

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**STİREN-MALEİK ANHİDRİT KOPOLİMER SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU**

DUYGU AKGÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Taner TANRISEVER (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Hilmi NAMLI
Prof. Dr. Mehmet Sabih ÖZER

BALIKESİR, KASIM - 2021

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimer Sentez ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Duygu AKGÜN

(imza)

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından (BAP) 2016/152 nolu proje ile desteklenmiştir.



ÖZET

STİREN-MALEİK ANHİDRİT KOPOLİMER SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
DUYGU AKGÜN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. TANER TANRISEVER)

BALIKESİR, KASIM - 2021

Bu çalışmada, azot atmosferi 70°C de toluen ortamında farklı derişim oranlarında stiren (St) ve maleik anhidrit (MA) monomerleri kullanılarak SMA kopolimerleri elde edilmiştir. SMA kopolimerlerinin karakterizasyonu için FTIR, volumetrik analiz (titrasyon), elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca, anhidrit formdaki SMA kopolimerin modifikasyonu ile asit formdaki kopolimerler de elde edilmiştir. Kopolimer içindeki St/MA oranları bulunmuştur. Reaksiyon başındaki St/MA oranı ile reaksiyon sonunda oluşan SMA kopolimeri içindeki St/MA oranlarının ilişkileri tartışılmıştır. Anhidrit formdaki kopolimerlerin, St/MA mol oranları titrimetrik yöntem ile 2,57 - 3,55 olarak bulunmuştur. Asidik formdaki kopolimerlerin, St/MA mol oranları titrimetrik yöntem ile 3,12 - 3,82 olarak bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: maleik anhidrit, stiren, kopolimerizasyon, titrimetrik yöntem, polimerizasyon kinetiği.

Bilim Kod / Kodları : 20110, 20115

Sayfa Sayısı : 108

ABSTRACT

STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

MSC THESIS

DUYGU AKGÜN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF.DR. TANER TANRISEVER)

BALIKESİR, NOVEMBER - 2021

In this study, SMA copolymers were obtained by using styrene (St) and maleic anhydride (MA) monomers in different concentration ratios in a nitrogen atmosphere at 70°C in toluene as solvent. For the characterization of SMA copolymers FTIR, volumetric analysis and elemental analysis methods were used. Copolymers in acid form were also obtained by modification of SMA copolymer from anhydride form. St/MA ratios in the copolymer were found. The relationships between the St/MA ratio at the beginning of the reaction and the St/MA ratios in the SMA copolymer formed at the end of the reaction are discussed. St/MA mole ratios of copolymers in anhydride form were found as 2.57 - 3.55 by titrimetric method. St/MA mole ratios of copolymers in acidic form were found as 3.12 - 3.82 by titrimetric method.

KEYWORDS: maleic anhydride, styrene, copolymerization, titrimetric method, polymerization kinetics

Science Code / Codes : 20110, 20115

Page Number : 108

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Polimer İle İlgili Genel Kavramlar	1
1.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	2
1.2.1 Katyonik Zincir Polimerizasyonu	2
1.2.2 Anyonik Zincir Polimerizasyonu	3
1.2.3 Serbest Radikalik Zincir Polimerizasyonu	4
1.3 Katılma Polimerizasyonunda Başlatıcı Etkinliği	5
1.4 Kopolimerleşme Eğilimi	5
1.5 Kütle Polimerizasyonu	7
1.6 Stiren ve Maleik Anhidrit Monomerleri	8
1.6.1 Stiren Monomeri	8
1.6.2 Maleik Anhidrit (MA) Monomeri	10
1.7 Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimeri (SMA)	11
1.7.1 Sentez ve Karakterizasyon ile İlgili Referanslar	12
1.7.2 Kullanım Alanı ile İlgili Referanslar	14
1.8 Bazı Analiz Yöntemleri	15
1.8.1 FTIR Yöntemi	15
1.8.2 Volumetrik Analiz Yöntemi	16
2. MATERYAL VE METOT	18
2.1 Kullanılan Kimyasallar	18
2.2 Kullanılan Cihazlar	18
2.3 Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimerinin (SMA) Sentezi	18
2.3.1 Stirenin Saflaştırılması	19
2.3.2 SMA Kopolimer Sentez Düzeneci	19
2.4 SMA Kopolimer Sentezi	20
2.5 SMA Kopolimerlerinin Saflaştırılması ve Saklanması	22
2.5.1 SMA Kopolimer titrasyonu	24
2.6 HCl ve NaOH Ayarlanması	25
2.6.1 NaOH in KHF ile ayarlanmasına İlişkin Bir Örnek:	25
2.6.2 HCl in Derişimi Bilinen NaOH İle Ayarlanmasına İlişkin Bir Örnek :	26
2.7 SMA Kopolimer Titrasyonları	28
2.8 SMA (529-528-002) Kopolimer Sentezi	30
2.8.1 SMA (529-528-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi	32
2.9 SMA (529-182-002) Kopolimer Sentezi	40
2.9.1 SMA (529-182-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi	41
2.10 SMA (529-1059-002) Kopolimer Sentezi	49
2.10.1 SMA(529-1059-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi	52

2.11 SMA (529-269-002) Kopolimer Sentezi	57
2.11.1 SMA(529-269-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi.....	59
2.12 SMA (529-355-002) Kopolimer Sentezi	65
2.12.1 SMA (529-355-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi....	66
2.13 SMA (529-759-002) Kopolimer Sentezi	70
2.13.1 SMA (529-759-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi....	73
3. VERİLER VE HESAPLAMALAR.....	78
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	87
5. KAYNAKLAR	89
EKLER	92
EK A: Bursa teknik üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında yapılan elementel analiz test raporu.	92
ÖZGEÇMİŞ	94



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Stiren monomerlerinin oluşturduğu homopolimer örneği olan polistiren eldesi. .	1
Şekil 1.2: Stiren ve maleik anhidrit monomerinin oluşturduğu kopolimer örneği olan SMA kopolimer eldesi.....	2
Şekil 1.3: Katyonik merkez oluşumu ile zincir büyümesi.	3
Şekil 1.4: Anyonun monomere katılmasıyla ilk anyonik aktif merkez oluşumu ve zincir büyümesi.....	3
Şekil 1.5: Başlama basamağında benzoil peroksitin radikalleşerek stiren monomerinde aktif merkez oluşturması.....	4
Şekil 1.6: Büyüme basamağında monomerik aktif merkeze ortamda bulunan maleik anhidrit monomerinin katılması.....	5
Şekil 1.7: Sonlanma basamağında oluşan SMA kopolimer zinciri.....	5
Şekil 1.8: M_1 ve M_2 radikallerinin reaksiyonları.....	6
Şekil 1.9: Etil benzenin dehidrasyonu üzerinden stiren eldesi.....	9
Şekil 1.10: Sınnamik asitten stiren eldesi.	9
Şekil 1.11: Fenil etil alkolden stiren eldesi.	9
Şekil 1.12: 1-kloroetil benzenden stiren eldesi.	10
Şekil 1.13: Maleik anhidrit monomerinin H_2O , ROH , RNH_2 molekülleri ile modifikasyonu.	11
Şekil 2.1: Stiren monomerinden inhibitörün uzaklaştırılması sonrası alümina ile saflaştırılması.	19
Şekil 2.2: SMA kopolimer sentez düzeneği (1:azot girişi, 2:geri soğutucu girişi, 3:termometre girişi, 4:azot gazı çıkışı, 5:su girişi, 6:su çıkışı).....	20
Şekil 2.3: (A) : SMA kopolimer sentezinin başlangıçtaki reaksiyon görüntüsü. (B) : SMA kopolimer sentezinin bulanıklaşmaya başladığındaki reaksiyon görüntüsü. (C) : SMA kopolimer sentezinin sonlandırılmasındaki reaksiyon görüntüsü.	21
Şekil 2.4: Etüvde tolueni uzaklaştırılmış SMA kopolimeri.	23
Şekil 2.5: SMA kopolimer FTIR spektrumu.....	23
Şekil 2.6: Stiren maleik asit kopolimer FTIR spektrumu.	24
Şekil 2.7: (A) : Su ile modifiye edilen SMA kopolimeri. (B) : Su ile modifiye edilen SMA kopolimerinin kuru hali.	24
Şekil 2.8: NaOH titrasyon grafiği.	26
Şekil 2.9: HCl titrasyon grafiği.....	28
Şekil 2.10: Maleik anhidritin su ile modifikasyonu.....	28
Şekil 2.11: Stiren-maleik asit kopolimerinin NaOH ile modifikasyonu.	29
Şekil 2.12: SMA (529-528-002) kopolimerinin süzüntülerine ait FTIR spektrumları.	31
Şekil 2.13: SMA (529-528-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.	32
Şekil 2.14: SMA (529-528-002) kopolimerin 0,5140 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği. .	36
Şekil 2.15: SMA (529-528-002) kopolimerinin 0,5140 g.'ının HCl titrasyon grafiği.....	39
Şekil 2.16: SMA (529-182-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.	41
Şekil 2.17 : SMA (529-182-002) kopolimerin 0,5629 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği. 45	
Şekil 2.18: SMA (529-182-002) kopolimerinin 0,5629 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.....	48
Şekil 2.19: SMA (529-1059-002) kopolimerinin süzüntülerine ait FTIR spektrumları.	50
Şekil 2.20: SMA (529-1059-002) kopolimerinin tartım grafiği.	51
Şekil 2.21: SMA (529-1059-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.	51

Şekil 2.22: SMA (529-1059-002) kopolimerin 0,51 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği. ...	54
Şekil 2.23: SMA (529-182-002) kopolimerinin 0,51 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.	57
Şekil 2.24: SMA (529-269-002) kopolimerinin süzüntülerine ait FTIR spektrumları.	58
Şekil 2.25: SMA (529-269-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.	59
Şekil 2.26: SMA (529-269-002) kopolimerin 0,5394 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.....	61
Şekil 2.27: SMA (529-269-002) kopolimerinin 0,5394 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği.....	64
Şekil 2.28: SMA (529-355-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.	66
Şekil 2.29: SMA (529-355-002) kopolimerin 0,5117 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği. .	68
Şekil 2.30: SMA (529-355-002) kopolimerinin 0,5117 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.....	70
Şekil 2.31: SMA (529-759-002) kopolimerinin süzüntülerine ait FTIR spektrumları.	72
Şekil 2.32: SMA (529-759-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.	73
Şekil 2.33: SMA (529-759-002) kopolimerin 0,5039 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği. .	75
Şekil 2.34: SMA (529-759-002) kopolimerinin 0,5039 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.....	77
Şekil 3.1: SMA kopolimerleri için fSt – FSt değişimi.....	85
Şekil 3.2: Sentezlenen SMA kopolimerlerinin FTIR spektrumları.....	86
Şekil A.1: Elementel analiz raporu.	93

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Stiren monomerinin fiziksel özellikleri (PubChem, 2004).	8
Tablo 1.2: Maleik anhidrit monomerinin fiziksel özellikleri (PubChem, 2005).	10
Tablo 1.3: SMA kopolimer reaktivite oranları.	15
Tablo 2.1: Sentezlenen SMA kopolimerlerinin sentez şartları.	21
Tablo 2.2: Sentezlenen SMA kopolimerinin başlangıç reaksiyon oranları.	22
Tablo 2.3: NaOH ayar titrasyon verileri.	25
Tablo 2.4: HCl ayar titrasyon verileri.	27
Tablo 2.5: SMA (529-528-002) kopolimerin 0,5140 g.'ının NaOH titrasyon verileri.....	32
Tablo 2.6: SMA (529-528-002) kopolimerinin 0,5140 g.'ının HCl ile geri titrasyon verileri.....	36
Tablo 2.7: SMA (529-182-002) kopolimerinin 0,5629 g.'nın NaOH titrasyon verileri....	42
Tablo 2.8: SMA (529-182-002) kopolimerinin 0,5629g.'ının HCl geri titrasyon verileri.	46
Tablo 2.9: SMA (529-1059-002) kopolimerinin 0,51g.'ının NaOH titrasyon verileri.....	52
Tablo 2.10: SMA (529-1059-002) kopolimerinin 0,51 g.'ının HCl geri titrasyon verileri.	55
Tablo 2.11: SMA (529-269-002) kopolimerinin 0,5394g.'ının HCl geri titrasyon verileri.....	59
Tablo 2.12: SMA (529-269-002) kopolimerinin 0,5394 g.'ının NaOH titrasyon verileri..	62
Tablo 2.13: SMA (529-355-002) kopolimerinin 0,5117 g.'ının NaOH titrasyon verileri..	66
Tablo 2.14: SMA (529-355-002) kopolimerinin 0,5117 g.'ının HCl geri titrasyon verileri.....	69
Tablo 2.15: SMA (529-759-002) kopolimerinin 0,5039 g.'ının NaOH titrasyon verileri..	73
Tablo 2.16: SMA (529-759-002) kopolimerinin 0,5039 g.'ının HCl geri titrasyon verileri.....	76
Tablo 3.1: SMA (529-528-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.	78
Tablo 3.2: SMA (529-528-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.....	78
Tablo 3.3: SMA (529-528-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.....	79
Tablo 3.4: SMA (529-182-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.	79
Tablo 3.5: SMA (529-182-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.....	80
Tablo 3.6: SMA (529-1059-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.	80
Tablo 3.7: SMA (529-1059-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.....	80
Tablo 3.8: SMA (529-1059-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.....	81
Tablo 3.9: SMA (529-269-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.	81
Tablo 3.10: SMA (529-269-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.....	82
Tablo 3.11: SMA (529-269-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.....	82
Tablo 3.12: SMA (529-355-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.	83
Tablo 3.13: SMA (529-355-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.....	83

Tablo 3.14: SMA (529-355-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.....	84
Tablo 3.15: SMA (529-759-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.	84
Tablo 3.16: SMA (529-759-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.....	84
Tablo 3.17: SMA (529-759-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.....	85
Tablo 3.18: Sentezlenen kopolimerlerin titrasyon ve elementel analiz ortalama sonuçlarına göre oran (OSt/MA) hesaplamaları.....	85



KISALTMALAR LİSTESİ

MA	: Maleik Anhidrit
ST	: Stiren
SMA	: Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimeri
MEK	: Bütanon
MEK / Acn	: Bütanon / Aseton
AIBN	: Azobisizobütironitril
BPO	: Benzoil Peroksit
DMF	: Dimetilformamit
THF	: Tetrahidrofuran
KHF	: Potasyum Hidrojen Ftalat

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca zaman ayırıp bana yol gösteren, değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Taner TANRISEVER'e,
Her daim desteğini hissettiren, değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Hilmi NAMLI'ya,

Elementel analizlerin yapılmasında maddi destekleri için Güleryüz Karoseri Otomotiv Sanayi ve Ticaret A.Ş. yöneticilerine,

Laboratuvar çalışmam boyunca destekleri için hocam Dr. İlknur GÖLEN'e, çalışma arkadaşım Ayşe Ecem UYSAL'a ve desteklerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma,

Maddi manevi tüm olanaklarını kullanarak beni yetiştiren, aile olabilmeyi öğreten, desteklerini her zaman hissettiren babam Nayim AKGÜN'e, annem Rahmiye AKGÜN'e ve kardeşlerim Cemil ve Ebru ÖZEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2021

DUYGU AKGÜN

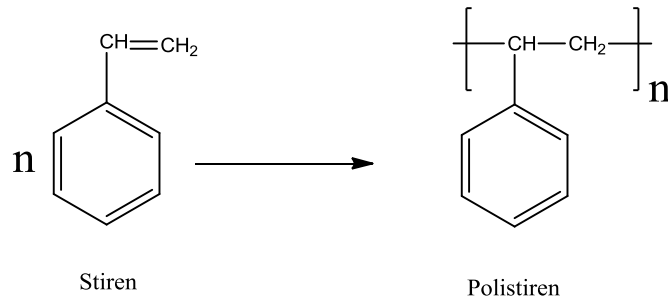
1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte polimer malzemelerin endüstriyel alanda kullanımının artması polimer alanındaki çalışmalarında önemini arttırmıştır. Günümüzde hemen hemen her alanda polimer malzemeler tercih edilmektedir. Polimer malzemelere talebin artmasındaki etkenlerin başında maliyet ve polimerlerin kolayca fonksiyonlandırılarak istenilen özelliklerde malzeme elde edilebilmesi gelmektedir. Endüstriyel anlamda bir yer edinen polimerden biri olan stiren maleik anhidrit (SMA) kopolimerinin farklı oranlarda polimerleşmesi ve kopolimerin modifiye edilebilme özelliği endüstriyel kullanım alanlarını arttırmıştır.

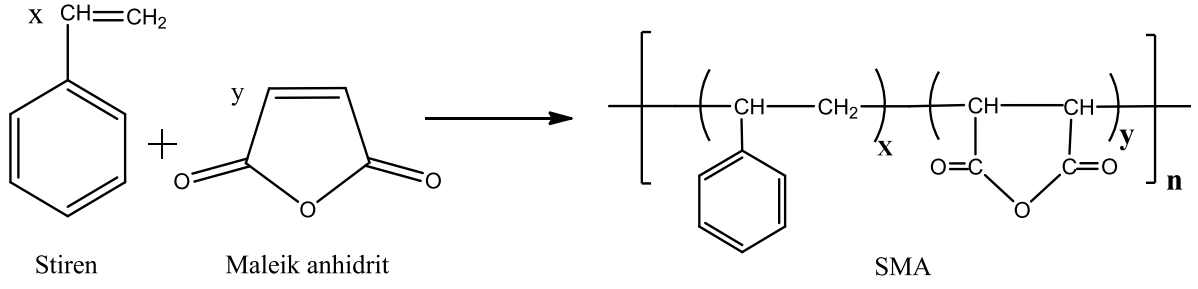
1.1 Polimer İle İlgili Genel Kavramlar

Polimer, iki veya daha fazla sayıda aynı veya farklı monomerlerin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı uzun zincirlerdir. Monomer, polimeri oluşturan en küçük molekülün adıdır. Çok sayıda monomerin polimerleri oluşturmak için girdikleri reaksiyon polimerizasyon reaksiyonu olarak adlandırılır (Şahin, 2011).

Polimerler, monomerlerin kimyasal yapılarına göre iki grupta sınıflandırılırlar. Kimyasal yapıları aynı olan monomerlerin oluşturdukları polimer homopolimer (Şekil 1.1) olarak adlandırılırken kimyasal yapıları farklı olan iki veya daha fazla monomerin bir araya gelerek oluşturdukları polimer kopolimer olarak adlandırılır (Şekil 1.2).



Şekil 1.1: Stiren monomerlerinin oluşturduğu homopolimer örneği olan polistiren eldesi.



Şekil 1.2: Stiren ve maleik anhidrit monomerinin oluşturduğu kopolimer örneği olan SMA kopolimer eldesi.

1.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu doymamış bağlar içeren monomerlerin birbirine hızla katılması ile meydana gelir. Katılma polimerizasyonu gerçekleşirken yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur. Katılma polimerizasyonunda her yeni monomerin birbirine katılabilmesi için serbest radikal oluşturulabilen bir etki kullanılmalıdır.

Serbest radikaller yüksüz halde bulunmalarına rağmen çiftleşmemiş elektronları ve tamamlanmamış oktetlerinden dolayı etkin taneciklerdir (Gezgin, 2012).

Katılma polimerizasyonundan monomerin π -elektronları birisi üzerinden monomerle birleşerek, monomer radikali yani aktif bir merkez oluşturur. Oluşan aktif merkeze monomerlerin art arda katılmasıyla polimerizasyon devam eder. Katılma polimerizasyonunda oluşan aktif merkezin iyonik veya radikalik karakter özelliğine göre anyonik, katyonik ve radikalik zincir polimerizasyonu yöntemleriyle ilerler (Ay, 2007).

1.2.1 Katyonik Zincir Polimerizasyonu

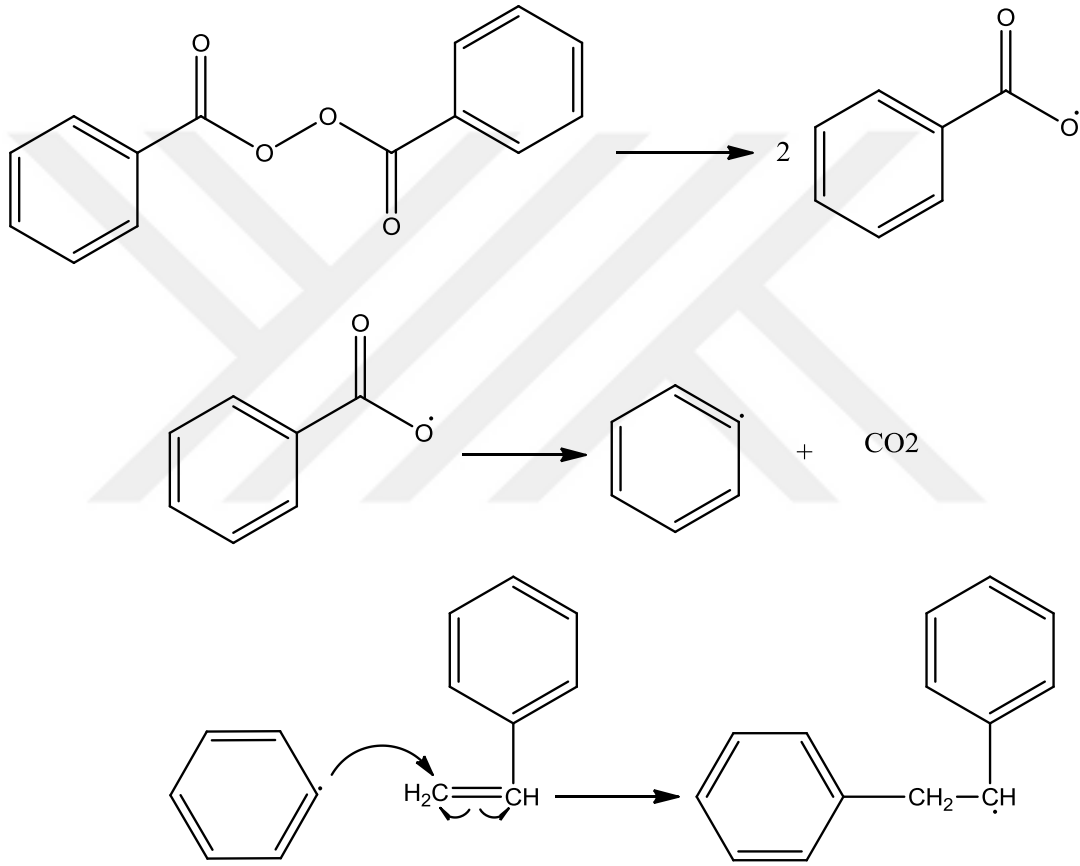
Katyonik polimerizasyonda, başlatıcı olarak kullanılan protonik asitler, lewis asitleri ve karbenyum tuzları katyonik aktif merkez oluşturur.

Katyonik polimerizasyon, oluşan katyonik merkeze monomerlerin katılmasıyla zincir büyümesi üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyon türüdür (Şekil 1.3).

Anyonik polimerizasyon, ortamdaki monomerlerin tükenmesiyle veya polimerizasyon ortamında bulunan safsızlıklar nedeniyle sonlaması gerçekleşir (Sakçak, 1998).

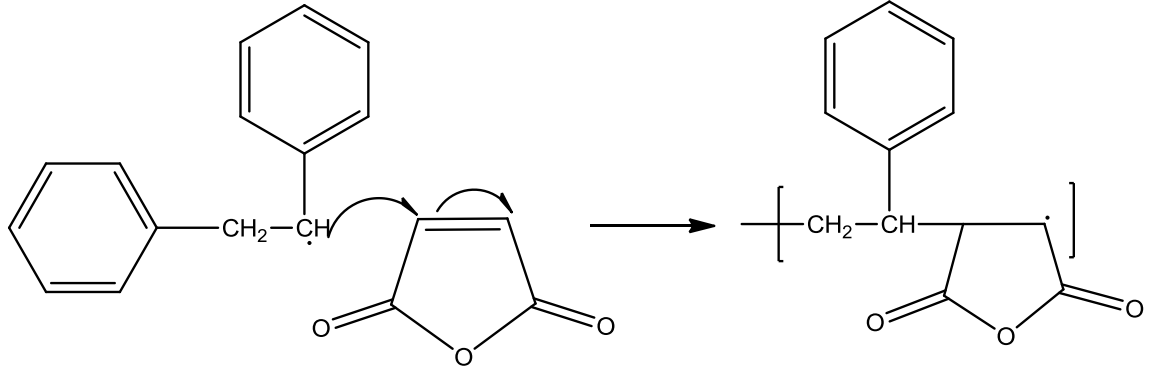
1.2.3 Serbest Radikalik Zincir Polimerizasyonu

Serbest radikalik zincir polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden gerçekleşir. Başlama basamağı için başlatıcı bozunma reaksiyonu vererek serbest radikaller oluşturur. Oluşan serbest radikaller monomerin π -bağını açarak monomerik aktif merkez oluşturur (Şekil 1.5).



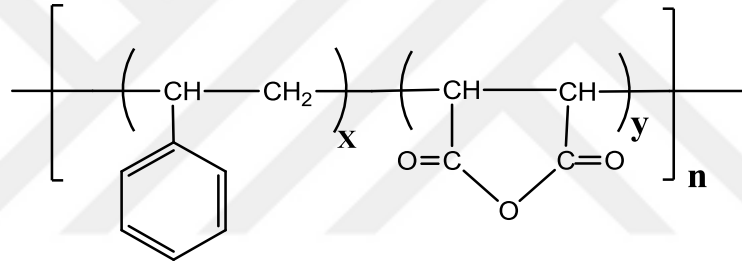
Şekil 1.5: Başlama basamağında benzoil peroksinin radikalleşerek stiren monomerinde aktif merkez oluşturması.

Oluşan aktif merkez büyüme basamağında monomerler ile tepkime vererek art arda katılma reaksiyonu gerçekleştirir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6: Büyüme basamağında monomerik aktif merkeze ortamda bulunan maleik anhidrit monomerinin katılması.

Ortamda bulunan monomerlerin birbirine katılırken aktif merkezin aktifliğinin kaybederek elde edilen polimer zinciri sonlanma basamağını oluşturur (Şekil 1.7) (Sakçak, 1998).



Şekil 1.7: Sonlanma basamağında oluşan SMA kopolimer zinciri.

1.3 Katılma Polimerizasyonunda Başlatıcı Etkinliği

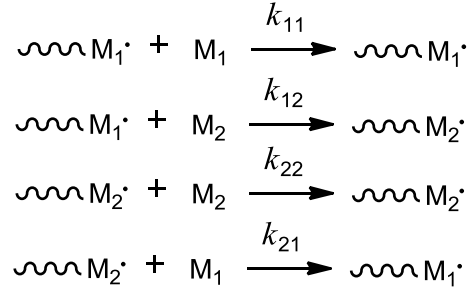
Katılma polimerizasyonlarında anyonik, kationik ve radikalik başlatıcıların seçimi monomerlerin oluşturacakları aktif merkezin türüne göre seçicilik gösterir.

Başlatıcı seçiminde monomerdeki süstitüent grupların indüktif ve rezonans etkileri rol oynar.

1.4 Kopolimerleşme Eğilimi

Reaksiyon ortamında bulunan birden fazla monomer polimerleşme reaksiyonu sonucu homopolimer veya kopolimer eğilimini monomerlerin reaktiflikleri belirlemektedir.

M_1 ve M_2 monomerlerinin bulunduğu ortamda radikalleşen M_1 ve M_2 monomerleri Şekil 1.8 deki gibi reaksiyon verir.



Şekil 1.8: $M_1 \cdot$ ve $M_2 \cdot$ radikallerinin reaksiyonları.

Şekil 1.8 deki k_{11} ve k_{22} homopolimerleşme hız sabitleri, k_{12} ve k_{21} kopolimerleşme hız sabitleridir.

M_1 monomerinin tüketim hızı,

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1 \cdot] + k_{21}[M_1][M_2 \cdot] \quad (1-1)$$

M_2 monomerinin tüketim hızı,

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2][M_2 \cdot] + k_{12}[M_2][M_1 \cdot] \quad (1-2)$$

Kararlı hal koşulları varsayılarak

$$k_{21}[M_1][M_2 \cdot] = k_{12}[M_2][M_1 \cdot] \quad (1-3)$$

(1-1), (1-2)' ye bölünerek, (1-4) kopolimer denklemi elde edilir.

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \text{ ve } \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \text{ ise;}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (1-4)$$

r_1 ve r_2 monomerlerin reaktivite oranlarıdır. $r_1 > 0$ ise M_1 homopolimerleşme eğilimindedir eğer $r_1 < 0$ ise M_1 kopolimerleşme eğilimindedir (Cowie & Arrighi, 2007).

Kopolimerizasyon denklemi, M_1 ve M_2 monomerleri mol fraksiyonları kullanılarak ifade edilir.

f_1 ve f_2 başlangıçtaki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol fraksiyonları, F_1 ve F_2 polimer içerisindeki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol oranları ise;

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (1-5)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (1-6)$$

(1-5) ve (1-6) kopolimerizasyon denklemi (1-4) ile birleştirilirse;

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1-7)$$

Ya da,

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1(r_1 f_1 + f_2)}{f_2(r_2 f_2 + f_1)} \quad (1-8)$$

Elde edilir (O'dian, 2004).

Bu çalışmada kullanılan maleik anhidrit $r_1=0.00-0.02$ ve stiren $r_2= 0.00-0.097$ oranlarına bağlı olarak $r_1 r_2=0$ alternatif kopolimere örnektir (A.Tirrell, 1989).

$r_1=0$, $r_2=0$ ise $k_{11}=0$ ve $k_{22}=0$ olduğundan monomerler homopolimerleşme eğilimi göstermez. M_1 ve M_2 monomerleri polimer zinciri boyunca düzenli olarak M_1 monomeri M_2 monomerini, M_2 monomeri M_1 monomerini ekleyerek kopolimer reaksiyonu verir.

(1-4) düzenlenirse;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1, \quad F_1=0,5 \quad (1-9)$$

monomerler kopolimer içerisinde eş molar oranda bulunur.

1.5 Kütle Polimerizasyonu

Monomerin bir başlatıcı yardımıyla polimerleşir. Sıvı monomerin ya da polimerizasyon sıcaklığında eriyen monomerlerin polimerleştiği yöntemdir.

Uygulama kolaylığı, ekonomik olması, polimerizasyon hızının yüksekliği, dönüşümün yüksekliği, temiz polimer elde edilmesi, polimerin doğrudan işlenebilmesi gibi üstünlükleri vardır.

Kütle polimerizasyonunun üstünlüklerinin yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Kütle polimerizasyon yöntemi ile endüstriyel boyutta üretim gerçekleştirilemez. Bu polimerizasyon yönteminde polimerizasyon gerçekleşirken ortam viskozitesi artar buda polimerizasyon ortamında ısı aktarımını ve karıştırmayı güç hale getirir. Polimerizasyon ortamında tepkimeye girmemiş monomerlerin temizlenmesi gerekir.

Kütle polimerizasyonu gerçekleşirken ortamda yalnızca monomer ve başlatıcı bulunması; monomerin polimerleşmeye eğilimi, başlatıcı etkinliği, safsızlık ve katkıların polimerizasyon üzerine etkileri, kopolimerizasyon çalışmalarında reaktivite oranlarının bulunması gibi parametrelerin takibinin yapılması sağlanır (Charles E. Carraher, 2003).

1.6 Stiren ve Maleik Anhidrit Monomerleri

1.6.1 Stiren Monomeri

İlk defa Stiren 1831'de straks damıtılması ile izole edilmiştir (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, International Agency for Research on Cancer, 2002). 1839'da Simon, stiren'in katılaştığını bulmuştur. Bu katılma reaksiyonunu 1845'de Blyth ve Hoffman incelemişlerdir (Aygün, 2004). 1866 yılında ise Bertholet tarafından benzen ve etilenin kızgın bir tüp içerisinde geçirilmesiyle Stiren monomeri elde edilmiştir (Wikipedia The Free Encyclopedia, 2020) (Akbulut, 2013).

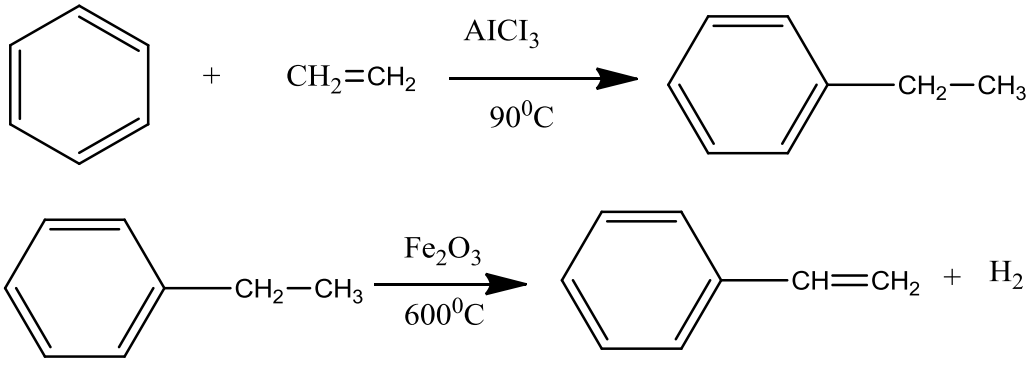
Stiren monomerinin fiziksel özellikleri Tablo 1.1 de verilmiştir.

Tablo 1.1: Stiren monomerinin fiziksel özellikleri (PubChem, 2004).

Oda Koşullarında	Renksiz veya sarı yağlı bir sıvı
Moleküler Ağırlığı	104,14912 g/mol
Oda Koşullarında Yoğunluğu	0.909 g/cm ³
Kaynama Noktası	145°C
Erime Noktası	-31 °C
Parlama Noktası	31-32 °C
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	490 ° C

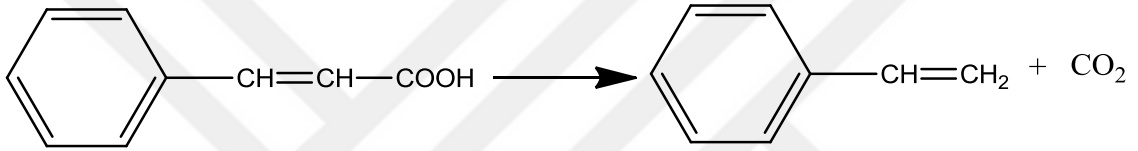
Stiren birkaç farklı yolla elde edilebilir.

Basınç altında sıvı benzen içinden $AlCl_3$ katalizörü beraberinde etilen gazı geçirilerek etil benzen eldesinden 600°C de demir oksit veya magnezyum oksit katalizörleri ile Stiren eldesi (Şekil 1.9).



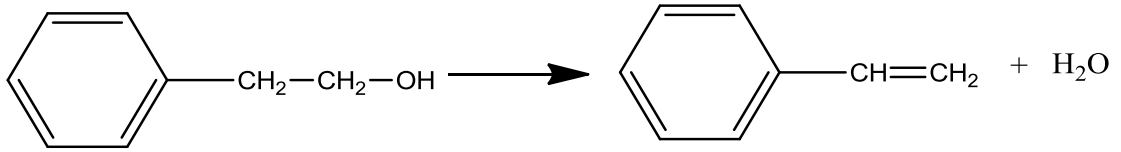
Şekil 1.9: Etil benzenin dehidrasyonu üzerinden stiren eldesi.

Sinnamik asitin kuru kuruya destilasyonu ile stiren eldesi (Şekil 1.10).



