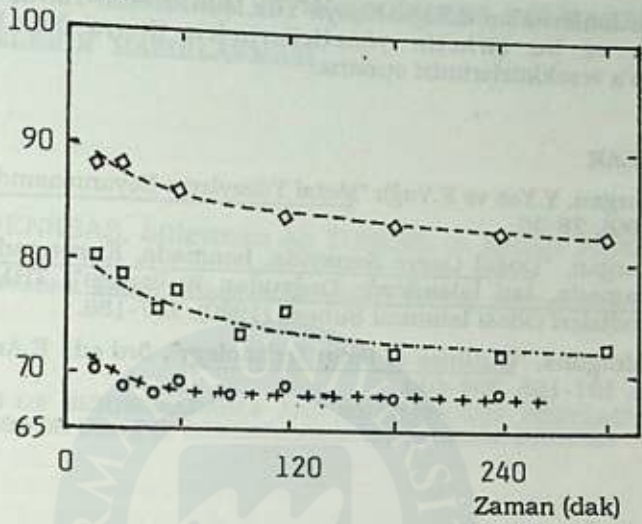
Boya kalınlığı ile fırınlama ortamı bileşiminin boyanın kuruması sırasında yer alan kimyasal reaksiyon üzerinde etkili olması, boyanın kalitesi ve koruyuculuğu üzerindeki belirleyiciliği araştırmanın bu yönde derinleştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Fırınlanmış boya

Yaş boya

• 100

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



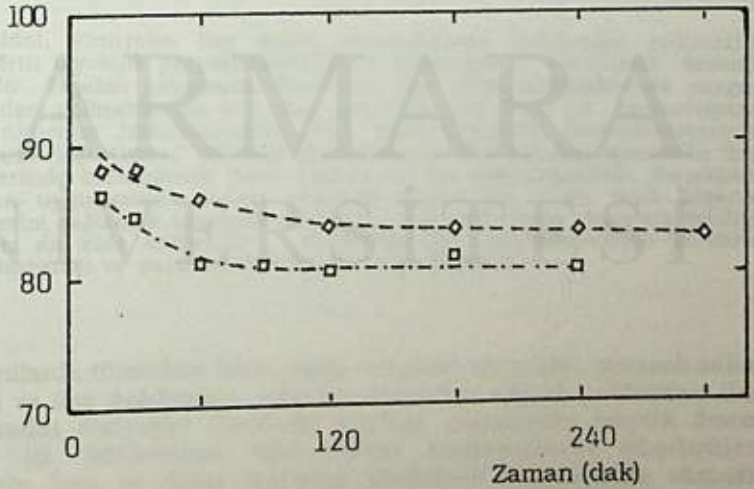
Şekil 1. Değişik boya kalınlıklarında, fırınlamadan sonra kalan boya ağırlığının yaş boya ağırlığına oranının kurutma süreleriyle değişimi (Boya tabancası ile uygulama, fırın sıcaklığı: 100°C, hava atmosferi)

- Yaş boya : 0.8 - 0.9 mg/cm²
-.-. Yaş boya: 4 - 5 mg/cm²
++++ Yaş boya: 8 - 9 mg/cm²

Fırınlanmış boya

Yaş boya

• 100



Şekil 2. Değişik atmosferlerde, fırınlamadan sonra kalan boya ağırlığının yaş boya ağırlığına oranının kurutma süreleriyle değişimi (Boya tabancası ile uygulama, fırın sıcaklığı: 100°C, yaş boya kalınlığı 0.8 - 0.9 mg/cm²)

- Hava ortamında
-.-. Azot gazı ortamında

Yardımlarından dolayı, Kimya Yük.Müh.İzzettin Yalvaç'a, Alfa Kimya Şirketine ve bu şirketin yöneticilerinden Kimya Yük.Müh.Mehmet Ayabakan'a teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

1. N.Kadırgan, Y.Yaz ve F.Yağlı "Metal Yüzeylerin Boyanmasında Doğal Gaz", 5, (1989), 28-30.
2. N.Kadırgan, "Doğal Gazın Sanayide, Isınmada, Kurutmada, Pişirmede, Fırınlamada, Isıl İşlemlerde Doğrudan Kullanımı", TBMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, (1990), 137-188.
3. W.M.Morgans, "Outlines of Paint technology", 3rd ed., E.Arnold, London (1990), 191-195, 394-400.

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

KONTROLLU İLAÇ SALIM SİSTEMLERİNDE KULLANILMAK ÜZERE BİYOLOJİK PARÇALANABİLİR VE MONODİSPERS POLİLAKTİK ASİT MİKROKÜRELERİN HAZIRLANMASI

Emir Bakı DENKBAŞ, Süleyman Ali TUNCEL ve Erhan PİŞKİN

Hacettepe Üniversitesi, Kıtmya Mühendisliği Bölümü, 06532, Beytepe-Ankara-Türkiye

PREPARATION OF BIODEGRADABLE AND MONODISPERS POLYLACTIC ACID MICROSPHERES FOR USING IN CONTROLLED DRUG RELEASE SYSTEMS

SUMMARY

Biodegradability, biocompatibility and toxicity are the important parameters of the polymers used for fabrication of colloidal controlled drug release systems. In this study, Monodispers microspheres were prepared from polylactic acid which is widely used in controlled drug release systems. Solvent evaporation method was utilized for preparation of microspheres. For targeting of these microspheres to desired tissue or organ in the human body by applying an outer magnetic field, the magnetic form of the polylactic acid microspheres was synthesized. The in-vitro localization behaviour and degradability of the magnetic monodisperse polylactic acid microspheres were also tested

ÖZET

Kolloidal, kontrollu ilaç salım sistemlerinde kullanılan polimerik biyomateryallerin biyolojik parçalanabilirliği, uyumluluğu ve toksisitesi önemli parametrelerdir. Yapılan çalışmada, kontrollu ilaç salım sistemlerinde yaygın olarak kullanılan polimerlerden biri olan polilaktik asit (PLA) ile monodispers formda mikroküreler hazırlanmıştır. PLA mikrokürelerin hazırlanmasında "çözücünün buharlaştırılması" yöntemi kullanılmıştır. Öte yandan, kontrollu ilaç salım sistemlerinde kullanılmak üzere hazırlanan bu mikrokürelerin dışarıdan-magnetik alan uygulanarak tedavi edilmesi düşünülen doku veya organa hedeflenebilmesini sağlamak amacıyla sözkonusu mikrokürelerin magnetik özelliğe sahip formları da elde edilmiştir. Magnetik PLA mikrokürelerin in-vitro lokalizasyon davranışı ve parçalanabilirlikleri test edilmiştir.

GİRİŞ

Son yıllarda tümörlere karşı sahip oldukları verimlilik, devamlı salım mekanizması ve ilaç dağılımının etkinliği açısından enjekte edilebilen ilaç taşıyıcı kolloidal sistemler üzerinde yapılan çalışmalar büyük önem kazanmıştır (1). Sözkonusu sistemlerde kullanılması düşünülen mikrokürelerin kan ve doku içerisine verilebilir büyüklükte olması, istenmeyen bölgelerde yığılma ve bloklamaya neden olmaması için mikroküreler arasında boy dağılımının gözlenmemesi gerekmektedir. Ayrıca mikrokürelerin uygulama sonrasında kan ve doku sıvıları tarafından parçalanarak vücut içerisinde birikime neden olmaması da önemli bir parametredir. Konu ile ilgili yapılan değişik çalışmalarda benzer materyaller

kullanılarak PLA mikroküreler hazırlanmış ve ilaç salım mekanizmaları in-vitro ve in-vivo olarak incelenmiştir (2,3). Ancak bu çalışmaların bazılarında hazırlanan mikroküreler yaklaşık 50-65 µm çapında, küresel olup oldukça geniş bir boy dağılımına sahipken bazılarında 200-800 nm çapında, tam olarak küresel olmayan ve yine geniş bir boy dağılımına sahip mikrokürelerdir. Dolayısıyla bu özellikler mikrokürelerin kullanımında bazı güçlükler doğurmaktadır, örneğin; büyük mikroküreler damar tıkanıklığına yol açarken küçük mikrokürelerde ilaç yüklenme oranı düşmektedir.

