

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



**AKRİLAMİD - MALEİK ANHİDRİT KOPOLİMER SENTEZİ  
VE MONOMER BİLEŞİM ORANLARININ BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AYŞE ECEM AKGÜL**

**BALIKESİR, MAYIS - 2019**

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



**AKRİLAMİD - MALEİK ANHİDRİT KOPOLİMER SENTEZİ  
VE MONOMER BİLEŞİM ORANLARININ BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AYŞE ECEM AKGÜL**

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hilmi NAMLI (Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Taner TANRISEVER (Eş Danışmanı)**

**Prof. Dr. İzzet ŞENER**

**Doç. Dr. Baki ÇİÇEK**

**Doç. Dr. Onur TURHAN**

**BALIKESİR MAYIS-2019**

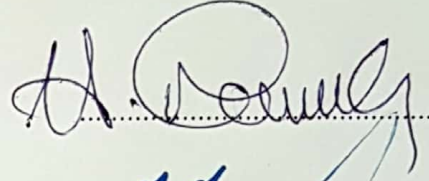
## KABUL VE ONAY SAYFASI

AYŞE ECEM AKGÜL tarafından hazırlanan "AKRİLAMİD - MALEİK ANHİDRİT KOPOLİMER SENTEZİ VE MONOMER BİLEŞİM ORANLARININ BELİRLENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 03.05.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

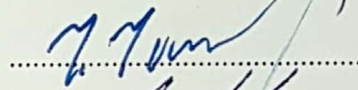
Jüri Üyeleri

İmza

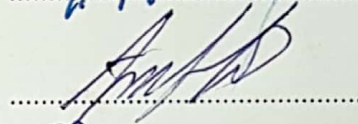
Danışman  
Prof. Dr. Hilmi NAMLI



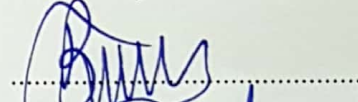
Eş Danışman  
Prof. Dr. Taner TANRISEVER



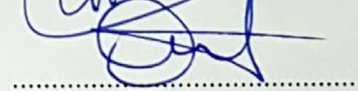
Üye  
Prof. Dr. İzzet ŞENER



Üye  
Doç. Dr. Baki ÇİÇEK



Üye  
Doç. Dr. Onur TURHAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversites Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından (BAP) 2016/153 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**AKRİLAMİD - MALEİK ANHİDRİT KOPOLİMER SENTEZİ VE  
MONOMER BİLEŞİM ORANLARININ BELİRLENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
AYŞE ECEM AKGÜL  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HİLMİ NAMLI)  
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. TANER TANRISEVER)  
BALIKESİR, MAYIS - 2019**

Bu tez çalışmasında, günlük hayatta birçok kullanım alanına sahip olan akrilamid homopolimeri, poliakrilamid (PAM) ve başlangıç; AA/MA mol oranları; 1:1, 1:5, 5:1, 1:2, 2:1 kullanılarak 5 farklı akrilamid (AA)-co-maleik anhidrit (MA) kopolimeri sentezlenmiştir.

Polimerizasyon reaksiyonları azot atmosferinde, 80 °C'de, toluen çözücüsü içerisinde, benzoil peroksit (BPO) başlatıcısı kullanılarak yapılmıştır.

Sentezlenen polimerlerin, molekül yapısının aydınlatılmasında İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ve kopolimerlerdeki Akrilamid ve Maleik anhidrit monomer bileşim oranlarının tespit edilmesinde ise, kopolimer içerisindeki maleik anhidridin ayarlı NaOH çözeltisi ile Volumetrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır.

Başlangıç AA/MA 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5 mol oranlarına karşı, sentezlenen kopolimerlerdeki monomer birleşim oranları (AA/MA) sırası ile, 9.76, 5.33, 4.4, 3.77 ve 3.66 olarak bulunmuştur.

Başlangıçta kullanılan AA/MA mol oranı azaldıkça kopolimer içerisindeki maleik anhidrit mol oranının da orantılı bir şekilde azaldığı gözlenmiştir.

Kopolimer içerisindeki monomer mol oranları ile başlangıç mol oranları arasında yüksek korelasyon gözlenmiştir. Bu tezde ayrıca ilgili reaksiyonun kopolimerizasyon denklemi ile uyumluluğu da araştırılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER:** Akrilamid, maleik anhidrit, kopolimer, monomer bileşimi.

## ABSTRACT

**SYNTHESIS AND MONOMER COMBINATION  
DETERMINATION OF ACRYLAMIDE-MALEIC ANHYDRIDE  
COPOLYMERS  
MSC THESIS  
AYŞE ECEM AKGÜL  
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. HİLMİ NAMLI )  
(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. TANER TANRISEVER )  
BALIKESİR, MAY 2019**

In this thesis, the homopolymer of acrylamide, polyacrylamide (PAM) and five different acrylamide -co- maleic anhydride (AA-co-MA) copolymers, starting with AA/MA mol ratios of 5:1, 1:5, 1:1, 1:2, and 2:1 were synthesized.

The copolymerization reactions were carried out in a nitrogen atmosphere at 80 °C in toluene using benzoyl peroxide (BPO) as an initiator.

For the determination of the molecular structure of the synthesized polymers, infrared spectroscopy (FT-IR-ATR) and for the ratio of the acrylamide and maleic anhydride monomer compositions in the copolymers, volumetric titration were performed.

The monomer composition ratios of the synthesized copolymers were determined as 9.76, 5.33, 4.4, 3.77 and 3.66, respectively, against the mole ratios of starting (nAA /nMA) 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5.

It was observed that the molar ratio of maleic anhydride in the copolymer decreased proportionally as the mole ratio nAA / nMA used in the beginning decreased.

An excellent correlation between the starting mol ratios and composition of monomers in copolymer mole ratios have been observed. The compatibility of the polymerization reaction to the copolymerization equation has also been investigated.

**KEYWORDS:** Acrylamide, maleic anhydride, copolymer, monomeric compositions.

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SEMBOLE VE KISALTIMA LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Polimer ile İlgili Genel Kavramlar .....	1
1.2 Polimerleşme Tepkimeleri .....	5
1.2.1 Basamaklı Polimerizasyon.....	5
1.2.2 Zincir Polimerizasyonu .....	7
1.2.3 Radikal zincir kopolimerizasyonu .....	16
1.3 Yaygın Kullanılan Bazı Monomerler.....	18
1.3.1 Akrilamid Monomeri ve Polimerinin Kullanım Alanları .....	19
1.3.2 Maleik anhidrit Monomeri ve Polimerlerinin Kullanım Alanları.....	24
1.4 Kopolimerdeki Monomer Oranlarının Belirlenmesi.....	27
1.4.1 İnfrared Spektroskopisi .....	28
1.4.2 Volumetrik Analiz .....	30
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>32</b>
Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	32
2.1 Akrilamid Maleik Anhidrit Kopolimer (AA-co-MA) Sentez Yöntemi.....	33
2.2 Polimerlerin Sentezinde Kullanılan Genel Sentez Reçetesi .....	33
2.2.1 Akrilamid Homopolimeri Sentezi (PAM) .....	36
2.2.2 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-1) Sentezi.....	37
2.2.3 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-2) Sentezi.....	39
2.2.4 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-3) Sentezi.....	41
2.2.5 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-4) Sentezi.....	42
2.2.6 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-5) Sentezi.....	42
2.1 Titrasyon Yöntemi İle Çözelti İçerisindeki Maleik anhidrit Miktarının Belirlenmesi .....	42
<b>3. BULGULAR</b> .....	<b>47</b>
3.1 PAM Homopolimerinin Yapı Analizi.....	48
3.2 Kop-1'in Yapı Analizi .....	49
3.3 Kop-2'nin Yapı Analizi .....	55
3.4 Kop-3'ün Yapı Analizi .....	59
3.5 Kop-4'ün Yapı Analizi .....	63
3.6 Kop-5'in Yapı Analizi .....	66
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>69</b>
<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	<b>75</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Genel bir radikalik polimerizasyon reaksiyonu gösterimi. ....	2
Şekil 1.2: Akrilamid homopolimer (poliakrilamid) Sentezi. ....	2
Şekil 1.3: Stiren-metilmetakrilat rastgele kopolimeri. ....	3
Şekil 1.4: Stiren -maleikanhidrid (SMA) alternatif kopolimeri. ....	3
Şekil 1.5: Stiren-izopren blok kopolimeri. ....	3
Şekil 1.6: Polistiren-metil metakrilat aşırı kopolimeri. ....	4
Şekil 1.7: a) Düz zincirli, b) Dallanmış, c) Çapraz bağlı polimerler. ....	5
Şekil 1.8: Kondenzasyon reaksiyonu ile poliester oluşum reaksiyonu. ....	6
Şekil 1.9: Dimer oluşum reaksiyonu. ....	6
Şekil 1.10: Basamaklı polimerizasyon ile poliester oluşum reaksiyonu. ....	7
Şekil 1.11: Zincir polimerleşme tepkimesi. ....	7
Şekil 1.12: Zincir polimerleşmesinin, katyonik, anyonik ve radikal merkez üzerinden ilerleme basamakları. ....	8
Şekil 1.13: Katyonik polimerizasyon oluşum reaksiyonu. ....	9
Şekil 1.14: Işık ile çift bağdan radikal oluşumu. ....	10
Şekil 1.15: Serbest radikal polimerizasyonunda radikal oluşum reaksiyonu. ..	10
Şekil 1.16: Azobisisobutironitrilin parçalanması ile radikal oluşumu. ....	11
Şekil 1.17: Benzoilperoksitin bozunması sonucu oluşan radikaller. ....	12
Şekil 1.18: Zincir polimerizasyonu başlama ve katılma aşaması. ....	12
Şekil 1.19: Serbest radikal polimerizasyonunun büyüme basamağı. ....	13
Şekil 1.20: Serbest radikal polimerleşmesinde, baş-kuyruk ya da baş-baş kuyruk-kuyruk büyüme basamağı. ....	14
Şekil 1.21: Serbest radikal polimerleşmesinde birleşme ile sonlanma basamağı. ....	15
Şekil 1.22: Serbest radikal polimerleşmesi orantısız sonlanma basamağı. ....	15
Şekil 1.23: Akrilamid monomerinin kimyasal yapısı. ....	20
Şekil 1.24: Gıdalarda Malliard Reaksiyonu ile akrilamid oluşumu. ....	21
Şekil 1.25: İki farklı akrilamid radikali oluşumu. ....	22
Şekil 1.26: Akrilamid homopolimerinin ilerleme. ....	22
Şekil 1.27: Akrilamid homopolimerinin birleşme ile sonlanması. ....	23
Şekil 1.28: Akrilamid homopolimerinin orantısız sonlanması. ....	23
Şekil 1.29: Poliakrilamidin yüksek sıcaklıkta degradesyonu. ....	24
Şekil 1.30: Maleik anhidrit monomerinin kimyasal yapısı. ....	25
Şekil 1.31: Benzenin gaz fazındaki oksidasyonu ile maleik anhidrit sentezi. ...	25
Şekil 1.32: Bütanın katalitik oksidasyonu ile maleikanhidrit sentezi. ....	26
Şekil 1.33: Maleikanhidrit içerikli kopolimerden elde edilen malonik ester. ....	26
Şekil 1.34: Maleikanhidrit içerikli kopolimerden elde edilen maleik asit. ....	26
Şekil 1.35: Maleikanhidrit içerikli kopolimerden elde edilen amid. ....	27
Şekil 1.36: Molekülün simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri. ....	29
Şekil 1.37: Molekülün düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi. ....	29
Şekil 2.1: Polimerlerin sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği. ....	35
Şekil 2.2: AA-MA Kopolimer sentezi için genel reaksiyon denlemi gösterimi. ....	36
Şekil 2.3: Poliakrilamid (PAM) sentez reaksiyonu. ....	36
Şekil 2.4: Polimerleşme sırasındaki çökelme oluşumuna ait görseller. ....	37



<b>Şekil 2.5:</b> Sentezlenen kopolimerin saflaştırma aşaması.....	38
<b>Şekil 2.6:</b> Akrilamid-maleik anhidrit kopolimer süzüntülerinin infrared spektrumları.....	38
<b>Şekil 2.7:</b> Akrilamid-Maleik anhidrit kopolimerinin sentez düzeneği. ....	40
<b>Şekil 2.8:</b> Kurutulmuş polimer. ....	41
<b>Şekil 2.9:</b> NaOH çözeltisinin KHF ile ayarlanması.....	43
<b>Şekil 2.10:</b> KHF çözeltisinin NaOH ile, a) pH değişim grafiği b) 1. Türev grafiği. ....	43
<b>Şekil 2.11:</b> Maleik anhidritin sulu ortamda, maleik asite dönüşüm reaksiyonu. ....	44
<b>Şekil 2.12:</b> Maleik asitin, NaOH ile maleik asit tuzuna dönüşüm reaksiyonları. ....	45
<b>Şekil 2.13:</b> MA ile NaOH ile , a) pH değişim grafiği b) 1. Türev grafiği .....	45
<b>Şekil 3.1:</b> (AA) Akrilamid ve (PAM) Poliakrilamidin FTIR Spektrumları. ....	48
<b>Şekil 3.2:</b> Akrilamidin FTIR spektrumu.....	49
<b>Şekil 3.3:</b> Maleik anhidritin IR Spektrumu.....	50
<b>Şekil 3.4:</b> MA, AA ve Kop-1'in FT IR Spektrumları.....	50
<b>Şekil 3.5:</b> Kop-1'in su içerisinde asite dönüşümü. ....	51
<b>Şekil 3.6:</b> a) Kop-1'in titrasyon grafiği b) Kop-1'in 1. Türev grafiği. ....	52
<b>Şekil 3.7:</b> Maleik asitin, sodyum tuzuna dönüşüm reaksiyonu. ....	53
<b>Şekil 3.8:</b> Kop-2'nin FTIR Spektrumu. ....	55
<b>Şekil 3.9:</b> Kop-2 ve Kop-1'in FTIR spektrumu karşılaştırması (Spektrumlar C=O pik şiddetlerini rahat gözlemek amaçlı split formunda gösterilmiştir).....	56
<b>Şekil 3.10:</b> Titrasyon düzeneği. ....	56
<b>Şekil 3.11:</b> a) Kop-2'in titrasyon grafiği b) Kop-2'in 1. türev grafiği.....	57
<b>Şekil 3.12:</b> Kop-3'ün FTIR spektrumu. ....	59
<b>Şekil 3.13:</b> Kop-3 ve Kop-2'nin FTIR spektrumu.....	60
<b>Şekil 3.14:</b> a) Kop-3'in titrasyon grafiği b) Kop-3'in 1. türev grafiği.....	61
<b>Şekil 3.15:</b> Kop-4'ün FTIR spektrumu. ....	63
<b>Şekil 3.16:</b> a) Kop-4'ün titrasyon grafiği b) Kop-4'ün 1. türev grafiği.....	64
<b>Şekil 3.17:</b> Kop-5'in FTIR spektrumu. ....	66
<b>Şekil 3.18:</b> a) Kop-5'in titrasyon grafiği b) Kop-5'ün 1. türev grafiği.....	67
<b>Şekil 4.1:</b> Kopolimer başlangıç monomer mol oranlarına karşı elde edilen kopolimer içerisindeki monomer mol oranları. ....	71
<b>Şekil 4.2:</b> Kopolimer eşitliğinden elde edilen AA başlangıç ve kopolimer içerisindeki oran ilişkisi. ....	72
<b>Şekil 4.3:</b> Kopolimerizasyon eşitliğinden elde edilen MA başlangıç ve kopolimer içerisindeki oranlar ilişkisi.....	73

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 1.1:</b> Endüstride sıklıkla kullanılan bazı monomerler. ....	19
<b>Tablo 1.2:</b> Akrilamidin fiziksel özellikleri. ....	20
<b>Tablo 1.3:</b> Maleikanhidritin fiziksel özellikleri. ....	25
<b>Tablo 4.1:</b> Sentezlenen kopolimerlerin başlangıç mol oranları ile birleşme oranı. ....	70

## SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

<b>AA</b>	:	Akrilamid
<b>MA</b>	:	Maleik anhidrit
<b>KHF</b>	:	Potasyum hidrojen ftalat
<b>PAM</b>	:	Poliakrilamid
<b>BPO</b>	:	Benzoilperoksit
<b>KOP</b>	:	Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimer
<b>FTIR</b>	:	Fourier Transform Infrared
<b>ATR</b>	:	Attenuated Total Reflectance
<b>co</b>	:	Kopolimer
<b>AIBN</b>	:	2,2'-azo-bis-izobütironitril
<b>I</b>	:	Başlatıcı molekülü
<b>[I]</b>	:	Radikal molekülünün derişimi
<b>R·</b>	:	Radikal molekülü
<b>M</b>	:	Monomer molekülü
<b>[M]</b>	:	Monomer molekülünün derişimi
<b>kp</b>	:	Reaksiyon hız sabiti
<b>f</b>	:	Monomer mol kesri
<b>F</b>	:	Kopolimerdeki monomer mol kesri
<b>XRD</b>	:	X ışını kırınımı
<b>TEM</b>	:	Transmisyon elektron mikroskobu
<b>SEM</b>	:	Taramalı elektron mikroskobu
<b>AFM</b>	:	Atomik kuvvet mikroskobu
<b>UV-Vis</b>	:	Ultraviyole görünür spektroskopisi
<b>ESR</b>	:	Elektron spin rezonans spektroskopisi
<b>PVC</b>	:	Polivinilklorür
<b>SMA</b>	:	Stiren maleik anhidrit kopolimeri

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince değerli birikimlerini bana aktaran, tezimin daha iyi olabilmesi için her zaman sabırlı ve özverili davranan, kimyaya ve hayata karşı farklı bakış açısı kazanmamı sağlayan, maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim, değerli hocam Prof. Dr. Hilmi NAMLI' ya

Farklı bilimsel bakış açısı ile beni her daim şaşırtan, değerli bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Taner Tanrısever'e

Tanıştığım günden itibaren karşılaştığım her sorunda pozitif bakış açısı ile bana her zaman yol gösteren, değerli tecrübeleri ve bilgilerinden yararlandığım, maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim, bir kadın olarak hayata karşı duruşunu örnek aldığım sevgili hocam İlknur GÖLEN'e

Hayallerimizin peşinden koşarken, sevgisini ve desteğini her daim hissettiğim, aldığım kararlarda en büyük destekçim olan sevgili hayat arkadaşım Devran UYSAL'a

Bu yaşıma kadar hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak beni okutan ve her daim destekleyen, güzel bir ailede büyümemi sağlayan sevgili annem Mübeccel AKGÜL, babam Ferdi AKGÜL ve kardeşim Kaan AKGÜL'e

Laboratuvar çalışmaları sırasında, güzel anılar biriktirmeme sebep olan tüm çalışma arkadaşlarıma desteklerinden dolayı,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## 1. GİRİŞ

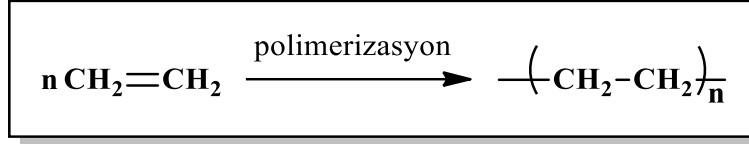
Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Bu dev moleküller varlığımızın özü de olan, aynı zamanda hayatımızı da kolaylaştıran son derece önemli yapılardır. Bu yapılar, yiyeceklerimizde, (nişasta, protein), kıyafetlerimizde (poliester, naylon çorap vb), evlerimizde (PVC kapı ve pencereler, duvar boyaları, teflon tencereler) sıklıkla kullanılmaktadır.

Polimerik malzemeler, düşük yoğunluğa, yüksek mekanik dayanıma ve düşük üretim maliyetine sahip olduğundan dolayı, günümüzde en çok tercih edilen ürünler haline gelmiştir.

### 1.1 Polimer ile İlgili Genel Kavramlar

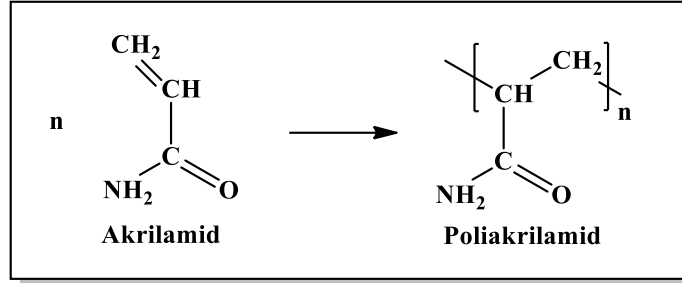
*Polimer*, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlandığı yüksek molekül ağırlıklı, uzun zincirli dev moleküllerin genel adıdır. Bu sebeple ‘makromoleküler terimi’ polimerik malzemelere başvururken sıklıkla kullanılmaktadır. Polimerler doğal ve sentetik polimerler olarak kökenlerine göre sınıflandırılır. Doğal polimerler, pamuk, ipek, yün, selüloz, doğal kaynaklardan izole edilenlerdir. Sentetik polimerler, etilen, fenol, formaldehit gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden elde edilen polimerlerdir (Braun, Cherdron, Rehahn, Ritter, Voit, 2005).

Polimer moleküllerini oluşturmak üzere bir araya gelen genellikle çift bağlı veya iki ya da daha çok fonksiyonel grup içeren küçük organik moleküllere ‘*monomer*’ denir. Monomer birimlerinden başlayarak, dev polimer molekülünün elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara ise ‘*polimerizasyon reaksiyonu*’ denir (Young and Lovel, 2011).



Şekil 1.1: Genel bir radikalik polimerizasyon reaksiyonu gösterimi.

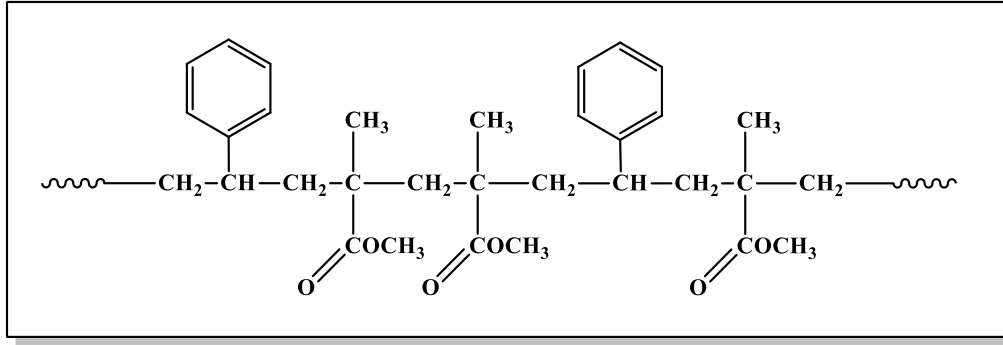
Polimerlerde tekrarlanan birim tek bir tür monomerden oluşabildiği gibi, farklı kimyasal yapıya sahip monomerlerin bir araya gelmesiyle de oluşabilir. Tek tip monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşan polimere “**homopolimer**” denir (Braun, Cherdron, Rehahn, Ritter, Voit, 2005). Örneğin, Poliakrilamid (Şekil 1.2), polistiren, polivinilklorür.



Şekil 1.2: Akrilamid homopolimer (poliakrilamid) Sentezi.

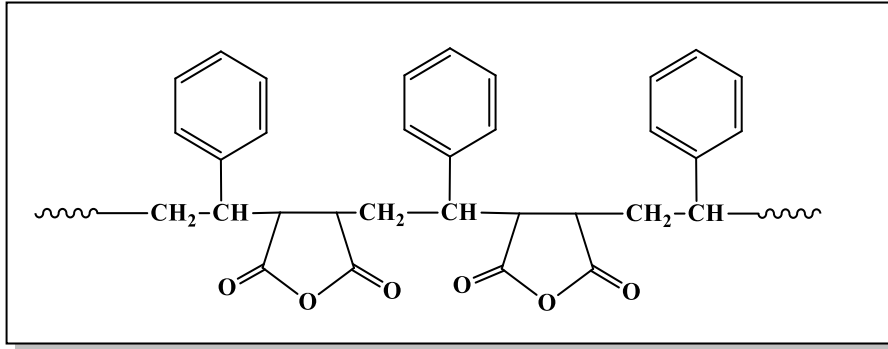
İki veya üç tür monomerin bir araya gelmesiyle oluşan polimere ise “**kopolimer**” denir. Kopolimerler, monomer birimlerinin, polimer omurgası boyunca diziliş biçimlerine göre 4’e ayrılmaktadır (Young and Lovel, 2011):

- **Rastgele Kopolimer:** Birbirinden farklı monomer birimlerinin polimer omurgası boyunca düzensiz bir şekilde (AAABBAAAAABBBBAAAABAABBBBB) birbirine bağlanması ile oluşan kopolimer biçimidir (Harris, 1981) (Şekil 1.3).



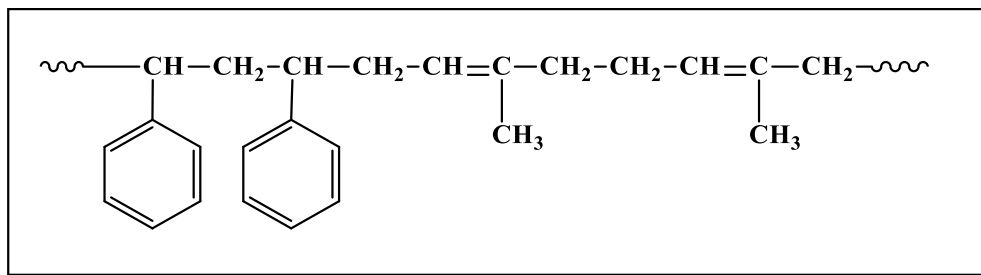
Şekil 1.3: Stiren-metilmetakrilat rastgele kopolimeri.

- **Alternatif Kopolimer:** Birbirinden farklı monomer birimlerinin polimer omurgası boyunca, düzenli bir biçimde dönüşümlü olarak (ABABABABABABAB) yer değiştirmesi ile oluşan kopolimer biçimidir (Harris, 1981) (Şekil 1.4).



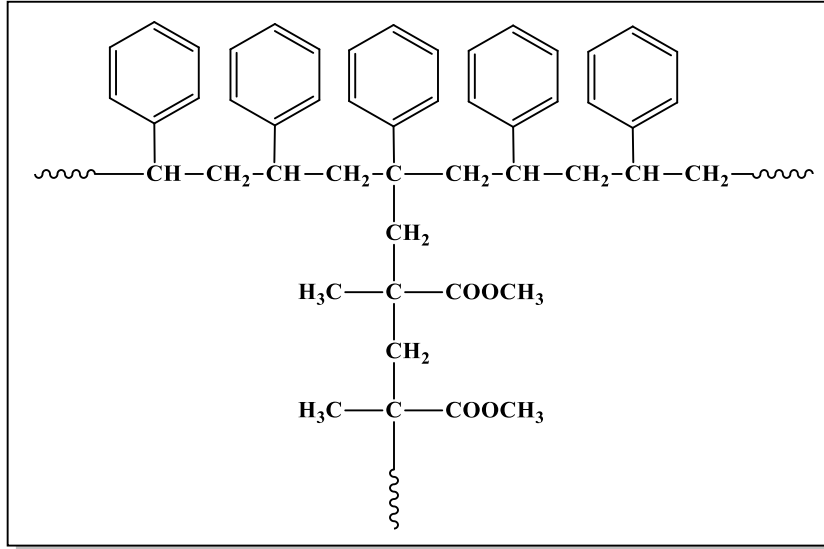
Şekil 1.4: Stiren -maleikanhidrid (SMA) alternatif kopolimeri.