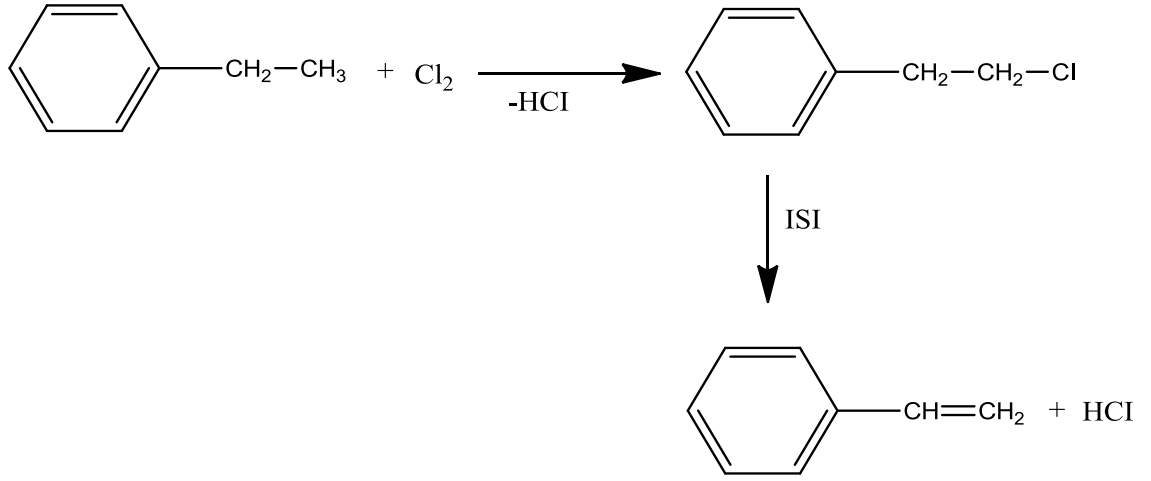
Şekil 1.10: Sinnamik asitten stiren eldesi.

Fenil etil alkolün dehidratasyonu ile stiren eldesi (Şekil 1.11).



Şekil 1.11: Fenil etil alkolden stiren eldesi.

1-kloroetilbenzenin ısıtılmasıyla stiren eldesi (Şekil 1.12).



Şekil 1.12: 1-kloroetil benzenden stiren eldesi.

Stiren kolayca homopolimerleşme ve kopolimerleşme özelliği gösterir bu nedenle içeriğinde polimerleşmeyi önlemek için önleyici inhibitör karıştırılarak depolanır.

Stiren monomerinin polimerleşmesi genellikle serbest radikal mekanizması ile gerçekleşir.

1.6.2 Maleik Anhidrit (MA) Monomeri

1881 yılında Anştuts ilk MA elma asitinin kuru kuruya damıtılması ile elde etmiştir (Şahin, 2011).

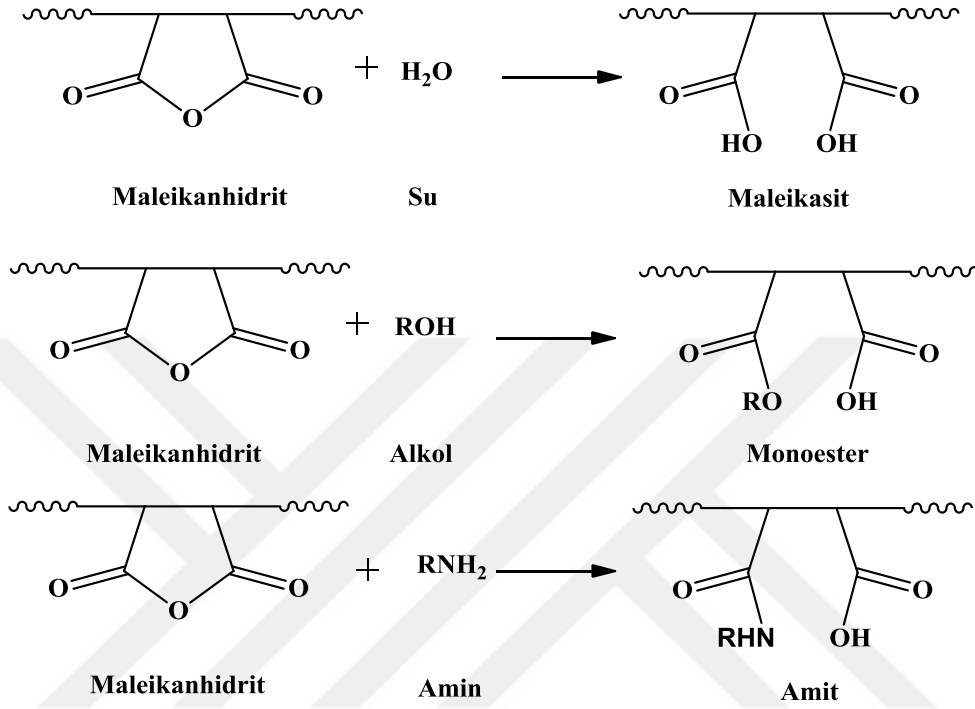
MA'nin fiziksel özellikleri Tablo 1.2 de verilmiştir.

Tablo 1.2: Maleik anhidrit monomerinin fiziksel özellikleri (PubChem, 2005).

Oda Koşullarında	Renksiz veya beyaz bir katı
Moleküler Ağırlığı	98,06 g/mol
Oda Koşullarında Yoğunluğu	1,48 g/cm ³
Kaynama Noktası	202°C
Erime Noktası	52,8 °C
Parlama Noktası	102 °C
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı	477 °C

MA yapısında iki karboksilli asit grubu ve bir çifte bağ bulunan C₄H₂O₃ formülüne sahip elektron alıcı bir monomerdır (Koçyiğit & Zengin, 2015).

MA monomeri yapısında bulunan reaktif anhidrit halkası nedeni ile küçük mol kütleli moleküller (H_2O , ROH , RNH_2 v.b) ile halka açılması tepkimesi vererek modifikasyona uğrar (Şekil 1.13). MA monomerinin modifiye edilme özelliği fonksiyonel polimerlerin elde edilmesinde avantaj sağlar (Karakuş, 2015).



Şekil 1.13: Maleik anhidrit monomerinin H_2O , ROH , RNH_2 molekülleri ile modifikasyonu.

MA monomeri homopolimerleşme eğilimi göstermezler yalnızca enerjik koşullar altında homopolimerize olur, ama kolay şekilde donör monomerlerle kopolimerizasyon eğilimi gösterirler (Chitanu, Zaharia, & Carpov, 1997) (Nasirtabrizi, Ziaei, Jadid, & Fatim, 2013).

1.7 Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimeri (SMA)

Stiren monomeri ve MA monomerinin serbest radikalleşmesi yöntemiyle SMA kopolimeri elde edilir (Kaur, Kumari, & Singh, 2012).

SMA kopolimerlerindeki MA monomer kısmının varlığı polimere fonksiyonel özellik kazandırmış ticari anlamada SMA kopolimeri bilinen kopolimerler arasında yerini almıştır (Mpitso, 2009).

SMA kopolimerleri, kaplama katkı maddeleri ve bağlayıcı maddeler olarak kullanılmıştır (Wikipedia The Free Encyclopedia, 2021).

Polimerin moleküler ve segmentel yapısının kolayca değişmesi Stiren-MA monomer oranlarının, hidrofilik veya hidrofobik madde modifikasyonu sonucu hidrofilik derecesi gibi parametrelere kolayca müdahale edilmesine olanak sağlamıştır (Kaur, Kumari, & Singh, 2012).

1.7.1 Sentez ve Karakterizasyon ile İlgili Referanslar

Oya Galioğlu Atıcı ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SMA sentezi için tercih edilen çözücü toluen, başlatıcı olarak benzoilperoksit (BPO) kullanılmıştır. SMA sentezi mekanik karıştırıcı, geri akış kondensatörü, termometre ile donatılmış üç boyunlu balon içerisinde gerçekleştirilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 0,50 saat daha sonra 80°C ye çıkarılarak 1 saat sentez gerçekleştirilmiştir (Atıcı, Akar, & Rahimian, 2001).

Murat Yıldırım'ın yaptığı çalışmada ve Hacıbayram Zengin'in yaptığı çalışmada SMA Kopolimer sentezi başlatıcı olarak azobisisobütironitril (AIBN) kullanılarak benzen içerisinde 65°C de gerçekleştirilmiştir (Yıldırım, 2011) (Zengin, 2017).

Murat Yıldırım'ın yaptığı çalışmada, SMA kopolimeri, MA-alil fenil eter kopolimeri, MA-heptan-1 kopolimeri sentezlenmiş ve MA-alil fenil eter kopolimerinin amonyak türevi elde edilmiştir. Elde edilen bu kopolimerler boyar maddeler ile (neutral kırmızısı, metilen mavisi, celestine mavisi ve toluidin mavisi) belirli sürelerle muamele edilmiştir. Çalışmada SMA kopolimeri diğer kopolimerlere göre boyar madde absorpsiyonunda kısa sürede daha iyi bir absorbent olduğunu göstermiştir. SMA kopolimerinin diğer kopolimerlerden iyi bir absorbent olması ise MA monomerine bağlı bulunan stiren monomerinin elektrostatik çekim kuvvetinin diğer MA monomerlerine bağlı bulunan monomerlere göre fazla olduğu belirtilmiştir (Yıldırım, 2011).

Hacı Bayram Zengin yaptığı çalışmada, SMA kopolimerinin sulu çözelti içerisindeki uranil iyonu absorpsiyonu, absorpsiyona sıcaklığın etkisi, boyut etkisi, bağlanma parametreleri ve termodinamik etkileri hesaplanmıştır. SMA kopolimerinin sulu çözelti içerisinde uranil iyonu için iyi bir absorbent olduğu, sıcaklığın artması ile absorblanan uranil iyonu bağlanmasında artış olduğu bu artış ile birlikte absorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği belirtilmiştir. SMA kopolimerin boyut artışı uranil iyonu absorpsiyonunu azalttığı belirtilmiştir (Zengin, 2017).

Inderjeet Kaur ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SMA kopolimer sentezi azot gazı atmosferinde toluen içerisinde çözünen monomerlere başlatıcı olarak benzoil peroksit ve petrol eteri eklenmesiyle 60°C 120 dakika da gerçekleştirilmiştir (Kaur, Kumari, & Singh, 2012).

Suman Kumari ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada SMA kopolimer sentezi azot gazı atmosferinde başlatıcı olarak BPO kullanılarak dimetilformamit (DMF) içerisinde 60°C de 4 saat boyunca gerçekleştirilmiştir (Kumari, Nigam, Agarwal, & Nigam, 2007).

Shashi D. Baruah ve arkadaşının yaptığı çalışmada, SMA kopolimeri azot gazı atmosferinde başlatıcı olarak AIBN kullanılarak DMF içerisinde 60°C de 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir (Baruah & Laskar, 1996).

David J. T. Hill ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SMA kopolimer sentezinde çözücü kullanılmamıştır. Kopolimerizasyon da reaksiyonun istenen şartlarda gerçekleşmesi için Hidrokinon (inhibitör) kullanılmıştır. Monomerler, hidrokinon ve başlatıcı olarak kullanılan BPO ampuller içerisinde çözündürülüp, dondurulduktan sonra kopolimerizasyon 60°C de vakum altında gerçekleştirilmiştir. (Hill, O'Donnell, & O'Sullivan, 1985).

Güldüren Karakuş'un yapmış olduğu çalışmada SMA kopolimer sentezi başlatıcı olarak AIBN kullanılarak benzen içerisinde 70°C de 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir (Karakuş, 2015).

Elena Chernikova ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, iki farklı çözücü kullanılarak RAFT yöntemi ile SMA kopolimerleri sentezlenmiştir. SMA kopolimer sentezinde başlatıcı AIBN, RAFT ajanı S-benzildithiobenzoate ile 1,4 dioksan veya tetrahidrofuran (THF) içerisinde ampulde dondurma, vakum ve çözdürme ile 60°C de yağ banyosuna daldırılarak gerçekleştirilmiştir (Chernikova, Terpugova, Bui, & Charleux, 2003).

Turner Alfrey ve Edward Lavinin yaptığı çalışmada, A monomeri ve B monomerinin kopolimerleşme eğilimlerinde A monomeri bir aktif zincir ucuna, hem A monomeri hem de B monomerinin eklenebildiği, B monomerinin bir aktif zincir ucuna, hem B monomeri hem de A monomeri eklenerek 4 farklı süreçten söz edilmektedir. 4 farklı süreç ise yayılma hız sabitleriyle belirlenir. SMA kopolimerizasyonun da MA reaktivite oranını 0 olmasından dolayı 3 farklı süreçten söz edilmektedir. SMA kopolimer sentezi başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanılarak tiyofen içermeyen benzen içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen farklı mol oranlarında monomer içeren SMA kopolimerlerinin elektrometrik titrasyon yöntemi kullanılarak MA içeriği hesaplanmıştır (Alfrey & Lavin, 1945).

Elena Chernikova ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, iki farklı çözücü kullanılarak RAFT yöntemi ile SMA kopolimerleri sentezlenmiştir. SMA kopolimer içerisindeki monomer oranlarının kopolimer kinetiği ve molar kütle dağılımına etkisi incelenmiştir. SMA kopolimer sentezinde MA monomeri artırılmış yayılma hız sabitinde artış, sentez kontrolü zorluğu buna bağlı olarak RAFT ajanının zincir transfer sabitinde azalma

meydana gelmiştir. RAFT yöntemi ile alternatif bir SMA kopolimeri elde edildiği belirtilmiştir (Chernikova, Terpugova, Bui, & Charleux, 2003).

1.7.2 Kullanım Alanı ile İlgili Referanslar

Inderjeet Kaur ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SMA kopolimeri sentezlemiş sentezlenen kopolimer akrilik asit ile modifiye edilerek akrilik asit aşılansmış SMA kopolimeri elde edilmiştir. Aşılansmış SMA kopolimeri antibiyotik bir ilaç olan ampisilin ile muamele edilerek ilaç yüklemesi yapılmıştır. İlaç yüklü aşılansmış SMA kopolimeri pH 3,5 ve 7,5 su içerisinde ampisilin salınımının optik yoğunluğu ölçülerek aşılansmış kopolimerin ilaç taşıyıcısı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Kaur, Kumari, & Singh, 2012).

Murat Yıldırım'ın yaptığı çalışmada ve Hacıbayram Zengin'in yaptığı çalışmada SMA kopolimeri absorbent madde olarak kullanılmıştır (Zengin, 2017) (Yıldırım, 2011).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde SMA kopolimer kullanım alanlarının çokluğu ve karakterizasyon konusunda çalışma yapma alanının genişliği SMA kopolimerleri için avantaj olmuştur.

Ticari anlamda SMA kopolimerleri modifiye edilmiş veya solüsyon şeklinde SMA reçineleri olarak üretilmektedir. Dünya genelinde büyük ölçekli üretim yapan Solenis, Polyscope, Sartomer, Cray Valley gibi şirketler öne çıkmaktadır (Wikipedia The Free Encyclopedia, 2020) (SMA Multi-Functional Resins, n.d.).

Paint İstanbul Turkcoat fuar gazetesinde yayımlanan Safic Alcan Kimya San. ve Tic. A.Ş. adına röportaj veren Gonca Kabaş SMA reçinelerinin Türkiye tedarikini Polyscope şirketinin distribütörlüğü ile sağladıklarını belirtmiştir (Kabaş, 2020).

Stiren – Maleik asit çifti için reaktivite oranları ile ilgili olarak yapılan bazı çalışmalar reaktivite oranları Tablo 1.3 te verilmiştir. Deneysel verileri içeren makalelerde reaktivite oranları Kelen Tudos yöntemiyle %95 güven sınırında açıklanmıştır. Tablo 1.3 te yalnızca reaktivite oranları ve referans verilmiş ise referans alınan çalışmada deneysel veri verilmemiştir. Reaktivite oranları tekrar hesaplanamamıştır. Dönüşüm sütununda Y (evet) ve N (hayır) ile belirtilmesi reaktivite oranlarının yeniden hesaplandığını göstermiştir. Yalnızca Y ve N olarak dönüşüm belirtilmiş başka hiçbir veri yoksa reaktivite oranlarının hesaplanamayacağı şekilde veri karmaşası ile karşılaşmıştır (Brandrup, Immergut, & Grulke, 1999).

Tablo 1.3: SMA kopolimer reaktivite oranları.

$r_{\text{maleik anhidrit}}$	$\pm 95\%$	r_{stiren}	$\pm 95\%$	Dönüşüm	Ref
0.001	0.008	0.097	0.002	N	a
0	0.13	0.04	0.12	Y	b
0.003	0.03	0.02	0.003	N	c
0.02	0.01	0	0.01	N	d
0	---	0.02	---	---	e
0	---	0.02	---	---	f
0.02	---	0.04	---	---	g
0.01	---	0.04	---	---	h
0.001	---	0.04	---	---	ı
0.005	---	0.05	---	---	i
0.01	---	0.02	---	---	j
0.02	---	0.04	---	---	k
0.05	---	0.04	---	---	l
---	---	---	---	N	m

a. M. B. Huglin, Polymer, 3, 335 (1962). **b.** T. Alfrey, E. Lavin, J. Am. Chem. Soc, 67, 2044 (1945). **c.** T. L. Ang, H. J. Hardwood, Am. Chem. Soc, Div. Polymer Chem. Preprints, 5, 306 (1964). **d.** K. Uehara, T. Nishi, T. Tsuyuri, F. Tamura, N. Murata, Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 750 (1967). **e.** C. H. Bamford, W. G. Barb, Discussions Faraday Soc, 14, 208 (1953). **f.** C. B. Chapman, L. Valentine, J. Polym. Sci., 34, 319 (1959). **g.** K. Noma, M. Niwa, K. Iwasaki, Kobunshi Kagaku, 20, 646 (1963) **h.** T. V. Sheremeteva, G. N. Larina, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 162, 1323 (1965). **ı, i, j, k, l.** E. Tsuchida, Y. Ohtani, H. Nakadai, I. Shinohara, Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 573 (1967) **m.** A. S. Brown, K. Fujimori, Makromol. Chem., 188, 2177 (1987).

1.8 Bazı Analiz Yöntemleri

1.8.1 FTIR Yöntemi

Madde yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemede kullanılan kızılötesi (IR) bölgesi 14.000 cm^{-1} ile 40 cm^{-1} aralığında çalışan IR spektroskopisi moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışınla etkileşimi prensibine dayanan aletli bir tekniktir (Solomons & Fryhle, 2011) (Çırak, 2017). IR bölgesi, yakın kızılötesi N-IR; 14000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , orta kızılötesi M-IR; 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} ve uzak kızılötesi F-IR; 400 cm^{-1} - 40 cm^{-1} olmak üzere dalga sayısı aralığına göre ayrılmıştır (Çırak, 2017).

IR spektroskopisi, madde üzerine gönderilen IR ışınının molekül tarafından titreşerek (gerilme, bükülme, büzülme, sallanma vb.) farklı frekanslarda absorbe sonucu çıkan ışın farkına göre absorbansa karşı frekans ya da dalga boyu grafiği çizer. Fonksiyonel grupların veya atom gruplarının belirlenmesine izin vererek moleküler yapıya ulaşmayı sağlar (Barrios, Méndez, Aguilar, Espinosa, & Rodríguez, 2012) (Kılıç & Karahan, 2010).

FTIR yönteminin, numune hazırlama kolaylığı, kısa sürede analiz edebilme, analiz hassasiyeti, analiz edilen numunenin tahrip olmaması, analiz edilecek numune miktarının

az olması, kalitatif ve kantitatif yöntemler için kullanılabilirliği gibi avantajları bulunmaktadır (Cheng, 2013).

1.8.2 Volumetrik Analiz Yöntemi

Volumetrik analiz yöntemi kantitatif reaksiyona girmesi gereken konsantrasyonu bilinen standart çözeltinin hacmi ile analiz edilecek maddenin çözeltisinin hacmini belirleyen analiz yöntemidir (Bagchi, Raha, Mukherjee, Chokroborty, & Hossain, 2016).

Bu analiz yönteminde bir maddenin hacim ölçümleri yapılarak bileşimi ve saflığı konusunda veriler elde edilmektedir. Analit içerisinde belirli hacimlerle eklenen standart çözelti miktarının eşit olduğu nokta eşdeğerlik noktası olarak ifade edilmektedir. Son noktası çözeltinin fiziksel özelliğinin ani bir değişimi ile belirlenmektedir.

Standart çözelti ile analit arasında yavaş gerçekleşen reaksiyonlarda tercih edilen fazla standart çözelti eklenerek reaksiyona girmeden kalan standart çözelti miktarının tayin edilmesi yöntemi geri titrasyon olarak ifade edilmektedir (McPherson, 2015).

Polielektrolitlerin yapısındaki süstitüent ve konformasyonel etkiler ile daha hidrofobik hale gelmesi örneğin benzil grupları dahil edildiğinde, karboksimetildekstranlar da görüldüğü gibi pKa değerini arttırmıştır. Poli (metakrilik asit) ve türevleri, potansiyometrik titrasyon eğrilerinde hidrofobik etkileşimlerden indüklenerek düşük pH değerlerinde mikrodomain oluşumu gözlemlenmiştir. Poli (maleik asit) gibi dikarboksi grubu içeren poliasitlerde iki aşamalı konformasyona bağlı ayrılma meydana gelmektedir (Koetz & Kosmella, 2007).

Edward R. Garrett ve Ralph L. Guile'nin yaptığı çalışmada farklı molar oranlarında sentezlenen SMA kopolimeri potansiyometrik olarak titre edilmiştir. Sulu titrasyonlar için aseton içerisinde çözünen 1g kopolimer çözeltisi içerisinde 0,1N NaOH yavaş yavaş sürekli karıştırılarak ilave edilmiştir. Çözelti sıcak plaka üzerinde içerisinde aseton kokusu kalmadığında çözelti berraklaştıktan sonra çözelti hacmi ölçülmüştür. Çözelti 0,1N HCl ile titre edilmiştir. Titrasyon dönüm noktasının brom timol mavisi veya fenol kırmızısı indikatörleri kullanılarakta bulunabileceği belirtilmiştir.

Susuz titrasyonlar için aseton içerisinde çözünen 1 g. kopolimer 0,1 N metanolik NaOH ile 25°C de titre edilmiştir. Titrasyonlar pH elektrodu ölçüm sonucunda hesaplamaları yapılarak SMA kopolimer birleşim oranları bulunmuştur (Garrett & L. Guile, 1951).

James S. Fritz ve N. M. Lisicki'nin yaptığı çalışmada asitlerin susuz ortamdaki potansiyometrik titrasyonu incelenmiştir. Numune uygun bir çözücüde çözülüp içerisinde timol mavisi indikatör eklenerek 0,1 N sodyum metoksit ile titre edilmiştir. Anhidritler ile

yapılan titrasyonlar sonucunda en uygun çözücü benzen ve benzen-metanol çözücüsü olarak belirlenmiştir (Fritz & Lisicki, 1951).

C. H. Bamford ve W. G. Barb'ın yaptığı çalışmada SMA kopolimeri içerisindeki MA oranının %35'ten fazla olduğu kopolimerlerde Edward R. Garrett ve Ralph L. Guile'nin yaptığı çalışma referans alınmış %35'ten fazla MA içeriğine sahip kopolimerde James S. Fritz ve N. M. Lisicki'nin yaptığı çalışma referans alınarak potansiyometrik titrasyon yöntemi ile analizler yapılmıştır (Bamford & Barb, 1952).

Anthony Stuart Brown ve Kiyohisa Fujimori'nin yaptığı çalışmada sentezlenen 0,2 ve 0,8 mmol MA içeren SMA kopolimer numuneleri 5 ml DMF içerisinde çözülmüştür. Çözelti içerisine kuru anilin ilave edilmiş daha sonra 25 ml DMF ilave ile çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti içerisine timol mavisi indikatör ilave edilerek 0,05 M etanolik sodyum hidroksit ile titre edilmiştir. SMA kopolimer reaktivite oranları doğrusal olmayan en küçük kareler optimizasyon rutini (NLLS) kullanılarak belirlenmiştir (Brown & Fujimori, 1987).

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Kimyasallar

Stiren : Merck firmasından temin edilmiştir. Saflaştırma işlemleri uygulanmıştır.

Maleik anhidrit(MA) : Merck firmasından temin edilmiştir. Saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Benzoil peroksit(BPO): Merck firmasından temin edilmiştir.

Toluen : MERCK firması tarafından temin edilmiştir.

Magnezyum sülfat: ACROS ORGANICS firması tarafından temin edilmiştir.

Sodyum hidroksit: MERCK firması tarafından temin edilmiştir.

Hidroklorik Asit : VWR (BDH) CHEMICALS firması tarafından temin edilmiştir.

Saf Su : ELGA Marka saf su cihazından alınmıştır.

Al₂O₃ : MERK firmasından temin edilmiştir.

Azot gazı : Saflaştırılmadan kullanılmıştır.

2.2 Kullanılan Cihazlar

Tartımlar için, RADWAG AS220/C/2 markalı kapasitesi 220 g. duyarlılığı 0,1 mg olan dijital terazi kullanılmıştır.

IR spektrumları için, Perkin-Elmer Model Spektrum 65 cihazı ile ATR yöntemi kullanılmıştır.

Kurutma işlemleri için, BİNDER marka etüv kullanılmıştır.

Sıvı aktarımı için, THERMO markalı, Finnipipetle F1(100-1000 µl) marka mikropipet kullanılmıştır.

Karıştırma işlemi için, IKAMAG RH 2000 rpm hızlı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

pH ölçümleri için, HANNA Instruments HI-221 marka pH metre kullanılmıştır.

Sıcaklığı sabit tutabilmek için, Heidolph marka termostat (ısı kontrol cihazı) kullanılmıştır.

2.3 Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimerinin (SMA) Sentezi

SMA kopolimer sentezi için seçilen şartlara literatür çalışması sonucunda karar verilmiştir.

Oya Galioğlu Atıcı ve arkadaşlarının yaptığı çalışma (1.7.1 de bahsedilen) referans alınarak başlatıcı olarak BPO, çözücü olarak toluen tercih edilmiştir (Atıcı, Akar, & Rahimian, 2001).

Suman Kumari ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (1.7.1 de bahsedilen) SMA sentezinin azot gazı atmosferinde yapılması referans alınarak bu çalışmada SMA sentezinin kontrollü gerçekleşebilmesi ve safsızlıklardan etkilenmemesi için azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Kumari, Nigam, Agarwal, & Nigam, 2007).

Bu çalışmada serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle (Bölüm 2.4 te anlatılan) stiren ve maleik anhidrit monomerlerinin farklı mol oranlarında kopolimerleri sentezlenmiştir.

2.3.1 Stirenin Saflaştırılması

SMA kopolimerizasyon sentezinde kullanılan monomerlerden biri olan stiren monomeri kullanılmadan önce saflaştırma işlemi uygulanmıştır.

Saflaştırma işleminde kullanılmak üzere %5'lik NaOH çözeltisi hazırlanmıştır.

25 mL saflaştırılacak stiren ayırma balonuna alındı. %5'lik NaOH ile inhibitör uzaklaştırılmıştır. İnhibitörü uzaklaştırılmış stiren saf su ile nötrallığe kadar yıkanmıştır. Nötral olup olmadığı pH kağıdı ile kontrol edilmiş. Yeterli miktar $MgSO_4$ ile kurutulmuştur.

Pipete, cam pamuğu ve Al_2O_3 yerleştirilerek bir kolon yapıldı ve stiren kolondan geçirilmiştir (Şekil 2.1).

Her SMA kopolimeri sentezinde kullanılacak kadar stiren saflaştırılmıştır (Armarego & Chai, 2009).

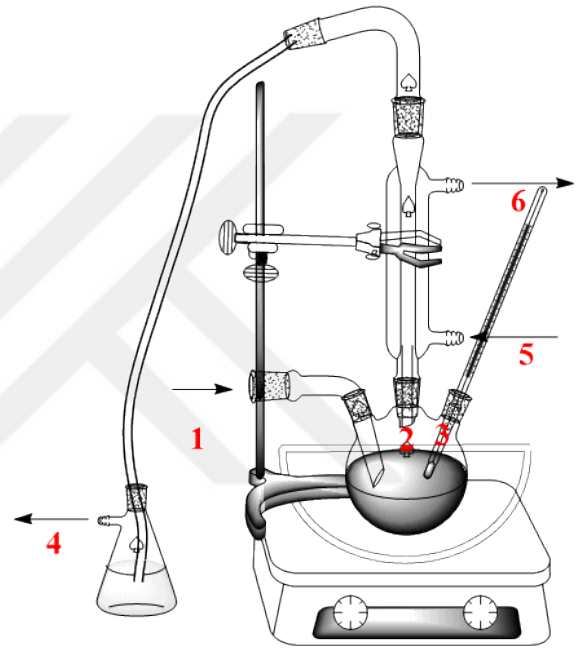
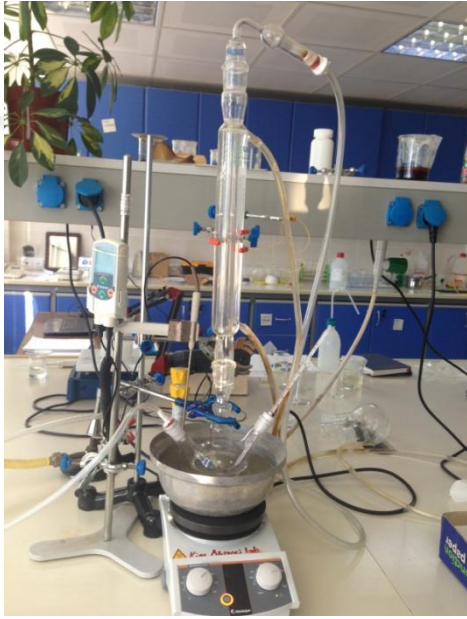


Şekil 2.1: Stiren monomerinden inhibitörün uzaklaştırılması sonrası alümina ile saflaştırılması.

2.3.2 SMA Kopolimer Sentez Düzenegi

Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine hazırlanan su banyosuna, üç boyunlu reaksiyon balonu yerleştirildi. Reaksiyon süresince su banyosunun sıcaklığı otomatik termostat ile kontrol altında tutuldu. Şekil 2.2 de görülen üç boyunlu reaksiyon balonunun bir boynundan azot

giriş sağlanmış ve azotün reaksiyon karışımına verilerek azot gazının kabarcıklarının çıkış hızı kontrol edilmiştir. Reaksiyon balonunun diğer boynuna geri soğutucu takılmış, soğutucunun diğer ucuna takılan hortumun ucu içinde bir miktar su bulunan erlene daldırılmıştır. Reaksiyon sistemine giren azot ile çıkan azotün kabarcıkları kontrol edilerek herhangi bir gaz kaçığına izin verilmemiştir. Reaksiyon balonunun diğer ucuna bir termometre takılarak reaksiyon sıcaklığı kontrol edilmiştir. Reaksiyon sistemi manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken su banyo sıcaklığı da otomatik termostat ile kontrol altında tutulmuştur.



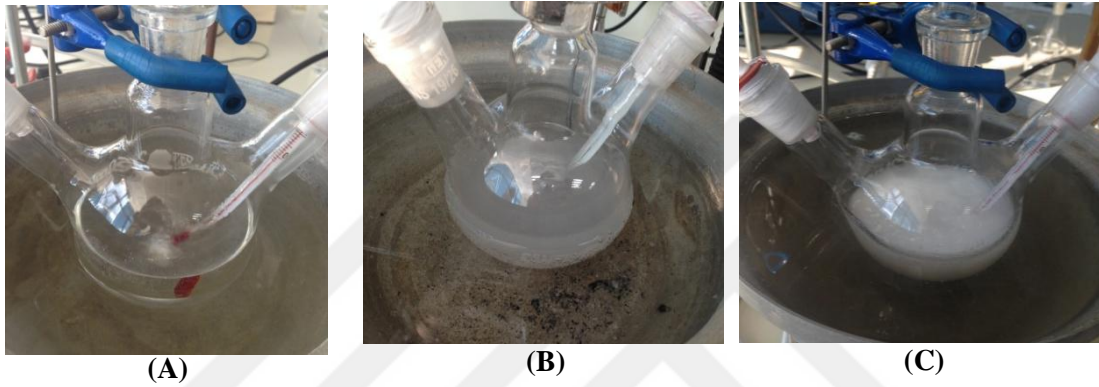
Şekil 2.2: SMA kopolimer sentez düzeneği (1:azot girişi, 2:geri soğutucu girişi. 3:termometre girişi, 4:azot gazı çıkışı, 5:su girişi, 6:su çıkışı).

2.4 SMA Kopolimer Sentezi

Kullanılmadan önce toluen $MgSO_4$ ile kurutuldu. Üç boyunlu reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden toluen sisteme eklendi. Sisteme eklenen toluenle birlikte azot gazının sisteme girişi başlatıldı. Reaksiyon sıcaklığı $70\text{ }^\circ\text{C}$ ye getirilirken, azot atmosferini sağlamak ve toluende çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için sisteme toluenden de geçecek şekilde azot verilmesine başlanmıştır. Yaklaşık 15-20 dakika sonra termal denge kurulmuştur. Sisteme reaksiyon balonun üç numaralı girişinden katı olarak maleik anhidrit ve saflaştırılan stiren sisteme eklenmiştir. Toluende çözülmüş BPO üç numaralı girişten

sisteme eklenmiş, beherdeki BPO kalıntıları miktarı belli toluen ile yıkanarak reaksiyon karışımına eklenerek reaksiyon başlatılmıştır.

Reaksiyon başlatıldıktan yaklaşık 15-20 dakika sonra homojen gözükten sistem bulanıklaşmaya başlamıştır. Reaksiyon süresince viskozite artışı gözlemlenmiştir. Reaksiyon hızlandığında reaksiyon sıcaklığı termostat sıcaklığına göre 3-4°C yükselmiş sonra iki termometrenin gösterdiği sıcaklık 70 °C de kendiliğinden sabitlenmiştir. Reaksiyonlar 3-4 saat boyunca sürdürülmüştür. Reaksiyon sonunda muhallebi kıvamında karışım elde edilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: (A) : SMA kopolimer sentezinin başlangıçtaki reaksiyon görüntüsü. (B) : SMA kopolimer sentezinin bulanıklaşmaya başladığındaki reaksiyon görüntüsü. (C) : SMA kopolimer sentezinin sonlandırılmasındaki reaksiyon görüntüsü.

Bu çalışmada Stiren monomeri ve başlatıcı olarak kullanılan BPO molariteleri sabit tutulmuştur. Maleik anhidrit (MA) monomerinin molariteleri değiştirilerek 6 farklı SMA kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen farklı molarite oranlarındaki SMA kopolimerlerinin sentez şartları Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1: Sentezlenen SMA kopolimerlerinin sentez şartları.

	Toluen (mL)	ST (mL)	MA (g)	BPO (g)	Sıcaklık	Süre
SMA 529-182-002	310	20	5,8815	0,199	70 °C	3sa 57dk
SMA 529-269-002	310	20	8,7079	0,2014	70 °C	3sa 59 dk
SMA 529-355-002	310	20	11,4866	0.1994	70 °C	2sa 30 dk

Tablo 2.1 (devam)

SMA 529-528-002	155	10	8,5509	0,0972	70 °C	1sa 30dk
SMA 529-759-002	310	20	24,5623	0,1960	70 °C	2sa 45 dk
SMA 529-1059-002	310	20	34,2792	0,1989	70 °C	3sa 51dk

Tablo 2.2: Sentezlenen SMA kopolimerinin başlangıç reaksiyon oranları.

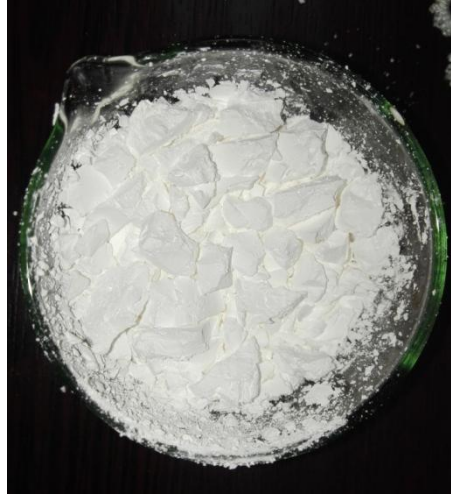
	Toluen (mL)	ST (mL)	MA (g)	BPO (g)	C_{St}	C_{MA}	C_{BPO}	Başlangıç Reak. Ortamı (O_{st/MA})
SMA 529-182-002	310	20	5,8815	0,199	0,529	0,182	0,002	2,91
SMA 529-269-002	310	20	8,7079	0,2014	0,529	0,269	0,002	1,97
SMA 529-355-002	310	20	11,4866	0,1994	0,529	0,355	0,002	1,49
SMA 529-528-002	155	10	8,5509	0,0972	0,529	0,528	0,002	1,00
SMA 529-759-002	310	20	24,5623	0,1960	0,529	0,759	0,002	0,70
SMA 529-1059-002	310	20	34,2792	0,1989	0,529	1,059	0,002	0,50

2.5 SMA Kopolimerlerinin Saflaştırılması ve Saklanması

Sentezlenen SMA kopolimeri içerisinde olabilecek safsızlıklar (polimerleşmemiş maleik anhidrit, BPO, stiren polimeri vs.) nedeni ile saflaştırma işlemi yapılmıştır.