DENEL BÖLÜM

PLA Mikrokürelerin Hazırlanması: Polilaktik asit (Polyscience Inc., USA); mikroküreler çözücü buharlaştırılması yöntemiyle elde edilmiştir. Uygun miktarda PLA çözücü olarak seçilen kloroform (BDH Chemical Ltd.) içerisinde çözülerek elde edilen faz, dispersantı içeren dağıtma ortamına infüzyon pompası aracılığı ile 0.4 ml/dak. sabit akış hızıyla gönderilmektedir. Dispers faz olarak kullanılan PLA-Kloroform çözeltisini distile su içerisinde dispers edebilmek amacıyla; Gelatin (Sigma, Chemical Co., USA), Sodyum alginat (Sigma, Chemical Co., USA) ve Polyoxyethylene sorbitan monolaurat (Tween 20, Sigma, Chemical Co., USA) adlı dağıtıcılar kullanılmıştır. Dispers fazın dağıtma ortamına gönderilmesi sırasında; ortam bir dijital mekanik karıştırıcı (Ika Werk A.G., RG) aracılığı ile 1000 rpm karıştırma hızıyla karıştırılmıştır. Çözücünün evaporasyonu amacıyla karıştırma işlemi dispers faz eklemesinin tamamlandığı andan itibaren 2 saat süreyle devam ettirilmiştir. İşlem sırasında dağıtma ortamının sıcaklığının sabit tutulabilmesi amacıyla bir perfüzyon pompası (Fresenius PE 7.5l, RG) aracılığıyla mikrokapsülasyon sisteminin bulunduğu banyonun suyu bir soğutma serpantininden geçirilmiştir. Monodispers PLA mikrokürelerin üretiminde kullanılan ve 1.0-2.0 µm aralığında mikroküre eldesinin mümkün olduğu en uygun koşulları içeren mikroenkapsülasyon formülasyonları Çizelge 1.'de verilmektedir. Optik mikroskop (Nikon, Model Alphaphot YS., Japan) ile mikrokapsüllerin görüntüleri alınarak monodispersite incelenmiştir.

PLA Mikrokürelerin Magnetizasyonu: Magnetik özelliğe sahip kolloidal demir oksit partikülleri demir klorür tuzlarının oksidasyonu ile hazırlanmış ve polimerik mikroküreler içerisinde aşağıdaki yöntemle immobilize edilmişlerdir. 0.1 gr FeCl₂ ve 0.2 gr FeCl₃ karışımı 10 ml distile suda çözülerek, elde edilen çözelti 80°C'de ısıtılmış ve üzerine derişik NH₃ çözeltisinden 2 ml ilave edilmiştir.

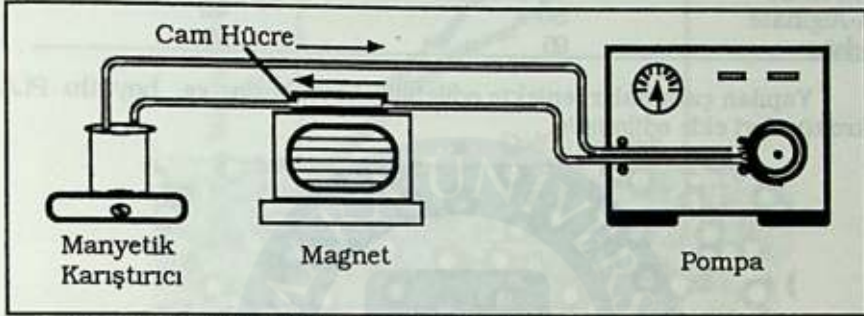
Çizelge 1. Monodispers PLA mikrokürelerin elde edilme koşullar

PLA MW	Dispersant	Dispersant/Su (gr/ml)	PLA/Dispersant (gr/gr)	PLA/Çözücü (gr/ml)
50.000	Gelatin	1/100	1/6	1/40
50.000	Na-Alginat	1/100	1/6	1/40
50.000	Tween-20	1/100	1/6	1/40
100.000	Gelatin	1/100	1/6	1/40
100.000	Na-Alginat	1/100	1/6	1/40
100.000	Tween-20	1/100	1/6	1/40

Oluşan siyah renkli magnetik demir oksit çökeleği filtre edilerek yaklaşık 100 ml distile su ile yıkanmış ve çökelek oda sıcaklığında 24 saat süre ile kurutulmuştur. 0.05 gr magnetik demir oksit örneği dispers faz

İçerisinde dağıtılarak, daha önce verilen çözücü buharlaştırılması yöntemiyle mikroküreler elde edilmiştir.

Magnetik PLA Mikrokürelerin İn-Vitro Lokalizasyonunun İncelenmesi: Magnetik PLA mikrokürelerin elektromagnetik alan etkisinde in-vitro ortamda lokalizasyon kinetiğini tanımlayabilmek amacıyla; biyolojik sistemi temsil etmeye yönelik bir akış sistemi kurulmuştur. Bu sistemin şematik görünümü Şekil 1.'de verilmektedir.



Şekil 1. İn-vitro lokalizasyon sistemi

Bunun için hazırlanan monodispers PLA magnetik mikrokürelerin bulunduğu çözelti Şekil 1.'de gösterildiği gibi rezervuara yerleştirilmiştir. Daha sonra perfüzyon pompası yardımıyla sistemde dolaşan magnetik mikrokürelerin, magnet üzerindeki cam hücrede tutulması sağlanmıştır. Magnetik alan etkisiyle tutulan mikrokürelerin zamana bağlı olarak birikimi izlenebilmiştir. İzleme işlemi spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. Bu işlemde önce magnetik mikrokürelerin bulunduğu çözelti için dalga boyu taraması yapılarak maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu saptanmıştır. Bu dalga boyunda mikrokürelerin zamana bağlı olarak magnetik alan içerisinde tutulmaları rezervuardaki çözeltinin verdiği absorbans değerleri ölçülerek izlenmiştir. İn-vivo ortamda, bilindiği gibi sistemin tümü içerisinde kan akış hızı sabittir. Ancak kan damarlarının değişik bölgelerde farklı çaplara sahip olmaları farklı akış hızlarını doğurur, bu nedenle de bu bölgelerde magnetik mikrokürelerin alikonma süreleri değişecektir, dolayısıyla in-vitro çalışmalarda kullanılan akış hızı dikkatle seçilmiştir.

PLA Mikrokürelerin Parçalanabilirlik Testi: Hazırlanan mikrokürelerin parçalanabilirlik (degradasyon) testleri Kulkarni tarafından geliştirilen yöntem ile yapılmıştır [4]. Bu işlemde 100 mg polilaktik asit mikroküre alınıp, 0.01 N 250 ml NaOH içerisinde dağıtılarak sabit sıcaklık odasında 37°C'da manyetik karıştırıcı ile karıştırılan mikroküre/NaOH çözeltisinden periyodik olarak değişik zamanlarda 10 ml örnek alınmış ve 0.01 N standart HCl çözeltisi ile titre edilerek hidroksil tüketimi tayin edilmiştir.

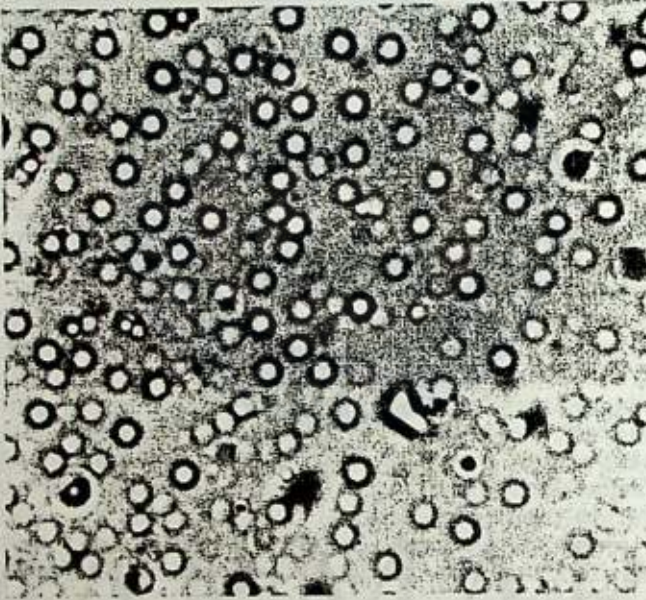
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

PLA mikrokürelerin hazırlanmasında farklı dağıtıcılar ve farklı molekül ağırlığına sahip PLA kullanıldığında mikroküre oluşum verimi değişmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2.'de gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi PLA molekül ağırlığı arttıkça mikroküre oluşum verimi azalmaktadır. Ayrıca en yüksek oluşum verimi dağıtıcı olarak gelatin kullanıldığında sağlanmaktadır.

Çizelge 2. PLA Mikroküre Oluşum Verimi

Dağıtıcı Türü	Verim (%)	
	PLA 1 (Mol. Ağ.: 50.000)	PLA 2 (Mol. Ağ.: 100.000)
Tween-20	20	10
Na-Alginat	50	45
Gelatin	95	90

Yapılan çalışmalar enjekte edilebilir boyutlarda eş boyutlu PLA mikroküreleri elde edilmiştir.

