

# Kompozisyon kaymasının kopolielektrolitin yapısına ve özelliklerine etkileri

Didem SÜNBÜL\*, Ahmet GİZ

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

Polielektrolitler yüklü birim içeren polimerlerdir. Biri yüklü ve diğeri yüksüz iki monomerin polimerleşmesi ile oluşan malzemeye kopolielektrolit denir. Gıda ve kimya sanayinde kıvam arttırıcı olarak kullanılırlar. Monomerlerin reaktiflikleri çok farklı olduğunda tepkime sırasında komonomer karışımının bileşimi sürekli değişir. Bu koşullarda oluşan kopolimerin bileşimi de reaksiyon süresince değişmektedir. Kompozisyon kayması dediğimiz bu etki reaksiyon süresince üretilen kopolimerin fiziksel özelliklerinin de farklılık içermesine yol açar. Yüklü, az yüklü ve yüksüz zincirlerin karışımı şeklinde oluşan malzemenin sadece bir kısmı viskoziteye katkı sağlar. Sodyum stiren sülfonat (NaSS) ve akrilamit (Aam) kopolimeri de polielektrolit yapıdadır. Çalışmamızda bu monomerlerin Tulane üniversitesinde sürekli izleme altında yapılan kopolimerizasyon deney verileri değerlendirilmiştir. Monomer karışımındaki ani NaSS kesri  $f_a$  ve bu kesirdeki dönüşüme göre türevi  $df_a/dx$ 'den elde edilen ani olarak polimere katılan malzemedeki yüklü malzemenin kesri  $F_a$ ,  $F_a = f_a - (1-x)(df_a/dx)$  formülü ile verilmektedir. Polimere giren NaSS kesri her iki deneyde de, deneyin karakter değiştirdiği noktada aniden artmakta, daha sonra da yüklü malzemenin oranı monomer karışımında azaldıkça polimere katılan malzemedeki azalmaktadır. %50 NaSS deneyinin, ani kompozisyonun dönüşüm üzerinden sayısal olarak integrale edilmesi ile elde edilen malzemenin kompozisyon dağılım grafiğinde, üretilen malzeme üç farklı kompozisyonda yığılma yapar. Reaksiyon karakter değiştirdikten sonra, kompozisyon kayması sonucunda, üretilen malzemedeki yüklü birimlerin oranı %80'lerden 0'a doğru sürekli olarak düştüğü gözlenir. Ürünün daha homojen yapıda olabilmesi için kopolimer sentezinin fazla kompozisyon kaymasına yol açmayan koşullarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Polielektrolitler, kopolimerleşme, karşı iyon yoğunlaşması, polimerleşme kinetiği.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Didem SÜNBÜL. didemsunbul@gmail.com; Tel: (216) 307 22 45.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Kopolimerlerde benzetim çalışması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 21.11.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 03.01.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## The effect of composition drift on the structure and properties of the copolyelectrolyte

### Extended abstract

The viscosity of polymer is a function of its their hydrodynamic volume. Polyelectrolytes which are in very extended conformations due to the electrostatic mutual repulsion of charged units have very large hydrodynamic volumes. This is behind their widespread use as thickening agents for many foodstuffs.

Size of a polymer chain depends on its molecular weight and persistence length. The latter depends on the linear charge density of the chain, which is limited by counterion condensation to one electronic charge per Bjerrum length. The persistence length is also limited by the Debye screening length of the solution, which depends on its total ionic strength.

The composition of the copolymer changes as it forms, if one monomer is depleted faster. This effect, known as the composition drift, is especially important in copolymerization of an ionic and a nonionic monomer. As the composition of the monomer mixture changes the composition of the polymer being produced changes according to the formula,  $F_a = f_a - (1-x)(df_a/dx)$ , where,  $F_a$  is the fraction of monomer a instantaneously entering the copolymer,  $f_a$  is the monomer a fraction in the monomer mixture at that moment and  $x$  is overall conversion. Thus decreasing  $f_a$  indicates that it is entering the reaction at a rate faster than its content in the feed mixture, due to its higher reactivity.

