

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



**AKRİLAMİT-MALEİKASİT KOPOLİMERİNİN HESAPSAL VE
DENEYSEL OLARAK FT-IR İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH DUMAN

BALIKESİR, EKİM - 2018

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



**AKRİLAMİT- MALEİKASİT KOPOLİMERİNİN HESAPSAL VE
DENEYSEL OLARAK FT-IR İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH DUMAN

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

Prof. Dr. Taner TANRISEVER

Prof. Dr. İzzet ŞENER

Prof. Dr. M. Sabih ÖZER

Doç. Dr. Onur TURHAN

BALIKESİR, EKİM - 2018

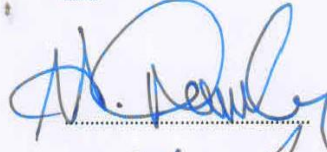
KABUL VE ONAY SAYFASI

SEMİH DUMAN tarafından hazırlanan "AKRILAMİT- MALEİKASİT KOPOLİMERİNİN HESAPSAL VE DENEYSEL OLARAK FTİR İLE İNCELENMESİ." adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.10.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

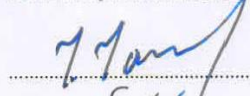
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Hilmi NAMLI



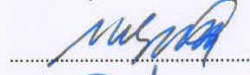
Üye
Prof. Dr. Taner TANRISEVER



Üye
Prof. Dr. İzzet ŞENER



Üye
Prof. Dr. M. Sabih ÖZER



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



ÖZET

AKRİLAMİT- MALEİKASİT KOPOLİMERİNİN HESAPSAL VE DENEYSEL OLARAK FT-IR İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH DUMAN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HİLMİ NAMLI)

BALIKESİR, EKİM - 2018

Bu tezde endüstride yaygın olarak kullanılan akrilamit monomerinin maleik asit monomeri ile oluşturmuş olduğu kopolimer oluşum reaksiyonu hesapsal ve deneysel metotlar kullanılarak incelenmiştir.

Radikalik polimerizasyon ile üretimi gerçekleştirilen akrilamit–maleik asit kopolimer reaksiyonu oda koşullarında uygun bir katalizör kullanılarak reaksiyonun ilerlemesi sağlanmıştır.

Kopolimer reaksiyonunda hesapsal yöntemler kullanılarak kırılacak bağların ve yeni oluşacak kopolimer zincirinin yapıları oluşturulmuş, reaksiyonun ilerleme mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Moleküllerin en düşük enerjili geometrileri ve bu geometrilerin IR spektrumları hesaplanmıştır. Hesapsal yöntemler DFT (B3LYP) metodu ve 6-31+G (d,p) seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonlar IR spektrofotometresi cihazı ile eş zamanlı incelenmiştir. Kullanılan yöntem olarak background tanımlama yöntemi ile reaksiyonda kırılan bağlar ve oluşan kopolimer zinciri hakkında transmitans çizgisi üstünde ve altında oluşan değişimler yorumlanarak ve hesapsal veriler ile desteklenerek eş zamanlı reaksiyon takibi yapılmıştır.

Maleik anhidridin suda çözünmesi sonucunda maleik asite dönüşümü yapılan titrasyon ile desteklenmiştir.

Oda koşullarında akrilamit-maleik asit kopolimer reaksiyonu için uygun koşullar ve madde miktarları belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: FT-IR spektroskopisi, akrilamit, maleikasit, teorik kimya, TEMED(tetrametiletilediamin), background tanımlama.

ABSTRACT

FTIR BASED IN-SITU INVESTIGATION OF ACRYLAMIDE - MALEIC ACID COPOLYMERIZATION.

**MSC THESIS
SEMİH DUMAN**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY
(SUPERVISOR: PROF. DR. HİLMİ NAMLI)**

BALIKESİR, OCTOBER 2018

In this thesis, the copolymerization reaction, in which the acrylamide, which is widely used in the industry and maleic acid has been investigated by using computational and experimental methods. The acrylamide-maleic acid copolymerization reaction, which is carried out by radical polymerization, is allowed to proceed using an appropriate catalyst at ambient temperature.

By using computational methods for the copolymerization reaction, the bond breaking and the newly formed copolymer chain were investigated and the mechanism of the progress of the reaction was tried to be explained. The FTIR spectra of low energy geometries of the monomers and expected polymers are calculated. The computational methods were performed using DFT (B3LYP) method and 6-31 + G (d, p) set. As experimental, the reaction was analyzed step by step simultaneously with FT-IR spectrophotometer.

By using the background defining method, the bond breaking and formation in the reaction can be observed. Additionally, the changes occurring in the reaction media can be explained above and below of the transmittance line in the case of the generated copolymers are supported by simultaneous reactions by interpretation and computational data. The conversion of maleic anhydride into maleic acid was supported by volumetric titration. Suitable conditions and substance quantities for acrylamide-maleic acid copolymer reaction in ambient temperature have been determined.

KEYWORDS: FT-IR spectroscopy, acrylamide, maleic acid, theoretical chemistry, TEMED (tetramethylethylenediamine), background identification

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Polimerlerin Tarihsel Gelişimi.....	1
1.2 Polimerlerin Tanımı	2
1.3 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.3.1 Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması	2
1.3.2 Polimerlerin Kimyasal Bileşenlerine Göre Sınıflandırılması	3
1.3.2.1 Organik Polimerler	3
1.3.2.2 İnorganik Polimerler	3
1.3.3 Polimerlerin Isıya Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırılması.....	3
1.3.3.1 Termoset Polimerler	4
1.3.3.2 Termoplastik Polimerler.....	4
1.3.4 Polimer Zincirinin Yapısına Göre Sınıflandırma.....	4
1.3.4.1 Homopolimer	4
1.3.4.2 Kopolimerler	5
1.4 Polimer Sentez Yöntemleri	6
1.4.1 Kondenzasyon (Basamak) Polimerizasyonu	6
1.4.2 Katılma (zincir) Polimerizasyonu	6
1.4.2.1 İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	7
1.4.2.2 Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	7
1.4.2.3 Radikalik Polimerizasyonda Isı ve Katalizör Etkisi.....	8
1.5 Kopolimer	9
1.5.1 Radikalik Katılma Polimerizasyonunda Monomerlerin Bağlantı Şekilleri	10
1.6 Hesaplamalı Kimya.....	13
1.6.1 Moleküler Mekanik.....	14
1.6.2 Semi-Empirik (yarı-deneysel) Yöntemler	14
1.6.3 Ab-İnitio (Kuantum Mekaniği) Yöntemleri	16
1.6.3.1 Hartree-Fock Metodu (HF-SCF).....	16
1.6.3.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	17
1.6.3.3 Temel Kümeler (Basis Functions/Basis Sets).....	17
1.7 IR Spektrofotometresi	19
1.7.1 FT-IR Cihazlarında Background Tanımlama	20
1.8 Çalışma Hakkında Genel Bilgi	21
2. MATERYAL VE YÖNTEM	22
2.1 FT-IR Cihazında Polimerizasyon Takip Yöntemi	22