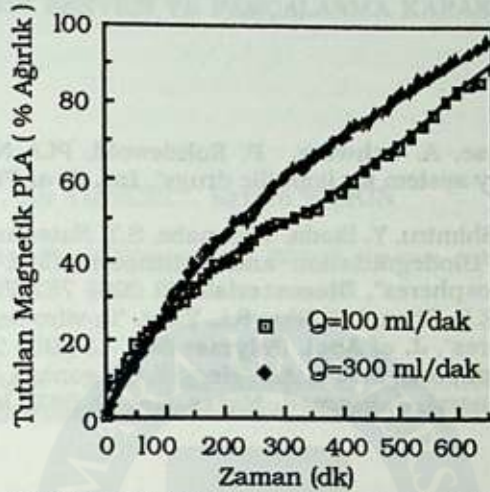


Şekil 2. Monodispers PLA Mikroküreler

Şekil 2.'de elde edilen PLA mikrokürelerin örnek optik mikrografi görülmektedir. Burada ortalama boyut $1.0 \mu\text{m}$ 'dir. Çizelge 1.'de verilen formülasyonlar ile monodispers formda $1.0-2.0 \mu\text{m}$ aralığında PLA mikrokürelerin elde edilebildiği görülmüştür. Optik mikroskop ile yapılan gözlemlerden en iyi monodispersitenin Tween 20 ve Na-alginat içeren formülasyonlar ile elde edilebildiği görülmüştür.

Magnetik PLA Mikrokürelerin Lokalizasyon Testleri:

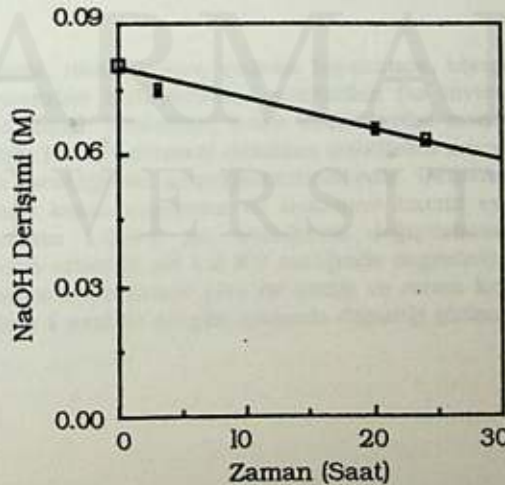
Hazırlanan magnetik PLA mikrokürelerin spektrofotometrik olarak in-vitro lokalizasyon testlerinin yapılabilmesi için önce dalga boyu taramaları yapılarak maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu 370 nm olarak saptanmıştır. Belirlenen bu maksimum dalga boyunda magnetik PLA mikroküreler ile yapılan lokalizasyon testlerinin sonuçları Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Magnetik PLA Mikroküre Lokalizasyonu Eğrisi

Şekilden görüldüğü gibi magnetik PLA mikroküreler zamana bağlı olarak magnetik alan içerisinde tutulmuş ve yaklaşık 10 saat sonunda mikrokürelerin hemen hemen tamamı magnetik alan içerisinde toplanmıştır. Magnetik alan etkisi ortadan kaldırıldığında mikroküreler tekrar dispers olarak sistem içerisinde dolaşabilmektedir.

PLA Mikrokürelerin Parçalanabilirlik Testi: Parçalanabilirlik testi ile elde edilen grafik, Şekil 4.'de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi NaOH derişimi zamanla azalmaktadır. Kullanılan yöntemle göre bu azalma mikrokürelerin zamanla uygun ortam koşullarında parçalanabilir olduklarını göstermektedir.



Şekil 4. NaOH Derişiminin Zamanla Değişimi

KAYNAKLAR

1. H.J. Krause, A. Schwarz, P. Rohdewold, PLA Nanoparticle, "A colloidal drug delivery system for lipophilic drugs", **Int. J. of Pharm.**, 27 (1985) 145-155.
2. O. Ike, Y. Shimizu, Y. Ikada, Watanabe, S.T. Natsume, R. Wada, S.H. Hyon, S. Hitomi, "Biodegradation and antitumor effect of adriamycin-containing PLA microspheres", **Biomaterials**, 12 (1991) 757-762.
3. J.H. Zhu, Z.R. Shen, L.T. Wu, S.L. Yang, "In-vitro degradation of PLA and PLGA Microspheres", **J. of Appl. Polymer Sci.**, 43 (1991) 2099-2106.
4. R.A. Kulkarni, E.G. Moore, A.F. Hegyeli, F. Leonard, "Biodegradable Poly(lactic acid) Polymers", **J. Biomed. Mater. Res.**, 5 (1971) 169-181.

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

BIYOPARÇALANABİLİR ÖZELLİĞE SAHİP MONODİSPERS POLİMERİK MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE PARÇALANMA KARAKTERİSTİKLERİ

Hüseyin ÇİÇEK, Ali TUNCEL, Erhan PİŞKİN

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara-Türkiye

SYNTHESIS AND BIODEGRADATION CHARACTERISTICS OF BIODEGRADABLE MONODISPERSE POLYMERIC MICROSPHERES

SUMMARY

In this study, monodisperse, micron size biodegradable polyethylcyanoacrylate microspheres were obtained by a novel polymerization method called as phase inversion polymerization. In the method, the monomer, 2-ethylcyanoacrylate was dispersed within acidic aqueous dispersion medium by using dextran as emulsifier. The polymerization was carried out at room temperature. The particle size range could be changed between 1.0-4.0 μm by adjusting dextran concentration and molecular weight, acid concentration and monomer volume. The degradation kinetics of microspheres was investigated in-vitro media for pH range of 1.2-8.0. The results indicated that; the degradation rate increased with increasing medium pH and the total degradation time changed from 1.0 hour to 40 days depending upon environmental conditions.

ÖZET

Bu çalışmada, monodispers, mikron boyutunda, biyoparçalanabilir özelliğe sahip polietilsiyanoakrilat mikroküreler geliştirilen faz inversiyon polimerizasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Yöntemde, 2-etil siyanoakrilat monomeri, dağıtma ortamı olarak kullanılan sulu HCl çözeltisinde dekstran stabilizör aracıyla ile dağıtmakta ve polimerizasyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Dekstran konsantrasyonu ve molekül ağırlığı, asit konsantrasyonu ve monomer hacmi ayarlanarak, polimerik mikrokürelerin boyutu 1.0-4.0 μm aralığında değiştirilebilmiştir. Elde edilen mikrokürelerin in-vitro ortamda pH 1.2-8.0 aralığında degradasyon kinetiği incelenmiş ve degradasyon hızının artan ortam pH'ı ile arttığı ve ortam koşullarına bağlı olarak degradasyon süresinin 1 saat ile 40 gün arasında değiştiği gözlenmiştir.

GİRİŞ

Son yirmi yıldır birçok parçalanabilir polimerin biyomateryal olarak kullanılabileceği gösterilmiş ve bu alanda yapılan çalışmalar, yeni bir biyomateryal grubunun oluşmasını sağlamıştır(1). Biyoparçalanabilir polimerlerin en önemli avantajı, tedavi amaçlı olarak implantasyonları

sonrasında, fonksiyonlarını tamamladıkları zaman, vücuttan uzaklaştırılmaları için ikinci bir cerrahi müdahaleye gerek duyulmamasıdır. Günümüze kadar farklı degradasyon özelliklerine sahip çeşitli polimerik biyo-materyaller geliştirilmiştir. Elde edilen polimerlerin degradasyon özellikleri yanında, mekanik dayanımları, toksisiteleri ve biyokompatibiliteleri de farklılık göstermektedir(2-5).

Biyoparçalanabilir polimerlerin biyomedikal alanda en yaygın kullanımı, kontrollü ilaç salım sistemleridir. Son yıllarda spesifik antijen-antikor etkileşimini içeren doku ve organ hedefleme uygulamalarında taşıyıcı matris olarak, sintigrafi yoluyla organ görüntüleme çalışmalarında izleyici olarak kullanımları da gündeme gelmiştir(4-5). Biyoparçalanabilir özelliğe sahip implantlar, mikropartiküller ve nanopartiküllerin kullanıldığı kontrollü salım uygulamaları üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Nanopartikül ve mikropartiküllerin eşboyutlu olarak hazırlanması, özellikle kan dolaşımı aracılığıyla yapılan hedefleme uygulamaları açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada model polimer olarak seçilen siyanoakrilat türü, biyoparçalanabilir polimerler ile ilgili sentez çalışmaları özellikle son on yılda yoğunluk kazanmıştır. Bu tür polimerler, geliştirilen sentez yöntemleri ile membran veya nanopartikül formunda özellikle metil siyanoakrilat, etil siyanoakrilat, isobütil siyanoakrilat ve isoheksil siyanoakrilat monomerleri kullanılarak üretilbilmektedirler. Ancak, biyoparçalanabilir özelliğe sahip, monodispers ve mikron boyutunda alkil siyanoakrilat bazı mikrokürelerin sentezi için herhangi bir polimerizasyon yöntemi literatürde bulunmamaktadır. Yapılan çalışmanın amacı, monodispers, mikron boyutunda biyoparçalanabilir özelliğe sahip polietilsiyanoakrilat mikrokürelerin elde edilmesi için uygun polimerizasyon yönteminin geliştirilmesi, ve elde edilen mikrokürelerin in-vitro ortamda degradasyon karakteristiklerinin incelenmesi olarak tanımlanabilir.