Sodium styrene sulphonate - acrylamide copolymer is a copolyelectrolyte. Here, data obtained in Tulane University by continuous online monitoring of this system are evaluated, the composition drift in these reactions and its consequences are discussed.

It is noted that the reactions performed with 25% and 50% initial NaSS fraction show a sharp corner in the composition versus conversion plots. This corner indicates that the nature of the reaction changes at this point. The reactivity of NaSS suddenly increases, and it begins to enter the reaction at a very high rate and is rapidly depleted. This sudden change of character of the reaction may be indicative of reaching the  $c^*$  concentration where coils come into contact with each other.

To find the instantaneous copolymer composition, the above formula must be applied on the measured monomer composition data. However as the inevitable experimental noise is amplified while taking the derivative, the monomer composition data is first fitted to a fitting function, and the formula is applied to the fitted values. Because of this corner, the data, were fitted in two separate stages. First stage data were fitted to a line and the second stage data were fitted to a quadratic function. The results show that in both experiments the material produced before the corner contained a slightly higher NaSS fraction than in the feed mixture. After the corner, copolymer extremely rich in NaSS was produced. However, as this production rapidly depleted it, the fraction of NaSS in polymerizing material decreased rapidly after the peak value. As a result of changing reaction conditions, about 60 – 70% of the copolymer had NaSS content above the Bjerrum limit, (approximately 30% ionic units), the rest having a distribution between 0 to 30% NaSS.

The composition distribution graphic of the 50% NaSS experiment shows that production material is accumulated at three different compositions. Early production material with 50 - 60% charged units, material produced immediately after the change of character of the reaction containing 80 - 85% charged units and neutral homopolymer produced at the end of the reaction after complete depletion of the charged monomer.

Thus a part of the copolyelectrolyte consists of chains with effective charge densities equal to the Bjerrum limit which are in rigid rod conformation. While other chains have lower charge densities and are in open coil conformations and chains produced at the end of the reaction are uncharged homopolymers with compact coil conformations. Under these conditions main contribution to the solution viscosity comes from the chains in the first category. Copolymers with low charge densities and uncharged homopolymeric material has negligible contribution to the viscosity of the solution. In the literature it has been noted that the reactivity ratios depend on the reaction conditions such as the pH of the medium. If the synthesis were performed under conditions that does not cause significant drift then all of the copolymeric material would contribute maximally to the viscosity.

**Keyword:** Polyelectrolyte, copolymerization, counter ion condensation, polymerization kinetics.

## Giriş

Polielektrolitler, polar çözücülerde yüklü polimer zincirlerine (makro-iyon) ve küçük karşı-iyonlarına ayrılarak iyonize olabilen grupları taşıyan polimerlerdir.

Polielektrolitlerin özellikleri hem polimerden hem de elektrolitlerden oldukça farklıdır. Uzun erişimli elektrostatik etkileşmelere sahiplerdir. Polimere bağlı iyonları çözeltide homojen olarak dağılamazlar. Yükler aynı zincire bağlı olduklarından çözelti ne kadar seyreltik olursa olsun bir arada bulunurlar. Bu da seyreltik polielektrolit çözeltilerinin heterojen olması sonucunu doğurur. Polielektrolitlerde, bükülerek birbirine yaklaşan zincir üstündeki yükler birbirini iteceğinden, dışlanmış hacim yüksüz polimerlerden çok daha fazladır. Polimer zinciri yüksüz polimere göre daha çok şişer. Bu etkiye elektrostatik dışlanmış hacim denir (Barat vd.,1996).

Polielektrolitlerin kullanımı da bu şişme etkisi yüzünden yaygındır. Gıda sanayinde ve su bazlı kimyasallarda kıvam artırıcı olarak kullanım alanı bulmalarını sağlamıştır. Özellikle gıda sanayinde yenebilir polielektrolitler hemen her tür işlenmiş gıdada kullanılmaktadır. Bu kullanımda istenen viskoziteye en az malzeme ile ulaşılması önemlidir.