2.2	Akrilamit-Maleik asit Kopolimer Oluşum Reaksiyonunun Hesaplmalı Kimya Yöntemleri ile İncelenmesi	24
2.2.1	Hesaplmalı Kimya Molekül Geometrisi Optimizasyon Basamakları	25
2.2.2	Deneyel Çalışmalar	36
2.2.2.1	PPS - Fe ²⁺ Redoks Başlatıcı Çifti ile Yapılan Çalışma	41
2.2.2.2	(NH ₄) ₂ (S ₂ O ₈) – TEMED Başlatıcı Çifti ile Yapılan Çalışmalar ..	44
2.2.3	Hesapsal Bulgular İle Deneyel Bulguların Karşılaştırılması	58
3.	SONUÇ VE ÖNERİLER	61
4.	KAYNAKLAR.....	66



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşumu (Saçak, 2004).....	2
Şekil 1.2: Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi (Bayrak, 2005).....	6
Şekil 1.3: Başlatıcının parçalanarak radikali oluşturması ve aktif merkezin monomere taşınması.....	7
Şekil 1.4: Monomerlerin tek tek aktif zincire bağlanması.....	8
Şekil 1.5: Polimerizasyonun sonlanma adımları.....	8
Şekil 1.6: Split-Valence orbitallerinin iç ve dış gösterimi (Çiğit, 2005).....	18
Şekil 2.1: (a) su background modunda okutulup kaydedilerek tekrar su okutulması, (b) su background modunda akrilamit çözeltisi IR spektrumu (700-3000 cm^{-1} aralığı).....	23
Şekil 2.2: (c) ile gösterilen spektrum reaksiyon başında bg tanımlanmış çözelti, (A) ile gösterilen pikler giriş maddelerinin konsantrasyonlarındaki azalmayı, (B) ile gösterilen pikler ürünlerin konsantrasyonlarındaki artışı göstermektedir.....	24
Şekil 2.3: Akrilamit ve maleik asit monomerlerinin iki boyutlu yapıları.....	25
Şekil 2.4: Akrilamit monomerinin gaz fazında moleküler mekanik yöntemiyle ilk optimizasyonu.....	26
Şekil 2.5: Maleik asit monomerinin gaz fazında moleküler mekanik yöntemiyle ilk optimizasyonu.....	26
Şekil 2.6: Bütan molekülünün dihedral açıda dönmesi ile oluşan konformasyon enerji grafiği (Namlı, 2018).....	27
Şekil 2.7: Akrilamit 1-4 ve 1-2 bağları üzerinde scan işleminden sonra elde edilen üç boyutlu geometri-total enerji grafiği.....	27
Şekil 2.8: Maleik asit 1-3 ve 2-4 bağları üzerinde scan işleminden sonra elde edilen üç boyutlu geometri-total enerji grafiği.....	28
Şekil 2.9: Akrilamit monomerinin hesapsal yöntemler ile oluşturulan su içindeki IR spektrumu.....	29
Şekil 2.10: Maleik asit monomerinin hesapsal yöntemler ile suda IR spektrumu.....	30
Şekil 2.11: Oluşması beklenen radikalik akrilamit monomerleri.....	31
Şekil 2.12: Akrilamit radikalinin baş-baş şeklinde bağlanması.....	32
Şekil 2.13: Akrilamit radikalinin baş-kuyruk şeklinde bağlanması.....	32
Şekil 2.14: Akrilamit radikalinin baş kısmından maleik asit monomerine bağlanması.....	32
Şekil 2.15: Akrilamit radikalinin kuyruk kısmından maleik asit monomerine bağlanması.....	33
Şekil 2.16: Hesapsal yöntemler ile oluşturulan bazı kopolimeri zincirleri.....	34
Şekil 2.17: TEMED katalizörünün IR spektrumu.....	35
Şekil 2.18: Akrilamit monomeri.....	36
Şekil 2.19: Su background tanımlanarak alınan akrilamit çözeltisi FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 2.20: Maleik asit monomeri.....	37
Şekil 2.21: Su background tanımlanarak alınan maleik asit çözeltisi FT-IR spektrumu.....	38

Şekil 2.22: Akrilamit monomerinin farklı konsantrasyonlardaki IR pikleri.....	39
Şekil 2.23: FeSO ₄ ve PPS kullanılarak AA-MA kopolimer reaksiyonu FT-IR spektrumu	42
Şekil 2.24: Su background tanımlanması ile alınan AA-MA çözeltisi FT-IR spektrumu	43
Şekil 2.25: Başlatıcı ilave edilmesi ile alınan FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 2.26: a) background işleminden 5dk sonra. b) aynı çözeltinin ısıtma sonrasında alınan IR spektrumu	44
Şekil 2.27: (NH ₄) ₂ (S ₂ O ₈) – TEMED başlatıcı çifti akrilamit polimerizasyonu	45
Şekil 2.28: Çalışma 3 AA-MA kopolimer reaksiyonu FT-IR spektrumları	45
Şekil 2.29: a) Çözünmeden hemen sonra alınan IR spektrumu. b) aynı çözeltinin 5dk sonra alınan IR spektrumu	46
Şekil 2.30: Çalışma 4 te 10 dk ara ile alınan 10 IR spektrumu	47
Şekil 2.31: a) Background alındıktan 5dk sonra. b) background alındıktan 50dk sonra	48
Şekil 2.32: Oda sıcaklığında AA-PPS polimerizasyon gözlemi.....	49
Şekil 2.33: AA-TEMED çözeltisi üzerine katı APS.....	50
Şekil 2.34: 985 cm ⁻¹ absorpsiyon değerlerinin 0-70 dk aralığı grafik haline getirilmesi.....	52
Şekil 2.35: AA-MA kopolimer reaksiyon incelemesi	53
Şekil 2.36: İlave edilen TEMED miktarına karşılık pH grafiği	54
Şekil 2.37: İlave NaOH (ml) – pH grafiği	56
Şekil 2.38: AA – MA kopolimeri eş zamanlı IR incelemesi	56
Şekil 2.39: Zamana göre AA derişimindeki değişim.....	58
Şekil 2.40: AA hesapsal ve deneysel IR spektrumlarının tek grafikte incelenmesi.....	58
Şekil 2.41: Düzenlemeler ile deneysel ve hesapsal AA IR spektrumlarının üst üste getirilmesi.....	59
Şekil 2.42: MA monomerinin hesapsal ve deneysel IR spektrumları	60
Şekil 3.1: AA + MA çözelti spektrumundaki AA piklerinin gösterimi.....	62
Şekil 3.2: AA + MA çözelti spektrumunda MA piklerinin gösterimi	63
Şekil 3.3: a) background tanımlanan çözeltide azalma görünen pikler. b) background tanımlanan çözelti IR spektrumu.....	64
Şekil 3.4: Oluşan ürün ile titreşim frekansında azalma piklerinin karşılaştırılması.....	64

