İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUDA ÇÖZÜNEN KOPOLİMERLERİN REAKTİFLİK ORANLARININ LİNEER VE NONLİNEER YÖNTEMLERLE BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali Özhan AKYÜZ

Anabilim Dalı : FİZİK
Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUDA ÇÖZÜNEN KOPOLİMERLERİN REAKTİFLİK ORANLARININ LİNEER VE NONLİNEER YÖNTEMLERLE BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali Özhan AKYÜZ
(509001163)

Anabilim Dalı : FİZİK
Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet Togo GİZ

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Suda çözünen vinylpyrrolidone ve akrilamid monomerlerinin serbest radikal kopolimerleştirmesi yapıldı. Kullanılan suda çözünen bu monomerlerin reaktiflik oranları EKT (Genişletilmiş Kelen – Tüdos) ve EVM (Değişkenlerdeki Hata Metodu) metodlarıyla hesaplanmıştır.

Çalışmalarımda, her konuda desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Huceste Giz ve danışmanım Prof. Dr. Ahmet T. Giz'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca aileme olan sonsuz sevgi ve saygımı burada da tekrarlamaktan gurur duyarım.

Mayıs 2003 Ali Özhan AKYÜZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
İÇİNDEKİLER iii
KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
SEMBOL LİSTESİ ix
ÖZET x
SUMMARY xi
1. GİRİŞ 1
2. TEORİK KISIM 3
2.1. Suda Çözünen Polimerler 3
2.2. Radikal Zincir Polimerizasyonu 4
2.2.1. Radikalik Polimerizasyonun Mekanizması 4
2.2.1.1. Başlama 4
2.2.1.2. Çoğalma 6
2.2.1.3. Sonlanma 6
2.3. Kopolimerizasyon 8
2.3.1. Radikalik Kopolimerizasyon 9
2.3.1.1. Radikalik Kopolimerizasyon Kinetiği 9
2.3.1.2. Kopolimer Eşitliği 10
2.4. Reaktivite Oranları ve Kopolimer Bileşimi 12
2.5. Monomer Besleme Oranı Ve Kopolimer Bileşim İlkesi 15
2.6. Lambert – Beer Yasası 16
2.7. Monomer Reaktiflik Oranlarının Bulunması 18
2.7.1. Kelen- Tüdös (KT) Metodu 18
2.7.2. Genişletilmiş Kelen- Tüdös (EKT) Metodu 21
2.7.3. Değişkenlerdeki Hata Metodu (EVM) 23
3. DENEYSEL KISIM 26
3.1. Malzemeler 26
3.1.1. 4,4'-Azobis(4-cyanopentanoicacid) (ACV) 26
3.1.2. Akrilamid (A) ve 1-Vinyl-2-Pyrrolidone (VP) 26
3.1.3. Ultraviyole Spektrofotometresi 27
3.1.4. Su Banyosu 27
3.1.5. Vakumlu Kurutma Etüvü 28
3.2. dUV/dc Değerlerinin Deneysel Olarak Elde Edilmesi 28

3.3. Kopolimerizasyon Deneyleri 30
3.3.1. Absorbans Ölçümleri 31
3.3.2. Yüzde Dönüşüm Hesapları 32
3.3.3. Numune Bileşiminin Bulunması 32
3.4. Reaktiflik Oranlarının Bulunması 33
3.4.1. EKT ile Reaktiflik Oranlarının Bulunması 33
3.4.1. EVM ile Reaktiflik Oranlarının Bulunması 34

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 35
KAYNAKLAR 36
EKLER 38
ÖZGEÇMİŞ 54

KISALTMALAR

ML : Mayo-Lewis
FR : Fineman- Ross
KT : Kelen-Tüdös
EKT : Genişletilmiş Kelen-Tüdös
EVM : Değişkenlerdeki Hata Metodu
ACV : 4,4'- Azobis (4-cyanopentanoicacid)
A : Akrilamid
VP :1 – Vinyl – 2 - Pyrrolidone (Vinyl pyrrolidone)
PA : Poliakrilamid
PVP : Polivinylpyrrolidone
UV : Ultraviyole

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Akrilamid, VP, PA, PVP ve ACV için λ_{maks} değerleri ……...29
Tablo 3.2. A, VP, PA, PVP' nin dUV/dc değerleri ……..30
Tablo 3.3. Kopolimerizasyon deneylerindeki parametreler.....31
Tablo 3.4. Deneyler için ayrı ayrı belirlenen dUV/dc oranları (235 nm).....31

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Benzoil peroksit ve 2.2'-Azobisizobutironitril'in parçalanması.....5
Şekil 2.2 : Akrilamid monomerinin serbest radikalle etkileşmesi.....5
Şekil 2.3 : Birleşme ile sonlanma.....7
Şekil 2.4 : Orantısız sonlanma.....7
Şekil 2.5 : Zincirde diziliş biçimlerine göre kopolimer çeşitleri.....9
Şekil 2.6 : Kopolimer bileşiminin başlangıç monomer bileşimi ile değişimi 16
Şekil 3.1 : Akrilamid ve VP monomerleri 27
Şekil 3.2 : Akrilamidin farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları.....38
Şekil 3.3 : Vinylpyrrolidonun farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları 38
Şekil 3.4 : Poliakrilamidin farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları 39
Şekil 3.5 : Polivinylpyrrolidonun farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları ...39
Şekil 3.6 : ACV'nin farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları 40
Şekil 3.7 : A, PA, VP, PVP, ACV için abs/c – dalga boyu grafiği.....40
Şekil 3.8 : A, PA, VP, PVP, ACV için log (abs/c) – dalga boyu grafiği.....41
Şekil 3.9 : Akrilamidin dUV/dc grafiği 41
Şekil 3.10: Vinylpyrrolidonun dUV/dc grafiği.....42
Şekil 3.11: Poliakrilamidin dUV/dc grafiği.....42
Şekil 3.12: PVP' nin dUV/dc grafiği.....43
Şekil 3.13: ACV' nin dUV/dc grafiği.....43
Şekil 3.14: %50 A - %50 VP' lik 1. deneyde absorbans azalması 44
Şekil 3.15: %50 A - %50 VP' lik 2. deneyde absorbans azalması 44
Şekil 3.16: %75 A - %25 VP' lik 1. deneyde absorbans azalması 45
Şekil 3.17: %75 A - %25 VP' lik 2. deneyde absorbans azalması 45
Şekil 3.18: %25 A - % 75 VP' lik deneydeki absorbans azalması 46
Şekil 3.19: %50 A - %50 VP' lik 1. deneydeki yüzde dönüşüm.....46
Şekil 3.20: %50 A - %50 VP' lik 2. deneydeki yüzde dönüşüm.....47
Şekil 3.21: %75 A - %25 VP' lik 1. deneydeki yüzde dönüşüm.....47
Şekil 3.22: %75 A - %25 VP' lik 2. deneydeki yüzde dönüşüm.....48
Şekil 3.23: %25 A - %75 VP' lik deneydeki yüzde dönüşüm 48
Şekil 3.24: %50 A - %50 VP' lik 1. deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi.....49
Şekil 3.25: %50 A - %50 VP' lik 2. deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi.....49
Şekil 3.26: %75 A - %25 VP' lik 1. deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi.....50
Şekil 3.27: %75 A - %25 VP' lik 2. deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi.....50
Şekil 3.28: %25 A - %75 VP' lik deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi.....51

Sayfa No

Şekil 3.30: A-VP kopolimerizasyonunda % 45 dönüşüme kadar çizilen EKT grafiği.....52
Şekil 3.31: EVM yöntemiyle % 75 dönüşüm oranına kadar çizilen χ^2 haritaları.....52
Şekil 3.32: EVM yöntemiyle – EKT yönteminin karşılaştırılması 53

SEMBOL LİSTESİ

k_d : Başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabiti
k_i : Başlama basamağının hız sabiti
k_p : Çoğalma reaksiyonu hız sabiti
k_{tc} : Birleşme ile sonlanma reaksiyonu hız sabiti
k_{td} : Orantısız sonlanma reaksiyonu hız sabiti
k_t : Sonlanma basamağı hız sabiti
r_i : Başlama tepkimesi hızı
r_p : Monomer harcanma hızı
r_t : Sonlanma hızı
R. : Birincil radikaller
I : Başlatıcı
$M_1.$: Son birimi M_1 olan zincir radikali
$M_2.$: Son birimi M_2 olan zincir radikali
k_{11} : Son grubu M_1 olan zincir radikalinin M_1 ile reaksiyon verme hız sabiti
k_{12} : Son grubu M_1 olan zincir radikalinin M_2 ile reaksiyon verme hız sabiti
k_{21} : Son grubu M_2 olan zincir radikalinin M_1 ile reaksiyon verme hız sabiti
k_{22} : Son grubu M_2 olan zincir radikalinin M_2 ile reaksiyon verme hız sabiti
r_1 : 1 nolu monomerin reaktiflik oranı
r_2 : 2 nolu monomerin reaktiflik oranı
f_1 : M_1 monomerinin sıvı fazdaki mol kesri
f_2 : M_2 monomerinin sıvı fazdaki mol kesri
F_1 : M_1 monomerinin kopolimerdeki mol kesri
F_2 : M_2 monomerinin kopolimerdeki mol kesri
A : Absorbans
dUV/dc : Molar soğuruculuk
c : Konsantrasyon
l : UV hücresinin kalınlığı
T : Geçirgenlik
G –F : Fineman-Ross parametreleri
α : En yüksek F ile en düşük F değerinin geometrik ortalaması
ξ ve η : Kelen-Tüdös parametreleri
ζ : Kısmi molar monomer dönüşümü
M_1^0 : M_1 monomerinin başlangıçtaki miktarı
M_2^0 : M_2 monomerinin başlangıçtaki miktarı
y : Kopolimerdeki monomerlerin mol oranı
x : Başlangıç çözeltisindeki monomerlerin mol oranı
ω : Kopolimerizasyon ağırlık dönüşümü
μ : 1 ve 2 nolu monomerlerinin molekül ağırlıklarının oranı
P_n : Sayıca dönüşüm derecesi
P_w : Ağırlıkça dönüşüm derecesi
W : Ağırlık fonksiyonu
$\theta, \beta, \gamma, \delta$: EVM parametreleri
r_A, r_{VP} : Akrilamid ve VP reaktiflik oranı

SUDA ÇÖZÜNEN KOPOLİMERLERİN REAKTİFLİK ORANLARININ LİNEER VE NONLİNEER YÖNTEMLERLE TESPİTİ

ÖZET

Kopolimerleşme reaksiyonlarında elde edilecek ürünün bileşimi, özellikleri ve monomerlerin tepkimeye ne hızla girecekleri monomerlerin reaktiflik oranlarına bağlıdır. Monomerler polimer zincirinde reaktiflik oranları uyarınca dağılırlar. Bu bakımdan reaktiflik oranları kopolimerizasyonda önemli parametrelerdir.

Reaktiflik oranlarını belirleme yöntemleri farklı başlangıç monomer bileşimlerinde belli anlarda sonlandırılan ve bir nokta elde edilen deneyler gerektirir. Bu tek nokta deneylerinde polimer ayrıdır; bileşimi ve tüm dönüşüm her bir deneyden elde edilir.

Bu çalışmada suda çözünebilen Akrilamid ve 1 – Vinyl – 2 - Pyrrolidone monomerlerinin serbest radikal çözelti polimerizasyonu farklı başlangıç konsantrasyonlarında ardışık örnekleme yöntemiyle yüksek dönüşümlere kadar yapıldı. Belli zamanlardaki monomer ve polimer bileşimleri UV spektrofotometresi ve gravimetrik yöntemle belirlendi.

Deney sonuçları lineer bir yöntem olan Genişletilmiş Kelen Tüdös ve nonlineer bir yöntem olan Değişkenlerdeki Hata yöntemi ile analiz edildi. Genişletilmiş Kelen Tüdös yöntemi % 45 dönüşümlere kadar ki verilere uygulandı ve $r_A=2.0191 \pm 0.07$; $r_{VP}=0.0921 \pm 0.07$ sonuçları elde edildi. Değişkenlerdeki Hata yöntemi özelliğinden dolayı %75 dönüşümlere kadar ki verilere uygulandı ve $r_A=2.0315 \pm 0.04$ ve $r_{VP}=0.0877 \pm 0.004$ sonuçları bulundu.

DETERMINATION OF REACTIVITY RATIOS OF WATER SOLUBLE COPOLYMERS BY LINEAR AND NONLINEAR METHODS

SUMMARY

The composition and properties of the resulting copolymer and copolymerization rate depend on the reactivity ratios of monomers. The monomers take part in the polymer chain according to their reactivity ratios. In this respect, monomer reactivity ratios are important parameters in the polymerization.

Methods for determining the reactivity ratios require a set of experiment with different initial monomer compositions, terminated at certain moment and from which a single datum is obtained. In these single point methods, the polymer is seperated and its composition and overall conversion are obtained for each experiment.

In this work, water soluble monomers Acrylamide and ve 1 – Vinyl – 2 - Pyrrolidone in a free radical solution polymerization at different initial monomer concentrations are studied up to high conversion by sequential sampling. The monomer and polymer compositions are determined at certain moment by UV spectrophotometry and gravimetry.

The experimental results were analyzed by the Extended Kelen Tüdös a linear method and Error in Variables Method, a nonlinear method. The Extended Kelen Tüdös method was applied to 50% conversion datas $r_A=2.0191 \pm 0.07$; $r_{VP}=0.0921 \pm 0.07$ was found. Error in Variables Method was applied to 75 % conversion datas because of its characteristic and $r_A=2.0315 \pm 0.04$ $r_{VP}=0.0877 \pm 0.004$ was found.

1. GİRİŞ

Birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere monomer denir. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük molekülün adıdır. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir. 1849 yılında Charles Goodyear, kauçuk ağacının lateksini alıp kükürtle kaynatmaya karar verir. Lateksin ne olduğu hakkında hiçbir fikri olmayan Goodyear'ın bildiği tek şey bunun karbon ve hidrojen içerdiğidir. Uzun zincirli moleküllerin varlığı kavramı ona tamamen yabancıdır. Ancak dener ve ilerleme kaydeder; sonuçta kauçuğu elde eder. Goodyear' dan bir yüzyıl sonra bu kauçuk, endüstriyel üretimin temel direği olma niteliğini korumaktadır. 1849 yılında Goodyear polimerler hakkında herhangi bir fikre sahip değildi. Ancak kendisi bu konuda yalnız sayılmazdı; o dönemde bilim adamlarından hiçbiri bu tür bir ürünle ilgilenmiyordu, yanlışlıkla böyle bir yapı elde edilecek olsa onu lavaboya atardı. İşte bu ciddi yanılgı elli yıllık bir kayba yol açtı. Uzun zincirli moleküller kavramının bilim çevrelerince benimsenmesi için 1920 yılını beklemek gerekecektir. Staudinger adlı bir bilim adamı, bin ya da yüz yerine yirmi kadar birim içeren bir bireşim elde etti. Staudinger daha sonra birbirini izleyen bir dizi işlemle, gittikçe daha uzun molekül zincirleri hazırladı. Goodyear'ın kauçuğunun üzerinden seksen yıl geçmişti. Staundinger ürettiği her makromolekülü küçük ve sert bir çubuk şeklinde düşünmüştür. Kuhn adındaki bir başka büyük araştırmacının, bu makromoleküllerin sert çubuklar değilde daha çok esnek nesneler olduğunu kanıtlaması için yirmi yıl daha beklemek gerekecektir.

İki ya da daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer adı verilmektedir. Kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün

değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Ancak, kopolimerlerin iki çeşit homopolimerin karışımı olmadığını ve her kopolimer molekülünde monomer birimlerinin kimyasal bağlarla bağlandıklarını belirtmek yerinde olur. Polimer biliminin geniş bir bilim dalı olarak kurulduğu 1950 yıllarından sonra makromoleküller üzerindeki bilimsel ve endüstriyel ilgi giderek kopolimerizasyon reaksiyonlarına kaymıştır. Polimer biliminde istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürün kopolimerizasyon işlemi sayesinde daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlanıp hazırlanabilir. Kopolimerleşme reaksiyonlarında elde edilecek ürünün bileşimi, özellikleri ve monomerlerin tepkimeye ne hızla girecekleri, kopolimerde yer alan monomerlerin reaktiflik oranlarına bağlıdır. Reaksiyona giren monomerler zincirde reaksiyon hız sabitlerinin oranı olan reaktiflik oranları uyarınca dağılırlar. Oluşan kopolimerin fiziksel özellikleri yapısında bulunan monomerlerin özelliklerini reaktiflik oranlarına göre paylaşırlar. Bu nedenle monomer reaktiflik oranları çok önemli parametrelerdir.

Bu çalışmada suda çözünebilen, sanayi bakımından önemli iki monomerin suda kopolimerleşmesi yapıldı. Ardışık örnekleme yöntemi ile reaksiyon süresince reaksiyon kabından numune alındı. Alınan bu numunelerin Lambert – Beer Yasasına göre UV absorbsiyonu ve oluşan polimer miktarının belirlenerek monomer - polimer bileşimi tayin edildi. EKT (Genişletilmiş Kelen – Tüdös) ve EVM (Değişkenlerdeki Hata Metodu) kullanılarak monomer reaktiflik oranları hesaplandı.