Polielektrolitlerin çözelti özelliklerinin belirlenmesinde, polimer zincirinin kontür uzunluğu, bellek uzunluğu (persistence length), Bjerrum uzunluğu, kare ortalama uçtan uca mesafe ve jirasyon yarıçapı bilinmesi gereken büyüklüklerdir.

Bellek uzunluğu  $L_p$ , herhangi bağın üzerine diğer bütün bağların izdüşümlerinin ortalamasıdır. Yakın bağlar bu uzunluğa katkıda bulunurken uzaktaki bağlar yönleri rasgele olduğundan katkı vermezler. Sert zincirlerde bellek uzunluğu daha fazla yumuşaklarda ise daha azdır. Bu uzunluk bilindiğinde, zincirin statik özellikleri belirlenebilir. Zincir uzunluğu,  $L$  olmak üzere  $L/L_p \gg 1$  ise daha esnek (Gauss yumak limiti),  $L/L_p \ll 1$  ise daha rijid (rijid çubuk limiti) yapıda bir polimer söz konusudur. Elektrostatik bellek uzunluğu,

$$L_{pe} = (l_B \lambda_D^2) / (4b^2) \quad (1)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $b$  zincir üzerindeki iki yüklü birim arasındaki mesafe,  $\lambda_D$  Debye perdelene uzunluğu olup  $\lambda_D = (\epsilon kT / 2e^2 I)^{1/2}$  şeklinde tanımlanmıştır. İyonik kuvvet  $I$ ,  $n_i$  türü iyonun derişimi,  $z_i$  ise değeriği olmak üzere

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i$$
 ifadesi ile tanımlanır.

Perdelene iki elementer yük arasındaki Coulomb etkileşmesinin termal enerjiye ( $kT$ ) eşit olduğu mesafeye Bjerrum uzunluğu ( $l_B$ ), denir. Bjerrum uzunluğu oda sıcaklığındaki su da  $0.72nm$ 'dir. Polielektrolit etkiler yük yoğunluğuna bağlıdır. Lineer yük yoğunluğu bir Bjerrum uzunluğuna bir yüklü birimden daha fazla olursa çözeltideki karşı iyonlar poli iyon etrafında yoğunurlar (karşı iyon yoğunması) (Manning, 1969). Bu etki zincirdeki net yük yoğunluğunu sınırlandırır. Monomer uzunluğu  $0.25nm$  civarındadır. Bjerrum sınırı yaklaşık olarak zincirdeki her üç monomer biriminden birinin yüklü olmasına karşılık gelmektedir.

Zincirlerde her Bjerrum uzunluğuna bir yüklü birim olması halinde uçtan uca mesafe, jirasyon yarıçapı ve hidrodinamik hacim en büyük değerlerine ulaşır. Daha fazla yüklü birim bulunması, karşı iyon yoğunması yüzünden bu özellikleri etkilemez. Karşı iyon yoğunması hesaba katıldığında, iyonik kuvvetin zayıf olduğu durumlarda, bellek uzunluğuna elektrostatik katkı,

$$L_{pe} = \lambda_D^2 / (4l_B) \quad (2)$$

ifadesi ile verilir. Ancak iyonik kuvvetin fazla olduğu durumlarda elektrostatik bellek uzunluğu Debye perdelene uzunluğu ile sınırlıdır.

$$L_{pe} \cong \lambda_D \quad (3)$$

Toplam bellek uzunluğu ise zincirin özgün bellek uzunluğu (intrinsic persistence length) ile elektrostatik katkının toplamıdır.

$$L_p = L_{po} + L_{pe} \quad (4)$$

Yüklü grupların bir Bjerrum uzunluğu aralığı ile yerleştirilmesi sonucunda, asgari iyonik monomer kullanımı ile en büyük hidrodinamik hacim elde edilir (Dautzenberg vd., 1994).