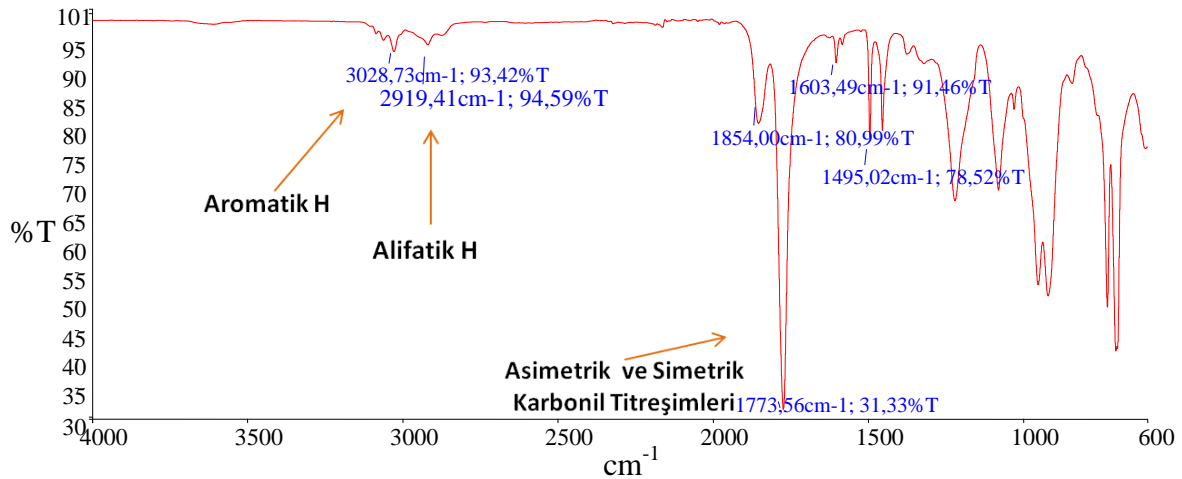
Sentezlenen SMA kopolimeri vakum altında Buhner hunisi üzerinde ılık toluen ile IR spektrumları incelenerek karbonil gurubu sinyali alınmayana kadar yıkanmıştır.

Saflaştırılan SMA kopolimerlerindeki toluen 40°C de etüvde uzaklaştırılmıştır. SMA kopolimerinin toluenin tamamen uzaklaşıp uzaklaşmadığını anlamak için farklı zaman dilimlerinde tartımlar alınmıştır. Ürün sabit tartıma geldiğinde toluenin tamamen uzaklaştığı kabul edilmiştir (Şekil 2.4).

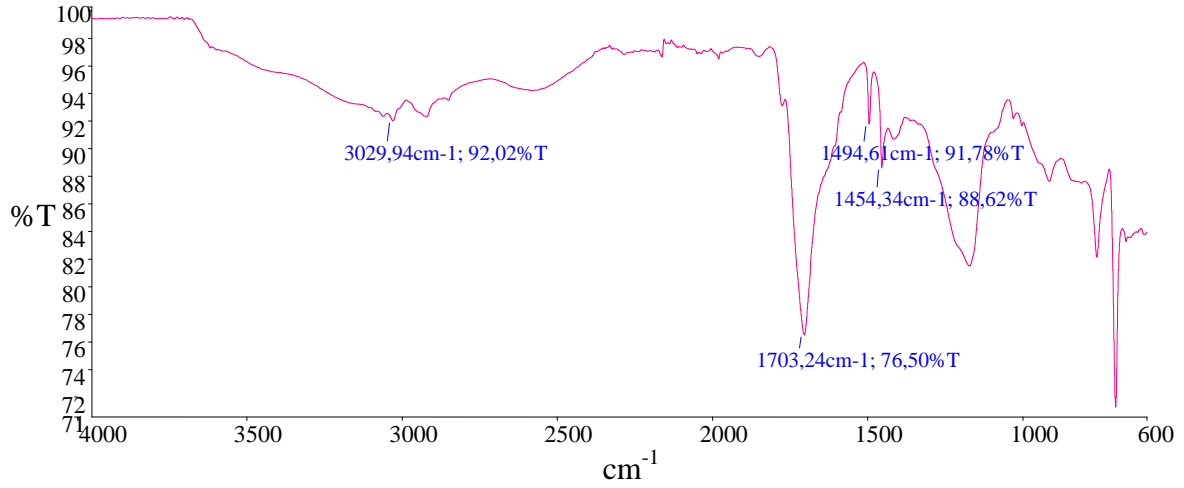


Şekil 2.4: Etüvde tolueni uzaklaştırılmış SMA kopolimeri.

Elde edilen beyaz renkli SMA kopolimerleri havan yardımı ile kolayca toz haline gelmiştir. İşlem sırasında polimerin kolayca elektrostatik olarak yüklendiği görülmüştür. Elde edilen bir SMA kopolimerinin IR spektrumu Şekil 2.5 de görülmektedir. Su ile modifiye edilen bir örneğin IR spektrumunda geniş 2500-3500 cm^{-1} aralığında geniş bir bant ortaya çıkmıştır. 1773 cm^{-1} deki karbonil piki yerine de 1703 cm^{-1} deki karboksil grubuna ait karbonil piki gelmiştir (Şekil 2.6). Bu SMA kopolimerin su ile kolayca modifiye edilebileceğini göstermiştir. Bu şekilde modifiye edilen polimer suda jelleşmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.5: SMA kopolimer FTIR spektrumu.



Şekil 2.6: Stiren maleik asit kopolimer FTIR spektrumu.



(A)



(B)

Şekil 2.7: (A) : Su ile modifiye edilen SMA kopolimeri. (B) : Su ile modifiye edilen SMA kopolimerinin kuru hali.

SMA kopolimerlerinde monomer oranlarını belirlemek amacıyla titrasyonları yapılmıştır. SMA kopolimer titrasyonunda, HCl ve NaOH çözeltileri titrant olarak kullanılmıştır. Titrasyon yapılmadan önce HCl ve NaOH çözeltileri hazırlanmış ve gerçek konsantrasyonlarını belirlemek için ayarlanmışlardır.

2.6 HCl ve NaOH Ayarlanması

0,2 M ve 0,052 M NaOH çözeltileri hazırlanmış ve kesin konsantrasyonları KHF primer standardı kullanılarak potansiyometrik olarak $0,201 \pm 0,002$ M ve $0,0520 \pm 0,0001$ M şeklinde belirlenmiştir. SMA kopolimer titrasyonlarında titrant olarak $0,052 \pm 0,0001$ M, $0,05 \pm 0,001$ M ve $0,0509 \pm 0,0004$ M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Geri titrasyonlar için kullanılan HCl derişimi gerçek konsantrasyonları belirlenmiş NaOH çözeltileri kullanılarak bulunmuştur. Geri titrasyonlar için kullanılan HCl çözeltilerinin gerçek konsantrasyonları $0,183 \pm 0,004$ M, $0,2051 \pm 0,004$ M ve $0,210 \pm 0,004$ M HCl dir.

2.6.1 NaOH in KHF ile ayarlanmasına İlişkin Bir Örnek:

50 ml saf suda 0,1173 g. KHF çözünmüştür. Hazırlanan KHF çözeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve analit içerisine pH elektrot daldırılarak titre edilmiştir. 0.05 M olarak hazırladığımızı düşündüğümüz NaOH (titrant) belirli hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiştir ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.3 te paylaşılmıştır. Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.8 grafiği çizilmiştir. Türevi alınarak çizilen grafikte dönüm noktasına 11,00 mL de görülmüştür. Dönüm noktası 11,00 mL olarak belirlenmiştir.

NaOH derişimi;

$$n_{KHF} = n_{NaOH}$$

$$\frac{0,1173 \text{ g KHF}}{204,22 \text{ g mol}^{-1}} = M_{NaOH} \times (11,00 \times 10^{-3} \text{ mL NaOH})$$

$$M_{NaOH} = 0,0522 \text{ M}$$

Tablo 2.3: NAOH ayar titrasyon verileri.

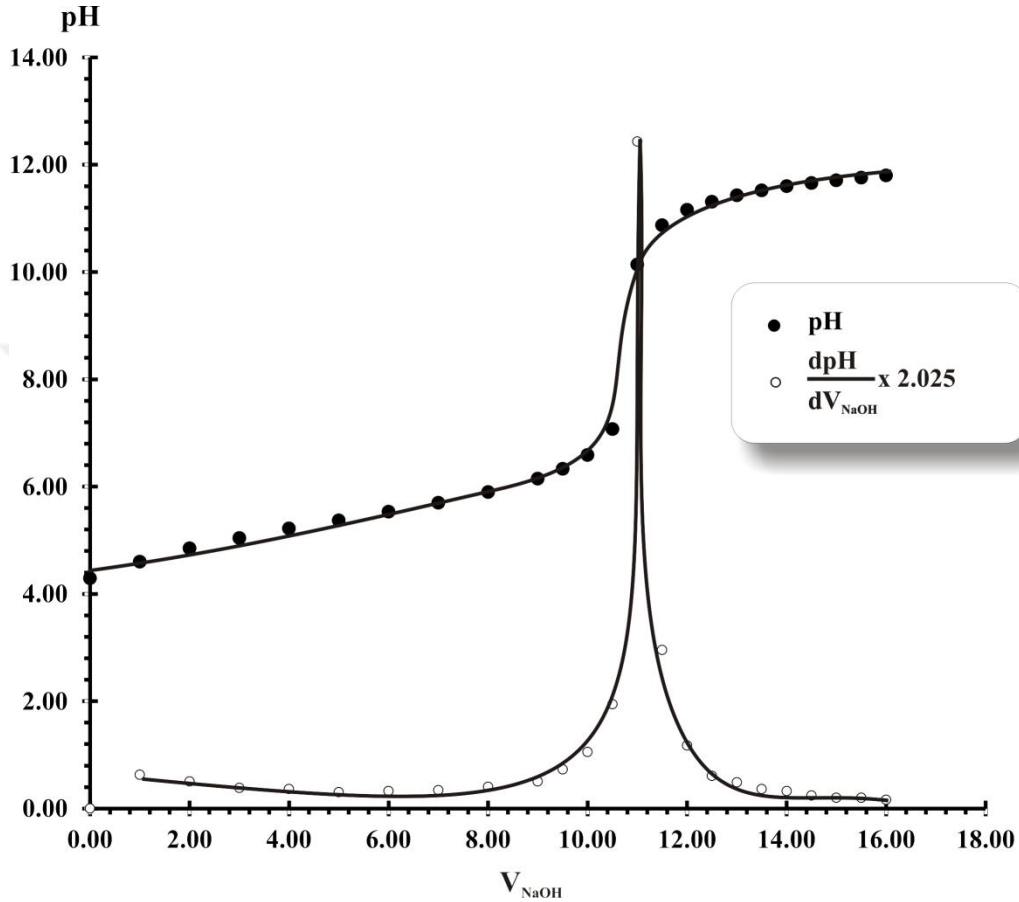
V mL (NaOH)	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
pH	4,29	4,60	4,85	5,04	5,22	5,37	5,53	5,70	5,90
(dpH/dV)/2,025	----	0,63	0,51	0,39	0,36	0,31	0,32	0,34	0,41

V mL (NaOH)	9,00	9,50	10,00	10,50	11,00	11,50	12,00	12,50	13,00
pH	6,15	6,33	6,59	7,07	10,14	10,87	11,16	11,31	11,43
(dpH/dV)/2,025	0,51	0,73	1,05	1,94	12,43	2,96	1,17	0,61	0,49

V mL (NaOH)	13,50	14,00	14,50	15,00	15,50	16,00
pH	11,52	11,60	11,66	11,71	11,76	11,80

Tablo 2.3 (devam)

(dpH/dV)/2,025	0,36	0,32	0,24	0,20	0,20	0,16
----------------	------	------	------	------	------	------



Şekil 2.8: NaOH titrasyon grafiği.

2.6.2 HCl in Derişimi Bilinen NaOH İle Ayarlanmasına İlişkin Bir Örnek :

20,0 mL HCl çözeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi ve analit içerisine pH elektrot daldırılarak titre edilmiştir. $0,201 \pm 0,002$ M NaOH (titrant) belirli hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.4 te paylaşılmıştır. Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.9 daki grafiği çizilmiştir. Türevi alınarak çizilen grafikte dönüm noktası görülmüştür. Dönüm noktası 18,60 mL olarak belirlenmiştir.

HCl derişimi;

$$n_{NaOH} = n_{HCl}$$

$$(0,201 M)(18,60 mL) = M_{HCl} \times (20,00 mL NaOH)$$

$$M_{HCl} = 0,187 M HCl$$

olarak bulunmuştur.

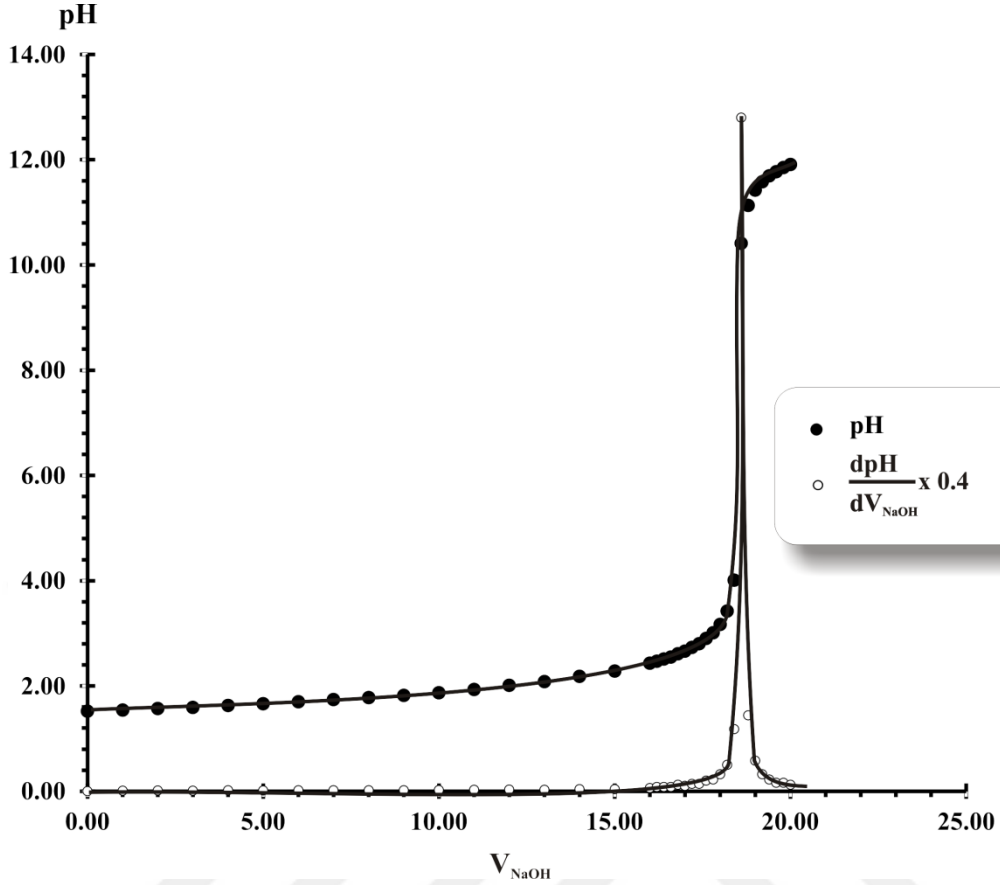
Tablo 2.4: HCl ayar titrasyon verileri.

V mL (NaOH)	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00
pH	1,52	1,54	1,57	1,59	1,63	1,66	1,70	1,74	1,78	1,82
(dpH/dV)/0,25	-	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02

V mL (NaOH)	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	16,20	16,40	16,60
pH	1,87	1,93	2,01	2,08	2,18	2,28	2,43	2,47	2,51	2,55
(dpH/dV)/0,25	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,08	0,08	0,08

V mL (NaOH)	16,80	17,00	17,20	17,40	17,60	17,80	18,00	18,20	18,40	18,60
pH	2,61	2,66	2,73	2,80	2,90	3,01	3,17	3,42	4,01	10,41
(dpH/dV)/0,25	0,12	0,10	0,14	0,14	0,20	0,22	0,32	0,50	1,18	12,80

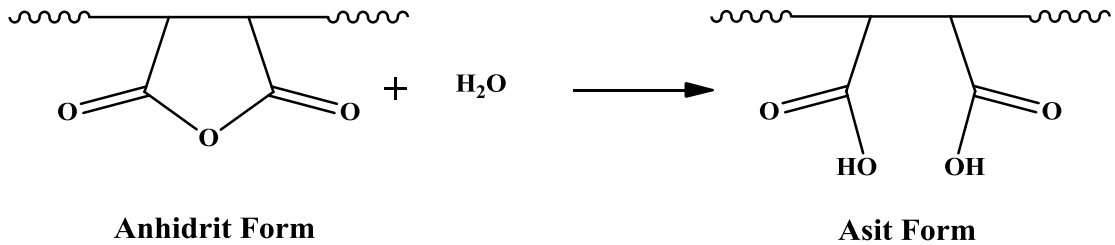
V mL (NaOH)	18,80	19,00	19,20	19,40	19,60	19,80	20,00
pH	11,13	11,42	11,58	11,69	11,77	11,85	11,91
(dpH/dV)/0,25	1,44	0,58	0,32	0,22	0,16	0,16	0,12



Şekil 2.9: HCl titrasyon grafiği.

2.7 SMA Kopolimer Titrasyonları

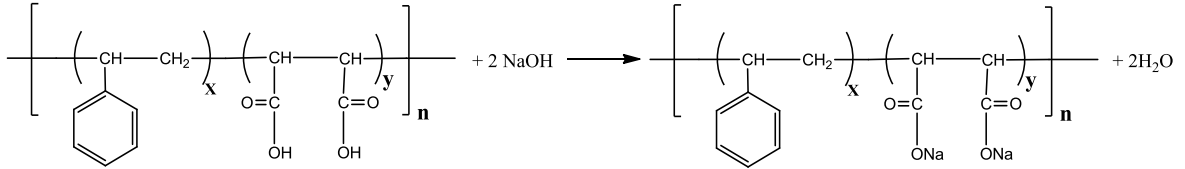
SMA kopolimer içindeki stiren-maleik anhidrit oranlarının belirlenmesi için bir miktar SMA kopolimeri alınarak suda çözündürülmüş, çözünme sırasında maleik anhidrit'te bulunan iki adet karbonil grubu su ile tepkimeye girerek iki adet karboksilli grubuna dönüştürülmüştür (Şekil 2.10). 25°C de iki adet karboksilli asit'in 1. Asitlik sabiti $pK_1 = 1.83$, 2. Asitlik sabiti $pK_2 = 6.07$ dir (Trivedi & Culbertson, 1982).



Şekil 2.10: Maleik anhidritin su ile modifikasyonu.

Beher içindeki stiren-maleik asit çözeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve analit içerisine pH elektrodu daldırılarak potansiyometrik olarak titre edilmek üzere hazırlanmıştır. NaOH (titrant) belirli hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktaları belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktaları referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır.

SMA monomer oranları;



Şekil 2.11: Stiren-maleik asit kopolimerinin NaOH ile modifikasyonu.

Denklemine göre kopolimer içindeki her bir maleik anhidrit birimine karşı 2 birim NaOH kullanılmaktadır.

$$n_{MA} = \frac{n_{NaOH}}{2}$$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} V_{NaOH} \times 10^{-3}$$

$$n_{MA} = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} \times 10^{-3}}{2}$$

Kopolimer içindeki stiren birimlerinin maleik anhidrit birimlerine oranı ($O_{Stiren/MA}$)

$$m_{MA} = n_{MA} M_{MA}$$

$$m_{MA} = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} \times 10^{-3}}{2} M_{MA}$$

$$m_{Stiren} = m_{SMA} - m_{MA}$$

$$m_{Stiren} = m_{SMA} - \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} \times 10^{-3}}{2} M_{MA}$$

$$n_{Stiren} = \frac{m_{Stiren}}{M_{Stiren}}$$

$$n_{Stiren} = \frac{m_{SMA} - \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} \times 10^{-3}}{2} M_{MA}}{M_{Stiren}}$$

$$O_{Stiren/MA} = \frac{n_{Stiren}}{n_{MA}}$$

$$O_{Stiren/MA} = \frac{\frac{m_{SMA} - \frac{C_{NaOH} V_{NaOH} \times 10^{-3}}{2} M_{MA}}{M_{Stiren}}}{\frac{C_{NaOH} V_{NaOH} \times 10^{-3}}{2}}$$

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2m_{SMA} - C_{NaOH}V_{NaOH} \times 10^{-3}M_{MA}}{C_{NaOH}V_{NaOH} \times 10^{-3}M_{Stiren}} \right) \quad (2-1)$$

Not : C_{NaOH} : mol/L, V_{NaOH} : mL olarak , M_{MA} : g/mol, M_{Stiren} : g/mol'dür.

işlemleri ile hesaplanmıştır.

Bu çalışmada 6 farklı SMA kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen bazı SMA kopolimerlerinin su ile modifikasyonunda stiren içeriğinin artması ile çözünme zorlukları ve viskozite artışları gözlemlenmiştir. Su ile çözünme zorluğu gösteren SMA kopolimerlerinde çözücü olarak THF-Saf Su karışımı kullanılmıştır.

Sentezlenen kopolimer isimleri verilirken, kopolimerin kısaltması (SMA), stiren monomerinin konsantrasyonu [St]x1000, maleik anhidrit konsantrasyonu [MA]x1000, benzoil peroksit konsantrasyonu [BPO]x1000 şeklinde verilmiştir. Örneğin [Stiren]=0,529 M, [MA]=0,182 M, [BPO]=0,002 M başlangıç şartlarında sentezlenen kopolimer SMA 529-182-002 olarak adlandırılmıştır.

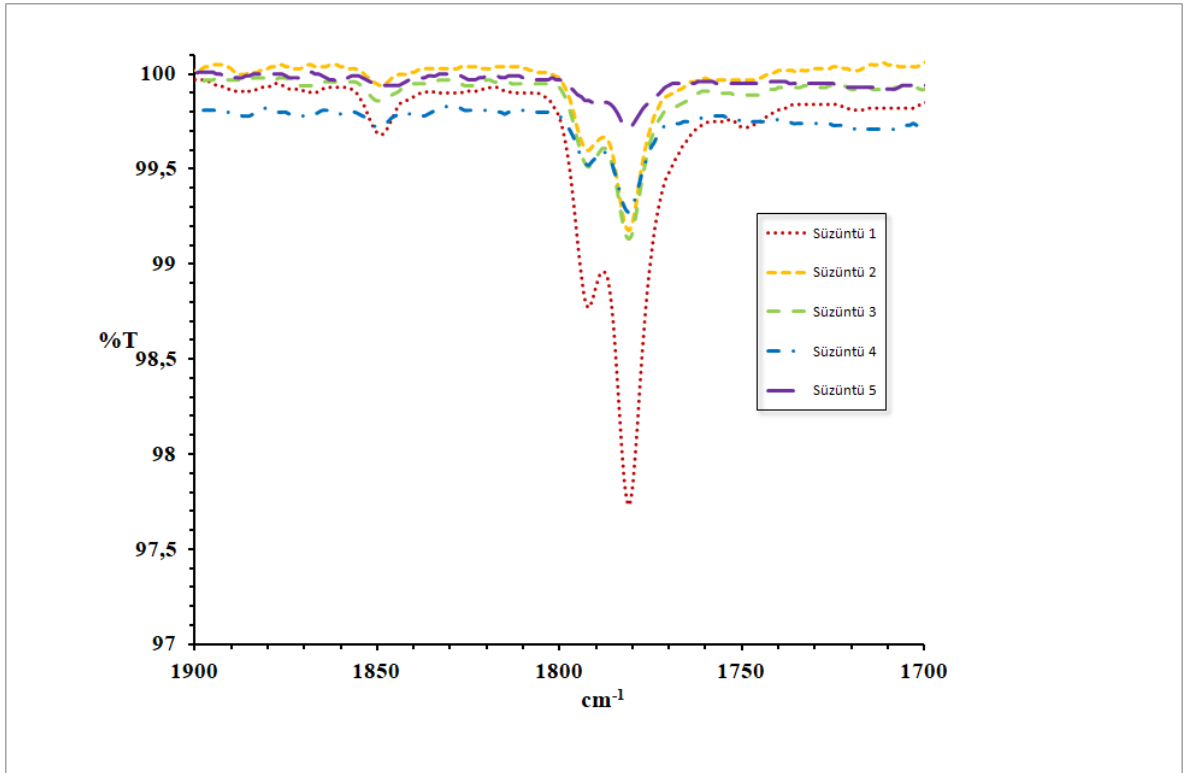
2.8 SMA (529-528-002) Kopolimer Sentezi

Yeterli miktarda toluen $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Üç boyunlu reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden 130 mL toluen sisteme eklenmiştir. Sisteme eklenen toluenle birlikte azot gazının sisteme girişi başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C ye getirilirken, azot atmosferini sağlamak ve toluende çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için sisteme toluenden de geçecek şekilde azot verilmesine başlanmıştır. 15 dakika sonra termal denge kurulmuştur. Sisteme reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden katı olarak 8,5509 g. maleik anhidrit ve saflaştırılmış 10 mL stiren sisteme eklenmiştir. Stirenin sisteme eklendiği pipetteki stiren kalıntısı 5 mL toluen ile yıkanarak sisteme eklenmiştir. 10 mL toluende çözünen 0,0972 g. BPO üç numaralı girişten sisteme eklenmiştir. BPO'in eklendiği beherdeki BPO kalıntısı 10 mL toluen ile yıkanarak sisteme ilave edilmiştir. BPO'in sisteme eklenmesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon karışımının hacmi yalnızca toluen ve stirenden belirlendiği düşüncesi ise ortamdaki türlerin konsantrasyonları, [Stiren] = 0,529 M, [MA] = 0,528 M, [BPO]=0,002 M olduğu varsayılabilir. Ortamdaki türlerin mol kesirleri ise $\chi_{stiren}=0,053$, $\chi_{MA}=0,053$, $\chi_{BPO}=0,000246$ dır.

Reaksiyon başlatıldıktan 15 dakika sonra bulanıklaşmanın başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.3). Reaksiyon süresince viskozite artışı gözlemlendi. Reaksiyon başladıktan 65 dakika sonra çözelti muhallebi kıvamı görüntüsünde ürüne dönüşmüştür (Şekil 2.3). Reaksiyon

başladıktan 72 dakika sonra reaksiyon maksimuma ulaştığı termometre ile termostat arasında yaklaşık $70 \pm 2^\circ\text{C}$ fark gözlenmiştir. Reaksiyon 1 saat 30 dakika sonra sonlandı ve sistem kapatılmıştır. Aşırı yoğun viskoz, beyaz renkli (muhallebi kıvamı) SMA kopolimeri gözlemlenmiştir.

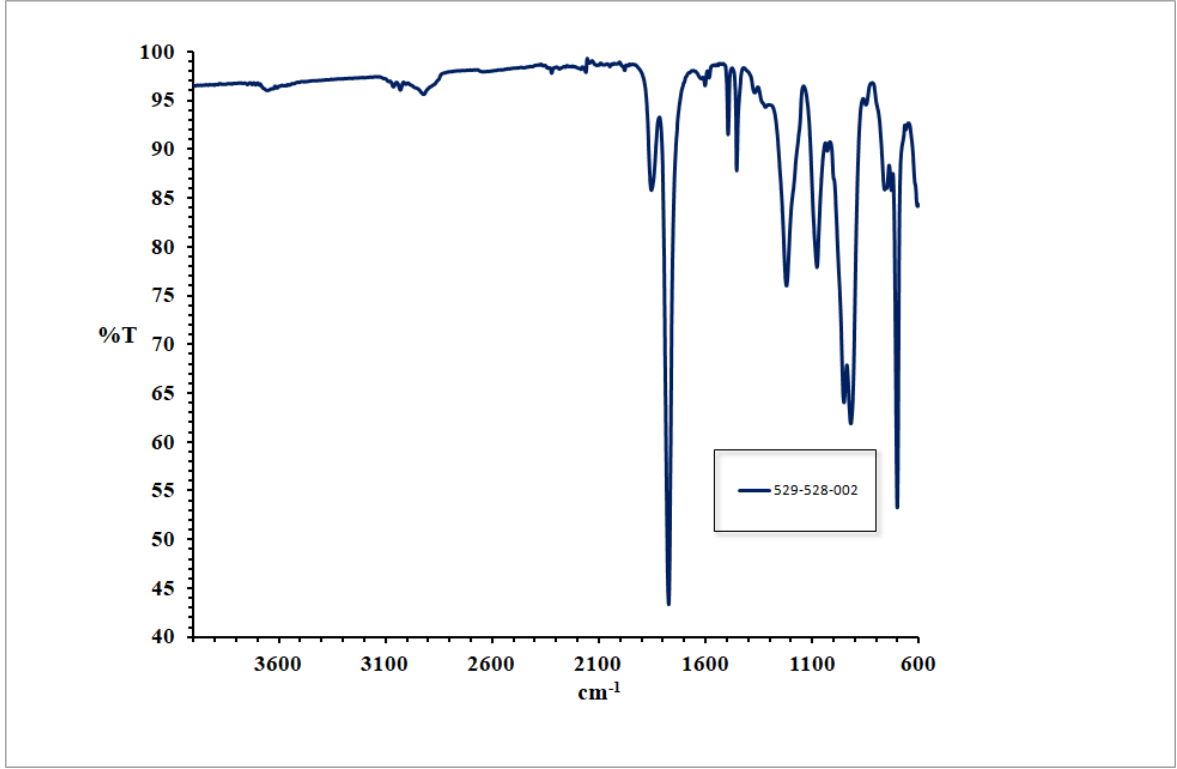
Elde edilen SMA (529-528-002) Kopolimer 2.5 de anlatıldığı gibi 150 mL ılık toluen ile defalarca FTIR da süzünüde karbonil piki görülmeyinceye kadar yıkanarak saflaştırılmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: SMA (529-528-002) kopolimerinin süzünülerine ait FTIR spektrumları.

Saflaştırılan SMA kopolimeri 40°C de etüvde kurutulmuş, SMA kopolimerinin kuruyup kurumadığını anlamak için farklı zaman dilimlerinde tartımlar alınarak sabit tartıma geldiğinde kuruduğu varsayılmıştır.

Saflaştırılan SMA (529-528-002) kopolimerinin FTIR spektrumları Şekil 2.13 de verilmiştir.



Şekil 2.13: SMA (529-528-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.

2.8.1 SMA (529-528-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi

Numune 1 : 50 mL saf suda 0,514 g. SMA (529-528-002) 20 gün boyunca bekleterek çözülmüştür. Hazırlanan SMA çözeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve analit içerisine pH elektrot daldırılarak titre edilmiştir. 0,05 M NaOH (titrant) 0,5 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.5 te paylaşılmıştır.

Tablo 2.5: SMA (529-528-002) kopolimerin 0,5140 g.'ının NaOH titrasyon verileri.