2. TEORİK KISIM

2.1. Suda Çözünen Polimerler

Suda çözünebilen polimerler büyük bir sanayi sahasına sahiptirler. Bu polimerler gıda sektöründen temizlik sektörüne kadar geniş bir çeşitlilik gösterirler. Petrol üretiminde ve madencilikte çok kullanılan malzemelerdir. Çoğu önemli suda çözünen polimerler doğal kaynaklıdır. Bunlar polisakkaritler, nişasta, ağaç reçinesi, tohum sakızı, proteinlerdir. Diğerleri ise kökeni tamamen sentetik olan polimerlerdir. Suda çözünen polimerler son ürün olarak kullanıldığı gibi genelde bu polimerlerin çözeltideki özelliklerinden yararlanılır. Özellikle sulu bir ortamın reolojik özelliklerini düzenleme, adsorblama, viskoziteyi kontrol etme yeteneklerinden yararlanılır. Uygun koşullarda düşük konsantrasyonlarda bile yüksek viskozite verirler. Suda çözünen polimerler adsorblama yeteneğine sahiptirler; bir çözelti içindeki istenmeyen maddeler kristalize edilebilir. Çapraz bağlı polimerler açıkça suda çözünmezler fakat su içinde şişebilir ve hidrojel verirler. Hidrojeller kontrollu ilaç salınımında, zirai kimyasallarda ve kontakt lenslerde kullanılırlar [1,2,3]. Endüstride kullanılan suda çözünen önemli polimerler; poliakrilamid, polioxietilen, polivinylalkol, polivinylpyrrolidone, poliakrilikasit, polifosforikasit, polistiren sülfonikasit, polietilenimin, polivinylamin, polivinylpyridine, olarak sıralanabilir [1, 2]. Bu polimerlerden poliakrilamid ve polivinylpyrrolidone genelde sulu çözeltide radikal polimerizasyonu ile yapılır. Poliakrilamid madencilikte, flokülasyonda, su arıtımında, kağıt yapımında ve yapıştırıcı olarak kullanılır. Polivinylpyrrolidone ise tıpta, kozmatikte, tekstilde, yapışkan yapımında ve kağıt yapımında kullanılır [1, 2, 3, 4].

2.2. Radikal Zincir Polimerizasyonu

Polimerizasyon, çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral özellik gösteren ve radikal adı verilen bileşenler üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron monomerin çift bağındaki elektronlardan birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer elektron zincir ucuna aktarılır. Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler genelde vinil monomerleridir. Bu yüzden vinil radikal polimerizasyonu da denir.

$$(n)\ CH_2 = CXY \longrightarrow -(CH_2\ CXY)_n- \qquad \textbf{(2.1)}$$

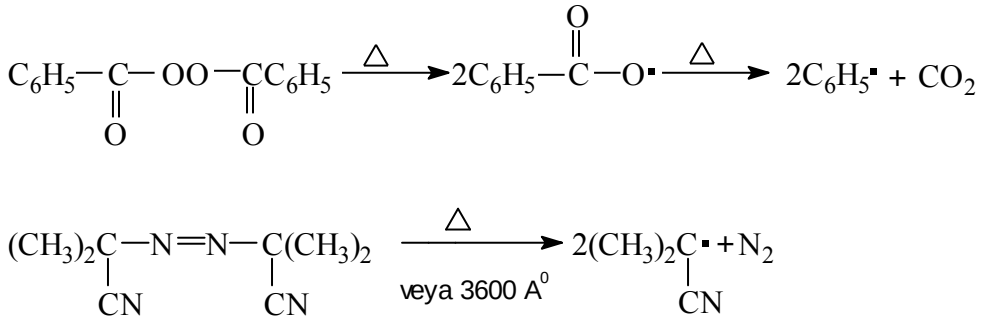
Bu polimerizasyona yönelik ilk bilgiler 1920' lerde Staudinger tarafından verilmiştir, 1937' de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme (çoğalma) ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini ileri sürmüştür [5,6,7,8,9].

2.2.1 Radikalik Polimerizasyonun Mekanizması

Monomerlerin birbirine katılması ile gerçekleşen zincir reaksiyonu başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden yürür. Radikalik polimerizasyonun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikaller kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilebilir. Organik peroksit veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcılar gibi kimyasal maddeler ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenlerle başlatılan radikalik polimerizasyonda radikal kaynağı; monomer, çözücü yada polimerizasyon ortamında bulunan başka bir madde olabilir. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin başka bir yoludur [7,8,9,10].

2.2.1.1. Başlama

Başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin ilk monomer molekülü ile etkileştiği adımdır. Benzoil peroksit gibi bir başlatıcı ısı etkisiyle bozunur. Başlatıcının bozunmasıyla oluşan ilk serbest radikal türlerine başlatıcı radikal ya da birincil radikal denir. Birincil radikaller kısaca R . ile gösterilir.

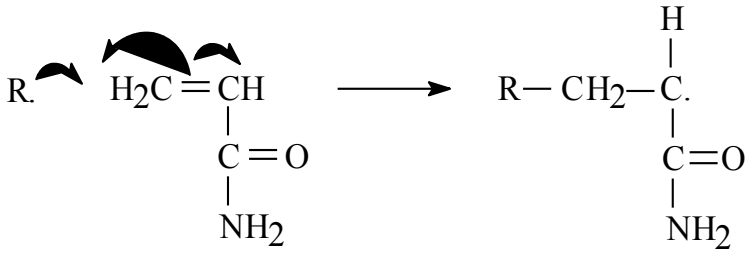


Şekil 2.1 : Benzoil peroksit ve 2,2'-azobisizobutironitrilin parçalanması

Başlatıcı olarak kullanılan madde I olarak gösterilirse;

$$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot \qquad \textbf{(2.2)}$$

(2.2) reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalin meydana geldiğini belirtir. Burada k_d başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabitidir. Örneğin akrilamitmonomeri için başlama adımında; serbest radikal akrilamitin pi bağı elektronlarıyla etkileşerek monomere katılır ve ilk monomerik aktif merkez oluşur.



Şekil 2.2: Akrilamid monomerinin serbest radikalle etkileşmesi [12]

Başlama reaksiyonu, R radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile zincir başlatıcı $M_1\cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar.

$$R\cdot + M \xrightarrow{k_i} M_1\cdot \qquad \textbf{(2.3)}$$

Burada M bir monomer molekülünü k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir [5,9,11,12].

2.2.1.2. Çoğalma

Aktif polimer zincirlerinin monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımdır. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir.

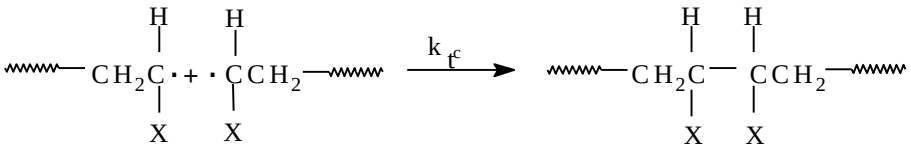
$$\begin{aligned} M_1\cdot + M &\xrightarrow{k_p} M_2\cdot \\ M_2\cdot + M &\xrightarrow{k_p} M_3\cdot \\ M_3\cdot + M &\xrightarrow{k_p} M_4\cdot \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ M_n\cdot + M &\xrightarrow{k_p} M_{n+1}\cdot \end{aligned} \qquad \textbf{(2.4)}$$

k_p çoğalma reaksiyon hız sabitidir. Zincir büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Bir çok monomerlerde k_p'nin değeri $10^2 - 10^4$ litre/mol-s düzeyinde bulunur [9,12,13].

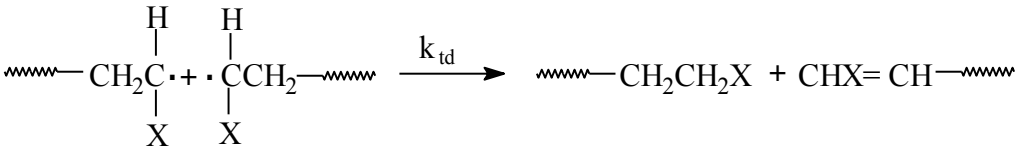
2.2.1.3. Sonlanma

Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirini yok etmesidir. Sonlanma basamağı iki türlü olabilir. Birleşme ile sonlanma iki radikalin birbirine katılmasıdır. Orantısız sonlanmada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü

meydana gelir. Şekil 2.3 ve 2.4' te görüldüğü gibi bu moleküllerden birinde doymuş ötekinde ise doymamış son gruplar bulunmaktadır.



Şekil 2.3 : Birleşme ile sonlanma



Şekil 2.4 : Orantısız sonlanma

Sonlanma reaksiyonları genel olarak,

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m} \qquad \textbf{(2.5)}$$

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m \qquad \textbf{(2.6)}$$

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

Sonlanma basamağı,

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \xrightarrow{k_t} \text{ölü polimer} \qquad \textbf{(2.7)}$$

reaksiyonu ile sonlanmayı topluca göstererek de yazılabilir. Bu halde

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \qquad \textbf{(2.8)}$$

k_t, toplam sonlanma hız sabitidir.

Ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Sonlanma hız sabitlerinin değerleri 10^6 –10^8 litre/mol-s aşamasında olup çoğalma reaksiyonlarından çok daha büyüktür. k_t değerleri k_p'lere kıyasla çok büyük olmakla beraber polimer zincirin büyümesi önlenemez. Çünkü sistemde bulunan radikal türlerinin konsantrasyonu çok düşüktür, ayrıca polimerizasyon hızı k_t' nin kare kökü ile ters orantılıdır [5,7,8,9].

Sonlanmanın birleşerek ya da ayrı ayrı ilerlemesi monomer yapısına ve polimerizasyon sıcaklığına yakından bağlıdır. Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Buna karşın orantısız sonlanmada bir bağ kırıldığı için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle, birleşerek sonlanma çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda etkindir. Orantısız sonlanmanın daha etkin olduğu polimerizasyon sistemleri de bulunmaktadır. Örneğin akrilonitrilin radikalik polimerizasyonunda birleşerek sonlanmanın, vinil asetatın radikalik polimerizasyonunda orantısız sonlanmanın baskın olduğu deneysel olarak belirlenmiştir. Stiren polimerizasyonunda orantısız sonlanma oranı % 23, metilmetakrilatta ise % 79 dolayındadır [8,9,13].

2.3. Kopolimerizasyon

İki yada daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içerisinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Kopolimerler, iki çeşit homopolimerin bir karışımı değildir ve her kopolimer molekülünde farklı monomer birimlerinin kimyasal bağlarla bağlandıklarını belirtmek yerinde olur. Zincir polimerizasyonları iki monomerin karışımı ile yapılırsa bir kopolimer elde edilir. 1950 yılından sonra, polimer bilimi üzerindeki çalışmalar giderek kopolimerizasyon reaksiyonlarına kaymıştır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Kopolimerizasyondan yararlanarak, istediğimiz özellikteki bir ürünü daha geniş hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabiliriz. Bir homopolimer kolay kırılan, darbeye dayanıksız olabilirken bu polimerinde eldesinde

kullanılan monomerin kopolimerizasyonu ile elde edilen ürünler ise kullanım alanlarını genişletmekte ve bu ürün daha kullanışlı olmaktadır [9,10,11,12,13,14].

Kimyasal yapıları farklı M_1 e M_2 gibi iki monomer, polimer zincirindeki diziliş biçimlerine bağlı olarak rastgele, blok veya ardışık (alternating) bir blok kopolimer verebilir.

— M_1 – M_2 – M_2– M_2– M_1– M_1– M_1– M_2– M_1— **(a)**

— M_1 – M_2 – M_1– M_2– M_1– M_2– M_1– M_2– M_1— **(b)**

— M_1 – M_1 – M_1– M_1– M_1– M_2– M_2– M_2– M_2— **(c)**

Şekil 2.5: Zincirde diziliş biçimine göre kopolimer çeşitleri **a)** rastgele **b)** ard arda **c)** blok kopolimer

Bir diğer polimer türü olan graft (aşı) kopolimerlerde, bir polimerin ana zincirine kimyasal yapısı farklı başka zincirler bağlanmıştır [10,11,12,13].

2.3.1. Radikalik Kopolimerizasyon

Radikalik kopolimerizasyon, radikalik homopolimerizasyonun başlatılmasında kullanılan yöntemlerle başlatılabilir. Radikalik kopolimerizasyona yatkın iki monomerin bulunduğu ortamın iyonlaştırıcı ışınla ışınlanması, elektroliz edilmesi veya ortama radikalik başlatıcıların katılmasıyla kopolimer elde etmek olasıdır.

2.3.1.1. Radikalik Kopolimerizasyon Kinetiği

Kimyasal başlatıcıların kullanıldığı polimerizasyon ortamında M_1 ve M_2 simgeleriyle gösterilen radikalik yolla polimerleşmeye yatkın iki monomer bulunursa, başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin bu monomerlere etkisiyle ilk aktif birimler oluşur. Monomerik aktif birimler her iki monomeride katabilecekleri için polimerizasyon sisteminde aşağıda verilen dört olası büyüme tepkimesinin ilerlemesi beklenir [7].

$$— M_1\cdot + M_1 \xrightarrow{k_{11}} — M_1\cdot \quad \textbf{(2.9)}$$

$$— M_1\cdot + M_2 \xrightarrow{k_{12}} — M_2\cdot \quad \textbf{(2.10)}$$

$$— M_2\cdot + M_2 \xrightarrow{k_{22}} — M_2\cdot \quad \textbf{(2.11)}$$

$$— M_2\cdot + M_1 \xrightarrow{k_{21}} — M_1\cdot \quad \textbf{(2.12)}$$

Burada $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ reaksiyon süresince büyümekte olan zincir radikalleridir. Bu radikaller için yeni monomer moleküllerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğunu kabul ederek dört türlü çoğalma reaksiyonu yazılmıştır. Kopolimer reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktifliği (bu zincir bir serbest radikal olabilir) sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır [9,11,12,13].

Hız sabiti k_{11} ile verilen ilk tepkime ucu M_1 monomerinden türemiş bir radikal olan zincirin M_1 monomerini katmasını, k_{12} sabitiyle verilen ikinci tepkime aynı zincirin diğer monomeri (M_2) katmasını gösterir. Benzer yorumlar M_2 monomerinin büyüme tepkimeleri içinde geçerlidir. Büyüme tepkimelerinden ikisi homopolimerizasyon tepkimesidir (birinci ve üçüncü tepkime). Bu tepkimeler radikal türlerinin sayısını ve bağıl oranlarını değiştirmez. Diğer ikiside (ikinci ve dördüncü tepkime) toplam radikal sayısı değişmez, ancak her bir aktif tür diğer monomeri kattığı için radikal türlerinin oranı değişir.

2.3.1.2. Kopolimer Eşitliği

Kopolimerizasyona yönelik kinetik eşitlikler çıkarılırken radikalik homopolimerizasyonda yapılan varsayımlara benzer bazı varsayımlar yapılır. Bunlardan birisi, aktif polimer zincirlerinin aktivitesinin zincir boyundan bağımsız olduğu varsayımıdır. Bu varsayımla, her boy zincirin vereceği büyüme tepkimesi hız sabitleri birbirine eşitlenir ve tek bir hız sabiti ile gösterilir. Ayrıca monomerlerin yalnızca büyümekte olan uzun aktif polimer zincirleri tarafından harcandığı varsayılarak başlama adımında harcanan monomer miktarı göz önüne alınmaz. Çoğalma (büyüme) tepkimeleri için kullanılan hız ifadeleri,

$$Hız_1 = k_{11}[M_1\cdot][M_1] \quad \textbf{(2.13)}$$

$$Hız_2 = k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad \textbf{(2.14)}$$

$$Hız_3 = k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad \textbf{(2.15)}$$

$$Hız_4 = k_{22}[M_2\cdot][M_2] \quad \textbf{(2.16)}$$

olarak belirlenir. $M_1\cdot$ türündeki radikaller hız sabiti k_{21} olan üçüncü reaksiyonla ve ayrıca başlama reaksiyonu ile oluşur. İkinci reaksiyonla ve radikal sonlanma reaksiyonları ile yok olur. Kararlı halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olacaktır. Kararlı durumda zincir radikal sayısı değişmiyor. Yani zincir radikalleri kayboluş ve oluşum hızları eşittir. Zincirler uzun ise, başlama ve sonlanma olayları, çoğalma denklemlerindekilere kıyasla önemini yitireceği için, kararlı hal koşulu;

$$k_{21}[M_2\cdot][M_1] = k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad \textbf{(2.17)}$$

M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları büyüme tepkimelerinden;

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad \textbf{(2.18)}$$

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2\cdot][M_2] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad \textbf{(2.19)}$$

bağıntıları ile yazılır. Bu iki hız ifadesinin oranlanmasıyla;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{k_{11}}{k_{12}}\frac{[M_1\cdot] + k_{21}[M_2\cdot]}{[M_1\cdot] + k_{22}[M_2\cdot]}\right) \quad \textbf{(2.20)}$$

şeklinde monomer birimlerinin harcanma hızı oranını veren ilişki elde edilir. Harcanan monomerler kopolimer yapısında yer alacağı için, bu oran aynı zamanda elde edilecek olan kopolimer bileşimine karşılık gelir. Bağıntı (2.20) deki ölçülemeyecek yada belirlenemeyecek değerler olan $[M_1\cdot]$ ve $[M_2\cdot]$ derişimlerini yok etmek için kararlı hal ilişkisinden yararlanılır. Kararlı hal koşullarında $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ radikal türlerinin

derişimi ve bağıl miktarları değişmez. Dolayısıyla her iki radikalin oluşma ve harcanma hızları birbirine eşittir.

$$-d[M_1\cdot]/dt = -d[M_2\cdot]/dt = k_{12}[M_1\cdot][M_2] - k_{21}[M_2\cdot][M_{21}] = 0 \qquad \textbf{(2.21)}$$

$$[M_1\cdot] = \frac{k_{21}[M_2\cdot][M_1]}{k_{12}[M_2]} \qquad \textbf{(2.22)}$$

şeklinde çekilip (2.21) bağıntısında kullanılmasıyla $d[M_1] / d[M_2]$ oranı için aşağıdaki bağıntıya geçilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{[M_1] + \frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2]}\right) \qquad \textbf{(2.23)}$$

bağıntısı elde edilir. Son eşitlikte yer alan k_{11} / k_{12} ve k_{22} / k_{21} oranları ayrıca;

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad \textbf{(2.24)}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \qquad \textbf{(2.25)}$$

şeklinde reaktivite oranları olarak tanımlanır. Bağıntı (2.23) tekrar düzenlenirse kopolimer bileşimi eşitliği türetilmiş olur.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}\right) \qquad \textbf{(2.26)}$$

Kopolimer eşitliğiyle sentezlenecek kopolimerin reaktivite oranlarına ve başlangıçta alınan (veya ortamda bulunan) monomer derişimlerine bağlı olarak bileşimi hesaplanır. Kopolimerizasyon denkleminin sol tarafındaki $d[M_1] / d[M_2]$ terimi, reaksiyona girmemiş bulunan monomerlerin oranı $[M_1] / [M_2]$ olduğunda, meydana gelen polimere giren iki monomerin oranını gösterir.