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Üretilen bazı sentetik polimerlerin tarihsel gelişimi (Erhan, 1987)..	1
Tablo 1.2: Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması (Erhan, 1987)	3
Tablo 1.3: Kullanılan bazı başlatıcı ve katalizörler.....	9
Tablo 1.4: Yarı deneysel yöntemler	15
Tablo 2.1: Monomerlerin bağlanma durumlarının enerjileri	33
Tablo 2.2: a,b,c,d ile gösterilen kopolimer zincirlerinin sulu çözeltideki minimum enerjileri.....	34
Tablo 2.3: Tek değişkenli madde miktarı analizi.....	51
Tablo 2.4: 985 cm ⁻¹ titreşiminin absorbands değerleri.....	51
Tablo 2.5: NaOH ile MA titrasyonu.....	55
Tablo 2.6: Zamana göre absorbands şiddetine karşılık gelen konsantrasyon tablosu	57

SEMBOL LİSTESİ

AA	:	Akrilamit
MA	:	Maleik asit
MAN	:	Maleik anhidrit
APS	:	Amonyum persülfat
PPS	:	Potasyum persülfat
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
MO	:	Molekül orbital
TEMED	:	Tetrametiletildiamin
FT-IR	:	Frouer Transform İnfrared Spektroskopisi
UV	:	Ultraviyole
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
M	:	Molarite
m	:	Molalite
ml	:	Mililitre
µl	:	Mikrolitre
°C	:	Celsius
dk	:	Dakika
%T	:	Yüzde Transmittans
Bg	:	background

ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım günden bu güne kadar desteklerini esirgemeyen herdaim yanımda olduğunu hissettiren, karşılaştığımız zorluklar karşısında dik ve kararlı durmayı öğreten sayın hocam Prof. Dr. Hilmi NAMLI'ya göstermiş olduğu ilgiden ve desteklerinden dolayı sonsuz teşekkürler.

Çalışmalarım süresince yardımlarını ve bilimsel desteklerini esirgemeyen karşılaştığım her türlü sorun ile yakından ilgilenen hocalarım Prof. Dr. Taner TANRISEVER ve Doç. Dr. Onur TURHAN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başlama serüvenimde bana yol gösteren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Selma YILDIRIM UÇAN'a çok teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde bana her türlü desteklerini esirgemeyen babam Hüseyin DUMAN ve annem Fatma DUMAN'a sonsuz teşekkürler sunarım.

1. GİRİŞ

1.1 Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

İnsanoğlu varoluşlarından itibaren polimerleri hayatlarında kullanagelmiştir. Örneğin; ilk zamanlarda ağaçlardan elde edilen selüloz, nişasta, bilimin gelişmesi ile birlikte yapıştırıcılar, giyim eşyaları vb. ürünler ile hayatımızın birçok alanında yerlerini almışlardır.

1799-1868 yıllarında bir kaza sonucunda keşfedilen ilk yarı-sentetik polimer olan nitroselüloz dumansız barut yapımında ve birçok alanda kullanılmıştır.

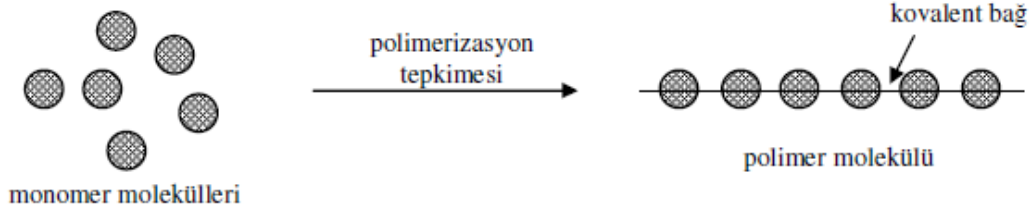
1920’de Staudinger’in makromolekül hipotezinden sonra sentetik polimerlerin üretimi üzerinde çalışmalar hızlı bir şekilde ilerlemiştir.

Tablo 1.1: Üretilen bazı sentetik polimerlerin tarihsel gelişimi (Erhan, 1987)

POLİMER	KEŞFEDİLDİĞİ YIL
Polimetilakrilat	1931
Polistiren	1937
Poliamitler	1938
Poliesterler	1942
Polietilen	1943
Poliüretan köpük	1954
Polipropilen	1957
Polikarbonat	1957
Stiren-bütadien blok kopolimeri	1965

1.2 Polimerlerin Tanımı

Basit bir tanım ile polimerler; küçük molekül kütleli monomerlerin rastgele veya belirli bir düzen ile aralarında kovalent bağlar oluşması sonucunda bir araya gelerek oluşan uzun zincirli ve büyük molekül kütleli bileşiklerdir.



Şekil 1.1: Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşumu (Saçak, 2004)

Polimerlerin eşsiz özellikleri son yıllarda tıp, biyokimya, biyofizik, mühendislik, moleküler biyoloji gibi bilimlerin de dikkatini çeken materyaller ortaya çıkarmıştır. Bu yüzden de polimerler büyük bir öneme sahip bir çalışma alanı haline gelmiştir.

Polimerlerin bu eşsiz özelliklerinden yola çıkılarak geniş bir sınıflandırma yapılmaktadır.

1.3 Polimerlerin Sınıflandırılması

1.3.1 Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması

Polimerler doğal veya sentetik olabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir ki, bu örnekler doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleridir (Erhan, 1987).

Tablo 1.2: Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması (Erhan, 1987)

Polimerler		
Doğal Polimerler	Sentetik Polimerler	Yarı-Sentetik Polimerler
DNA, RNA, Proteinler	Poli(eten)	Rejenere Selüloz ve türevleri
Selüloz ve türevleri	Polipropilen	Modifiye Nişasta
Nişasta	Poli(eten tereftalat)	
Agaroz	Polistiren	
Doğal kauçuk	Poli(vinil klorür)	

1.3.2 Polimerlerin Kimyasal Bileşenlerine Göre Sınıflandırılması

1.3.2.1 Organik Polimerler

Polimer zinciri üzerinde başta karbon atomu olmak üzere, oksijen, azot, hidrojen ve halojen (F, Cl, Br, I) atomları içeren yapılardır. Bu polimerlerde dikkat edilmesi gereken nokta hidrojen ve halojen atomları ana zincir üzerinde yer almaz.