DENEL BÖLÜM

Faz İnversiyon Polimerizasyonu: 2-etil siyanoakrilat monomeri (Sigma Chemical Co., USA) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın alındığı şekilde polimerizasyon deneylerinde kullanılmıştır. Stabilizör olarak dextran (MW: 175.000, BDH Chemicals Ltd, UK) seçilmiştir. Dağıtma ortamının hazırlanmasında ise derişik HCl (% 37°0 Merck AG, Almanya) kullanılmıştır. Bütün polimerizasyonlar için dağıtma ortamı distile su ile hazırlanmıştır.

Deneylerde, 20 ml hacme sahip Pyrex, sızdırmaz, cam vialler polimerizasyon reaktörü olarak kullanılmıştır. Reaktörde karıştırma bir manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Uygun derişimde asit içeren 20 ml HCl çözeltisine istenilen miktarda dextranın ilavesiyle dağıtma ortamı hazırlanmıştır. Dağıtma ortamına monomer ilavesi 1000 rpm karıştırma hızı varlığında gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonlar oda sıcaklığında, 1000 rpm karıştırma hızında ve 48 saatlik polimerizasyon süresi ile yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında, dekstran derişimi, molekül ağırlığı, HCl ve monomer derişimlerinin ortalama partikül boyutu üzerine etkisi incelenmiş ve partikül boyutunu etkileyen en önemli parametrelerin dekstran molekül

ağırlığı ve HCl derişimi olduğu görülmüştür. Bu makale kapsamında, dextran molekül ağırlığının 75.000-240.000, HCl konsantrasyonunun 0.01-1.00 M aralığında değiştirilmesiyle elde edilen mikrokürelerin boy ve boy dağılım özellikleri verilmektedir.

Mikrokürelerin in-vitro ortamda degradasyon kinetiğinin incelenmesi: Optimum polimerizasyon koşulları ile elde edilen, polietilsiyanoakrilat örneklerinin degradasyon kinetiği 37°C'da, 0.125, 0.250, 0.500 mg/ml mikroküre başlangıç konsantrasyonları için, pH 1.2, 5.0, 6.0, 7.4, 7.5 değerlerine sahip, biyolojik sıvıları temsil etmek üzere hazırlanan tampon ortamlarında incelenmiştir. Degradasyon deneyleri, sabit sıcaklık odasında yapılmış ve degradasyon ortamını içeren cam vialler bu odada yer alan bir çalkalayıcı üzerine yerleştirilmiştir. Degradasyon hızının belirlenmesi amacıyla, konsantrasyonu bilinen polimerizasyon ortamından belirli hacimde sulu süspanstyonu şeklinde alınan polietilsiyanoakrilat lateks santrifüjlenerek, süpernatant kısmı atılmış ve mikroküreler 2 ml destile su ile yıkandıktan sonra, yıkama suyu santrifüjleme yoluyla uzaklaştırılmıştır. 20 ml hacimdeki degradasyon ortamına alınan mikrokürelerin bulunduğu sızdırmaz cam vial, sabit sıcaklık odasında bulunan ve 50 cpm çalkalama hızıyla çalıştırılan bir çalkalayıcıya konarak, degradasyon ortamındaki mikroküre konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle zamana karşı izlenmiştir. Bu işlem için, degradasyon ortamından belirli zaman aralıkları ile 2.0 ml hacminde örnek alınarak, mikroküre derişimi, UV spektrofotometrede (Bausch-Lomb, Spectronic 21,Almanya) 400 nm' de absorbans okunarak tayin edilmiştir. Mikrokürelerin degradasyon yüzdesi aşağıdaki ifade yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Degradasyon yüzdesi} = [(A_0 - A_t) / A_0] * 100 \quad (1)$$

Bu ifadede A_0 : degradasyon ortamında mikroküre başlangıç konsantrasyonuna karşı gelen absorbans değeri, A_t : ise herhangi bir andaki mikroküre derişimine karşı gelen absorbans değeridir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Dekstran molekül ağırlığının ortalama partikül boyutuna etkisi: Bu grupta yapılan deneylerde üç farklı molekül ağırlığında dekstran stabilizör olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 1. de verilmiştir.

Çizelge 1. Dekstran molekül ağırlığı ile ortalama partikül boyutunun derişimi: dekstran: 5 mg/ml, HCl: 0.25 N, Monomer: %1.0(v/v), 25°C, 1000 rpm, 48 saat.

Dekstran molekül ağırlığı	Partikül boyutu (µm)
75.000	2.40
175.000	2.60
240.000	3.10

Çizelge 1'den görüldüğü gibi dekstran molekül ağırlığının artmasıyla ortalama partikül boyutunda artış meydana gelmektedir. Bu durum, yüksek molekül ağırlıklı dekstran varlığında daha az sayıda, fakat daha büyük çaplı miseller oluştuğunu ortaya koymaktadır.

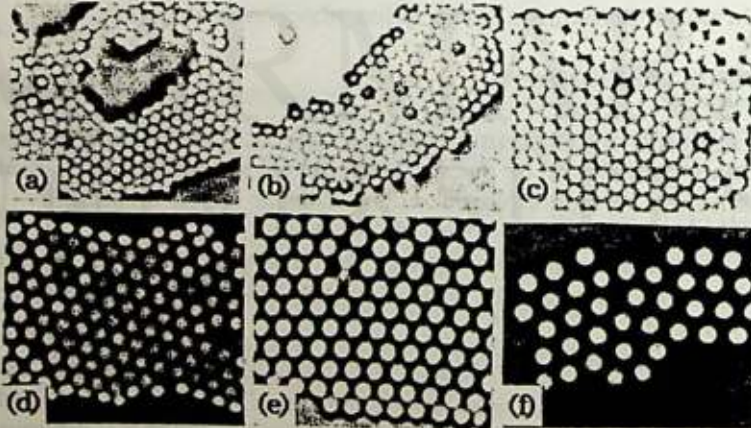
HCl derişiminin ortalama partikül boyutuna etkisi: HCl derişimi dağıtma ortamının pH değerini belirlemektedir. Değişik HCl derişimleri ile hazırlanan dağıtma ortamlarında elde edilen ortalama mikrokürelerin optik mikrografları ve mikroküre boyutları sırasıyla Şekil 1 ve Çizelge 2'de verilmektedir.

Çizelge 2. HCl derişimi ile ortalama partikül boyutunun değişimi: dekstran (MW 175.000) : 5 mg/ml, Monomer: %1.0(v/v), 25°C, 1000 rpm, 48 saat.

HCl derişimi (M)	Ortalama partikül boyutu (µm)
0.00	Bloklaşma
0.0025	1.55
0.0250	1.70
0.1250	2.00
0.2500	2.60
0.5000	2.90
1.0000	3.50

Çizelge 2'den görüldüğü gibi ortalama partikül boyutu artan HCl derişimi ile orantılı olarak artmaktadır. Bugüne kadar nanopartikül eldesine yönelik olarak, konu ile ilgili kinetik çalışmalarda, dağıtma ortamının pH'ının polimerizasyon hızını etkileyen en önemli faktörlerden biri olduğu belirtilmiştir. Çünkü, polimerizasyon ortamda bulunan hidroksil iyonlarının, nükleofilik atağıyla başlamakta ve iyonik mekanizma üzerinden yürümektedir. Ortamdaki OH- iyonu konsantrasyonunun artışı ile polimerizasyon hızı artış göstermektedir(3-4).

Bu çalışmada yapılan deneylerde, HCl derişiminin artması ile polimerizasyon ortamında bulutlanma noktasının geciktiği gözlenmiştir. Bu durum aynı zamanda, büyük boyutlu partiküllerin bağıl olarak daha düşük polimerizasyon hızı ile oluştuğunu ortaya koymaktadır.

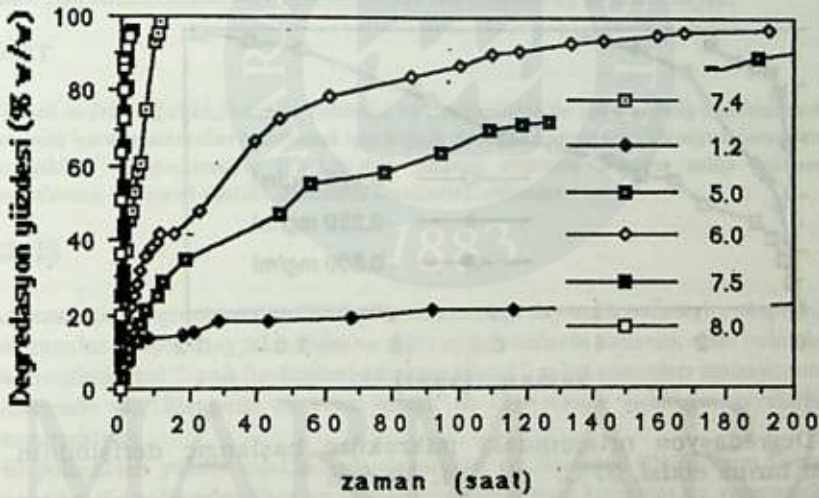


Şekil 1. Değişik HCl derişimleri ile elde edilen mikrokürelerin optik mikrografları. Büyütme: 1000X , a) 0.0025 M, b) 0.025 M, c) 0.125 M, d) 0.250 M, e) 0.500 M, f) 1.000 M

Bu durum çalışılan polimerizasyon sisteminin Smith-Ewarth teorisine uyduğunu ortaya koymaktadır. Çünkü, bu yaklaşım, polimerizasyon

hızının ortamdaki polimerizasyon merkezi (partikül) sayısı ile orantılı olduğunu kabul etmektedir. Düşük HCl derişimlerinde, sabit monomer kütlesinden daha fazla sayıda, fakat daha küçük boyutlu partiküller oluşmakta ve bu durum polimerizasyon hızının artmasına neden olmaktadır.