- **Blok Kopolimer:** Birbirinden farklı monomer birimlerinin kendi aralarında oluşturduğu homopolimer zincirlerinin, birbirine ortak bir bağlantı noktasından (AAAAAABBBBBBBBAAAAA) bağlanması ile oluşan kopolimer biçimidir. (Hadjichristidis, Pispas and Floudas, 2003) (Şekil 1.5).



Şekil 1.5: Stiren-izopren blok kopolimeri.

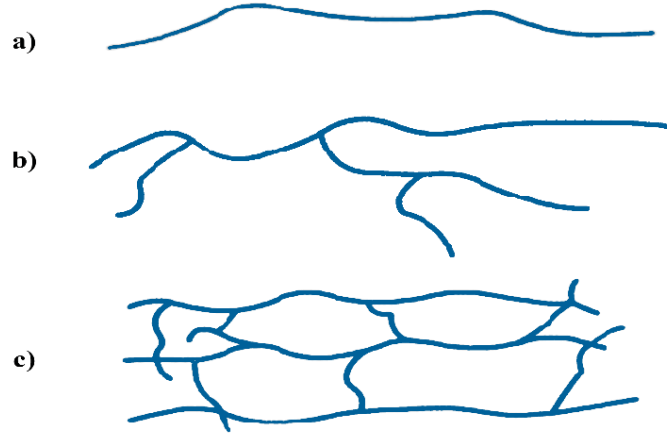
- **Aşı Kopolimer:** Birbirinden farklı monomerlerin kendi aralarında oluşturduğu homopolimer zincirlerinden birinin ana zincir, diğerinin ise ona dallar halinde bağlanmasıyla  $\begin{matrix} \text{AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA} \\ | \\ \text{BBBBBBBBBBB} \end{matrix}$  oluşan kopolimer biçimidir (Harris, 1981) (Şekil 1.6).



Şekil 1.6: Polistiren-metil metakrilat aş kopolimeri.

Polimer zinciri üzerinde hiçbir dallanma olmadan sadece bir doğrultuda ilerleyen polimerlere “*düz zincirli*” polimerler denir (Şekil 1.7.a) Polimerin ana zincirine, dal görüntüsünde başka polimer zincirlerinin kovalent bağlar ile bağlanması ile oluşan polimerlere “*dallanmış*” polimer denir (Şekil 1.7.b). Dallanmış ve düz zincirli polimerlerin özellikleri birbirine yakındır. Bu tip polimerler eritilebilir veya zincir yapılarına bağlı olarak polar ya da apolar çözücülerde çözünebilirler. Polimer zincirinin fiziksel geometrisine göre farklılık gösteren üçüncü tip polimer ise “*çapraz bağlı*” polimerlerdir (Şekil 1.7.c). Bu tip polimerlerde birden fazla ana zincir vardır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapılı bir özellik gösterirler. Çapraz bağlanma sonucu polimer zincirleri hareket kabiliyetlerini kaybederler. Bu nedenle çapraz bağlı polimerlerin eritilmesi ya da çözünmesi olası değildir (Baysal, 1994; Basan, 2013).





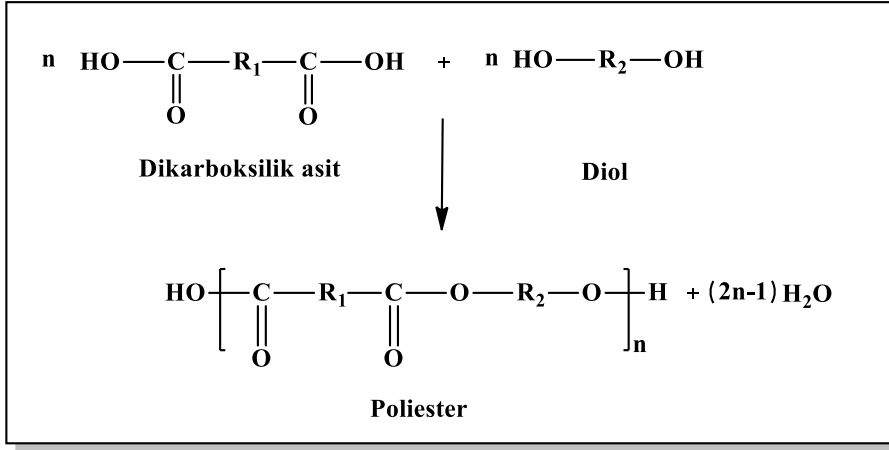
Şekil 1.7: a) Düz zincirli, b) Dallanmış, c) Çapraz bağlı polimerler.

## 1.2 Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerler sentezinde kullanılan yöntemlere ve bağ oluşum mekanizmalarına göre basamaklı (*kondenzasyon*) polimerizasyon ve katılma (*zincir*) polimerizasyonu olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

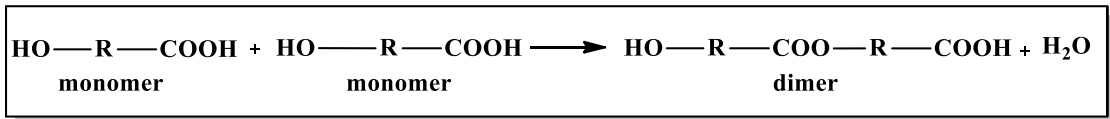
### 1.2.1 Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için tepkimeye giren monomer veya monomer gruplarının ester, eter, amid, veya karboksilik asit gibi en az iki fonksiyonel grup içermesi gerekmektedir. Tek fonksiyonel grup içeren moleküller basamak polimerizasyon yoluyla polimer oluşturamazlar (Braun, Cherdron, Rehahn, Ritter, Voit, 2005). Bu tür reaksiyonların en önemlileri kondenzasyon polimerizasyonudur. Kondenzasyon polimerizasyonunda, fonksiyonel grup taşıyan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile genellikle aralarında küçük bir molekül ayrılacak şekilde bir araya gelerek polimer moleküllerini oluştururlar (Şekil 1.8). Bu birleşme sırasında su, alkol, amonyak, hidrohalojenürler gibi küçük molekül kütleli maddeler meydana gelebilir. Bu maddelere de kondenzasyon yan ürünleri denilmektedir (Harris, 1981; Basan, 2013).



Şekil 1.8: Kondenzasyon reaksiyonu ile poliester oluşum reaksiyonu.

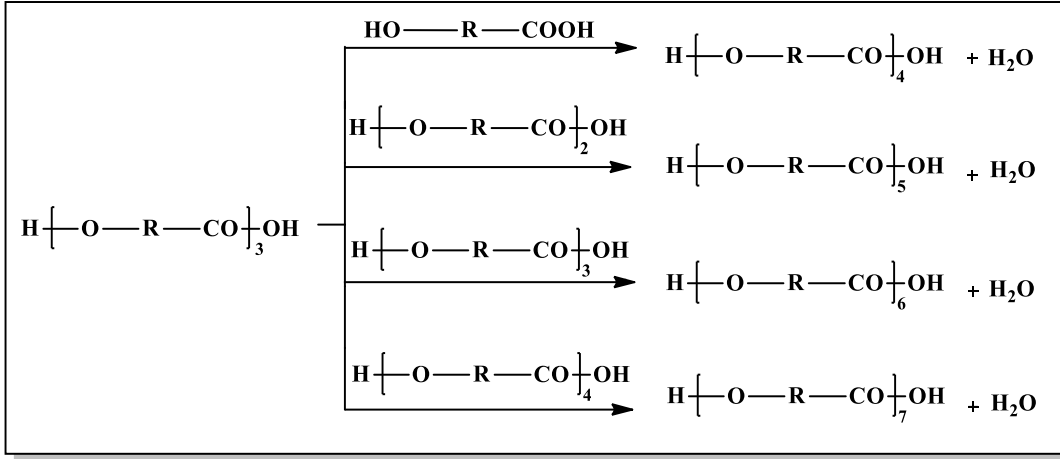
Basamaklı polimerizasyon, polimerin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Üzerinde iki fonksiyonel grup bulunduran HO-R-COOH gibi bir hidroksi asitten, poliester oluşumunu basamaklı polimerizasyon reaksiyonu açıklamak için kullanılabilir. Polimerizasyon, öncelikle hidroksi asit moleküllerinin birbirine katılması ile başlar ve ortamda ilk olarak bir dimer oluşturabilir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9: Dimer oluşum reaksiyonu.

Oluşan dimerler daha sonra, henüz reaksiyona girmemiş bir monomerle reaksiyona girerek bir trimer ya da kendisi gibi bir dimerle reaksiyona girerek bir tetramer oluşturabilir. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarında monomerler, dimerler, trimerler veya tetramerler birbirleriyle reaksiyona girebilir. Burada önemli olan reaktif grupların birbiriyle etkileşimidir.

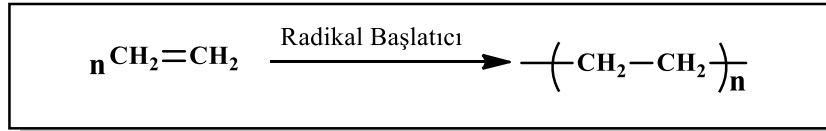
Meydana gelen trimer ve tetramerler; monomer, dimer, trimer veya tetramer gibi moleküller ile tepkimeye girerek polimer zincirini büyütürler. Böylece polimerizasyon basamaklı bir şekilde ilerlerken, polimerin molekül ağırlığı da sürekli olarak artar (Sperling, 2006; Odian, 2004) (Şekil 1.10).



Şekil 1.10: Basamaklı polimerizasyon ile poliester oluşum reaksiyonu.

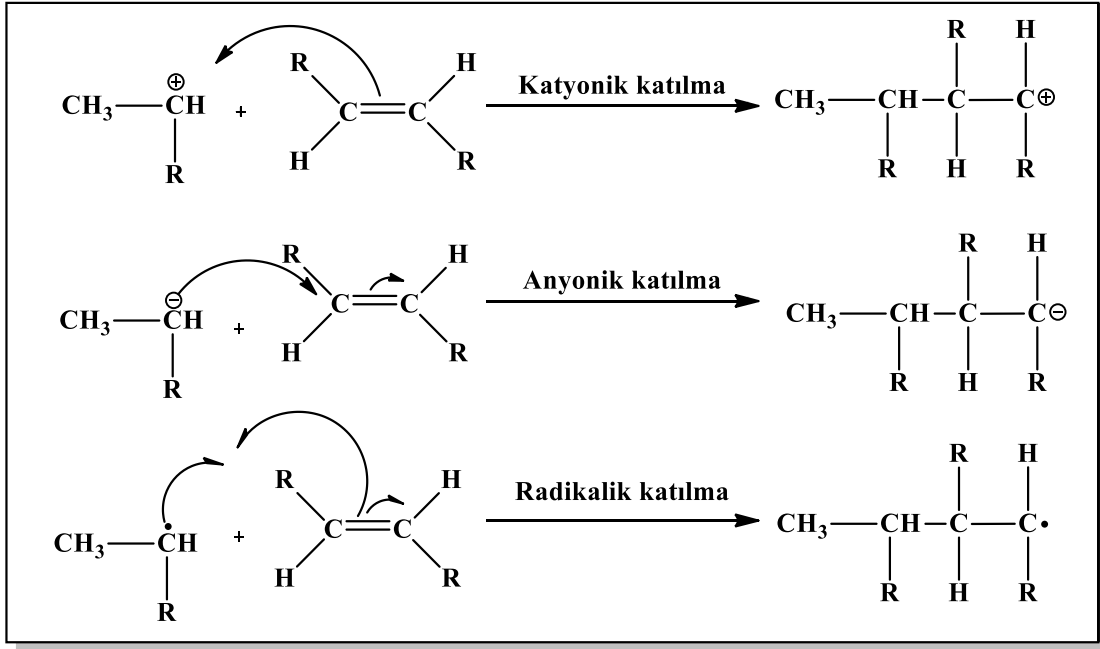
### 1.2.2 Zincir Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu için en uygun monomerler karbon atomları arasında  $\pi$ -bağı bulunduran doymamış yapıda bulunan vinil bileşikleridir (Şekil 1.11). Polimer molekülünü meydana getirmek için bir araya gelen moleküller, birebir aynı olabileceği gibi, farklı iki ya da daha çok çeşitli moleküller olabilir.



Şekil 1.11: Zincir polimerleşme tepkimesi.

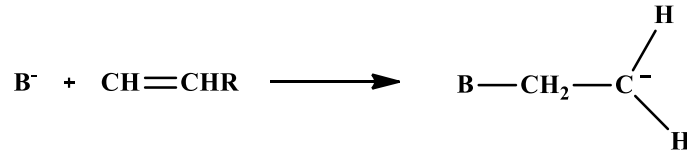
Zincir polimerizasyonunda, polimer zincirinin büyümesinden sorumlu aktif merkezler radikal karakterde ise serbest radikal polimerizasyonu, iyonik karakterde ise iyonik polimerizasyon olarak tanımlanır. Polimerizasyon, pozitif yüklü aktif merkez üzerinden ilerliyorsa katyonik polimerizasyon, negatif yüklü aktif merkez tarafından ilerliyorsa anyonik polimerleşme olarak tanımlanır. Zincir polimerleşmesinin, katyonik, anyonik ve radikal merkez üzerinden ilerleme basamakları Şekil 1.12 'de verilmiştir (Young and Lovel, 2011; Morton, 1973).



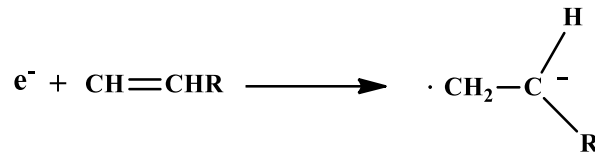
**Şekil 1.12:** Zincir polimerleşmesinin, katyonik, anyonik ve radikal merkez üzerinden ilerleme basamakları.

### ➤ Anyonik Zincir Polimerizasyonu

Doymamış yapıda bulunan monomerlerin, anyonik polimerizasyon reaksiyonları için başlama iki şekilde gerçekleşebilir. Birincisi, B ile temsil edilen nükleofilik yapıda bir molekülün ( $\text{NH}_2^-$  veya  $\text{R}^-$ ), monomer birimine katılması ile anyonik merkez oluşabilir (Baysal,1994).



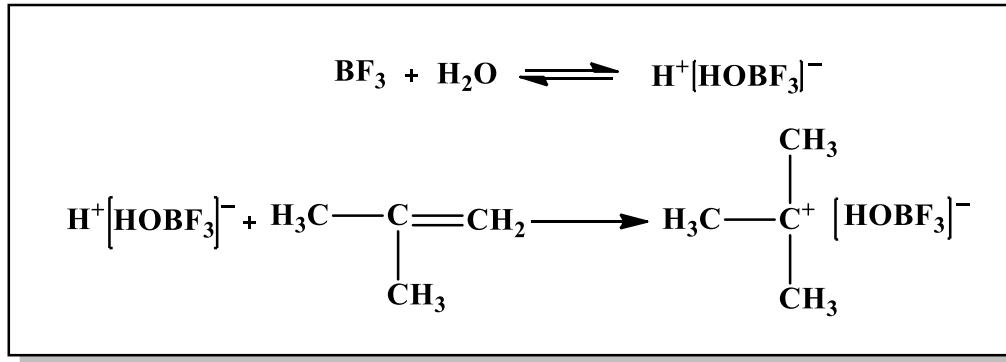
Elektron verici aktif bir molekülden, bir elektronu monomerin çifte bağına transfer edilerek anyon-radikal merkez oluşabilir,



Çoğu anyonik polimerizasyon tepkimelerinde, reaksiyon ortamı safsızlıklardan arındırılmış ise monomer tamamen tükenene kadar polimerleşme devam eder ve polimer zinciri anyonik aktif merkezleri üzerinde bulundurur (Saçak,1998).

### ➤ **Katyonik zincir Polimerizasyonu**

Katyonik polimerizasyonda başlama, doymamış yapıda bulunan monomer biriminin  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $FeCl_3$  gibi lewis asitlerinden elde edilen co-katalizör yardımı ile katyonik bir merkez oluşturarak başlar. Oluşan katyonik merkezin, yeni monomer birimine katılmasıyla polimerleşme devam eder (Young and Lovel, 2011; Harris, 1981).



Şekil 1.13: Katyonik polimerizasyon oluşum reaksiyonu.

### ➤ **Radikalik zincir Polimerizasyonu**

Doymamış moleküllerin zincir büyüme reaksiyonları, Şekil 1.12 'de görüldüğü gibi iyonlarla yürüyebileceği gibi, çiftlenmemiş bir tek elektronu bulunan serbest radikaller denilen etken maddeler üzerinden de yürüyebilir.

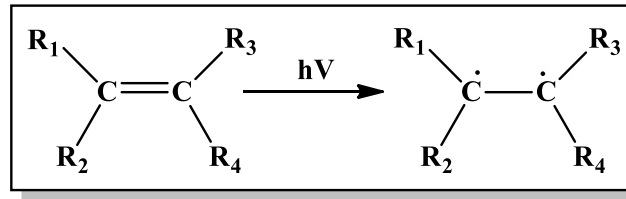
Serbest radikaller genellikle başlatıcı denilen maddelerin homolitik olarak parçalanması ile oluşur. Meydana gelen radikaller, eşlenmemiş elektronlarını başka bir moleküle bağışlayabilir ve eşlenmesi için başka bir molekülden elektron alabilir. Bununla birlikte eğer bir radikal bir elektronunu radikal olmayan bir moleküle verir veya alırsa ortamda mutlaka bir radikal oluşur. Bu nedenle serbest radikallerin reaksiyonları, zincir reaksiyonları olarak ilerleme eğilimindedir (Halliwell, 1989).

Serbest radikal polimerizasyonu en iyi bilinen polimerizasyon yöntemidir. Adından da anlaşılacağı gibi radikal zincirine sürekli monomer birimlerinin eklenmesiyle oluşan bir polimerizasyon yöntemidir (Odaian, 2004).

Serbest radikal polimerizasyonu a) başlama, b) büyüme ve c) sonlanma basamakları üzerinden ilerler. Bu basamaklar aşağıda detayları ile anlatılacaktır.

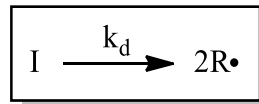
a) *Başlama Basamağı:*

Bir monomerin radikalik olarak polimerleşebilmesi için reaksiyon ortamında serbest radikallerin bulunması gerekir. Başlama basamağında serbest radikaller monomer molekülünde ki  $\pi$ -bağlarının homolitik bölünmesiyle ya da başlatıcı moleküllerinin bozunması ile sağlanabilir. Başlatıcı moleküllerinin bozunması ya da monomerde ki  $\pi$ -bağlarının homolitik bölünmesi için dışarıdan bir enerji vermek gereklidir. Serbest radikal polimerizasyonunda radikal oluşturmak için ısı, ışık veya yüksek enerjili ışıklardan da yararlanılabilir (Şekil 1.14) (Matyjaszewski and Davis, 2002).



Şekil 1.14: Işık ile çift bağdan radikal oluşumu.

Şekil 1.15’de ki reaksiyonda I ile gösterilen başlatıcı molekülünü,  $2R\cdot$  ile gösterilen ise başlatıcı molekülün homolitik olarak parçalanması ile oluşan bir radikal molekülünü temsil etmektedir.



Şekil 1.15: Serbest radikal polimerizasyonunda radikal oluşum reaksiyonu.

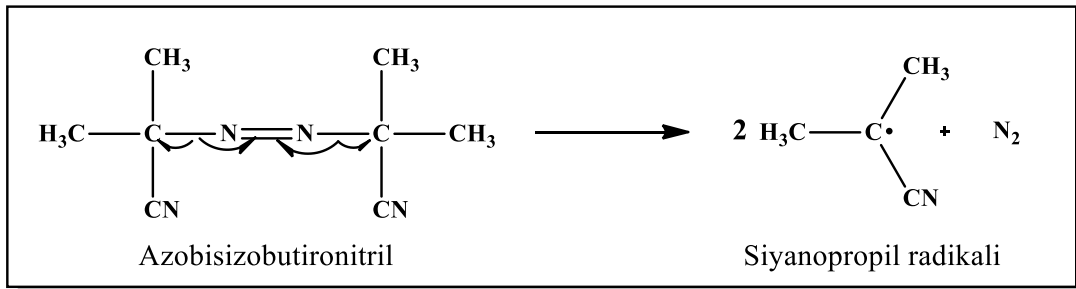
f verimle bozunan başlatıcının harcanma hızı ve radikal oluşum hızı ise,

$$\frac{d[I]}{dt} = f_{kd}[I] \quad (1.1)$$

$$V_i = \frac{d[R.]}{dt} = -2 \left( \frac{d[I]}{dt} \right) = 2f_{kd}[I] \quad (1.2)$$

eşitlikleri ile verilir. Burada  $k_d$ , başlatıcının radikallere parçalanma tepkimesinin hız sabiti;  $f$ , başlatıcı verimi;  $[I]$  ve  $[M]$  sırasıyla başlatıcı ve monomerin derişimleridir.

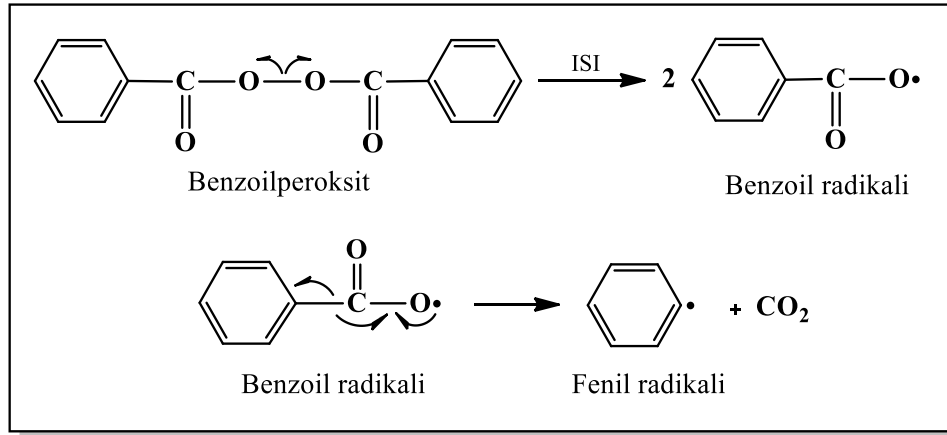
Zincir polimerizasyonu reaksiyonlarında başlatıcı olarak organik peroksitler ve hidroperoksitler, azo- ve diazo bileşikler tercih edilir. Ticari olarak temin edilebilen alifatik azo başlatıcıların büyük bir çoğunluğu, simetrik bir yapıya sahip olup, parçalanarak radikal oluşturabilir. 2,2'-azo-bis-izobütironitril (AIBN) veya azo bileşiklerin serbest radikal oluşturabilmesi için yaklaşık 70-80 ° C'lik sıcaklıklara, benzoil peroksit gibi peroksitlerin serbest radikal oluşturması için 60-140 ° C aralığında ki sıcaklıklara ihtiyaçları vardır. AIBN molekülünün radikal oluşum reaksiyonu Şekil 1.16'de verilmiştir (Charles, 2003).



Şekil 1.16: Azobisisobütironitrilin parçalanması ile radikal oluşumu.

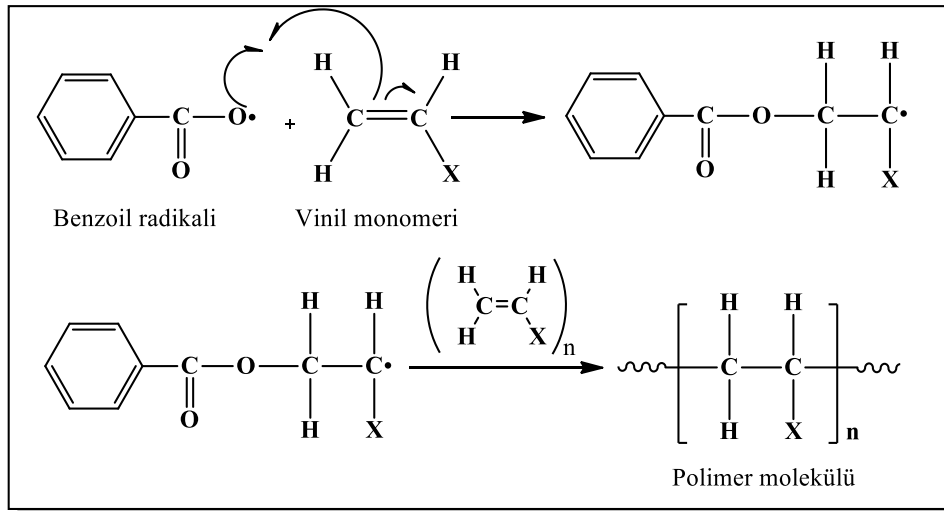
Peroksit içerikli başlatıcılar da bulunan zayıf oksijen- oksijen bağları, uygun sıcaklık aralığında homolitik olarak parçalanarak kolaylıkla peroksit radikalini oluşturur. Ancak her zaman başlatıcı moleküllerinin parçalanması sonucu tek tür radikal oluşmaz. Örneğin benzoilperoksit molekülünün parçalanması sonucu benzoil radikali oluşur, oluşan benzoil radikalının küçük bir kısmı da fenil radikali

oluşturmak üzere  $\beta$ -kesme yolu ile parçalanabilir (Matyjaszewski and Davis, 2002) (Şekil 1.17).



Şekil 1.17: Benzoilperoksitin bozunması sonucu oluşan radikaller.

Oluşan bu serbest radikaller, monomer birimlerindeki çift bağa atak yaparak monomer birimine katılır ve yeniden tek elektronu bulunan bir radikal verir. Bu radikale yeni bir monomer biriminin katılmasıyla daha büyük bir yeni radikal meydana gelir. Böyle devam ederek reaksiyon çok hızlı bir şekilde ilerler ve sonuçta yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir (Şekil 1.18) (Sperling,2006).



Şekil 1.18: Zincir polimerizasyonu başlama ve katılma aşaması.