1.3.2.2 İnorganik Polimerler

Polimer ana zinciri üzerinde karbon atomu yerine silisyum, fosfor, oksijen, kükürt, selenyum gibi atomlar yer alır.

1.3.3 Polimerlerin Isıya Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırılması

Polimerlerin ısıya karşı davranışları kullanım yerleri bakımından büyük önem taşımaktadır. Polimerler için *camsı geçiş sıcaklığı* şekil verilebilme açısından polimerin yapısı ile doğrudan ilgilidir. Polimerlerin yapısına bakıldığında amorf ve kristal polimerlerin ısıya karşı davranışları farklıdır. Amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde şekil verilebilirken kristal polimerlerin belirli bir erime noktaları

bulunmaktadır. Polimerler ısıya karşı davranışlarına göre sınıflandırıldığında termoset polimerler ve termoplastik polimerler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

1.3.3.1 Termoset Polimerler

Termoset polimerler bir kez şekil verildikten sonra camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkıldığında yapısı bozulan ve geri dönüşümü yapılamayan polimerlerdir. Örnek olarak; epoksi reçineleri, poliüretan reçineler vb.

1.3.3.2 Termoplastik Polimerler

Termoplastikler genel olarak plastik ismi ile bilinmektedirler. Termoplastikler ısıtıldıklarında eriyebilen ve geri dönüşümü yapılarak birçok kez kullanılabilen polimerlerdir.

1.3.4 Polimer Zincirinin Yapısına Göre Sınıflandırma

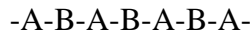
1.3.4.1 Homopolimer

Tek monomerden oluşan en basit polimer türüdür. $X-(F)_m-Y$ ile gösterilir. F yinelenen birim, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, m tekrarlanan birim sayısını gösterir. Homopolimer doğrusal (lineer) olabileceği gibi dallanmış veya üç boyutlu ağ yapısına da sahip olabilir. Ağ yapısının oluşabilmesi için monomerin ikiden fazla fonksiyonel grupla etkileşmesi gerekir. Polimetilen zinciri $(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)$ doğrusal bir homopolimerdir (Kesim, 2002).

1.3.4.2 Kopolimerler

Kopolimerler birden fazla monomer içeren polimerler olarak tanımlanabilir. Kopolimerler polimerin zincir yapısına göre 4 farklı tip olarak ele alınmaktadır. En basit şekliyle A ve B monomerlerinden oluşmuş kopolimer çeşitleri ve gösterimi;

- ❖ **Ardışık kopolimerler:** Polimer zincirini oluşturan monomerlerin birbiri ardına sıra ile bağlandıkları polimerlerdir.



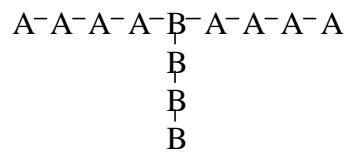
- ❖ **Rastgele kopolimerler:** Polimer zincirini oluşturan monomerlerin belirli bir düzen olmaksızın birbirlerine bağlanması ile oluşan polimerlerdir.



- ❖ **Blok kopolimerler:** İki farklı homopolimerin uçlarından birbirlerine bağlanması sonucunda oluşan kopolimerlerdir.



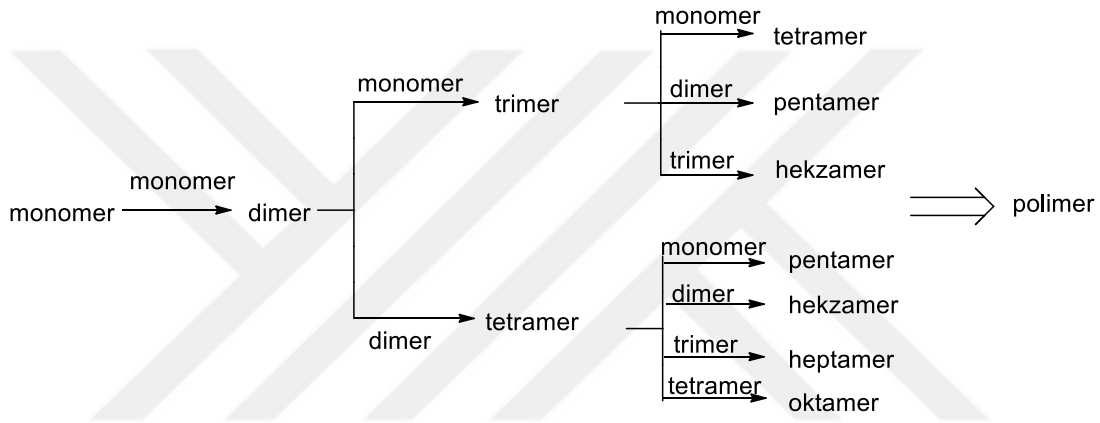
- ❖ **Aşı kopolimerler:** İki polimer zincirinin sonları dışında herhangi bir yerinden birbirine bağlanması sonucunda oluşan polimerlerdir.



1.4 Polimer Sentez Yöntemleri

1.4.1 Kondenzasyon (Basamak) Polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel guruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomer ile etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür (Bayrak, 2005).



Şekil 1.2: Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi (Bayrak, 2005)

1.4.2 Katılma (zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirlerine katılarak büyük polimer zincirini oluştururlar. Katılma polimerizasyonunda genellikle yapısında π bağları bulunan monomerler kullanılır. Bu polimerizasyon yöntemi ile kısa sürede yüksek molekül ağırlığına sahip polimer zinciri oluşmuş olur. Katılma polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sitemler üzerinden yürüyebilir.

1.4.2.1 İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir faz oluşturduğu heterojen sistemleri içerir. Anyonik ve katyonik olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilen iyonik polimerizasyonda çok çeşitli başlatıcılar kullanılır. Katyonik polimerizasyonda asidik bir başlatıcı, monomere katılarak karbokasyon iyonuna dönüşür ve bu iyon da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar. Anyonik polimerizasyonu başlatmak için ise bazik başlatıcılar kullanılır. Anyonik polimerizasyon katalizörle monomerin reaksiyonu sonucu oluşan karbanyon iyonu ile başlatılır. Mekanizma; başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür (Hazer, 1993; Bilmeyer, 1984).

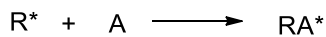
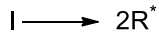
1.4.2.2 Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunun **radikaller** üzerinden yürüyen türüdür. Başlama basamağında monomer molekülleri kimyasal ve fiziksel yollarla aktifleşerek radikal haline dönüştürülür. İnorganik veya organik peroksitler ve diazo bileşikler veya redoks başlatıcılar kullanılır. Çoğalma basamağında monomer radikali çok sayıda çarpışmalar ile diğer monomere katılır ve polimer zinciri hızla büyür. Sonlanma polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü basamaktır (Ayaz, 2011).

a) Başlama basamağı

Başlatıcı moleküllerinin fiziksel veya kimyasal yöntemler ile parçalanarak radikallerin oluşması ve bu aktif radikallerin monomer moleküllerine taşınması basamağıdır.