2.4. Reaktivite Oranları Ve Kopolimer Bileşimi

Monomer reaktiflik oranlarını tanımlayan r_1 ve r_2 parametreleri, verilen bir radikalin kendi monomerini katma hız sabitinin öbür monomeri katma hız sabitine oranını gösterir. Bu nedenle $r_1 > 1$ ile verilen M_1**.** radikalinin M_1 monomerini katmayı istediğini $r_1 < 1$ ise M_2 monomerini katmak istediğini gösterir. Kopolimerizasyon denkleminde başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığından, kopolimerin bileşimi toplu reaksiyon hızına ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlı kalmaz. Kopolimerizasyon sırasında r_1 ve r_2 nin sayısal değerine bağlı olarak monomer moleküllerinin sayısı azalır.

Bazı özel r_1 ve r_2 değerleri için kopolimer bileşimlerini incelemeye çalışalım. Her iki monomerin reaktivite oranının yaklaşık 1 ($r_1 \cong r_2 \cong 1$) olması, $k_{11} \approx k_{12}$ ve $k_{22} \approx k_{21}$ anlamına gelir. Bu koşulda aktif merkezler monomer katma açısından seçici değildirler. Bir aktif merkez kendi türünü ya da diğer tür monomeri aynı olasılıkla katar. İdeal kopolimerizasyon olarak bilinen bu özel durumda, polimer zincirlerine M_1 ve M_2 monomerleri gelişigüzel girerler ve bir rastgele (random) kopolimer elde edilir. Kopolimer eşitliğinde $r_1 = r_2 = 1$ değerleri kullanılırsa;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \qquad \textbf{(2.27)}$$

bağıntısı elde edilir. Bağıntıdan görülebileceği gibi kopolimer bileşimi monomer derişim oranına bağlıdır. Eşit mol sayısında monomerle başlatılan kopolimerizasyonda,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \qquad \textbf{(2.28)}$$

ilişkisi geçerli olacağından polimerizasyonun her aşamasında kopolimer içerisinde M_1 ve M_2 monomerleri aynı oranda bulunur.

Her iki monomere ait reaktiflik oranlarının sıfıra eşit olması halini ($r_1 \cong r_2 \cong 0$) incelemeye çalışalım. Bu koşulda, $k_{11} / k_{12} \cong k_{22} / k_{21} \cong 0$ ($k_{12} >> k_{11}$ ve $k_{21} << k_{11}$) ilişkisi geçerlidir ve aktif merkezler her zaman diğer tür monomeri katma eğilimindedirler. M_1 ve M_2 monomerleri zincir boyunca değişmeli dizilirler ve bir ardışık

(alternating) kopolimer elde edilir. Kopolimer eşitliğinin $r_1 = 0$ ve $r_2 = 0$ kullanılarak yeniden yazılmasıyla elde edilen ;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \qquad \textbf{(2.29)}$$

bağıntısından monomer derişimlerinin kopolimer derişimlerini etkilemediği görülmektedir. Monomerlerin kopolimer içerisindeki oranları polimerizasyonun her aşamasında aynıdır.

Her iki reaktivite oranının 1' den çok büyük değerler alması ($r_1 >> 1$ ve $r_2 >> 1$), bu durum $k_{11} >> k_{12}$ ve $k_{22} << k_{21}$ anlamına gelir. M_1**.** aktif uçlu zincirler M_1 monomerlerini, M_2**.** aktif uçlu zincirler M_2 monomerini katarlar. Polimerizasyon sonunda bir blok kopolimer oluşumu veya reaktivite oranlarının yeterince büyük olması halinde iki türün homopolimerinin oluşması beklenebilir.

Reaktiflik oranlarının $r_1 >> 1$ ve $r_2 << 1$ olması durumunda, kopolimer eşitliğinde $r_2=0$ değeri kullanıldığında;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1\frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \qquad \textbf{(2.30)}$$

elde edilebilir. M_1**.** ve M_2**.** aktif uçlu zincirler yalnız M_1 monomerini katma eğilimindedir. Polimerizasyonun başlangıcında hızla M_1 monomerleri harcanarak uzun M_1 birimleri arasına serpiştirilmiş M_2 monomeri içeren zincirler oluşur. Tepkime süresince kopolimer bileşimi değişir ve kopolimerdeki M_2 miktarı artar. Tepkime sonlarına doğru ortam M_2 monomerince zenginleşeceği için M_2 birimleri arasına serpiştirilmiş M_1 monomerinden oluşan zincirler elde edilir. Monomer derişimleri eşit alınarak kopolimerizasyon başlatılırsa;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 + 1 \qquad \textbf{(2.31)}$$

eşitliğine göre r_1' in değeri kopolimer bileşimini belirler. Yeterince yüksek r_1 değerine yakından bağlıdır.

$r_1 \cong 1 / r_2$ veya $r_1 r_2 \cong 1$ durumunda kopolimer eşitliğinin sağ tarafının pay ve paydası r_1 ile çarpılarak;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_1[M_1] + r_1 r_2 [M_2]} \right) \qquad \textbf{(2.32)}$$

bağıntısı ve $r_1 r_2 = 1$ değeride kullanılarak;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \qquad \textbf{(2.33)}$$

ilişkisine geçilir.

Kopolimer bileşimi r_1 değerine yakından bağlıdır. Örneğin başlangıçta derişimleri eşit alınan monomerlerle başlatılan tepkimede $r_1 = 2$ ise, polimerizasyon başlarında oluşan kopolimerde M_1 monomeri iki kat fazla yer alacaktır.

2.5. Monomer Besleme Oranı Ve Kopolimer Bileşimi İlkesi

Monomerlerin besleme karışımındaki mol kesirleri f_1 ve f_2, kopolimerdeki mol kesirleri F_1 ve F_2 ile gösterilirse sözü edilen mol kesirleri için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \qquad \textbf{(2.34)}$$

$$f_2 = 1 - f1 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \qquad \textbf{(2.35)}$$

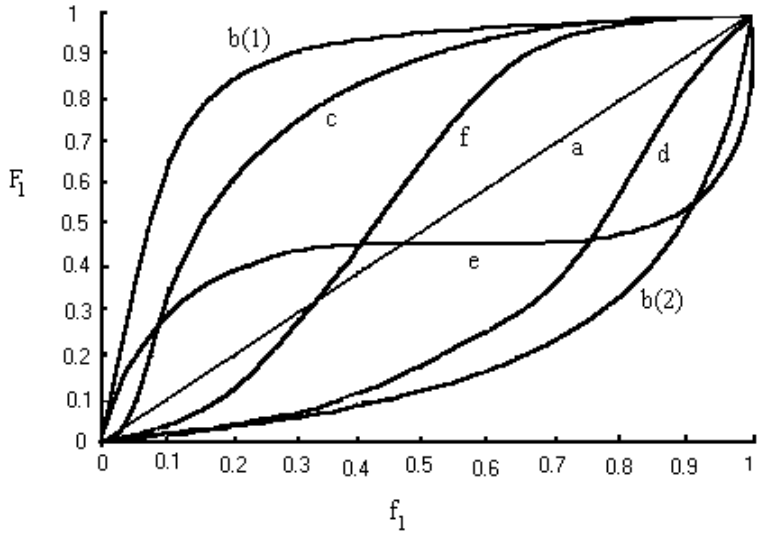
$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \qquad \textbf{(2.36)}$$

$$F_2 = 1 - F_1 = \frac{d[M_2]}{d[M_1] + d[M_2]} \qquad \textbf{(2.37)}$$

Kopolimer denklemi; f_1, f_2, F_1, F_2 ' ye bağlı olarak;

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \qquad \textbf{(2.38)}$$

Şekil 2.6' da kopolimer bileşiminin başlangıçtaki monomer miktarı ile değişimi çeşitli reaktiflik oranları ile birlikte gösterilmektedir [9].



Şekil 2.6 : Kopolimer bileşiminin başlangıçtaki monomer bileşimi ile değişimi. (a) $r_1=r_2=1$; (b1) $r_1=8$, $r_2=0.125$; (b2) $r_1=0.125$, $r_2=8$; (c) $r_1=10$, $r_2=0.9$; (d) $r_1=0.9$, $r_2=10$; (e) $r_1=0.1$, $r_2=0.005$; (f) $r_1=20$, $r_2=10$

2.6. Lambert-Beer Yasası

Işımanın ortam tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarına iki denel bağıntı ile bağlıdır:

Beer Yasası: Gelen ışımanın, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır.

Lambert Yasası: Gelen ışımanın, homojen soğurucu tarfından soğurulan miktarı, ışımanın şiddetinden bağımsızdır.

Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda, soğurma miktarı, çözeltinin derişmine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağlıdır. Beer ve Lambert yasaları birleştirilerek ışımanın soğurulan miktarı, çözeltinin derişim ve çözeltide ışıma yolunun uzunluğuna

$$\log(I/I_0) = A = (dUV/dc)\, c\, l \qquad \textbf{(2.39)}$$

formülü ile bağlanır; I_0, gelen ışımanın şiddeti; I, çözeltiden çıkan ışımanın şiddeti; A, absorbans; c, çözeltinin molar derişimi, l, çözeltinin konduğu hücrenin kalınlığı (cm); dUV/dc, molar soğuruculuk (molar ekstinksiyon katsayısı (ε)). Molar soğuruculuk, dUV/dc, belli bir bileşik için belli bir dalga boyunda sabittir ve bir soğurma bandında soğurma en yüksek değeri, λ_{maks}'a karşılık $(dUV/dc)_{maks}$ olarak verilir. dUV/dc, birim derişimde (c=1 mol dm^{-3}) çözeltinin, birim uzunlukta (l=1cm) hücrede olduğu zamanki soğurganlığıdır ve birimi 10^3 cm^2 mol^{-1} dir, fakat dUV/dc birimi rapor edilmemektedir.

Geçirgenlik (Transmittance), T,

$$T = I / I_0 \qquad \textbf{(2.40)}$$

olarak tanımlanır. O halde

$$A = -\log (I / I_0) = \log 1/T = -\log T \qquad \textbf{(2.41)}$$

yazılabilir. A= $\infty \rightarrow 0$ arasında değişirken T = $0 \rightarrow 1$ arasında ve yüzde geçirgenlik %T = $0 \rightarrow 100$ arasında değişir. O halde

$$A = 2 - \log \% T \qquad \textbf{(2.42)}$$

Yazılabilir. Yüzde soğurma (absorption) değeride hesaplanabilir.

$$\% \text{ Soğurma} = 100 - \%T = 100(1-T) \qquad \textbf{(2.43)}$$

Soğurganlığın toplanbilir olma özelliği vardır ve bir çözeltide, λ dalga boyunda, molar soğuruculukları $(dUV/dc)_1$ ve $(dUV/dc)_2$ olan iki bileşik soğurma yapıyorsa A_T toplam soğurganlık,

$$A_T = [\, (dUV/dc)_1 \, c_1 + (dUV/dc)_2 \, c_2 \,] \, l \qquad \textbf{(2.44)}$$

formülü ile verilir.

2.7. Monomer Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Monomer reaktiflik oranlarının bulunmasında çeşitli yöntemler kullanılır.bu yöntemlerin bazıları tam anlamıyla tatmin edici değildir. Kopolimerleşmenin incelenmesi çalışmaları Mayo ve Lewis'e (ML) kadar uzanır. Reaktivite oranlarının belirlenmesinde, çeşitli monomer bileşimlerinde hazırlanan bir grup monomer karışımı, düşük bir dönüşüm oranına (<%10) kadar polimerleştirilir. İlk monomer bileşimini, son polimerdeki monomer katılım oranı ve dönüşüm oranı göz önüne alınarak kopolimerizasyon denklemi kullanılarak reaktiflik oranları bulunur. Daha sonra denkleminin grafik yöntemiyle çözümü önerilmiştir. 1950 yılında Fineman ve Ross tarafından önerilen lineer denklem basit bir grafik metodu ile sabitlerin belirlenmesini sağlar [15].

Günümüzde Kelen-Tüdös tarafından geliştirilen KT (Kelen-Tüdös) ve EKT (Genişletilmiş Kelen Tüdös) yöntemleri yaygın şekilde kullanılmaktadır [16,17].

2.7.1. Kelen-Tüdös (KT) Metodu

Zincirin son teriminin etkisini göz önünde bulunduran ifadeye göre, iki monomerin kopolimerizasyonunda kopolimer bileşimindeki değişim aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)}{\left(r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)} \qquad \textbf{(2.45)}$$

Burada M_1 ve M_2 monomerlerin konsantrasyonları, $r_1=k_{11} / k_{12}$ ve $r_2=k_{22} / k_{21}$ monomer reaktiflik oranlarını ifade eder. Düşük dönüşümlerde dM_1/ dM_2 kopolimer içeriğinin konsantrasyon oranıdır. Eğer,

$$[M_1]/ [M_2] = x \qquad \text{ve} \qquad d[M_1]/d [M_2] = y \qquad \textbf{(2.46)}$$

şeklinde yazılırsa, denklem aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$y=x \frac{1+r_2x}{r_2 + x} \qquad \textbf{(2.47)}$$

$$\frac{x(y-1)}{y} = r_1 \frac{x^2}{y} - r_2 \qquad \textbf{(2.48)}$$

(2.47) denklemi Fineman-Ross tarafından aşağıdaki şekilde yazılmıştır.

$$G = r_1F-r_2 \qquad \textbf{(2.49)}$$

$$\frac{G}{F} = -r_2\frac{1}{F} + r_1 \qquad \textbf{(2.50)}$$

(2.49) ve (2.50) denklemlerindeki değişkenler:

$$G = x\,(y-1)\,/\,y \quad \text{ve} \quad F = x^2/y \tag{2.51}$$

şeklinde ifade edilir. (2.49) denkleminin G değerlerine karşı F değerlerinin grafiği çizildiği zaman eğim r_1, kayım ise r_2 değerini verir. Aynı zamanda (2.50) denkleminin grafiği de eğim olarak r_2'yi kayım olarak da r_1' i verir.

Kelen Tüdös ise (2.45) denklemini aşağıdaki şekilde düzenler:

$$\frac{G}{\alpha+F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\frac{F}{\alpha+F} - \frac{r_2}{\alpha} \tag{2.52}$$

Burada α keyfi bir sabiti göstermektedir ($\alpha > 0$). (2.52) denklemi aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$G = r_1F - r_2 + \frac{r_2 F}{\alpha} - \frac{r_2 F}{\alpha} \tag{2.53}$$

(2.53) denkleminin sağ ve sol tarafı $1/(\alpha+F)$ ile çarpılır ve uygun düzenlemeler yapılırsa (2.52) elde edilir.

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{ve} \quad \xi = \frac{F}{\alpha+F} \tag{2.54}$$

ile ifade edildiğinde (2.52) denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_2}{\alpha} \tag{2.55}$$

ve/veya

$$\eta = r_1\,\xi - \frac{r_2}{\alpha}\,(1-\xi) \tag{2.56}$$

ξ değişkeni (0,1) aralığı dışında herhangi bir pozitif değer alamaz. Deneysel verilerden hesaplanan ξ değerlerine karşı η'nin grafiği çizildiğinde düz bir çizgi elde edilir ve her ikisi de kayımdan elde edilmek üzere $\xi = 0$, $-r_2/\alpha$'yı ; $\xi = 1$ ise r_1 değerini verir.

(0,1) aralığında deneysel verilerin düzenli bir şekilde dağılımı uygun bir α değerinin seçimi ile sağlanır. Eğer reaktiflik oranları hemen hemen aynı ise ($r_1 \approx r_2$) , α değerinin 1 olarak alınması genellikle daha elverişlidir. Reaktiflik oranları belirgin bir şekilde farklıysa yada α=1 seçilmesi (0,1) aralığı boyunca oldukça asimetrik veri dağılımına sebep oluyorsa , bu durumda α değerini polimer ve monomerler için, tüm deneysel bileşim dağılımına göre seçmek en mantıklısıdır. F_m ölçüm serisinden hesaplanan en küçük F değerini, F_M ise en büyük F değerini ifade ettiğinde α ;

$$\alpha = \sqrt{F_m \, F_M} \qquad \textbf{(2.57)}$$

şeklinde yazılabilir. α'nın bu seçimi verilerin optimum dağılımını sağlar. Bu en düşük F değeri ile bağlantılı olan ξ_m ve en yüksek F değeri ile bağlantılı olan ξ_M arasında geçerli bir ilişki sunar.

$$\xi_m = 1 - \xi_M \qquad \textbf{(2.58)}$$

Bundan dolayı , deneysel veriler (0,1) aralığı boyunca simetrik olarak yerleştirilebilirler. (2.52) ve eşdeğer denklemler (2.55) ve (2.56) vasıtasıyla, deneysel veriler hem grafik metodu hem de en küçük kareler metodu ile değerlendirilebilmektedir. Bu prosedür ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri grafik metodu ile elde edilen en iyi düz çizgiye tekabül etmektedir [15,16].

2.7.2. Genişletilmiş Kelen-Tüdös (EKT) Metodu

KT klasik kopolimerizasyon denklemi (2.45)'in diferansiyel formuna dayandırıldığından, yapılan bilimsel çalışma sadece düşük dönüşümlerde elde edilen deneysel veriler ile değerlendirmelidir. Kelen-Tüdös tarafından KT metodu genişletililerek yüksek dönüşümlerde de kullanımına imkan verilmiştir. Bu genişletilmiş KT metodu sadece lineerizasyon tekniklerinin avantajı ve basitliğini korumakla kalmaz aynı zamanda KT metodunun uygulanabilirliğini ve kullanışlılığını anlamlı bir şekilde genişletmektedir.