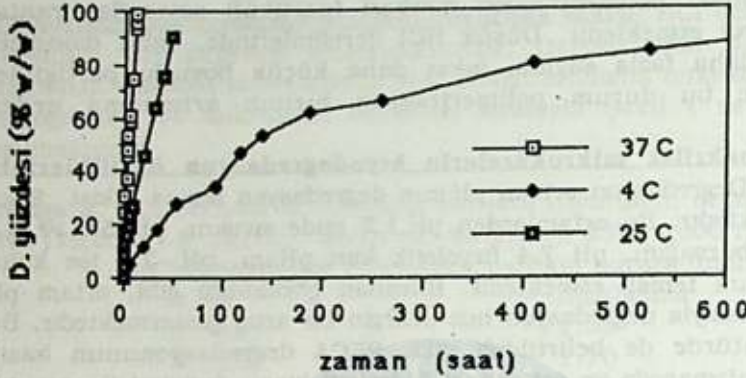
Polietilsiyanoakrilat mikrokürelerin biyodegradasyon özelliklerinin incelenmesi: Degradasyon ortamı pH'nın degradasyon hızına etkisi Şekil 2. de verilmektedir. Bu ortamlardan pH, 1.2 mide sıvısını, pH 5.0 ve 6.0 onikiparmak barsağını, pH 7.4 fizyolojik kan pH'ını, pH. 7.5 ise kalın barsak ortamını temsil etmektedir. Buradan görüldüğü gibi, ortam pH değerinin artmasıyla degradasyon hızı belirgin bir artış göstermektedir. Bu durum, literatürde de belirtildiği gibi, PECA degradasyonunun bazik hidroliz mekanizmasıyla ve ortamdaki hidroksil iyonu derişimi ile orantılı bir hızla oluşumundan kaynaklanmaktadır(3-4).



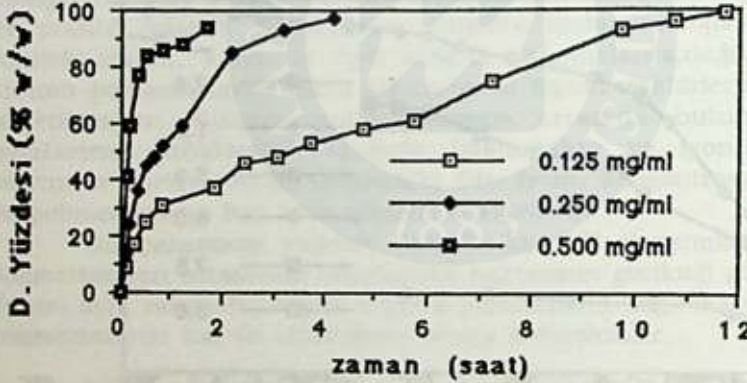
Şekil 2. Degradasyon ortamı pH'nın degradasyon hızına etkisi, 37°C, 50 cpm, mikroküre başlangıç derişimi: 0.5 mg/ml

Degradasyon ortam sıcaklığının, degradasyon hızına etkisi Şekil 3. de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi, degradasyon hızı, artan ortam sıcaklığı ile artmaktadır. Bu durum bazik hidroliz reaksiyon hızının sıcaklıkla artmasından kaynaklanmaktadır.

Degradasyon ortamındaki mikroküre başlangıç derişiminin degradasyon hızına etkisi Şekil 4. de verilmektedir. Şekil 4'de görüldüğü gibi degradasyon hızı mikroküre başlangıç derişiminin artması ile azalmaktadır. Bu durum, mikroküre derişiminin artmasıyla birim mikroküre kütlesi ile etkileşen hidroksil iyonu sayısının azalmasıyla açıklanabilir.



Şekil 3. Degredasyon ortam sıcaklığının, degradasyon hızına etkisi, pH, 7.4, 50 cpm , mikroküre başlangıç derişimi: 0.5 mg/ml



Şekil 4. Degredasyon ortamındaki mikroküre başlangıç derişiminin degradasyon hızına etkisi, 37°C, pH, 7.4, 50 cpm

KAYNAKLAR

1. Engelberg and J. Kohn, " Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study", *Biomaterials*, 12(1991) 292-304.
2. Y. Tseng , S. Hyon, Y. Ikada, " Modification of synthesis and investigation of properties for 2-cyanoacrylates", *Biomaterials*, 11(1990)73-79.
3. V. Lenaerts, P. Couvreur, D. Christiaens-Leyh, E. Jotris, M. Roland, "Degradation of poly(isobutylycyanoacrylate) nanoparticles", *Biomaterials*, 5(1984)65-68.
4. R.H. Müller, C. Lherm, J. Herbort, P. Couvreur, " In-vitro model for the degradation of alkylcyanoacrylate particles", *Biomaterials*, 11(1990)590-595.
5. C. Kubiak, L. Manil, P. Couvreur, "Sorptive Properties of antibodies onto cyanoacrylic nanoparticles", *International Journal of Pharmaceuticals*, 41(1988) 181-187

YÜKSEK SICAKLIĞA DAYANIKLI POLİBENZİMİDAZOL SENTEZİ VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Turgay Seçkin(*), Suphi M. Kormalı(*)

(*) İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 44069 Malatya

SYNTHESIS AND THERMAL CHARACTERIZATION OF HEAT RESISTANT POLYBENZIMIDAZOLES

SUMMARY

The feasibility of preparing linear, high molecular weight materials which contained benzimidazole nuclei linked with diphenoxy and isopropylidene linkages as repeating units were studied. Extension of this research to demonstrate the feasibility of producing high molecular weight materials with viscosities near 0.8 to 1.0 dl/g was the other objective of this research. By suitable adjustment of experimental parameters linear polybenzimidazoles were synthesized and characterized by thermal analysis.

ÖZET

Yüksek molekül ağırlıklı, lineer ve difenoksi ve izopropiliden ile linke edilmiş benzimidazol tekrarlanan ünitesini içeren materyaller hazırlamak için değişik metotlar denenmiştir. Deneysel parametrelerin uygun bir şekilde değiştirilmesiyle 0.8-1.0 dl/g inherent vizkosite değerine sahip polibenzimidazoller sentezlenmiş ve termal analitik metotlarla karakterize edilmiştir.

GİRİŞ

Aromatik polibenzimidazoller (PBI) yüksek sıcaklığa dayanıklı polimerler olup, ısı kararlılığı bakımından gelişen uzay teknolojisi ve diğer uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır (1,2). Polibenzimidazol " poli-(m-fenilen)-bibenzimidazol" roket motorları izolasyonunda (3), asit gidermede (4), kompozit ve resin olarak da (5) yüksek sıcaklığın gerektiği alanlarda denenmektedir.

PBI polimerleri yüksek sıcaklıklarda mekaniksel ve dielektrik özelliklerini korumaktadırlar ayrıca bu tür polimerler fiber ve kumaş üretiminde nem kazanımı ve yanmazlığı açısından tercih edilmektedir(6).

Bu tür ısı kararlı polimerlerin üstün özellikleri beraberinde sentez ve işleme zorluklarını getirmektedir. Gerek askeri gerekse sivil amaçlar için, güncel önemini koruyan bu tür polimerlerin sentez ve işleme güçlüklerinin giderilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada hedeflenen amaç, yeni metotlar geliştirerek sentez güçlüklerini yenmek ve polimerin işlenebilirliğini artırmaktır. Bu nedenle, isopropiliden ve difenoksi ile linke edilmiş yeni tür monomer sentezleyerek bu monomeri polimer hazırlamada kullanmak ve elde edilen ürün polimerin termal özelliklerini inceleyerek kullanım alanını belirlemektir.

DENEL BÖLÜMÜ

5-Chloro-2-nitroanilin Sentezi (CNA)

Bu materyal 2,4-dichlorobenzen ile sıvı amonyakın autoklavda tepkimesi ile elde edildi. Verim %85 ve e.n. 122-123 °C. (lit. e.n. 126-127) metanolde kristallendirildi. Oluşan az miktardaki 1,3-diamino-4-nitrobenzen suda çözünür olduğundan kolaylıkla uzaklaştırıldı. e.n. 153-154 °C.