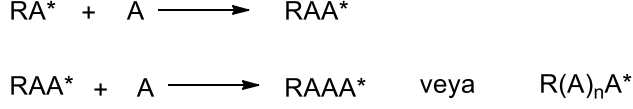
I: başlatıcı, A: monomer, R^{*}: aktif radikal olarak gösterilirse:



Şekil 1.3: Başlatıcının parçalanarak radikali oluşturması ve aktif merkezin monomere taşınması

b) **Çoğalma basamağı**

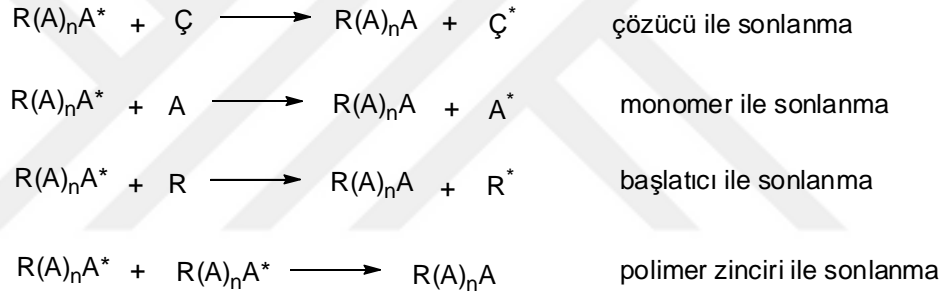
Monomer moleküllerinin aktif polimer zincirine hızlı bir şekilde bağlanması sonucu uzun polimer zincirinin oluştuğu basamaktır.



Şekil 1.4: Monomerlerin tek tek aktif zincire bağlanması

c) **Sonlanma basamağı**

Çeşitli nedenlerden dolayı zincir üzerindeki radikaller sönmülenererek aktifliklerini yitirirler. Bu nedenler sırası ile:



Şekil 1.5: Polimerizasyonun sonlanma adımları

1.4.2.3 Radikalik Polimerizasyonda Isı ve Katalizör Etkisi

Radikalik polimerizasyonun başlama basamağında başlatıcının parçalanarak radikallerin oluşması için belirli bir sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı bu polimerizasyon yönteminde sıcaklık büyük önem taşır. Uygun sıcaklıklar elde edilemediği durumlarda başlatıcı parçalanamaz veya çok az miktarda radikal oluştuğundan polimerizasyon başlamaz. Bu durumun önüne geçebilmek amacıyla başlatıcılar yanında hızlandırıcılar da kullanılmaktadır. Hızlandırıcılar düşük sıcaklıklarda aktif radikallerin oluşmasına yardımcı olarak polimerizasyonda görev alır. Tablo 3.1’de bazı başlatıcı ve hızlandırıcılar gösterilmektedir.

Tablo 1.3: Kullanılan bazı başlatıcı ve katalizörler

Başlatıcılar	Hızlandırıcılar
Benzoil peroksit	TEMED (N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin)
Persülfatlar	TiCl ₄ (Ziegler-Natta katalizörleri)
Redoks başlatıcılar	FeSO ₄ (Redoks başlatıcı çiftleri)
Azo-bis-izobütironitril (AIBN)	

1.5 Kopolimer

En az iki farklı monomerin aynı ortamda birbirlerine bağlanması ile oluşturulan sisteme kopolimerizasyon, oluşan ürüne ise **kopolimer** adı verilir. Kopolimerizasyonun amacı homopolimerlerin özelliklerinin birleştirilmesi veya farklı iki monomer ile yeni özelliklere sahip yeni bir polimerin sentezidir.

Kopolimer oluşum reaksiyonlarında polimerizasyonun ilerleyişi aktif polimer zincirinin sonundaki monomere bağlıdır. Bundan dolayı dört farklı şekilde ilerleme durumu ortaya çıkmaktadır. Kısaca monomerler A ve B olarak, bu monomerlerin radikalleri de A* ve B* olarak ele alınırsa;



Oluşabilecek bu aktif zincirlere monomerlerin katılma hızları son radikalik monomere bağlı olduğu kabul edilir.

$$-d[A] / dt = k_{11}[A^*][A] + k_{21}[B^*][A] \quad (1.5)$$

$$-d[B] / dt = k_{12}[A^*][B] + k_{22}[B^*][B] \quad (1.6)$$

(1.5) ve (1.6) denklemleri birbirine oranlanırsa;

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{k_{11}[A^*] + k_{21}[B^*]}{k_{12}[A^*] + k_{22}[B^*]} \right\} \quad (1.7)$$

Bir polimerizasyonda kararlı durum ortaya çıktığında aktif merkezin kaybolma hızı oluşma hızına eşit olduğu kabul edilir. A* radikalik zincirin oluşma ve kaybolma hızları birbirine eşitlenirse;

$$K_{12}[A^*][B] = k_{21}[B^*][A] \quad (1.8)$$

Reaktivite oranları;

$$R_1 = k_{11}/k_{12} \text{ ve } R_2 = k_{22}/k_{21} \quad (1.9)$$

(1.7) ve (1.8) denklemlerinin tekrar düzenlenmesi ile;

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{R_1[A] + [B]}{R_2[B] + [A]} \right\} \quad (1.10)$$