Reaktiflik oranları genellikle KT metodunda da belirtildiği gibi geleneksel kopolimerizasyon denkleminin diferansiyel formundan hesaplanmaktadır. Genişletilmiş KT metodu yüksek güvenilirlikli ve karışık bilgisayar tekniklerini kullanmaksızın hassas r değerlerinin hesaplanması için kolay bir yaklaşım sunmaktadır. Bu yaklaşımda, (2.45) denkleminin basit diferansiyel formu $dM_1/dM_2=y$ değerinin kullanımı ve M_1 / M_2 ifadesinin $\bar{x}$ (ortalama değer) olarak kabul edilmesi ile korunmuştur. Walling ve Briggs tarafından yapılan öneri dikkate alındığında (2.45) denkleminden elde edilen z'nin bir sabit olduğu varsayılır.

$$\frac{1+ r_1 \frac{M_1}{M_2}}{r_2 + \frac{M_1}{M_2}} = z \qquad \textbf{(2.59)}$$

ve aşağıdaki ifadeyi elde etmek için (2.45) denklemi integre edilir.

$$z = \frac{\log (1-\zeta_1)}{\log (1-\zeta_2)} \qquad \textbf{(2.60)}$$

Burada ζ_1 ve ζ_2 kısmi molar monomer dönüşümleridir:

$$\zeta_1 = 1- \frac{M_1}{M_1^0} \qquad \text{ve} \qquad \zeta_2 = 1- \frac{M_2}{M_2^0} \qquad \textbf{(2.61)}$$

ortalama y (dM_1/dM_2) ve dönüşüme bağlı ortalama z ($[1+r_1M_1/M_2]/[r_2+M_1/M_2]$) değerine bölündüğü zaman ortalama $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{y}{z} \qquad \textbf{(2.62)}$$

Daha öncede belirtildiği gibi, diferansiyel (2.45) denklemi KT denklemi ile kullanışlı bir şekilde lineerize edilebilir:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \qquad \textbf{(2.63)}$$

burada

$$\eta=G/(\alpha+F) \text{ ve } \xi=F/(\alpha+F) \qquad \textbf{(2.64)}$$

Bu ifadede

$$F=\frac{(M_1/M_2)^2}{dM_1/dM_2} \qquad \text{ve} \qquad G=\frac{M_1/M_2}{dM_1/dM_2}(dM_1/dM_2-1) \qquad \textbf{(2.65)}$$

şeklinde ifade edilir. Daha önce KT metodunda , Kelen Tüdös yukarıda söz edilen ifadeleri kullanarak dönüşüm değerlerini kullanmaksızın F ve G değerlerini hesaplamaktadırlar. Yani bu araştırmacilar ortalama kopolimer bileşimi olan y ile beraber anlık (başlangıç) değer olan başlangıçtaki çözelti bileşim değeri olan x_0' ı kullanmaktadırlar. Bu yöntemde bundan farklı olarak, her ikisinin de ortalama değeri kullanılmaktadır. Yani, hem kopolimer bileşimi y hemde çözelti bileşimi ($\bar{x} = y/z$) için ortalamalar dikkate alınmaktadır. Böylece aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$F=\frac{y}{z^2} \qquad \text{ve} \qquad G=\frac{y-1}{z} \qquad \textbf{(2.66)}$$

Deneysel noktaların 0,1 arasında düzenli ve simetrik bir şekilde düzenlenmesini sağlayan α parametresi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\alpha=\sqrt{F_m F_M} \qquad \textbf{(2.67)}$$

Burada F_m ve F_M sırasıyla yukarıdaki denklemden elde edilen deneysel verilerden hesaplanan en düşük ve en yüksek F değerini göstermektedir. Tatbiki amaçlar için z değerini hesaplamak için ζ_1 ve ζ_2 değerlerine ihtiyaç vardır ve bunlar aşağıdaki şekilde de kolaylıkla elde edilebilirler.

$$\zeta_2=\omega\frac{\mu+x_0}{\mu+y} \qquad \text{ve} \qquad \zeta_1=\zeta_2\frac{y}{x_0} \qquad \textbf{(2.68)}$$

bu ifadelerde ω kopolimerizasyon ağırlık dönüşümünü, $\mu = \mu_2 / \mu_1$ ise monomerlerin molekül ağırlıklarının oranını göstermektedir (μ_1 ve μ_2 sırasıyla 1 ve 2 monomerlerinin molekül ağırlıklarıdır).

Genişletilmiş KT metodu her türlü % dönüşümde hem azeotropik ($r_2=1-x_0 + x_0 r_1$) hem de ideal ($r_2=1/r_1$) kopolimer sistemlerinde reaktiflik oranlarını doğru ve güvenilir bir şekilde vermektedir. KT metodu sadece yaklaşık %5-15'lik dönüşümlere izin verirken, EKT metodu % 60 dönüşüme kadar güvenilir sonuçlar verir [15,16,17].

2.7. 3. Değişkenlerdeki Hata Metodu (EVM)

Lineer metodlarla reaktiflik oranları hesaplarının düşük dönüşüm değerlerine kadar iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir fakat deney ve hesaplamalardan yüksek dönüşüm derecelerinde bu metodların sapmalar gösterdiği bulunmuştur. Lineer metodlar cebirsel olarak doğru olmalarına rağmen deneysel verilerin doğasından kaynaklanan belirsizlikler yüzünden bu metodların istatiksel olarak güvenli sonuçlar vermediği düşünülebilir. Ayrıca eğer reaktiflik oranları arasında büyük bir fark varsa monomer besleme ve kopolimer bileşimleri birbirinden farklı olur. Bu durumlarda kopolimerizasyon reaksiyonunun erken safhalarında bileşim sürüklenmesi (composition drift) görülür. Reaksiyonda monomerin birinin sürüklenmesi yaşandığında kopolimer bileşiminde de bir sürüklenme yaşanır, böylece dönüşüm derecesi artar. Bileşim sürüklenmesi görülen durumlarda kopolimerizasyon denkleminin çözümü yapılır (eşitlik 2.26 veya 2.38). Fakat lineer reaktiflik oranı bulma yöntemleri bu diferansiyel formları lineer hale getirerek kullanmaktadırlar. Denklemi çözme problemi oldukça kompleksdir. En uygun yaklaşım Skeist- Meyer tarafından önerilmiştir. (2.38) denkleminin çözümü;

$$\ln x_2 = r_2 \ln x_1 + [(1- r_1 r_2) \ln(A/B)] / (1- r_1) \qquad \textbf{(2.69)}$$

şeklinde verilir. Burada;

$$A= (1- r_2) x_2 - (1- r_1) x_2 x \qquad \textbf{.9a)}$$

$$B= (1- r_2) x_2 - (1- r_1) x_1 x \qquad \textbf{(2.69b)}$$

$$x_1 = [M_1] / [M_1]_0 \qquad \textbf{(2.69c)}$$

$$x_2 = [M_2] / [M_2]_0 \quad \textbf{(2.69d)}$$

$$x = [M_1]_0 / [M_2]_0 \quad \textbf{(2.69e)}$$

parametreleri kullanılmaktadır.

P_n sayıca dönüşüm derecesi olmak üzere;

$$P_n = \{([M_1]_0 + [M_2]_0) - ([M_1]+[M_2])\}/ \{[M_1]_0 + [M_2]_0\} \quad \textbf{(2.70)}$$

(2.69) çözüm denklemi P_n sayıca dönüşüm derecesi cinsinden (2.71)' deki gibidir.

$$P_n = 1 - (f_1 / f_{10})^{\theta} (f_2 / f_{20})^{\beta} [(f_{10}- \delta) / (f_{20}-\delta)]^{\gamma} \quad \textbf{(2.71)}$$

$\theta = r_2 / (1- r_2)$ **(2.71a)** $\beta = r_1/ (1- r_1)$ **(2.71b)**

$\gamma = (1- r_1 r_2) / [(1- r_1) (1- r_2)]$ **(2.71c)** $\delta = 1- r_2 / (2- r_1- r_2)$ **(2.71d)**

Ayrıca burada tekrar belirtilirse;

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / ([M_1] + [M_2]) \quad \textbf{(2.71e)}$$

$$f_{10} = 1 - f_{20} = [M_1]_0 / ([M_1]_0 + [M_2]_0) \quad \textbf{(2.71f)}$$

Sayıca dönüşüm derecesi ağırlık dönüşümle ilgilidir. P_w ağırlıkça dönüşüm olmak üzere bu iki dönüşüm derecesi arasındaki ilişki (2.72)' deki gibi yazılabilir.

$$P_n = P_w (1+ y) (1+ x \mu) / (1+ x) (1 + y \mu) \quad \textbf{(2.72)}$$

(2.72) denklemindeki μ monomer molekül ağırlıkları oranı, y ise polimerdeki monomer oranlarıdır. x ise (2.69e)'de belirtilmişti.

Reaktiflik oranlarını elde etmek için; başlangıç monomer konsantrasyonları oranı, final monomer konsantrasyonları oranı yada polimerdeki iki monomerin oranına ve dönüşüm oranına ihtiyaç vardır. Deneysel hatalar bu ölçümlerden kaynaklanmaktadır. Geleneksel nonlineer reaktiflik hesaplarında sadece bir ölçülmüş nicelikteki hatayı hesaba katar ve bu genelde polimerdeki monomer oranlarındaki hatadır. Ama hatalar üç ölçüm

değerinden de kaynaklanır. EVM' de bu üç nicelikteki hatayı göz önüne alır. EVM yönteminde, (2.71) eşitliğindeki $(f_1 / f_{10})^{\theta} (f_2 / f_{20})^{\beta} [(f_{10}- \delta) / (f_{20}-\delta)]^{\gamma}$ ifadesine Q denilerek ölçülen kopolimer bileşimlerinin evrimi ile reaktiflik oranlarının bir fonksiyonu olarak bir χ^2 haritası elde edilir.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} W_i \, (1 - Pn(i) - Q(i))^2 \qquad \textbf{(2.73)}$$

Burada W ağırlık fonksiyonu ve n ise yapılan deney sayısıdır. Ağırlık fonksiyonu (2.73a) denklemi ile verilir.

$$W = (Var(P_n(i)) + Var(Q(i)) + 2\, Cov(P_n(i),Q(i)))^{-1} \qquad \textbf{(2.73a)}$$

$$Var(P_n)=(\partial P_n/\partial P_w)^2 \, \delta(P_w)^2 + (\partial P_n/\partial F_1)^2 \, \delta(F_1)^2 + (\partial P_n/\partial f_{10})^2 \, \delta(f_{10})^2 \qquad \textbf{(2.73b)}$$

$$Var(Q)=(\partial Q/\partial F_1)^2 Var(f_1) +(\partial Q/\partial f_{10})^2 \delta(f_{10})^2+2(\partial Q/\partial f_1)(\partial Q/\partial f_{10})Cov(f_1, f_{10}) \qquad \textbf{(2.73c)}$$

$$Var(f_1)=(\partial f_1/\partial f_{10})^2 \delta(f_{10})^2+(\partial f_1/\partial P_n)^2 Var(P_n)+(\partial f_1/\partial F_1)^2 \delta(F_1)^2+ \qquad \textbf{(2.73d)}$$

$$2(\partial f_1/\partial f_{10}) \, (\partial f_1/\partial P_n) Cov(f_{10}, P_n)+2(\partial f_1/\partial F_1) \, (\partial f_1/\partial P_n) \, Cov(F_1, P_n)$$

$$Cov(P_n,Q) = (\partial Q/\partial f_1) \, (\partial f_1/\partial P_n) \, Var(P_n) \qquad \textbf{(2.73e)}$$

$$Cov(f_1, f_{10}) = [(\partial f_1/\partial f_{10})+ (\partial f_1/\partial P_n) \, (\partial P_n/\partial f_{10})]\delta(f_{10})^2 \qquad \textbf{(2.73f)}$$

$$Cov(f_1, P_n) = (\partial P_n/\partial f_{10}) \, \delta(f_{10})^2 \qquad \textbf{(2.73g)}$$

Şeklinde ağırlık fonksiyonunun bileşenleri verilmektedir [18,19,20,21,23,24].

Bu çalışmada Skeist'in çözümü yerine nümerik çözüm içeren EVM tekniği kullanılmıştır. Deneyler boyunca belli anlardaki monomer konsantrasyonları bilinmektedir. Bu değerler kopolimerizasyon denkleminin nümerik çözümleri ile karşılaştırılarak χ^2 hesabı (2.74) eşitliği kullanılarak yapılır. Bu eşitlikte j indexi deney sayısına ve i indexide o deneydeki veri noktasına tekabül etmektedir [22].

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} ([M_2]([M_1]_{,ij}, [M_2]_0, [M_1]_0) - [M_2]_{,ij})^2 / \mathrm{Var}([M_2]) \qquad \textbf{(2.74)}$$

3. DENEYSEL KISIM

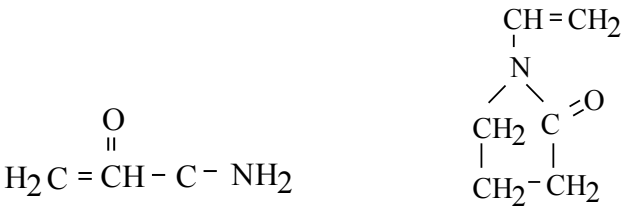
3.1 Malzemeler

3.1.1. 4,4'- Azobis (4-cyanopentanoicacid) (ACV)

Başlatıcı olarak Fluka ürünü olan ACV kullanılmaktadır. % 98 saflıkta olan başlatıcı buzdolabında saklanmıştır. Molekül ağırlığı 280.3 olan başlatıcının kimyasal formülü $C_{12}H_6N_4$ şeklindedir. Erime sıcaklığı 124 C^o dir.

3.1.2. Akrilamid (A) ve 1 – Vinyl – 2 - Pyrrolidone (VP)

Sigma ürünü olan monomer Akrilamid, minimum % 99 saflıktadır. C_3H_5NO kimyasal formülü ile gösterilen akrilamidin molekül ağırlığı 71.08 g / mol ' dür ve erime noktası 84.5 C^o 'dir. Işıktan korunarak buzdolabında muhafaza edilmiştir. Fluka ürünü olan VP, % 97 saflıktadır. Kimyasal bileşim formülü C_6H_9NO olan VP nin molekül ağırlığı 111.6 g / mol ve yoğunluğu 1.045 g / mL dir. Buzdolabında ve ışıktan uzak tutularak muhafaza edilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 3.1: Akrilamid **(a)** ve VP **(b)** monomerleri

3.1.3. Ultraviyole Spektrofotometresi

Shimadzu Double Beam UV-150-02 spektrofotometre absorbans ölçümlerinde kullanılmıştır.

3.1.4. Su Banyosu

Sıcaklık ayarlı M6 PHYWE marka su banyosunda deneyler yapıldı.

3.1.5. Vakumlu Kurutma Etüvü

Çalışmalar sonunda elde edilen polimerleri kurutmak amacıyla vakumlu kurutma etüvü kullanılmıştır. Üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir monometre vardır. Kurutma etüvünde vakumu 1mm-Hg'ya kadar düşürmek amacıyla bir vakum pompası kullanılmıştır.

3.2. dUV/dc Değerlerinin Deneysel Olarak Elde Edilmesi

Akrilamid, vinyl pyrrolidone monomerleri, poliakrilamid, polivinylpyrrolidone homopolimerleri ve başlatıcı olarak kullanılan ACV'nin su içerisinde farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin, Schimatzu (double beam) UV spektrofotometresi ile 200 nm-310 nm aralığında absorbans değerleri ölçüldü ve her bir madde için farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları elde edildi.

Saf su içerisinde hazırlanmış akrilamid, vinyl pyrrolidone, poliakrilamid, polivinylpyrrolidone ve başlatıcı ACV' nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin UV spektrumları ve konsantrasyonla değişimi sırasıyla şekil 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 de görülmektedir.

Şekil 3.2' de akrilamid monomerinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin UV spektrumlarını görebiliriz. Bu spektrumlarda akrilamid 205 nanometrede maksimum vermektedir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi Lamber-Beer yasası uyarınca konsantrasyon azaldıkça maddelerin UV absorbanslarıda azalmaktadır.

Şekil 3.3’ de VP monomerinin çeşitli konsantrasyonlardaki UV spektrumları görülmektedir.

Akrilamidin homopolimeri olan poliakrilamidin 210 nanometrede maksimum verdiği şekil 3.4’ de görülmektedir. Dalga boyu 200 nanometre ile 300 nanometre aralığında ölçüm yapılmıştır. Şekil 3.5’ de ise PVP’ nin UV spektrumları görülmektedir. Başlatıcı olarak kullanılan ACV 200 nanometre civarında maksimum absorbans vermektedir (şekil 3.6). Aşağıdaki tablo 3.1’ de bu maddelerin maksimum absorbanslarının hangi dalga boylarında olduğu verilmiştir.

Tablo 3.1: Akrilamid, VP, PA, PVP ve ACV için λ_{maks} değerleri

Madde	λ_{maks} (nm)
A	205
VP	235
PA	210
PVP	200
ACV	200

Tabloda verilen tüm maddelerin birim konsantrasyondaki absorbanslarını içeren grafik şekil 3.7’ de verilmektedir. Şekil 3. 7’ deki grafikten kopolimerizasyonda numune içindeki madde bileşimini belirlemeye yarayacak olan dalga boyu seçilir. Dalga boyu, maddelerin maksimum soğurma yaptığı değerde seçilmelidir. Bu çalışmada 235 nanometrede çalışılmaya karar verilmiştir. Bu dalga boyunda hem monomerler hem polimerler ve hem de başlatıcı absorpsiyon yapmaktadır. Bu dalga boyunda vinylpyrrolidone çok yüksek absorbsiyon yapmakta diğer maddeler ise onun absorbsiyonunun yanında oldukça küçük kalmaktadır. UV aleti belli değerden sonra kör olduğu için maddelerin konsantrasyonları 10^{-5}- 10^{-6} mertebelerinde tutuldu ve yüksek

konsantrasyon değerinden kaçınılmıştır. Akrilamidin 10 gramlık saf su içersinde 10^{-5} gramlık üç farklı konsantrasyonu hazırlandı; belirlenen dalga boyu olan 235 nanometrede ölçümleri yapıldı. Bu işlem her kopolimerizasyon deneyinden elde edilen numunelerin absorbans ölçümleri ile aynı zamanda gerçekleştirilerek bir bakıma cihaz kalibre edilmiş oldu. Sırasıyla Akrilamid, vinylpyrrolidone, poliakrilamid, polivinylpyrrolidone ve ACV için 235 nanometrede absorbans ve konsantrasyon eğrilerinin (şekil 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13) eğimlerinden dUV / dc oranları elde edildi. Tablo 3.2' de bu oranlar gösterilmektedir.