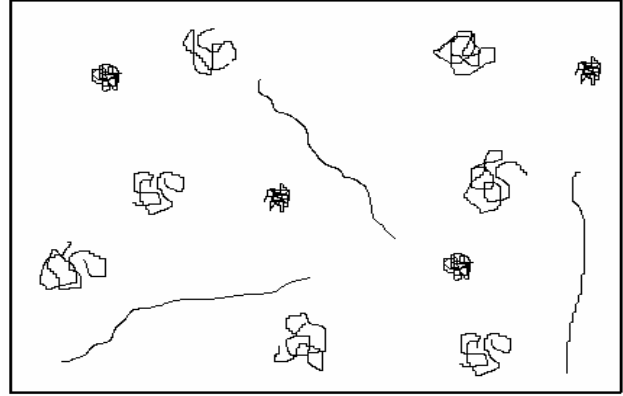
Polielektrolitler tek bir monomeri polimerleştirerek elde edilebildiği gibi birden fazla monomerden de üretilebilirler. Bu durumda oluşan malzemeye kopolielektrolit denir. Kopolielektrolitlerde her iki monomer de yüklü olabileceği gibi biri yüklü diğeri yüksüz de olabilir. Kopolielektrolitlerin fiziksel özellikleri de doğal olarak kompozisyonlarından kaynaklanır.

Malzemenin kompozisyonu reaksiyon koşullarına bağlıdır. Bu koşullar ise reaksiyon sırasında sürekli değişmektedir (Örneğin monomerlerin derişimleri azalmakta, oranları değişmekte ve ürün derişimi ile viskozite artmaktadır.). Bu değişen koşullarda yapılan üretimin sonucu olarak da, erken ve geç üretilen malzemenin yapıları ve fiziksel özellikleri farklılık gösterebilmektedir.

İstatistiksel zincir kopolimerleşmesinde oluşan malzemenin yapısı hem besleme kompozisyonuna hem de monomerlerin reaktifliklerine bağlıdır. Monomerlerden birinin diğlerinden çok daha aktif olduğu reaksiyonlarda aktif monomer hızla tükendiğinden reaksiyon kabındaki oranı reaksiyon boyunca azalır, oluşan kopolimerin bileşimi de reaksiyon süresince değişir. Kompozisyon kayması denen bu etki reaksiyon süresince üretilecek kopolimerin fiziksel özelliklerinin de değişmesine yol açar.

Eğer aktif monomer reaksiyon bitmeden tamamen tükenir ise reaksiyonun son kısmında homopolimer elde edilir. Yüklü monomer daha aktif ise ilk o tükeneceğinden reaksiyonun son kısmında yüksüz polimerler oluşur. Sentezlenen malzeme yüklü, az yüklü ve yüksüz zincirlerin karışımıdır. Yüksüz zincirler kapalı yumaklar, az yüklü olanlar daha açık yumaklar halinde ve sadece çok yük taşıyan zincirler maksimum açıklıkta (tuzsuz ortamda rijid çubuk konformasyonunda) bulunurlar (Şekil1).

Kompozisyon kayması yok ya da az miktarda ise kompozisyonu oluşturan zincirlerde yüklü ve yüksüz birimler zincir üzerinde rastgele dağılırlar ancak bu rastgele dağılım sabit bir ortalama etrafında dağılımdır. Yukarıda belirtilen, ortalamanın da sürekli kayıyor olduğu duruma göre daha az saçılma gösterir. Tüm malzemenin Bjerrum limitinin biraz üstünde yük içermesi halinde elde edilen malzemenin viskozitesi de olabilecek en büyük değeri alır.



Şekil 1. Kompozisyon kayması gözlenen bir kopolimerleşmede polimer çözeltisi tasviri

Koşulların nasıl değiştiğini ve üretilen malzemenin yapısını takip edebilmek için bu reaksiyonun sürekli izlenmesi gerekmektedir.

Florenzano, Reed ve diğeri (1998) kopolimerizasyonun otomatik ve sürekli olarak bilgisayarla izlenmesi (ACOMP) olarak adlandırdıkları bir teknik geliştirdiler. Bu teknikte reaksiyon ortamından sürekli olarak çekilen örnek seyreltilerek çeşitli detektörlerden geçirilir. Bu şekilde zamana bağlı olarak alınan örneğin, bileşimi, dönüşüm oranı, molekül ağırlığı ve viskozitesi aynı anda belirlenir.