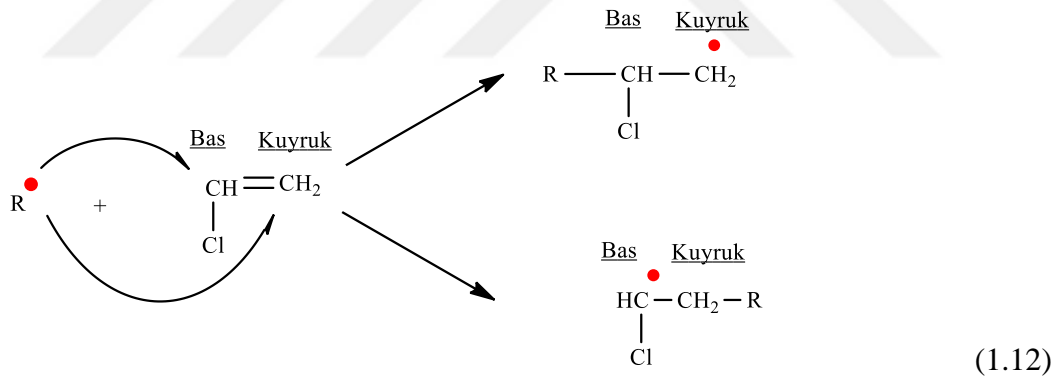
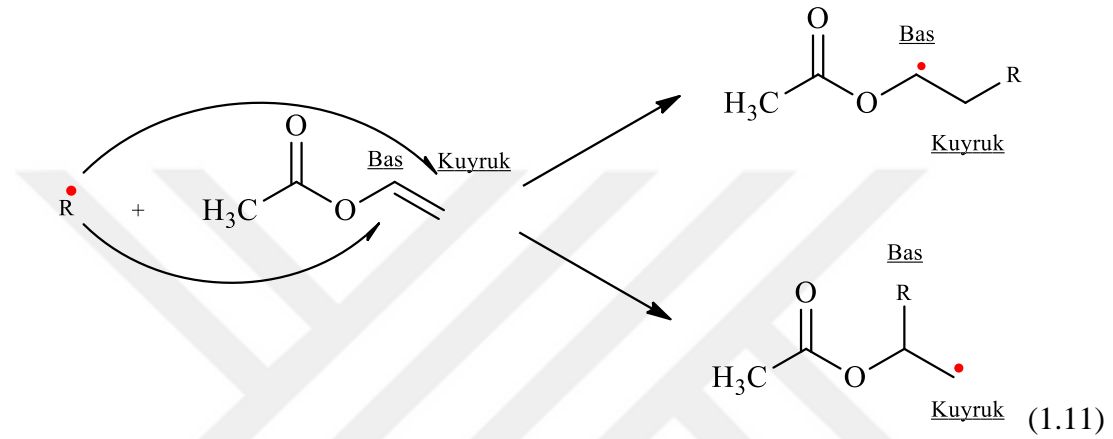
Eşitlik (1.10)'da ki gibi kopolimer denklemi elde edilmiş olur. Kopolimerizasyon denklemi ile de sentezlenecek olan kopolimerin monomer derişimlerinden ve reaktivite oranlarından yararlanılarak kopolimerin monomer bileşimi hesaplanmış olur. Hesaplanan R değeri 1'den büyük ise ($R > 1$) monomerler homopolimer oluşturmaya yatkın olduğu, R değeri 0-1 arasında hesaplandığında ise ($0 < R < 1$) monomerlerin kopolimer oluşturmaya yatkın oldukları hesaplanmış olmaktadır.

1.5.1 Radikalik Katılma Polimerizasyonunda Monomerlerin Bağlantı Şekilleri

Radikalik katılma polimerizasyonunda monomerlerin ardı ardına bağlanma şekilleri incelendiğinde baş - baş, baş - kuyruk, kuyruk - kuyruk şeklinde olabileceği öngörülmüştür (Tanrıseven, 2018). Fakat radikalik polimerizasyonda genel olarak baş kuyruk katılması gerçekleştiği bilinmektedir.

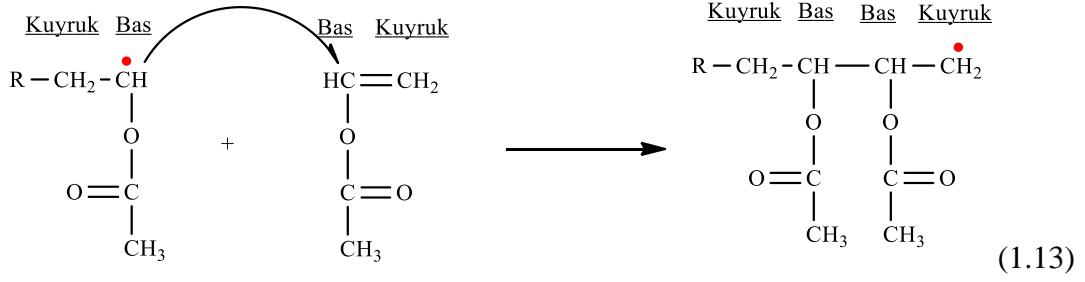
Monomer bağlanma şekilleri bir kopolimer zinciri üzerinde gösterildiğinde;

Serbest radikalın bir vinil monomere bağlanması ile (1.11)' de gösterildiği gibi iki farklı radikalik monomer oluşur (Tanrısever, 2018). Kopolimer oluşum reaksiyonunda ikinci bir vinil monomerin olduğu da düşünüldüğünde aynı olasılık bu monomer içinde gerçekleşmektedir. Vinil asetat ve vinil klorür monomerleri bağlanma olasılığı olduğu çift bağ uçları baş ve kuyruk olarak isimlendirilerek bağlanma durumları ele alındığında;



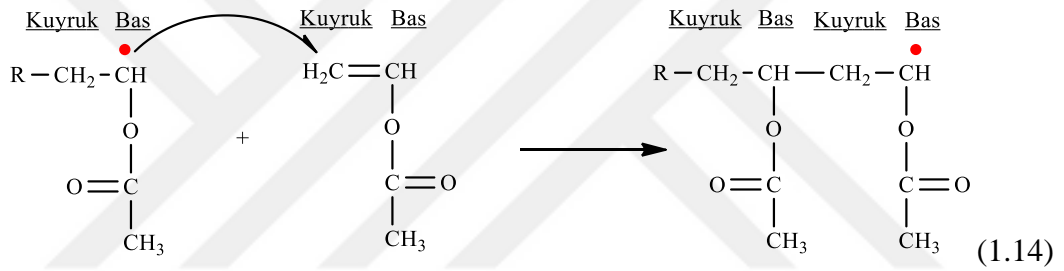
(1.11)' de gösterilen radikalik monomerlerden en kararlı olanı hangisi ise onun oluşma olasılığı daha yüksektir (Tanrısever, 2018). Daha sonraki monomerlerin bağlanmasında yukarıda bahsedilen bağlantı şekilleri karşımıza çıkabilmektedir. Polimer zinciri üzerinde gösterildiğinde;

- ❖ Radikalik vinil asetat monomerinin diğer bir vinil asetat monomerine **baş-baş** şeklinde bağlanması



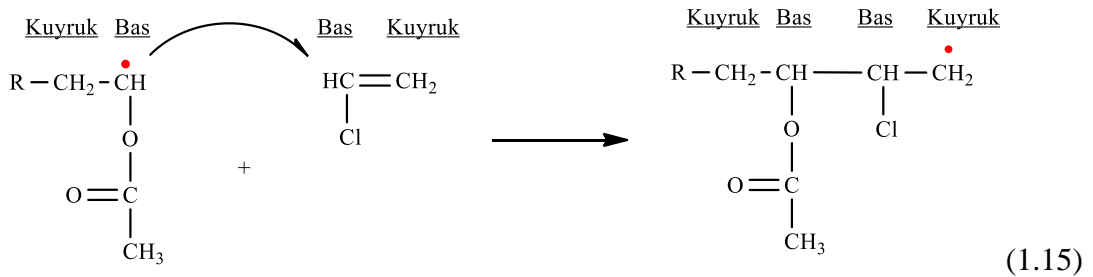
Vinil asetat monomerindeki baş-baş bağlanma durumu vinil klorür monomerinde de gerçekleşebilmektedir.