Tablo 3.2: A, VP, PA, PVP'nin dUV/dc değerleri (235 nm)

Madde	dUV/dc
A	1796697.5
VP	33904761.9
PA	25060
PVP	1936380.59

3.3 Kopolimerizasyon Deneyleri

Üç farklı konsantrasyonda akrilamid ve vinylpyrrolidone monomerlerinin kopolimerizasyonu yapıldı. Karışımındaki akrilamidin kütlece yüzdesi sırasıyla %50, %75, %25 olarak seçildi. Kopolimerizasyonu uygun bir polimerizasyon düzeneğinde gerçekleştirildi. Kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşeceği bir cam balon, bir geri soğutucu, azot gazı girişi, belirli zaman aralıklarıyla kopolimerizasyon düzeneğinden numune almak için bir şırınga girişi kopolimerizasyon düzeneğini oluşturmaktadır. Reaksiyonlar sabit sıcaklık ayarlı termostat sayesinde 50 ^{0}C sabit sıcaklığa ısıtılmış su banyosunda yapıldı. Aynı zamanda sıcaklığın sürekli kontrolü için bir termometre kullanıldı. Kopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan A, VP, ACV, deiyonize su miktarları, reaksiyonların süresi ve reaksiyon karışımından numune alma aralığı tablo 3.3' de verilmektedir. Yüzdesi %75-%25 olan deneyden iki, %50-%50 olan deneyden

iki, %25-%75 olan deneyden bir adet olmak üzere toplam beş deney yapıldı. Her deneyden önce numunelerin alınacağı boş numune şişelerin tartımları yapıldı ve yaklaşık otuz dakika buzdolabında tutuldu. Başlatıcının karışım içinde çözünmesi sağlandı ve yirmi dakika kadar azot gazı altında tutulup karışımın oksijenden arındırılması sağlandı ayrıca azot gazı tüm reaksiyon süresince uygulanmış oksijen girişi engellenmiştir. Reaksiyona başlamadan soğuk şişeye belli bir miktar alındı ve tartımı yapıldıktan sonra polimerizasyonun başlayabileceği göz önünde tutularak buzluğa konuldu. Reaksiyon başladıktan sonra belli aralıklarla kütlesi belli soğutulmuş iki şişeye absorbans ve yüzde dönüşüm ölçümlerinde kullanmak üzere belli miktarlarda numune alındı ve tartımları yapılarak buzluğa yerleştirildi.

Tablo 3.3: Kopolimerizasyon deneylerindeki parametreler

% A - %VP gram-gram	A (gram)	VP (gram)	Su (gram)	ACV (gram)	Toplam Zaman (dakika)	Numune alma aralığı (dakika)
%50A-%50VP (1.deney)	1	1	200	0.02	525	35
%50A-%50VP (2.deney)	1	1	200	0.02	525	35
%75A-% 25VP (1.deney)	1.5	0.5	200	0.02	350	35
%75A-%25VP (2.deney)	1.5	0.5	200	0.02	350	35
%25A-%75VP	0.5	1.5	200	0.02	500	70

3.3.1. Absorbans Ölçümleri

Reaksiyon süresince tablo 3.3' de belirtilen zaman aralıklarıyla belli miktarlarda numune alınıp tartımları yapıldıktan sonra reaksiyon süresince o andaki bileşimi belirlemede kullanılacak olan absorbans ölçümleri için buzluğa yerleştirilen örnekler; UV cihazı belli bir konsantrasyon bölgesinde kör olduğu için 20-200 mikrolitrelik mikropipet yardımıyla 10^{-5}-10^{-6} gram / gram gibi çok düşük konsantrasyonlara kadar

15000 – 20000 kez seyreltildi. Her deney için ayrı ayrı dUV / dc oranları belirlendi; bu veriler tablo 3.4' de yer almaktadır.

Tablo 3.4: Deneyler için ayrı ayrı belirlenen dUV/dc oranları (235 nm'de)

Deney	A (dUV/dc)	VP (dUV/dc)	PA (dUV/dc)	PVP (dUV/dc)	ACV (dUV/dc)
%50-50 1.deney	1788577.1	32299847.2	25621	1861528.11	5008927.13
%50-50 2.deney	1788577.1	32299847.2	25621	1861528.11	5008927.13
%75-25 1.deney	1769215.4	31098761.5	25115	1832815.15	4955527.1
%75-25 2.deney	1766523.3	32087751.3	23173	1832796.19	4964725.3
%25-75 1.deney	1766523.3	32087751.3	23173	1832796.19	4964725.3

Reaksiyon numuneleri aynı oranda seyrelttikten sonra 235 nanometredeki o deney için dUV/dc oranları belirlendi ve numunelerin ölçümleri yapıldı. %50-%50 lik 1. deney, %50-%50 2. deney, %75-%25 1. deney, %75-%25 2. deney ve %25-%75 lik deney için reaksiyon boyunca absorbans azalması sırasıyla şekil 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18' de görülmektedir.

3.3.2. Yüzde Dönüşüm Hesapları

Kopolimerizasyon deneylerinde tablo 3.3'de verilen zaman aralıklarıyla yüzde dönüşüm belirlemek için soğuk şişelere alınan numunelere birer mililitre metonol eklenip buzluğa yerleştirildi ve böylece polimerizasyonun durması sağlandı. Daha sonra bu numuneler 1 mm-Hg basınca kadar düşürülen vakumlu kurutma etüvüne (oda sıcaklığında) yerleştirildi. Sekiz – dokuz gün boyunca günlük 6 – 7 saatlik kurutmaya tabi tutuldu. Daha sonra numunelerin tartımları yapıldı ve elde edilen kopolimerlerin dönüşümü (3.1)' de verilen yüzde dönüşüm formülü ile hesaplandı.

%Dönüşüm = Kopolimer miktarı / Başlangıçtaki monomerlerin miktarı **(3.1)**

Böylece farklı konsantrasyonlarda yapılan reaksiyonlarda toplam dönüşümün sürekli izlenmesi sağlandı. Şekil 3.19' da %50-%50' lik 1. deney için yüzde dönüşüm, şekil 3.20'de %50-%50'lik 2.deney için yüzde dönüşüm, şekil 3.21' de %75-%25' lik 1.deney için yüzde dönüşüm, şekil 3.22' de %75-%25' lik 2.deney için yüzde dönüşüm, şekil 3.23' de %25-%75' lik deney için yüzde dönüşüm görülmektedir.

3.3.3. Numune Bileşiminin Bulunması

% 50 - %50, %75 - % 50, % 25 - % 75' lik konsantrasyonlarda yapılan reaksiyonlardan alınan numunelerin absorbans ölçümleri yapılarak monomer ve polimere giren miktar belirlenip; aynı zamanda reaksiyon süresince yapılan gravimetriik örnekleme ile toplam dönüşüm izlenmiş oldu. Bu ölçümlerden elde edilen değerler (3.2), (3.3), (3.4), (3.5) denklemlerinde kullanılarak numunedeki miktarlar belirlenmiş oldu.

$$[A]_t + [PA]_t = [A]_0 \quad \textbf{(3.2)}$$

$$[VP]_t + [PVP]_t = [VP]_0 \quad \textbf{(3.3)}$$

$$(dUC/dc)_A[A]_t + (dUC/dc)_{PA}[PA]_t + (dUC/dc)_{VP}[VP]_t + (dUC/dc)_{PVP}[PVP]_t = A \quad \textbf{(3.4)}$$

$$[PA]_t + [PVP]_t = \text{Kopolimer Miktarı} \quad \textbf{(3.5)}$$

Burada 235 nanometrede ölçümler yapılmıştır ve başlatıcı miktarı çok çok küçük olduğu için onun absorbansı da küçük kalmaktadır. Bu yüzden 235 nanometredeki absorbansı polimerler ve monomerlerin absorbansları oluşturmaktadır. Bu dört denklemin çözümü ile herhangi bir t anındaki akrilamid, poliakrilamid, vinylpyrrolidone, polivinylpyrrolidone miktarları bulunur. Gram cinsinden %50 -%50' lik 1. deney için şekil 3.24' de, 2. deney için şekil 3.25' de, %75 - %25' lik 1. deney için şekil 3.26' da, 2. deney için şekil 3.27' de, %25 - %75' lik deney için şekil 3.28' de monomer ve polimerlerin miktarlarının zamanla değişimleri görülmektedir. Şekil 3.29' da ise A-VP

kopolimerizasyonunda kopolimer bileşiminin başlangıçtaki alınan akrilamid ile değişimi görülmektedir.

3.4. Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

Üç değişik konsantrasyon miktarında yapılan akrilamid ve vinylpyrrolidone kopolimerizasyonu sonucunda elde edilen monomer, polimer miktarları EKT ve EVM yöntemleriyle değerlendirilerek reaktiflik oranları elde edildi.

3.4.1. EKT ile Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Değişik konsantrasyonlarda yapılan kopolimerizasyonlarda absorbans ölçümleri ve gravimetrik örnekleme sonucunda elde edilen veriler EKT yöntemi ile belirtilen formüller yardımıyla η, ξ değerleri elde edildi. Yaklaşık % 50' lere kadar olan veriler EKT yönteminde kullanıldı. η, ξ değerlerinin grafiğinin çizilmesi sonucunda, bu grafikteki $\xi = 0$' daki kayım değerinden $-r_{vp} / \alpha$; $\xi = 1$' deki kayım değerinden r_A belirlendi. Şekil 3.30' da yaklaşık % 45 dönüşüm oranına kadar çizilen EKT grafiği görülmektedir. Bu EKT hesabında $\alpha = 0.432$ deney verisinden elde edilmiştir.

3.4.2. EVM ile Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Üç farklı konsantrasyonda yapılan deneylerden % 75' lik dönüşümlere kadar elde edilen veriler; Skeist' in çözümü yerine nümerik diferansiyel denklem çözümü içeren EVM (2.74) denklemi yardımıyla χ^2 hesapları yapılır. EVM yöntemiyle bulunan χ^2 haritaları r_A ve r_{vp} uzayında çizilerek reaktiflik oranları elde edilir. Şekil 3.31' de bu grafik görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Çalışmamızda ACV başlatıcılı Akrilamid / Vinylpyrrolidone sudaki kopolimerizasyonunda reaktiflik oranları 'Genişletilmiş Kelen Tüdös ve Değişkenlerdeki Hata' yöntemleriyle hesaplanmıştır.

Genişletilmiş Kelen Tüdös yöntemiyle % 45 dönüşüme kadar veriler hesaba katılmış ve reaktiflik oranları ve $r_A = 2.0191 \pm 0.07$; $r_{VP} = 0.0921 \pm 0.07$ şeklinde elde edilmiştir.

Değişkenlerdeki Hata yöntemiyle % 75' lik dönüşümlere kadar olan veriler hesaba katılmış ve reaktiflik oranları $r_A = 2.0315 \pm 0.04$; $r_{VP} = 0.0877 \pm 0.004$ sonuçları bulunmuştur. Bu iki sonucun karşılaştırılması şekil 3.32' dedir.

Çalışmamızda akrilamid monomerinin reaktiflik oranının birden büyük olduğu, vinylpyrrolidonun reaktiflik oranının ise birden küçük olduğu bulunmuştur. Bu durumda her iki monomer türüde kopolimerizasyon sırasında akrilamid türü radikali kapmak isteyecektir ve zincirde de akrilamid yoğunluğu fazla olacaktır.

Çok incelenmiş olmasına rağmen suda ve bu çalışmadaki koşullarda literatürde hiçbir veri yoktur. Ancak Chatterjee ve Burns, gliserin- su karışımı çözeltisinde akrilamidin reaktiflik oranını 0.006, vinylpyrrolidonun reaktiflik oranını ise 0.0002 olarak (% 5 dönüşüme kadar Fineman Ross Metoduyla) vermişlerdir [25].

KAYNAKLAR

[1] **Budd, P. M.** ,1996, Water Soluble and Water Swellable Polymers, *Industrial Water Soluble Polymers*, 1-9, edited by Finch C. A, The Royal Society of Chemistry, Cambridge,UK

[2] **Mark, H. F.** ,1985, Water Soluble Polymers, *Enyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 17, 730 John Wiley & Sons Publ., New York

[3] **Sarıkaya, Y.**, Polimerlerin Adsorplanma ve Adsorplama Özellikleri, A.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Böl., Ankara

[4] **Glass, E. J. ,** Developments in The Commercialization of Water Soluble Polymers, North Dakota State University, Poly.and Coatings Depart., Fargo, North Dakoto 58105.

[5] **Mark, Bikales, Overberger, Menges,** 1985, Radical Polymerization, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Second Edition, **13,** 708-720, John Wiley & Sons Publ., New York.

[6] **Odian, G. ,** *Principles of Polymerization*, 1991, Third Edition, Wiley, NY.

[7] **Billmeyer, Fred W. ,** 1984, *Textbook of Polymer Science*, Third Edition, John Wiley & Sons Publ., NY.

[8] **Dotson, N.A., Galvan, R., Laurence R.L., Tirrel, M.,**1996, Chain Growth Polymerization, Copolymerization, 105-163, *Polymerization Process Modeling*, VCH publishers, Inc., USA.

[9] **Baysal, Bahattin,** 1994, Radikal Zincir Polimerizasyonu, *Polimer Kimyası,* pp. 81-84, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

[10] **Pişkin E**. , 1987, Polimerlerin Sentezi, 83-84, *Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, Ankara*

[11] **Tsuruta, T. ,** 2001, Radikal Polimerizasyon ve Kopolimerizasyon, 8-72, *Polimer Kimyası,* Çeviri Edt. Mehmet Mustafaev, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, Türkiye

[12] **Saçak, M. ,** 2002, *Polimer Kimyası,* 228-360, Gazi Kitapevi, Ankara, Türkiye

[13] **Cowie, J. M. G.,** 1973, Copolymerization, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 97-100, International Textbook Company Limited, Aylesbury.

[14] **Kamide, K. , Dobashi, T. ,** 2000, *Physical chemistry of polymer solutions : theoretical background,* Amsterdam ; New York : Elsevier Science BV, 2000

[15] **Fineman, M., Ross, S. D.,** 1950, *Journal of Polymer Science*, **5**,299.

[16] **Kelen, T., Tüdös, F.,** 1975, Analysis of the Lineer Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Lineer Graphic Method, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, **A9**, 1, 1-27 .

[17] **Kelen, T., Tüdös, F.,** 1977, Analysis of the Lineer Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. IV. A Comprehensive and Critical Reexamination of Carbocationic Copolymerization Data, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **15**, 3047-3074.

[18] **Çatalgil-Giz, H., Giz, Ahmet T.,** 1994, compansating the composition drift in reactivity ratio calculations for copolymerizations carried to high conversions, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **195**, 855-864.

[19] **Chee, K. K. , Ng, S. C. ,** 1986, Estimation of Monomer Reactivity Ratios by The Error in Variable Method, *Macromolecules*, 1986, **19**, 2779-2787.

[20] **Giz, A**., 1998, An Error in Variables Method for use when The Reactivity Ratios in Copolymerization are close to one, *Macromol. Theory. Simul*. 1998, **7**, 391

[21] **Dube, M., Sanayei, R. A. , Penlidis, A., O'Driscol, K. F., Reilly**, Microcomputer Program for Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **20**, 203 ,708

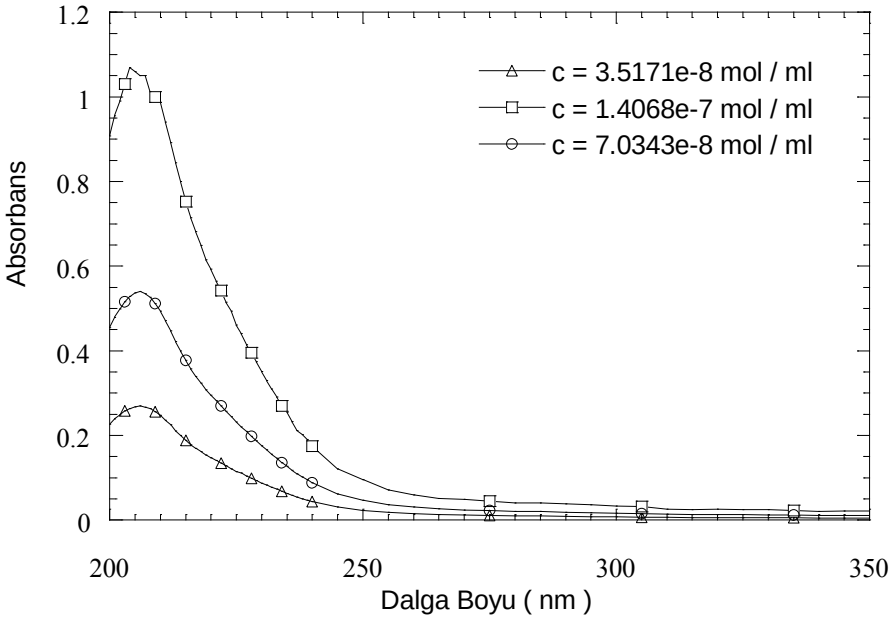
[22] **Çatalgil-Giz, H. ,Giz, A. , Alb A. M. , Öncül Koç, A. , Reed, W. F. ,** 2002, Online Monitoring of Composition, Seq. Len. and Molecular Weight Dist. During Free Radical Copoly. and Subsequent Determination of Reactivity Ratios, *Macromolecules*, 2002, **35**, 6557-6571

[23] **Van Der Meer, R. , Linssen, H. N. , German, A. L.** , 1978, Improved Methods of Estimating Monomer Reactivity Ration in Copolymerization by Considering Experimental Errors in Both Variables, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1978,**16**, 2915-2930