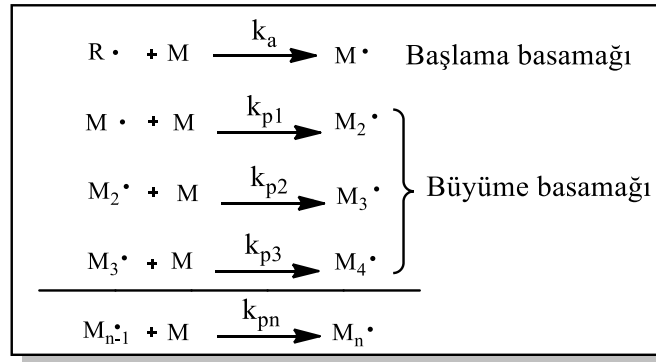
Serbest radikal polimerleşmesinde reaktif merkezler, eşlenmemiş elektrona sahip serbest radikallerdir. Serbest radikal polimerleşmesinde, her bir monomer



molekölünün tepkimeye katılması ile radikal polimer zincirinin ucuna aktarılır. Yani büyümekte olan radikal, sonlanma meydana gelinceye kadar radikalik karakterini korur (Charles, 2003).

*b) Büyüme (İlerleme) basamağı*

Başlama basamağında meydana gelen monomerik aktif merkez, monomer moleküllerine hızla katılarak polimer zinciri hızla büyümeye başlar. Büyüme reaksiyonlarında, yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir (Şekil 1.19).



Şekil 1.19: Serbest radikal polimerizasyonunun büyüme basamağı.

Bu durumda, büyüme basamağındaki basit tepkimelerin hızları, monomer derişiminin zamanla değişimi ile belirlenir ve büyüme basamağı için,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p1} [M \cdot][M] \quad (1.3)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p2} [M_1 \cdot][M] \quad (1.4)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p3} [M_2 \cdot][M] \quad (1.5)$$

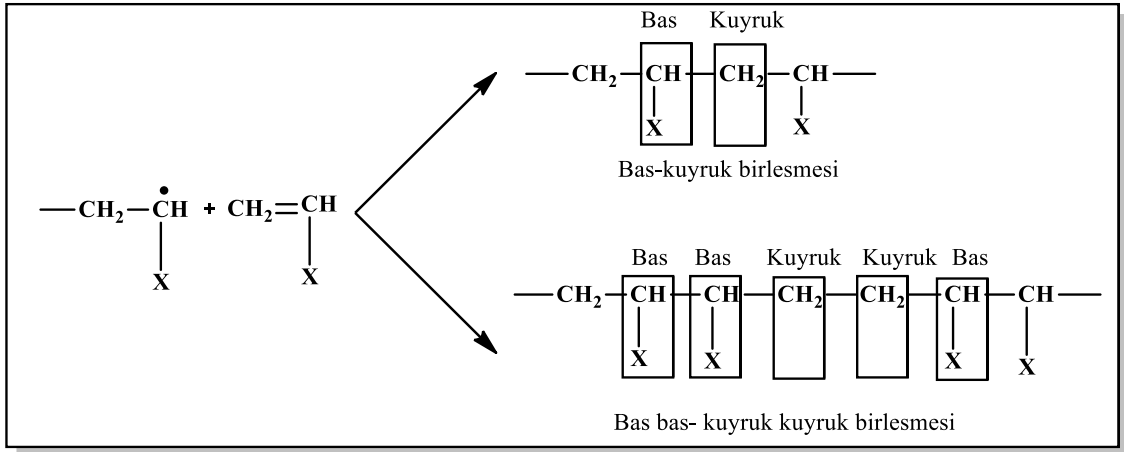
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{pn} [M_{n-1} \cdot][M] \quad (1.6)$$

eşitlikler yazılır.

Burada;  $k_{p1}$ ,  $k_{p2}$ ,  $k_{p3}$  ve  $k_{pn}$ , büyüme basamağındaki basit katılma tepkimelerinin hız sabitleri,  $[M \cdot]$ ,  $[M_1 \cdot]$ ,  $[M_2 \cdot]$  ve  $[M_{n-1} \cdot]$  ise büyümekte olan radikallerin derişimleridir.

Görüldüğü gibi başlatıcıdan oluşan  $R\cdot$  ile monomer arasındaki ilk  $M\cdot$  radikalini meydana getiren tepkimenin hızı, büyüme basamağına dahil edilmemiştir. Çünkü bu tepkimede monomere katılan  $R\cdot$  radikalinin kimyasal yapısı, büyüme basamağında monomere katılan polimerik radikalın kimyasal yapısından farklıdır. Ayrıca, bu radikalın harcadığı monomer miktarı büyüme basamağında harcanan monomer miktarının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır.

Serbest radikal polimerleşmesinde büyüme, baş-kuyruk ya da baş-baş kuyruk-kuyruk olmak üzere iki türde gerçekleşebilir. Çoğu zaman bir monomerde reaktif kısmın olduğu yere baş, diğer kısma ise kuyruk adı verilir (Matyjaszewski and Davis, 2002).



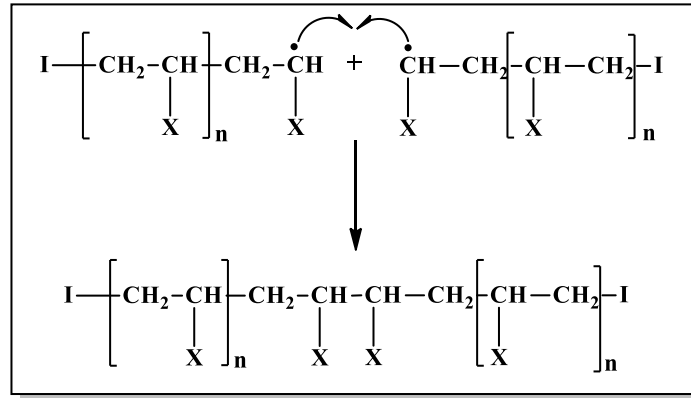
**Şekil 1.20:** Serbest radikal polimerleşmesinde, baş-kuyruk ya da baş-baş kuyruk-kuyruk büyüme basamağı.

Bu tür reaksiyonlarda, polimer zincirine bağlı molekülleri hacimsel olarak büyüklükleri (sterik etki) ve radikal kararlılıkları göz önüne alındığında, monomer birimlerinin baş-kuyruk şeklinde sıralanması daha olasıdır. Ancak her iki tip zincir içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir (Sperling,2006).

### c) Sonlanma Basamağı:

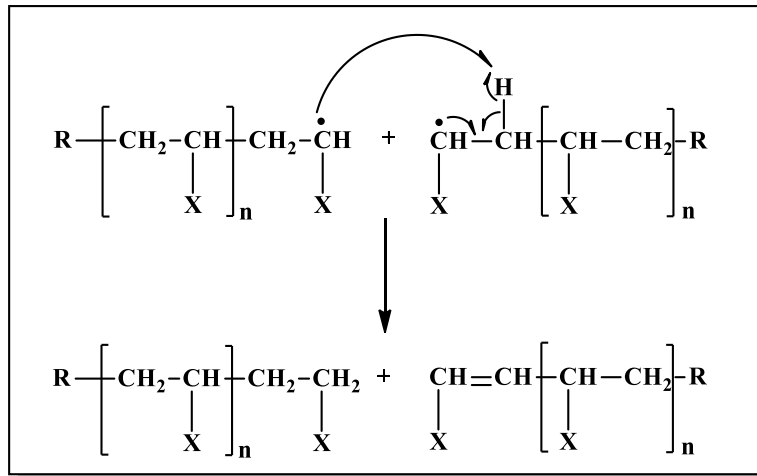
Büyümekte olan polimer zincirlerinin büyümesi belli bir noktada sonlanır. Serbest radikal polimerleşmesinde sonlanma, birleşme ile sonlanma ve orantısız

sonlanma olarak ikiye ayrılır. Birleşme ile sonlanma, aktif iki polimer zincirindeki radikal uçların birbirine katılması ile gerçekleşir (Baysal,1994) (Şekil 1.21).



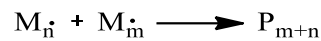
Şekil 1.21: Serbest radikal polimerleşmesinde birleşme ile sonlanma basamağı.

Orantısız sonlanmada ise farklı sayıda monomere katılmış iki radikalden, birinden diğerine bir hidrojen transferi ile, biri doymuş diğeri bir ucunda çift bağ içeren iki polimer molekülü oluşturur (Şekil 1.22) (Baysal,1994).

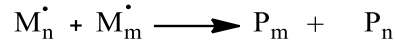


Şekil 1.22: Serbest radikal polimerleşmesi orantısız sonlanma basamağı.

Birleşme ve orantısız sonlanma reaksiyonları,



ya da



denklemleri ile gösterilebilir.

Buna karşı gelen hız eşitliği ise,

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{td} [M_n] [M_m] \quad (1.7)$$

şeklinde yazılır.

### 1.2.3 Radikal zincir kopolimerizasyonu

Kopolimer molekülü, iki veya daha fazla monomer molekülünün birbirlerine göre aynı ya da farklı oranlarda polimer zincirine katılmasıyla oluşan makromoleküllerdir. Kopolimerlerin yapısındaki monomer oranları, monomerlerin reaktivliklerine bağlı olarak değişir.

Zincir polimerizasyonlarında monomerlerin, radikallerin, reaktivliği üzerindeki bilgilerin çoğu kopolimerizasyon reaksiyonlarının incelenmesine dayanır. Özellikle monomerlerin kopolimerizasyon oluştururken ki davranışları hakkında yorum yapabilmek için kimyasal yapılarının reaktivlik üzerinde ki etkilerinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

Kopolimerizasyon reaksiyonların da, büyümekte olan kopolimer zincirlerinin kimyasal reaktivliği zincirin ucundaki monomerin reaktivliğine bağlıdır.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin kopolimerizasyonu ele alındığında, reaksiyon boyunca ortamda  $M_1$  ve  $M_2$  olmak üzere iki tür radikal bulunacaktır. Bunlardan birinin son birimi  $M_1^\bullet$  ve  $M_2^\bullet$  ile gösterebiliriz. Bu radikallere yeni monomer molekülünün katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğu kabul edilirse, dört tür çoğalma reaksiyonu olabileceği görülür.

Reaksiyon	Hız
$M_1^* + M_1 \longrightarrow M_1^*$	$k_{11} [M_1^*] [M_1]$
$M_1^* + M_2 \longrightarrow M_2^*$	$k_{12} [M_1^*] [M_2]$
$M_2^* + M_1 \longrightarrow M_1^*$	$k_{21} [M_2^*] [M_1]$
$M_2^* + M_2 \longrightarrow M_2^*$	$k_{22} [M_2^*] [M_2]$

(1.8)

Burada  $k_{11}$ , son grubu  $M_1$  olan polimerik zincir radikalinin  $M_1$  monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hızı sabitini,  $k_{12}$  ise son grubu  $M_1$  olan polimerik zincir radikalinin  $M_2$  monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hızı sabitini gösterir.  $M_1^*$  türündeki radikaller, hız sabiti  $k_{21}$  olan reaksiyon ve başlama reaksiyonu ile oluşur. Bu reaksiyonlar ikinci reaksiyonla ve radikal sonlanma reaksiyonları ile yok olur. Kararlı halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olacaktır. Zincirler uzun ise, başlama ve sonlanma olayları yukarıdaki denklemlere kıyasla önemini yitireceğinde kararlı hal koşulu,

$$k_{21} [M_2^*][M_1] = k_{12} [M_1^*][M_2] \quad (1.9)$$

bağıntısı ile verilebilir. Aynı denklem kararlı-hal koşullunun  $M_2^*$  radikallerine uygulanması ile de elde edilebilir.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin harcanma hızları için,

$$d[M_1]/dt = k_{11} [M_1^*][M_1] + k_{21} [M_2^*][M_1] \quad (1.10)$$

$$d[M_2]/dt = k_{12} [M_1^*][M_2] + k_{22} [M_2^*][M_2] \quad (1.11)$$

yazılabilir.

(1.1) ve (1.2) denklemlerini bölmek ve radikal konsantrasyonlarından birini (1.2) denklemi ile götürerek,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right) \quad (1.12)$$

bağıntısı elde edilir. Burada,

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ ve } r_2 = k_{22}/k_{21}$$

eşitlikleri ile tanımlanan  $r_1$  ve  $r_2$  parametreleri monomer reaktiflik oranlarını gösterir. Bu eşitlikten yararlanılarak hazırlanmış olduğumuz kopolimerler için her bir monomerin reaktiflik katsayıları bulunabilir.

Monomerlerin reaksiyon karışımındaki mol kesirleri  $f_1$  ve  $f_2$ ; kopolimerdeki mol kesirleri  $F_1$  ve  $F_2$  ile gösterilirse sözü edilen mol kesirleri için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

$$f_1 = 1 - f_2 = \left( \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \right) \quad (1.13)$$

$$f_2 = 1 - f_1 = \left( \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \right) \quad (1.14)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \left( \frac{d[M_1]}{d[M_1] + [M_2]} \right) \quad (1.15)$$

$$F_2 = 1 - F_1 = \left( \frac{d[M_2]}{d[M_1] + [M_2]} \right) \quad (1.16)$$

Yukarıdaki ilişkiler kullanıldığında (1.17) ile verilen kopolimer eşitliği;  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $F_1$  ve  $F_2$  ye bağlı olarak,

$$F_1 = \left( \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \right) \quad (1.17)$$

şeklinde yeniden düzenlenir.

### 1.3 Yaygın Kullanılan Bazı Monomerler

Polimerlerin günümüzde geniş kullanım alanına sahip olmasının en önemli sebebi, eksik olan bir yönünün başka bir monomer ya da monomerler kullanılarak iyileştirilebilir olmasıdır. Böylece monomerin çeşitleri ve kullanılan miktarlarının değiştirilmesi ile farklı özellikler de birçok polimer sentezlenebilir.

Polimer endüstrisinde, sıklıkla kullanılan bazı monomerlerin isimleri Tablo 1.1'de verilmiştir. Bu tez çalışmasında ise Akrilamid ve Maleik anhidrit monomerleri ile çalışılmıştır.

**Tablo 1.1:** Endüstride sıklıkla kullanılan bazı monomerler.

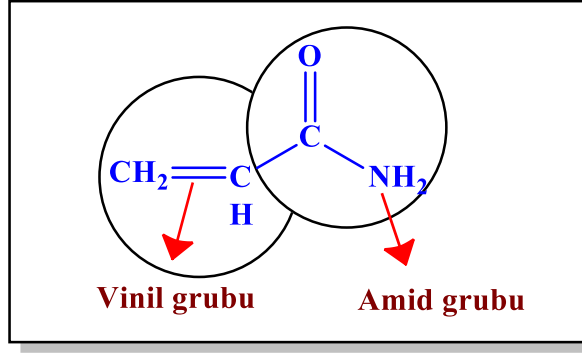
Monomer	Erime Sıcaklığı (°C)	Kaynama Sıcaklığı (°C)
Akrilamid	85	125
Akrilik asit	12	141
Metil akrilat	-75	80
Akrilonitril	-83.5	79
1,3-Bütadien	-109	-4.4
1-Büten	-185	-6.3
Etilen	-169	-104
Tetrafloretilen	-142.5	-76.3
Metil metakrilat	-48	101
Propilen	-185	-48
Stiren	-30.6	145.5
Vinil klorür	-154	-14
Maleik anhidrit	52.6	202

Bu tezde çalışılan akrilamid ve maleik anhidrit monomerleri ve kullanım alanları hakkında daha detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

### 1.3.1 Akrilamid Monomeri ve Polimerinin Kullanım Alanları

Günlük hayatta birçok kullanım alanına sahip olan akrilamid (AA), ilk defa Alman bilim adamı Moureu tarafından 1893 yılında sentezlenmiştir. 1950 yılında Hercules adlı bilim adamının akrilamidden ticari miktarda sentezlemesi ile piyasada yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Peterson, 2009).

Akrilamid (2-propenamid), erime noktası 84.5 ° C olan ve akrilonitrilin hidrasyonunda oluşan renksiz ve kokusuz, birçok polar çözücüde (aseton, asetonitril, kloroform, su) çözünebilen, kristal yapıda bir katıdır (Friedman,2003). Vinil karbonu ve amid grubu olmak üzere 2 fonksiyonel grup içeren akrilamid (Şekil 1.23), reaktif çift bağlardan dolayı kimyasal reaksiyonlarda oldukça aktif davranır ve radikal başlatıcılı ortamda kolayca polimerleşebilir (Muhammed, 2012).



**Şekil 1.23:** Akrilamid monomerinin kimyasal yapısı.

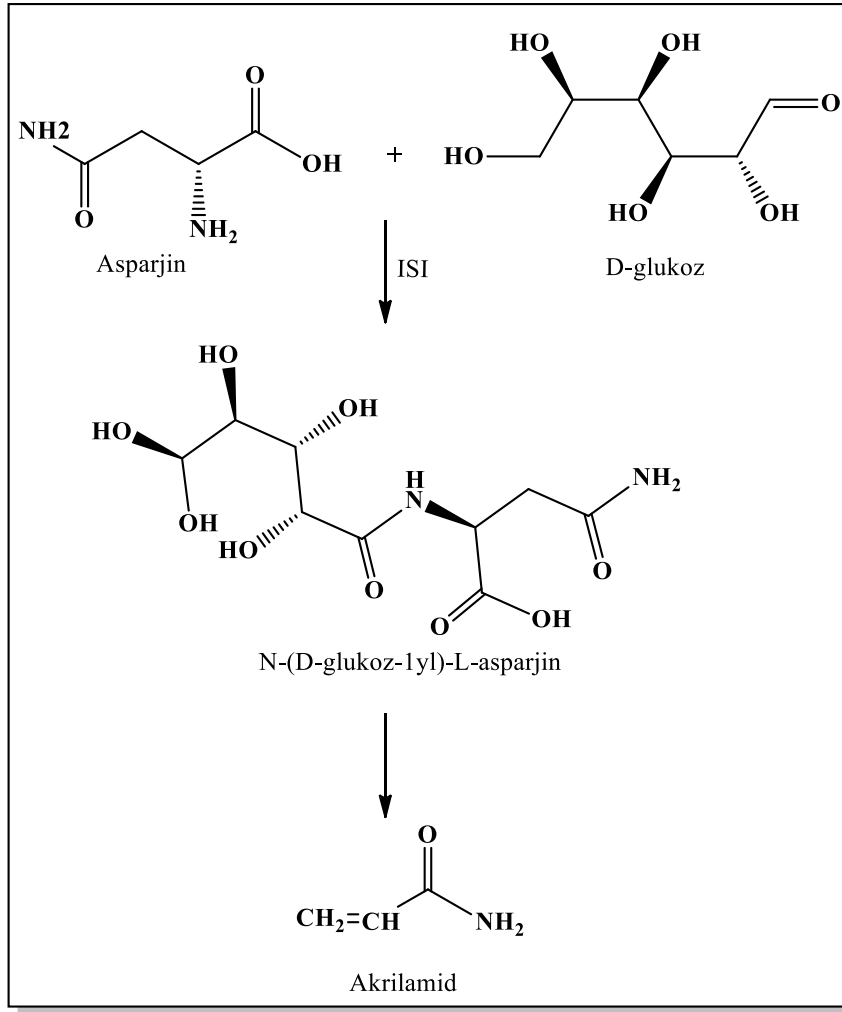
Akrilamidin fiziksel özellikleri Tablo 1.2’de özetlenmiştir.

**Tablo 1.2:** Akrilamidin fiziksel özellikleri.

1. Özellikler	2. Değerler
Kapalı Formülü	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO
Molekül Ağırlığı	71,08 g/mol
Yoğunluğu 30 °C	1,127g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	84-84.5 °C
Kaynama Noktası	125 °C

Akrilamid gıdalarda doğal olarak bulunmayan, ancak işleme esnasında yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan toksik bir bileşiktir (Mottram, Wedzicha, Dodson, 2002). Gıdalarda akrilamid oluşumu üç şekilde gerçekleşmektedir. Lipitlerin transformasyonu, karbohidratlar ve aminoasitlerin ayrışması yoluyla ortaya çıkan akrolein ya da akrilik asit reaksiyonu yoluyla (Krishnakumar, Visvanathan, 2014); Malik asit, laktik asit ve sitrik asit içeren temel bazı organik asitlerin dehidrasyonu dekarboksilasyonu yoluyla ve Malliard Reaskiyonu ile (Şekil 1.24) gıdalarda akrilamid oluşmaktadır (Zyzak, Sadlers, Stojanovic, Tallmagde, Eberhart, Ewald, Gruber, Morsch, Strothers, Rizzi, Villagran, 2003).



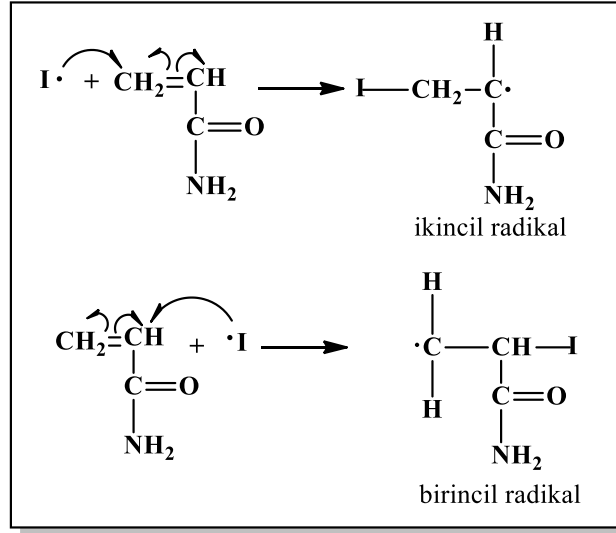


Şekil 1.24: Gıdalarda Malliard Reaksiyonu ile akrilamid oluşumu.

Akrilamid yapısında bulunan çift bağ nedeni ile radikalik olarak kolayca polimerleşebilir.

Poliakrilamid, genellikle organik ya da sulu çözelti içinde çeşitli başlatıcılar (benzoilperoksit, potasyumpersülfat, amonyum persülfat) kullanılarak vinil polimerizasyonu mekanizmasını takip ederek sentezlenir (Caulfield, Qiao and Solomon, 2002).

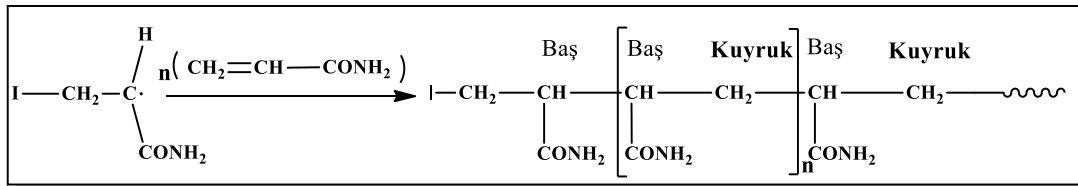
Başlatıcı radikali, akrilamid monomerine iki farklı konumda katılabilir. Bunun sonucunda birincil radikal ve ikincil radikal olmak üzere iki farklı radikal ortamda bulunabilir (Caulfield, 2002) (Şekil 1.25).



Şekil 1.25: İki farklı akrilamid radikali oluşumu.

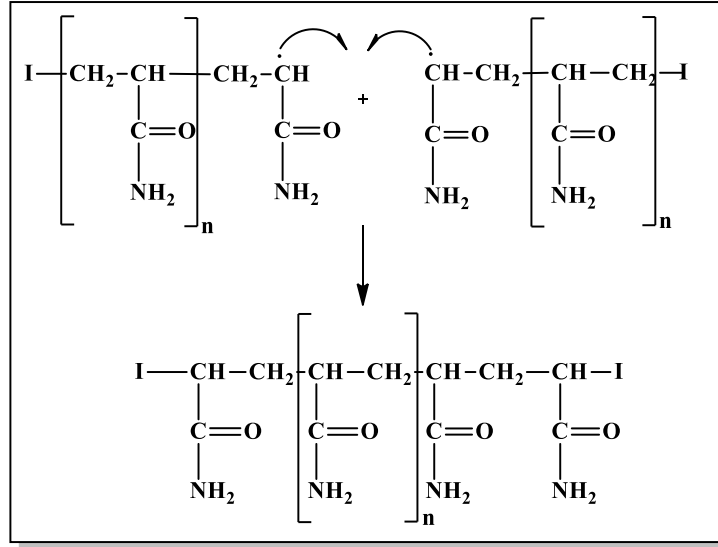
Ancak radikallerin kararlılığı karbokasyon kararlılığını takip eder, bu nedenle ikincil radikaller, birincil radikallerden daha kararlı bir yapıya sahiptir, ortamda daha fazla bulunma ihtimali olan ikincil radikal üzerinden polimerizasyonun ilerleyeceği düşünülür (Yaman, 2018).

Başlama basamağında meydana gelen monomerik aktif merkezin, yeni bir monomer molekülüne katılması ile polimer oluşmaya başlar. Daha önce bahsedildiği gibi, monomer birimlerinin birbirine katılması baş-baş ya da baş-kuyruk olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir. Ancak akrilamidin molekülündeki hacimsel olarak büyük olan oksijen atomundan ve kararlı radikal oluşumu nedeni ile (sterik etki) monomer birimlerinin baş-kuyruk şeklinde sıralanması daha olasıdır (Şekil 1.26).

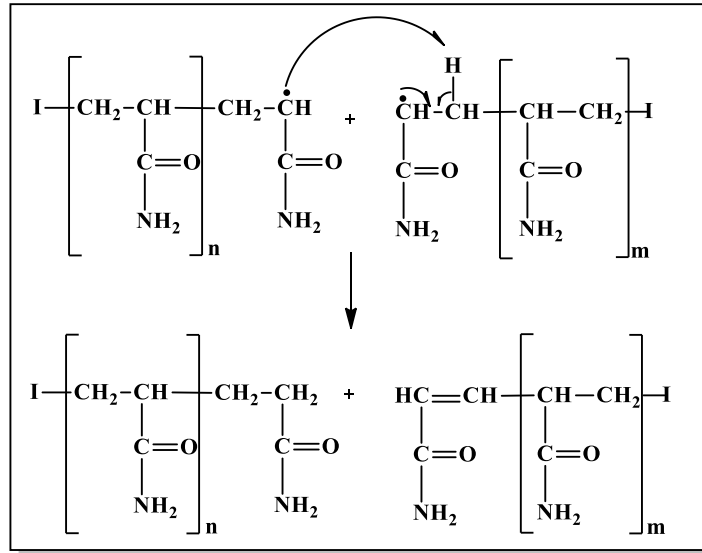


Şekil 1.26: Akrilamid homopolimerinin ilerleme.

Akrilamid homopolimerinin sonlanma basamağı, birleşme ile sonlanma ya da orantısız sonlanma olmak üzere iki şekilde olabilir.

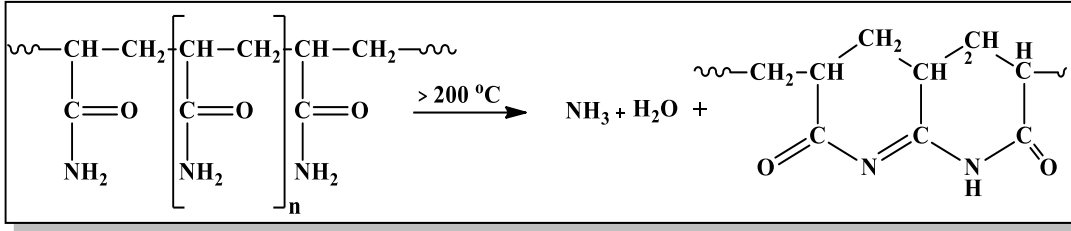


Şekil 1.27: Akrilamid homopolimerinin birleşme ile sonlanması.