ACOMP tekniğiyle reaksiyon süresince sürekli olarak veri elde edilir. Bilgisayarlı sürekli izleme teknikleri, hem monomer hem de polimerin bileşimlerinin, dönüşümün ve molekül ağırlığının zamana bağlı olarak nasıl değiştiğini gözlemeye olanak verir (Çatalgil-Giz vd., 2002; Sünbül ve Giz, 2006; Sünbül vd., 2004). Van der Meer (1978) ile Rintoul ve Wandrey (2005a,b) kopolimerizasyon sistemleri için,

McFarlane (1980) poliakrilamit, ve Patino-Leal (1980) poliüretan oluşumu için sürekli izleme teknikleri geliştirmişlerdir.

### Kompozisyon kayması

Tulane üniversitesi fizik laboratuvarında sürekli izleme altında yapılan, yüklü monomer olarak sodyum stiren sulfonat (NaSS) ve yüksüz monomer olarak da akrilamit (Aam) kullanılan suda polimerleşme verileri burada incelenmiştir (Parıl A. vd.)

Reaktivlik oranları kullanılmaksızın, doğrudan monomer kompozisyonu ve dönüşüm verilerinden herhangi bir anda polimere giren malzemenin kompozisyonu,

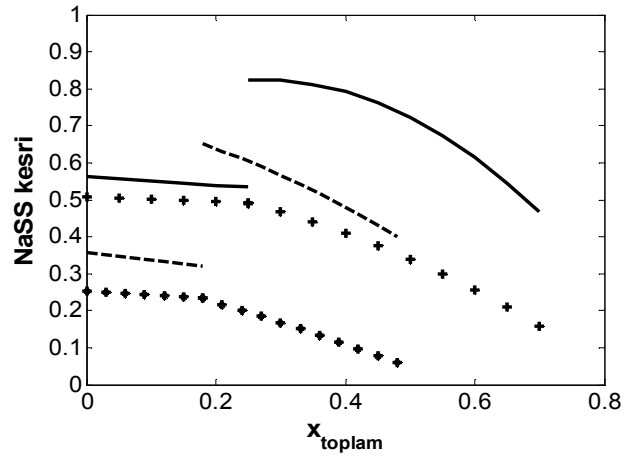
$$F_a = f_a - (1-x) \frac{df_a}{dx} \quad (5)$$

şeklinde verilir (Parıl, A., vd 2007). Burada  $F_a$  polimere katılmakta olan malzemedeki a monomeri (burada NaSS) kesri,  $f_a$ , o anda monomerdeki a monomeri kesri ve  $x$  de dönüşümdür.  $F_a$  ve  $f_a$ 'nın birbirlerine eşit olmaları halinde, yani polimere ani olarak katılan malzemenin bileşimi o andaki monomer karışımına eşit ise kalan malzemenin kompozisyonu kaymaz,  $F_a$  büyük ise kalan malzede a monomeri kesri azalır. Polimere  $x$  kadar malzeme katıldığında, a monomeri  $x F_a$ , b monomeri de  $x(1-F_a)$  kadar azalmaktadır. Bu esnada ortamda  $f_a(1-x)$  kadar a monomeri ve  $(1-f_a)(1-x)$  kadar da b monomeri bulunduğu kompozisyondaki kayma denklem (5) ile verilir.

İncelenen deneyde monomer konsantrasyonları izlenmiş, polimer konsantrasyonları denklem (5)'den elde edilmiştir. Bu nedenle, denklemde  $f_a$  ve  $df_a/dx$  bilinen  $F_a$  ise bilinmeyendir. Denklem doğrudan deneysel verilere uygulanması, içerdiği türev terimi verilerdeki saçılmayı arttırdığından, uygun değildir. Veriler önce bir fonksiyona oturtulmuş daha sonra denk-

lem (5) bu fonksiyona uygulanmıştır. İlk kısımdaki veriler için lineer, son kısımdaki veriler için de kuadratik fonksiyonlar kullanılmıştır.