2,2-Bis(4-(3-amino-4-nitrofenoksi)fenil)propan Sentezi (I)

0.137 mol CNA, 0.068 mol bisfenol-A (BPA), 0.85 mol susuz K_2CO_3 ve 50 mL kuru DMF $110^\circ C$ da 80 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımına 500mL eter ilave edilerek su ile yıkandı (350mL), %5'lik NaOH ve %30'luk NaOH ile ikişer kez yıkandı. $MgSO_4$ üzerinde kurutulduktan sonra flash kromatografi uygulanarak reaksiyona girmemiş CNA uzaklaştırıldı. %30 EtAc-hekzan kullanılarak ürün elue edildi. %30-70 Etac-hekzan karışımında ürün kristallendirildi. verim %56.3 e.n. $168-169^\circ C$.

NMR($CDCl_3$) δ 8.10 (d, J=8Hz, 2H), 7.30 (d, J=8Hz,4H), 7.00 (d, J= 4H), 6.35 (dd, J=8 ve 2Hz, 2H), 6.20 (d, J=2Hz, 2H), 6.3-5.9 (br,s, 4H), 1.75(s,6H).

IR(KBr) 3480, 3350, 1640, 1580, 1510,1440,1340,1260 cm^{-1} .

%30 luk NaOH ile yıkanan karışımın asitlendirilmesi ile yarı reaksiyona giren ürünler elde edilmiştir.

2,2-Bis(4-(3,4-diaminofenoksi)fenil)propan Sentezi (II)

1.243 g I 125 mL etanol ve 50 mL aseton içerisinde konularak açık balonda ısıtıldı. toplam 1.2g Rancy Nikel (%50 suda) ve 8mL hidrazin hidrat parçalar halinde karışıma ilave edildi. Reaksiyon TLC ile izlendi (30:70 EtAc-Hekzan). Reaksiyon sonunda katalizör filtre edilerek alındı. Etanol buharlaştırıldı ve karışıma tekrar etanol-su ilave edilerek bir gece beklendi ve kristaller süzülerek alındı. Verim %79 e.n. $147-148^\circ C$.

NMR($CDCl_3$) δ 7.5-6.2 (m, 14H), 3.2(br,s, 8H), 1.7 (s, 6H).

IR(KBr) 3440, 3360,3040,2970,1620,1490,1225,1175,1010,970,860,825 cm^{-1}

C,73.79; H,6.48 $C_{27}H_{28}N_4O_2$.

Polü(2,5-benzimidazoldioksi-1,4-fenilen(dimetilmetilen)-1,4-fenilenoksi-5,2-benzimidazolil-1,3-fenilen (PBI-2))

1.125 mmol izofaldehit 5 mL kuru DMF içinde çözüldü ve damlalar halinde 3 saatlik süre içinde 1.125 mmol II 'ye (5mL kuru DMF 'de çözülmüş) ilave edildi. sıcaklık reaksiyon süresince $-15 - -20^\circ C$ 'da tutuldu. Reaksiyon karışımının sıcaklığı $60^\circ C$ 'a yükseltildi ve kuru hava karışımından 100mL/dk olacak şekilde geçirildi. Reaksiyona 72 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda polimer etanolde çöktürülerek alındı. Polimer DMAc'de çözülerek mikroskop lamına damlatıldı ve film oluşturuldu. lam 1 saat süreyle $50-60^\circ C$ da vakum etüvünde tutuldu. PBI daha sonra lam üzerinden alındı.

IR(KBr) 3440, 1700, 1685, 1650, 1640, 1620, 1560, 1545, 1505, 1475, 1460, 1230, 1010, 810, 700 cm^{-1} UV (DMAc) 322 ($\epsilon = 3.2 \times 10^4$), 266 ($\epsilon = 1.1 \times 10^4$) $T_g = 279 \pm 10^\circ C$.

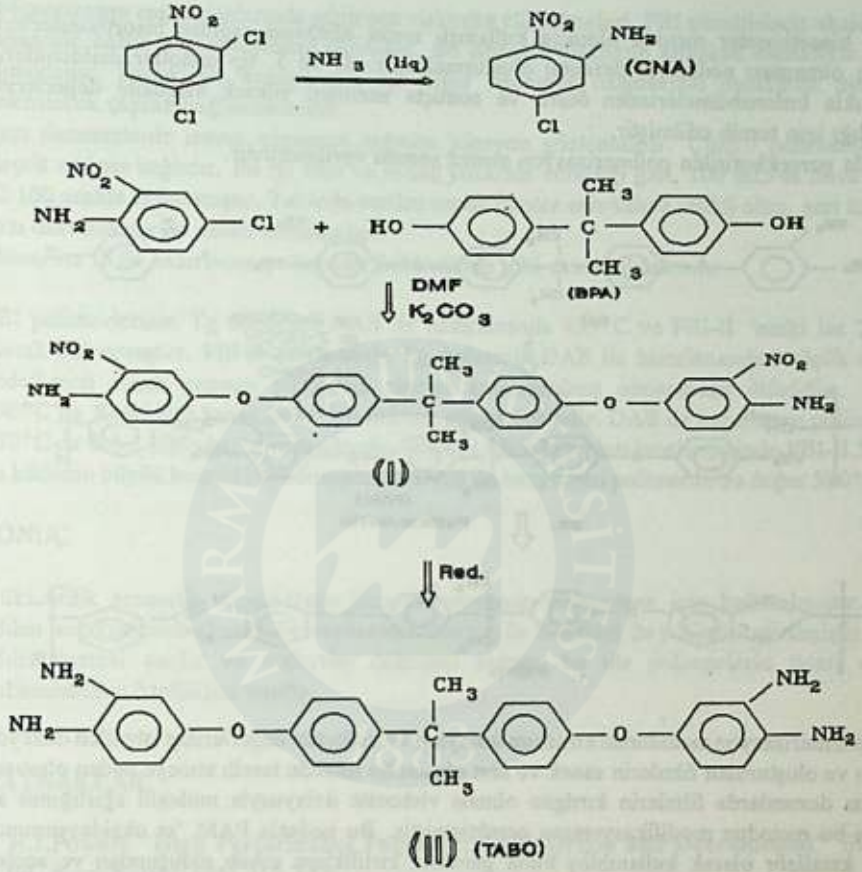
TGA %10 ağırlık kaybı $296 \pm 10^\circ C$ da.

ÖLÇÜMLER

Viskozite ölçümleri Cannon-Ubbelohde tipi viskozimetrede $24^\circ C$ da 0.4-0.5 g/dl derişimde DMAc kullanılarak yapılmıştır. TGA ve DTA Du Pont 1090 model termal analizör ile gerçekleştirilmiştir.

SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada PBI polimerinin özelliklerine O ve CMe_2 linki etkisi denenmiştir. Sentez şeması aşağıda verilmektedir.



II nolu bileşen kullanılarak polimerizasyon denenmeden önce değişik polimerizasyon metotları 3,3'-diaminobenzidin (DAB) , difenilester, bisorthoester ve dialdehit kullanılarak optimum koşullar araştırılmıştır. Bu nedenle iki kriter düşünülmüştür; (1)-İnherent viskozite 0.8 dl/g veya daha yüksek olmalı (2)- Oluşan filmler sert ve esnek olmalı.

Klasik difenilester (tip 1 ve 2) termal metodu yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden ve bu yüksek sıcaklıklarda yeni monomer kararsız olduğundan tercih edilmemiştir. Bu nedenle değişik polimerizasyon metotları denenmiştir. Denenen polimerizasyon metotları tablo 1 'de verilmektedir.

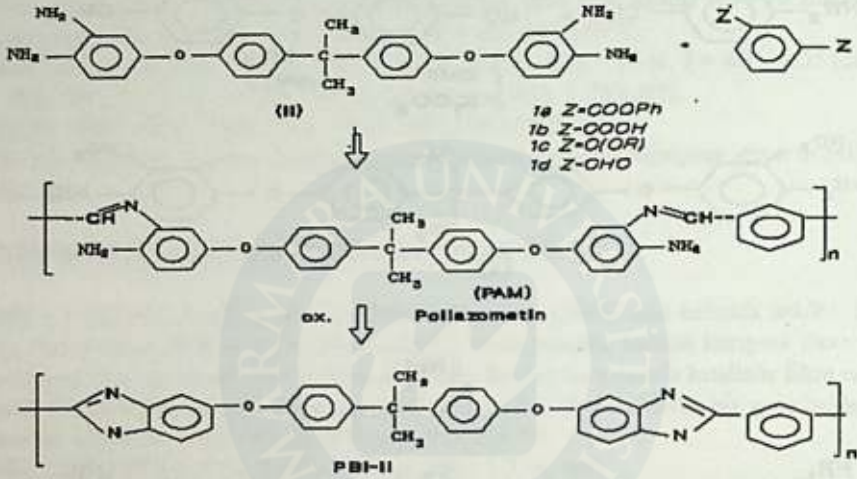
Tablo 1

Polibenzimidazol Oluşturmak İçin Denenen Polimerizasyon Tipleri

Tip	Monomer	Metod	P_{inh}	Sonuç
1	diester	melt, 400°C	0.6-0.8	Havada bozunur
2	diester	PhSO ₂ Ph, 379°C	0.6-0.9	Çözgen uzak zor.
3	orthoester	DMSO, 110°C	0.5-0.7	Esnek film
4	dialdehit	DMAc, 50-150°C	0.1-0.7	Esnek bazı filmler
5	dialdehit	DMAc, -20-60°C	0.8-0.9	Esnek film

3. tip bisorthoester metodu oldukça kullanışlı metot olmasına rağmen bisorthoesterlerin yaygın olmaması nedeniyle dezantaj oluşturmaktadır. 4. ve 5. tip metotlar dialdehitlerin kolaylıkla bulunabilmelerinden ötürü ve sonuçta istenilen yüksek viskozite değerlerine ulaşıldığı için tercih edilmiştir.