Şekil 1.28: Akrilamid homopolimerinin orantısız sonlanması.

Polakrilamidler, yaklaşık 200 °C'nin altında termal olarak kararlı bileşiklerdir. Bu sıcaklıklarda hafif kütle kaybının dışında herhangi bir değişime uğramazlar. Ortam sıcaklığı 200 °C üzerine çıktığında ise geri dönüşümü olmayan kimyasal parçalanmalara uğrarlar. Bu aşamada su, NH<sub>3</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi yan ürünler ortaya çıkar (Şekil 1.29) (Caulfield, 2002).



Şekil 1.29: Poliakrilamidin yüksek sıcaklıkta degradesyonu.

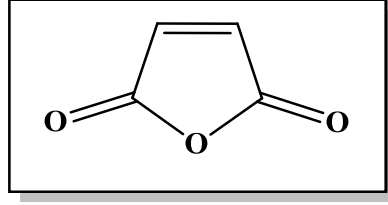
Poliakrilamid jeller, kâğıt yapımında kalınlaştırıcı ve kâğıt endüstitisi atık su arıtımında askıda katı madde gideriminde topaklaştırıcı olarak (Wong, Teng, Ahmada, Zuhairi, Najafpour, 2006) üstün viskozite arttırıcı özelliği ve jelleşme kabiliyeti sayesinde atık yağların geri kazanımında (Chen, 2016) ve biyolojik makromoleküllerin (protein, nükleik asit vb.) elektroforez ile ayrılmasında katı bir destek olarak kullanılması gibi birçok sayıda uygulama alanı bulmuştur.

### 1.3.2 Maleik anhidrit Monomeri ve Polimerlerinin Kullanım Alanları

Maleik anhidrit (MA), yapısında bulunan reaktif karbonil grubundan dolayı ticari önemi fazla olan ve ayrıca çeşitli kimyasalların üretimde kullanılan endüstriyel olarak önemli bir ara bileşiktir. Maleik anhidrit çoğu monomerin aksine homopolimerini oluşturamayan (Deng ve Yang, 2001), ancak elektron verici monomerler ile rahatlıkla kopolimer oluşturabilen bir monomerdur (Nasirtabrizi, Ziaei, Jajid, ve Fatin 2013).

Maleik anhidrit katkılı kopolimerin sentezinde kullanılan tek yöntem radikal başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonudur (Culbertson, 1987).

Yapısındaki iki karbonil grubu ve konjuge çift bağlardan dolayı endüstri de geniş kullanım alanına sahip olan maleik anhidrit (Felthouse, Burnett, Horrell, Mummey ve Kuo, 2001), oda koşullarında keskin kokulu, beyaz renkli ve birçok çözücüde çözünebilir (kloroform, aseton, asetonitril eter vb) organik bir katıdır (Østergaard, Nielsen ve Ladefoged, 2013) (Şekil 1.30).



**Şekil 1.30:** Maleik anhidrit monomerinin kimyasal yapısı.

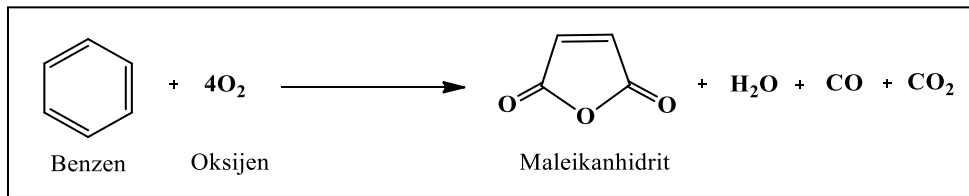
Maleik anhidritin bazı fiziksel özellikleri Tablo 1.3’de özetlenmiştir.

**Tablo 1.3:** Maleikanhidritin fiziksel özellikleri

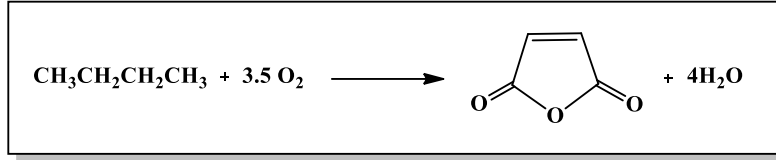
Özellikler	Değerler
Kapalı Formülü	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Molekül Ağırlığı	98,06 g/mol
Yoğunluğu 30 °C	1,48 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	53 °C
Kaynama Noktası	202 °C

Endüstriyel olarak maleikanhidrit, gaz fazındaki uygun hidrokarbonların oksidasyonu ile üretilmektedir. Standart prosesler de başlangıç maddesi olarak benzen kullanılmasına rağmen, son yıllarda C<sub>4</sub> hidrokarbonunun kullanımı gittikçe önem kazanmaya başlamıştır.

Günümüzde ticari olarak maleikanhidrit üretiminde en çok, benzenin gaz fazındaki oksidasyonu (Şekil 1.31) ve bütanın katalitik oksidasyonundan yararlanılmaktadır (Şekil 1.32) (Plotkin, Coleman, Coker ve Denye, 2009).



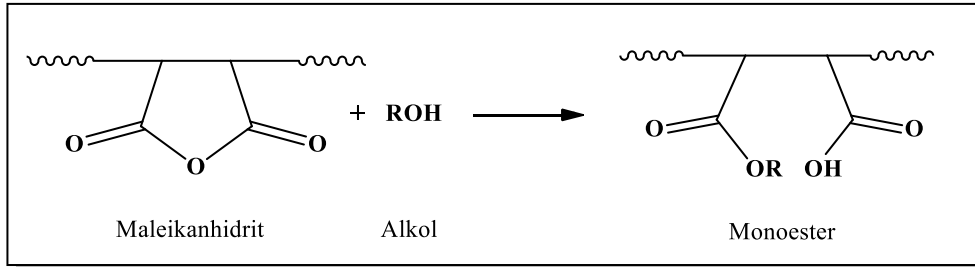
**Şekil 1.31:** Benzenin gaz fazındaki oksidasyonu ile maleik anhidrit sentezi.



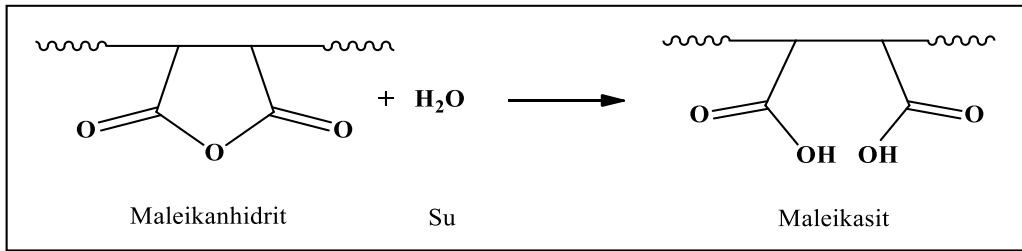
Şekil 1.32: Bütanın katalitik oksidasyonu ile maleikanhidrit sentezi.

Maleik anhidrit polimerlerinin yaygın kullanım alanlarına sahip olmasının sebebi, sentezlenmiş bir polimerin özelliklerinin kimyasal modifikasyonla değiştirilebilmesidir. Maleik anhidrit kopolimerleri de reaktif anhidrit halkası nedeni ile halka açılma tepkimelerine oldukça elverişlidir ve ihtiyaca bağlı olarak su, alkol ve amin gibi düşük mol kütleli moleküllerle modifikasyona uğrayabilir (Karakuş, 2015; Nasirtabrizi vb., 2013). Maleik anhidrit alkol ile etkileşime girdiğinde bir (Şekil 1.33), su ile etkileşime girdiğinde maleik asite (Şekil 1.34) veya bir amin ile etkileşime girdiğinde amite (Şekil 1.35) dönüştürülebilir.

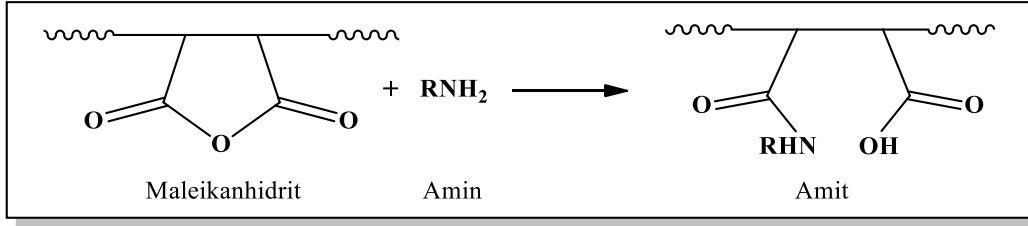
Böylece maleik anhidrit kopolimerlerinin uygulama alanları genişletilebilir (Rzayew, 2011; Schmidt, Zschoche ve Werner, 2002).



Şekil 1.33: Maleikanhidrit içerikli kopolimerden elde edilen malonik ester.



Şekil 1.34: Maleikanhidrit içerikli kopolimerden elde edilen maleik asit.



**Şekil 1.35:** Maleikanhidrit içerikli kopolimerden elde edilen amid.

Maleikanhidrit içerikli polimerler ve türevleri çeşitli uygulama alanları nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Maleikanhidrit içerikli polimerler, kağıt yapıştırıcı reçinelerde (Østergaard vb., 2013), ilaç taşıyıcı olarak biyomedikal uygulamalarda (Popescu, Suflet, Pelin ve Chiţanu, 2010), kontrollü ilaç salınım sistemlerinde (Nitaa, Chiriaca, Tartaub, Stolerua ve Dorofteia, 2015), deterjanların bileşimlerinde ki fosfat ikamelerinde (Chitanu, Popescu ve Carpov, 2007), toprak koşullandırıcı ajanların yapımında (Chitanu, Popescu ve Carpov, 2006), plastik formülasyonunun önemli bir parçası olan poliolefinlerin yapımında (Machado, Covas ve Duin, 2001) vb birçok kullanım alanına sahiptir.

#### 1.4 Kopolimerdeki Monomer Oranlarının Belirlenmesi

Polimerler tasarlandıktan ve sentezlendikten sonra kimyasal ve fiziksel yapılarının belirlenmesi için karakterize edilmesi gerekir. Karakterizasyon teknikleri moleküler yapı, morfoloji, termal özellikler ve mekanik özellikleri belirlemek için kullanılır.

Polimerlerin karakterizasyonu için çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Polimerlerin kimyasal yapı karakterizasyonu için kızılötesi spektroskopisi (IR), ultraviyole görünür spektroskopisi (UV – Vis), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ve elektron spin rezonans spektroskopisi (ESR) ve volumetrik analiz yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimerlerin yapı ve morfolojilerini incelemek için, X-ışını kırınımı (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) genel olarak kullanılmaktadır. (Fang, 2013)

Bu tez çalışmasında sentezlenen polimerlerin, molekül yapılarının aydınlatılmasında infrared spektroskopisinden ve kopolimerlerde ki monomer bileşim oranlarının tespit edilmesin de ise volumetri yönteminden yararlanılmıştır.

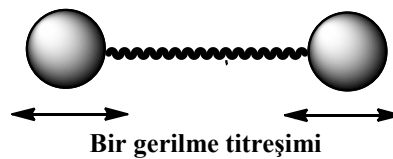
#### 1.4.1 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi (FTIR) ile ilgili ilk çalışmalar 1905 yılında W. Coblentz tarafından gerçekleştirilmiştir ve 1910 yılında ilk kez biyolojik numunelerin, analizinde kullanılmıştır. Zamanla yapılan çalışmalar sonucu infrared spektroskopisi, inorganik, organik ve biyomoleküllerin karakterizasyonu için kabul edilen bir teknik haline gelmiştir (Duygu, Baykal, Açıkgöz ve Yıldız, 2009).

Spektroskopi, ışık ile madde arasındaki etkileşimleri inceleyen bir bilim dalıdır. İnfrared spektroskopisi de moleküllerin elektromanyetik ışınlardan IR ile etkileşimine dayanan bir tekniktir (Pimell, G. C., 1960).

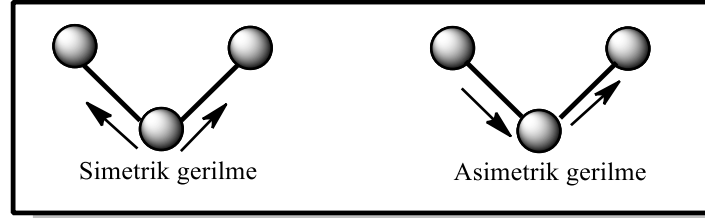
İnfrared ışını, serbest bir atomdaki elektronları etkilemek ve üst enerji seviyelerine geçirmek, (uyarmak) için yeterli değildir. Bu ışınların enerjisi moleküldeki bağları bozmaya da yetmez ve elektronik uyarmada yapamaz (Derrick, Stulik ve Landry, 1999). Fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne, molekül geometrisine bağlı olarak moleküldeki *bağların titreme genliğini* artırabilir. Örneğin, üçlü bağlar ikili bağlara kıyasla daha güçlü bağlardır. Buna bağlı olarak daha yüksek frekanslarda titreşimlere sahiplerdir. Benzer şekilde, daha hafif atom içeren bağlar (örneğin hidrojen), daha ağır atomlara sahip bağlara göre daha yüksek enerjide titreşirler (Field, Sternhell ve Kalman, 2008).

Moleküldeki titreşimler eğilme ve gerilme olmak üzere 2 gruba ayrılır. Gerilme titreşiminde birbirine kovalent bağ ile bağlı iki atom, sanki bir yay ile birbirine bağlıymış gibi ileri-geri hareketler yapar ve böylece atomlar arasındaki bağ uzunluğu, artırılıp azaltılarak gerilme titreşimine sebep olur (Turhan, 2008).



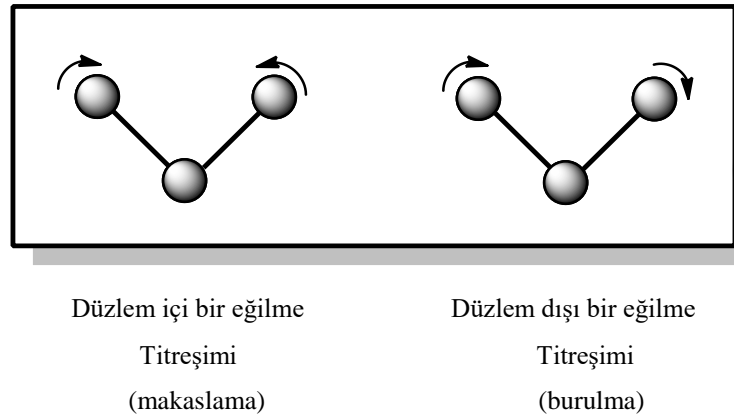


Gerileme titreşimleri de simetrik ve asimetrik gerilme olmak üzere ikiye ayrılır. Simetrik gerilmede, bağın iki yanında bulunan atomlar aynı anda birbirinden uzaklaşıp yaklaşır. Asimetrik gerilmede, bağın iki yanında bulunan atomlardan birinin bağ uzunluğu salırken, diğerinin bağ uzunluğu artar ya da tam tersi olacak şekilde gerçekleşir (Derrick vb., 1999) (Şekil 1.36).



Şekil 1.36: Molekülün simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri.

Eğilme titreşimleri de düzlem içi (makaslama, yana sallama) ve düzlem dışı eğilme (burulma, öne arkaya sallanma) olmak üzere 2'ye ayrılır (Şekil 1.37).



Şekil 1.37: Molekülün düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimi.

Bütün moleküler titreşimler IR enerjisini soğurulmasına neden olmaz. **Bir molekülün IR enerjisini soğurabilmesi için, molekülün titreşim ve dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişiklik meydana gelmelidir.** Örneğin, metanın dört hidrojeni simetrik olarak titreştiğinde, metan IR enerjisini soğurmaz (Solomon ve Fryhle, 2011).

### 1.4.2 Volumetrik Analiz

Analitik kimyada en çok kullanılan analiz yöntemlerinden biri olan volumetri, temelde hacim ölçülmesine dayanan ve kısa sürede duyarlı ölçümler alabilen bir kantitatif analiz yöntemidir. Bu yöntemde, standart (ayarlı) bir çözeltinin analizi yapılacak madde ile tam etkileştiği belirli reaksiyon türlerinden yararlanır (Kılıç ve Köseoğlu, 1996).

Volumetrik analiz, örnek çözeltisindeki analiti, tamamen bitirinceye kadar analit ile reaksiyon veren ve derişimi kesin olarak bilinen standart bir reaktif çözeltisinin hacminin ölçülmesine dayanan bir analiz yöntemidir. Titrasyon, bir çözelti içinde bulunan analizi yapılacak maddenin miktarının, bu amaçla harcanan standart maddenin miktarıyla belirlendiği bir süreç olduğu için titrimetrik analiz, volumetrik analiz olarak da bilinir (Dölen, 2002).

Titrimetrik analizde kullanılan konsantrasyonu kesin olarak bilinen çözeltiye standart (ayarlı) çözelti denir. Standart çözeltilerin derişimindeki kesinlik, yapılacak analizin güvenilirliğini etkileyeceğinden çok dikkatli bir şekilde hazırlanmalıdır. Titrasyonda kullanılacak olan standart çözeltilerin ayarlanmasında, primer standart maddelerden yararlanır.

Primer standart maddelerin titrasyonu ile standart bir çözeltinin derişiminin belirlendiği sürece ise *ayarlama* denir. Çözeltilerin ayarlanmasında kullanılan primer standart maddeler, volumetrik analizde referans madde olarak kullanılan ve saflığı çok yüksek olan maddelerdir. Yapılan işlemin doğruluğu bu bileşiğin özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır. Primer standart maddelerde bulunması gereken özellikler şunlardır (Kılıç ve Köseoğlu, 1996):

- ✓ Kimyasal bileşimi tam olarak bilinmeli ve oldukça saf olmalıdır.
- ✓ Yüksek saflıkta olmalı. Saflaştırılabilmesi için geliştirilmiş uygun metotlar bulunmalıdır.
- ✓ Oda sıcaklığında mutlaka kararlı olmalı, bir etüvde kurutulabilmeli ve su karbondioksit gibi maddeleri soğurucu özelliği olmamalıdır.
- ✓ Tartımdan gelen bağıl hatanın az olması için mol kütlesi yüksek olmalıdır.
- ✓ Nem çekici olmamalıdır. Hidrat suyu içermemelidir.
- ✓ Ucuz fiyatta ve kolay bulunabilir olmalıdır.

Titrasyonlarda, standart çözeltinin reaksiyon vereceği madde ile kimyasal olarak eşdeğer miktarda ortama ilave edilmesi hedeflenmektedir. Bu durumda *eşdeğerlik noktasına* ulaşılmış demektir.

Bir titrasyonun eşdeğerlik noktası, deneysel olarak tayin edilemeyen teorik bir kavramdır. Gerçekte eşdeğerlik noktası, sadece eşdeğerlikle ilişkili fiziksel değişikliklerin gözlenmesi ile kestirilebildiğinden, bu noktaya tesadüfen erişilir. İşte gözlenen bu fiziksel değişikliklerin kendini gösterdiği, deneylerle erişilebilen bu eşdeğerlik noktasına, **dönüm noktası** denir. İdeal bir titrasyonda, dönüm noktası ile eşdeğerlik noktası arasındaki hacim farkının olabildiğince küçük olması hatta eşdeğerlik noktasının ile dönüm noktasının çakışması istenir (Öğretir, Bereket, Pütün, ve Caner, 1991).

### **Volumetrik Yöntemlerin Sınıflandırılması**

Volumetrik yöntemler dayandıkları reaksiyonlara göre dört sınıfa ayrılırlar:

- 1- Nötralleşme Titrasyonları
- 2- Çöktürme Titrasyonları
- 3- Redoks Titrasyonları
- 4- Kompleks Oluşum Reaksiyonları

### **Nötralleşme Titrasyonları**

Her titrasyon gibi nötralleştirme titrasyonları da analit ile standart reaktif arasındaki bir kimyasal reaksiyona dayanır. Bu tür titrasyonlarda bir asit ve eşdeğer miktarda bir baz reaksiyona girerek birbirini nötralleştirir. Bu teknikte, dönüm noktası, eşdeğerlik noktası civarında ani pH değişimiyle belirlenir. Dönüm noktası bir indikatör ya da bir enstrümental yöntem ile belirlenir.

Nötralleşme reaksiyonlarında standart çözelti olarak kuvvetli asitler veya kuvvetli bazlardan yararlanılır. Çünkü bu çözeltiler zayıf asit ya da baz çözeltilerine göre analit ile tam olarak reaksiyona girerler. Bu nedenle standart çözelti olarak kuvvetli asit ya da baz çözeltilerinden yararlanılarak yapılan titrasyonlarda, dönüm noktaları daha keskin gözlenir (Kılıç ve Yılmaz, 2007).

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kopolimer sentezinde kullanılan, Akrilamid (AA), Maleik anhidrit (MA) Benzoilperoksit (BPO), MERCK firması tarafından temin edilmiş olup hiçbir saflaştırma işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Toluen: Çözücü olarak kullanılmış olan Toluen, MERCK firması tarafından temin edilmiştir. Kullanılmadan önce susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulmuştur.

Sodyum hidroksit: Sodyum hidroksit, MERCK firması tarafından temin edilmiş olup ayarlı çözeltileri kullanılmıştır.

Magnezyum sülfat: Kurutma işlemlerinde kullanılan Magnezyum sülfat, ACROS ORGANICS firması tarafından temin edilmiştir.

KHF: Potasyum Hidrojen Ftalat, MERCK firması tarafından temin edilmiştir.

Azot Gazı: Azot gazına herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

### Kullanılan Araçlar

İnfrared Spektroskopisi: Perkin-Elmer Model Spektrum 65 cihazı ile ATR yöntemi.

Elektronik Terazı: RADWAG AS220/C/2 markalı tartım kapasitesi 220 g, hassasiyeti, 0,1 mg olan elektronik terazi kullanılmıştır.

Otomatik Pipet: THERMO markalı, Finnipipetle F1(100-1000 µl) marka pipet kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Evaporator: BUCHI Rotavapor R-200 marka evaporatör kullanılmıştır.

pH-metre: pH ölçümlerinde, HANNA Instruments HI-221 marka pH metre kullanılmıştır.

Etüv: Kurutma işlemlerinde, BİNDER marka etüvden yararlanılmıştır.

Isı Kontrol Cihazı: Reaksiyonları sabit sıcaklıkta gerçekleştirmek amacıyla Heidolph marka ısı kontrol cihazı kullanılmıştır.

## **2.1 Akrilamid Maleik Anhidrit Kopolimer (AA-co-MA) Sentez Yöntemi**

Bu çalışmada sadece akrilamidden oluşan homopolimer poliakrilamid (PAM) ve akrilamid monomeri (AA) ile maleik anhidrit monomerlerinden (MA) çeşitli mol oranlarında alınarak, 5 ayrı kopolimer (Kop) sentezlenmiştir. Bu tezde sentezlenen kopolimerlerin tezde kullanılan kısaltmaları aşağıda verildiği şekildedir:

- Saf akrilamid homopolimeri poliakrilamid (PAM)
- 0.2 mol akrilamid- 0.2 mol maleik anhidrit kopolimeri 1:1 (Kop-1)
- 0.2 mol akrilamid- 1 mol maleik anhidrit kopolimeri 1:5 (Kop-2)
- 0.2 mol akrilamid- 0.04 mol maleik anhidrit kopolimeri 5:1 (Kop-3)
- 0.1mol akrilamid-0.2 mol maleik anhidrit kopolimeri 1:2 (Kop-4)
- 0.2 mol akrilamid-0.1 mol maleik anhidrit kopolimeri 2:1 (Kop-5)

## **2.2 Polimerlerin Sentezinde Kullanılan Genel Sentez Reçetesi**

Tez çalışmasında kullanılacak olan polimerlerin sentezini gerçekleştirmek üzere Şekil 2.1'deki gibi bir reaksiyon düzeneği kurulmuştur. Çözücü olarak kullanılacak olan toluen, susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan toluenden, 400 mL alınarak reaksiyon balonuna aktarılmıştır. Çözücü reaksiyon ortamına konulduktan sonra reaksiyonun inert bir ortamda gerçekleşmesini sağlamak için, sistemden azot gazı geçirilmeye başlanmış ve ısı kontrollü bir manyetik karıştırıcılı ısıtıcı yardımıyla sistem ısıtılmıştır. Sıcaklık 80 °C'ye sabitlendiğinde monomer olarak kullanılan AA ve MA reaksiyon ortamına eklenmiştir. Monomerler

çözündükten sonra başlatıcı olarak kullanılan Benzoilperoksit 10 mL toluende çözülerek reaksiyon ortamına aktarılmıştır.

Başlatıcının reaksiyon ortamına eklenmesi ile polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon boyunca sistemden azot gazı geçirmeye devam edilmiştir. Başlatıcı eklendikten yaklaşık 3 saat sonra çöken polimerler, nuçe erleni yardımıyla süzümüştür.

Kopolimer sentezinde kullanılan monomerlerden biri olan Maleik anhidritin, kendi kendine polimerleşme isteği çok düşük olduğundan, reaksiyon sonunda ortamda bol miktarda serbest maleik anhidrit bulunur. Reaksiyona girmemiş olan bu maleik anhidritleri, ham üründen uzaklaştırmak ve saf polimer elde etmek için ham polimer, maleik anhidrit ve diğer başlangıç maddelerini rahatça çözen sıcak toluen ile bol bol yıkanmıştır.

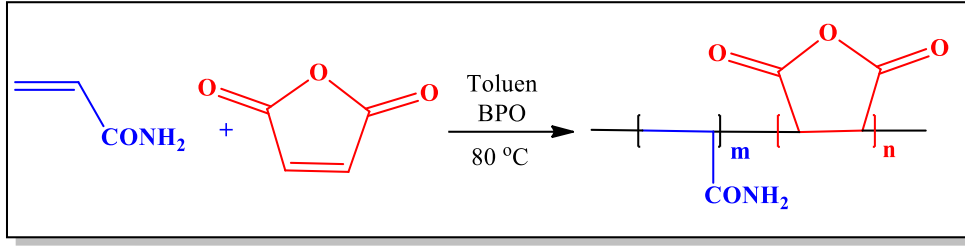
Yıkama esnasında polimerin yeterince saf olup olmadığını anlamak için süzüntülerden belirli aralıklarda alınarak FTIR spektrumları incelenmiştir. Yıkama işlemine süzüntüdeki maleik anhidrit C=O sinyali bitinceye kadar devam edilmiştir.

Saflaştırılan polimer, kuruması için etüvde 60-65 °C civarında ara ara tartılarak kütlesi sabitleninceye kadar bekletilmiştir. Kurutulan polimerler, diğer işlemlerde kullanılmak üzere temiz şişelere alınıp etiketlenerek saklanmıştır.