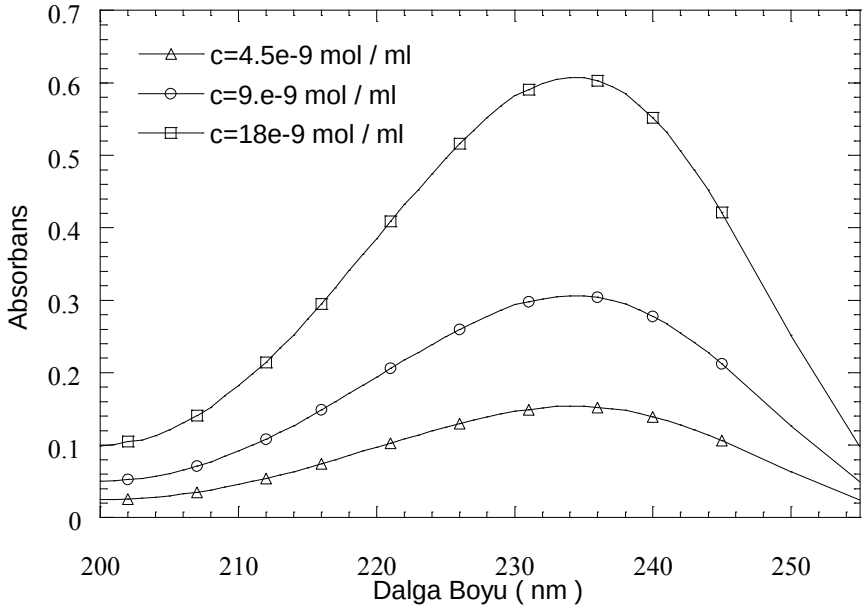
[24] **Haulus, F. L. M. , Linssen, H. N. ,German, A. L.** , Dependence of Computed Copolymer Reactivity Ratios on the calculation method. Effect of Experimental Setup. 1984, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*,1984, **22**, 3498

[25] **Chatterjee, A. M., Burns, C. M.**, 1971, Solvents Effects in Free Radical Copolymerization, *Canadian Journal of Chemistry*, **49**, 3249

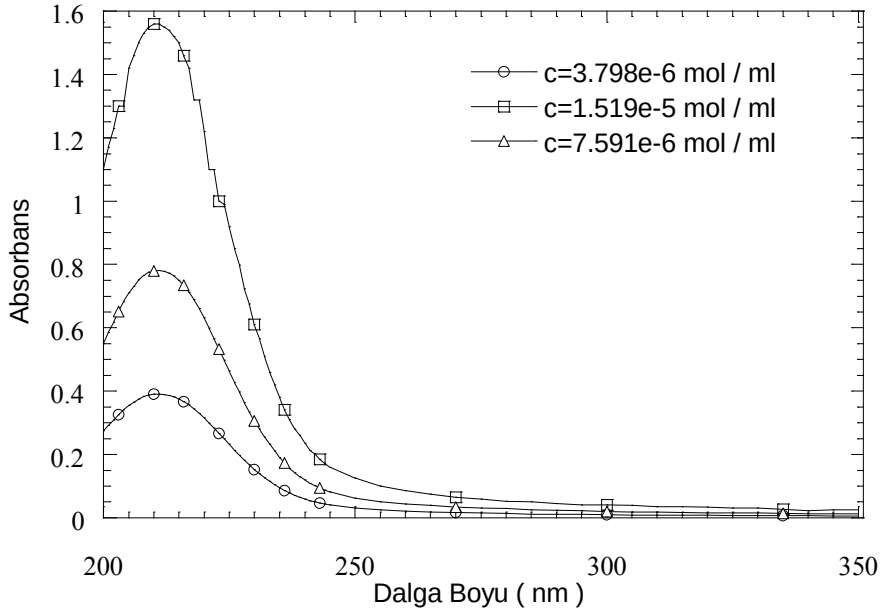
EKLER



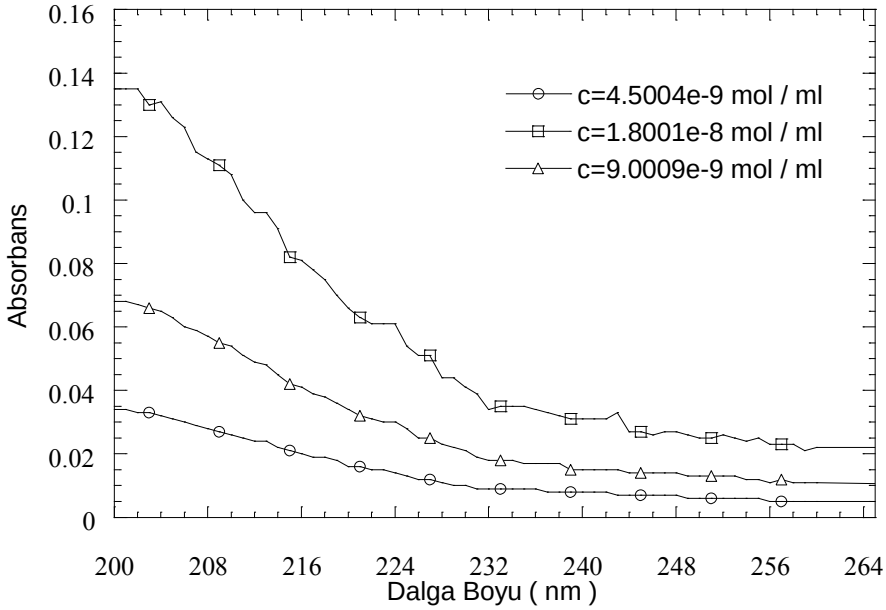
Şekil 3.2 : Akrilamidin farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları



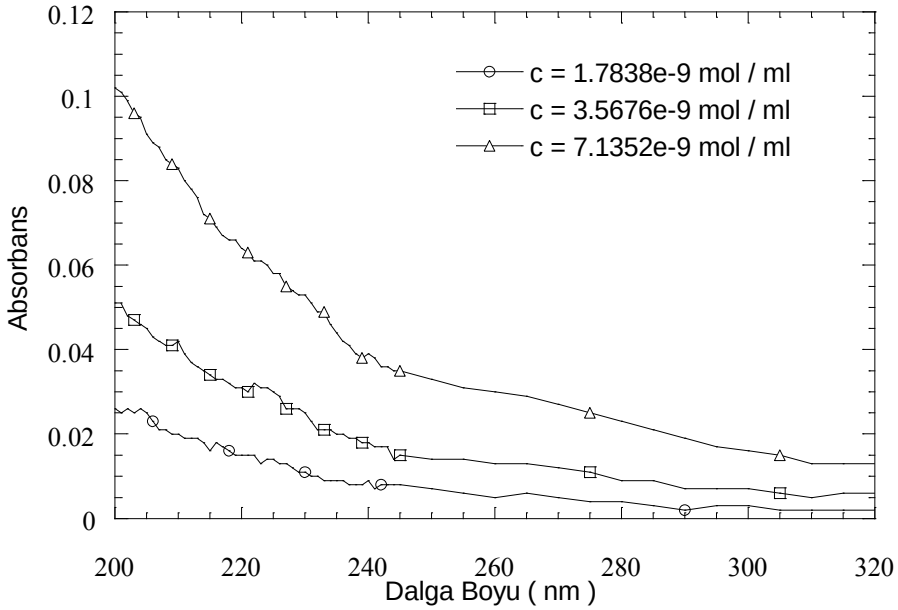
Şekil 3.3 : Vinylpyrrolidonun farklı konsantrasyonlardali UV spektrumları



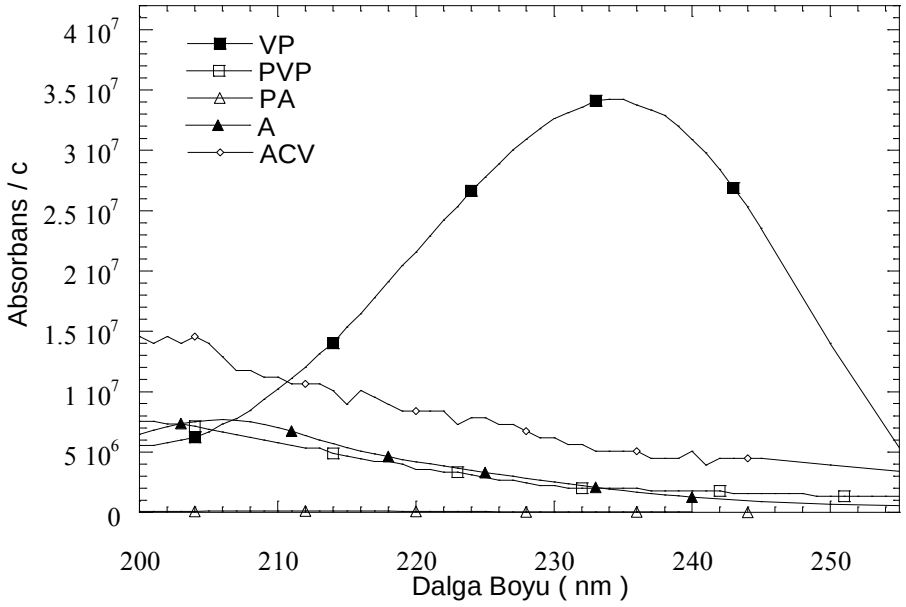
Şekil 3.4 : Poliakrilamidin farklı konsantrasyonlardaki UV spektrumları



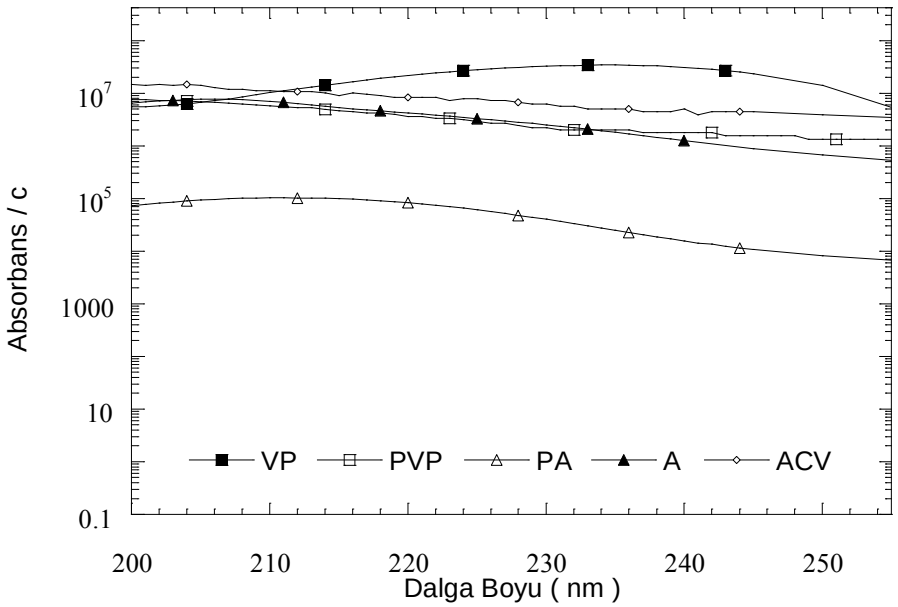
Şekil 3.5 : Polivinylpyrrolidonun farklı konsantrasyonlardali UV spektrumları



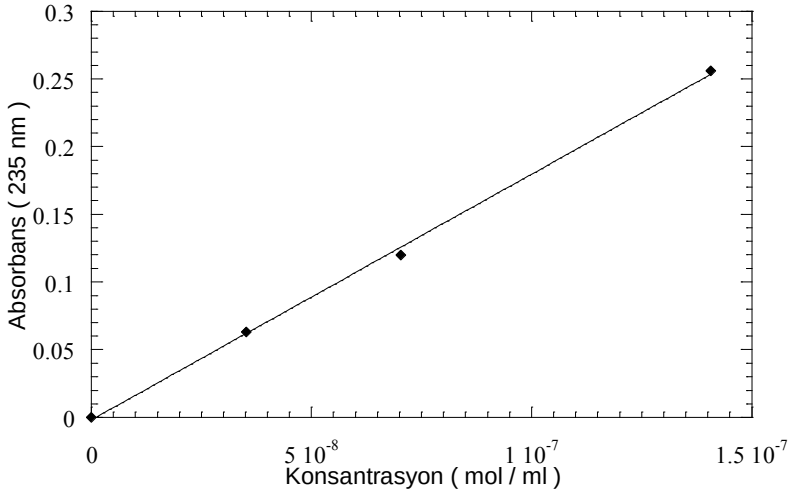
Şekil 3.6 : ACV 'nin farklı konsantrasyonlardali UV spektrumları



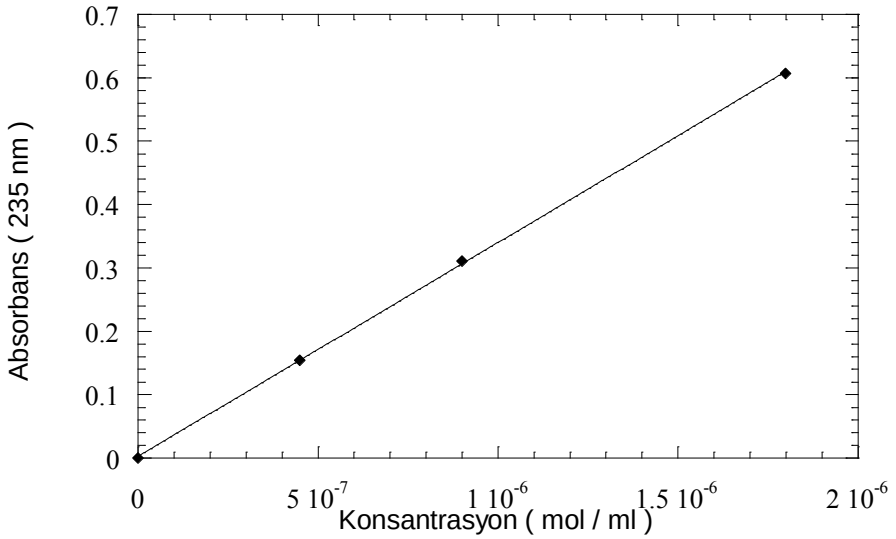
Şekil 3.7 : A, PA, VP, PVP, ACV için abs/c – dalga boyu grafiği



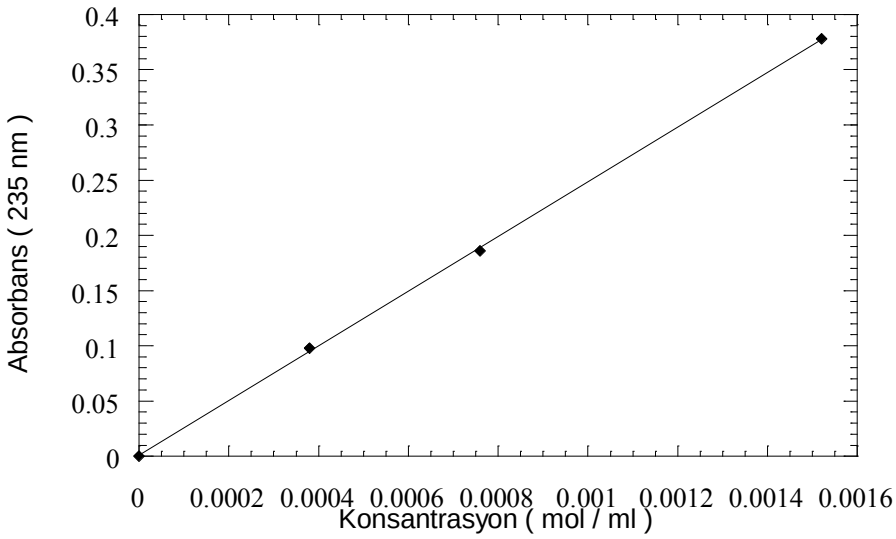
Şekil 3.8 : A, PA, VP, PVP, ACV için log(abs/c) – dalga boyu grafiği



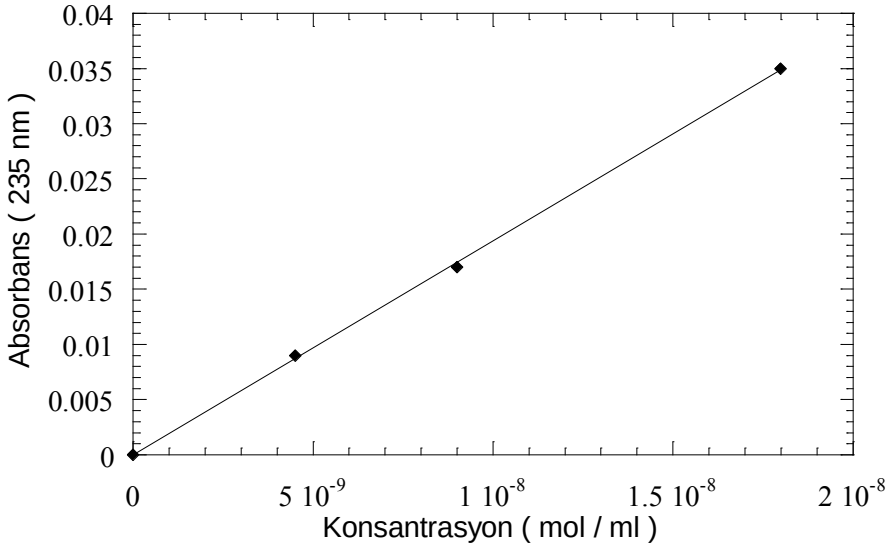
Şekil 3.9 : Akrilamidin dUV / dc grafiği