Aşağıda gerçekleştirilen polimerizasyon sentez şeması verilmektedir.



4. tip polimerizasyon metodunun kullanım kolaylığı ve viskozite değerlerinin istenilen düzeyde olması ve oluşturulan filmlerin esnek ve sert olması bu metodu tercih etmeye neden olmuşsa da bazı durumlarda filmlerin kırılğan olması viskozite dolayısıyla molekül ağırlığının az olması bu metodun modifikasyonunu gerektirmiştir. Bu nedenle PAM 'ın oksidasyonunda FeCl₃ katalizör olarak kullanılmış buda gereksiz kirliliklere sebep olduğundan ve sentez güçlükleri açısından tercih edilmemiştir. Genelde tip 5 polimerizasyon reaksiyonu ile iki basamakta gerçekleştirilen ve oksidan olarak hava kullanılan metod yeni polimer yapmak için seçilmiştir. Bu metod ile fazla yüksek olmayan viskozite değerlerine ulaşılmasına rağmen, elde edilen filmler istenilen kalitede olmuştur.

İki kademede gerçekleştirilen polimerizasyon metodunda ilk basamakta -20°C da poli-azometin (PAM) oluşturulmuş. Bu polimer daha sonra yüksek sıcaklıklarda oksitlenmiştir. II nolu monomer kullanılarak tekrarlanan polimerizasyon reaksiyonlarında elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2
Monomer II ve Monomer 1d Kullanılarak PBI Sentezi

T ₁ , °C	t ₁ , s	T ₂ , °C	t ₂ , s	Hava, mL/dk	μ _{sp} , dl/g	Film
		50	5	-	0.115	-
		50	2	-	Jelasyon	-
-20	3	60	85	100	0.635	Esnek
-20	3	60	72	100	0.836	Esnek
-20	3	60	78	200	0.740	Esnek
-20	3	60	78	100	0.970	Esnek
-20	3	60	78	50	0.680	Kırılğan
-20	7	80	24	200	0.380	-
-20	7	80	48	200	0.246	-
-20	3	80	48	200	0.478	Esnek

Polimerizasyon reaksiyonlarında gözlenen viskozite yükselmeleri, PBI çözeltilisinde oksidasyon esnasında halka kapanmasından ötürüdür. Bu nedenle viskozite artarken esneklikte düşüş olmaktadır. Esnekliğin azalmasının bir diğer nedenide oksidasyon esnasında meydana gelebilecek çapraz bağlanmalardır.

Bazı denemelerde ısıtma olmasına rağmen jelasyon gözlenmiştir. Çünkü polimerizasyon birçok nedene bağlıdır. En iyi film ve sonuç yukarıda verildiği gibi, 100 mL/dk hava akımı 72-100 saatde sağlanmıştır. Tabloda verilen esnek filmler sarı-kahve renkli olup, sert kırılğan bazı durumlarda ise esnek olmaktadır.

Monomer II ile hazırlanan polimerler beklenildiği gibi esnek olmaktadır.

PBI polimerlerinin Tg değerleri DAB ile hazırlananda 435°C ve PBI-II 'ninki ise 289°C olarak bulunmuştur. PBI-II polimerinin Tg değerinin DAB ile hazırlanandan küçük olması hedeflenen esnek yapının polimerik zincire kazandırılmış olmasından ötürüdür. PBI-II 296°C'da %10 kütle kaybı inflection noktası göstermektedir. DAB ile hazırlanan polimer ise 250°C da %4.1 kütle kaybı vermektedir. Havada kütle kayıpları incelendiğinde PBI-II 530°C da kütle kaybı büyük kesrini kaybetmektedir. DAB ile hazırlanan polimerde bu değer 580°C dır.

SONUÇ

Nükleofilik aromatik süstitüsyon kimyası tetraamin oluşturmak için kullanılmıştır. Elde edilen bu tetraamine oksidatif heteroaromatizasyon ile dialdehit ile polimerleştirilmiştir. Elde edilen termal analiz ve viskozite değerleri sonucu bu tür polimerlerin ticari olarak kullanılabilme özellikleri vardır.

KAYNAKLAR

1. E.J.Powers "High Performance Polymers: Their Origin and Development" Elsevier Ed. New York (1986) 355-373.
2. P.E.Casidy "Thermally Stable Polymers" Marcel Dekker Inc. New York (1983) 163-173.
3. H.L.Freidman, G.A.Griffith "Technical Report" ML-TDR-64-274 (1984)
4. K.A.Reinhardt, E.J.Powers "Technical Report" ASD-TR-73-49 (1974)
5. F.J.Salzano "Conductivity of Polybenzimidazole in Steam" Brookhaven National Lab. 1985.
6. R.Belohlav " Polybenzimidazole" Die Angew. Mak. Chem. 41 (1974) 483.

TİTAN (IV) ETOKSİTİN BÜTANOİK ASİT VE METAKRİLİK ASİT İLE KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ: OLUŞAN ÜRÜNÜN HİDROLİZİ VE POLİMERLEŞTİRİLMESİ

Turgay Seçkin(*), Hikmet Sayukan(*), Ertuğrul Arpaç(**)

(* İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya

(**) Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

THE COMPLEXATION OF TITANIUM (IV) ETHOXIDE WITH BUTANOIC ACID AND METHACRYLIC ACID: THE HYDROLYSIS AND POLYMERIZATION OF PRODUCT

SUMMARY

The modification of Titanium(IV) etoxide with methacrylic acid and butanoic acid is studied by means of FT-IR, ¹H-NMR and UV spectroscopies. The hydrolysis of each complexes is investigated by using Karl-Fischer Coulometric titrator. The polymerization of each product is characterized by thermal analysis. Methyl ethyl ketone and chloroform were chosen as solvent.

ÖZET

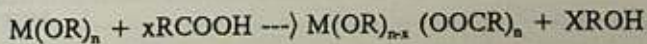
Titan (IV) etoksidin, metakrilik asit ve bütanoik asit ile modifikasyonu FT-IR, ¹H-NMR ve UV spektroskopisi ile incelenmiştir. Oluşturulan kompleks ürünler Karl-Fischer kulometrik titratörü ile analizlenmiştir. Metiletilketon ve kloroform çözgen olarak seçilmiştir. Her bir kompleks ürün polimerleştirilmiş ve termal analiz le karakterize edilmiştir.

GİRİŞ

Gelişen teknoloji, yeni materyallerin uygulamalı endüstride kullanımını gerektirmektedir. Metallerin korozif ortamdan etkilenmeleri, bazı durumlarda özelliklerinin yetmezliği, cam ve seramik gibi maddelerin yaygın olarak kullanılmalarına rağmen kırılabilirlikleri ve sırlamada çatlaklar, bazı polimerlerin ısı kararlılığının yetmezliği, yeni tür materyallerin sentezini gerektirmektedir.

Genel olarak sol-jel prosesi olarak bilinen ancak tam olarak mekanizması açıklanamayan, ancak endüstride çok önemli alanlarda uygulama alanı bulan materyallerin çoğunluğu silica temellidir(1). Bu tür proselerde genel olarak çıkış maddesi metal alkoksitlerdir. Bu tür bileşenlerin reaktivlikleri bilinmektedir(2,3). Bu tür bileşenler hidroksil içeren bileşiklere karşı fazlaca reaktif olmalarına rağmen, kelat yapıcı ligantlarla etkileştirildiklerinde hidrolize karşı dayanıklı yeni tür materyallere dönüşmektedirler(4,5).

Metal alkoksitlerin organik asitler ile kimyasal modifikasyonu aşağıdaki reaksiyona göre almaktadır.



Metal alkoksitlerin mono karboksilik gruplarla olan etkileşimleri incelenmesine rağmen di karboksilik gruplarla etkileşmesi incelenmemiştir.

Bu nedenle bu çalışmada hedeflenen amaç; bütanoik ve meakrilik asit ligantlarının metale nasıl bağlanabileceklerini araştırmaktır.

Bu nedenle sol-jel prosesi kullanılmış, amaç ürün su ile hidrolizlenerek, hidroliz Karl-Fischer Coulometric titrasyonu ile izlenmiştir.