Şekil 2.1: Polimerlerin sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği.

Akrilamid maleik anhidrit kopolimerleri (Kop1-Kop5) sentezlenmesinde beklenen reaksiyon denklemi ve öngörülen genel molekül yapısı Şekil 2.2’de verilmiştir.



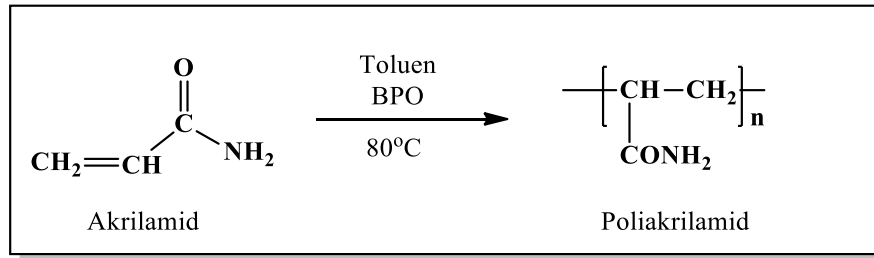
Şekil 2.2: AA-MA Kopolimer sentezi için genel reaksiyon denlemi gösterimi.

### 2.2.1 Akrilamid Homopolimeri Sentezi (PAM)

Pam homopolimeri, 14.214 gr (0.2 mol) **AA**, 0.817 gr (0.0024 mol) **BPO** ve 400 mL **Toluen** kullanılarak, genel sentez reçetesine uygun şekilde sentezlenmiştir.

Oluşan poliakrilamid (PAM) sıcak toluende çözünmediğinden tepkime ilerledikçe ortamda bulanma ve çökmeler gözlenmiştir.

Poliakrilamid sentezi sırasında gerçekleşmesi beklenen reaksiyon Şekil 2.3' de verilmiştir.



Şekil 2.3: Poliakrilamid (PAM) sentez reaksiyonu.

Sentezlenen polimer, nuçe erleni yardımıyla vakum altında süzülmüştür. Akrilamid, içerdiği reaktif çift bağlardan dolayı reaksiyona girme eğilimi oldukça yüksek bir monomer olduğundan, radikal başlatıcılı ortamda kolaylıkla polimerleşebilmektedir. Ancak yinede ortamda bulunan safsızlıkları, ortamdan uzaklaştırmak için, PAM sıcak toluen ile yıkanmış ve saflaştırma işlemi bittikten



sonra, kuruması için etüvde 60-65 °C civarında kütlesi sabitleninceye kadar bekletilmiştir.

Sabit tartıma getirilen beyaz toz şeklindeki PAM, temiz şişelere alınarak etiketlenmiş ve saklanmıştır.

### 2.2.2 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-1) Sentezi

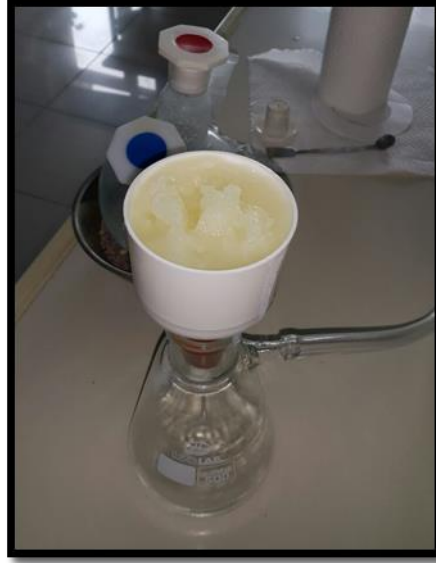
Kop-1 kopolimeri, 14.214 gr (0.2 mol) **AA**, 19.612 gr (0.2 mol) **MA**, 0.817 gr (0.0024 mol) **BPO** ve 400 ml **Toluen** kullanılarak, genel sentez reçetesine uygun şekilde sentezlenmiştir.

Reaksiyonun başlangıcında homojen olan reaksiyon ortamı zamanla heterojen karışım haline dönüşmüş ve oluşan polimerler zamanda çökmüştür (Şekil 2.4).



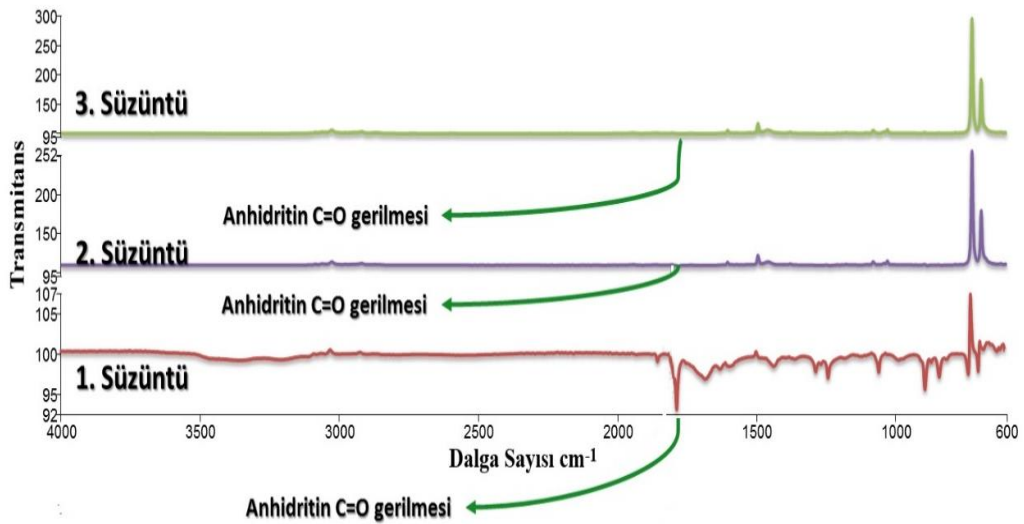
Şekil 2.4: Polimerleşme sırasındaki çökelme oluşumuna ait görseller.

Oluşan kopolimerler nuçe erleni yardımıyla vakum da süzölmüştür. Maleik anhidrit, kendi kendine polimerleşme isteği çok düşük bir monomer olduğundan (Brandrup, Immergut ve Grulke, 1999), ortamda reaksiyona girmemiş maleik anhidrit bulunmaktadır. Reaksiyona girmemiş maleik anhidritleri, ortamdan uzaklaştırmak için polimer sıcak toluen ile süzöntüde FTIR ile karbonil piki gözlenmeyinceye kadar yıkanmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Sentezlenen kopolimerin saflaştırma aşaması.

Yıkama esnasında polimerin yeterince saf olup olmadığını anlamak için süzüntülerden belirli aralıklarda örnekler alınarak FTIR spektrumları incelenmiştir. Süzüntülerin FTIR spektrumları alınmadan önce, yıkama çözücüsü olarak da kullanılan toluenden kaynaklanan pikleri ortadan kaldırmak için toluen, FTIR cihazına background olarak tanıtılmıştır. Süzüntülerin FTIR spektrumları Şekil 2.6’ da sıralı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 2.6: Akrilamid-maleik anhidrit kopolimer süzüntülerinin infrared spektrumları.

Süzüntülerin FTIR spektrumlarına bakıldığında, sentezlenen polimerin sıcak toluen ile yıkandıktan sonra, süzüntülerdeki maleik anhidritten kaynaklanan  $1775\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O gerilme titreşiminin azaldığı görülmektedir. Bu da yıkama sonucunda polimerin saflaştırıldığı gösterir.

Yıkama işlemi maleikanhitritin C=O sinyali bitinceye kadar devam etmiştir. Saflaştırılan polimer, kuruması için etüvde  $60-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  civarında kütle sabitleninceye kadar bekletilmiştir. Kurutulan polimer, diğer işlemlerde kullanılmak üzere temiz şişeye konularak saklanmıştır.

### 2.2.3 Akrlamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-2) Sentezi

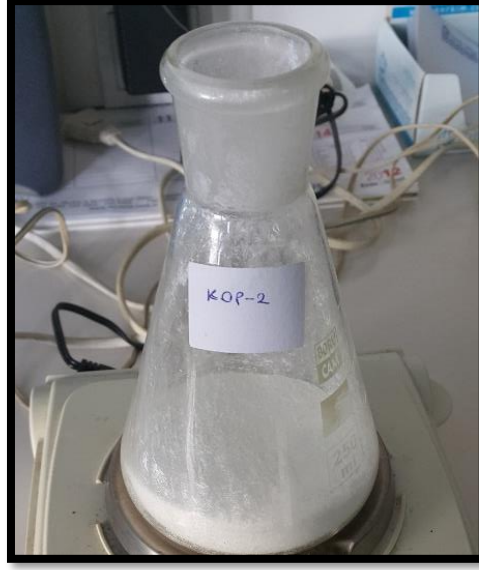
Kop-2 kopolimeri, 14.214 gr (0.2 mol) **AA**, 98.06 gr (1 mol) **MA**, 0.817 gr (0.0024 mol) **Benzoilperoksit** ve 400 mL **Toluen** kullanılarak, genel sentez reçetesine uygun şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 2.7: Akrilamid-Maleik anhidrit kopolimerinin sentez düzeneği.

Yaklaşık 3 saat sonra ürün reaksiyon düzeneğinden alınmıştır. Kop-2 sentezinde reaksiyon ortamına katılan monomer miktarları 0.2 mol AA'e karşı 1 mol MA olduğundan, polimer ortamında reaksiyona girmemiş maleik anhidritten Kop-1'e göre daha fazla bulunması beklenir. Bu nedenle Kop-2 polimeri, Kop-1 polimerine göre daha fazla sıcak toluen ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi maleik anhidritin C=O sinyali bitinceye kadar devam etmiştir. Saflaştırılan polimer, kuruması için etüvde 60-65 °C civarında kütle sabit kalıncaya kadar bekletilmiştir.

Kurutulan saf polimer, diğer işlemlerde kullanmak üzere temiz şişelere konularak saklanmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Kurutulmuş polimer.

#### 2.2.4 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-3) Sentezi

Kop-3 kopolimeri, 14.214 gr (0.2 mol ) **AA**, 3,922 gr (0.04 mol) **MA**, 0.817 gr (0.0024 mol) **Benzoilperoksit** ve 400 mL **Toluen** kullanılarak, genel sentez reçetesine uygun şekilde sentezlenmiştir.

Kop-3 sentezinde reaksiyon ortamına katılan monomer miktarları 0.2 mol AA'e karşı 0.04 mol MA olduğundan, polimer ortamında reaksiyona girmemiş maleik anhidritten Kop-2'ye göre daha az bulunur. Bu nedenle Kop-3 polimeri kolay bir şekilde saflaştırılmıştır. Yıkama işlemi maleik anhidritin FTIR'de C=O sinyali bitinceye kadar devam etmiştir. Saflaştırılan polimer, kuruması için etüvde 60-65 °C civarında kütle sabit kalıncaya kadar bekletilmiştir. Kurutulan polimer, diğer işlemlerde kullanmak üzere temiz şişelere konularak saklanmıştır.

### 2.2.5 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-4) Sentezi

Kop-4 kopolimeri, 7.101 gr (0.1 mol) **AA**, 19,659 gr (0.2 mol) **MA**, 0.817 gr (0.0024 mol ) **Benzoilperoksit** ve 400 mL **Toluen** kullanılarak, genel sentez reçetesine uygun şekilde sentezlenmiştir.

Sentezlenen Kop-4 polimerine, diğer polimerlerdeki gibi saflaştırma işlemi uygulandıktan sonra, kurutulmak üzere etüvde 60-65 °C'de kütle sabit kalıncaya kadar bekletilmiştir. Kurutulan polimer, diğer işlemlerde kullanmak üzere temiz şişelere konularak saklanmıştır.

### 2.2.6 Akrilamid-Maleik anhidrit Kopolimeri (Kop-5) Sentezi

Kop-5 kopolimeri, 14.212 gr (0.2 mol) **AA**, 9.806 gr (0.1 mol) **MA**, 0.817 gr (0.0024 mol) **Benzoilperoksit** ve 400 mL **Toluen** kullanılarak, genel sentez reçetesine uygun şekilde sentezlenmiştir

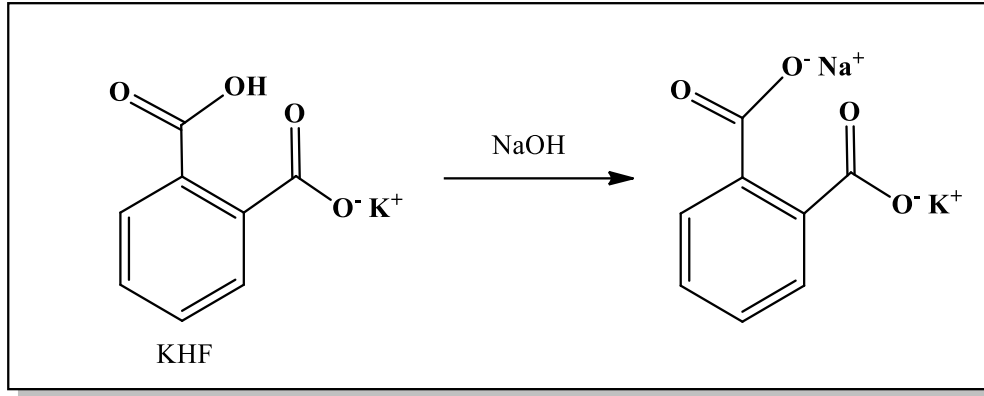
Sentezlenen Kop-5 polimerine, diğer polimerlerdeki gibi saflaştırma işlemi uygulandıktan sonra, kurutulmak üzere etüvde 60-65 °C'de kütle sabit kalıncaya kadar bekletilmiştir. Kurutulan polimer, diğer işlemlerde kullanmak üzere temiz şişelere konularak saklanmıştır.

## 2.1 Titrasyon Yöntemi İle Çözelti İçerisindeki Maleik anhidrit Miktarının Belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin monomer birleşim oranlarının belirlenmesi işlemine geçmeden önce, titrasyonda kullanılacak olan NaOH çözeltisinin konsantrasyonunun tam olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla primer standart madde olan potasyum hidrojen ftalat (KHF) ile pH metre kullanılarak ayarlama işlemi yapılmıştır.

0,611 gram KHF, bir miktar (30 mL) suda çözülmüştür. Çözelti içerisine pH elektrodu daldırılmış (pH: 4.23) ve titrasyon boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Yaklaşık 0.2 M olarak hazırlanmış NaOH çözeltisi, belirli hacimlerde eklenerek, eklenen bazın hacmine karşı pH'daki değişimler kaydedilmiştir.



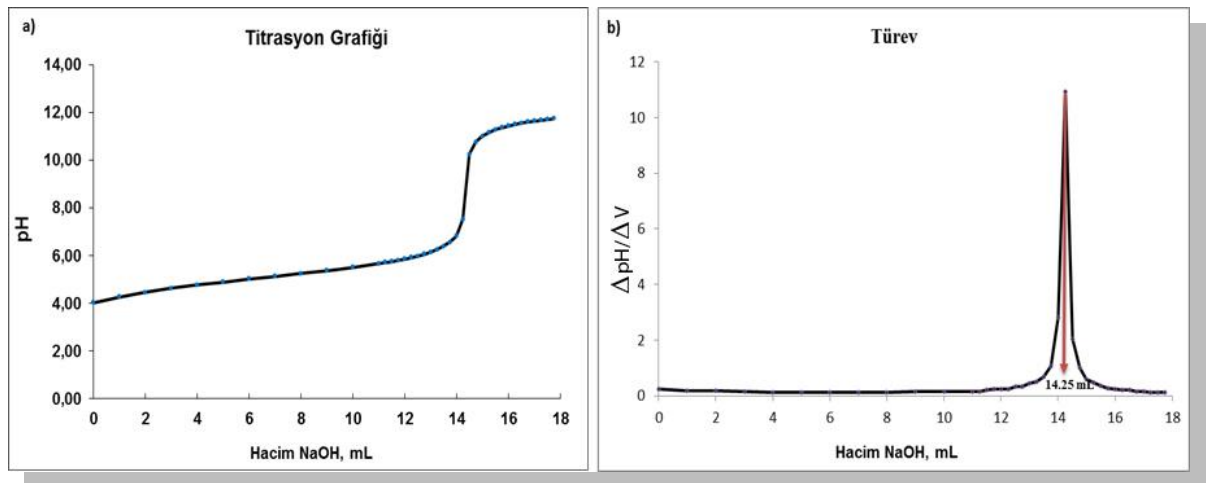
Şekil 2.9: NaOH çözeltisinin KHF ile ayarlanması.

Dönüm noktası belirlenene kadar bu işleme devam edilmiştir. Şekil 2.10.b'deki 1.türev grafiğine bakıldığında dönüm noktası 14.5 mL olarak tespit edilmiştir. NaOH'in derişimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$n_{\text{KHF}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\frac{0.611 \text{ g}}{204.22 \text{ g/mol}} = M \times (14.25 \times 10^{-3})$$

$$M = 0.210 \text{ Molar}$$



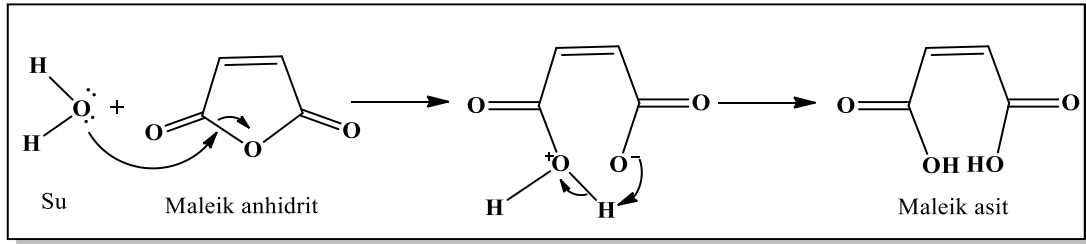
Şekil 2.10: KHF çözeltisinin NaOH ile, a) pH değişim grafiği b) 1. Türev grafiği.

Titrasyon yönteminin mantığı, miktarı bilinmeyen bir maddenin n (analit), derişimi kesin olarak bilinen bir çözelti (titrant) ile verdiği tepkime sonucu, titrantın harcanan hacminden yararlanılarak, bilinmeyen maddenin miktarının bulunmasıdır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen 5 farklı AA-co-MA kopolimerleri içerisindeki MA miktarlarının ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilerek belirlenmesi amaçlanmıştır (Garret ve Guile, 1951; Sclavons, Carlier, Roover, Franquinet, Devaux ve Lecras, 1996).

Bu amaçla öncelikle, kopolimerleşmede kullanılan satın alınmış maleik anhidritin, belirli miktarları, önceden ayarlanmış NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Maleik anhidrit, suda çözündüğünde, anhidrit halkası açılarak maleik asite dönüşmektedir (Nemtoi, 2001) (Şekil 2.11).

İki karboksilli asit içeren maleik asitin 25 °C de 1. ve 2. asitlik sabitleri  $pK_{a1} = 1.83$  ve  $pK_{a2} = 6.07$  dir ( Jaiswal, Ijeri ve Srivastava, 2005).

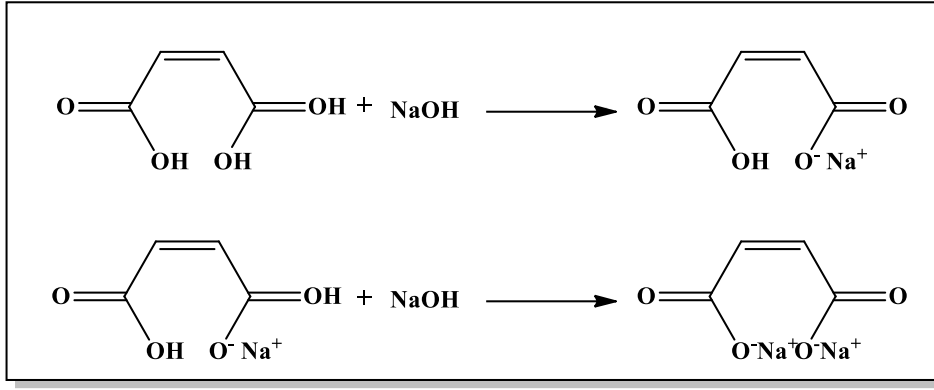


Şekil 2.11: Maleik anhidritin sulu ortamda, maleik asite dönüşüm reaksiyonu.

Maleik anhidrit suda çözündükten sonra, çözeltiye pH metre daldırıldığında çözeltinin pH'ı 2.17 olarak ölçülmüştür. Çözeltinin pH değeri çözelti ortamının asidik olduğunu göstermektedir.

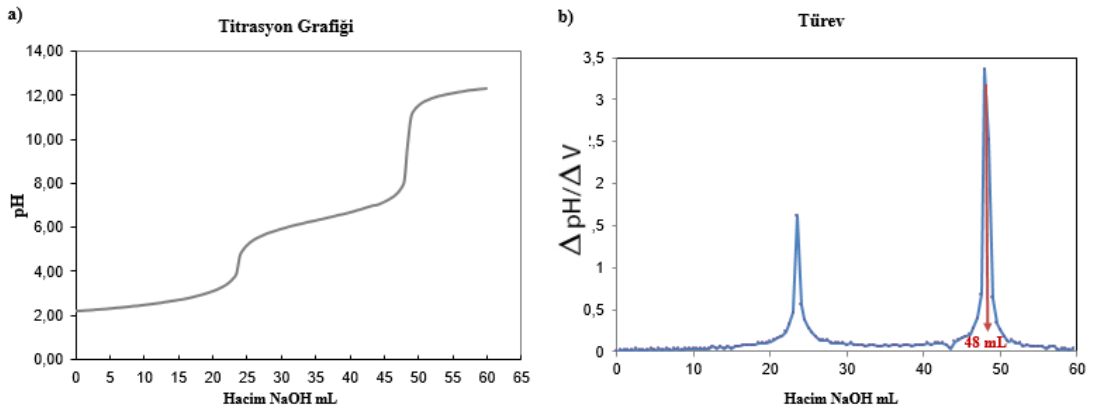
Elde edilen maleik asit çözeltisine, 0.201 M NaOH çözeltisinden mikropipet yardımı ile belirli hacimlerde (0.5 mL) eklenmiş ve eklenen baz hacmine karşı pH'daki değişimler kaydedilmiştir.





Şekil 2.12: Maleik asitin, NaOH ile maleik asit tuzuna dönüşüm reaksiyonları.

Titrasyon sonucunda eklenen NaOH hacmine karşı, pH'daki değişimler grafik haline getirilmiştir. Şekil 2.13'deki grafiklere bakıldığında, X gram MA titrasyon sonunda 48,0 mL NaOH harcandığı görülmüştür.



Şekil 2.13: MA ile NaOH ile , a) pH değişim grafiği b) 1. Türev grafiği

Şekil 2.13'deki grafikler incelendiğinde MA titrasyonu için iki dönüm noktasının olduğu ve dönüm noktalarından biri 23.5 mL NaOH harcamasına, diğeri 48.0 mL ye karşı geldiği görülmüş olup yaklaşık ilk dönümün tam iki katıdır.

Sarf edilen NaOH hacminden yararlanılarak, maleik asitin mol sayısı hesaplanabilir. Çözelti ortamına eklenen her 2 mol NaOH, 1 mol maleik asiti sodyum tuzuna çevirmek için kullanıldığından, maleik asitin mol sayısı, kullanılan NaOH'in mol sayısının yarısına eşittir. Maleik asit ile maleik anhidritin mol sayıları aynı olduğundan maleik asidin mol sayısı da, maleik anhidritin mol sayısına eşittir.

Titrasyon sırasında harcanan NaOH'in mol sayısı,

$$V_{\text{NaOH}} = 48.0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0.201 \text{ Molar}$$

$n = M \times V$  formülünden  $9.648 \times 10^{-3}$  mol olarak hesaplanır.

Maleik anhidritin mol sayısı ise,

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{2} = n_{\text{MA}}$$
$$\frac{9.648 \times 10^{-3}}{2} = 4.824 \times 10^{-3} \text{ mol MA}$$

olarak hesaplanır.

Daha sonra maleik anhidritin molekül ağırlığı (98.06 gr/mol) ve molu kullanılarak, çözelti içerisindeki maleik anhidritin miktarı hesaplanır,

$$n_{\text{MA}} = \frac{m}{m_a}$$
$$4.824 \times 10^{-3} = \frac{m}{98.06} = 0.473 \text{ gr MA}$$

Başlangıçta 0.499 gr olarak tartılan MA, titrasyon sonucunda 0.473 gram olarak tespit edilmiştir.

Böylece saf maleik anhidritin rahatça titre edilebilmesi bize yeni sentezlenecek olan AA-co-MA kopolimerleri içerisindeki MA miktarlarının volumetrik titrasyon yöntemi ile hesaplanabileceğini göstermiştir.

Kopolimer içerisindeki MA miktarlarının hesaplanabilmeside, bize farklı oranlarda monomerlerden başlayarak elde edilen farklı kopolimerlerin birleşme oranları  $(AA)_m (MA)_n$  hakkında oldukça verecektir.

### 3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında, günlük hayatta birçok kullanım alanına sahip akrilamidin, homopolimeri poliakrilamid ve maleik anhidrit ile oluşturduğu 5 ayrı kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin molekül yapılarının aydınlatılmasında infrared spektroskopisi ve sentezlenen kopolimerin birleşme oranlarının belirlenmesinde ise volumetrik analizden yararlanılmıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin infrared spektrumları, oda sıcaklığında 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında katı ATR olarak alınmıştır. İnfrared spektrometresinde ölçüm alınmadan önce, ortamdaki herhangi bir türün katkısının olmaması için cihaza öncelikle hava background olarak tanımlanmıştır. Daha sonra sentezlenen polimerlerin katı halde FTIR spektrumları alınmıştır.

Daha önce yapılan birçok çalışmada maleik anhidritin reaktiflik oranının sıfır (0) veya sıfır civarında olduğu bildirilmiştir. Buda maleik anhidritin kendi kendisi ile polimerleşme isteğinin çok düşük ya da hiç olmadığı anlamına gelmektedir (Abhijeet ve Basavaraju, 2017).

Akrilamid maleik anhidrit reaktiflik oranları sırası ile literatürde 0.56 – 0 olarak verildiğinden, sentezlenen kopolimerde akrilamid katkısının daha fazla olması, anhidrit yapısının ise daha az olması normaldir (Brandrup,1999).