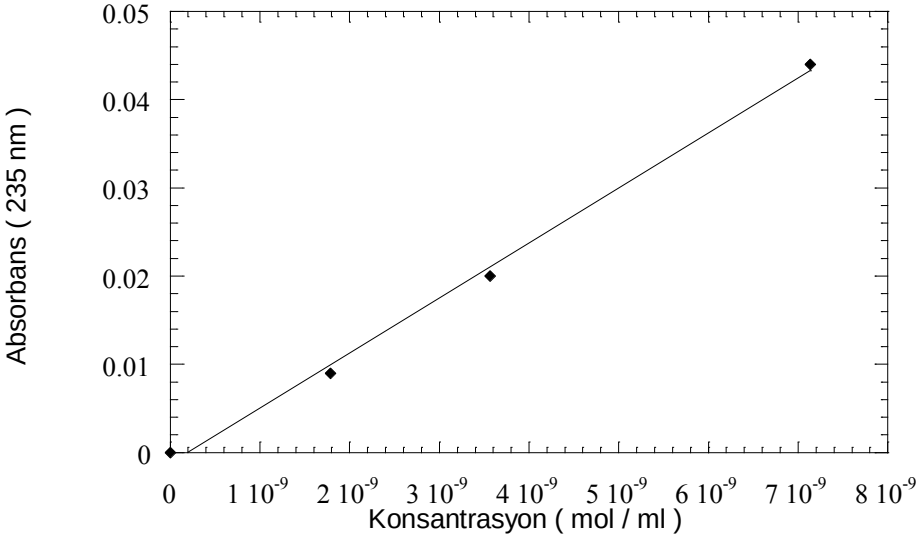
Şekil 3.10 : Vinylpyrrolidonun dUV / dc grafiği



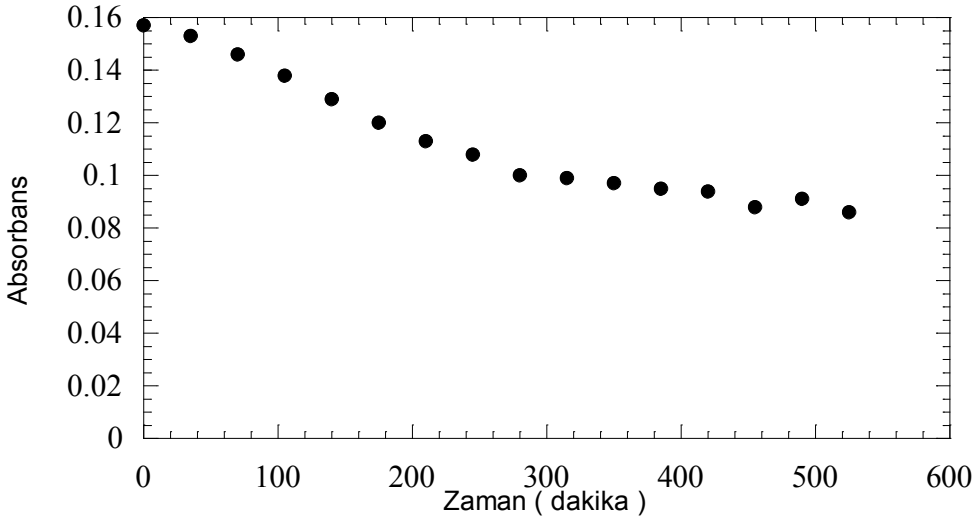
Şekil 3.11 : Poliakrilamidin dUV / dc grafiği



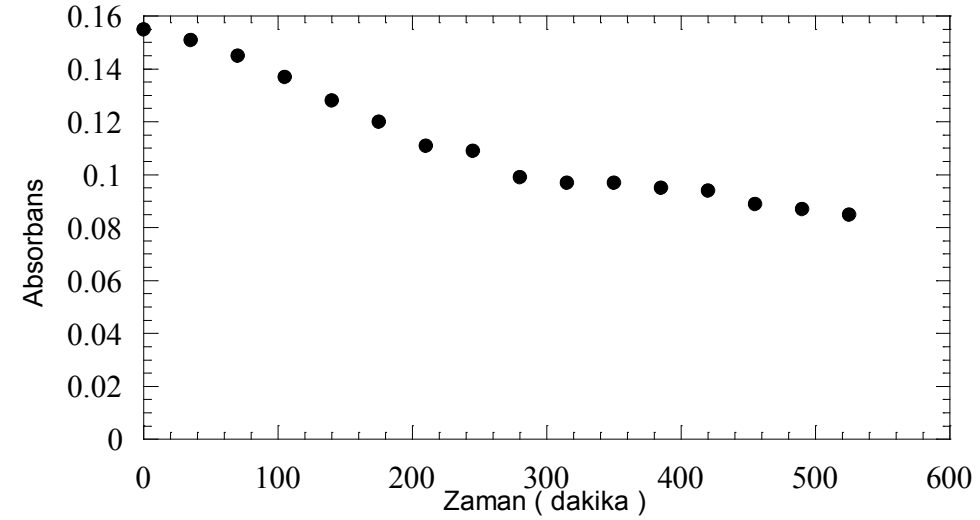
Şekil 3.12 : PVP' nin dUV / dc grafiği



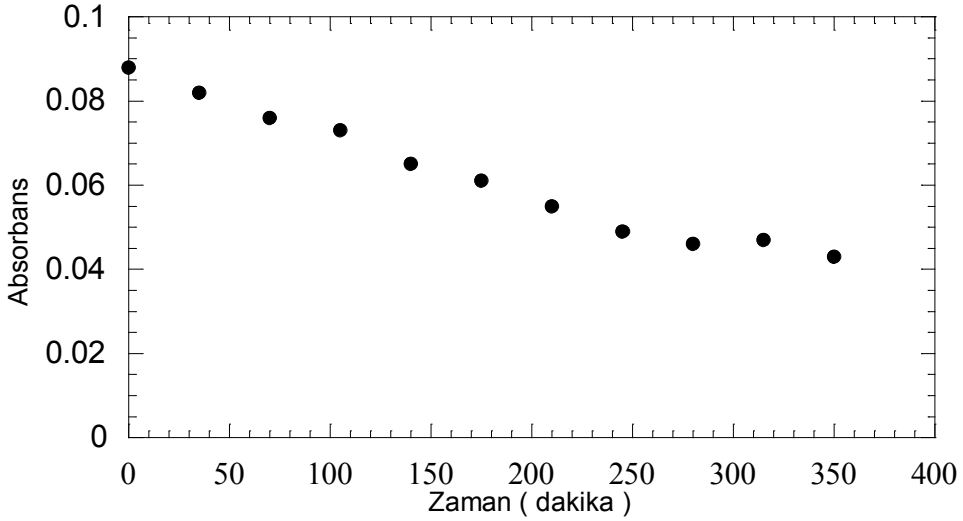
Şekil 3.13 : ACV'nin dUV / dc grafiği



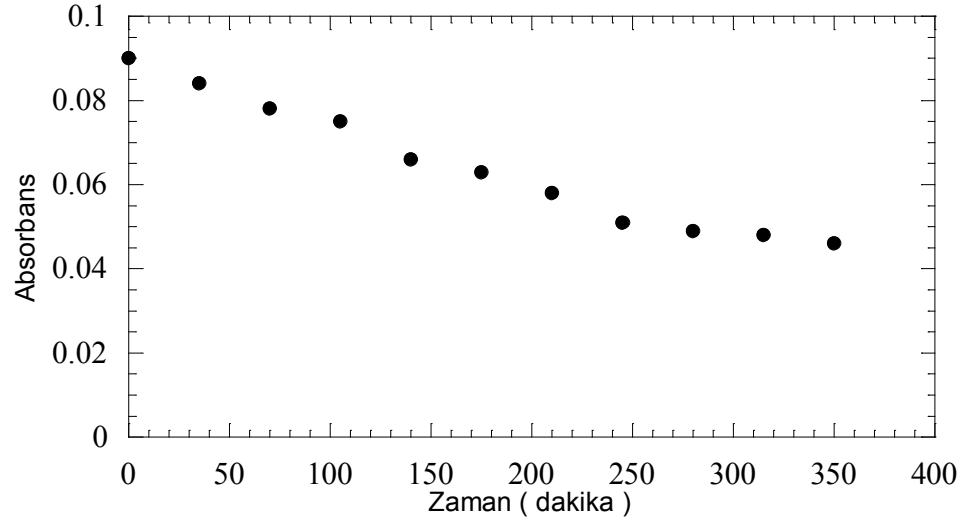
Şekil 3.14: %50 A-%50 VP'lik 1.deneyde absorbans azalması
($A_0 = 0.5\ 10^{-5}$ gram = $7.0343\ 10^{-8}$ mol, $VP_0 = 0.5\ 10^{-5}$ gram = $4.5004\ 10^{-8}$ mol)



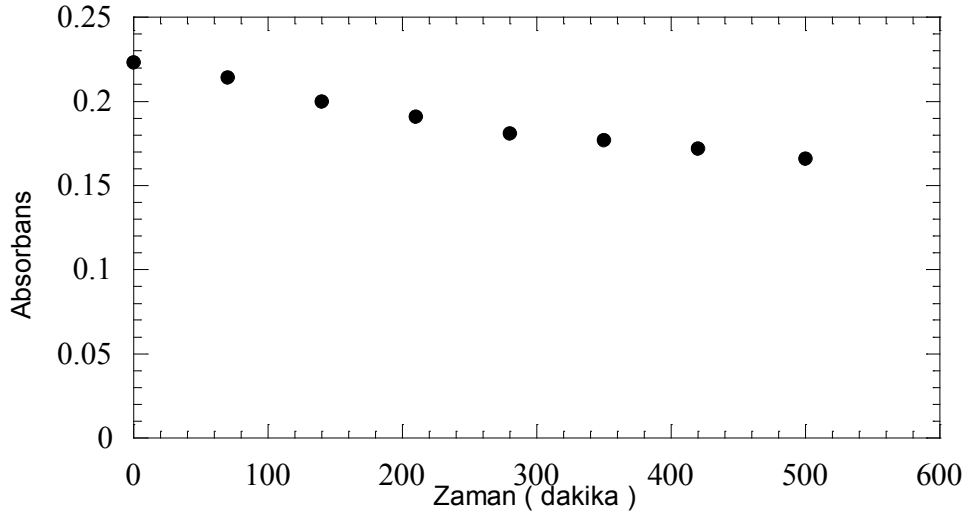
Şekil 3.15 : %50 A-%50 VP'lik 2.deneyde absorbans azalması
($A_0 = 0.5\ 10^{-5}$ gram = $7.0343\ 10^{-8}$ mol, $VP_0 = 0.5\ 10^{-5}$ gram = $4.5004\ 10^{-8}$ mol)



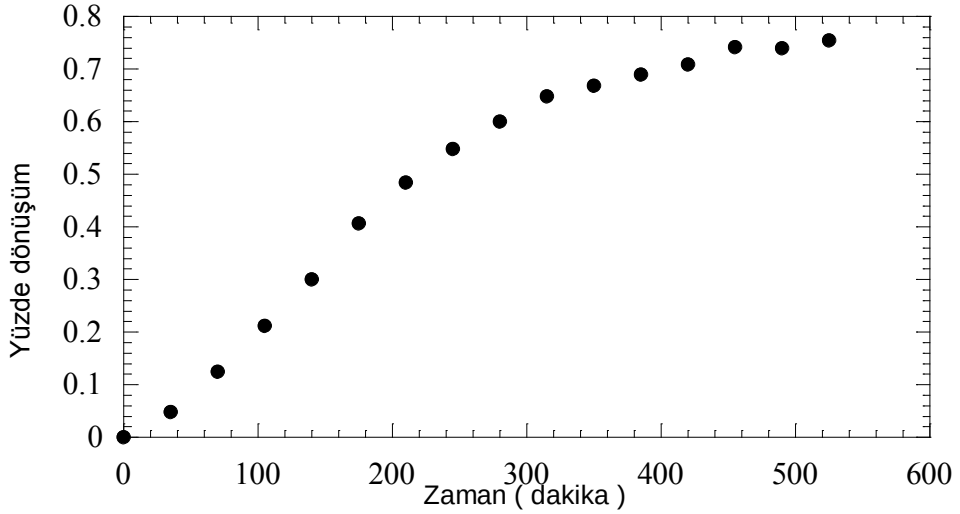
Şekil 3.16 : %75 A-%25 VP'lik 1.deneyde absorbans azalması
($A_0 = 0.75\ 10^{-5}$ gram = 1.05510^{-7} mol, $VP_0 = 0.25\ 10^{-5}$ gram = $2.2502\ 10^{-8}$ mol)



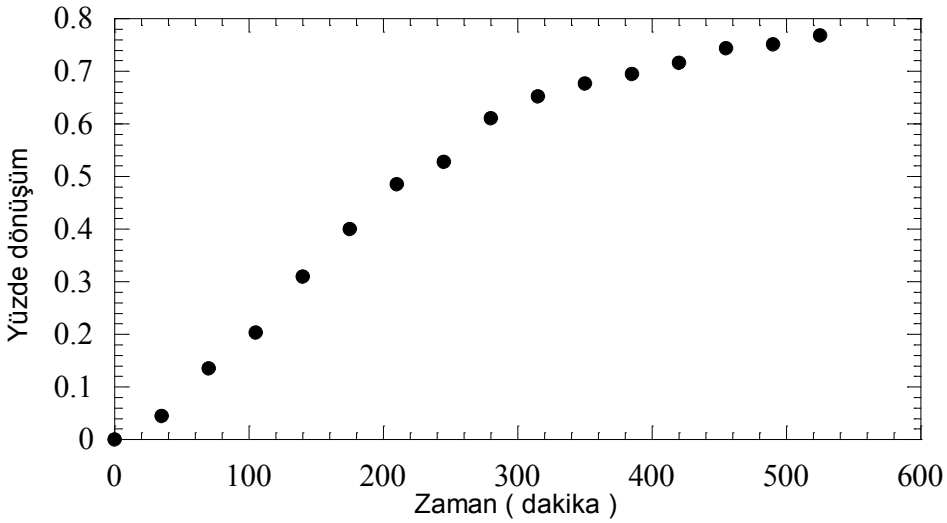
Şekil 3.17 : %75 A-%25 VP'lik 2.deneyde absorbans azalması
($A_0 = 0.75\ 10^{-5}$ gram = 1.05510^{-7} mol, $VP_0 = 0.25\ 10^{-5}$ gram = $2.2502\ 10^{-8}$ mol)



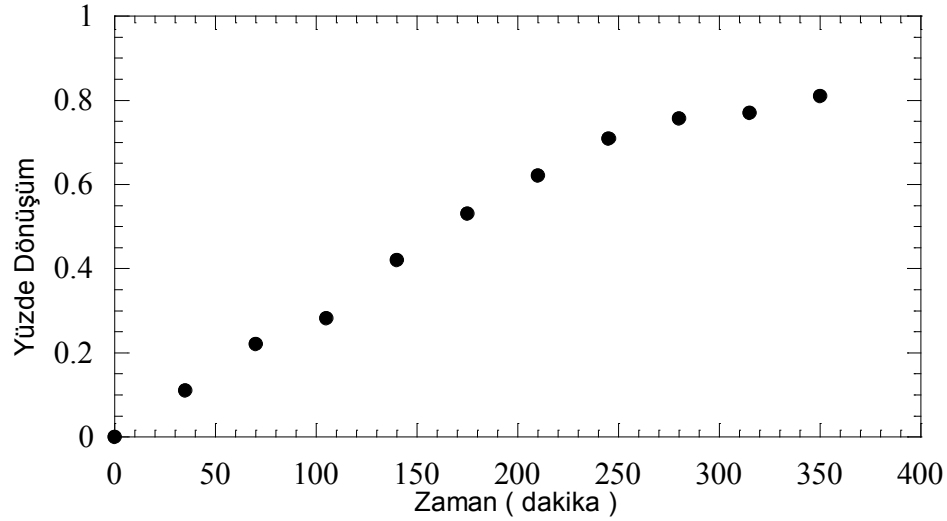
Şekil 3.18 : %25 A-%75 VP'lik deneyde absorbans azalması
($A_0 = 0.25\ 10^{-5}$ gram = $3.5171\ 10^{-8}$ mol, $VP_0 = 0.75\ 10^{-5}$ gram = $6.7506\ 10^{-8}$ mol)



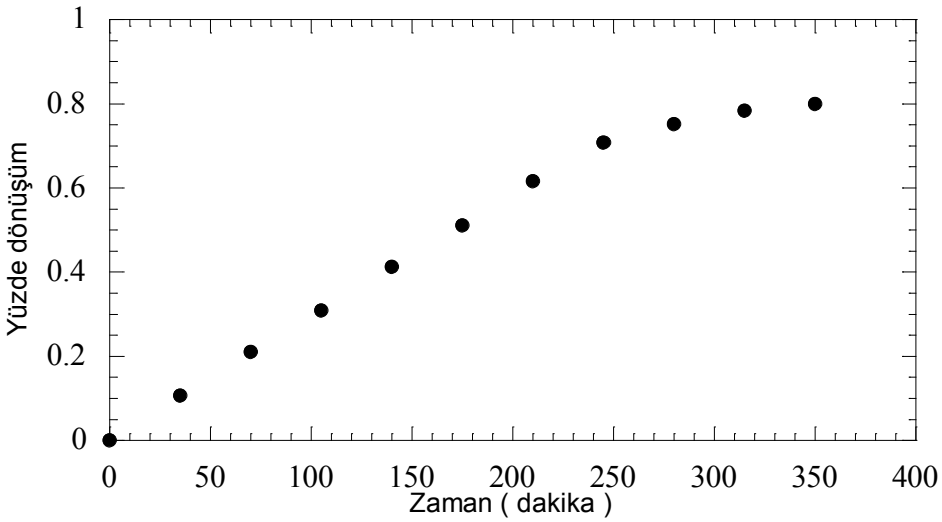
Şekil 3.19 : %50 A-%50 VP'lik 1. deneydeki yüzde dönüşüm



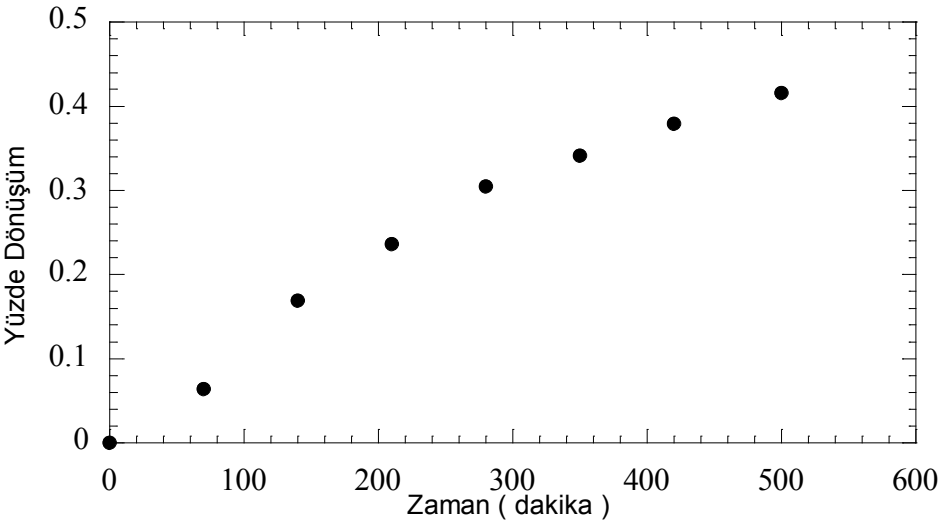
Şekil 3.20 %50 A-%50 VP'lik 2.deneydeki yüzde dönüşüm