DENEYSEL BÖLÜM

[Ti(OEt)₃(MAA)]_n ve [Ti(OEt)₂(MAA)(OOCPr)]_n 'nın Sentezi

0.01 mol Ti(OEt)₄ yaklaşık 20 mL Metiletilketon içerisinde çözüldü. 0.01 mol MAS 15 dakika sonra bu karışıma damlalar halinde ilave edilerek 60dk süreyle tepkimeye sokuldu. Tepkime esnasında karıştırma manyetik karıştırıcı ile yapıldı. Diğer bir reaksiyon kabında benzer işlemler tekrarlandıktan sonra üzerine 0.01 mol bütanoik asit ilave edildi ve 2 saat süreyle reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda çözücü vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı.

[Ti(OEt)₃(MAA)]_n ve [Ti(OEt)₂(MAA)(OOCPr)]_n 'nın Hidrolizi

Yukarıda bahsedilen deney dört ayrı reaksiyon kabında kloroform ile tepkimeye sokuldu. [Ti(OEt)₃(MAA)]_n ve [Ti(OEt)₂(MAA)(OOCPr)]_n, ayrı ayrı 2;3;4 mol H₂O/Ti(OEt)₄ ile hidroliz edildi. Tepkimeye girmeyen su miktarları Karl-Fischer Coulometrik titrasyonla belirlendi.

[Ti(OEt)₃(MAA)]_n ve [Ti(OEt)₂(MAA)(OOCPr)]_n 'nın Polimerleştirilmesi

[Ti(OEt)₃(MAA)]_n 'den 1g alınarak 5mL toluen ile karıştırıldı. Yaklaşık ağırlıkça %1'lik benzoilperoksit konularak su banyosunda sıcaklık 90-95°C 'da 1 saat süreyle ısıtıldı. Soğutulan karışım 100 mL metanole alınarak polimerin çökmesi sağlandı. Aynı deney diğer ürün içinde tekrarlandı.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yeni sentezlenen bileşiklerde formüllendirme yapılırken "n" gibi katsayı kullanılmıştır. Yapılan literatür taramalarında "n"1" olduğu, yani bu tür bileşiklerin monomer olmadığı anlaşılmıştır(5).

Her iki bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 1'de verilmektedir.

CİLT III

VOLUME III

YAZAR İNDEKSİ

AUTHORS' INDEX

A.Sezal SARAÇ.....	75
A.Sezal SARAÇ.....	263
A.Tunçer ERCİYES.....	259
Abdulmecit TÜRÖT.....	175
Abdurrezzak ÖNCÜ.....	341
Ahmet AKAR.....	315
Ahmet AKBAŞ.....	185
Ahmet GÜRSES.....	97
Ahmet GÜRSES.....	147
Ali İhsan ŞERBETÇİ.....	285
Ali TUNCEL.....	233
Ali TUNCEL.....	355
Alpaslan GÜMÜŞ.....	79
Amir SALAMI.....	285
Arzu HATİPOĞLU.....	33
Arzu HATİPOĞLU.....	1
Arzu PEŞMEN.....	91
Atilla YILDIZ.....	341
Ayşe Zehra AROĞUZ.....	207
Ayşegül TUNCA.....	315
Ayşen ALAMAN.....	189
Ayşen KOLAN.....	51
Ayten KUNTMAN.....	181
Ayten KUNTMAN.....	251
Bahattin BAYSAL.....	251
Bahattin M.BAYSAL.....	267
Bahattin M.BAYSAL.....	331
Baki ERDOĞAN.....	153
Baki HAZER.....	259
Belkis USTAMEHMETOĞLU.....	263
Birgül YAZICI.....	219
C.ERBİL.....	255
Candan ERBİL.....	263
Cemal ÖZEROĞLU.....	75
Cengiz KOÇUM.....	341
Dieter HÖNİCKE.....	185
Dursun SARAYDIN.....	319
Duygu AVCI.....	239
Duygu KISAKÖREK.....	337
E.Elif HAMURCU.....	331
Emin ARCA.....	341

Emir Bakı DENKBAŞ.....	349
Emsal PULAT.....	291
Enise AYYILDIZ.....	141
Erdener KARADAĞ.....	319
Erhan PIŞKIN.....	349
Erhan PIŞKIN.....	285
Erhan PIŞKIN.....	233
Erhan PIŞKIN.....	355
Erol PEHLİVAN.....	169
Ertuğrul ARPAÇ.....	367
Esen BOLAT.....	345
Fahri TAN.....	153
Fatih KÖLELİ.....	141
Fatih KÖLELİ.....	175
Ferhan ÖZEŞ.....	195
Ferhan ÖZEŞ.....	201
Figen AKYOL.....	217
Fuat GÜZEL.....	109
Görsel BAKŞI.....	79
Gül TOPAÇ.....	119
Gülay UZELLİ.....	263
Gülten ATUN.....	119
H. Giz.....	255
Hakan ÇUKUROVA.....	325
Hakan KUNTMAN.....	181
Hale BAYRAM.....	103
Halide AKBAŞ.....	45
Halil ÇETİŞLİ.....	57
Halil ÇETİŞLİ.....	63
Hasan H.ENGİN.....	267
Hasan KOCAOKUTGEN.....	113
Hikmet SAYILKAN.....	367
Holger MİTZEL.....	185
Hüseyin ÇİÇEK.....	355
Hüseyin TEL.....	195
Hüseyin TEL.....	201
I.C. McNEILL.....	245
İ.Y.Emre OMAŞ.....	273
İ.Yücel AKKUTLU.....	341
İhsan BOZDOĞAN.....	103
İkram KALYONCU.....	163
İnci (ÇETİN) SÖNMEZOĞLU.....	11
İnci SÖNMEZOĞLU.....	39
İnci UYGUN.....	345
Kaitian XU.....	233
Kemal DOYMUŞ.....	97
Kemal DOYMUŞ.....	147
Kutlan ÖZKER.....	157
M.Kadir YURDAKOÇ.....	85
M.Şahin GÜLABOĞLU.....	97

M.Şahin GÜLABOĞLU.....	147
Mahmut ACIMIŞ.....	189
Mahmut BAYRAMOĞLU.....	69
Mehlika PULAT.....	91
Mehmet Ali GÜRKAYNAK.....	273
Mehmet ERBİL.....	219
Mehmet İŞCAN.....	45
Mehmet KAYA.....	217
Mehmet SAÇAK.....	297
Melda TUNÇAY.....	51
Melek ERİM.....	259
Melike KABASAKALOĞLU.....	163
Meltem ÇELİK.....	291
Memduh BÜLBÜL.....	201
Memduh S.TANER.....	79
Menemşe KİREMİTÇİ.....	325
Menemşe KİREMİTÇİ.....	91
Meral ARCA.....	341
Meral ERAL.....	195
Meral ERAL.....	201
Meray BAŞTÜRKMEN.....	337
Mustafa CEBE.....	27
Mustafa YALÇIN.....	129
Muzaffer TALU.....	297
Müzeyyen DOĞAN.....	39
Naciye TALINLI.....	315
Nazmi TOPÇU.....	69
Necati MENEK.....	113
Neriman BAŞTUĞ.....	297
Nesrin ARINEL.....	207
Neşet KADIRGAN.....	345
Nevim SERGEN.....	33
Nevin SERGEN.....	7
Nil TARIM.....	181
Nuhi DEMİRCİOĞLU.....	69
Nureddin ÇOLAK.....	309
Nurseli UYANIK.....	255
Okan SİRKECİOĞLU.....	315
Olgun GÜVEN.....	319
Osman ÇAKIR.....	113
Oya ŞANLI.....	337
Reyhan İŞERİ.....	227
Salih YILDIZ.....	169
Salih YILDIZ.....	21
Samih BAYRAKÇEKEN.....	97
Samih BAYRAKÇEKEN.....	147
Satılmış BASAN.....	245
Satılmış BASAN.....	303
Satılmış BASAN.....	279
Selim KÜSEFOĞLU.....	227

Sellm KÜSEFOĞLU.....	239
Semra BİLGİÇ.....	135
Senay TAŞCIOĞLU.....	157
Serap KOCABIYIK.....	345
Sevim AKYÜZ.....	189
Seyfettin ERTURAN	129
Sibel DEMİREL.....	219
Suphi M.KORMALI.....	361
Süleyman Ali TUNCEL	349
Şermin TETİK.....	57
Şevket CAN.....	201
Şevket CAN.....	195
Şule ÖLMEZ.....	79
Taner TANRISEVER	11
Taner TANRISEVER.....	33
Tereza VARNALI.....	17
Tevfik GEDİKBAY	57
Tuba ŞİŞMANOĞLU.....	125
Turan Kaya YAZICILAR.....	63
Turgay SEÇKİN.....	361
Turgay SEÇKİN.....	367
Ufuk Sancar VURAL.....	21
Viktorya AVIYENTE	17
Yahya Kemal YOĞURTU.....	141
Yusuf YAĞCI.....	259
Yüksel SARIKAYA.....	103
Zeki TEZ.....	109
Zekiye ÇINAR	1
Zekiye ÇINAR	7
Zekiye ÇINAR.....	33
Zeynep CEYLAN.....	69

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