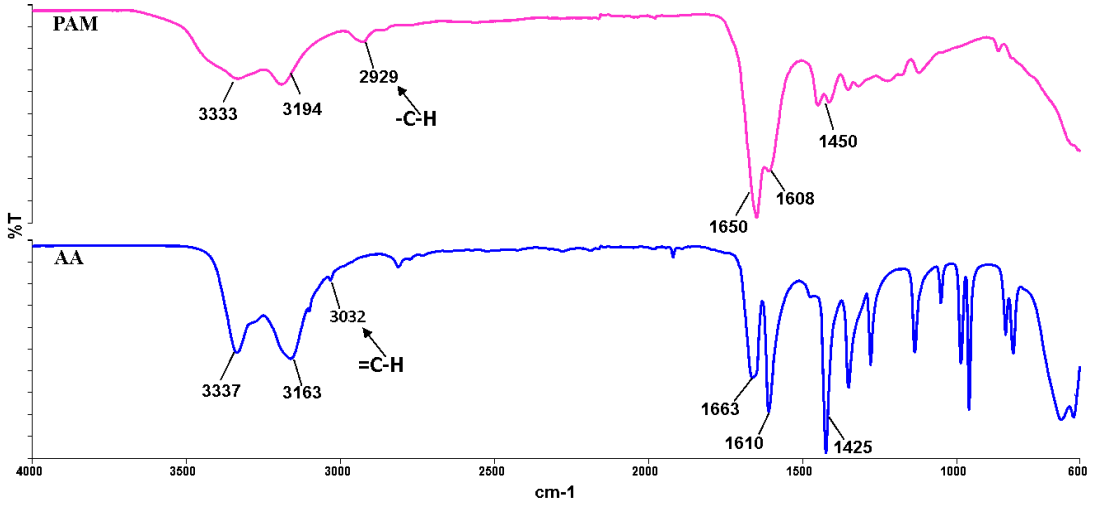
Elde edilen kopolimer suda çözüldüğünde maleikanhidrit halkası su ile reaksiyona girerek maleik asite dönüşür (Nemtoi, Beldie, Tircolea, Popa, Cretescu, Humelnicu, 2001). Belirli bir miktar alınan kopolimer içerisindeki maleik asit fonksiyonel grupları baz ile titre edilerek içerisindeki maleik asit miktarları tespit edilir. Akrilamid yapısında baza duyarlı bir kısım olmadığından, titrasyon değerlerini etkilemez.

Titrasyondaki verilerden kopolimer içerisindeki maleik anhidrit ve akrilamid oranlarına geçilir. Böylece kopolimer monomer bileşim oranları tespit edilir.

### 3.1 PAM Homopolimerinin Yapı Analizi

Sentezlenen akrilamid homopolimerinin, molekül yapısı doğruluğu infrared spektroskopisi ile tespit edilmiştir (Murugan, Mohan ve Bigotto, 1998). İnfrared spektrumu oda sıcaklığında  $600-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında katı ATR olarak alınmıştır.

Sentezde kullanılan AA monomeri ve sentezlenen katı PAM'ın FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.1' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



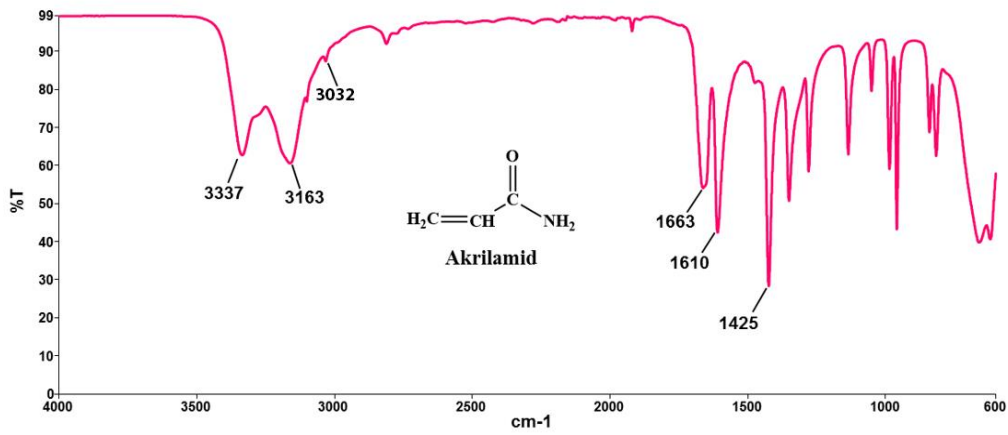
Şekil 3.1: (AA) Akrilamid ve (PAM) Poliakrilamidin FTIR Spektrumları.

Şekil 3.1' deki FTIR spektrumuna bakıldığında,  $3032\text{ cm}^{-1}$ 'deki akrilamidin alkenik  $=\text{C-H}$  gerilme titreşimlerinin, polimerleşme sonucunda ortadan kaybolduğu ve  $2929\text{ cm}^{-1}$  de alifatik  $-\text{C-H}$  gerilme titreşimlerinin oluştuğu görülmüştür. Ayrıca yine  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'deki akrilamidin  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimlerinin, polimerleşme sonucunda kaybolduğu görülmüştür. Bu veriler akrilamid monomerinin, poliakrilamide dönüştüğünü göstermektedir.

### 3.2 Kop-1'in Yapı Analizi

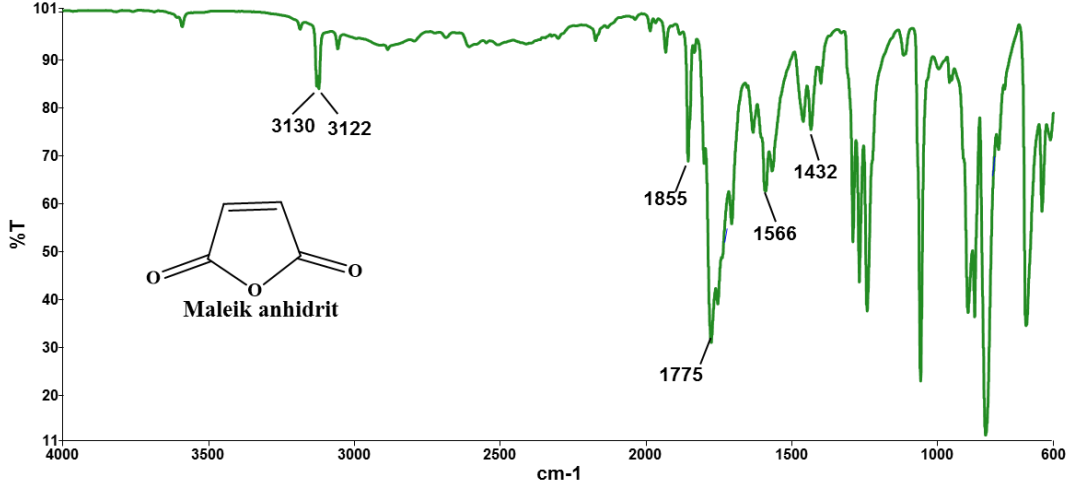
Sentezlenen akrilamid-maleik anhidrit kopolimeri (Kop-1) molekül yapının aydınlatılmasında infrared spektroskopisinden yararlanılmıştır. İnfrared cihazında ölçüm alınmadan önce havadaki moleküllerden kaynaklanan soğurmaları yok etmek için, cihaza hava kör olarak tanıtılmıştır.

Sentezlenecek olan AA-co-MA spektrumlarının daha rahat anlaşılması ve başlangıç maddeleri ile karşılaştırılması amaçlı her bir monomerin FTIR ATR spektrumu alınarak incelenmiştir. Akrilamid FTIR Spektrumu Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Akrilamidin FTIR spektrumu.

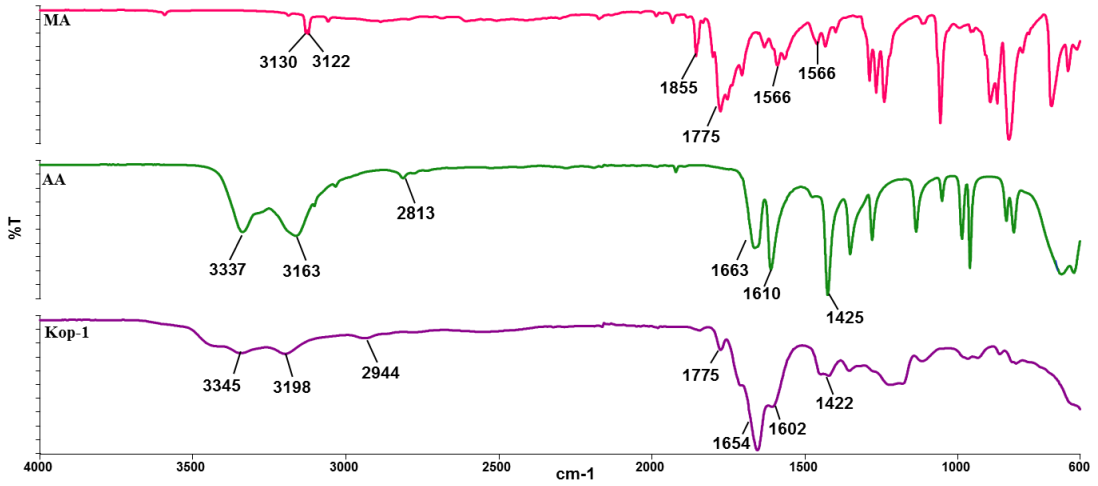
Şekil 3.2' de verilmiş olan AA spektrumuna bakıldığında, 3337 cm<sup>-1</sup> ve 3163 cm<sup>-1</sup>' de akrilamidin N-H bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1663 cm<sup>-1</sup>' de C=O bağının gerilme titreşimi, 1610 cm<sup>-1</sup>' de C=C bağının gerilme titreşimi ve 1425 cm<sup>-1</sup> 'de N-H bağının eğilme titreşimi görülmektedir. Maleik anhidritin FTIR Spektrumu Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3: Maleik anhidritin IR Spektrumu.

Şekil 3.3'deki spektruma bakıldığında, 3130 cm<sup>-1</sup> ve 3122 cm<sup>-1</sup>' de maleik anhidritin alkenik =C-H bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1855 cm<sup>-1</sup> ve 1775 cm<sup>-1</sup>' de C=O bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1566 cm<sup>-1</sup>'de C=C bağının gerilme titreşimi, 1432cm<sup>-1</sup>' de C-O bağının gerilme titreşimi görülmektedir.

Sentezlenen Kop-1 FTIR spektrumu karşılaştırma amaçlı, MA ve AA spektrumları ile birlikte Şekil 3.4' de verilmiştir.



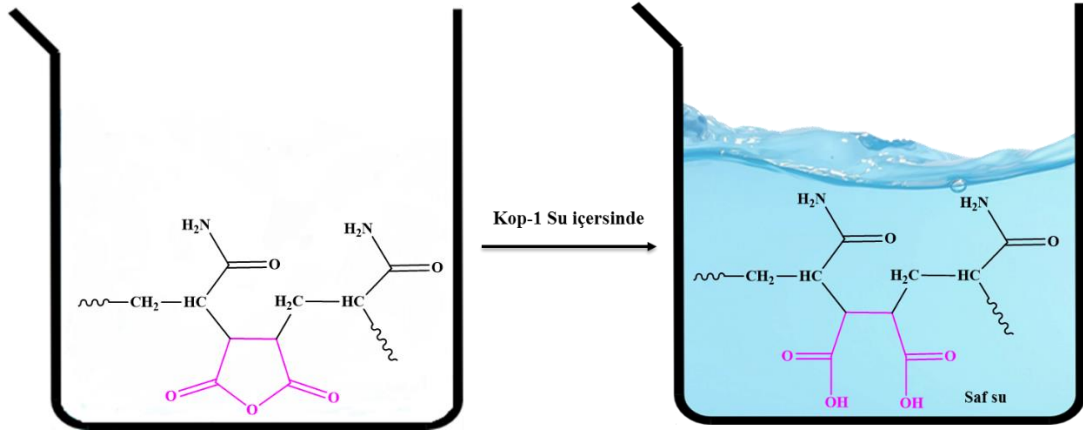
Şekil 3.4: MA, AA ve Kop-1'in FT IR Spektrumları.

Şekil 3.4' deki Kop-1 kopolimerinin spektrumuna bakıldığında, 3345 cm<sup>-1</sup> ve 3198 cm<sup>-1</sup>' de akrilamidin N-H bağının gerilme titreşimi, 2944 cm<sup>-1</sup>' de alifatik -C-H gerilme titreşimi, 1775 cm<sup>-1</sup>' de anhidritin C=O gerilme titreşimi, 1654 cm<sup>-1</sup>' de

akrilamidin C=O gerilme titreşimi, 1602  $\text{cm}^{-1}$ ' de akrilamidin N-H eğilme titreşimi, 1422  $\text{cm}^{-1}$ ' de anhidritin C-O gerilme titreşimi görülmektedir.

### Titrasyon ile Kop-1'in Kopolimer Bileşiminin Belirlenmesi

Sentezlenen AA-MA kopolimerinin içindeki monomer oranlarının belirlenmesi için öncelikle sentezlenen kopolimer suda çözülmüştür. Kopolimer suda çözüldüğünde, kopolimer içinde bulunan maleik anhidrit halkası su ile etkileşerek maleik asite dönüştüğü düşünülmektedir (Şekil 3.5).



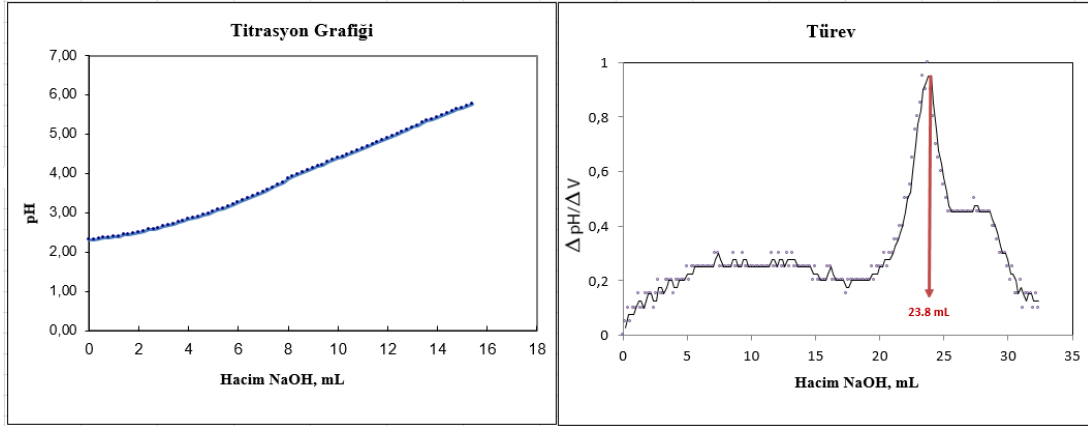
Şekil 3.5: Kop-1'in su içerisinde asite dönüşümü.

Elde edilen maleik asit, konsantrasyonu belirli olan NaOH çözeltisi ile titre edilerek, sarf edilen NaOH hacminden, kopolimer içerisindeki maleik anhidritin mol sayısı bulunabilir.

Sentezlenen AA-MA kopolimerinin, monomer bileşimini belirlemek üzere Kop-1'den 1.00 gram tartılarak bir 100 mL'lik behere alındıktan sonra üzerine yaklaşık 30-40 mL kadar saf su eklenmiş ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Polimer suda tamamen çözüldükten sonra, çözeltinin pH'ı 2.49 olarak ölçülmüştür. Kopolimer içerisinde maleik anhidritlerin, su ile etkileşerek maleik asite dönüştüğü, çözeltinin pH'sına bakılarak da anlaşılmaktadır. Kopolimerde içerisinde maleik asite dönüşen yapılar, 0,210 M NaOH çözeltisi ile titre edilerek sodyum tuzuna çevrilmiş ve kullanılan ayarlı NaOH miktarından polimer içerisindeki -COOH miktarı tespit edilmiştir.

Titrasyon sonunda eklenen NaOH hacmine karşı, pH'daki değişimler grafik haline getirilmiştir. Eklenen NaOH hacmine karşı pH'daki değişimler grafiğe geçirilerek dönüm noktaları tespit edilmiştir.

Şekil 3.6.b'deki 1. türev grafiğine bakıldığında, titrasyon sonunda harcanan NaOH miktarı 23,8 mL olarak tespit edilmiştir.



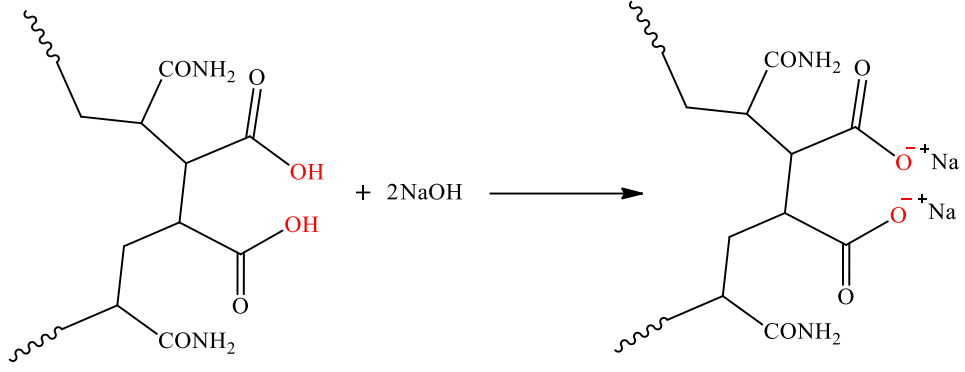
Şekil 3.6: a) Kop-1'in titrasyon grafiği b) Kop-1'in 1. Türev grafiği.

Sarf edilen NaOH hacminden yararlanılarak polimerdeki maleik asitin mol sayısı hesaplanabilir.

Bu hesaplamalarda kullanılacak yöntem;

1. Polimer içerisindeki 1 mol Maleik asit için, 2 mol NaOH harcanır.
2. Maleik asitin mol sayısı NaOH'ın mol sayısı titrasyonda kullanılan ve molü rahatlıkla hesaplanabilen NaOH'ın mol sayısının yarısına eşittir.
3. Polimer içerisinde maleik anhidritin suda çözünme ile oluşan maleik asitin ve polimerik yapı içerisindeki maleik anhidritin mol oranları da 1:1 olduğundan, maleik asitin mol sayısı da, polimerdeki maleik anhidritin mol sayısına eşittir.





Şekil 3.7: Maleik asitin, sodyum tuzuna dönüşüm reaksiyonu.

Titrasyon sırasında harcanan NaOH'in mol sayısı,

$$V_{\text{NaOH}} = 23.8 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0.210 \text{ Molar}$$

$$n = M \times V$$

formülünden  $4.998 \times 10^{-3}$  mol olarak hesaplanır. Maleik anhidritin mol sayısı ise,

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

$$\frac{4.998 \times 10^{-3}}{2} = 2,49 \times 10^{-3} \text{ mol MA}$$

olarak hesaplanır.

Bu verilerden başlangıçta titrasyon için alınan 1.00 gr polimer içerisindeki kaç gr maleikanhidrit olduğu da rahatça hesaplanır.

Maleik anhidritin molekül ağırlığı (98.06gr/mol) ve titrasyonda elde edilen molü kullanılarak, polimer içerisinde ki maleik anhidritin miktarı hesaplayacak olursak,

$$n_{\text{MA}} = \frac{m}{ma}$$

$$2,49 \times 10^{-3} = \frac{m}{98.06} = 0.245 \text{ gr MA}$$

Titrasyon sonucuna göre 1.00 gram kopolimer içinde, 0.245 gram maleik anhidrit bulunduğu tespit edilmiştir. Başlatıcıdan gelen katkıların çok az olduğu kabul edilirse ve kopolimerin kütlesi, içerisinde bulunan maleik anhidrit ve akrilamidin kütlesi toplamı olduğu bilindiğine göre, başlangıçta belirli miktarda alınan kopolimer kütlesinden, titrasyondan yararlanarak bulduğumuz polimerdeki maleik anhidritin kütlesi çıkarılarak polimerdeki akrilamidin kütlesi bulunabilir. Ozaman 1.00 gram kopolimer içerisinde, 0.245 gram maleik anhidrit olduğuna göre polimer içerisindeki akrilamidin kütlesi,

$$\text{Polimerin Kütlesi} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + \text{Maleik anhidritin Kütlesi}$$

$$1.00 \text{ gr} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + 0.245 \text{ gr}$$

$$\text{Akrilamidin Kütlesi} = 0.755 \text{ gram}$$

olarak bulunur.

1 gr polimer içerisinde bulunan akrilamidin kütlesi bulunduğuna göre, molekül ağırlığı (71.06gr/mol) bilenen akrilamidin 1 gr kopolimerdeki mol sayıda bulunabilir,

$$n_{AA} = \frac{m}{m_a}$$

$$n_{AA} = \frac{0.755}{71.06} = 10.62 \times 10^{-3} \text{ mol AA}$$

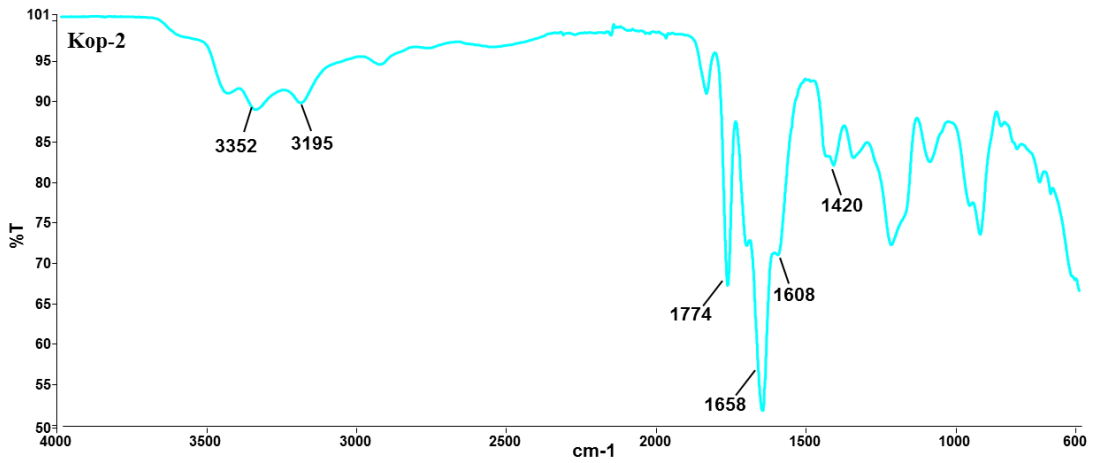
1.00 gram kopolimer içerisindeki akrilamid ve maleik anhidritin mol oranları bulunduğuna göre, kopolimerdeki monomerlerin birleşme oranları mol cinsinden,

$$\text{Kopolimeri Birleşme Oranı} = \frac{n_{AA}}{n_{MA}} = \frac{10.69 \times 10^{-3} \text{ mol AA}}{2,49 \times 10^{-3} \text{ mol MA}} = 4,3$$

olarak bulunur. Titrasyon en 3 defa tekrarlanarak ortalama değeri  $n_{AA} / n_{MA}$  4.5 alınmıştır.

Sonuç olarak kopolimer zincirinin, yaklaşık 4 birim akrilamidden sonra 1 birim maleik anhidrit gelecek şekilde dizelendiği düşünülmektedir.

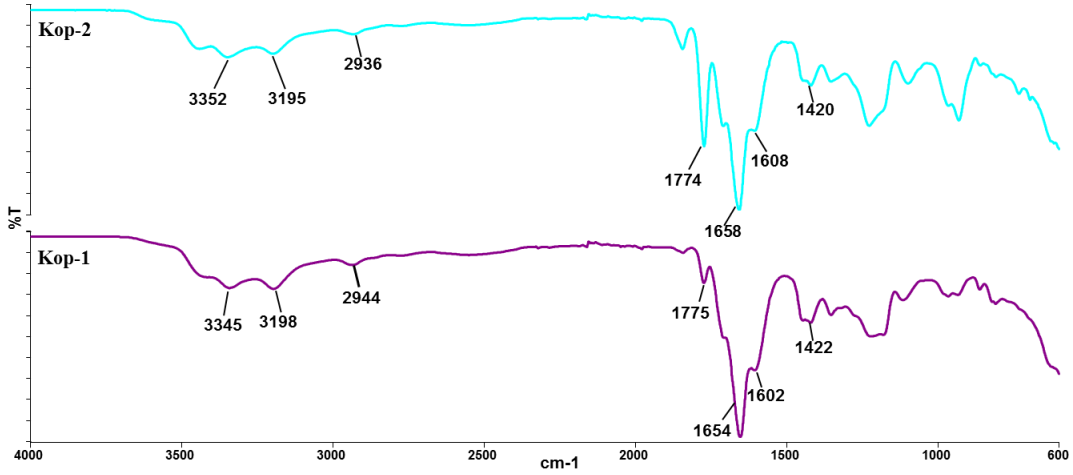
### 3.3 Kop-2'nin Yapı Analizi



Şekil 3.8: Kop-2'nin FTIR Spektrumu.

Şekil 3.8' de verilmiş olan Kop-2'nin infrared spektrumuna bakıldığında,  $3352 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3195 \text{ cm}^{-1}$ ' de akrilamidin N-H bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri,  $2936 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme titreşimi,  $1774 \text{ cm}^{-1}$ ' de anhidritin C=O gerilme titreşimi,  $1658 \text{ cm}^{-1}$ ' de akrilamidin C=O gerilme titreşimi,  $1608 \text{ cm}^{-1}$ ' de akrilamidin N-H gerilme titreşimi ve  $1420 \text{ cm}^{-1}$ ' de anhidritin C-O gerilme titreşimi görülmüştür.

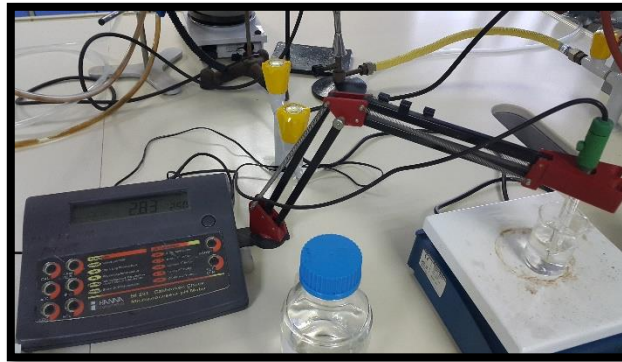
Kop-2'nin sentezi sırasında reaksiyon ortamına katılan monomerlerin mol oranları 1(AA):5(MA) olduğundan polimer zinciri içinde, Kop-1 polimerine göre daha fazla maleik anhidrit olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.9' da verilen spektruma bakıldığında da, Kop-2'nin  $1774 \text{ cm}^{-1}$ ' deki anhidritten kaynaklanan C=O gerilme titreşiminin şiddetinin, Kop-1  $1775 \text{ cm}^{-1}$ ' deki C=O gerilme titreşimine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Sonuç olarak polimer zinciri içerisine ne kadar fazla maleik anhidrit katılırsa, spektrumda maleik anhidritten kaynaklanan titreşimlerin şiddetinin Lambert Beer yasası gereği o oranla artacağı açıktır.



Şekil 3.9: Kop-2 ve Kop-1'in FTIR spektrumu karşılaştırması (Spektrumlar C=O pik şiddetlerini rahat gözlemek amaçlı split formunda gösterilmiştir).