❖ Radikalik vinil asetat monomerinin diğer bir vinil asetat monomerine **baş-kuyruk** şeklinde bağlanması

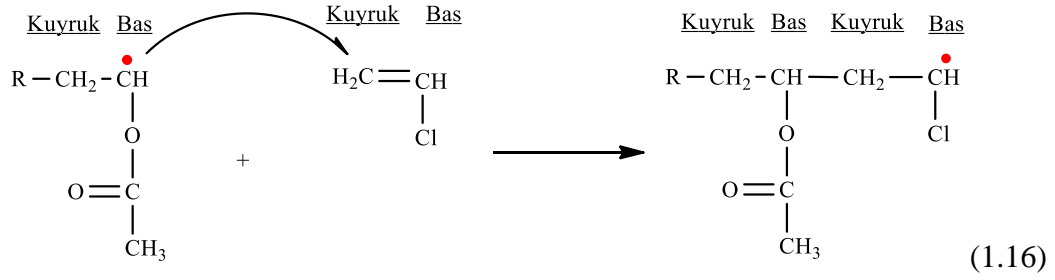


Vinil asetat monomerindeki baş-kuyruk bağlanma durumu vinil klorür monomerinde de gerçekleşebilmektedir.

❖ Radikalik vinil asetat monomerinin vinil klorür monomerine **baş-baş** şeklinde bağlanması



❖ Radikalik vinil asetat monomerinin vinil klorür monomerine **baş-kuyruk** şeklinde bağlanması



Kopolimer zinciri yukarıda gösterildiği gibi monomerlerin birleşimi ile ilerler. Her tip kopolimer zinciri içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir.

1.6 Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya kuantum mekaniği, moleküler mekanik ve moleküler dinamik ilkeleri ile türetilmiş matematiksel denklemlerin kullanılması ile yani teorik yaklaşımlardan yararlanılarak kimyanın atomik ve moleküler boyutta incelenmesidir. Son yıllarda teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi bilgisayar teknolojisindeki ilerleyişi de beraberinde hızlandırmıştır. Bilgisayar teknolojisinin bu denli hızlı ilerleyişi kimya alanında artık laboratuvar deneyleri yapmaksızın bazı araştırmalar yapmayı mümkün hale getirmiştir.

Hesaplamalı kimya alanının deneysel kimya alanına kattıklarına biraz değinecek olursak;

- ❖ Farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesine
- ❖ Moleküllerin çeşitli çözücülerde 3 boyutlu yapılarının belirlenmesinde
- ❖ Çeşitli izomer yapıların belirlenmesinde
- ❖ Belirli bir geometrinin enerjisinin belirlenmesinde
- ❖ IR, UV, NMR spektrumlarının belirlenmesinde
- ❖ MO diyagramlarının belirlenmesinde

bu örneklerin yanında burada bahsedilmeyen bir çok alanda kimya bilimine ışık tutmaktadır.

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışmaları yapmadan önce bazı sonuçları tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı kimya alanında çalışacak olan araştırmacılar 3 farklı yöntem kullanmak zorundadırlar. Bu yöntemler;

- ❖ Moleküler mekanik yöntemler
- ❖ Semi-Empirik (yarı deneysel yöntemler)
- ❖ Ab initio yöntemleri (kuantum mekaniği)

1.6.1 Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik hesaplamalar yaparken klasik mekanik yöntemleri kullanır. Moleküler mekanik yöntemi elektronların hareketlerini ihmal ederek sadece çekirdekler arasındaki etkileşimlerden yararlanarak hesaplamalarda bulunur. Yapmış olduğu bu ihmaller doğrultusunda hızlı ve büyük moleküllerde kullanılmak için uygundur fakat elektronlar ile ilgili kavramları açıklayamamaktadır.

- ❖ Atomların bağlar etrafında gerilme ve bükülme enerjilerini
- ❖ Atomların bağ etrafında dönmesi ile enerjilerindeki değişim
- ❖ Bazı deneysel parametreler yer almaktadır.

Yetersiz olduğu bazı durumlar;

- ❖ Denge geometrisi ve konformasyonunu açıklamada yetersizdir.
- ❖ Bağ özellikleri veya moleküldeki elektron dağılımları hakkında bilgi vermez.
- ❖ Denge durumunda olmayan formları hesaplamak için kuvvet alanları parametrize edilmemiştir.
- ❖ Parametrize edilmemiş moleküllerin yapılarını ve konformasyonunu açıklamada yetersizdir (Warren, 2003).

1.6.2 Semi-Empirik (yarı-deneysel) Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler de bazı deneysel parametreler ve kuantum mekaniği yaklaşımları birleştirilerek schrödinger denkleminin çözümlenmesi için çalışmalar yapılır. Bilindiği üzere tek elektronlu sistemlerde schrödinger denklemi hesaplanabilirken çok elektronlu sistemler devreye girdiğinde şundaki teknoloji hesaplama yeteneğine sahip değildir. Bu denklemin çok elektronlu sistemler için de hesaplanabilmesi bilgisayar teknolojisinin ilerleyişine bağlıdır. Yarı deneysel

yöntemler temelinde PMO ve Hückel teorilerini kullanmaktadır. Yarı deneysel yöntemler iç elektronlardan gelen integralleri ihmal eder. Bu integrallerin yerine dipol moment, iyonlaşma enerjisi, bağ uzunluğu gibi deneysel parametreler kullanır ve Schrödinger denkleminin çözülmesine olanak verir. Bu yöntem üzerine çalışmalar sonucunda Pariser-Parr-Pople metodu ile SCF teorisi birleştirilerek birçok yarı deneysel yöntem geliştirilmiştir.

Tablo 1.4: Yarı deneysel yöntemler

YÖNTEM	GELİŞTİRİCİ	KULLANIMI
CNDO	→	Elektronlar arasındaki itmelerin integralleri hesaplanırken atomik orbitallerin küresel simetriye uyduğunu varsayar (Kolos & Wolniewicz, 1964).
INDO	J.A POPLÉ	
NDDO	→	Atomik orbitallerin yönlerini de hesaplama dahil eder (Kolos & Wolniewicz, 1964).
MINDO	→	Oluşum ısısını parametreler kullanarak deneysel verilere uygun hale getirdiler (Katırcı, 2005).
MNDO	DEWAR ve gurubu →	MINDO geliştirilerek metaller parametrize edildi (Katırcı, 2005).
AM1	→	Hidrojen bağlarını açıklayabilmek için 1985 yılında geliştirildi (Katırcı, 2005).
PM3	J.J.P. STEWART →	AM1 metodu geliştirilerek molekül geometrisi, oluşum ısısı, dipol moment ve hidrojen bağları hassaslığını kaybetmeden hesaplanabilir hale getirildi (Katırcı, 2005).