Şekil 2'de başlangıç kesri %50 NaSS olan deneyde dönüşüme bağlı olarak monomerdeki NaSS kesri (+) işaretleri ile, polimere katılan malzemedeki NaSS kesri de düz çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız ve kesikli çizgiler de başlangıç kesri %25 NaSS olan deneyde, monomer ve polimerdeki NaSS kesrini dönüşüme göre vermektedir. Polimere giren NaSS kesri her iki deneyde de deneyin karakter değiştirdiği noktada aniden artmakta, daha sonra da yüklü malzemenin oranı monomerde azaldıkça polimere katılan malzede de azalmaktadır.



Şekil 2. Sudaki NaSS-Aam kopolimerizasyonunda monomerdeki ve polimere katılan malzemedeki NaSS kesrinin toplam dönüşüme göre grafiği (Başlangıç kesri %50 NaSS olan deneydeki, NaSS kesri artı (+) ve polimerde NaSS kesri düz çizgilerle, başlangıç kesri %25 NaSS olan deneydekiler ise sırasıyla yıldız ve kesikli çizgilerle gösterilmiştir)

Tepkimenin karakter değiştirdiği köşe noktası %50 NaSS deneyinde %25 dönüşüme, %25 NaSS deneyinde ise %18 dönüşüme karşı gelmektedir. Her iki deneyde de benzer davranışın olması bu köşe oluşumunun deneysel hatalardan kaynaklanmayıp gerçek bir etki olduğuna işaret etmektedir. Bu aşamada monomerlerden hiçbiri tükenmemiş, hatta kompozisyonda ciddi bir kayma oluşmamıştır. Bu nedenle olayın c\* derişimine ulaşılmasından kaynaklanması en

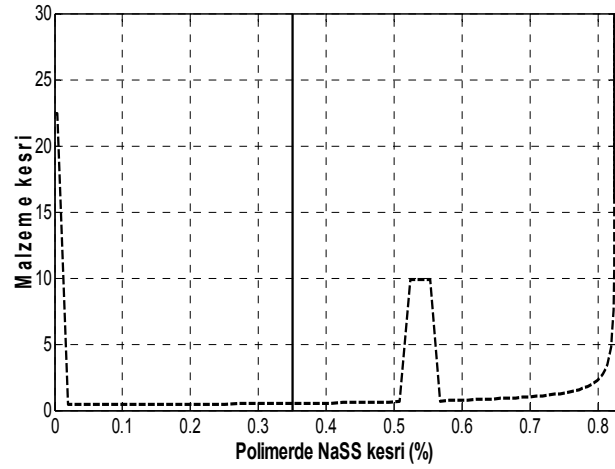
büyük olasılıktır. Her ne kadar seyreltik çözeltide çalışılıyor ise de polielektrolit zincirler çok açık konformasyonlar aldıklarından tepkimenin bu aşamasında tüm hacmin zincir yumakları ile dolduğu  $c^*$  derişimine ulaşılmış olması mümkündür. Dönüşüm daha arttığında yüklü yumaklar yüklü monomeri elektrostatik olarak itemezler, bunun sonucunda iyonik monomer gerçek (intrinsic) reaktiflik değerlerine ulaşırlar.

Daha az (%25) iyonik malzeme içeren polimerde bu noktaya daha erken varılması iki sebepten kaynaklanır. Her iki durumda da üretilen polimer Bjerrum limitinde ya da limitin üstünde yük içerdiğinden, karşı iyon yoğunluğu dikkate alındığında, zincirlerdeki net yük yoğunluğu takriben aynıdır. Ancak %25 yüklü monomer kullanıldığında, toplam iyon derişimi daha azdır. Bu nedenle de Debye ekranlama uzunluğu daha fazla olup elektrostatik dışlanmış hacim ve elektrostatik bellek uzunlukları daha fazladır.