### Titrasyon ile Kop-2'in Kopolimer Bileşiminin Belirlenmesi

Sentezlenen Kop-2 kopolimerinin monomer bileşim oranlarını belirlemek üzere polimerden 1.00 gram dört basamaklı hassas terazide tartılarak, bir behere alınmıştır. Üzerine yaklaşık 30-40 mL kadar saf su eklenmiş ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Polimer suda tamamen çözündükten sonra, çözeltiye kalibre edilmiş bir pH metre daldırılmıştır ve 0.210 M NaOH çözeltisi ile titrasyona başlanmıştır. Şekil 3.10' da titrasyon düzeneğinin bir görüntüsü verilmiştir.

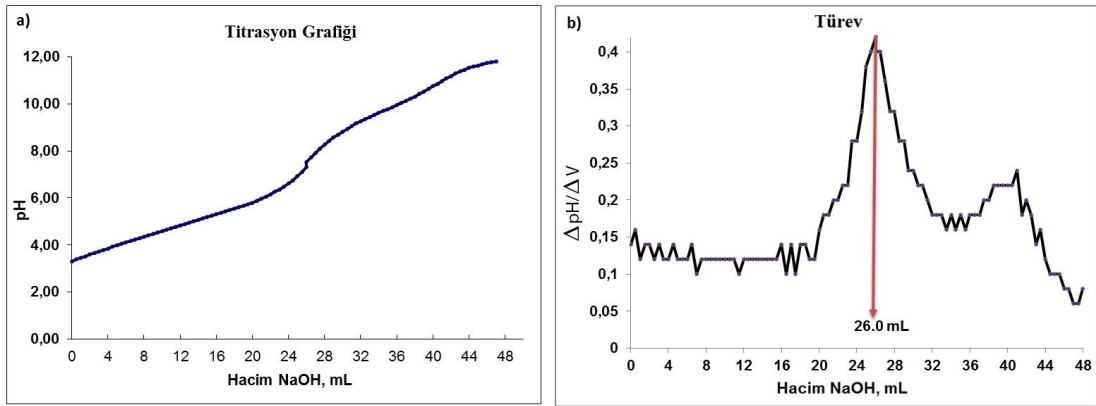


Şekil 3.10: Titrasyon düzeneği.

Titrasyon boyunca mikro pipet yardımıyla 0.5 mL eklenen NaOH hacmine karşı, pH'daki değişimler kaydedilmiştir. Titrasyon sonunda elde edilen pH ve NaOH verileri, Excele aktarılıp grafiğe geçirilerek dönüm noktaları tespit edilmiştir.

Dönüm noktasının daha iyi gözlenmesi için 1. Türev (dpH/dV)' a karşı harcanan NaOH hacmi (V) titrasyon grafiği çizilmiştir.

Şekil 3.11 b' deki 1. türev grafiğine bakıldığında, titrasyon sonunda harcanan NaOH miktarı 26.0 mL olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.11: a) Kop-2'in titrasyon grafiği b) Kop-2'in 1. türev grafiği.

Titrasyon sonunda sarf edilen NaOH hacminden ve derişimden yararlanılarak 1 gr kopolimer içerisindeki maleik anhidritin mol sayısı hesaplanmıştır.

Titrasyon sırasında harcanan NaOH'in mol sayısı,

$$V_{\text{NaOH}} = 26 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0.210 \text{ Molar}$$

$n = M \times V$  formülünden  $5.46 \times 10^{-3}$  mol olarak hesaplanır. Maleik anhidritin mol sayısı ise,

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

$$\frac{5.46 \times 10^{-3}}{2} = 2.73 \times 10^{-3} \text{ mol MA}$$

olarak hesaplanır.

Daha sonra maleik anhidritin molekül ağırlığı (98.06gr/mol) ve 1 gr kopolimer içerisindeki molü kullanılarak, polimer içerisinde ki maleik anhidritin miktarı hesaplanabilir,

$$n_{MA} = \frac{m}{m_a}$$

$$2.73 \times 10^{-3} = \frac{m}{98.06} = 0.268 \text{ gr MA}$$

Titrasyon sonucuna göre 1.00 gram kopolimer içinde, 0.268 gram maleik anhidrit bulunduğu tespit edilmiştir. 1.00 gram kopolimer içerisinde, 0.268 gram maleik anhidrit olduğuna göre polimer içerisindeki akrilamidin kütlesi,

Polimerin Kütlesi = Akrilamidin Kütlesi + Maleik anhidritin Kütlesi
---

$$1.00 \text{ gr} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + 0.268 \text{ gr}$$

$$\text{Akrilamidin Kütlesi} = 0.732 \text{ gram}$$

olarak bulunur.

1 gr kopolimer içerisindeki akrilamidin kütlesi bulunduğuna göre, molekül ağırlığı (71.06gr/mol) bilenen akrilamidin 1 gr kopolimerdeki mol sayıda bulunabilir,

$$n_{AA} = \frac{m}{m_a}$$
$$n_{AA} = \frac{0.732}{71.06} = 10.3 \times 10^{-3} \text{ mol AA}$$

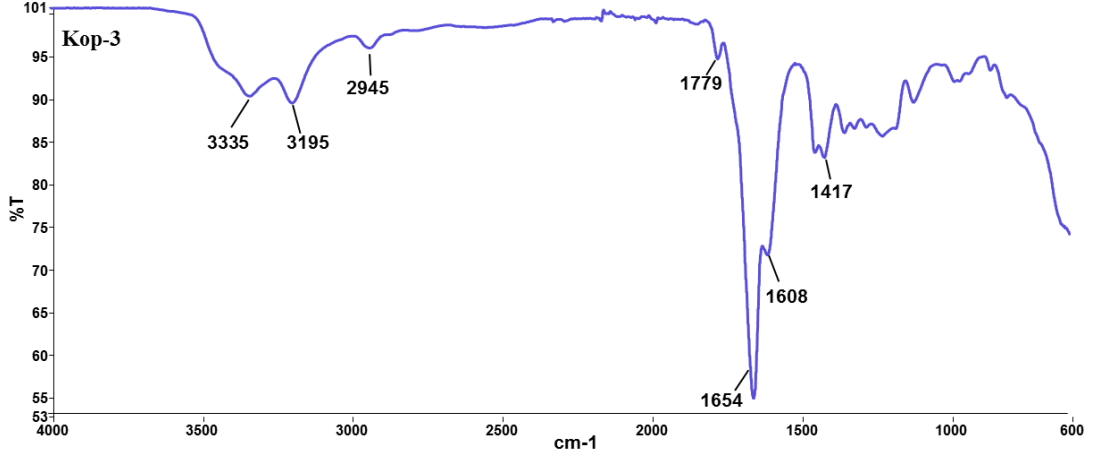
1.00 gram kopolimer içerisindeki akrilamid ve maleik anhidritin mol oranları bulunduğuna göre, kopolimerdeki monomerlerin birleşme oranları mol cinsinden,

$$\text{Kopolimeri Birleşme Oranı} = \frac{n_{AA}}{n_{MA}} = \frac{10.3 \times 10^{-3} \text{ mol AA}}{2.73 \times 10^{-3} \text{ mol MA}} = 3.8$$

olarak bulunur. olarak bulunur. Titrasyon en 3 defa tekrarlanarak ortalama değeri  $n_{AA} / n_{MA}$  3.2 alınmıştır.

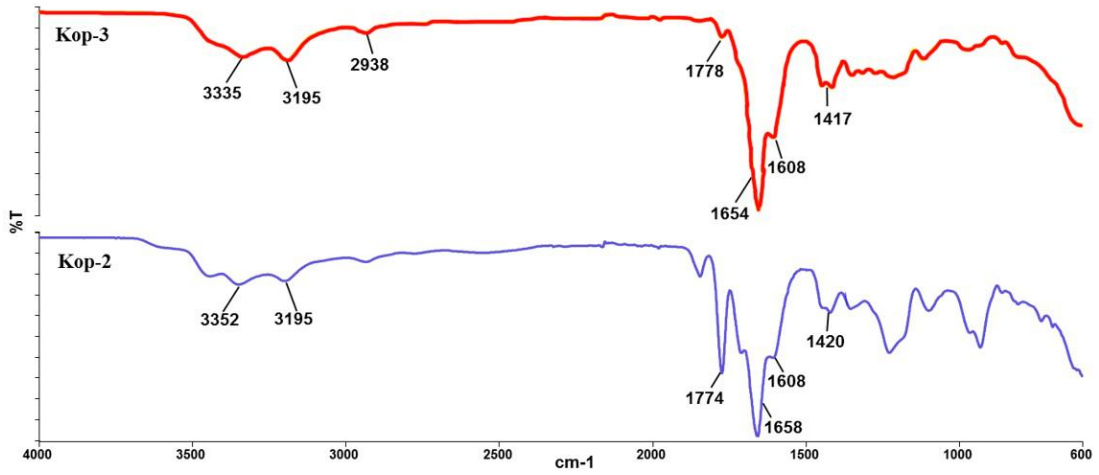
Sonuç olarak kopolimer zincirinin, yaklaşık 4 birim akrilamidden sonra 1 birim maleik anhidrit gelecek şekilde dizelendiği düşünülmektedir

### 3.4 Kop-3'ün Yapı Analizi



Şekil 3.12: Kop-3'ün FTIR spektrumu.

Şekil 3.12' de verilmiş olan Kop-3'nin infrared spektrumuna bakıldığında, 3335 cm<sup>-1</sup> ve 3195 cm<sup>-1</sup>' de akrilamidin N-H bağının simetrik ve asimetrik gerileme titreşimleri, 2945 cm<sup>-1</sup>' de alifatik C-H gerilme titreşimi, 1779 cm<sup>-1</sup>' de anhidritin C=O gerilme titreşimi, 1654 cm<sup>-1</sup>' de akrilamidin C=O gerilme titreşimi, 1608 cm<sup>-1</sup>' de akrilamidin N-H gerilme titreşimi ve 1417 cm<sup>-1</sup>' de anhidritin C-O gerilme titreşimi görülmüştür.



Şekil 3.13: Kop-3 ve Kop-2'nin FTIR spektrumu.

Kop-3'nin sentezi sırasında reaksiyon ortamına katılan monomerlerin mol oranları 5(AA):1 (MA) olduğundan polimer zinciri içerisinde, Kop-2 polimerine göre daha az maleik anhidrit olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.13' de verilen spektruma bakıldığında da, Kop-3'nin 1778  $\text{cm}^{-1}$ ' deki anhidritten kaynaklanan C=O gerilme titreşiminin şiddetinin, Kop-2'nin 1774' deki C=O gerilme titreşimine göre daha az olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak polimer zinciri içerisindeki maleik anhidrit miktarı azaldıkça, maleik anhidritten kaynaklanan titreşimlerin şiddetinin o oranla azalacağı düşüncesinin doğruluğu spektrumlardan da rahatça görülmektedir.

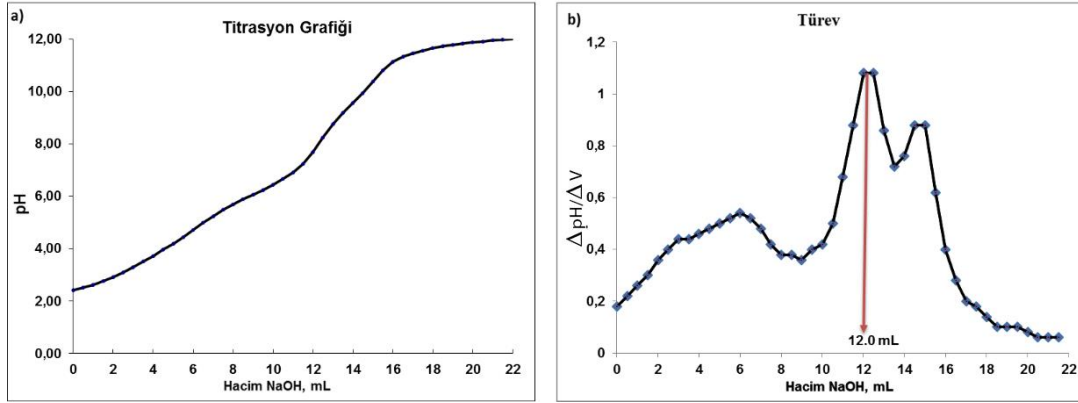
### **Titrasyon ile Kop-3'ün Kopolimer Bileşiminin Belirlenmesi**

Sentezlenen Kop-3 kopolimerinin monomer bileşim oranlarını belirlemek üzere, polimerden 1.00 gram tartılarak, bir behere alınmıştır. Üzerine yaklaşık 30-40 mL kadar saf su eklenmiş ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla çözünene kadar karıştırılmıştır. Polimer suda çözüldükten sonra, çözeltiye pH metre daldırılmıştır ve 0.210 M NaOH çözeltisinden mikro pipet yardımıyla her seferde 0,5 mL olacak şekilde eklenerek titrasyona başlanmıştır.

Titrasyon boyunca eklenen NaOH hacmine karşı, pH'daki değişimler kaydedilmiştir. Titrasyon sonunda veriler, grafiğe geçirilerek dönüm noktaları tespit



edilmiştir. Şekil 3.14 b'deki 1. türev grafiğine bakıldığında, titrasyon sonunda harcanan NaOH miktarı 12 mL olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.14: a) Kop-3'in titrasyon grafiği b) Kop-3'in 1. türev grafiği.

Titrasyon sonunda sarf edilen NaOH hacminden yararlanılarak kopolimer içerisinde ki maleik anhidritin mol sayısı hesaplanmıştır.

Titrasyon sırasında harcanan NaOH'in mol sayısı,

$$V_{\text{NaOH}} = 12 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0.210 \text{ Molar}$$

$n = M \times V$  formülünden  $2.52 \times 10^{-3}$  mol olarak hesaplanır. Maleik anhidritin mol sayısı ise,

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

$$\frac{2.52 \times 10^{-3}}{2} = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol MA}$$

olarak hesaplanır. Daha sonra maleik anhidritin molekül ağırlığı (98.06gr/mol) ve molü kullanılarak, polimer içerisinde ki maleik anhidritin miktarı hesaplanabilir,

$$n_{\text{MA}} = \frac{m}{m_a}$$

$$1.26 \times 10^{-3} = \frac{m}{98.06} = 0.123 \text{ gr MA}$$

Titrasyon sonucuna göre 1.00 gram kopolimer içinde, 0.123 gram maleik anhidrit bulunduğu tespit edilmiştir. 1.00 gram kopolimer içerisinde, 0.123 gram maleik anhidrit olduğuna göre polimer içerisindeki akrilamidin kütlesi,

$$\text{Polimerin Kütlesi} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + \text{Maleik anhidritin Kütlesi}$$

$$1.00 \text{ gr} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + 0.123 \text{ gr}$$

$$\text{Akrilamidin Kütlesi} = 0.877 \text{ gram}$$

olarak bulunur. Akrilamidin kütlesi bulunduğuna göre, molekül ağırlığı (71.06gr/mol) bilenen akrilamidin kopolimerdeki mol sayıda bulunabilir,

$$n_{AA} = \frac{m}{m_a}$$

$$n_{AA} = \frac{0.877}{71.06} = 12.3 \times 10^{-3} \text{ mol AA}$$

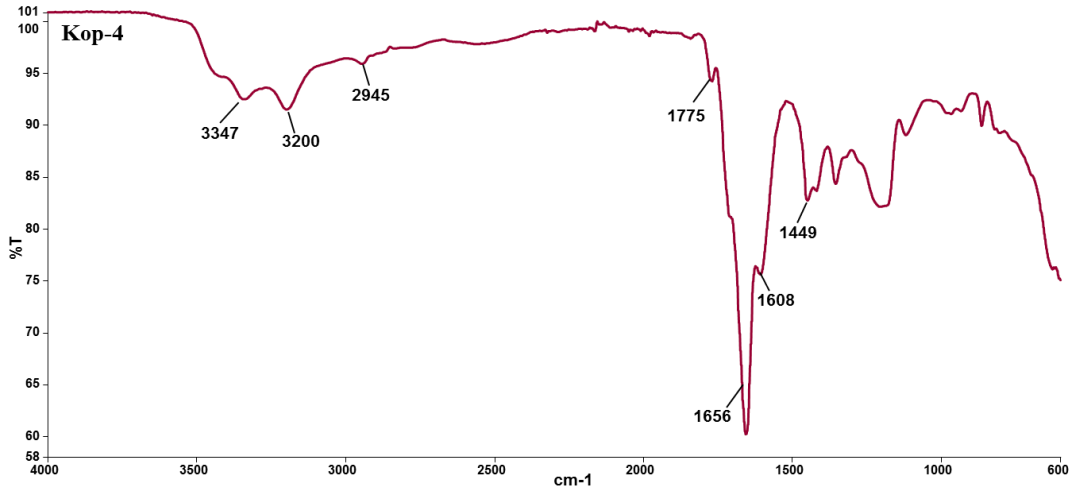
1.00 gram kopolimer içerisindeki akrilamid ve maleik anhidritin mol oranları bulunduğuna göre, kopolimerdeki monomerlerin birleşme oranları mol cinsinden,

$$\text{Kopolimeri Birleşme Oranı} = \frac{n_{AA}}{n_{MA}} = \frac{12.3 \times 10^{-3} \text{ mol AA}}{1.26 \times 10^{-3} \text{ mol MA}} = 9.8$$

olarak bulunur. olarak bulunur. Titrasyon 3 defa tekrarlanarak ortalama değeri  $n_{AA} / n_{MA}$  9.7 alınmıştır.

Sonuç olarak kopolimer zincirinin, yaklaşık 10 birim akrilamidden sonra 1 birim maleik anhidrit gelecek şekilde dizelendiği düşünülmektedir.

### 3.5 Kop-4'ün Yapı Analizi



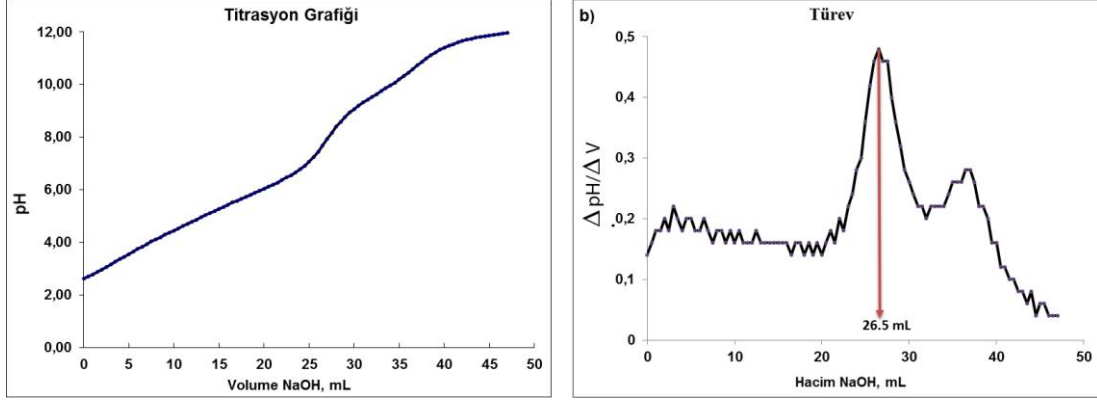
Şekil 3.15: Kop-4'ün FTIR spektrumu.

Şekil 3.15' de verilmiş olan Kop-4'nin infrared spektrumuna bakıldığında, 3347 cm<sup>-1</sup> ve 3200 cm<sup>-1</sup>' de akrilamidin N-H bağının simetrik ve asimetrik gerileme titreşimleri, 2945 cm<sup>-1</sup>' de alifatik -C-H gerilme titreşimi, 1775 cm<sup>-1</sup>' de anhidritin C=O gerilme titreşimi, 1656 cm<sup>-1</sup>' de akrilamidin C=O gerilme titreşimi, 1608 cm<sup>-1</sup>' de akrilamidin N-H gerilme titreşimi ve 1449 cm<sup>-1</sup>' de anhidritin C-O gerilme titreşimi görülmüştür.

#### Titrasyon ile Kop-4'ün Kopolimer Bileşiminin Belirlenmesi

Sentezlenen Kop-4 kopolimerinin monomer bileşim oranlarını belirlemek üzere, polimerden 1.00 gram tartılarak, bir behere alınmıştır. Üzerine yaklaşık 30-40 mL kadar saf su eklenmiş ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Polimer suda çözündükten sonra, çözeltiye pH metre daldırılmıştır ve 0.210 M NaOH çözeltisi ile titrasyona başlanmıştır.

Titrasyon boyunca eklenen NaOH hacmine karşı, pH'daki değişimler kaydedilmiştir. Titrasyon sonunda veriler, grafiğe geçirilerek dönüm noktaları tespit edilmiştir. Şekil 3.16.b' deki türev grafiğine bakıldığında, titrasyon sonunda harcanan NaOH miktarı 26.5 mL olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.16: a) Kop-4'ün titrasyon grafiği b) Kop-4'ün 1. türev grafiği.

Titrasyon sonunda sarf edilen NaOH hacminden yararlanılarak kopolimer içerisinde ki maleik anhidritin mol sayısı hesaplanmıştır.

Titrasyon sırasında harcanan NaOH'in mol sayısı,

$$V_{\text{NaOH}} = 26.5 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0.210 \text{ Molar}$$

$n = M \times V$  formülünden  $5.56 \times 10^{-3}$  mol olarak hesaplanır. Maleik anhidritin mol sayısı ise,

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

$$\frac{5.56 \times 10^{-3}}{2} = 2.78 \times 10^{-3} \text{ mol MA}$$

olarak hesaplanır. Daha sonra maleik anhidritin molekül ağırlığı (98.06gr/mol) ve molü kullanılarak, polimer içerisinde ki maleik anhidritin miktarı hesaplanabilir,

$$n_{\text{MA}} = \frac{m}{m_a}$$

$$2.78 \times 10^{-3} = \frac{m}{98.06} = 0.273 \text{ gr MA}$$

Titrasyon sonucuna göre 1.00 gram kopolimer içerisinde, 0.273 gram maleik anhidrit bulunduğu tespit edilmiştir. 1.00 gram kopolimer içerisinde, 0.273 gram maleik anhidrit olduğuna göre polimer içerisindeki akrilamidin kütlesi,

$$\text{Polimerin Kütlesi} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + \text{Maleik anhidritin Kütlesi}$$

$$1.00 \text{ gr} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + 0.273 \text{ gr}$$

$$\text{Akrilamidin Kütlesi} = 0.727 \text{ gram}$$

olarak bulunur. Akrilamidin kütlesi bulunduğuna göre, molekül ağırlığı (71.06gr/mol) bilenen akrilamidin kopolimerdeki mol sayıda bulunabilir,

$$n_{AA} = \frac{m}{m_a}$$

$$n_{AA} = \frac{0.727}{71.06} = 10.2 \times 10^{-3} \text{ mol AA}$$

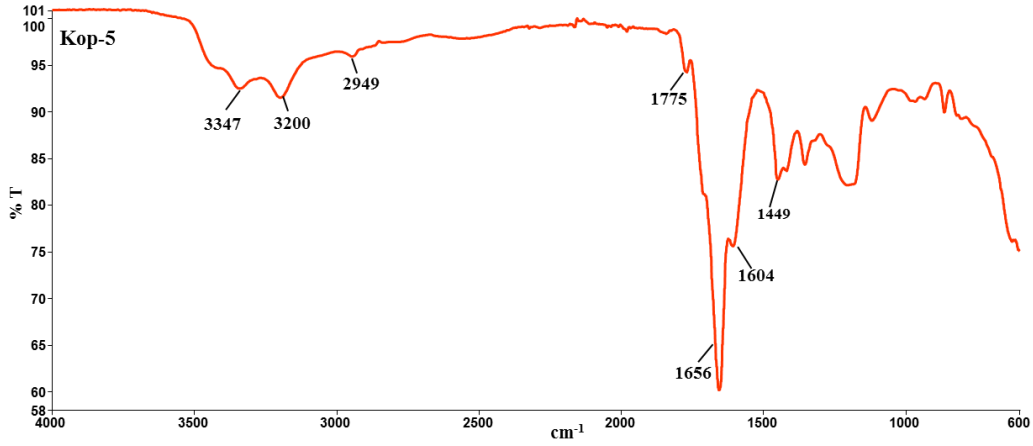
1.00 gram kopolimer içerisindeki akrilamid ve maleik anhidritin mol oranları bulunduğuna göre, kopolimerdeki monomerlerin birleşme oranları mol cinsinden,

$$\text{Kopolimeri Birleşme Oranı} = \frac{n_{AA}}{n_{MA}} = \frac{10.2 \times 10^{-3} \text{ mol AA}}{2.78 \times 10^{-3} \text{ mol MA}} = 3.6$$

olarak bulunur. olarak bulunur. Titrasyon 3 defa tekrarlanarak ortalama değeri  $n_{AA} / n_{MA}$  3.6 alınmıştır.

Sonuç olarak kopolimer zincirinin, yaklaşık 4 birim akrilamidden sonra 1 birim maleik anhidrit gelecek şekilde dizelendiği düşünülmektedir.

### 3.6 Kop-5'in Yapı Analizi



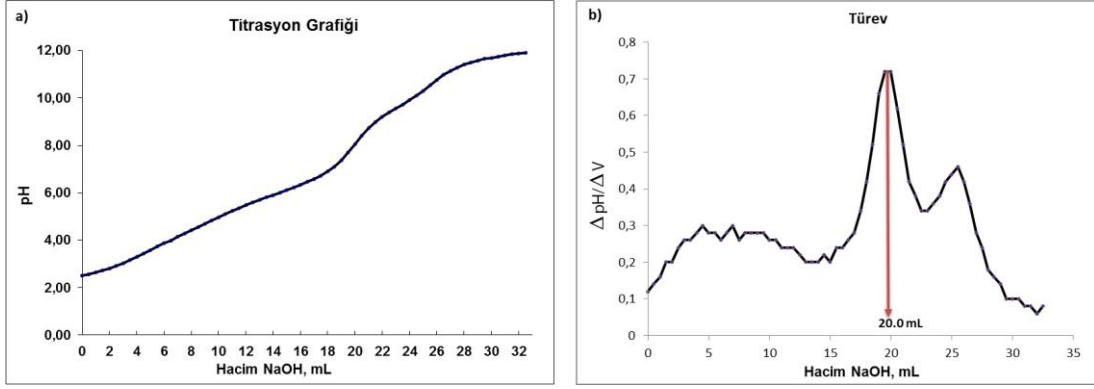
Şekil 3.17: Kop-5'in FTIR spektrumu.

Şekil 3.17' de verilmiş olan Kop-5'nin infrared spektrumuna bakıldığında,  $3347\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$ ' de akrilamidin N-H bağının simetrik ve asimetrik gerileme titreşimleri,  $2949\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik C-H gerilme titreşimi,  $1775\text{ cm}^{-1}$ ' de anhidritin C=O gerilme titreşimi,  $1656\text{ cm}^{-1}$ 'de akrilamidin C=O gerilme titreşimi,  $1604\text{ cm}^{-1}$ 'de akrilamidin N-H gerilme titreşimi ve  $1449\text{ cm}^{-1}$ ' de anhidritin C-O gerilme titreşimi görülmüştür.