V mL (NaOH)	0,00	1,62	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50
pH	-	2,96	2,99	3,04	3,09	3,15	3,21	3,28	3,34	3,41
(dpH/dV)/19,99	-	-	1,58	2,00	2,00	2,40	2,40	2,80	2,40	2,80

V mL (NaOH)	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50	10,00	10,50
pH	3,48	3,56	3,63	3,7	3,77	3,82	3,86	3,90	3,95	4,00
(dpH/dV)/19,99	2,80	3,20	2,80	2,80	2,80	2,00	1,60	1,60	2,00	2,00

Tablo 2.5 (devam)

V mL (NaOH)	11,00	11,50	12,00	12,50	13,00	13,50	14,00	14,50	15,00	15,50
pH	4,03	4,07	4,11	4,14	4,17	4,20	4,23	4,25	4,28	4,30
(dpH/dV)/19,99	1,20	1,60	1,60	1,20	1,20	1,20	1,20	0,80	1,20	0,80

V mL (NaOH)	16,00	16,50	17,00	17,50	18,00	18,50	19,00	19,50	20,00	20,50
pH	4,32	4,35	4,36	4,38	4,40	4,41	4,43	4,44	4,45	4,47
(dpH/dV)/19,99	0,80	1,20	0,40	0,80	0,80	0,40	0,80	0,40	0,40	0,80

V mL (NaOH)	21,00	21,50	22,00	22,50	23,00	23,50	24,00	24,50	25,00	25,50
pH	4,48	4,50	4,51	4,52	4,53	4,54	4,61	4,63	4,65	4,66
(dpH/dV)/19,99	0,40	0,80	0,40	0,40	0,40	0,40	2,80	0,80	0,80	0,40

V mL (NaOH)	26,00	26,50	27,00	27,50	28,00	28,50	29,00	29,50	30,00	30,50
pH	4,67	4,68	4,70	4,72	4,74	4,76	4,77	4,79	4,82	4,84
(dpH/dV)/19,99	0,40	0,40	0,80	0,80	0,80	0,80	0,40	0,80	1,20	0,80

V mL (NaOH)	31,00	31,50	32,00	32,50	33,00	33,50	34,00	34,50	35,00	35,50
pH	4,82	4,84	4,88	4,89	4,91	4,92	4,94	4,98	5,00	5,04
(dpH/dV)/19,99	-0,8	0,80	1,60	0,40	0,80	0,40	0,80	1,60	0,80	1,60

V mL (NaOH)	36,00	36,50	37,00	37,50	38,00	38,50	39,00	39,50	40,00	40,50
pH	5,06	5,09	5,12	5,15	5,18	5,21	5,24	5,28	5,32	5,36
(dpH/dV)/19,99	0,80	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,60	1,60	1,60

V mL (NaOH)	41,00	41,50	42,00	42,50	43,00	43,50	44,00	44,50	45,00	45,50
pH	5,40	5,44	5,48	5,52	5,57	5,62	5,67	5,73	5,77	5,83
(dpH/dV)/19,99	1,60	1,60	1,60	1,60	2,00	2,00	2,00	2,40	1,60	2,40

V mL (NaOH)	46,00	46,50	47,00	47,50	48,00	48,50	49,00	49,50	50,00	50,50
pH	5,90	5,96	6,02	6,09	6,16	6,23	6,30	6,37	6,44	6,60
(dpH/dV)/19,99	2,80	2,40	2,40	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	6,40

V mL (NaOH)	51,00	51,50	52,00	52,50	53,00	53,50	54,00	54,50	55,00	55,50
pH	6,70	6,81	6,93	7,05	7,20	7,36	7,52	7,71	7,89	8,05
(dpH/dV)/19,99	4,00	4,40	4,80	4,80	6,00	6,40	6,40	7,60	7,20	6,40

Tablo 2.5 (devam)

V mL (NaOH)	56,00	56,50	57,00	57,50	58,00	58,50	59,00	59,5	60,00	60,50
pH	8,21	8,34	8,47	8,55	8,66	8,74	8,81	8,89	8,96	9,02
(dpH/dV)/19,99	6,40	5,20	5,20	3,20	4,40	3,20	2,80	3,20	2,80	2,40

V mL (NaOH)	61,00	61,50	62,00	62,50	63,00	63,50	64,00	64,50	65,00	65,50
pH	9,08	9,14	9,19	9,25	9,30	9,35	9,40	9,44	9,49	9,54
(dpH/dV)/19,99	2,40	2,40	2,00	2,40	2,00	2,00	2,00	1,60	2,00	2,00

V mL (NaOH)	66,00	66,50	67,00	67,50	68,00	68,50	69,00	69,50	70,00	70,50
pH	9,58	9,62	9,66	9,70	9,74	9,78	9,82	9,86	9,90	9,93
(dpH/dV)/19,99	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,20

V mL (NaOH)	71,00	71,50	72,00	72,50	73,00	73,50	74,00	74,50	75,00	75,50
pH	9,97	10,00	10,04	10,07	10,11	10,14	10,17	10,20	10,24	10,28
(dpH/dV)/19,99	1,60	1,20	1,60	1,20	1,60	1,20	1,20	1,20	1,60	1,60

V mL (NaOH)	76,00	76,50	77,00	77,50	78,00	78,50	79,00	79,50	80,00	80,50
pH	10,31	10,33	10,37	10,4	10,43	10,46	10,49	10,52	10,54	10,57
(dpH/dV)/19,99	1,20	0,80	1,60	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	0,80	1,20

V mL (NaOH)	81,00	81,50	82,00	82,50	83,00	83,50	84,00	84,50	85,00	85,50
pH	10,60	10,63	10,65	10,69	10,71	10,73	10,76	10,80	10,82	10,85
(dpH/dV)/19,99	1,20	1,20	0,80	1,60	0,80	0,80	1,20	1,60	0,80	1,20

V mL (NaOH)	86,00	86,50	87,00	87,50	88,00	88,50	89,00	89,50	90,00	90,50
pH	10,87	10,90	10,92	10,95	10,97	11,00	11,02	11,04	11,06	11,08
(dpH/dV)/19,99	0,80	1,20	0,80	1,20	0,80	1,20	0,80	0,80	0,80	0,80

V mL (NaOH)	91,00	91,50	92,00	92,50	93,00	93,50	94,00	94,50	95,00	95,50
pH	11,10	11,12	11,14	11,16	11,17	11,19	11,21	11,23	11,25	11,26
(dpH/dV)/19,99	0,80	0,80	0,80	0,80	0,40	0,80	0,80	0,80	0,80	0,40

V mL (NaOH)	96,00	96,50	97,00	97,50	98,00	98,50	99,00	99,50	100,00	100,50
pH	11,28	11,30	11,32	11,33	11,35	11,36	11,37	11,39	11,40	11,41
(dpH/dV)/19,99	0,80	0,80	0,80	0,40	0,80	0,40	0,40	0,80	0,40	0,40

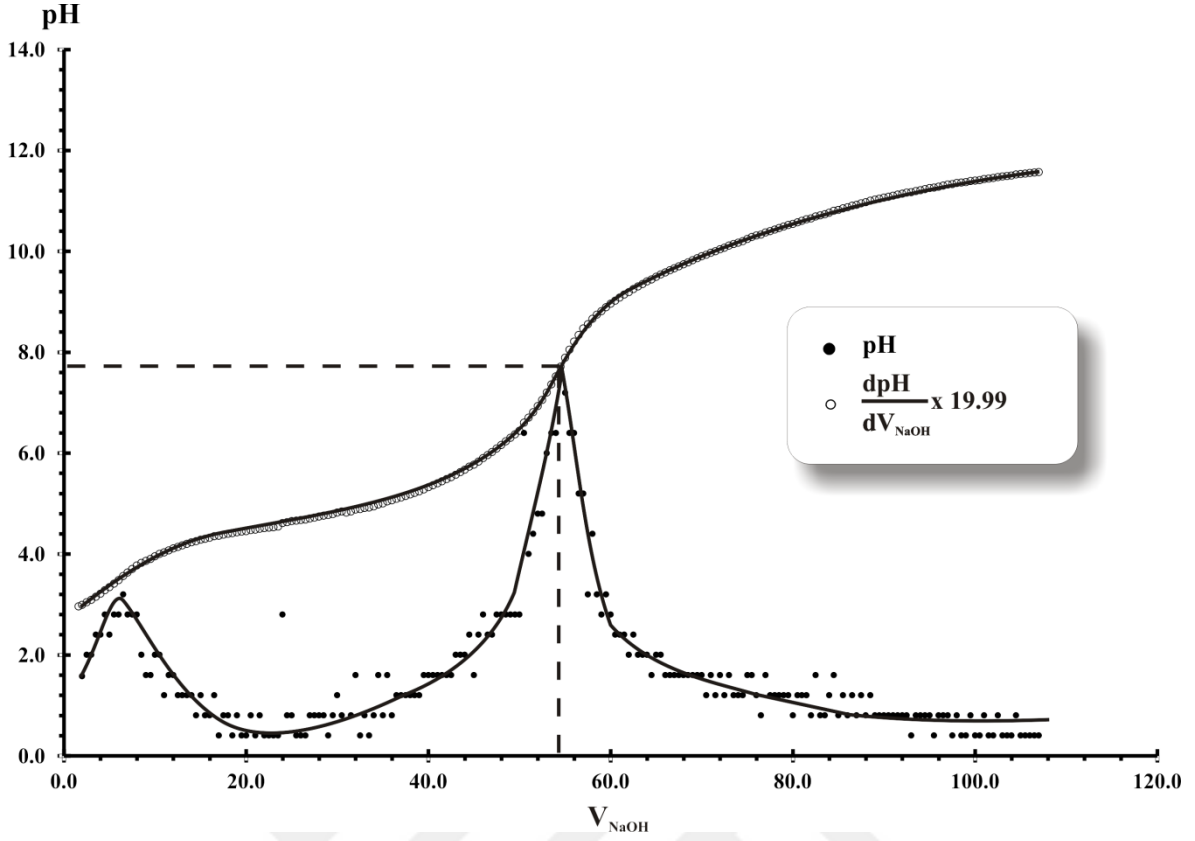
Tablo 2.5 (devam)

V mL (NaOH)	101,0 0	101,5 0	102,0 0	102,5 0	103,00	103,5 0	104,0 0	104,5 0	105,0 0	105,5 0
pH	11,43	11,44	11,45	11,47	11,48	11,49	11,50	11,52	11,53	11,54
$(dpH/dV)/19,9$ 9	0,80	0,40	0,40	0,80	0,40	0,40	0,40	0,80	0,40	0,40

V mL (NaOH)	106,0 0	106,5 0	107,0 0
pH	11,55	11,56	11,57
$(dpH/dV)/19,9$ 9	0,40	0,40	0,40

23,5 mL NaOH eklendiğinde titrasyon yapılan beher hacimsel olarak yetersiz kaldığı için kap değiştirildi. 29 mL NaOH eklendiğinde bulanık olarak gözlemlendi. 41,5 mL NaOH eklendiğinde çözelti berrak, jelimsi bir hal aldı. 50,5 mL NaOH eklendiğinde titrasyona 1 gün ara verildi. Beher değişimi ve 1 gün bekleme verilerde herhangi bir bozunma etkisi göstermemiştir.

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.14 grafiği çizilmiştir. Türevi alınarak çizilen grafikte dönüm noktası görülmüştür. Dönüm noktası 54,5 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.14: SMA (529-528-002) kopolimerin 0,5140 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği.

SMA (529-528-002) kopolimeri NaOH ile titrasyonu sonucu Denklem (2-1) da bahsedilen formül kullanılarak $O_{Stiren/MA}$ oranları bulunmuştur.

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,514 \text{ g}) - (0,05 \text{ M}) (54,5 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,05 \text{ M})(54,5 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 2,68$$

SMA (529-528-002) kopolimeri NaOH ile titre edildikten sonra HCl ile geri titre edilmiştir.

0,183 M HCl (titrant) 0,25 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.6 da paylaşılmıştır.

Tablo 2.6: SMA (529-528-002) kopolimerinin 0,5140 g.'ının HCl ile geri titrasyon verileri.

V mL (HCl)	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
pH	11,45	11,41	11,38	11,35	11,31	11,28	11,24	11,2	11,17	11,14
(dpH/dV)/7		1,12	0,84	0,84	1,12	0,84	1,12	1,12	0,84	0,84

Tablo 2.6 (devam)

V mL (HCl)	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75
pH	11,10	11,06	11,01	10,97	10,92	10,88	10,83	10,79	10,74	10,69
(dpH/dV)/7	1,12	1,12	1,40	1,12	1,40	1,12	1,40	1,12	1,40	1,40

V mL (HCl)	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75	7,00	7,25
pH	10,66	10,61	10,55	10,5	10,45	10,4	10,35	10,29	10,24	10,18
(dpH/dV)/7	0,84	1,40	1,68	1,40	1,40	1,40	1,40	1,68	1,40	1,68

V mL (HCl)	7,50	7,75	8,00	8,25	8,50	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75
pH	10,13	10,08	10,02	9,95	9,89	9,83	9,77	9,70	9,63	9,56
(dpH/dV)/7	1,40	1,40	1,68	1,96	1,68	1,68	1,68	1,96	1,96	1,96

V mL (HCl)	10,00	10,25	10,50	10,75	11,00	11,25	11,50	11,75	12,00	12,25
pH	9,49	9,41	9,33	9,24	9,15	9,05	8,96	8,86	8,76	8,65
(dpH/dV)/7	1,96	2,24	2,24	2,52	2,52	2,80	2,52	2,80	2,80	3,08

V mL (HCl)	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50	13,75	14,00	14,25	14,50	14,75
pH	8,52	8,36	8,18	7,98	7,75	7,55	7,33	7,15	7,01	6,87
(dpH/dV)/7	3,64	4,48	5,04	5,60	6,44	5,60	6,16	5,04	3,92	3,92

V mL (HCl)	15,00	15,25	15,50	15,75	16,00	16,25	16,50	16,75	17,00	17,25
pH	6,75	6,63	6,54	6,43	6,32	6,21	6,11	6,01	5,91	5,81
(dpH/dV)/7	3,36	3,36	2,52	3,08	3,08	3,08	2,80	2,80	2,80	2,80

V mL (HCl)	17,50	17,75	18,00	18,25	18,50	18,75	19,00	19,25	19,50	19,75
pH	5,71	5,61	5,53	5,44	5,37	5,30	5,23	5,17	5,11	5,05
(dpH/dV)/7	2,80	2,80	2,24	2,52	1,96	1,96	1,96	1,68	1,68	1,68

V mL (HCl)	20,00	20,25	20,50	20,75	21,00	21,25	21,50	21,75	22,00	22,25
pH	5,00	4,95	4,90	4,85	4,81	4,77	4,73	4,70	4,67	4,63
(dpH/dV)/7	1,40	1,40	1,40	1,40	1,12	1,12	1,12	0,84	0,84	1,12

V mL (HCl)	22,50	22,75	23,00	23,25	23,50	23,75	24,00	24,25	24,50	24,75
pH	4,61	4,58	4,55	4,52	4,50	4,47	4,44	4,42	4,39	4,36
(dpH/dV)/7	0,56	0,84	0,84	0,84	0,56	0,84	0,84	0,56	0,84	0,84

V mL (HCl)	25,00	25,25	25,50	25,75	26,00	26,25	26,50	26,75	27,00	27,25
pH	4,33	4,30	4,26	4,23	4,19	4,15	4,10	4,05	3,99	3,93
(dpH/dV)/7	0,84	0,84	1,12	0,84	1,12	1,12	1,40	1,40	1,68	1,68

Tablo 2.6 (devam)

V mL (HCl)	27,50	27,75	28,00	28,25	28,50	28,75	29,00	29,25	29,50	29,75
pH	3,87	3,81	3,75	3,69	3,63	3,57	3,52	3,46	3,42	3,37
(dpH/dV)/7	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,40	1,68	1,12	1,40

V mL (HCl)	30,00	30,25	30,50	30,75	31,00	31,25	31,50	31,75	32,00	32,25
pH	3,33	3,29	3,25	3,21	3,18	3,15	3,12	3,09	3,06	3,04
(dpH/dV)/7	1,12	1,12	1,12	1,12	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,56

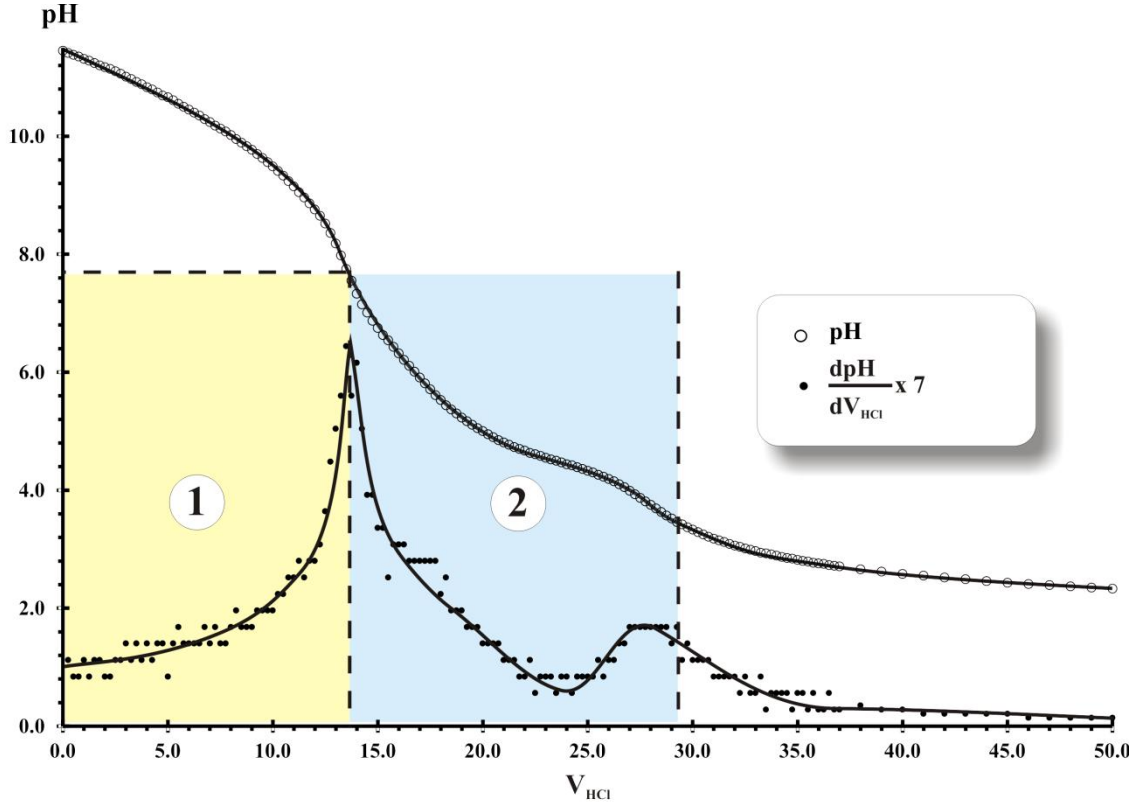
V mL (HCl)	32,50	32,75	33,00	33,25	33,50	33,75	34,00	34,25	34,50	34,75
pH	3,01	2,99	2,97	2,94	2,93	2,91	2,89	2,87	2,85	2,84
(dpH/dV)/7	0,84	0,56	0,56	0,84	0,28	0,56	0,56	0,56	0,56	0,28

V mL (HCl)	35,00	35,25	35,50	35,75	36,00	36,25	36,50	36,75	37,00	38,00
pH	2,82	2,80	2,79	2,77	2,76	2,75	2,73	2,72	2,71	2,66
(dpH/dV)/7	0,56	0,56	0,28	0,56	0,28	0,28	0,56	0,28	0,28	0,35

V mL (HCl)	39,00	40,00	41,00	42,00	43,00	44,00	45,00	46,00	47,00	48,00
pH	2,62	2,58	2,55	2,52	2,49	2,46	2,43	2,41	2,39	2,37
(dpH/dV)/7	0,28	0,28	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,14	0,14	0,14

V mL (HCl)	49,00	50,00
pH	2,35	2,33
(dpH/dV)/7	0,14	0,14

Titration verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.15 çizilmiştir.



Şekil 2.15: SMA (529-528-002) kopolimerinin 0,5140 g.'ının HCl titrasyon grafiği.

Yapılan kopolimer titrasyonları sonucunda elde edilen titrasyon grafikleri incelendiğinde; Şekil 2.14 daki grafik incelendiğinde dönüm noktası; 0,5140 g. SMA(529-528-002) kopolimerin NaOH ile titrasyonunun sonlandığı nokta kabul edilmiştir. Dönüm noktasına kadar harcanan NaOH, SMA(529-528-002) kopolimeri içerisindeki MA miktarı için harcanmıştır. Dönüm noktasından sonra eklenen fazladan NaOH ile titrasyonun dönüm noktası grafikte görülmüştür. Şekil 2.15 deki grafik incelendiğinde 0,5140 g. SMA(529-528-002) kopolimerinin HCl ile geri titrasyonunda 13,5 mL olarak belirlenen ilk dönüm noktasına kadar harcanan HCl; SMA(529-528-002) kopolimerin NaOH ile titrasyonunda fazladan harcanan NaOH dir. Fazladan harcanan NaOH Şekil 2.15 teki grafikte 1 numaralı bölge olarak belirtilmiştir.

$$V_{NaOH(toplam)} = V_{NaOH(dönüm\ noktası)} + V_{NaOH(fazla)}$$

Şekil 2.14 deki grafiğe göre yukarıdaki formüller ile yapılan hesaplamalar sonucu;

$$V_{HCl(hesaplanan)} \cong V_{HCl(dönüm\ noktası)}$$

olarak bulunmuştur.

Şekil 2.14 ve Şekil 2.15 deki grafiklerde kopolimer içerisindeki MA için harcanan NaOH miktarı HCl geri titrasyonunun sona erdiği nokta hakkında bilgi vermiştir. Şekil 2.15 deki 0,5140 g. SMA(529-528-002) kopolimerin HCl ile geri titrasyonunda 2 numaralı bölgede harcanan HCl miktarı kopolimer içerisindeki MA için harcanmıştır.

SMA(529-528-002) kopolimerin HCl ile geri titrasyonunda eklenen HCl; fazladan eklenen NaOH titre etmek ve polimerin Na tuzunu yeniden asit forma getirmek için kullanılmıştır.

$$V_{HCl(toplam)} = V_{HCl(NaOH\ fazlası\ için)} + V_{Polimer}$$

$$V_{HCl(toplam)} = \frac{C_{NaOH}V_{NaOH}}{C_{HCl}} + V_{Polimer}$$

$$V_{Polimer} = V_{HCl(toplam)} - \frac{C_{NaOH}V_{NaOH(fazladan)}}{C_{HCl}} \quad (2-2)$$

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2m_{SMA} - C_{HCl}V_{Polimer} \times 10^{-3}M_{MA}}{C_{HCl}V_{Polimer} \times 10^{-3}M_{Stiren}} \right) \quad (2-3)$$

SMA (529-528-002) kopolimeri HCl ile geri titrasyonu sonucu;

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,514\ g) - (0,183\ M)(15,5 \times 10^{-3}\ L)(98,06\ g/mol)}{(0,183\ M)(15,5 \times 10^{-3}\ L)(104,15\ g/mol)} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 2,54$$

olarak bulunmuştur.

2.9 SMA (529-182-002) Kopolimer Sentezi

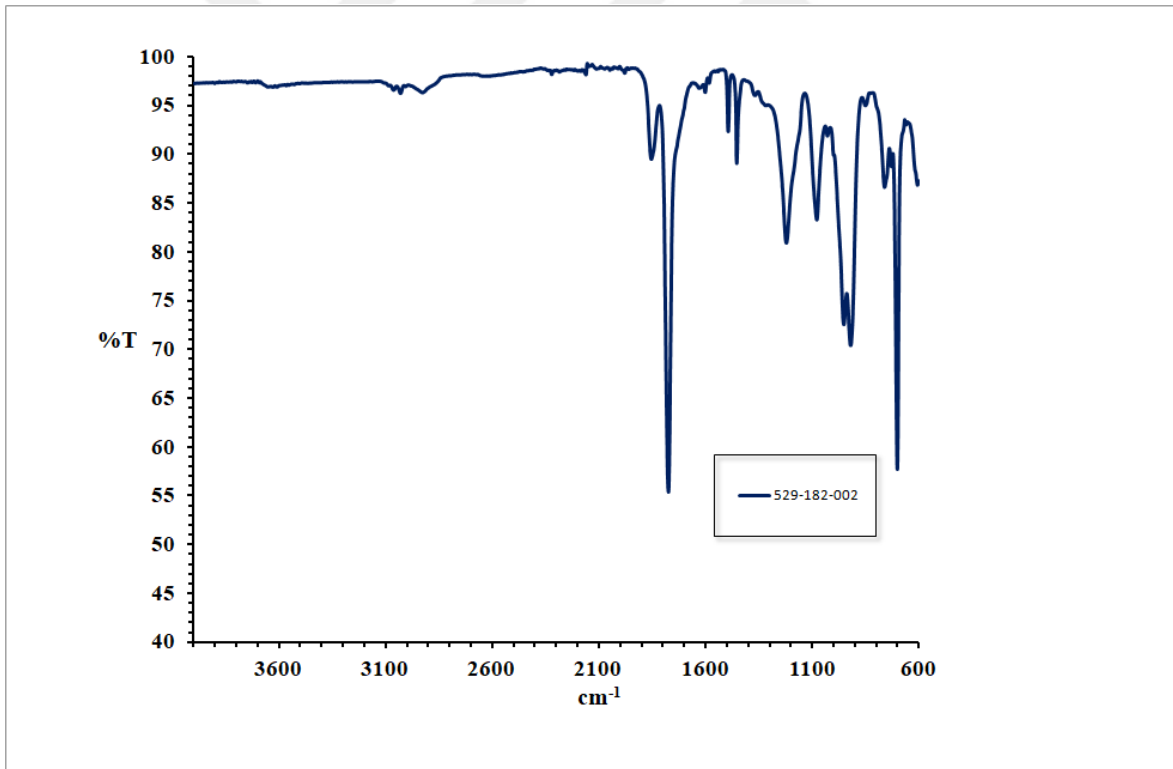
Yeterli miktarda toluen $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Üç boyunlu reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden 260 mL toluen sisteme eklenmiştir. Sisteme eklenen toluenle birlikte azot gazının sisteme girişi başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C ye getirilirken, azot atmosferini sağlamak ve toluende çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için sisteme toluenden de geçecek şekilde azot verilmesine başlanmıştır. 15 dakika sonra termal denge kurulmuştur. Sisteme reaksiyon balonun üç numaralı girişinden katı olarak 5,8815 g. maleik anhidrit ve saflaştırılmış 20 mL stiren sisteme eklenmiştir. Stirenin sisteme eklendiği pipetteki stiren kalıntısı 10 mL toluen ile yıkanarak sisteme eklenmiştir. 20 mL toluende çözünen 0,1990 g. BPO üç numaralı girişten sisteme eklenmiştir. BPO'in eklendiği beherdeki BPO kalıntısı 20 mL toluen ile yıkanarak sisteme ilave edilmiştir. BPO'in sisteme eklenmesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon karışımını hacmi yalnızca toluen ve stirenden belirlediği düşüncesi ise ortamdaki türlerin konsantrasyonları, $[Stiren] = 0,529\ M$, $[MA] = 0,182\ M$, $[BPO] = 0,002\ M$ olduğu varsayılabilir. Ortamdaki türlerin mol kesirleri ise $\chi_{stiren} = 0,055$, $\chi_{MA} = 0,019$, $\chi_{BPO} = 0,000261$ dir.

Reaksiyon başlatıldıktan 23 dakika sonra bulanıklaşmanın başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 dekiye benzer). Reaksiyon süresince viskozite artışı gözlemlenmiştir. Reaksiyon başlatıldıktan 2 saat 14 dakika sonra reaksiyon maksimuma ulaştığı termometre ile termostat arasında yaklaşık $70 \pm 3^\circ\text{C}$ fark gözlemlenmiştir. Reaksiyon 3 saat 57 dakika sonra sonlandırılmış ve sistem kapatılmıştır. Aşırı yoğun viskoz, beyaz renkli (muhallebi kıvamı) SMA kopolimeri gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 tekiye benzer).

Elde edilen SMA(529-182-002) Kopolimer 2.5 de anlatıldığı gibi 150 mL ılık toluen ile defalarca yıkanmıştır. FTIR da süzüntüde karbonil piki görülmemiştir.

Saflaştırılan SMA kopolimeri 40°C de etüvde kurutulmuş, SMA kopolimerinin kuruyup kurumadığını anlamak için farklı zaman dilimlerinde tartımlar alınarak sabit tartıma geldiğinde kuruduğu varsayılmıştır.

Saflaştırılan SMA (529-182-002) kopolimerinin FTIR spektrumları Şekil 2.16 da verilmiştir.



Şekil 2.16: SMA (529-182-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.

2.9.1 SMA (529-182-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi

Numune 12 : 150 mL saf suda 0,5629 g. SMA (529-182-002) kopolimeri çözülmüştür. Hazırlanan SMA çözeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve analit

içerisine pH elektrot daldırılarak titre edilmiştir. 0,05 M NaOH (titrant) 0,5 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.7 de paylaşılmıştır.

Tablo 2.7: SMA (529-182-002) kopolimerinin 0,5629 g.'nın NaOH titrasyon verileri.

V mL (NaOH)	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50
pH	3,06	6,35	7,26	7,66	7,95	8,14	8,33	8,44	8,39	8,48
(dpH/dV)/19,99	-	-	36,38	15,99	11,59	7,60	7,60	4,40	-2,00	3,60

V mL (NaOH)	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50
pH	8,52	8,46	8,53	8,59	8,64	8,69	8,74	8,78	8,38	8,46
(dpH/dV)/19,99	1,60	-2,40	2,80	2,40	2,00	2,00	2,00	1,60	-15,99	3,20

V mL (NaOH)	10,00	10,50	11,00	11,50	12,00	12,50	13,00	13,50	14,00	14,50
pH	8,55	8,56	8,62	8,66	8,70	8,74	8,81	8,83	8,85	8,88
(dpH/dV)/19,99	3,60	0,40	2,40	1,60	1,60	1,60	2,80	0,80	0,80	1,20

V mL (NaOH)	15,00	15,50	16,00	16,50	17,00	17,50	18,00	18,50	19,00	19,50
pH	8,90	8,93	8,97	9,00	9,03	9,04	9,10	9,12	9,15	9,18
(dpH/dV)/19,100	0,80	1,20	1,60	1,20	1,20	0,40	2,40	0,80	1,20	1,20

V mL (NaOH)	20,00	20,50	21,00	21,50	22,00	22,50	23,00	23,50	24,00	24,50
pH	9,19	9,22	9,18	9,15	9,16	9,18	9,20	9,18	9,19	9,20
(dpH/dV)/19,99	0,40	1,20	-1,60	-1,20	0,40	0,80	0,80	-0,80	0,40	0,40

V mL (NaOH)	25,00	25,50	26,00	26,50	27,00	27,50	28,00	28,50	29,00	29,50
pH	9,20	9,21	9,19	9,21	9,22	9,23	9,27	9,29	9,32	9,32
(dpH/dV)/19,99	0,00	0,40	-0,80	0,80	0,40	0,40	1,60	0,80	1,20	0,00

V mL (NaOH)	30,00	30,50	31,00	31,50	32,00	32,50	33,00	33,50	34,00	34,50
pH	9,28	9,28	9,30	9,31	9,31	9,34	9,36	9,38	9,39	9,38
(dpH/dV)/19,99	-1,60	0	0,80	0,40	0	1,20	0,80	0,80	0,40	-0,40

V mL (NaOH)	35,00	35,50	36,00	36,50	37,00	37,50	38,00	38,50	39,00	39,50
pH	9,40	9,40	9,38	9,40	9,42	9,41	9,39	9,41	9,36	9,37
(dpH/dV)/19,99	0,80	0	-0,80	0,80	0,80	-0,40	-0,80	0,80	-2,00	0,40

V mL (NaOH)	40,00	40,50	41,00	41,50	42,00	42,50	43,00	43,50	44,00	44,50
pH	9,40	9,42	9,41	9,43	9,39	9,32	9,35	9,37	9,39	9,40
(dpH/dV)/19,99	1,20	0,80	-0,40	0,80	-1,60	-2,80	1,20	0,80	0,80	0,40

Tablo 2.7 (devam)

V mL (NaOH)	45,00	45,50	46,00	46,50	47,00	47,50	48,00	48,50	49,00	49,50
pH	9,35	9,36	9,37	9,35	9,36	9,39	9,39	9,38	9,40	9,33
(dpH/dV)/19,99	-2,00	0,40	0,40	-0,80	0,40	1,20	0	-0,40	0,80	-2,80

V mL (NaOH)	50,00	50,50	51,00	51,50	52,00	52,50	53,00	53,50	54,00	54,50
pH	9,37	9,35	9,33	9,34	9,35	9,38	9,40	9,39	9,44	9,46
(dpH/dV)/19,99	1,60	-0,80	-0,80	0,40	0,40	1,20	0,80	-0,40	2,00	0,80

V mL (NaOH)	55,00	55,50	56,00	56,50	57,00	57,50	58,00	58,50	59,00	59,50
pH	9,47	9,36	9,36	9,37	9,30	9,30	9,31	9,41	9,41	9,43
(dpH/dV)/19,99	0,40	-4,40	0	0,40	-2,80	0	0,40	4,00	0	0,80

V mL (NaOH)	60,00	60,50	61,00	61,50	62,00	62,50	63,00	63,50	64,00	64,50
pH	9,46	9,48	9,49	9,49	9,52	9,51	9,52	9,53	9,53	9,51
(dpH/dV)/19,99	1,20	0,80	0,40	0	1,20	-0,40	0,40	0,40	0	-0,80

V mL (NaOH)	65,00	65,50	66,00	66,50	67,00	67,50	68,00	68,50	69,00	69,50
pH	9,49	9,51	9,53	9,55	9,54	9,55	9,56	9,55	9,54	9,58
(dpH/dV)/19,99	-0,80	0,80	0,80	0,80	-0,40	0,40	0,40	-0,40	-0,40	1,60

V mL (NaOH)	70,00	70,50	71,00	71,50	72,00	72,50	73,00	73,50	74,00	74,50
pH	9,60	9,58	9,57	9,56	9,53	9,54	9,55	9,56	9,59	9,58
(dpH/dV)/19,99	0,80	-0,80	-0,40	-0,40	-1,20	0,40	0,40	0,40	1,20	-0,40

V mL (NaOH)	75,00	75,50	76,00	76,50	77,00	77,50	78,00	78,50	79,00	79,50
pH	9,55	9,54	9,52	9,51	9,50	9,48	9,50	9,52	9,51	9,52
(dpH/dV)/19,99	-1,20	-0,40	-0,80	-0,40	-0,40	-0,80	0,80	0,80	-0,40	0,40

V mL (NaOH)	80,00	80,50	81,00	81,50	82,00	82,50	83,00	83,50	84,00	84,50
pH	9,52	9,53	9,58	9,62	9,62	9,61	9,60	9,60	9,60	9,61
(dpH/dV)/19,99	0	0,40	2,00	1,60	0	-0,40	-0,40	0	0	0,40

V mL (NaOH)	85,00	85,50	86,00	86,50	87,00	87,50	88,00	88,50	89,00	89,50
pH	9,62	9,63	9,64	9,64	9,62	9,62	9,61	9,62	9,63	9,63
(dpH/dV)/19,99	0,40	0,40	0,40	0	-0,80	0	-0,40	0,40	0,40	0

V mL (NaOH)	90,00	90,50	91,00	91,50	92,00	92,50	93,00	93,50	94,00	94,50
pH	9,61	9,64	9,66	9,65	9,63	9,62	9,64	9,63	9,65	9,64
(dpH/dV)/19,99	-0,80	1,20	0,80	-0,40	-0,80	-0,40	0,80	-0,40	0,80	-0,40

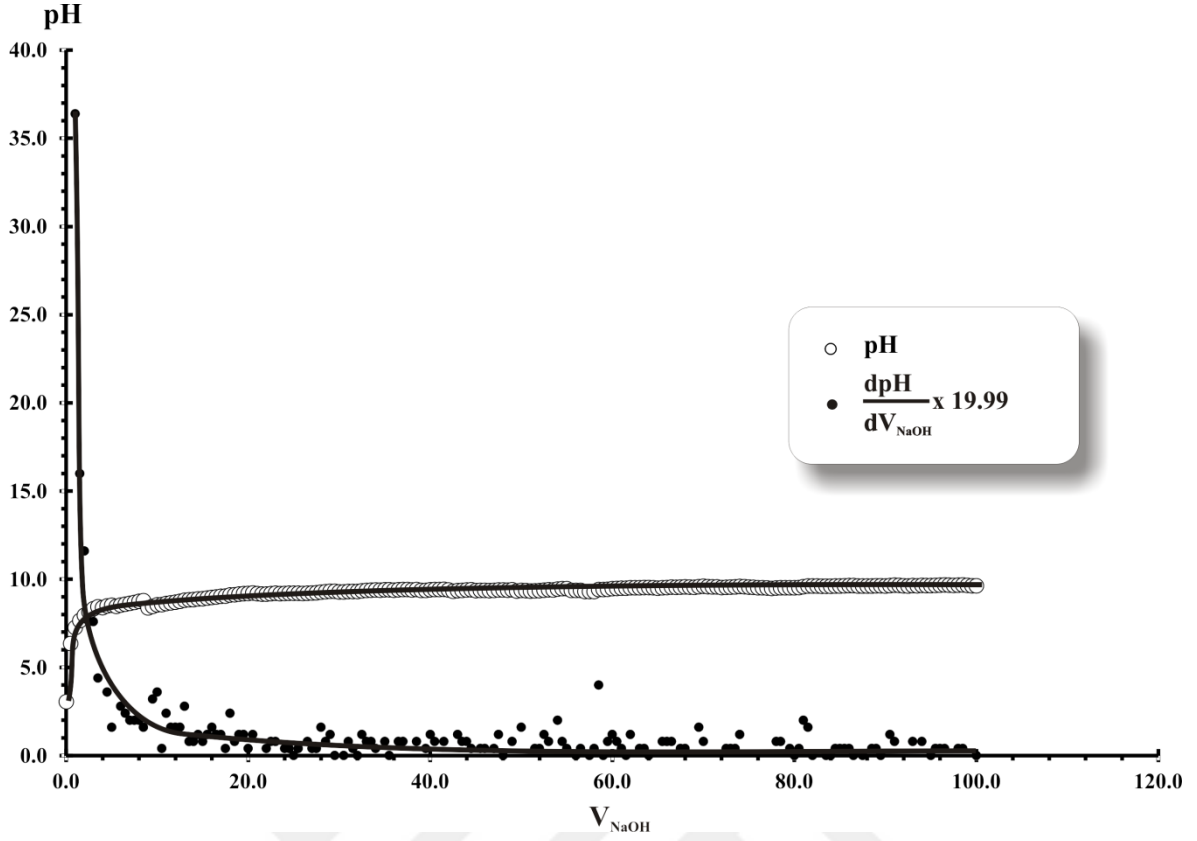
Tablo 2.7 (devam)

V mL (NaOH)	95,00	95,50	96,00	96,50	97,00	97,50	98,00	98,50	99,00	99,50
pH	9,64	9,65	9,66	9,67	9,66	9,65	9,66	9,67	9,65	9,63
(dpH/dV)/19,99	0	0,40	0,40	0,40	-0,40	-0,40	0,40	0,40	-0,80	-0,80

V mL (NaOH)	100
pH	9,63
(dpH/dV)/19,99	0

22,5 mL NaOH eklendiğinde titrasyon yapılan beher hacimsel olarak yetersiz kaldığı için kap değiştirildi. 28 mL NaOH eklendiğinde bulanık olarak gözlemlendi. 41,5 mL NaOH eklendiğinde çözelti berrak, jelimsi bir hal aldı. 49,5 mL NaOH eklendiğinde titrasyona 1 gün ara verildi. Beher değişimi ve 1 gün bekleme verilerde herhangi bir bozunma etkisi göstermemiştir.

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.17 grafiği çizilmiştir. Türevi alınarak çizilen grafikte dönüm noktası görülememiştir.



Şekil 2.17 : SMA (529-182-002) kopolimerin 0,5629 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği.

SMA (529-182-002) kopolimeri NaOH ile titrasyonu sonucu Denklem (2-1) da bahsedilen formül kullanılarak $O_{Stiren/MA}$ oranları hesaplanamamıştır.

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5629g) - (0,05 M) (V_{NaOH})(98,06 g/mol)}{(0,05 M)(V_{NaOH})(104,15 g/mol)} \right)$$

$O_{Stiren/MA} = - - -$ (dönüm noktası belirlenemediğinden hesaplama yapılamamıştır.