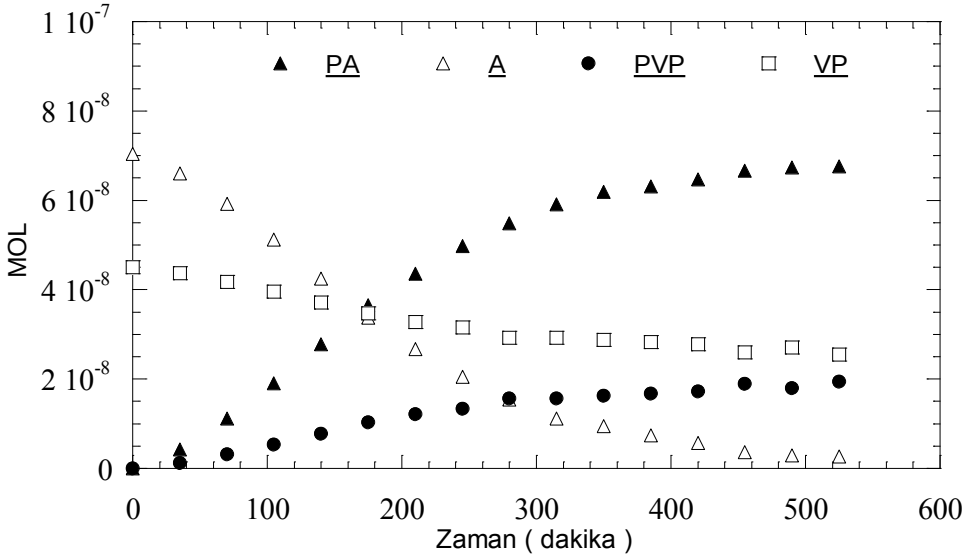
Şekil 3.21 %75 A-%25 VP'lik 1.deneydeki yüzde dönüşüm



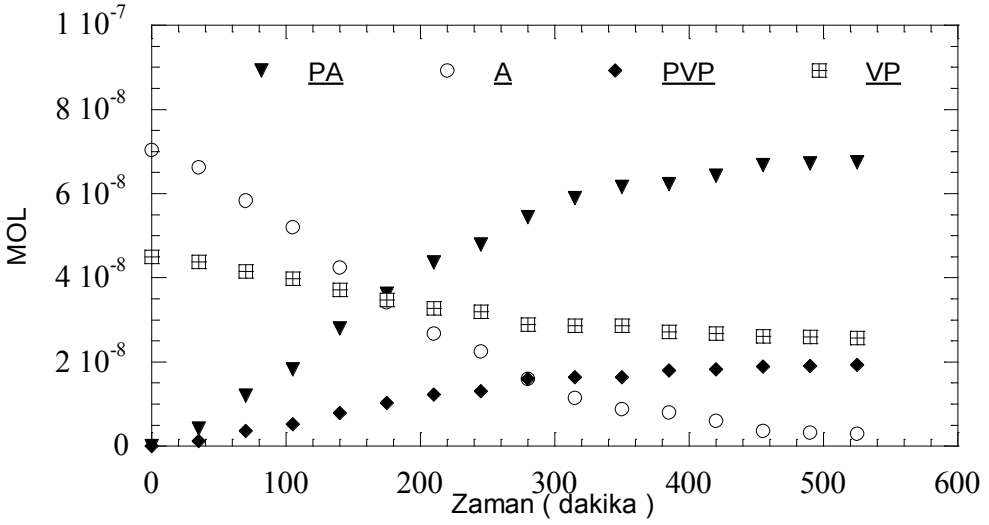
Şekil 3.22 %75 A-%25 VP'lik 2.deneydeki yüzde dönüşüm



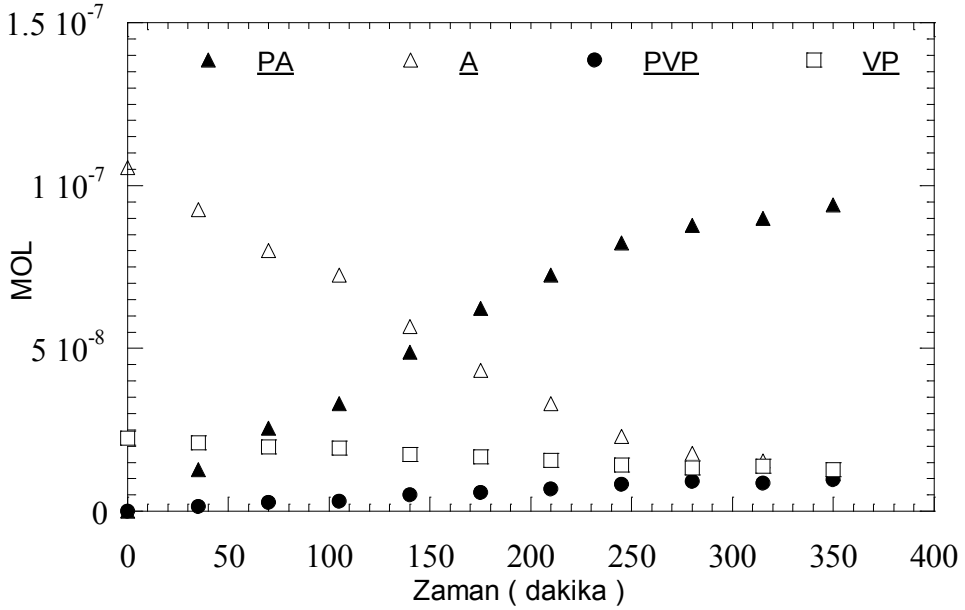
Şekil 3.23 %25 A-%75 VP'lik deneydeki yüzde dönüşüm



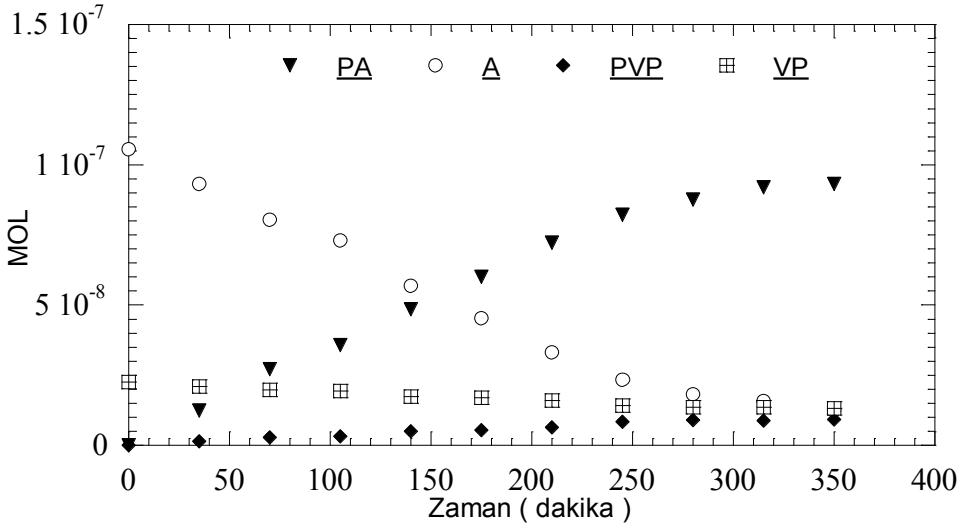
Şekil 3.24 %50 A-%50 VP'lik 1. deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi



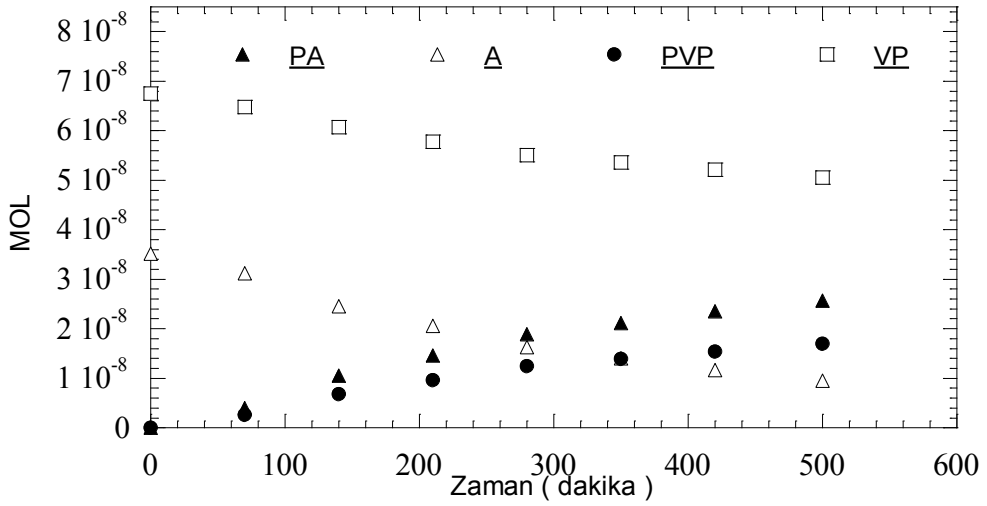
Şekil 3.25 %50 A-%50 VP'lik 2. deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi



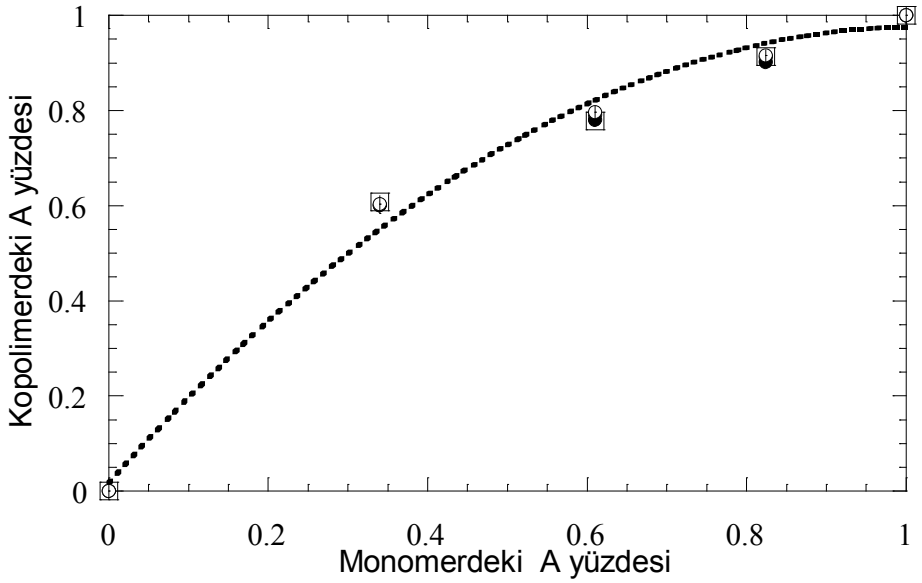
Şekil 3.26 %75 A-%25 VP'lik 1. deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi



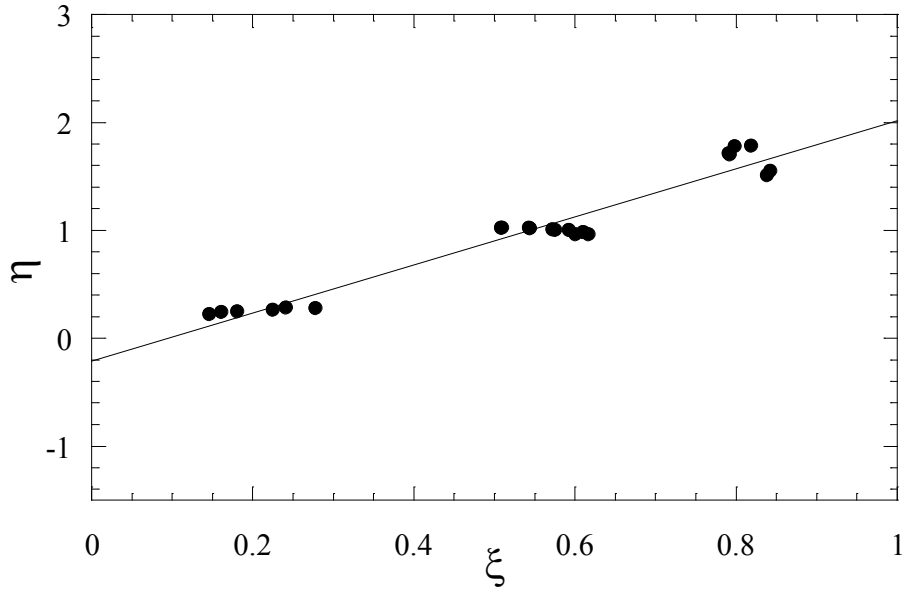
Şekil 3.27 %75 A-%25 VP'lik 2. deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi



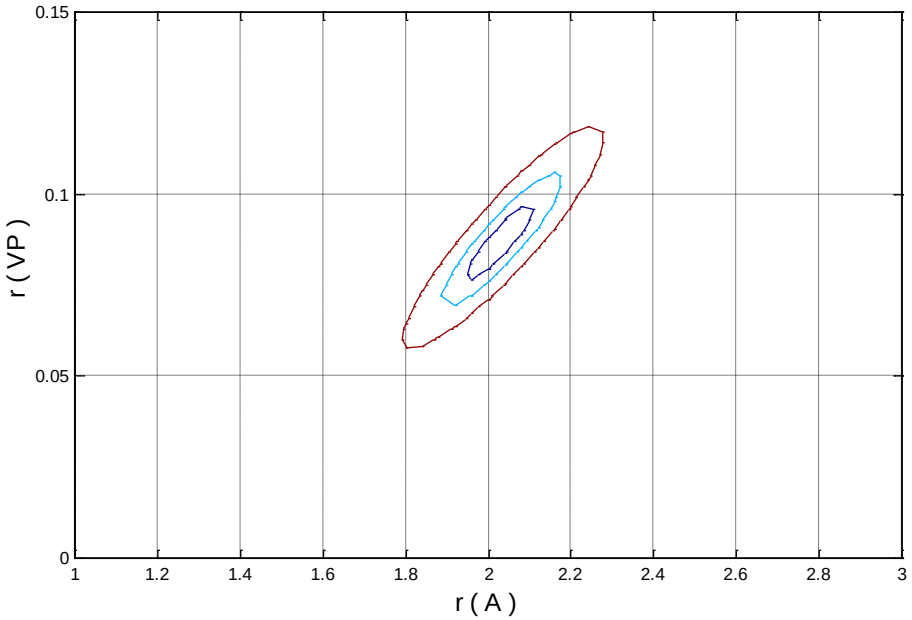
Şekil 3.28 %25 A-%75 VP'lik deneydeki konsantrasyonların zamanla değişimi



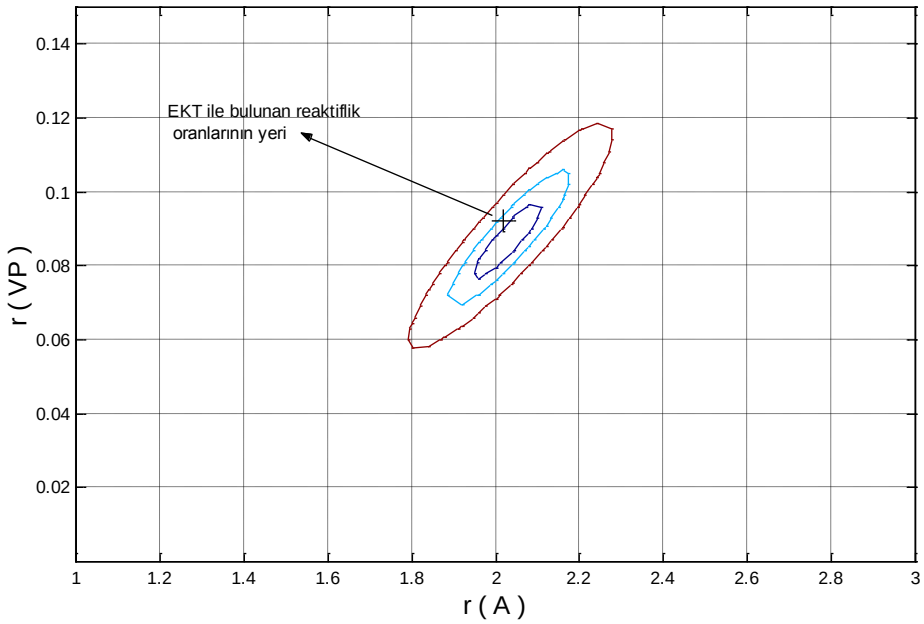
Şekil 3.29 A-VP kopolimerizasyonunda kopolimer bileşiminin başlangıçta alınan akrilamid ile değişimi



Şekil 3.30 A-VP kopolimerizasyonunda % 45 dönüşümlere kadar çizilen EKT grafiği ($\alpha = 0.432$)



Şekil 3.31 EVM yöntemiyle % 75 dönüşüm oranına kadar çizilen χ^2 haritaları



Şekil 3.32 EVM yöntemiyle – EKT yöntemi sonuçlarının karşılaştırılması

ÖZGEÇMİŞ

12.11.1976 yılında Kütahya'nın Gediz İlçesi'nde doğdu. 1994 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Fizik Eğitimi Bölümüne girdi.1998 yılında mezun oldu. Bir süre öğretmenlikten sonra yüksek öğretim kurumunun merkezi sınavıyla araştırma görevlisi oldu. Halen İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Müh. Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.