Veriler %25 ve %50 başlangıç NaSS kesri ile üretilen polielektrolitin şekil 1'de gösterilen türden heterojen yapıya sahip olacağını göstermektedir. Şekil 3'te %50 NaSS deneyinin sonucunda oluşan malzemenin kompozisyon dağılım grafiği verilmiştir. Dağılım, şekil 2'teki ani kompozisyonun dönüşüm üzerinden sayısal olarak integre edilmesi ile elde edilmiştir. Grafik tüm kopolimer içinde belli bir kompozisyona sahip olan malzemenin kesrini içerdiği NaSS kesrinin fonksiyonu olarak vermektedir. Düşey eksen toplam malzeme bire normalize olacak şekilde seçilmiştir. Gerçek kompozisyon dağılımı, şekilde verilen dağılımın ortalama polimerizasyon derecesine karşı gelen bir Gauss eğrisi ile konvolüsyonudur. Ancak bu konvolüsyon nicel bir fark yaratmaz.

Grafikte, üretilen malzemenin üç farklı kompozisyonda yığılma yaptığını görülmektedir; erken üretilen ve %50-60 yüklü birim içeren kısım, tepkimenin karakter değiştirmesinden hemen sonra üretilen ve %80-85 yüklü birim içeren kısım ve tepkimenin en sonunda üretilen yüksüz homopolimer. Reaksiyon karakter değiştirdikten sonra üretilen malzemede ise kompozisyon kay-

ması yüzünden yüklü birimlerin oranı %80'lerden 0'a doğru sürekli olarak düşmektedir.



Şekil 3. %50 NaSS deneyinin sonucunda oluşan malzeme için kompozisyon dağılımı

## Sonuçlar

Kompozisyondaki kaymaya bağlı olarak; kopolimerin statik özelliğini belirlememizi sağlayan  $L_p$  uzunluğu oluşan kopolimerde belli bir değere değil bir dağılıma sahiptir. Bu uzunluğun değişim göstermesinin sonucu olarak da polimer zincirlerinin hidrodinamik hacimleri de sadece molekül ağırlığına değil aynı zamanda içerdiği yüklü monomer kesrine de bağlı olmakta ve yüklü monomer kesrine bağlı olarak değişmektedir.

Kopolimerin viskozitesi bu etkiler sonucunda kompozisyon kaymasına bağlı olarak içerdiği moleküllerin ağırlıklı ortalaması ile belirlenir.

Malzemede sadece Bjerrum limiti üstünde yüklenmiş zincirler rijit çubuk konfigürasyonu olarak viskoziteye maksimum katkı sağlarken az yüklü zincirler açık yumaklar halinde ve tepkimenin son aşamalarında üretilen yüksüz zincirler daha tıkız yumaklar halinde bulunurlar. Bu nedenle viskoziteye katkıları daha azdır.

Deneylede başlangıç monomer derişimi aynıdır. Molekül ağırlıkları da takriben aynı olmuştur. (Parıl vd. Yayına sunuldu.) Sapmanın %25 yüklü monomer içeren deneyde daha erken olması uçtan uca mesafenin ve dolayısı ile bellek uzunluğunun az yük içeren polimerde daha fazla

olduğu demektir. Yükün az olması Debye ekranlama uzunluğunun daha fazla olmasına yol açar. Deney koşullarında, ekranlama uzunluğunun, bellek uzunluğunu belirlemede temel etmen olduğunu gösteren bu sonuç viskozimetre deneyleri ile sınanmalıdır.

Yüklü monomerlerin reaktiflik oranlarının ortam pH'ı ile değiştiği, literatürde gösterilmiştir (Rintoul ve Wandrey, 2005a,b; Paril vd., 2007). Kompozisyon kaymasından kaçınabilmek mümkün olduğu takdirde istenilen özelliklere sahip ve tüm ürünün viskoziteye azami katkı verdiği malzemelerin üretimi gerçekleşecektir.