Aşağıda geri titrasyon verileri ile hesaplanmıştır).

SMA (529-182-002) kopolimeri içerisine 100 mL NaOH eklenmiş HCl ile titre edilmiş olarak düşünülerek HCl titrasyon grafiği (Şekil 2.18) referans alınarak NaOH ileri titrasyon hesaplamaları yapılmıştır.

SMA (529-182-002) kopolimeri NaOH ile titre edildikten sonra HCl ile geri titre edilmiştir.

0,183 M HCl (titrant) 0,25 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir.

Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.8 de paylaşılmıştır.

Tablo 2.8: SMA (529-182-002) kopolimerinin 0,5629g.'ının HCl geri titrasyon verileri.

V mL (HCl)	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
pH	10,20	10,16	10,12	10,08	10,03	9,99	9,95	9,90	9,86	9,82
(dpH/dV)/10	-	1,60	1,60	1,60	2,00	1,60	1,60	2,00	1,60	1,60

V mL (HCl)	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75
pH	9,78	9,73	9,69	9,65	9,60	9,55	9,50	9,46	9,41	9,35
(dpH/dV)/10	1,60	2,00	1,60	1,60	2,00	2,00	2,00	1,60	2,00	2,40

V mL (HCl)	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75	7,00	7,25
pH	9,30	9,24	9,19	9,13	9,07	9,01	8,94	8,87	8,80	8,72
(dpH/dV)/10	2,00	2,40	2,00	2,40	2,40	2,40	2,80	2,80	2,80	3,20

V mL (HCl)	7,50	7,75	8,00	8,25	8,50	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75
pH	8,64	8,56	8,47	8,37	8,28	8,18	8,05	7,91	7,76	7,62
(dpH/dV)/10	3,20	3,20	3,60	4,00	3,60	4,00	5,20	5,60	6,00	5,60

V mL (HCl)	10,00	10,25	10,50	10,75	11,00	11,25	11,50	11,75	12,00	12,25
pH	7,44	7,29	7,14	7,01	6,88	6,76	6,68	6,63	6,55	6,45
(dpH/dV)/10	7,20	6,00	6,00	5,20	5,20	4,80	3,20	2,00	3,20	4,00

V mL (HCl)	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50	13,75	14,00	14,25	14,50	14,75
pH	6,35	6,25	6,15	6,05	5,95	5,85	5,75	5,64	5,53	5,43
(dpH/dV)/10	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,40	4,40	4,00

V mL (HCl)	15,00	15,25	15,50	15,75	16,00	16,25	16,50	16,75	17,00	17,25
pH	5,33	5,23	5,15	5,07	5,00	4,94	4,88	4,83	4,78	4,74
(dpH/dV)/10	4,00	4,00	3,20	3,20	2,80	2,40	2,40	2,00	2,00	1,60

V mL (HCl)	17,50	17,75	18,00	18,25	18,50	18,75	19,00	19,25	19,50	19,75
pH	4,70	4,66	4,62	4,58	4,55	4,52	4,49	4,46	4,43	4,40
(dpH/dV)/10	1,60	1,60	1,60	1,60	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20

V mL (HCl)	20,00	20,25	20,50	20,75	21,00	21,25	21,50	21,75	22,00	22,25
pH	4,37	4,34	4,31	4,29	4,26	4,23	4,2	4,17	4,14	4,11
(dpH/dV)/10	1,20	1,20	1,20	0,80	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20

V mL (HCl)	22,50	22,75	23,00	23,25	23,50	23,75	24,00	24,25	24,50	24,75
pH	4,07	4,03	3,99	3,94	3,90	3,84	3,78	3,72	3,64	3,57
(dpH/dV)/10	1,60	1,60	1,60	2,00	1,60	2,40	2,40	2,40	3,20	2,80

Tablo 2.8 (devam)

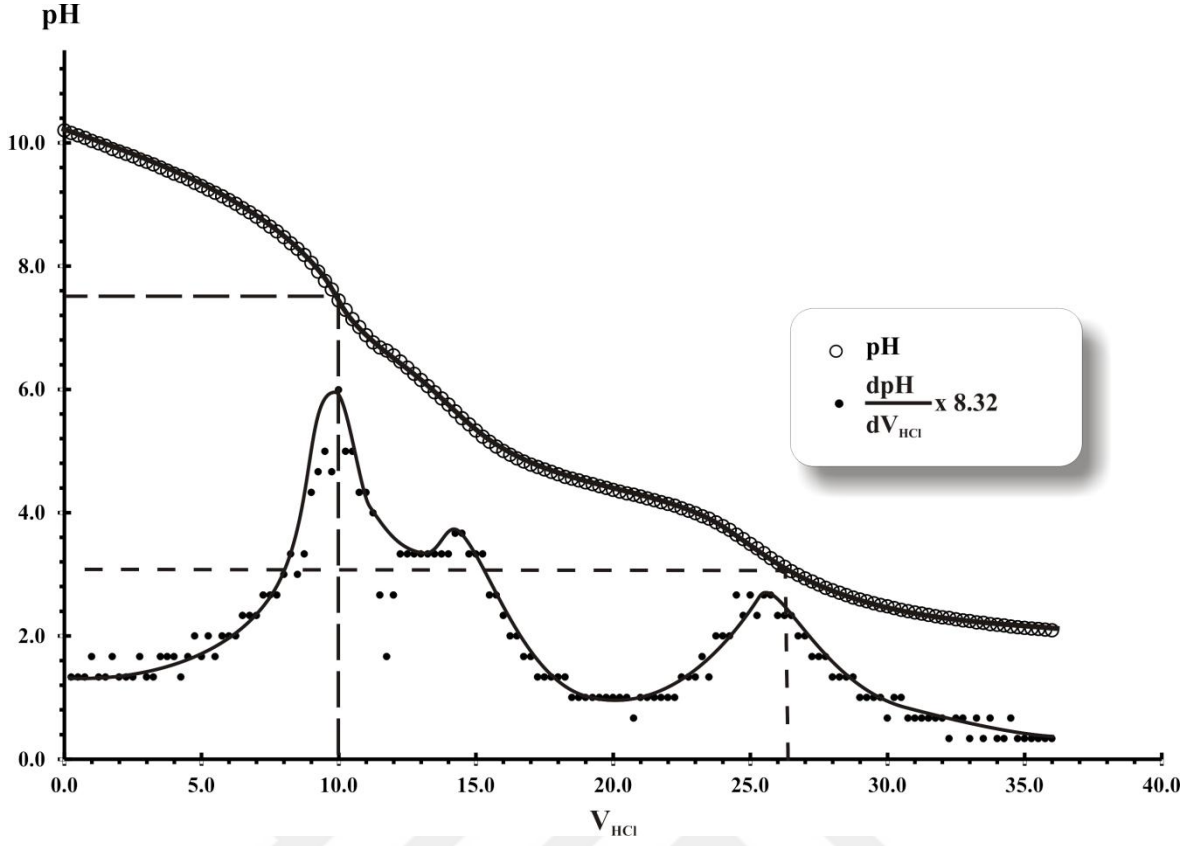
V mL (HCl)	25,00	25,25	25,50	25,75	26,00	26,25	26,50	26,75	27,00	27,25
pH	3,49	3,42	3,34	3,26	3,19	3,12	3,05	2,99	2,93	2,88
(dpH/dV)/10	3,20	2,80	3,20	3,20	2,80	2,80	2,80	2,40	2,40	2,00

V mL (HCl)	27,50	27,75	28,00	28,25	28,50	28,75	29,00	29,25	29,50	29,75
pH	2,83	2,78	2,74	2,70	2,66	2,62	2,59	2,56	2,53	2,50
(dpH/dV)/10	2,00	2,00	1,60	1,60	1,60	1,60	1,20	1,20	1,20	1,20

V mL (HCl)	30,00	30,25	30,50	30,75	31,00	31,25	31,50	31,75	32,00	32,25
pH	2,48	2,45	2,42	2,40	2,38	2,36	2,34	2,32	2,30	2,29
(dpH/dV)/10	0,80	1,20	1,20	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,40

V mL (HCl)	32,50	32,75	33,00	33,25	33,50	33,75	34,00	34,25	34,50	34,75
pH	2,27	2,25	2,24	2,22	2,21	2,19	2,18	2,17	2,15	2,14
(dpH/dV)/10	0,80	0,80	0,40	0,80	0,40	0,80	0,40	0,40	0,80	0,40

V mL (HCl)	35,00	35,25	35,50	35,75	36,00
pH	2,13	2,12	2,11	2,10	2,09
(dpH/dV)/10	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40



Şekil 2.18: SMA (529-182-002) kopolimerinin 0,5629 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.

0,5629 g. SMA (529-182-002) kopolimerinin HCl ile geri titrasyonunda 10 mL - 26,5 mL arası kopolimer için harcanan HCl miktarı olarak belirlenmiş, kopolimer için toplam 16,5 mL HCl harcanmıştır.

SMA (529-182-002) kopolimeri HCl ile geri titrasyonu sonucu;

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5629 \text{ g}) - (0,183 \text{ M})(16,5 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,183 \text{ M})(16,5 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 2,64$$

olarak bulunmuştur.

SMA (529-182-002) kopolimeri HCl geri titrasyon grafiği (Şekil 2.18) referans alınarak NaOH ileri titrasyon hesaplanması;

SMA (529-182-002) kopolimeri HCl geri titrasyon grafiğinde 10 mL deki dönüm noktasına kadar olan HCl harcanması NaOH ileri titrasyonunda fazladan eklenen NaOH miktarına karşılık gelmektedir.

$$V_{fazladanNaOH} \times 10^{-3} = \frac{M_{CHI}(V_{HCl})}{M_{NaOH}}$$

$$V_{fazladan NaOH} = \frac{(0,183 M)(10 mL)}{(0,05 M)}$$

$$V_{fazladan NaOH} = 36,6 mL$$

SMA (529-182-002) kopolimerinin NaOH ile ileri titrasyonunda kopolimere toplam 100 mL NaOH eklenmiştir.

$$V_{NaOH} = V_{toplamlam} - V_{fazladan NaOH}$$

$$V_{NaOH} = 100 mL - 36,6 mL$$

$$V_{NaOH} = 63,4 mL$$

SMA (529-182-002) kopolimerinin NaOH ile ileri titrasyonu için yapılan hesaplamalar sonucunda dönüm noktasının yaklaşık olarak 63,4 mL olacağı hesaplanmıştır.

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5629 g) - (0,05 M)(63,4 \times 10^{-3} L)(98,06 g/mol)}{(0,05 M)(63,4 \times 10^{-3} L)(104,15 g/mol)} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 2,47$$

olarak bulunmuştur (2,64 değeri ile 2,47 değeri birbirine yakın değerlerdir. Bu farklılığın nedeni geri titrasyondaki noktanın belirlenmesindeki güçlükten kaynaklanmıştır).

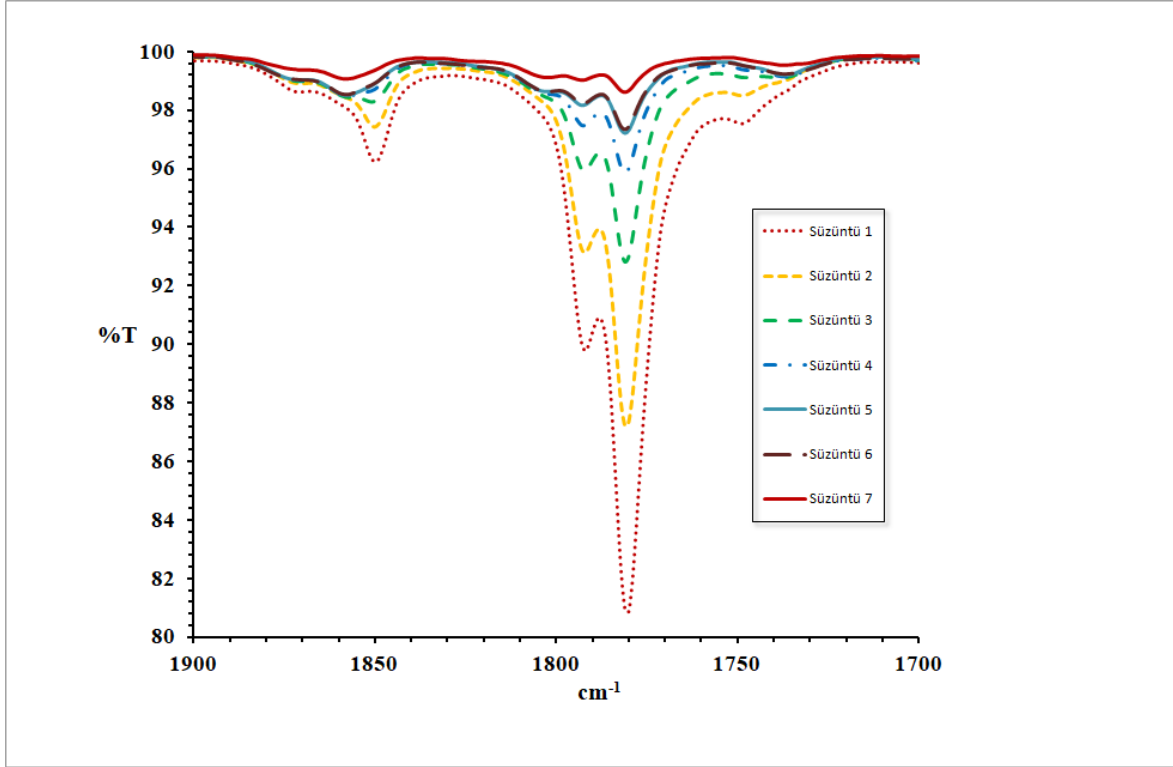
2.10 SMA (529-1059-002) Kopolimer Sentezi

Yeterli miktarda toluen $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Üç boyunlu reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden 280 mL toluen sisteme eklenmiştir. Sisteme eklenen toluenle birlikte azot gazının sisteme girişi başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C ye getirilirken, azot atmosferini sağlamak ve toluende çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için sisteme toluenden de geçecek şekilde azot verilmesine başlanmıştır. 15 dakika sonra termal denge kurulmuştur. Sisteme reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden katı olarak 34,2792 g. maleik anhidrit ve saflaştırılmış 20 mL stiren sisteme eklenmiştir. Stirenin sisteme eklendiği pipetteki stiren kalıntısı 10 mL toluen ile yıkanarak sisteme eklenmiştir. 10 mL toluende çözünen 0,1989 g. BPO üç numaralı girişten sisteme eklenmiştir. BPO'in eklendiği beherdeki BPO kalıntısı 10 mL toluen ile yıkanarak sisteme ilave edilmiştir. BPO'in sisteme eklenmesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon karışımını hacmi yalnızca toluen ve stirenden belirlediği düşüncesi ise ortamdaki türlerin konsantrasyonları, $[Stiren] = 0,529 M$, $[MA] = 1,059 M$, $[BPO] = 0,002 M$ olduğu varsayılabilir. Ortamdaki türlerin mol kesirleri ise $\chi_{stiren} = 0,051$ $\chi_{MA} = 0,102$ $\chi_{BPO} = 0,000239$ dir.

Reaksiyon başlatıldıktan 17 dakika sonra bulanıklaşmanın başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 tekine benzer). Reaksiyon süresince viskozite artışı gözlemlenmiştir. Reaksiyon başlatıldıktan 39 dakika sonra reaksiyon maksimuma ulaştığı termometre ile termostat

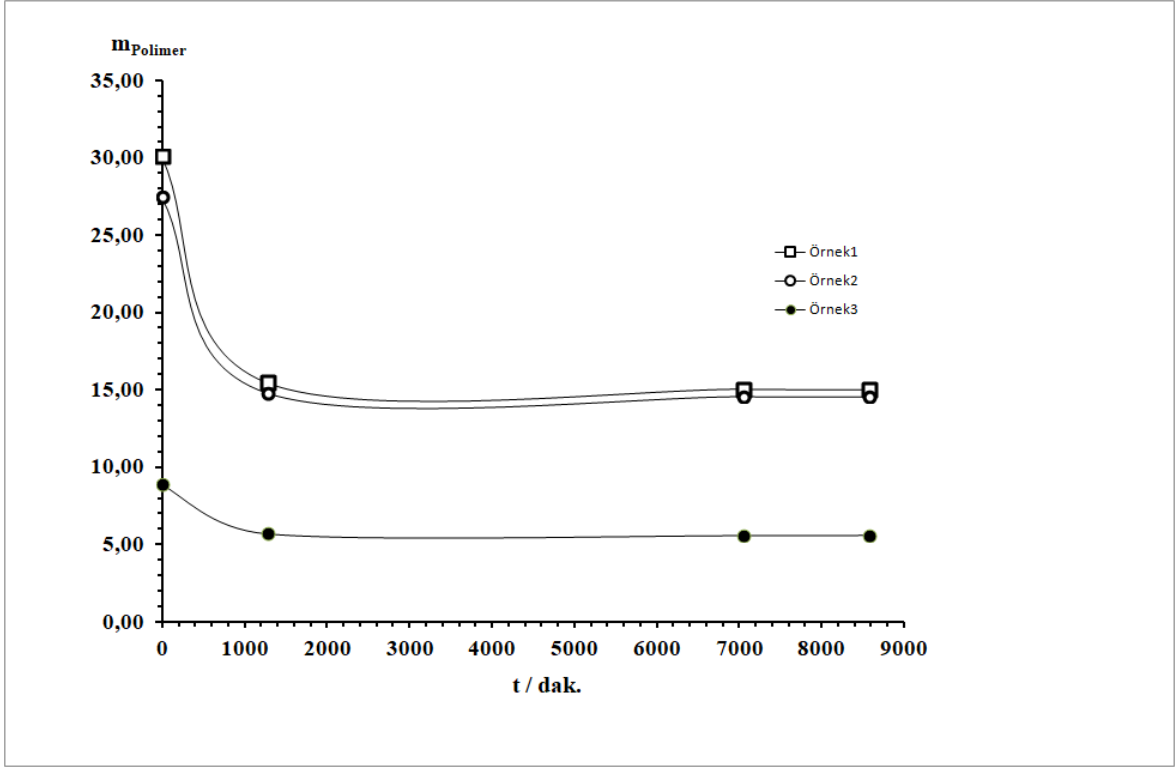
arasında yaklaşık $70 \pm 3^\circ\text{C}$ fark gözlenmiştir. Reaksiyon 3 saat 51 dakika sonra sonlandırılmış ve sistem kapatılmıştır. Aşırı yoğun viskoz, beyaz renkli (muhallebi kıvamı) SMA kopolimeri gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 tekine benzer).

Elde edilen SMA(529-1059-002) Kopolimer 2.5 te anlatıldığı gibi 150 mL ılık toluen ile defalarca FTIR da süzünüde karbonil piki görülmeyinceye kadar yıkanarak saflaştırılmıştır (Şekil 2.19).

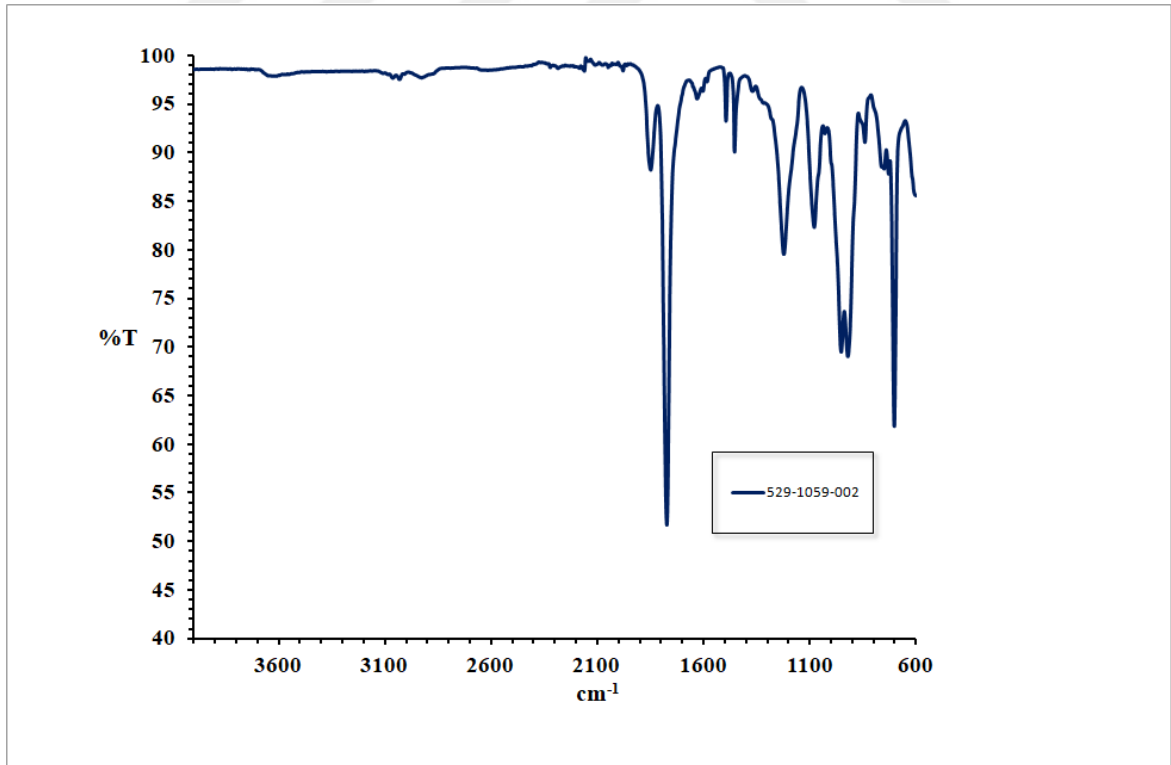


Şekil 2.19: SMA (529-1059-002) kopolimerinin süzüntülerine ait FTIR spektrumları.

Saflaştırılan SMA kopolimeri 40°C de etüvde kurutulmuş, SMA kopolimerinin kuruyup kurumadığını anlamak için farklı zaman dilimlerinde tartımlar alınarak sabit tartıma geldiğinde kuruduğu varsayılmıştır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20: SMA (529-1059-002) kopolimerinin tartım grafiği.



Şekil 2.21: SMA (529-1059-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.

2.10.1 SMA(529-1059-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi

Numune 16 : 150 mL saf suda 0,51 g. SMA (529-1059-002) kopolimeri çözünmüştür. Hazırlanan SMA çözeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve analit içerisine pH elektrot daldırılarak titre edilmiştir. 0,05 M NaOH (titrant) 0,5 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.9 da paylaşılmıştır.

Tablo 2.9: SMA (529-1059-002) kopolimerinin 0,51g.'ının NaOH titrasyon verileri.

V mL (NaOH)	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50
pH	2,56	2,57	2,59	2,61	2,63	2,65	2,67	2,69	2,72	2,75
(dpH/dV)/25	-	0,50	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50

V mL (NaOH)	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50
pH	2,78	2,81	2,84	2,87	2,91	2,95	3,00	3,04	3,10	3,15
(dpH/dV)/25	1,50	1,50	1,50	1,50	2,00	2,00	2,50	2,00	3,00	2,50

V mL (NaOH)	10,00	10,50	11,00	11,50	12,00	12,50	13,00	13,50	14,00	14,50
pH	3,21	3,27	3,33	3,39	3,45	3,50	3,56	3,61	3,65	3,70
(dpH/dV)/25	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	2,50	3,00	2,50	2,00	2,50

V mL (NaOH)	15,00	15,50	16,00	16,50	17,00	17,50	18,00	18,50	19,00	19,50
pH	3,74	3,77	3,81	3,84	3,87	3,90	3,93	3,95	3,97	4,00
(dpH/dV)/25	2,00	1,50	2,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,00	1,00	1,50

V mL (NaOH)	20,00	20,50	21,00	21,50	22,00	22,50	23,00	23,50	24,00	24,50
pH	4,02	4,04	4,06	4,08	4,09	4,11	4,13	4,15	4,16	4,18
(dpH/dV)/25	1,00	1,00	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	1,00	0,50	1,00

V mL (NaOH)	25,00	25,50	26,00	26,50	27,00	27,50	28,00	28,50	29,00	29,50
pH	4,20	4,21	4,23	4,25	4,27	4,28	4,30	4,32	4,34	4,36
(dpH/dV)/25	1,00	0,50	1,00	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	1,00	1,00

V mL (NaOH)	30,00	30,50	31,00	31,50	32,00	32,50	33,00	33,50	34,00	34,50
pH	4,38	4,40	4,42	4,45	4,47	4,49	4,52	4,54	4,57	4,60
(dpH/dV)/25	1,00	1,00	1,00	1,50	1,00	1,00	1,50	1,00	1,50	1,50

V mL (NaOH)	35,00	35,50	36,00	36,50	37,00	37,50	38,00	38,50	39,00	39,50
pH	4,62	4,65	4,68	4,71	4,74	4,77	4,80	4,84	4,87	4,91
(dpH/dV)/25	1,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	2,00	1,50	2,00

Tablo 2.9 (devam)

V mL (NaOH)	40,00	40,50	41,00	41,50	42,00	42,50	43,00	43,50	44,00	44,50
pH	4,94	4,98	5,02	5,07	5,11	5,15	5,20	5,25	5,31	5,36
(dpH/dV)/25	1,50	2,00	2,00	2,50	2,00	2,00	2,50	2,50	3,00	2,50

V mL (NaOH)	45,00	45,50	46,00	46,50	47,00	47,50	48,00	48,50	49,00	49,50
pH	5,42	5,49	5,55	5,62	5,69	5,77	5,84	5,93	6,01	6,10
(dpH/dV)/25	3,00	3,50	3,00	3,50	3,50	4,00	3,50	4,50	4,00	4,50

V mL (NaOH)	50,00	50,50	51,00	51,50	52,00	52,50	53,00	53,50	54,00	54,50
pH	6,20	6,29	6,40	6,52	6,65	6,77	6,93	7,10	7,27	7,43
(dpH/dV)/25	5,00	4,50	5,50	6,00	6,50	6,00	8,00	8,50	8,50	8,00

V mL (NaOH)	55,00	55,50	56,00	56,50	57,00	57,50	58,00	58,50	59,00	59,50
pH	7,58	7,73	7,86	7,98	8,08	8,18	8,27	8,35	8,42	8,49
(dpH/dV)/25	7,50	7,50	6,50	6,00	5,00	5,00	4,50	4,00	3,50	3,50

V mL (NaOH)	60,00	60,50	61,00	61,50	62,00	62,50	63,00	63,50	64,00	64,50
pH	8,56	8,62	8,68	8,74	8,79	8,84	8,89	8,94	8,99	9,03
(dpH/dV)/25	3,50	3,00	3,00	3,00	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,00

V mL (NaOH)	65,00	65,50	66,00	66,50	67,00	67,50	68,00	68,50	69,00	69,50
pH	9,08	9,12	9,16	9,21	9,25	9,29	9,32	9,36	9,40	9,43
(dpH/dV)/25	2,50	2,00	2,00	2,50	2,00	2,00	1,50	2,00	2,00	1,50

V mL (NaOH)	70,00	70,50	71,00	71,50	72,00	72,50	73,00	73,50	74,00	74,50
pH	9,47	9,50	9,53	9,57	9,60	9,63	9,67	9,70	9,73	9,76
(dpH/dV)/25	2,00	1,50	1,50	2,00	1,50	1,50	2,00	1,50	1,50	1,50

V mL (NaOH)	75,00	75,50	76,00	76,50	77,00	77,50	78,00	78,50	79,00	79,50
pH	9,79	9,82	9,85	9,87	9,90	9,93	9,96	10,00	10,02	10,06
(dpH/dV)/25	1,50	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,50	2,00	1,00	2,00

V mL (NaOH)	80,00	80,50	81,00	81,50	82,00	82,50	83,00	83,50	84,00	84,50
pH	10,09	10,12	10,14	10,17	10,20	10,23	10,26	10,29	10,32	10,35
(dpH/dV)/25	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50

V mL (NaOH)	85,00	85,50	86,00	86,50	87,00	87,50	88,00	88,50	89,00	89,50
pH	10,38	10,40	10,43	10,46	10,49	10,51	10,54	10,57	10,59	10,62
(dpH/dV)/25	1,50	1,00	1,50	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,00	1,50

Tablo 2.9 (devam)

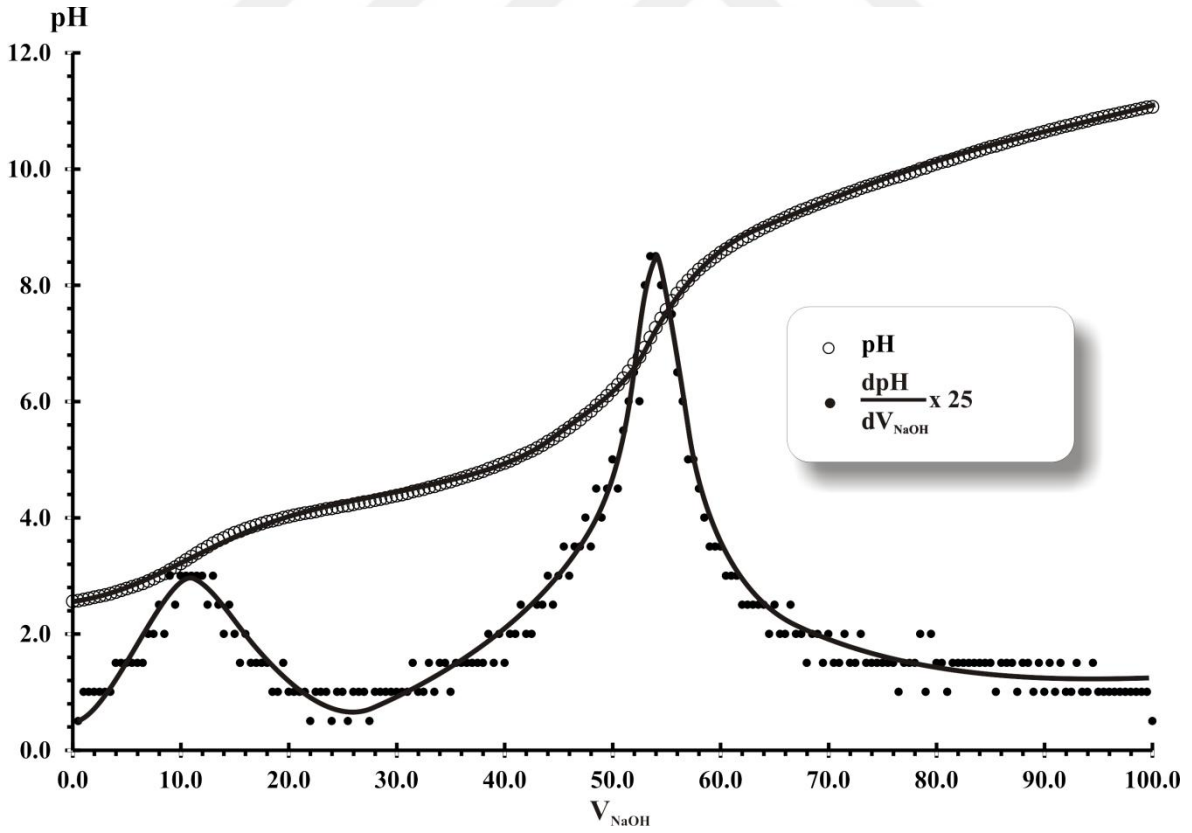
V mL (NaOH)	90,00	90,50	91,00	91,50	92,00	92,50	93,00	93,50	94,00	94,50
pH	10,64	10,67	10,69	10,72	10,74	10,76	10,79	10,81	10,83	10,86
(dpH/dV)/25	1,00	1,50	1,00	1,50	1,00	1,00	1,50	1,00	1,00	1,50

V mL (NaOH)	95,00	95,50	96,00	96,50	97,00	97,50	98,00	98,50	99,00	99,50
pH	10,88	10,90	10,92	10,94	10,96	10,98	11,00	11,02	11,04	11,06
(dpH/dV)/25	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

V mL (NaOH)	100,00
pH	11,07
(dpH/dV)/25	0,50

31 mL NaOH eklendiğinde çözelti berrak, jelimsi bir hal aldı.

Titration verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.22 grafiği çizilmiştir. Türevi alınarak çizilen grafikte dönüm noktası görülmüştür. Dönüm noktası 54 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.22: SMA (529-1059-002) kopolimerin 0,51 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği.

SMA (529-1059-002) kopolimeri NaOH ile titrasyonu sonucu Denklem (2-1) da bahsedilen formül kullanılarak $O_{Stiren/MA}$ oranları bulunmuştur.

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,51 \text{ g}) - (0,05 \text{ M})(54 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,05 \text{ M})(54 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 2,69$$

olarak bulunmuştur.

SMA (529-1059-002) kopolimeri NaOH ile titre edildikten sonra HCl ile geri titre edilmiştir.

0,2051M HCl (titrant) 0,25 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.10 da paylaşılmıştır.

Tablo 2.10: SMA (529-1059-002) kopolimerinin 0,51 g.'ının HCl geri titrasyon verileri.