#### Titrasyon ile Kop-5'ün Kopolimer Bileşiminin Belirlenmesi

Sentezlenen Kop-5 kopolimerinin monomer bileşim oranlarını belirlemek üzere, polimerden 1.00 gram tartılarak, bir behere alınmıştır. Üzerine yaklaşık 30-40 mL kadar saf su eklenmiş ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Polimer suda çözüldükten sonra, çözeltiye pH metre daldırılmıştır ve 0.210 M NaOH çözeltisi ile titrasyona başlanmıştır.

Titrasyon boyunca eklenen NaOH hacmine karşı, pH'daki değişimler kaydedilmiştir. Titrasyon sonunda veriler, grafiğe geçirilerek dönüm noktaları tespit edilmiştir. Şekil 3.18.b' deki türev grafiğine bakıldığında, titrasyon sonunda harcanan NaOH miktarı 20 mL olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.18: a) Kop-5'in titrasyon grafiği b) Kop-5'ün 1. türev grafiği.

Titrasyon sırasında harcanan NaOH'in mol sayısı,

$$V_{\text{NaOH}} = 20 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0.210 \text{ Molar}$$

$n = M \times V$  formülünden  $4.20 \times 10^{-3}$  mol olarak hesaplanır. Maleik anhidritin mol sayısı ise,

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

$$\frac{4.20 \times 10^{-3}}{2} = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol MA}$$

olarak hesaplanır. Daha sonra maleik anhidritin molekül ağırlığı (98.06gr/mol) ve molü kullanılarak, polimer içerisinde ki maleik anhidritin miktarı hesaplanabilir,

$$n_{\text{MA}} = \frac{m}{m_a}$$

$$2.10 \times 10^{-3} = \frac{m}{98.06} = 0.206 \text{ gr MA}$$

Titrasyon sonucuna göre 1.00 gram kopolimer içerisinde, 0.206 gram maleik anhidrit bulunduğu tespit edilmiştir. 1.00 gram kopolimer içerisinde, 0.206 gram maleik anhidrit olduğuna göre polimer içerisindeki akrilamidin kütlesi,

$$\text{Polimerin Kütlesi} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + \text{Maleik anhidritin Kütlesi}$$

$$1.00 \text{ gr} = \text{Akrilamidin Kütlesi} + 0.206 \text{ gr}$$

$$\text{Akrilamidin Kütlesi} = 0.794 \text{ gram}$$

olarak bulunur. Akrilamidin kütlesi bulunduğuna göre, molekül ağırlığı (71.06gr/mol) bilenen akrilamidin kopolimerdeki mol sayıda bulunabilir,

$$n_{AA} = \frac{m}{m_a}$$

$$n_{AA} = \frac{0.794}{71.06} = 11.2 \times 10^{-3} \text{ mol AA}$$

1.00 gram kopolimer içerisindeki akrilamid ve maleik anhidritin mol oranları bulunduğuna göre, kopolimerdeki monomerlerin birleşme oranları mol cinsinden,

$$\text{Kopolimeri Birleşme Oranı} = \frac{n_{AA}}{n_{MA}} = \frac{11.2 \times 10^{-3} \text{ mol AA}}{2.10 \times 10^{-3} \text{ mol MA}} = 5.3$$

olarak bulunur. olarak bulunur. Titrasyon en 3 defa tekrarlanarak ortalama değeri  $n_{AA} / n_{MA}$  5.6 alınmıştır.

Sonuç olarak kopolimer zincirinin, yaklaşık 5 birim akrilamidden sonra 1 birim maleik anhidrit gelecek şekilde dizelendiği düşünülmektedir.



## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, günlük hayatta birçok kullanım alanına sahip akrilamidin, homopolimeri olan poliakrikamid ve akrilamidin farklı oranlarda maleik anhidrit katkısı ile oluşacak 5 ayrı kopolimer serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin molekül yapılarının aydınlatılmasında infrared spektroskopi ve sentezlenen kopolimerin birleşme oranlarının belirlenmesinde ise volumetrik analizden yararlanılmıştır.

Sentezlenen Kop-1, Kop-2, Kop-3, Kop-4 ve Kop-5 kopolimerlerinin IR spektrumlarına incelendiğinde reaksiyon ortamına katılan akrilamidin mol miktarının sabit tutulup, maleik anhidrit mol miktarı artırıldığında,  $1174\text{ cm}^{-1}$  civarındaki maleik anhidritten kaynaklanan C=O gerilme titreşimi pik şiddetinin arttığı, aynı zamanda maleik anhidritin mol miktarının sabit tutulup, akrilamidin mol miktarı artırıldığında  $1174\text{ cm}^{-1}$  civarındaki maleik anhidritten kaynaklanan C=O gerilme titreşimi şiddetinin azaldığı görülmüştür.

FTIR spektrumları incelendiğinde, gerek PAM gerekse kopolimerler Kop-1 - Kop-5 toluen içerisinde hazırlandığından akrilamid ve maleik anhidrit kopolimerleşmesi esnasında maleik anhidritin karbonil gruplarının korunduğu, C=O piklerinden anlaşılmaktadır. Elde edilen kopolimer suda çözüldüğünde maleik anhidrit halkası, su ile reaksiyona girerek maleik asite dönüştürülmüştür. Sentezlenen AA-MA kopolimerleri içerisindeki monomerlerin birleşme oranlarının tespit edilmesinde asit baz tepkimesi için volumetrik analizden yararlanılmıştır. Polimer zincirlerine bağlı olan maleik asit molekülleri, konsantrasyonu belli NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Sarf edilen NaOH hacminden yararlanılarak polimerdeki maleik anhidritin mol miktarını belirlenmiştir. Bu mol oranı bize polimer içerisindeki MA kütlesini kolayca hesaplamamızı sağlamıştır.

Ayrıca başlangıçta belirli miktarda aldığımız kopolimerin kütlesinden, titrasyon yöntemini kullanarak bulduğumuz maleik anhidritin kütlesini çıkartılarak polimerlerdeki akrilamidin kütlesi bulunmuştur.

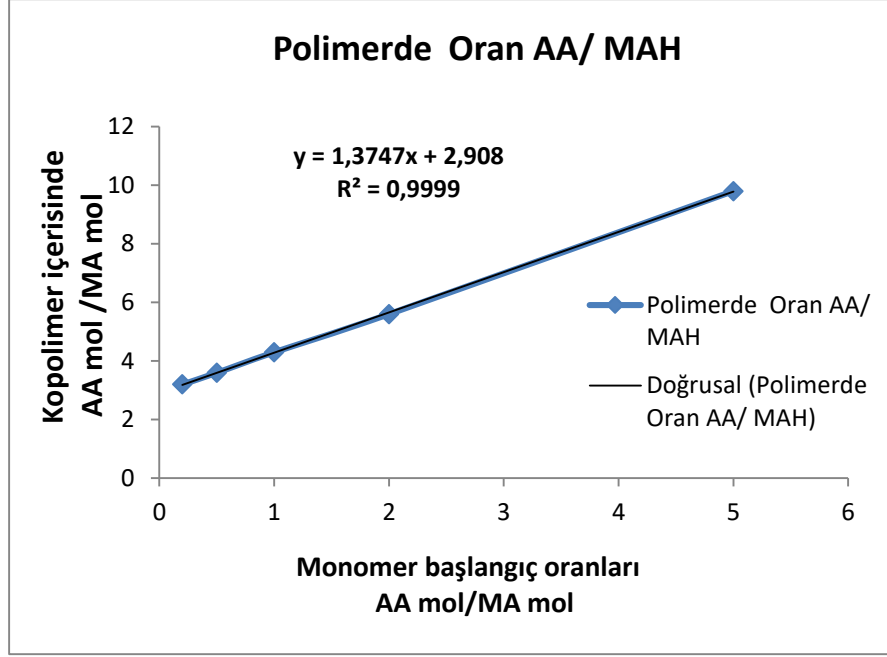
Polimer içerisindeki akrilamid ve maleik anhidritin mol oranları karşılaştırılarak, kopolimerdeki monomer bileşim oranları mol cinsinden bulunmuştur.

Daha önce yapılan birçok çalışmada maleik anhidritin reaktivite katsayısı sıfır olarak verilmektedir (Abhijeet ve Basavaraju, 2017). Buda maleik anhidritin kendi kendine polimerleşme isteğinin çok düşük ya da hiç olmadığı anlamına gelmektedir. Akrilamid C=C çift bağının oldukça reaktif olduğu akıldan bulundurulursa, kendi molekülü ile polimerleşme isteğinin fazla olması gayet normaldir (Muhammed, 2012).

Tablo 4.1’deki verilere bakıldığında, farklı mol oranları ile sentezlenen kopolimerlerde her zaman akrilamid miktarının daha fazla olduğu, anhidrit miktarının ise daha az olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 4.1:** Sentezlenen kopolimerlerin başlangıç mol oranları ile birleşme oranı.

<b>Polimerin Adı</b>	<b>Akrilamid (Mol)</b>	<b>Maleik anhidrit (Mol)</b>	<b>Birleşme Oranı (n<sub>AA</sub> / n<sub>MA</sub>)</b>
Kop-1	0.2	0.2	4.5
Kop-2	0.2	1.0	3.2
Kop-3	1	0.2	9.7
Kop-4	0.1	0.2	3.6
Kop-5	0.2	0.1	5.6



**Şekil 4.1:** Kopolimer başlangıç monomer mol oranlarına karşı elde edilen kopolimer içerisindeki monomer mol oranları.

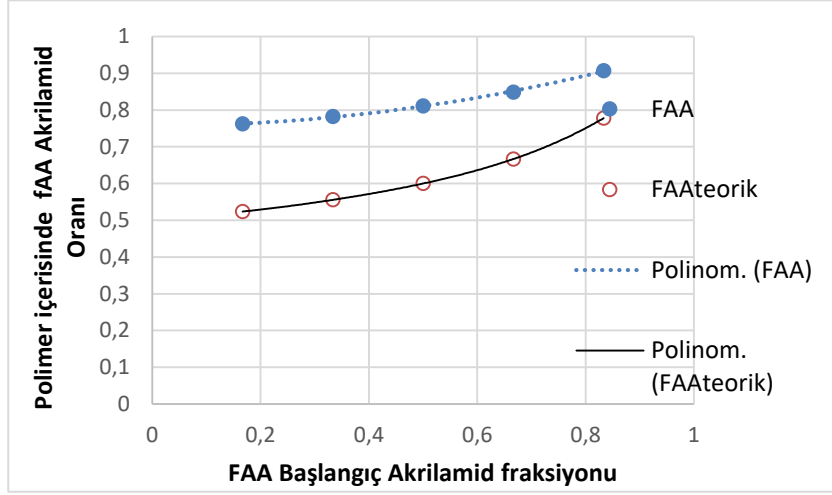
Şekil 4.1’ deki polimerizasyon çözeltisindeki monomer başlangıç oranlarının elde edilen kopolimer içerisindeki monomer oranlarına karşı çizilmiş olan grafiğe bakıldığında,

- 1- Kopolimer içerisinde akrilamid miktarının her defasında fazla olduğu görülür.
- 2- Kopolimer içerisindeki maleik anhidrit oranının çözelti ortamına eklenen maleik anhidrit ile doğru orantılı olduğu görülür.
- 3- Başlangıç  $n_{AA}/n_{MA}$  oranları ayarlanarak istenen bileşimde kopolimer hazırlanabileceği görülmektedir.

Bu çalışmada ayrıca, çözelti başlangıç monomer oranları ve deneysel olarak elde edilen kopolimer içerisindeki monomer bileşim oranlarından yararlanarak, kopolimerizasyon eşitliği 1.18’ e uyumu da araştırılmıştır.

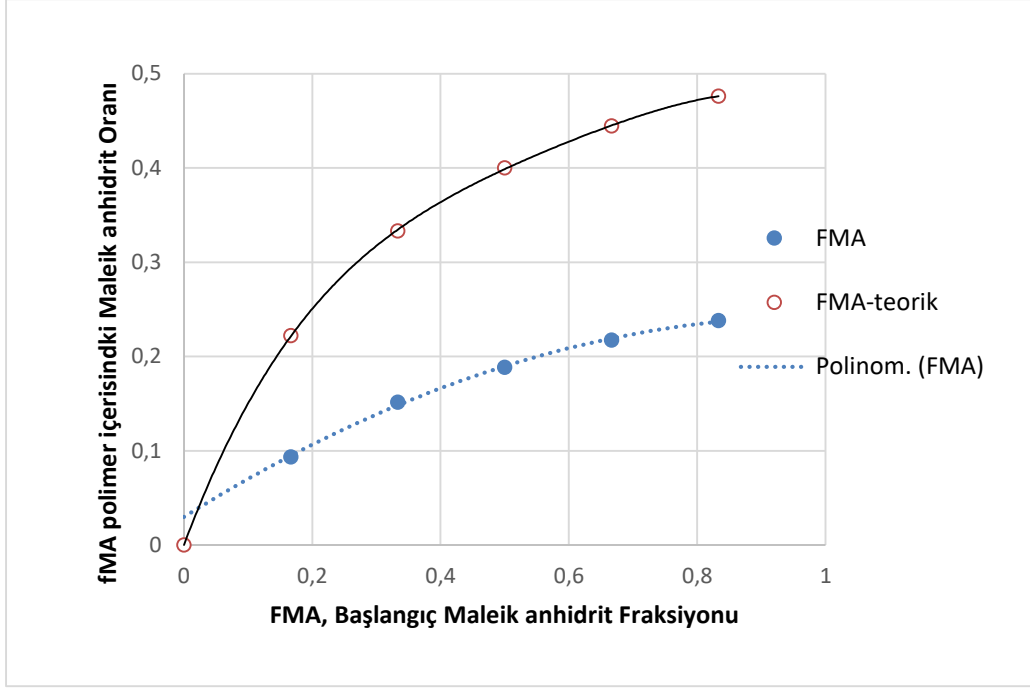
Akrilamid-Maleik anhidrit kopolimerleşmesi için reaktiflik katsayısı literatürde çok fazla bulunmamaktadır. Bu monomerlerden maleik anhidrit için başka monomerlere karşı da olsa önerilen değer sıfır (0) dır. Bu çalışmada ön şart olarak maleik anhidrit reaktiflik katsayısı  $r_{MA} = 0$  kabul edilmiştir.

Akrilamid için reaktivlik katsayısı ise ilgili literatür gereği 0.5 olarak alınmıştır (Tomescu and Cretu, 1982).



Şekil 4.2: Kopolimer eşitliğinden elde edilen AA başlangıç ve kopolimer içerisindeki oran ilişkisi.

Şekil 4.2'e bakıldığında akrilamid monomer oranının ortamda sıfıra çok yaklaşırsa bile maximum alternative kopolimer yapabileceği (polimer içerisinde fAA = 0.5) görülmektedir. Bu da maleik anhidritin kendi kendine polimerleşmemesi akrilamid ile kopolimerleşme istedi dikkate alındığında oldukça anlamlıdır.



Şekil 4.3: Kopolimerizasyon eşitliğinden elde edilen MA başlangıç ve kopolimer içerisindeki oranlar ilişkisi.

Şekil 4.3' e bakıldığında maleik anhidritin ortamda bulunmaması yada sıfır değerine oldukça yakın olması durumunda, kopolimer içerisinde maleik anhidrit bulunmayacağı ve elde edilen polimerin PAM (poliakrilamid) olacağı gözlenmektedir. Daha önce de açıklandığı gibi, bu durum akrilamid monomer miktarının sıfıra yakın olması durumunda elde edilecek kopolimerin ancak (1:1) alternatif kopolimer olabileceğini ifade etmiştir.

Elde edilen bu değerler ve yorumlar çalışılan monomerlerden akrilamidin polimerleşme eğiliminin yüksek, maleik anhidritin düşük olmasının bir sonucudur.

Bu tez çalışmasının genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir,

- ✓ Bu çalışmada akrilamid-maleik anhidrit (AA-co-MA) kopolimeri hazırlanmıştır.
- ✓ AA-co-MA kopolimerinde toluen içerisinde azot atmosferinde polimerleşme yapıldığında kopolimer içerisinde anhidrit yapısının korunabileceği görülmüştür.

- ✓ Kopolimer içerisinde iki karbonil grubu içeren anhidrit fonksiyonel grubunun sulu ortamda dikarboksilli asite dönüştürülebileceği gösterilmiştir.
- ✓ Dikarboksilli asit içeren kopolimerin ayarlı baz ile titre edilerek kopolimerdeki maleik anhidrid içeriğinin bulunabileceği gösterilmiştir.
- ✓ Belirli miktar polimerin titrasyonu ile içerisindeki MA miktarı ve polimer içerisindeki AA miktarının da hesaplanabileceği gösterilmiştir.
- ✓ Ayrı ayrı bulunan ve hesaplanan MA ve AA miktarlarından kopolimer içerisindeki monomer oranlarının hesaplanabileceği ispatlanmıştır.
- ✓ AA-co-MA kopolimeri içerisindeki  $n_{AA}/n_{MA}$  oranının minimum üç (3) civarında olabileceği bulunmuştur.

## 5. KAYNAKLAR

Abhijeet, S., and Basavaraju, K. C. (2017). A simple potentiometric titration method for estimation of maleic anhydride. *Polymer Testing*, 65,369–373.

Bacu, E., Chitanu, G. C., Couture, A., Grandclaudon, P., Singurel, G. and Carpov, A. (2002). Potential drug delivery systems from maleic anhydride copolymers and phenothiazine derivatives. *European Polymer Journal*. 38, 1509–1513.

Basan, S. (2013). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti

Baysal, B. (1994). *Polimer Kimyası*. Ankara: ODTÜ Basım İşbirliği

Brandrup, J., Immergut, E. H. and Grulke, E. A. (1999). *Polymer Handbook*. Canada: John Wiley ve Sons.

Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H. and Voit, B. (2005). *Polymer Synthesis Theory and Practice*. Berlin: Springer, 1-6.

Caulfield, M. J., Qiao, G. G. and Solomon, D. H. (2002). Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides. *Chem. Rev.* 102, 3067-3083.

Charles E. Carraher, Jr (2003). *Polymer Chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc.

Chen, Z. (2016). *Polyacrylamide and its derivatives for oil recovery*. Ph.D Thesis, Missouri University Of Science And Technology, Chemistry.

Chitanu, G. C., Popescu, I. and Carpov, A. (2006). Synthesis and characterization of maleic anhydride copolymers and their derivatives. *Revue Roumaine de Chimie*. 51 (9), 923–929.

Chitanu, G. C., Popescu, I. and Carpov, A. (2007). Synthesis and characterization of maleic anhydride copolymers and their derivatives. *Revue Roumaine de Chimie*. 52 (1–2), 135–141.

Culbertson, B. M. (1987). *Catalysis Today*. Ohai: Ashland Chemical Company,609-629.

Deng, J. P. and Yang, W. T. (2001). Self-Initiating Performance of Maleic Anhydride on Surface Photografting Polymerization. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* (39), 3246–3249.

Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J. M., (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. America: J. Paul Getty Trust

Duman, S. (2018). Akriamid ve Maleik asit Kopolimerinin Hesapsal ve Deneysel Olarak FT-IR İle İncelenmesi. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Duygu, D., Baykal, T., Açıkgöz, İ. ve Yıldız, K. (2009). Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy for Biological Studies. *Journal of Science* 22(3), 117-121

Felthouse, T. R., Burnett, J. C., Horrell, B., Mummey, M. J. and Kuo Y. J. (2001). Maleic anhydride, maleic acid, and fumaric acid. Teksas: Kirk Online.

Field, L. D., Sternhell, S. and Kalman, J. R., (2008). *Organic Structures from Spectra*. England: John Wiley & Sons Ltd, 15-17

Friedman, M. (2003). Chemistry, Biochemistry, and Safety of Acrylamide. A Review. *J. Agric. Food Chem.* 51, 4504-4526.

Hadjichristidis, N., Pispas, S. and Floudas, G. (2003). *Block Copolymers*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Halliwell, B. (1989). Free radicals, reactive oxygen species and human disease: a critical evaluation with special reference to atherosclerosis. *Br. J. Exp. Path.* 70, 737-757.

Harris, F. W. (1981). *Introduction to Polymer Chemistry*. Dayton: J. Chem. Educ.



Jaiswal, P.V., Ijeri, V.S. ve Srivastava, A.K. (2005). Effect of surfactants on the dissociation constants of ascorbic and maleic acids. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 46, 45–51.

Karakuş, G. (2015). Bazı maleik anhidrit içeren kopolimerlerin amin yapılı ilaç etken maddeleri ile türevlendirilmesi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktiviteleri. *Marmara Pharmaceutical Journal* 19, 121-125.

Kate, A. S. ve Basavaraju, K. C. (2018). A simple potentiometric titration method for estimation of maleic anhydride in high molecular weight styrene-maleic anhydride copolymer. *Polymer Testing*. 65, 369–373.

Krishnakumar, T. and Visvanathan, R. (2014). Acrylamide in Food Products: A Review. *J. Food Process Technol.* 5 (7), 344.

Machado, A. V., Covas, J. A. and Duin, M. V.(2001). Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. *Polymer* 42, 3649-3655.

Matyjaszewski, K. and Davis, T. P. (2002). *Handbook of Radical Polymerization*. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc.

Mohammad, R. S. (2012). *Acrylamide, Synthesis and Properties*. Germany: NanoBMat Research Co.

Morton, M. (1973). *Polymerization as a Model Chain Reaction*. Institute of Polymer Science.

Mottram, D. S., Wedzicha, B. L. and Dodson, A. T. (2002). Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*, 419 (6906), 448-9.

Murugan, R., Mohan, S. ve Bigotto, A. (1998). FTIR and Polarised Raman Spectra of Acrylamide and Polyacrylamide. *Journal of the Korean Physical Society*, 32 (4), 505-512.

Nasirtabrizi, M. H., Ziaei, Z. M., Jajid, A. P. and Fatin, L. Z. (2013). Synthesis and chemical modification of maleic anhydride copolymers with phthalimide groups. *International Journal of Industrial Chemistry*. 4, 11.

Nemtoi, G., Beldie, C., Tircolea, C., Popa, I., Cretescu, I., Humelnicu, I. and Humelnicu, D. (2001). Behaviour of the poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate) copolymer in aqueous solutions. *European Polymer Journal*. 37, 729-735.

Nitaa, L. E., Chiriaca, A. P., Tartaub, L. M., Stolerua, E., Dorofteia, F. and Diaconua, A. (2015). Patterning poly(maleic anhydride-co-3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro (5.5)undecane) copolymer bioconjugatesforcontrolledreleaseofdrugs. *International Journal of Pharmaceutics*. 493, 328–340.

Odian, G. (2004). *Principles Of Polymerization*. Hoboken: John Wiley & Sons.

Østergaard, G., Nielsen, E. and Ladefoged, O. (eds.) (2013). Evaluation of health hazards by exposure to Maleic anhydride and proposal of a health-based quality criterion for ambient air. Copenhagen: The Danish Environmental Protection Agency.

Öğretir, C., Bereket, G., Pütün, A. ve Caner, N. (1991). *Analitik Kimya*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, 154-158.

Petersson, E.V. (2009). *Analysis of Acrylamide and Anthocyanins in Foods*. Uppsala: Universitatis Upsaliensis.

Pimell, G. C., (1960). *Infrared Specroscopy: a Chemist's Tool*. California: Journal of Chemical Education, 651-657.

Plotkin, J. S., Coleman, H. J., Coker, A. and Denye, M. (2009). Maleic anhydride process technology (including comparison of fixed, fluid, and transport bed reactors, and solvent and aqueous recovery techniques), production costs, and regional supply/demand forecasts. Maleic anhydride report. Nexant Inc.

Popescu, I., Suflet, D. M., Pelin, I. M. and Chițanu G. C. (2010). Biomedical applications of maleic anhydride copolymers. *Rev. Roum. Chim.* 56 (3), 173-188.

Rice, J. M. (2005). The carcinogenicity of acrylamide. *Mutation Research* 580, 3–20.

Rzayew, Z. M. O. (2011). Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. *International Review of Chemical Engineering*. 3 (2), 153-215.

Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.

Schmidt, U., Zschoche, S. and Werner, C. (2002). Modification of poly(octadecene-alt-maleic anhydride) films by reaction with functional amines. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1255–1266.

Sclavons, M., Carlier, V., Roover, B. D., Franquinet, P., Devaux, J. and Lecras, R. (1996). The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA: FTIR and Titration. *Journal of Applied Polymer Science*. 62, 1205-1210.

Skoog, D., West, D., ve Holler, F. (1996). *Analitik Kimya Temelleri*. (Çev: E. Kılıç ve F. Köseoğlu), Bilim Yayıncılık, 100-103.

Solomon, G. and Fryhle, C., (2011). *Organic Chemistry*. USA: John Wiley and Sons. Inc. 76-81

Sperling, L.H (2006). *Introduction To Physical Polymer Science*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Sperling, L.H. (2006). *Introduction To Physical Polymer Science*. Hoboken: John Wiley & Sons .

Sutar, P. B., Mishra, R. K., Pal, K. and Banthia, A. K. (2008). Development of pH sensitive polyacrylamide grafted peçtin hydrogel for controlled drug delivery system. *J Mater Sci: Mater Med*. 19, 2247–2253.

Tomescu, M., and Cretu, S. F. (1982). *Bul. Inst. Politeh. Bucuresti Ser. Chim. Metal*, 44-67.

Towbin, H., Staehelin, T. and Gordon, J. (1979). Electrophoretic transfer of proteins from polyacrylamide gels to nitrocellulose sheets: Procedure and some applications. *Proc. Natl. Acad. Sci*. 76 (9), 4350-4354.

Turhan, O. (2008). Bazı Organik Reaksiyonların Ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi. Doktora, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir. 7-9.

Wei, F. (2013). Characterization of Polymer. Berlin: Springer.

Wong, S. S., Teng, T. T., Ahmada, A. L., Zuhairi, A., Najafpour, G. (2006). Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. Journal of Hazardous Materials. 135 (1-3), 378-88.

Young, R. J. and Lovel, P. A. (2011). Introduction To Polymers. Amerika: Taylor & Francis Group, LLC.

Zhang, Z., Zheng, H., Huang, F., Li, X., He, S. and Zhao, C. (2016). Template Polymerization of a Novel Cationic Polyacrylamide: Sequence Distribution, Characterization, and Flocculation Performance. Ind. Eng. Chem. Res. 55, 9819–9828.

Zheng, H., Sun, Y., Tang, X., Tan, M., Ma, J., Chen, W. and Liao, Y. (2013). UV-Initiated Polymerization of Cationic Polyacrylamide: Synthesis, Characterization, and Sludge Dewatering Performance. Hindawi Publishing Corporation The ScientificWorld Journal, 2013, Article ID 937937.

Zyzak, D. V., Sanders, R. A., Stojanovic, M., Tallmagde, D. H., Eberhart, B. L., Ewald, D. K., Gruber, D. C., Morsch, T. R., Strothers, M. A., Rizzi, G. P. and Villagran, M. D. (2003). Acrylamide Formation Mechanism in Heated Foods. J. Agric. Food Chem., 51, 4782-4787.