### Sembol listesi

$L_p$	: Bellek uzunluğu (nm)
$L$	: Zincir uzunluğu (nm)
$b$	: Zincir üzerindeki iki yüklü birim arasındaki mesafe (nm)
$\lambda_D$	: Debye perdeleme uzunluğu (nm)
$I$	: İyonik kuvvet (mol/l)
$n_i$	: $i$ türü iyonun derişimi (mol/l)
$z_i$	: $i$ türü iyonun değerliği
$l_B$	: Bjerrum uzunluğu (nm)
$L_{pe}$	: Elektrostatik bellek uzunluğu (nm)
$L_{p0}$	: Özgün bellek uzunluğu (nm)
$F$	: Polimere katılmakta olan malzemedeki monomer kesri
$f$	: Besleme monomer kesri
$x$	: Dönüşüm oranı
$k$	: Boltzman sabiti (J/K)
$T$	: Sıcaklık (°K)
$\varepsilon$	: Dielektrik sabiti ( $C^2/(N.m^2)$ )

### Kaynaklar

Barat, J. L., Joanny J. F., (1996). Theory of polyelectrolyte solutions. In: Prigogine I, Rice SA, eds. Advances in Chemical Physics, 1–66, New York: John Wiley.

Çatalgil-Giz, H., Giz, A., Alb, A. M., Koç A. O. ve Reed, W. F., (2002). Online Monitoring of Composition, Sequence Length, and Molecular Weight Distributions during Free Radical Copolymerization, and Subsequent Determination of

Reactivity Ratios, *Macromolecules*, **35**, 6557-6571.

Dautzenberg H., Jaeger, W., Kötz, J., Philipp, B., Seidel, Ch., Stscherbina, D., (1994). Polyelectrolytes, 87-129, Hanser Publishers.

Florenzano, F.H., Strelitzki, R. and Reed, W.F., (1998). Absolute, On-Line Monitoring of Molar Mass during Polymerization Reactions, *Macromolecules*, **31**, 7226-7238.

Manning, G. S. (1969). Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties. *Journal of Chemical Physics*, **51**, 924-933.

McFarlane, R., Reilly, P. M. and O'Driscoll, K. F., (1980). Comparison of the precision of estimation of copolymerization reactivity ratios by current methods, *Journal Polymer. Science, Polymer Chemistry. Edition*, **18**, 251-257.

Van der Meer, R., Linssen, H. N. and German, A. L., (1978). Improved methods of estimating monomer reactivity ratios in copolymerization by considering experimental errors in both variables, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **16**, 2915-2930.

Paril, A., Alb, A., M., Giz, A., T. ve Çatalgil-Giz, H., (2007). Effect of medium pH on the reactivity ratios in acrylamide acrylic acid copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 968-974.

Paril, A., Sünbül, D., Alb, A. M., Reed, W. F., Giz, A. T., Çatalgil-Giz, H. (yayın aşamasında) Reactivity ratios in sodium styrene sulfonate acrylamide copolymerization: implicit penultimate effect studied by on-line monitoring

Patino-Leal, H., Reilly, P. M. and O'Driscoll, K. F., 1980. On the estimation of reactivity ratios, *Journal Polymer Science, Polymer Letters Edition*, **18**, 219-227.

Rintoul, I. and Wandrey, C., (2005a). Polymerization of ionic monomers in polar solvents: kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide / acrylic acid, *Polymer*, **46**, 4525-4532.

Rintoul, I. and Wandrey, C., (2005b). Approach to predict copolymer compositions in case of variable monomer reactivity, *Macromolecules*, **38**, 8108-8115.

Sünbül, D., Çatalgil-Giz, H., Reed, W. and Giz, A., (2004). An Error-in-Variables Method for Determining Reactivity Ratios by On-Line Monitoring of Copolymerization Reactions, *Macromolecules Theory and Simulation*, **13**, 162-168.

Sünbül, D., Giz, A. T., (2006). An error in variables method for determining the implicit penultimate copolymerization ratios by on-line monitoring of reactions., *Macromolecules Theory and Simulation*, **15**, 311-320.