V mL (HCl)	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
pH	11,05	11,02	10,97	10,92	10,87	10,82	10,76	10,71	10,65	10,59
(dpH/dV)/9	-	1,08	1,80	1,80	1,80	1,80	2,16	1,80	2,16	2,16

V mL (HCl)	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75
pH	10,53	10,47	10,41	10,35	10,29	10,22	10,16	10,10	10,04	9,97
(dpH/dV)/9	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,52	2,16	2,16	2,16	2,52

V mL (HCl)	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75	7,00	7,25
pH	9,91	9,84	9,77	9,70	9,64	9,57	9,50	9,43	9,35	9,28
(dpH/dV)/9	2,16	2,52	2,52	2,52	2,16	2,52	2,52	2,52	2,88	2,52

V mL (HCl)	7,50	7,75	8,00	8,25	8,50	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75
pH	9,20	9,12	9,03	8,94	8,85	8,75	8,65	8,54	8,42	8,29
(dpH/dV)/9	2,88	2,88	3,24	3,24	3,24	3,60	3,60	3,96	4,32	4,68

V mL (HCl)	10,00	10,25	10,50	10,75	11,00	11,25	11,50	11,75	12,00	12,25
pH	8,15	8,00	7,82	7,59	7,34	7,08	6,82	6,61	6,41	6,25
(dpH/dV)/9	5,04	5,4	6,48	8,28	9,00	9,36	9,36	7,56	7,20	5,76

V mL (HCl)	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50	13,75	14,00	14,25	14,50	14,75
pH	6,09	5,94	5,78	5,64	5,49	5,36	5,23	5,11	5,00	4,91
(dpH/dV)/9	5,76	5,4	5,76	5,04	5,4	4,68	4,68	4,32	3,96	3,24

Tablo 2.10 (devam)

V mL (HCl)	15,00	15,25	15,50	15,75	16,00	16,25	16,50	16,75	17,00	17,25
pH	4,82	4,74	4,66	4,59	4,53	4,46	4,42	4,36	4,31	4,26
(dpH/dV)/9	3,24	2,88	2,88	2,52	2,16	2,52	1,44	2,16	1,80	1,80

V mL (HCl)	17,5	17,75	18,00	18,25	18,50	18,75	19,00	19,25	19,50	19,75
pH	4,22	4,18	4,14	4,10	4,07	4,04	4,01	3,97	3,94	3,91
(dpH/dV)/9	1,44	1,44	1,44	1,44	1,08	1,08	1,08	1,44	1,08	1,08

V mL (HCl)	20,00	20,25	20,50	20,75	21,00	21,25	21,50	21,75	22,00	22,25
pH	3,87	3,84	3,80	3,75	3,70	3,65	3,59	3,53	3,46	3,39
(dpH/dV)/9	1,44	1,08	1,44	1,80	1,80	1,80	2,16	2,16	2,52	2,52

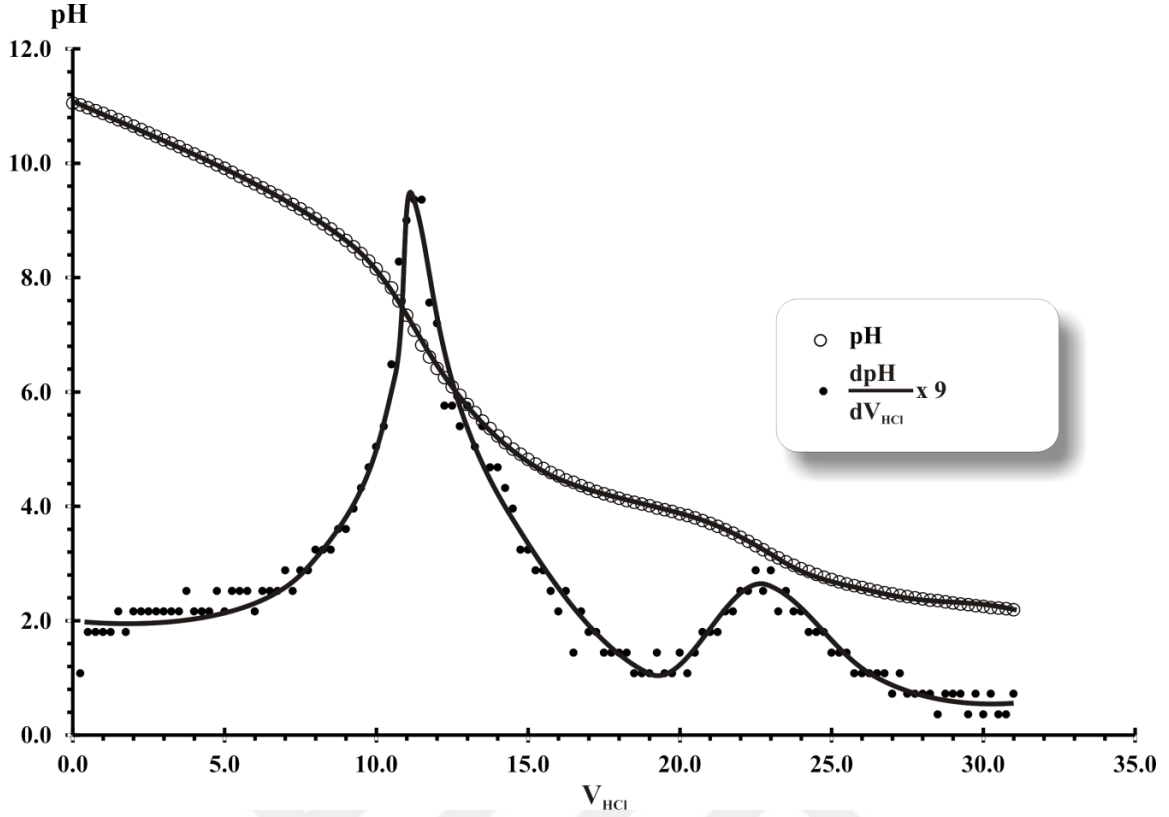
V mL (HCl)	22,50	22,75	23,00	23,25	23,50	23,75	24,00	24,25	24,50	24,75
pH	3,31	3,24	3,16	3,10	3,03	2,97	2,91	2,86	2,81	2,76
(dpH/dV)/9	2,88	2,52	2,88	2,16	2,52	2,16	2,16	1,80	1,80	1,80

V mL (HCl)	25,00	25,25	25,50	25,75	26,00	26,25	26,50	26,75	27,00	27,25
pH	2,72	2,68	2,64	2,61	2,58	2,55	2,52	2,49	2,47	2,44
(dpH/dV)/9	1,44	1,44	1,44	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	0,72	1,08

V mL (HCl)	27,50	27,75	28,00	28,25	28,50	28,75	29,00	29,25	29,50	29,75
pH	2,42	2,40	2,38	2,36	2,35	2,33	2,31	2,29	2,28	2,26
(dpH/dV)/9	0,72	0,72	0,72	0,72	0,36	0,72	0,72	0,72	0,36	0,72

V mL (HCl)	30,00	30,25	30,50	30,75	31,00
pH	2,25	2,23	2,22	2,21	2,19
(dpH/dV)/9	0,36	0,72	0,36	0,36	0,72

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.23 çizilmiştir.



Şekil 2.23: SMA (529-182-002) kopolimerinin 0,51 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.

SMA (529-1059-002) kopolimeri HCl ile geri titrasyonu sonucu;

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,51 \text{ g}) - (0,2051 \text{ M})(13 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,2051 \text{ M})(13 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 2,73$$

olarak bulunmuştur.

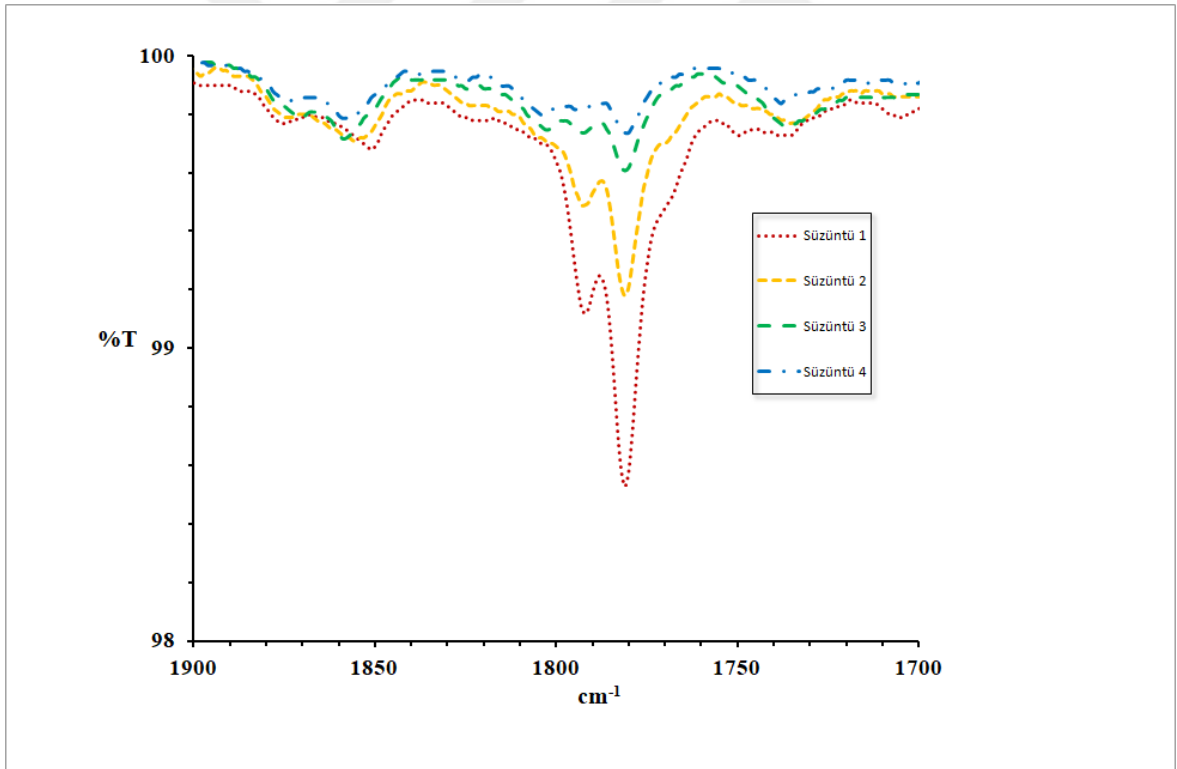
2.11 SMA (529-269-002) Kopolimer Sentezi

Yeterli miktarda toluen $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Üç boyunlu reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden 280 mL toluen sisteme eklenmiştir. Sisteme eklenen toluenle birlikte azot gazının sisteme girişi başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı $70^\circ C$ ye getirilirken, azot atmosferini sağlamak ve toluende çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için sisteme toluenden de geçecek şekilde azot verilmesine başlanmıştır. 15 dakika sonra termal denge kurulmuştur. Sisteme reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden katı olarak 8,7079 g. maleik anhidrit ve saflaştırılmış 20 mL stiren sisteme eklenmiştir. Stirenin sisteme eklendiği pipetteki stiren kalıntısı 10 mL toluen ile yıkanarak sisteme eklenmiştir. 10 mL toluende çözünen 0,2014 g. BPO üç numaralı girişten sisteme eklenmiştir. BPO'in eklendiği beherdeki BPO kalıntısı

10 mL toluen ile yıkanarak sisteme ilave edilmiştir. BPO'in sisteme eklenmesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon karışımını hacmi yalnızca toluen ve stirenden belirlediği düşüncesi ise ortamdaki türlerin konsantrasyonları, $[Stiren] = 0,529 \text{ M}$, $[MA] = 0,269 \text{ M}$, $[BPO] = 0,002 \text{ M}$ olduğu varsayılabılır. Ortamdaki türlerin mol kesirleri ise $\chi_{stiren} = 0,055$, $\chi_{MA} = 0,028$, $\chi_{BPO} = 0,000261$ dır.

Reaksiyon süresince viskozite artışı gözlemlenmiştir. Reaksiyon başlatıldıktan 59 dakika sonra reaksiyon maksimuma ulaştığı termometre ile termostat arasında yaklaşık $70 \pm 2^\circ\text{C}$ fark gözlenmiştir. Reaksiyon 3 saat 59 dakika sonra sonlandırılmış ve sistem kapatılmıştır. Aşırı yoğun viskoz, beyaz renkli (muhallebi kıvamı) SMA kopolimeri gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 tekine benzer).

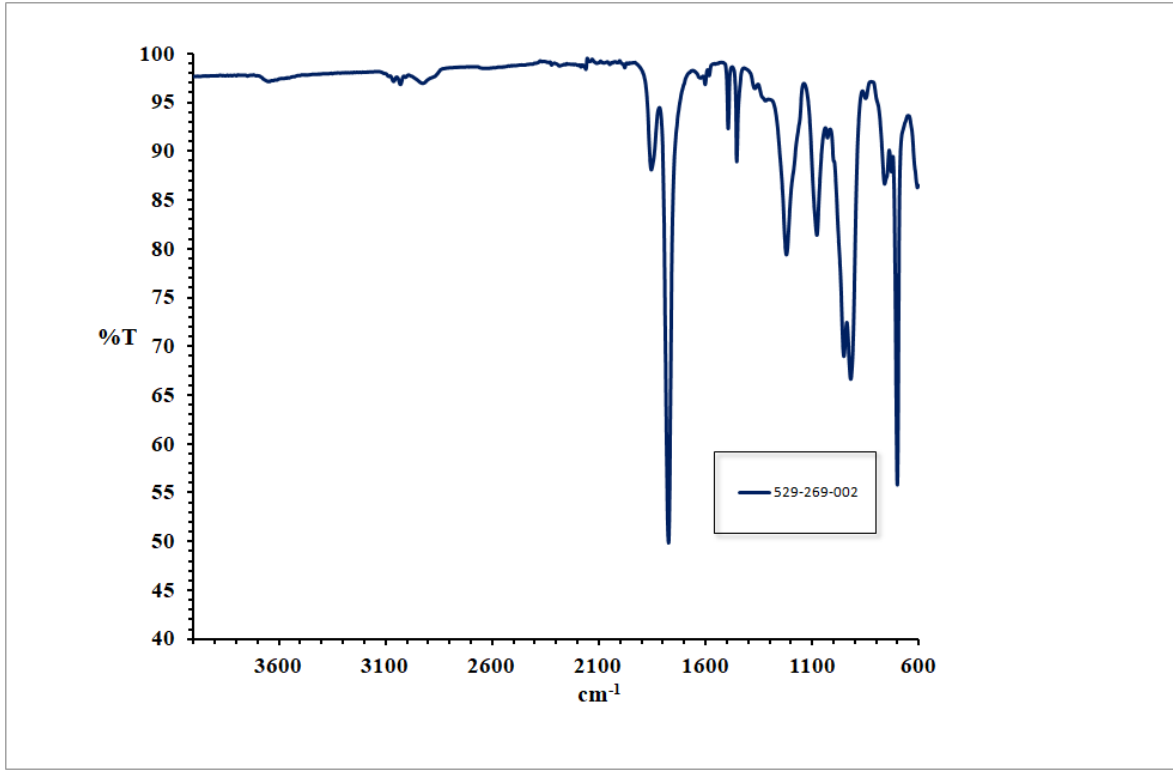
Elde edilen SMA(529-269-002) Kopolimer 2.5 te anlatıldığı gibi 150 mL ılık toluen ile defalarca FTIR da süzünüde karbonil piki görülmeyinceye kadar yıkanarak saflaştırılmıştır (Şekil 2.24).



Şekil 2.24: SMA (529-269-002) kopolimerinin süzünülerine ait FTIR spektrumları.

Saflaştırılan SMA kopolimeri 40°C de etüvde kurutulmuş, SMA kopolimerinin kuruyup kurumadığını anlamak için farklı zaman dilimlerinde tartımlar alınarak sabit tartıma geldiğinde kuruduğu varsayılmıştır.

Safılaştırılan SMA (529-269-002) kopolimerinin FTIR spektrumları Şekil 2.25 te verilmiştir.



Şekil 2.25: SMA (529-269-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.

2.11.1 SMA(529-269-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi

Numune 22 : 150 mL saf suda 0,5394 g. SMA (529-269-002) bekletilmiş çözünme gerçekleşmediğinden 110 mL NaOH doğrudan çözelti içerisine eklenmiştir. Hazırlanan SMA özeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve analit içerisine pH elektrot daldırılarak geri titre edilmiştir. 0,2051 M HCl (titrant) 0,25 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.11 de paylaşılmıştır.

Tablo 2.11: SMA (529-269-002) kopolimerinin 0,5394g.'ının HCl geri titrasyon verileri.

V mL (HCl)	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
pH	11,26	11,22	11,19	11,16	11,13	11,09	11,06	11,01	10,98	10,93
(dpH/dV)/14	---	---	1,68	1,68	1,68	2,24	1,68	2,80	1,68	2,80

Tablo 2.11 (devam)

V mL (HCl)	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75
pH	10,89	10,84	10,80	10,75	10,70	10,65	10,60	10,55	10,50	10,43
(dpH/dV)/14	2,24	2,80	2,24	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	3,92

V mL (HCl)	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75	7,00	7,25
pH	10,38	10,33	10,27	10,22	10,16	10,10	10,05	9,99	9,93	9,87
(dpH/dV)/14	2,80	2,80	3,36	2,80	3,36	3,36	2,80	3,36	3,36	3,36

V mL (HCl)	7,50	7,75	8,00	8,25	8,50	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75
pH	9,81	9,74	9,68	9,61	9,54	9,47	9,39	9,32	9,23	9,15
(dpH/dV)/14	3,36	3,92	3,36	3,92	3,92	3,92	4,48	3,92	5,04	4,48

V mL (HCl)	10,00	10,25	10,50	10,75	11,00	11,25	11,50	11,75	12,00	12,25
pH	9,06	8,97	8,87	8,75	8,65	8,51	8,37	8,21	8,03	7,80
(dpH/dV)/14	5,04	5,04	5,60	6,72	5,60	7,84	7,84	8,96	10,08	12,88

V mL (HCl)	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50	13,75	14,00	14,25	14,50	14,75
pH	7,57	7,32	7,08	6,86	6,69	6,53	6,37	6,23	6,08	5,93
(dpH/dV)/14	12,88	14,00	13,44	12,32	9,52	8,96	8,96	7,84	8,40	8,40

V mL (HCl)	15,00	15,25	15,50	15,75	16,00	16,25	16,50	16,75	17,00	17,25
pH	5,78	5,63	5,50	5,38	5,27	5,18	5,10	5,02	4,96	4,90
(dpH/dV)/14	8,40	8,40	7,28	6,72	6,16	5,04	4,48	4,48	3,36	3,36

V mL (HCl)	17,50	17,75	18,00	18,25	18,50	18,75	19,00	19,25	19,50	19,75
pH	4,84	4,79	4,74	4,70	4,66	4,62	4,59	4,55	4,52	4,49
(dpH/dV)/14	3,36	2,80	2,80	2,24	2,24	2,24	1,68	2,24	1,68	1,68

V mL (HCl)	20,00	20,25	20,50	20,75	21,00	21,25	21,50	21,75	22,00	22,25
pH	4,45	4,42	4,39	4,36	4,32	4,29	4,25	4,22	4,17	4,13
(dpH/dV)/14	2,24	1,68	1,68	1,68	2,24	1,68	2,24	1,68	2,80	2,24

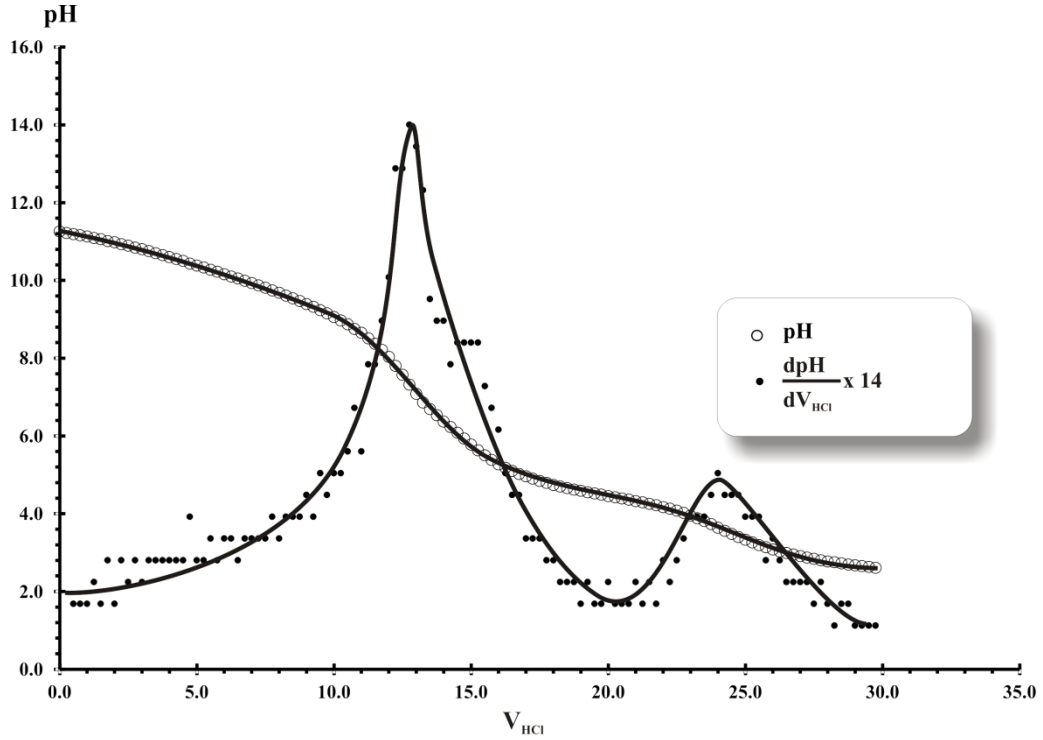
V mL (HCl)	22,50	22,75	23,00	23,25	23,50	23,75	24,00	24,25	24,50	24,75
pH	4,08	4,02	3,95	3,88	3,81	3,73	3,64	3,56	3,48	3,40
(dpH/dV)/14	2,80	3,36	3,92	3,92	3,92	4,48	5,04	4,48	4,48	4,48

V mL (HCl)	25,00	25,25	25,50	25,75	26,00	26,25	26,50	26,75	27,00	27,25
pH	3,33	3,26	3,19	3,14	3,08	3,03	2,99	2,95	2,91	2,87
(dpH/dV)/14	3,92	3,92	3,92	2,80	3,36	2,80	2,24	2,24	2,24	2,24

Tablo 2.11 (devam)

V mL (HCl)	27,50	27,75	28,00	28,25	28,50	28,75	29,00	29,25	29,50	29,75
pH	2,84	2,80	2,77	2,75	2,72	2,69	2,67	2,65	2,63	2,61
(dpH/dV)/14	1,68	2,24	1,68	1,12	1,68	1,68	1,12	1,12	1,12	1,12

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.26 çizilmiştir.



Şekil 2.26: SMA (529-269-002) kopolimerin 0,5394 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.

SMA (529-269-002) kopolimeri HCl ile geri titrasyonu sonucu;

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5394 \text{ g}) - (0,2051 \text{ M})(12,75 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,2051 \text{ M})(12,75 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 3,02$$

olarak bulunmuştur.

SMA (529-269-002) kopolimeri HCl ile geri titre edildikten sonra NaOH ile ileri titrasyonu yapılmıştır. 0,052 M NaOH (titrant) 0,5 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.12 de paylaşılmıştır.

Tablo 2.12: SMA (529-269-002) kopolimerinin 0,5394 g.'ının NaOH titrasyon verileri.

V mL (NaOH)	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50
pH	2,61	2,62	2,63	2,64	2,65	2,66	2,68	2,69	2,70	2,72
(dpH/dV)/19.99	---	---	0,40	0,40	0,40	0,40	0,80	0,40	0,40	0,80

V mL (NaOH)	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50
pH	2,73	2,74	2,76	2,77	2,79	2,80	2,82	2,83	2,85	2,87
(dpH/dV)/19.99	0,40	0,40	0,80	0,40	0,80	0,40	0,80	0,40	0,80	0,80

V mL (NaOH)	10,00	10,50	11,00	11,50	12,00	12,50	13,00	13,50	14,00	14,50
pH	2,89	2,91	2,92	2,94	2,97	2,99	3,01	3,03	3,05	3,08
(dpH/dV)/19.99	0,80	0,80	0,40	0,80	1,20	0,80	0,80	0,80	0,80	1,20

V mL (NaOH)	15,00	15,50	16,00	16,50	17,00	17,50	18,00	18,50	19,00	19,50
pH	3,10	3,13	3,16	3,18	3,22	3,24	3,28	3,31	3,34	3,38
(dpH/dV)/19.99	0,80	1,20	1,20	0,80	1,60	0,80	1,60	1,20	1,20	1,60

V mL (NaOH)	20,00	20,50	21,00	21,50	22,00	22,50	23,00	23,50	24,00	24,50
pH	3,41	3,45	3,48	3,52	3,56	3,59	3,63	3,67	3,71	3,75
(dpH/dV)/19.99	1,20	1,60	1,20	1,60	1,60	1,20	1,60	1,60	1,60	1,60

V mL (NaOH)	25,00	25,50	26,00	26,50	27,00	27,50	28,00	28,50	29,00	29,50
pH	3,79	3,83	3,87	3,90	3,93	3,97	4,00	4,03	4,06	4,08
(dpH/dV)/19.99	1,60	1,60	1,60	1,20	1,20	1,60	1,20	1,20	1,20	0,80

V mL (NaOH)	30,00	30,50	31,00	31,50	32,00	32,50	33,00	33,50	34,00	34,50
pH	4,11	4,13	4,15	4,18	4,20	4,21	4,23	4,25	4,27	4,29
(dpH/dV)/19.99	1,20	0,80	0,80	1,20	0,80	0,40	0,80	0,80	0,80	0,80

V mL (NaOH)	35,00	35,50	36,00	36,50	37,00	37,50	38,00	38,50	39,00	39,50
pH	4,30	4,32	4,34	4,35	4,37	4,38	4,39	4,41	4,42	4,44
(dpH/dV)/19.99	0,40	0,80	0,80	0,40	0,80	0,40	0,40	0,80	0,40	0,80

V mL (NaOH)	40,00	40,50	41,00	41,50	42,00	42,50	43,00	43,50	44,00	44,50
pH	4,45	4,47	4,48	4,50	4,51	4,53	4,54	4,56	4,59	4,59
(dpH/dV)/19.99	0,40	0,80	0,40	0,80	0,40	0,80	0,40	0,80	1,20	0,00

V mL (NaOH)	45,00	45,50	46	46,50	47,00	47,50	48,00	48,50	49,00	49,50
pH	4,60	4,62	4,64	4,66	4,67	4,69	4,71	4,73	4,76	4,78
(dpH/dV)/19.99	0,40	0,80	0,80	0,80	0,40	0,80	0,80	0,80	1,20	0,80

Tablo 2.12 (devam)

V mL (NaOH)	50,00	50,50	51,00	51,50	52,00	52,50	53,00	53,50	54,00	54,50
pH	4,80	4,82	4,85	4,87	4,90	4,93	4,96	5,00	5,03	5,07
(dpH/dV)/19.99	0,80	0,80	1,20	0,80	1,20	1,20	1,20	1,60	1,20	1,60

V mL (NaOH)	55,00	55,50	56,00	56,50	57,00	57,50	58,00	58,50	59,00	59,50
pH	5,11	5,15	5,20	5,25	5,31	5,37	5,44	5,52	5,60	5,70
(dpH/dV)/19.99	1,60	1,60	2,00	2,00	2,40	2,40	2,80	3,20	3,20	4,00

V mL (NaOH)	60,00	60,50	61,00	61,50	62,00	62,50	63,00	63,50	64,00	64,50
pH	5,81	5,94	6,08	6,24	6,41	6,60	6,79	6,98	7,16	7,33
(dpH/dV)/19.99	4,40	5,20	5,60	6,40	6,80	7,60	7,60	7,60	7,20	6,80

V mL (NaOH)	65,00	65,50	66,00	66,50	67,00	67,50	68,00	68,50	69,00	69,50
pH	7,47	7,61	7,74	7,85	7,95	8,04	8,13	8,21	8,29	8,36
(dpH/dV)/19.99	5,60	5,60	5,20	4,40	4,00	3,60	3,60	3,20	3,20	2,80

V mL (NaOH)	70,00	70,50	71,00	71,50	72,00	72,50	73,00	73,50	74,00	74,50
pH	8,42	8,49	8,55	8,60	8,66	8,71	8,76	8,81	8,86	8,91
(dpH/dV)/19.99	2,40	2,80	2,40	2,00	2,40	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

V mL (NaOH)	75,00	75,50	76,00	76,50	77,00	77,50	78,00	78,50	79,00	79,50
pH	8,95	9,00	9,04	9,09	9,13	9,17	9,21	9,25	9,29	9,33
(dpH/dV)/19.99	1,60	2,00	1,60	2,00	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60

V mL (NaOH)	80,00	80,50	81,00	81,50	82,00	82,50	83,00	83,50	84,00	84,50
pH	9,36	9,40	9,44	9,47	9,51	9,54	9,58	9,61	9,64	9,68
(dpH/dV)/19.99	1,20	1,60	1,60	1,20	1,60	1,20	1,60	1,20	1,20	1,60

V mL (NaOH)	85,00	85,50	86,00	86,50	87,00	87,50	88,00	88,50	89,00	89,50
pH	9,71	9,74	9,77	9,81	9,84	9,87	9,90	9,92	9,95	9,98
(dpH/dV)/19.99	1,20	1,20	1,20	1,60	1,20	1,20	1,20	0,80	1,20	1,20

V mL (NaOH)	90,00	90,50	91,00	91,50	92,00	92,50	93,00	93,50	94,00	94,50
pH	10,02	10,05	10,08	10,11	10,14	10,17	10,19	10,22	10,25	10,28
(dpH/dV)/19.99	1,60	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	0,80	1,20	1,20	1,20

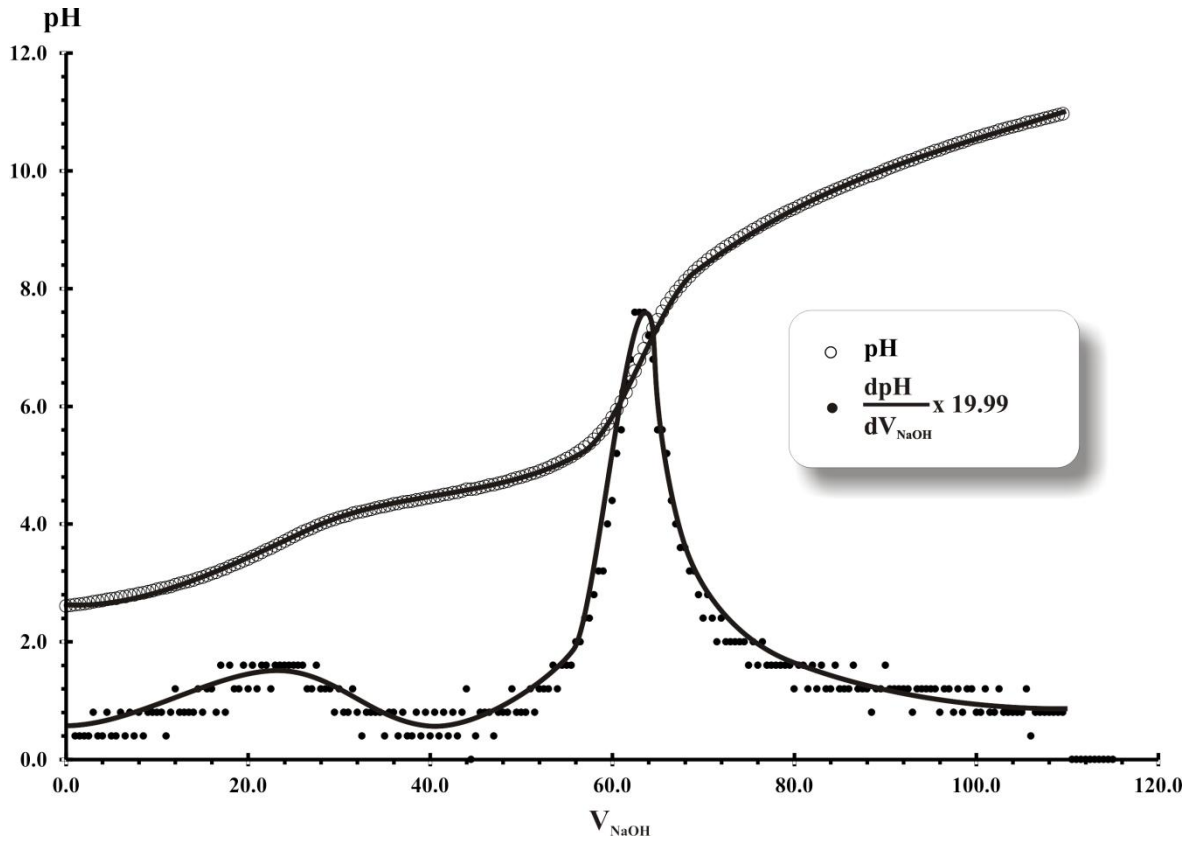
V mL (NaOH)	95,00	95,50	96,00	96,50	97,00	97,50	98,00	98,50	99,00	99,50
pH	10,31	10,34	10,36	10,39	10,42	10,44	10,47	10,49	10,52	10,55
(dpH/dV)/19.99	1,20	1,20	0,80	1,20	1,20	0,80	1,20	0,80	1,20	1,20

Tablo 2.12 (devam)

V mL (NaOH)	100,0	100,5	101,0	101,5	102,0	102,5	103,0	103,5	104,0	104,5
pH	10,57	10,59	10,62	10,64	10,66	10,69	10,71	10,73	10,75	10,77
(dpH/dV)/19.99	0,80	0,80	1,20	0,80	0,80	1,20	0,80	0,80	0,80	0,80

V mL (NaOH)	105,0	105,5	106,0	106,5	107,0	107,5	108,0	108,5	109,0	109,5
pH	10,79	10,82	10,83	10,85	10,87	10,89	10,91	10,93	10,95	10,97
(dpH/dV)/19.99	0,80	1,20	0,40	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.27 çizilmiştir.



Şekil 2.27: SMA (529-269-002) kopolimerinin 0,5394 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği.

SMA (529-269-002) kopolimeri NaOH ile titrasyonu sonucu Denklem (2-1) da bahsedilen formül kullanılarak $O_{Stiren/MA}$ oranları bulunmuştur.

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5394 \text{ g}) - (0,052 \text{ M})(46,24 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,052 \text{ M})(46,24 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 3,37$$

olarak bulunmuştur.

2.12 SMA (529-355-002) Kopolimer Sentezi

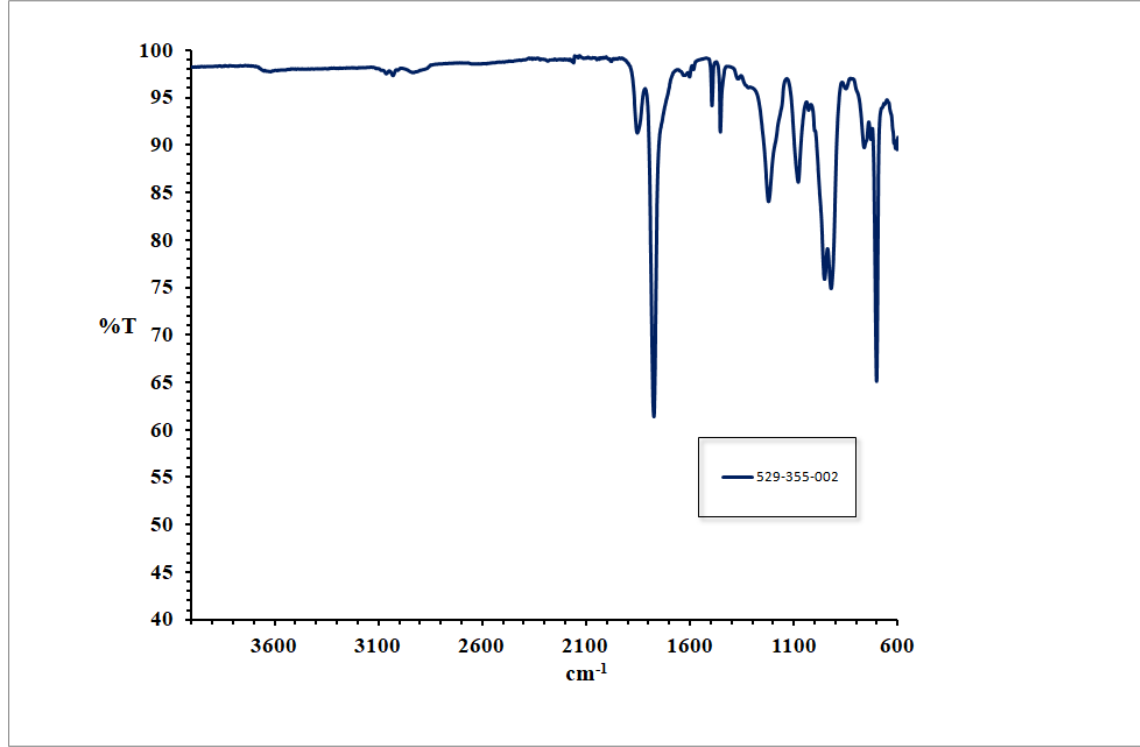
Yeterli miktarda toluen $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Üç boyunlu reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden 260 mL toluen sisteme eklenmiştir. Sisteme eklenen toluenle birlikte azot gazının sisteme girişi başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı $70\text{ }^{\circ}C$ ye getirilirken, azot atmosferini sağlamak ve toluende çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için sisteme toluenden de geçecek şekilde azot verilmesine başlanmıştır. 15 dakika sonra termal denge kurulmuştur. Sisteme reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden katı olarak 11,4866 g. maleik anhidrit ve saflaştırılmış 20 mL stiren sisteme eklenmiştir. Stirenin sisteme eklendiği pipetteki stiren kalıntısı 10 mL toluen ile yıkanarak sisteme eklenmiştir. 20 mL toluende çözünen 0,1994 g. BPO üç numaralı girişten sisteme eklenmiştir. BPO'in eklendiği beherdeki BPO kalıntısı 20 mL toluen ile yıkanarak sisteme ilave edilmiştir. BPO'in sisteme eklenmesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon karışımını hacmi yalnızca toluen ve stirenden belirlediği düşüncesi ise ortamdaki türlerin konsantrasyonları, $[Stiren] = 0,529\text{ M}$, $[MA] = 0,355\text{ M}$, $[BPO] = 0,002\text{ M}$ olduğu varsayılabilir. Ortamdaki türlerin mol kesirleri ise $\chi_{stiren} = 0,054$, $\chi_{MA} = 0,036$, $\chi_{BPO} = 0,000256$ dır.

Reaksiyon başlatıldıktan 13 dakika sonra bulanıklaşmanın başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 tekine benzer). Reaksiyon süresince viskozite artışı gözlemlenmiştir. Reaksiyon maksimuma ulaştığı termometre ile termostat arasında yaklaşık $70 \pm 3^{\circ}C$ fark gözlenmiştir. Reaksiyon 2 saat 30 dakika sonra sonlandırılmış ve sistem kapatılmıştır. Aşırı yoğun viskoz, beyaz renkli (muhallebi kıvamı) SMA kopolimeri gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 tekine benzer).

Elde edilen SMA(529-355-002) Kopolimer 2.5 te anlatıldığı gibi 150 mL ılık toluen ile defalarca yıkanmıştır. FTIR da süzüntüde karbonil piki görülmemiştir.

Saflaştırılan SMA kopolimeri $40^{\circ}C$ de etüvde kurutulmuş, SMA kopolimerinin kuruyup kurumadığını anlamak için farklı zaman dilimlerinde tartımlar alınarak sabit tartıma geldiğinde kuruduğu varsayılmıştır.

Saflaştırılan SMA (529-355-002) kopolimerinin FTIR spektrumları Şekil 2.28 de verilmiştir.



Şekil 2.28: SMA (529-355-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.

2.12.1 SMA (529-355-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi

Numune 25 : 150 mL saf suda 0,5117 g. SMA (529-355-002) kopolimeri çözülmüştür. Hazırlanan SMA çözeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve analit içerisine pH elektrot daldırılarak titre edilmiştir. 0,052 M NaOH (titrant) 0,5 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.13 te paylaşılmıştır.

Tablo 2.13: SMA (529-355-002) kopolimerinin 0,5117 g.'ının NaOH titrasyon verileri.

V mL (NaOH)	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50
pH	3,07	3,11	3,16	3,21	3,27	3,32	3,39	3,46	3,53	3,60
(dpH/dV)/12	---	0,96	1,20	1,20	1,44	1,20	1,68	1,68	1,68	1,68

V mL (NaOH)	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50
pH	3,67	3,75	3,82	3,89	3,95	4,01	4,07	4,12	4,17	4,21
(dpH/dV)/12	1,68	1,92	1,68	1,68	1,44	1,44	1,44	1,20	1,20	0,96

V mL (NaOH)	10,00	10,50	11,00	11,50	12,00	12,50	13,00	13,50	14,00	14,50
pH	4,25	4,28	4,32	4,35	4,37	4,40	4,42	4,45	4,46	4,49
(dpH/dV)/12	0,96	0,72	0,96	0,72	0,48	0,72	0,48	0,72	0,24	0,72

Tablo 2.13 (devam)

V mL (NaOH)	15,00	15,50	16,00	16,50	17,00	17,50	18,00	18,50	19,00	19,50
pH	4,50	4,51	4,53	4,55	4,56	4,58	4,59	4,60	4,62	4,63
(dpH/dV)/12	0,24	0,24	0,48	0,48	0,24	0,48	0,24	0,24	0,48	0,24

V mL (NaOH)	20,00	20,50	21,00	21,50	22,00	22,50	23,00	23,50	24,00	24,50
pH	4,65	4,66	4,68	4,69	4,70	4,72	4,74	4,75	4,76	4,78
(dpH/dV)/12	0,48	0,24	0,48	0,24	0,24	0,48	0,48	0,24	0,24	0,48

V mL (NaOH)	25,00	25,50	26,00	26,50	27,00	27,50	28,00	28,50	29,00	29,50
pH	4,79	4,81	4,82	4,84	4,85	4,87	4,89	4,91	4,93	4,95
(dpH/dV)/12	0,24	0,48	0,24	0,48	0,24	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48

V mL (NaOH)	30,00	30,50	31,00	31,50	32,00	32,50	33,00	33,50	34,00	34,50
pH	4,96	4,99	5,01	5,03	5,05	5,08	5,11	5,13	5,16	5,18
(dpH/dV)/12	0,24	0,72	0,48	0,48	0,48	0,72	0,72	0,48	0,72	0,48

V mL (NaOH)	35,00	35,50	36,00	36,50	37,00	37,50	38,00	38,50	39,00	39,50
pH	5,22	5,24	5,28	5,31	5,35	5,38	5,41	5,44	5,49	5,53
(dpH/dV)/12	0,96	0,48	0,96	0,72	0,96	0,72	0,72	0,72	1,20	0,96

V mL (NaOH)	40,00	40,50	41,00	41,50	42,00	42,50	43,00	43,50	44,00	44,50
pH	5,56	5,60	5,66	5,71	5,77	5,84	5,91	5,99	6,08	6,18
(dpH/dV)/12	0,72	0,96	1,44	1,20	1,44	1,68	1,68	1,92	2,16	2,40

V mL (NaOH)	45,00	45,50	46,00	46,50	47,00	47,50	48,00	48,50	49,00	49,50
pH	6,29	6,43	6,58	6,75	6,96	7,17	7,41	7,63	7,83	8,01
(dpH/dV)/12	2,64	3,36	3,60	4,08	5,04	5,04	5,76	5,28	4,8	4,32

V mL (NaOH)	50,00	50,50	51,00	51,50	52,00	52,50	53,00	53,50	54,00	54,50
pH	8,15	8,28	8,40	8,51	8,61	8,70	8,78	8,85	8,92	8,98
(dpH/dV)/12	3,36	3,12	2,88	2,64	2,40	2,16	1,92	1,68	1,68	1,44

V mL (NaOH)	55,00	55,50	56,00	56,50	57,00	57,50	58,00	58,50	59,00	59,50
pH	9,04	9,09	9,14	9,19	9,24	9,29	9,33	9,38	9,42	9,46
(dpH/dV)/12	1,44	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	0,96	1,20	0,96	0,96

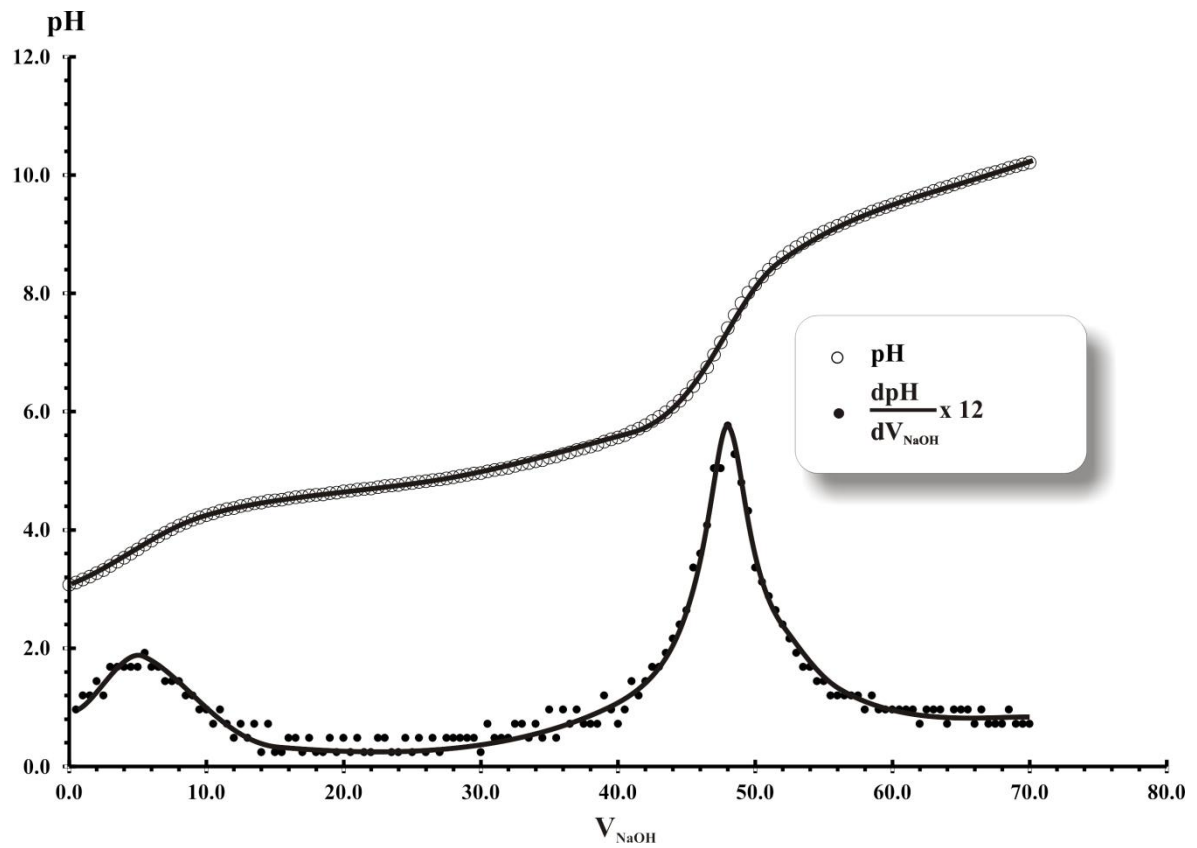
V mL (NaOH)	60,00	60,50	61,00	61,50	62,00	62,50	63,00	63,50	64,00	64,50
pH	9,50	9,54	9,58	9,62	9,65	9,69	9,73	9,77	9,80	9,84
(dpH/dV)/12	0,96	0,96	0,96	0,96	0,72	0,96	0,96	0,96	0,72	0,96

V mL (NaOH)	65,00	65,50	66,00	66,50	67,00	67,50	68,00	68,50	69,00	69,50
pH	9,88	9,92	9,95	9,99	10,02	10,05	10,08	10,12	10,15	10,18
(dpH/dV)/12	0,96	0,96	0,72	0,96	0,72	0,72	0,72	0,96	0,72	0,72

Tablo 2.13 (devam)

V mL (NaOH)	70,00
pH	10,21
(dpH/dV)/12	0,72

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.29 grafiği çizilmiştir. Türevi alınarak çizilen grafikte dönüm noktası görülmüştür. Dönüm noktası 48 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.29: SMA (529-355-002) kopolimerin 0,5117 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği.

SMA (529-355-002) kopolimeri NaOH ile titrasyonu sonucu Denklem (2-1) da bahsedilen formül kullanılarak $O_{Stiren/MA}$ oranları bulunmuştur.

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5117 \text{ g}) - (0,052 \text{ M})(48 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,052 \text{ M})(48 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 3,00$$

olarak bulunmuştur.

SMA (529-355-002) kopolimeri NaOH ile titre edildikten sonra HCl ile geri titre edilmiştir.

0,21 M HCl (titrant) 0,25 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.14 te paylaşılmıştır.

Tablo 2.14: SMA (529-355-002) kopolimerinin 0,5117 g.'ının HCl geri titrasyon verileri.

V mL (HCl)	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
pH	10,19	10,10	10,01	9,92	9,83	9,73	9,63	9,53	9,42	9,31
(dpH/dV)/5	---	1,80	1,80	1,80	1,80	2,00	2,00	2,00	2,20	2,20

V mL (HCl)	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75
pH	9,19	9,06	8,93	8,78	8,60	8,40	8,15	7,80	7,35	6,86
(dpH/dV)/5	2,40	2,60	2,60	3,00	3,60	4,00	5,00	7,00	9,00	9,80

V mL (HCl)	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75	7,00	7,25
pH	6,47	6,17	5,93	5,74	5,58	5,45	5,33	5,24	5,15	5,07
(dpH/dV)/5	7,80	6,00	4,80	3,80	3,20	2,60	2,40	1,80	1,80	1,60

V mL (HCl)	7,50	7,75	8,00	8,25	8,50	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75
pH	5,00	4,94	4,88	4,83	4,78	4,74	4,69	4,66	4,62	4,59
(dpH/dV)/5	1,40	1,20	1,20	1,00	1,00	0,80	1,00	0,60	0,80	0,60

V mL (HCl)	10,00	10,25	10,50	10,75	11,00	11,25	11,50	11,75	12,00	12,25
pH	4,55	4,52	4,49	4,46	4,43	4,39	4,36	4,32	4,28	4,24
(dpH/dV)/5	0,80	0,60	0,60	0,60	0,60	0,80	0,60	0,80	0,80	0,80

V mL (HCl)	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50	13,75	14,00	14,25	14,50	14,75
pH	4,21	4,15	4,09	4,02	3,94	3,86	3,77	3,68	3,59	3,50
(dpH/dV)/5	0,60	1,20	1,20	1,40	1,60	1,60	1,80	1,80	1,80	1,80

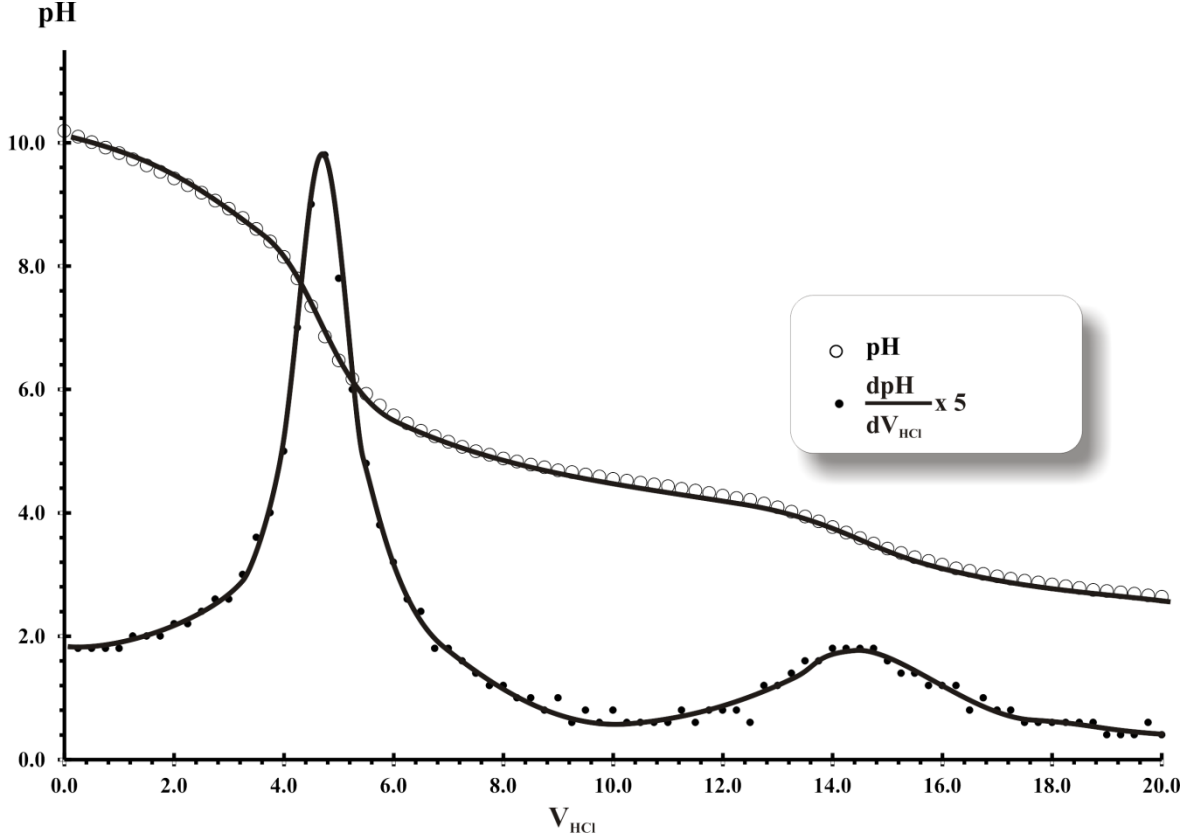
V mL (HCl)	15,00	15,25	15,50	15,75	16,00	16,25	16,50	16,75	17,00	17,25
pH	3,42	3,35	3,28	3,22	3,16	3,10	3,06	3,01	2,97	2,93
(dpH/dV)/5	1,60	1,40	1,40	1,20	1,20	1,20	0,80	1,00	0,80	0,80

V mL (HCl)	17,50	17,75	18,00	18,25	18,50	18,75	19,00	19,25	19,50	19,75
pH	2,90	2,87	2,84	2,81	2,78	2,75	2,73	2,71	2,69	2,66
(dpH/dV)/5	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,40	0,40	0,40	0,60

Tablo 2.14 (devam)

V mL (HCl)	20,00
pH	2,64
(dpH/dV)/5	0,40

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.30 çizilmiştir.



Şekil 2.30: SMA (529-355-002) kopolimerinin 0,5117 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.

SMA (529-355-002) kopolimeri HCl ile geri titrasyonu sonucu;

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5117 \text{ g}) - (0,21 \text{ M})(10,75 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,21 \text{ M})(10,75 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 3,41$$

olarak bulunmuştur.

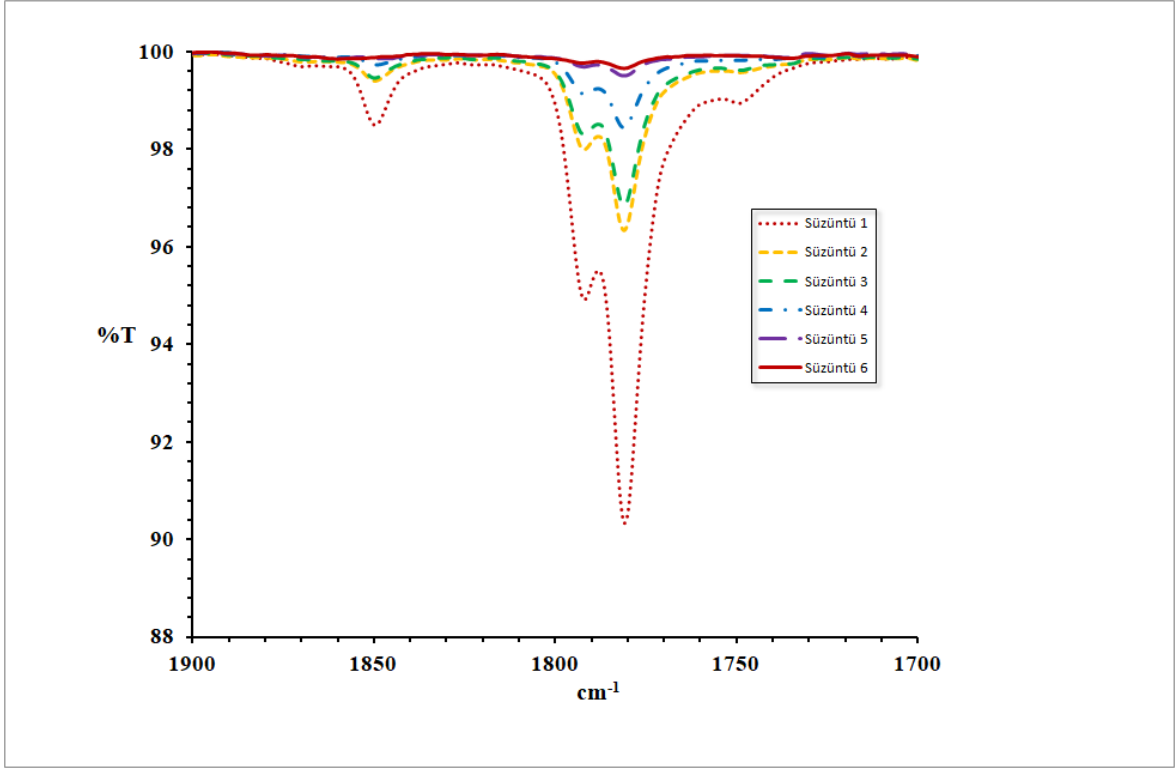
2.13 SMA (529-759-002) Kopolimer Sentezi

Yeterli miktarda toluen $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Üç boyunlu reaksiyon balonunun üç numaralı girişinden 260 mL toluen sisteme eklenmiştir. Sisteme eklenen toluenle birlikte azot gazının sisteme girişi başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C ye getirilirken, azot

atmosferini sağlamak ve toluende çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için sisteme toluenden de geçecek şekilde azot verilmesine başlanmıştır. 15 dakika sonra termal denge kurulmuştur. Sisteme reaksiyon balonun üç numaralı girişinden katı olarak 24,5623 g. maleik anhidrit ve saflaştırılmış 20 mL stiren sisteme eklenmiştir. Stirenin sisteme eklendiği pipetteki stiren kalıntısı 10 mL toluen ile yıkanarak sisteme eklenmiştir. 20 mL toluende çözünen 0,1960 g. BPO üç numaralı girişten sisteme eklenmiştir. BPO'in eklendiği beherdeki BPO kalıntısı 20 mL toluen ile yıkanarak sisteme ilave edilmiştir. BPO'in sisteme eklenmesiyle reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon karışımını hacmi yalnızca toluen ve stirenden belirlediği düşüncesi ise ortamdaki türlerin konsantrasyonları, $[Stiren] = 0,529 \text{ M}$, $[MA] = 0,759 \text{ M}$, $[BPO] = 0,002 \text{ M}$ olduğu varsayılabilir. Ortamdaki türlerin mol kesirleri ise $\chi_{stiren} = 0,052$ $\chi_{MA} = 0,075$ $\chi_{BPO} = 0,000242$ dır.

Reaksiyon süresince viskozite artışı gözlemlenmiştir. Reaksiyon başlatıldıktan 32 dakika sonra reaksiyon maksimuma ulaştığı termometre ile termostat arasında yaklaşık $70 \pm 3^\circ\text{C}$ fark gözlenmiştir. Reaksiyon 2 saat 45 dakika sonra sonlandırılmış ve sistem kapatılmıştır. Aşırı yoğun viskoz, beyaz renkli (muhallebi kıvamı) SMA kopolimeri gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 tekine benzer).

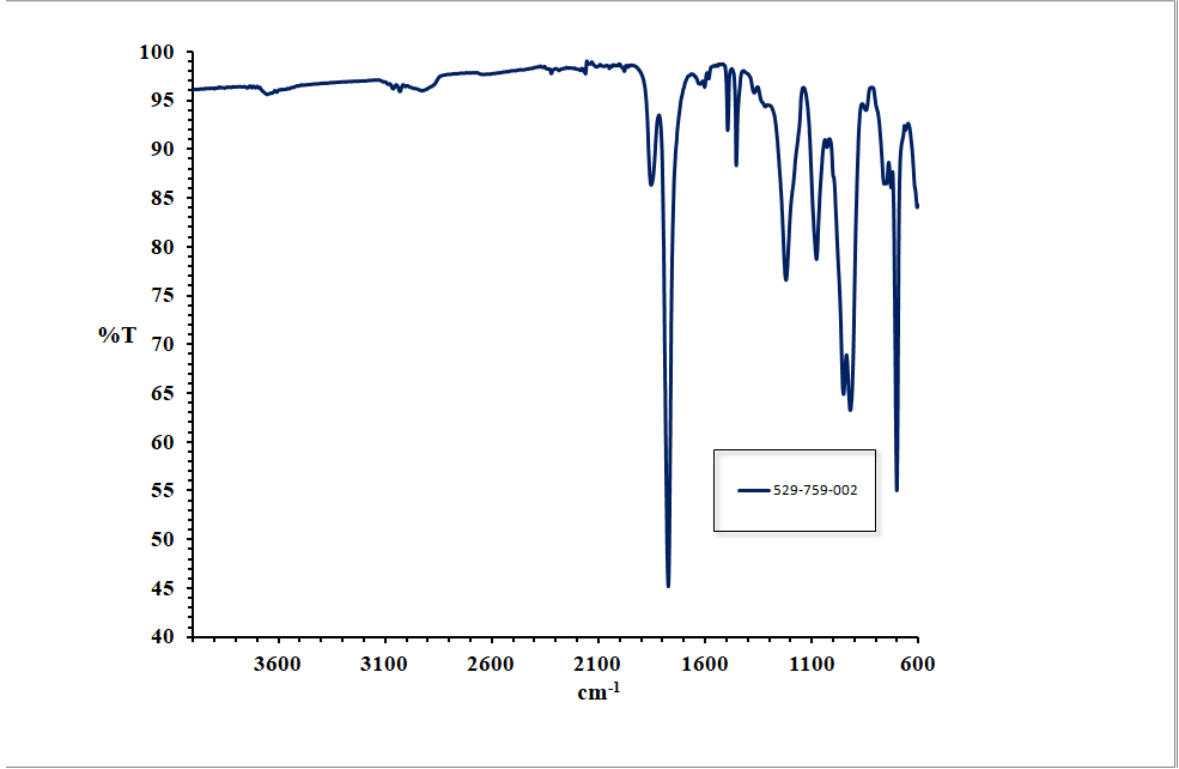
Elde edilen SMA(529-759-002) Kopolimer 2.5 te anlatıldığı gibi 150 mL ılık toluen ile defalarca FTIR da süzünüde karbonil piki görülmeyinceye kadar yıkanarak saflaştırılmıştır (Şekil 2.31).



Şekil 2.31: SMA (529-759-002) kopolimerinin süzüntülerine ait FTIR spektrumları.

Saflaştırılan SMA kopolimeri 40°C de etüvde kurutulmuş, SMA kopolimerinin kuruyup kurumadığını anlamak için farklı zaman dilimlerinde tartımlar alınarak sabit tartıma geldiğinde kuruduğu varsayılmıştır.

Saflaştırılan SMA (529-759-002) kopolimerinin FTIR spektrumları Şekil 2.32 de verilmiştir.



Şekil 2.32: SMA (529-759-002) kopolimerinin FTIR spektrumu.

2.13.1 SMA (529-759-002) Kopolimer içerisindeki monomer oranlarının belirlenmesi

Numune 30 : 150 mL saf suda 0,5039 g. SMA (529-759-002) kopolimeri çözülmüştür. Hazırlanan SMA çözeltisi (analit) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve analit içerisine pH elektrot daldırılarak titre edilmiştir. 0,052 M NaOH (titrant) 0,5 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.15 te paylaşılmıştır.

Tablo 2.15: SMA (529-759-002) kopolimerinin 0,5039 g.'ının NaOH titrasyon verileri.

V mL (NaOH)	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50
pH	3,17	3,21	3,24	3,29	3,32	3,38	3,43	3,48	3,53	3,59
(dpH/dV)/12	---	0,96	0,72	1,20	0,72	1,44	1,20	1,20	1,20	1,44

V mL (NaOH)	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50
pH	3,65	3,71	3,77	3,83	3,89	3,94	4,00	4,05	4,09	4,13
(dpH/dV)/12	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,20	1,44	1,20	0,96	0,96

Tablo 2.15 (devam)

V mL (NaOH)	10,00	10,50	11,00	11,50	12,00	12,50	13,00	13,50	14,00	14,50
pH	4,17	4,21	4,24	4,27	4,30	4,32	4,34	4,36	4,39	4,40
(dpH/dV)/12	0,96	0,96	0,72	0,72	0,72	0,48	0,48	0,48	0,72	0,24

V mL (NaOH)	15,00	15,50	16,00	16,50	17,00	17,50	18,00	18,50	19,00	19,50
pH	4,43	4,44	4,46	4,47	4,49	4,51	4,52	4,53	4,54	4,56
(dpH/dV)/12	0,72	0,24	0,48	0,24	0,48	0,48	0,24	0,24	0,24	0,48

V mL (NaOH)	20,00	20,50	21,00	21,50	22,00	22,50	23,00	23,50	24,00	24,50
pH	4,57	4,58	4,60	4,61	4,63	4,64	4,65	4,66	4,68	4,69
(dpH/dV)/12	0,24	0,24	0,48	0,24	0,48	0,24	0,24	0,24	0,48	0,24

V mL (NaOH)	25,00	25,50	26,00	26,50	27,00	27,50	28,00	28,50	29,00	29,50
pH	4,70	4,72	4,73	4,75	4,76	4,78	4,80	4,82	4,84	4,86
(dpH/dV)/12	0,24	0,48	0,24	0,48	0,24	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48

V mL (NaOH)	30,00	30,50	31,00	31,50	32,00	32,50	33,00	33,50	34,00	34,50
pH	4,88	4,90	4,93	4,95	4,97	4,99	5,01	5,04	5,07	5,09
(dpH/dV)/12	0,48	0,48	0,72	0,48	0,48	0,48	0,48	0,72	0,72	0,48

V mL (NaOH)	35,00	35,50	36,00	36,50	37,00	37,50	38,00	38,50	39,00	39,50
pH	5,12	5,14	5,17	5,21	5,23	5,26	5,29	5,32	5,35	5,39
(dpH/dV)/12	0,72	0,48	0,72	0,96	0,48	0,72	0,72	0,72	0,72	0,96

V mL (NaOH)	40,00	40,50	41,00	41,50	42,00	42,50	43,00	43,50	44,00	44,50
pH	5,42	5,46	5,50	5,54	5,59	5,64	5,69	5,75	5,81	5,86
(dpH/dV)/12	0,72	0,96	0,96	0,96	1,20	1,20	1,20	1,44	1,44	1,20

V mL (NaOH)	45,00	45,50	46,00	46,50	47,00	47,50	48,00	48,50	49,00	49,50
pH	5,93	6,01	6,10	6,20	6,32	6,44	6,59	6,76	6,92	7,16
(dpH/dV)/12	1,68	1,92	2,16	2,40	2,88	2,88	3,60	4,08	3,84	5,76

V mL (NaOH)	50,00	50,50	51,00	51,50	52,00	52,50	53,00	53,50	54,00	54,50
pH	7,41	7,64	7,84	8,01	8,17	8,31	8,43	8,54	8,66	8,75
(dpH/dV)/12	6,00	5,52	4,80	4,08	3,84	3,36	2,88	2,64	2,88	2,16

V mL (NaOH)	55,00	55,50	56,00	56,50	57,00	57,50	58,00	58,50	59,00	59,50
pH	8,83	8,90	8,97	9,04	9,11	9,17	9,22	9,27	9,32	9,38
(dpH/dV)/12	1,92	1,68	1,68	1,68	1,68	1,44	1,20	1,20	1,20	1,44

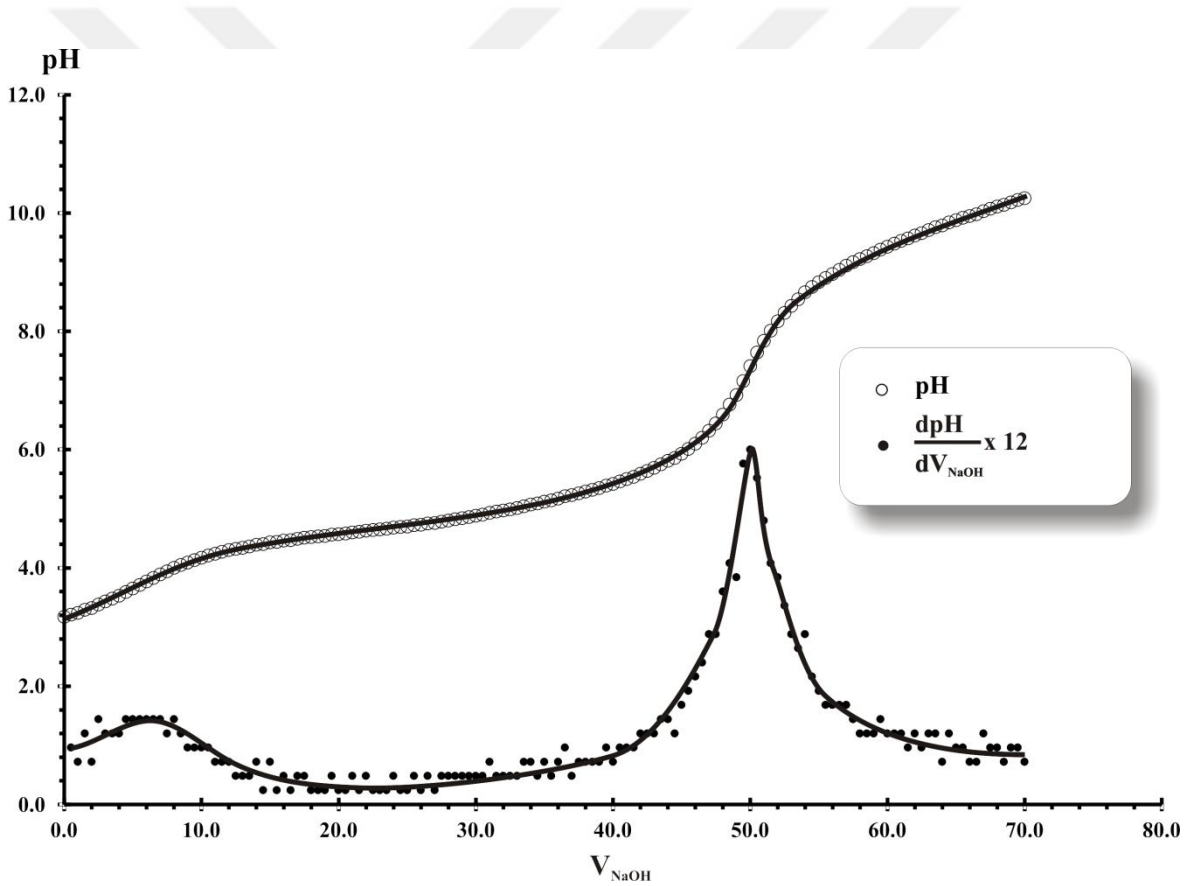
V mL (NaOH)	60,00	60,50	61,00	61,50	62,00	62,50	63,00	63,50	64,00	64,50
pH	9,43	9,48	9,53	9,57	9,62	9,66	9,71	9,76	9,79	9,84
(dpH/dV)/12	1,20	1,20	1,20	0,96	1,20	0,96	1,20	1,20	0,72	1,20

Tablo 2.15 (devam)

V mL (NaOH)	65,00	65,50	66,00	66,50	67,00	67,50	68,00	68,50	69,00	69,50
pH	9,88	9,92	9,95	9,98	10,03	10,07	10,11	10,14	10,18	10,22
(dpH/dV)/12	0,96	0,96	0,72	0,72	1,20	0,96	0,96	0,72	0,96	0,96

V mL (NaOH)	70,00
pH	10,25
(dpH/dV)/12	0,72

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.33 grafiği çizilmiştir. Türevi alınarak çizilen grafikte dönüm noktası görülmüştür. Dönüm noktası 50 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.33: SMA (529-759-002) kopolimerin 0,5039 g.'ının NaOH ile titrasyon grafiği.

SMA (529-759-002) kopolimeri NaOH ile titrasyonu sonucu Denklem (2-1) da bahsedilen formül kullanılarak $O_{Stiren/MA}$ oranları bulunmuştur.

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5039 \text{ g}) - (0,052 \text{ M})(50 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,052 \text{ M})(50 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 2,78$$

olarak bulunmuştur.

SMA (529-759-002) kopolimeri NaOH ile titre edildikten sonra HCl ile geri titre edilmiştir.

0,21 M HCl (titrant) 0,25 mL hacimlerle analite eklenerek pH değişimleri kaydedilmiştir. Yapılan titrasyonun türevi alınarak dönüm noktası belirlenmiş ve belirlenen dönüm noktası referans alınarak titrasyon sonlandırılmıştır. Titrasyonla ilgili veriler Tablo 2.16 da paylaşılmıştır.

Tablo 2.16: SMA (529-759-002) kopolimerinin 0,5039 g.'ının HCl geri titrasyon verileri.

V mL (HCl)	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
pH	10,23	10,14	10,05	9,95	9,85	9,76	9,63	9,52	9,41	9,30
(dpH/dV)/5	---	1,80	1,80	2,00	2,00	1,80	2,60	2,20	2,20	2,20

V mL (HCl)	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75
pH	9,18	9,05	8,92	8,77	8,60	8,40	8,17	7,81	7,37	6,90
(dpH/dV)/5	2,40	2,60	2,60	3,00	3,40	4,00	4,60	7,20	8,80	9,40

V mL (HCl)	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75	7,00	7,25
pH	6,51	6,20	5,97	5,78	5,63	5,50	5,39	5,29	5,20	5,12
(dpH/dV)/5	7,80	6,20	4,60	3,80	3,00	2,60	2,20	2,00	1,80	1,60

V mL (HCl)	7,50	7,75	8,00	8,25	8,5	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75
pH	5,05	4,98	4,91	4,85	4,79	4,74	4,69	4,64	4,59	4,56
(dpH/dV)/5	1,40	1,40	1,40	1,20	1,20	1,00	1,00	1,00	1,00	0,60

V mL (HCl)	10,00	10,25	10,50	10,75	11,00	11,25	11,50	11,75	12,00	12,25
pH	4,52	4,49	4,45	4,42	4,39	4,36	4,33	4,30	4,27	4,24
(dpH/dV)/5	0,80	0,60	0,80	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60

V mL (HCl)	12,50	12,75	13,00	13,25	13,5	13,75	14,00	14,25	14,50	14,75
pH	4,20	4,17	4,12	4,07	4,02	3,96	3,89	3,82	3,74	3,66
(dpH/dV)/5	0,80	0,60	1,00	1,00	1,00	1,20	1,40	1,40	1,60	1,60

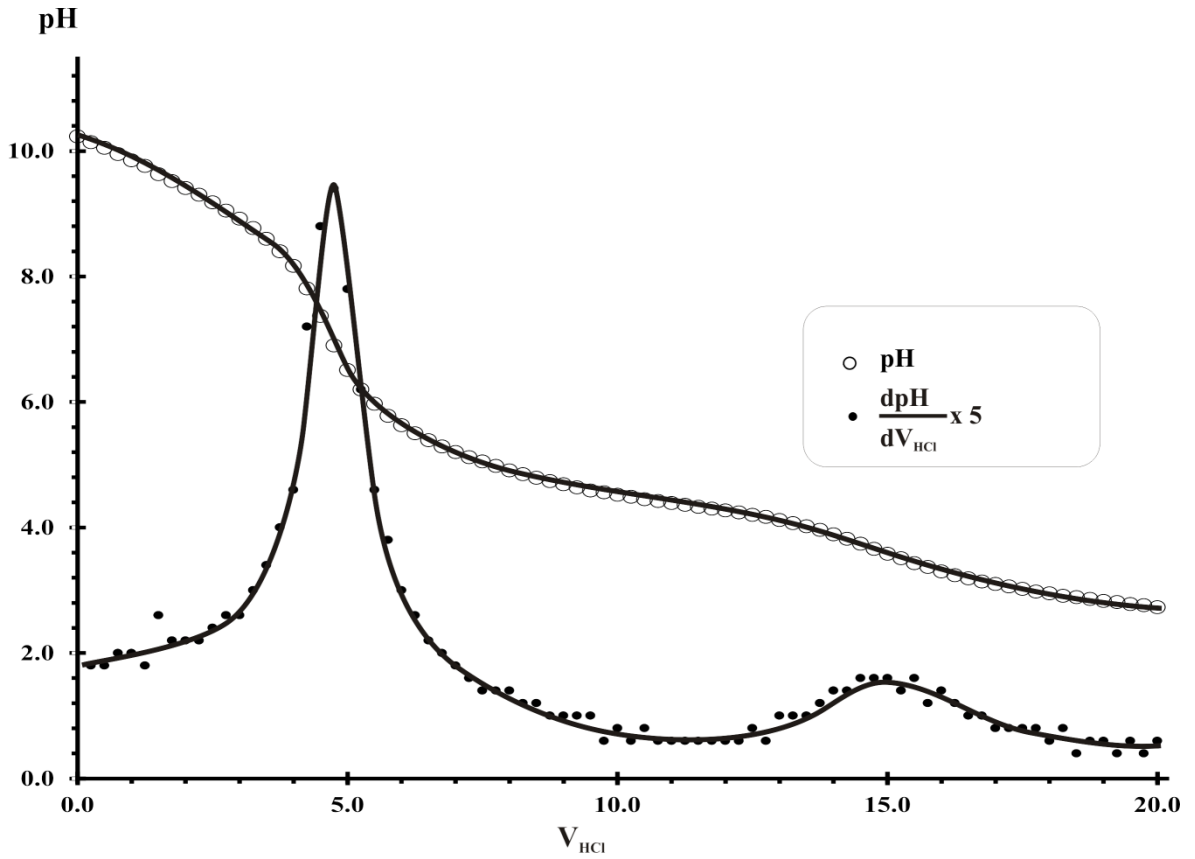
V mL (HCl)	15,00	15,25	15,50	15,75	16,00	16,25	16,50	16,75	17,00	17,25
pH	3,58	3,51	3,43	3,37	3,30	3,24	3,19	3,14	3,10	3,06
(dpH/dV)/5	1,60	1,40	1,60	1,20	1,40	1,20	1,00	1,00	0,80	0,80

Tablo 2.16 (devam)

V mL (HCl)	17,50	17,75	18,00	18,25	18,50	18,75	19,00	19,25	19,50	19,75
pH	3,02	2,98	2,95	2,91	2,89	2,86	2,83	2,81	2,78	2,76
(dpH/dV)/5	0,80	0,80	0,60	0,80	0,40	0,60	0,60	0,40	0,60	0,40

V mL (HCl)	20,00
pH	2,73
(dpH/dV)/5	0,60

Titrasyon verileri ve verilerin türevleri alınarak Şekil 2.34 çizilmiştir.



Şekil 2.34: SMA (529-759-002) kopolimerinin 0,5039 g.'ının HCl ile geri titrasyon grafiği.

SMA (529-759-002) kopolimeri HCl ile geri titrasyonu sonucu;

$$O_{Stiren/MA} = \left(\frac{2(0,5039 \text{ g}) - (0,21 \text{ M})(11,5 \times 10^{-3} \text{ L})(98,06 \text{ g/mol})}{(0,21 \text{ M})(11,5 \times 10^{-3} \text{ L})(104,15 \text{ g/mol})} \right)$$

$$O_{Stiren/MA} = 3,07$$

olarak bulunmuştur.

3. VERİLER VE HESAPLAMALAR

Tablo 3.1: SMA (529-528-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-528-002)									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 1	0,514 g.	50 mL Saf Su	54,5	---	0,05	---	104,15	98,06	2,68
	0,514 g.		---	15,5	---	0,183	104,15	98,06	2,54
Numune 2	0,5115 g.	300 mL Saf Su	56,5	---	0,05	---	104,15	98,06	2,54
	0,5115 g.		---	16	---	0,183	104,15	98,06	2,41
Numune 3	0,5195 g.	150 mL Saf Su	49,16	---	0,052	---	104,15	98,06	2,96
	0,5195 g.		---	10,75	---	0,21	104,15	98,06	3,48
	0,5195 g.		43,29	---	0,052	---	104,15	98,06	3,49
Numune 4	0,5135 g.	170 mL Saf Su	46,5	---	0,052	---	104,15	98,06	3,14
	0,5135 g.		---	10,5	---	0,21	104,15	98,06	3,53
Ortalama $O_{St/MA} = 2,97 \pm 0,39$									

Tablo 3.2: SMA (529-528-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-528-002) Asit Formu									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 5	0,5182 g.	200 mL Saf Su	41,5	---	0,052	---	104,15	116,06	3,5
	0,5182 g.		---	11,5	---	0,183	104,15	116,06	3,61
Numune 6	0,5095 g.	200 mL Saf Su	41	---	0,052	---	104,15	116,06	3,47
	0,5095 g.		---	12	---	0,183	104,15	116,06	3,34
Numune 7	0,5148 g.	125 mL Saf Su	49,5	---	0,052	---	104,15	116,06	2,73
	0,5148 g.		---	10,5	---	0,21	104,15	116,06	3,37
Numune 8	0,5449 g.	125 mL Saf Su	56	---	0,052	---	104,15	116,06	2,48
	0,5449 g.		---	11,5	---	0,21	104,15	116,06	3,22
Ortalama $O_{St/MA} = 3,22 \pm 0,31$									

Elementel analiz sonucu %C ve %H olarak bulunmuştur. Polimerin yalnızca stiren ve maleik anhidritten oluştuğu düşünülerek polimer içindeki stiren ve maleik anhidrit oranı elementel analiz sonucu elde edilen verilere göre monte carlo Simülasyonu (<http://taner.balikesir.edu.tr/simulasyon/bilesenbul/bilesenv5.php>) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 3.3).

Tablo 3.3: SMA (529-528-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.

SMA (529-528-002)							
Hesaplama Türü	%C	%H	M_{St}	M_{MA}	n_{St}	n_{MA}	$O_{St/MA}$
Monte Carlo Simülasyonu	73,448	5,27	26	20	0,24964	0,203957	1,22
Elementel Analiz Sonucu	65,8503	5,3125	---	---	---	---	---

Tablo 3.4: SMA (529-182-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-182-002)									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 12	0,5629 g.	100 mL Saf Su	63,4	---	0,05	---	104,15	98,06	2,47
	0,5629 g.		---	16,5	---	0,183	104,15	98,06	2,64
Numune 13	0,5738 g.	100 mL Saf Su	39,215	---	0,05	---	104,15	98,06	4,68
	0,5738 g.		---	16,25	---	0,183	104,15	98,06	2,76
Numune 14	0,5133 g.	200 mL Saf Su 100 mL THF	---	14	---	0,183	104,15	98,06	2,91
	0,5133 g.	200 mL Saf Su 100 mL THF	37	---	0,05	---	104,15	98,06	4,39
Ortalama $O_{St/MA} = 3,31 \pm 0,82$									

Elementel analiz sonucu %C ve %H olarak bulunmuştur. Polimerin yalnızca stiren ve maleik anhidritten oluştuğu düşünülerek polimer içindeki stiren ve maleik anhidrit oranı elementel analiz sonucu elde edilen verilere göre monte carlo Simülasyonu (<http://taner.balikesir.edu.tr/simulasyon/bilesenbul/bilesenv5.php>) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 3.5).

Tablo 3.5: SMA (529-182-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.

SMA (529-182-002)							
Hesaplama Türü	%C	%H	M_{St}	M_{MA}	n_{St}	n_{MA}	$O_{St/MA}$
Monte Carlo Simülasyonu	74,561	5,416	28,8929	20	0,277416	0,203957	1,36
Elementel Analiz Sonucu	68,2918	5,4165	---	---	---	---	---

Tablo 3.6: SMA (529-1059-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-1059-002)									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 15	0,5054 g.	100 mL Saf Su	59,623	---	0,05	---	104,15	98,06	2,31
	0,5054 g.		---	13,25	---	0,2051	104,15	98,06	2,63
Numune 16	0,51 g.	100 mL Saf Su	54	---	0,05	---	104,15	98,06	2,69
	0,51 g.		---	13	---	0,2051	104,15	98,06	2,73
Numune 17	0,5129 g.	100 mL Saf Su	46	---	0,05	---	104,15	98,06	3,34
	0,5129 g.		---	11,75	---	0,2051	104,15	98,06	3,15
Numune 18	0,5008 g.	130 mL Saf Su	56,5	---	0,05	---	104,15	98,06	2,46
	0,5008 g.		---	12,75	---	0,2051	104,15	98,06	2,74
Ortalama $O_{St/MA} = 2,76 \pm 0,24$									

Tablo 3.7: SMA (529-1059-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-1059-002) Asit Formu									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 19	0,5080 g.	100 mL Saf Su	46,5	---	0,05	---	104,15	116,06	3,08
	0,5080 g.		---	11	---	0,2051	104,15	116,06	3,21
Numune 20	0,3265 g.	100 mL Saf Su	30	---	0,05	---	104,15	116,06	3,07
	0,3265 g.		---	7,25	---	0,2051	104,15	116,06	3,1
Ortalama $O_{St/MA} = 3,12 \pm 0,05$									

Elementel analiz sonucu %C ve %H olarak bulunmuştur. Polimerin yalnızca stiren ve maleik anhidritten oluştuğu düşünülerek polimer içindeki stiren ve maleik anhidrit oranı elementel analiz sonucu elde edilen verilere göre monte carlo Simülasyonu (<http://taner.balikesir.edu.tr/simulasyon/bilesenbul/bilesenv5.php>) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 3.8).

Tablo 3.8: SMA (529-1059-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.

SMA (529-1059-002)							
Hesaplama Türü	%C	%H	M_{St}	M_{MA}	n_{St}	n_{MA}	$O_{St/MA}$
Monte Carlo Simülasyonu	64,981	4,157	50	85,3198	0,480077	0,870078	0,55
Elementel Analiz Sonucu	64,9806	4,9484	---	---	---	---	---

Tablo 3.9: SMA (529-269-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-269-002)									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 21	0,5238 g.	150 mL Saf Su	76,47	---	0,052	---	104,15	98,06	1,59
	0,5238 g.		---	18	---	0,2051	104,15	98,06	1,78
	0,5238 g.		46,25	---	0,052	---	104,15	98,06	3,24
Numune 22	0,5394 g.	150 mL Saf Su	59,71	---	0,052	---	104,15	98,06	2,39
	0,5394 g.		---	12,75	---	0,2051	104,15	98,06	3,02
	0,5394 g.		46,24	---	0,052	---	104,15	98,06	3,37
Ortalama $O_{St/MA} = 2,57 \pm 0,65$									

Tablo 3.10: SMA (529-269-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-269-002) Asit Formu									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 23	0,5197 g.		41	---	0,052	---	104,15	116,06	3,57
	0,5197 g.		---	10,25	---	0,2051	104,15	116,06	3,63
	0,5197 g.		37,40	---	0,052	---	104,15	116,06	4,02
	0,5197 g.		---	9,75	---	0,2051	104,15	116,06	3,88
Numune 24	0,5452 g.		41,5	---	0,052	---	104,15	116,06	3,74
	0,5452 g.		---	9,75	---	0,2051	104,15	116,06	4,12
	0,5452 g.		41,32	---	0,052	---	104,15	116,06	3,76
	0,5452 g.		---	10,25	---	0,2051	104,15	116,06	3,87
Ortalama $O_{St/MA} = 3,82 \pm 0,15$									

Elementel analiz sonucu %C ve %H olarak bulunmuştur. Polimerin yalnızca stiren ve maleik anhidritten oluştuğu düşünülerek polimer içindeki stiren ve maleik anhidrit oranı elementel analiz sonucu elde edilen verilere göre monte carlo Simülasyonu (<http://taner.balikesir.edu.tr/simulasyon/bilesenbul/bilesenv5.php>) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 3.11).

Tablo 3.11: SMA (529-269-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.

SMA (529-269-002)							
Hesaplama Türü	%C	%H	M_{St}	M_{MA}	n_{St}	n_{MA}	$O_{St/MA}$
Monte Carlo Simülasyonu	73,795	5,316	26,8631	20	0,257927	0,203957	1,26
Elementel Analiz Sonucu	67,717	5,316	---	---	---	---	---

Tablo 3.12: SMA (529-355-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-355-002)									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 25	0,5117 g.	150 mL Saf Su	48	---	0,052	---	104,15	98,06	3
	0,5117 g.		---	10,75	---	0,21	104,15	98,06	3,41
Numune 26	0,5108 g.	200 mL Saf Su	38	---	0,052	---	104,15	98,06	4,02
	0,5108 g.		---	10,5	---	0,21	104,15	98,06	3,51
	0,5108 g.		42,83	---	0,052	---	104,15	98,06	3,46
Ortalama $O_{St/MA} = 3,48 \pm 0,23$									

Tablo 3.13: SMA (529-355-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-355-002) Asit Formu									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 27	0,5194 g.		44,75962	---	0,052	---	104,15	116,06	3,17
	0,5194 g.		---	10,5	---	0,21	104,15	116,06	3,41
	0,5194 g.		42,875	---	0,052	---	104,15	116,06	3,36
Numune 28	0,5079 g.	150 mL Saf Su	43	---	0,052	---	104,15	116,06	3,25
	0,5079 g.		---	10,25	---	0,21	104,15	116,06	3,42
Ortalama $O_{St/MA} = 3,32 \pm 0,09$									

Elementel analiz sonucu %C ve %H olarak bulunmuştur. Polimerin yalnızca stiren ve maleik anhidritten oluştuğu düşünülerek polimer içindeki stiren ve maleik anhidrit oranı elementel analiz sonucu elde edilen verilere göre monte carlo Simülasyonu (<http://taner.balikesir.edu.tr/simulasyon/bilesenbul/bilesenv5.php>) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 3.14).

Tablo 3.14: SMA (529-355-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.

SMA (529-355-002)							
Hesaplama Türü	%C	%H	M_{St}	M_{MA}	n_{St}	n_{MA}	$O_{St/MA}$
Monte Carlo Simülasyonu	66,83	4,4	70	99,8002	0,672108	1,017746	0,66
Elementel Analiz Sonucu	66,8299	5,238	---	---	---	---	---

Tablo 3.15: SMA (529-759-002) kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-759-002)									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 29	0,535	150 mL Saf Su	47,74	---	0,052	---	104,15	98,06	3,2
	0,535		---	11,75	---	0,21	104,15	98,06	3,22
	0,535		48,24	---	0,052	---	104,15	98,06	3,15
Numune 30	0,5039	150 ml Saf Su	50	---	0,052	---	104,15	98,06	2,78
	0,5039		---	11,5	---	0,21	104,15	98,06	3,07
Ortalama $O_{St/MA} = 3,08 \pm 0,13$									

Tablo 3.16: SMA (529-759-002) asit formu kopolimeri için elde edilmiş titrasyon verileri.

SMA (529-759-002)Asit Formu									
	SMA (g.)	Çözücü	V_{NaOH}	V_{HCl}	C_{NaOH}	C_{HCl}	M_{St}	M_{MA}	$O_{St/MA}$
Numune 31	0,5132	100 ml saf su	45	---	0,052	---	104,15	116,06	3,1
	0,5132		---	10,5	---	0,21	104,15	116,06	3,36
Numune 32	0,5106	100 ml saf su	45	---	0,052	---	104,15	116,06	3,08
	0,5106		---	10,75	---	0,21	104,15	116,06	3,23
Ortalama $O_{St/MA} = 3,19 \pm 0,1$									

Elementel analiz sonucu %C ve %H olarak bulunmuştur. Polimerin yalnızca stiren ve maleik anhidritten oluştuğu düşünülerek polimer içindeki stiren ve maleik anhidrit oranı elementel analiz sonucu elde edilen verilere göre monte carlo Simülasyonu (<http://taner.balikesir.edu.tr/simulasyon/bilesenbul/bilesenv5.php>) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 3.17).

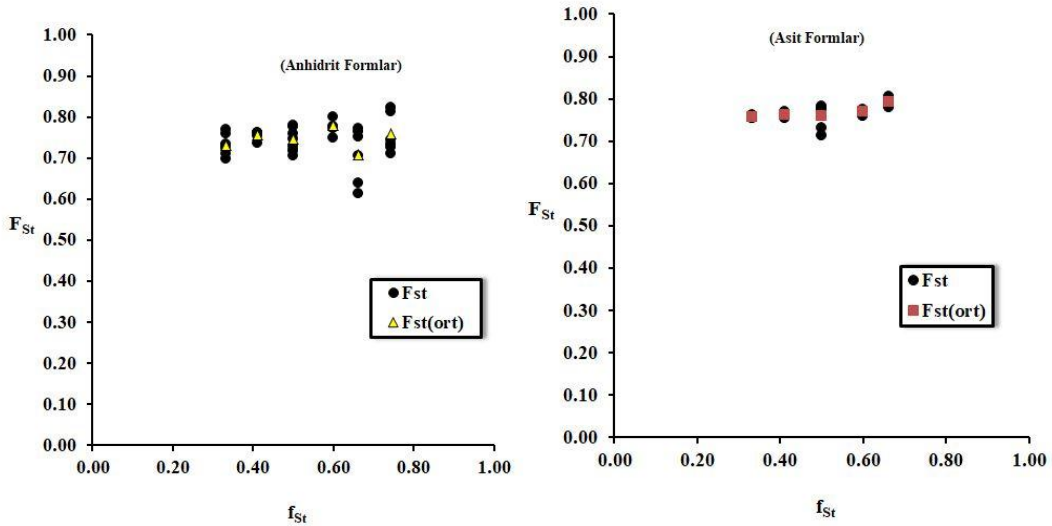
Tablo 3.17: SMA (529-759-002) kopolimerinin elementel analiz sonucu ve monte carlo simülasyonu ile hesaplama sonuçları.

SMA (529-759-002)							
Hesaplama Türü	%C	%H	M_{St}	M_{MA}	n_{St}	n_{MA}	$O_{St/MA}$
Monte Carlo Simülasyonu	71,28	4,985	74,3577	70	0,713948	0,713849	1,000139
Elementel Analiz Sonucu	63,622	4,9851	---	---	---	---	---

Tablo 3.18: Sentezlenen kopolimerlerin titrasyon ve elementel analiz ortalama sonuçlarına göre oran ($O_{St/MA}$) hesaplamaları.

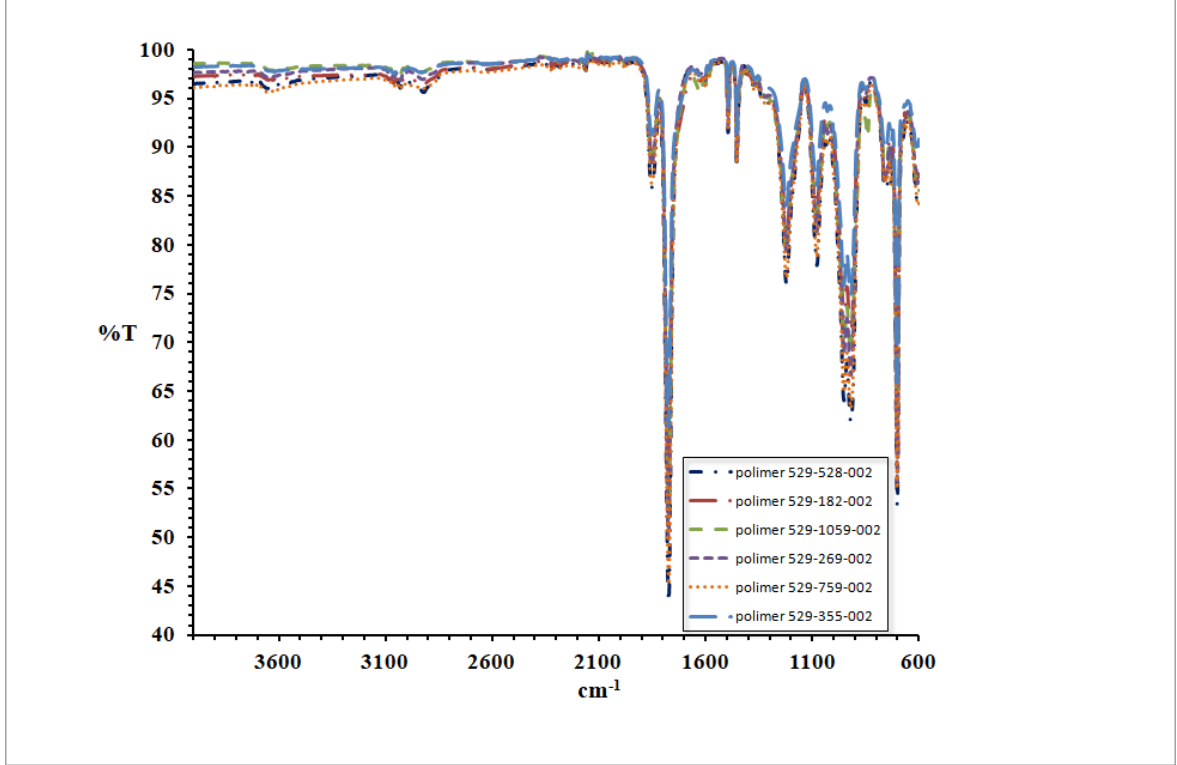
	%C	%H	Başlangıç Reak. Ortamı ($O_{St/MA}$)	Titrasyon ($O_{St/MA}$) Anhidrit form	Titrasyon ($O_{St/MA}$) Asit Form	Elemental analiz ($O_{St/MA}$)
SMA (529-269-002)	67,717	5,316	1,97	2,57	3,82	1,26
SMA (529-182-002)	68,2918	5,4165	2,91	3,31	---	1,36
SMA (529-528-002)	65,8503	5,3125	1,00	2,97	3,22	1,22
SMA (529-355-002)	66,8299	5,238	1,49	3,55	3,32	0,66
SMA (529-1059-002)	64,9806	4,9484	0,50	2,76	3,12	0,55
SMA (529-759-002)	63,622	4,9851	0,70	3,14	3,19	1,00

Polimerizasyon ortamına konulan monomerlerin mol kesrine karşı, polimer içindeki monomer mol kesirleri Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1: SMA kopolimerleri için f_{St} – F_{St} değişimi.
Anhidrit formlar için Kor. Kat. : 0,060, Asit formlar için Kor. Kat. : 0,620

Sentezlenen farklı derişim oranlarındaki SMA kopolimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.2 de verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde, spektrumlarda herhangi bir farklılık gözlemlenmemiştir.



Şekil 3.2: Sentezlenen SMA kopolimerlerinin FTIR spektrumları.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Stiren ve maleik anhidrit monomerleri kullanılarak 6 farklı SMA kopolimerleri sentezlenmiştir.
- Sentezlenen SMA kopolimerleri su ile modifiye edilerek asit formunda kopolimerler elde edilmiştir.
- SMA kopolimerleri sabit tartıma gelinceye kadar 40°C de etüvde bekletilmiştir. Sabit tartıma gelmiş SMA kopolimerleri ve asit türevindeki SMA kopolimerlerinin FTIR spektrumları incelenmiştir. Anhidrit formundan farklı olarak asit formundaki FTIR spektrumlarında 3500-2500 cm⁻¹ aralığında geniş bir bant görülmüş, anhidrit formunda 1800-1750 cm⁻¹ aralığında görülen karbonil pikinin 1700 cm⁻¹ civarlarına kaydığı görülmüştür (Şekil 2.5) (Şekil 2.6).
- SMA kopolimerlerinin (SMA (529-528-002), SMA (529-182-002), SMA (529-1059-002), SMA (529-269-002), SMA(529-355-002), SMA (529-759-002)) Şekil 3.2 deki FTIR spektrumlarında da görüldüğü üzere spektrumlarda farklılık gözlemlenmemiştir.
- Sentezlenen farklı derişim oranlarındaki SMA kopolimerlerinden volumetrik analiz yöntemi ile 32 adet numune titre edilmiştir. Titrasyon grafikleri incelendiğinde pH 3 civarında dpH/dV değerlerinde yükseliş, stiren grubundan kaynaklı maksimum mikrodomain oluşumunu açıklamaktadır (Koetz & Kosmella, 2007).
- SMA kopolimerlerinin titrasyonlarının sonuçları incelendiğinde, başlangıçta çözelti ortamına eklenen monomer mol oranları ile sentezlenen anhidrit formundaki polimer içindeki monomer mol oranları arasında bir bağlantı bulunamamıştır. Başlangıçta polimerizasyon ortamına eklenen monomer mol oranları ile asit formundaki polimer mol oranları için ilişki olduğu görülmüştür. Ancak polimer içindeki mol oranları değişimi dikkate alındığında anhidrit formu ile asit formu arasında yaklaşık aynı oranlar bulunmuştur. Elde edilen polimerlerin titrimetrik yöntemle anhidrit formları için St/MA mol oranları 2,57 - 3,55 arasında değişmiştir. Polimerlerin asit formları için St/MA mol oranları 3,12 - 3,82 olarak bulunmuştur.
- Polimerizasyon içerine eklenen polimerin mol kesri ile çözelti içerisindeki polimerin mol kesri arasında korelasyon bulunamamıştır.
- Reaksiyonun tamamlanması beklenene kadar polimerizasyon sürdürüldüğünde polimer içindeki St/MA oranının pratik olarak sabit kaldığı görülmüştür.

- Ancak kullanılan St/MA sistemlerinde elde edilen anhidrit formundaki polimerlerin çözünme zorluğu başlangıçtaki stiren oranının artması ile artmıştır. Bunun nedeni stiren konsantrasyonunun artması ile polimerin mol tartısının artmasından kaynaklanabileceği düşünülmüş, ancak polimerlerin mol tartısını belirlemek için herhangi bir çalışma yapılmamıştır.
- SMA kopolimerlerinde Şekil 1.7 deki x,y oranları belirlenmiş ancak n değerini belirlemek için bir çalışma yapılmamasına karşın örneklerdeki viskozite ve çözünme problemlerinin nedeni n değerindeki farklılıklar (polimerlerin mol tartıları) olabilir.



5. KAYNAKLAR

- A.Tirrell, D. (1989). Copolymer Composition. D. A.Tirrell içinde, *Comprehensive Polymer Science*. Amherst.
- Akbulut, U. (Mart, 2013). *Plastiklerin Keşfinde Sıgla Yağının Rolü*. Erişim tarihi: 01.05.2021. Ural Akbulut Kişisel Web sayfası Erişim adresi: http://www.uralakbulut.com.tr/wp-content/uploads/2013/03/sigla_yagi.pdf.
- Alfrey, T., & Lavin, E. (1945). The Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride. *Journal of The American Chemical Society*, 67, 2044-2045.
- Armarego, W. L., & Chai, C. L. (2009). *Purification Of Laboratory Chemicals* (s. 353). içinde
- Atıcı, O. G., Akar, A., & Rahimian, R. (2001). Modification of Poly(maleic anhydride-co-styrene) with Hydroxyl Containing Compounds. *Turk J Chem*(25), 259-266.
- Ay, B. (2007). *Organik Polimerler ve Kullanım Alanları*. Denizli.
- Aygün, M. (2004). *Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemiyle Yağ Bazlı Polimer Üretimi*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bagchi, A., Raha, A., Mukherjee, P., Chokroborty, S., & Hossain, I. (2016). Development and Validation of a Comparative Study of Standardization Process Between Titrimetric Method and a Method of Electrochemistry(Potentiometry). *International Journal of Advances in Pharmaceutical Research*(6), 19-27.
- Bamford, C. H., & Barb, W. G. (1952). The Copolymerization of Styrene an Maleic Anhydride Free Radical Reactivities Under Heterogeneous Conditions. *Discussions of the Faraday Society*, 14(208-2016).
- Barrios, V. A., Méndez, J. R., Aguilar, N. V., Espinosa, G. A., & Rodríguez, J. L. (2012). *FTIR – An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials*. Mexico: INTECH.
- Baruah, S. D., & Laskar, N. C. (1996). Styrene-Maleic Anhydride Copolymers: Synthesis, Characterization, and Thermal Properties. *Journal of Applied Polymer Science*(60), 649-656.
- Brandrup, J., Immergut, E. H., & Grulke, E. A. (1999). *Poymer Handbook*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Brown, A. S., & Fujimori, K. (1987). Application of the Penultimate Model in the Copolymerization of Styrene with Maleic Anhydride in Ethyl Methyl Ketone at 50°C. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 188(9), 2177-2183.
- Charles E. Carraher, J. (2003). *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*. Florida: Marcel Dekker, Inc.
- Cheng, N. (2013). *Application of Fourier-transform Infrared (FTIR) for Quality Control of Swiss Cheese*. The Ohio State University.
- Chernikova, E., Terpugova, P., Bui, C., & Charleux, B. (2003). Effect of Comonomer Composition on the Controlled Free-Radical Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT). *Elsevier*(44), 4101-4107.
- Chitanu, G.-C., Zaharia, L.-I., & Carpov, A. (1997). Review: Analysis and Characterization of Maleic Copolymers. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*(4), 1-20.
- Cowie, J., & Arrighi, V. (2007). *Polymers: Chemistry And Physics Of Modern Materials*. UK: Taylor & Francis Group.
- Çırak, O. (2017). *Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile Sütte Tür Tayini Yapılması*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimi Enstitüsü.

- Düz, A. B. (2000). Yaşayan Polimerizasyon Sistemlerini İçeren Dönüşüm Reaksiyonları ile Blok ve Graft Kopolimer Sentezi. İstanbul.
- Fritz, J. S., & Lisicki, N. M. (1951). Titration of Acids in Nonaqueous Solvents. *Analytical Chemistry*, 23(4), 589–591.
- Garrett, E. R., & L.Guile, R. (1951). Potentiometric Titrations of a Polydicarboxylic Acid : Maleic Acid-Styrene Copolymer. *Journal of the American Chemical Society*, 73(10), 4533–4535.
- Gezgin, M. (2012). Vinilen Karbonat Homo ve Kopolimerlerinin Kontrollü Polimerleşme Teknikleri ile Elde Edilmesi. İstanbul.
- Hill, D. J., O'Donnell, J. H., & O'Sullivan, P. W. (1985). Analysis of the Mechanism of Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride. *American Chemical Society*(18), 9-17.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, International Agency for Research on Cancer. (2002). *Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene*. France: IARC press lyon.
- Kabaş, G. (2020). Boya ve Kaplama Sektöründe Son Gelişmeler. Paint İstanbul Turkcoat Fuar Gazetesi. İstanbul. Erişim tarihi: 01.05.2021. Erişim adresi: http://www.turkcoat-paintistanbul.com/uploads/files/paintistanbul_Turkcoat_fuar_gazetesi.pdf.
- Karakuş, G. (2015). Bazı Maleik Anhidrit İçeren Kopolimerlerin Amin Yapılı İlaç Etken Maddeleri İle Türevlendirilmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktiviteleri. *Marmara Pharmaceutical Journal*(19), 121-125.
- Kaur, I., Kumari, V., & Singh, B. (2012). Synthesis and Characterization of Acrylic acid Grafted Styrene- Maleic. *Der Chemica Sinica*, 343-358.
- Kılıç, G. B., & Karahan, A. G. (2010). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Laktik Bakterilerinin Tanısında Kullanılması. *GIDA*, 35(6), 445-452.
- Klumperman, L. (1994). Free Radical copolymerization of styrene and maleic anhydride kinetic studies at low and intermediate conversion. Eindhoven: Dms Research.
- Koçyiğit, Ü. M., & Zengin, H. (2015). Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi (CFD)*, 36(5), 48.
- Koetz, J., & Kosmella, S. (2007). *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. Golm: Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Kumari, S., Nigam, D., Agarwal, D., & Nigam, I. (2007). Synthesis and Characterization of Alkali-Modified Styrene-Maleic Anhydride Copolymer for Dispersion of TiO₂. *Journal of Applied Polymer Science*(103), 3194-3205.
- McPherson, P. (2015). *Practical Volumetric Analysis*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Mpitso, K. (2009). Synthesis and characterization of styrene – maleic anhydride. 343-358.
- Nasirtabrizi, M. H., Ziaei, Z. M., Jadid, A. P., & Fatin, L. Z. (2013). Synthesis and chemical modification of maleic anhydride copolymers with phthalimide groups. *Nasirtabrizi et al. International Journal of Industrial Chemistry*(4:11).
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, Inc.
- PubChem*. (16 September 2004). Erişim tarihi: 01.04.2021. Erişim adresi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Styrene>.
- PubChem*. (26 March 2005). Erişim tarihi: 01.04.2021. Erişim adresi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7923>.
- Sakçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara: A.Ü.F.F Döner Sermaya İşletmesi Yayınları.

- SMA Multi-Functional Resins*. (n.d.). Erişim tarihi: 01.03.2021. Erişim adresi: [http://www.crayvalley.com/docs/technical-paper/sma-multi-functional-resins-\(europe\).pdf](http://www.crayvalley.com/docs/technical-paper/sma-multi-functional-resins-(europe).pdf).
- Solomons, T. G., & Fryhle, C. B. (2011). *Organic Chemistry*. USA: John Willey & Sons, Inc.
- şahin, F. (2011). Sulfolanmış Maleik Anhidrit-Stiren Ardışık Kopolimer Membranının Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Performansını İncelenmesi. Çorum.
- şahin, F. (2011). Sulfolanmış Maleik Anhidrit-Stiren Ardışık Kopolimer Membranının Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Performansını İncelenmesi. Çorum.
- Trivedi, B., & Culbertson, B. (1982). Titrimetric Methods. *Maleic Anhydride* (s. 7). içinde New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- Wikipedia The Free Encyclopedia*. (27 December 2020). Erişim tarihi: 01.05.2021. Erişim adresi: <https://en.wikipedia.org/wiki/Styrene>.
- Wikipedia The Free Encyclopedia*. (17 November 2020). (Wikipedia) Erişim tarihi: 01.05.2021. Erişim tarihi: https://tr.qaz.wiki/wiki/Styrene_maleic_anhydride.
- Wikipedia The Free Encyclopedia*. (21 January 2021). Erişim tarihi: 23.03.2021. Erişim adresi: https://tr.qaz.wiki/wiki/Styrene_maleic_anhydride.
- Yıldırım, M. (2011). Bazı Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin ve Türevlerinin Sulardaki Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Giderilmesinde Kullanımı. Sivas.
- Zengin, H. (2017). Maleik Anhidrid-ard-Stiren Kopolimerlerinde Sulu Çözeltilerinden Uranil İyonu Adsorpsiyonu. *Cumhuriyet Science Journal*(38), 581-587.

EKLER

EK A: Bursa teknik üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında yapılan elementel analiz test raporu.





Şekil A. 1: Elementel analiz raporu.