Yarı deneysel metotlar ile elde edilen veriler incelendiğinde sayısal verilerin kullanılmasından ziyade elde edilen verilerin nitel yorumlar yapmak amacıyla kullanılması daha doğru bulunmuştur.

1.6.3 Ab-İnitio (Kuantum Mekanığı) Yöntemleri

Moleküler orbital teorisi olarak da bilinen bu yöntemler kuantum mekaniğı prensiplerini doğrudan schrödinger denkleminin çözümünde kullanmaktadır. Bazı yaklaşımlar yapılarak verilerin hassas bir şekilde hesaplandığı yöntemlerdir. Çok hassas hesaplamalar yaptığından küçük moleküllerin açıklanmasında zaman açısından uygun olduğu söylene de büyük moleküllerin hesaplanmasında uzun zaman gerekliliğı ortaya çıkmaktadır. Zamandan kazanç sağlamak amacıyla bu yöntem içinde çeşitli hesaplama seviyeleri bulunmaktadır. Teknolojideki bu denli hızlı ilerleyiş bilgisayar teknolojisini de beraberinde yükseliş Ab-initio yöntemlerinin daha başarılı sonuçlar vermesi ve zamandan tasarruf sağlanması ile birlikte bu yöntemlerin önemini artırmaktadır.

1.6.3.1 Hartree-Fock Metodu (HF-SCF)

Schrödinger denkleminin çözümünün çok zor olması gruplandırma yapıldığında denklemin 5. terimi olan elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisinin hesaplandığı bölümdür. HF-SCF yöntemleri ile çözülebilmektedir.

HF-SCF yaklaşımında elektronların hareketleri tek tek ayrıştırılarak çok elektronlu dalga fonksiyonları oluşturulur ve çarpımlarının toplamı halinde yazılır. Elektron-elektron itmesi hesaplanan dalga fonksiyonlarından gelen potansiyel enerji doğrultusunda orbitalde bulunan bir elektronun moleküldeki diğer elektronlar tarafından etkilenmesi prensibine dayanmaktadır.

HF-SCF hesaplamalarında sınırlanmış Hartree-Fock (RHF) – sınırlanmamış Hartree-Fock (UHF) yaklaşımları kullanılır (Kolos ve Wolniewicz, 1964).

a) Sınırlanmış Hartree-Fock (RHF)

Bu metodun en basit yöntemidir. Molekülde bulunan bütün elektronlar çiftleşmiş olarak ele alınır. Moleküler orbitallerde ya iki elektron bulunur ya da boş durumdadır. Bundan dolayı radikaller için kullanımı uygun değildir.

b) Sınırlanmamış Hartree-Fock (UHF)

Bu yöntemde moleküler orbitaller α orbitalleri ve β orbitalleri olmak üzere iki guruba ayrılır. Bu orbitallerde bulunan elektronların zıt spinli olduğunu ortaya koyar. Bu sayede moleküler orbitallerde bulunan tek elektronlarında hesaplamaya katılması sağlanarak daha iyi sonuçlar elde edilir. Bu sayede çiftleşmemiş elektronları bulunan radikallerinde hesaplanması açısından UHF yöntemi uygun bir yöntem olarak ele alınabilir.

1.6.3.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Hartree-Fock yöntemindeki enerji hesaplamalarını biraz daha basitleştirecek şekilde eksiklikleri gidermeye çalışmıştır. Hesaplamalarda toplam elektron yoğunluğunu simgeleyen iki yeni fonksiyon kullanmaktadır. Bu fonksiyonlara yoğunluk fonksiyonu denir.

DFT metodunda birçok hazır standart fonksiyonlar bulunmaktadır. Bunlardan bazıları kısaltılmış halinde BLYP, B3LYP olarak isimlendirilmektedirler.

DFT metodu moleküllerin ve atomların elektronik özelliklerinin tespit edilmesi için ortaya konulan bir yaklaşım olarak göze çarpmaktadır. DFT metodunun temeli toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir bağ olduğunun benimsenmesidir.

1.6.3.3 Temel Kümeler (Basis Functions/Basis Sets)

Ab-İnitio yöntemlerinde MO fonksiyonlarını iki şekilde ele alır.

- ❖ Gaussian tipi
- ❖ Slater tipi

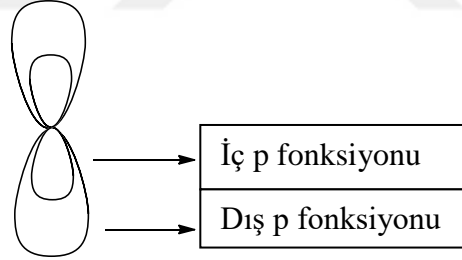
Elektronik açıdan fonksiyonların hesaplanmasında esneklik kazandıran ve daha iyi ve doğru sonuçlar elde edilecek yeni kümeler ortaya çıkmıştır.

4 seviye temel küme vardır:

- ❖ “Minimal Basis Set” (STO-nG): STO-3G, STO-4G gibi.
- ❖ “Split-Valence Basis Set”: 4-21G, 6-31G gibi.
- ❖ “Polarization Basis Set”: 6-31G*, 6-31G** gibi.
- ❖ “Difüzyon Fonksiyonları”: 6-31+G*, 6-31+G** gibi.

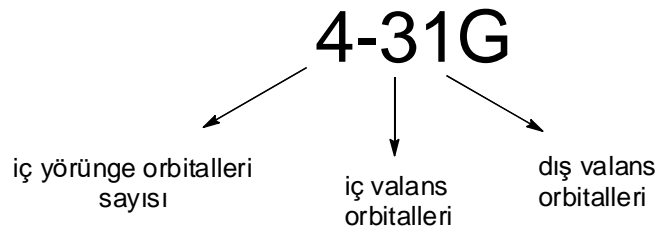
1- “Minimal Basis Set” (STO-nG): Temel küme setlerinden en basitidir. Slater ve Gaussian fonksiyonları karışımıdır. **STO** slater tipi fonksiyonları temsil ederken **-nG** Gaussian tipi orbitalleri temsil etmektedir. STO-4G örnek verilirse her bir slater orbitali 4 adet gaussian orbitalinden oluştuğunu söylemektedir.

2- “Split-Valence Basis Set”: “Split-Valence Basis Set” molekül orbitallerinin büyüklüğünü hesaplamalara katabilmek için molekül orbitallerini iç ve dış kısım olarak ikiye ayırmaktadır. Bu sayede molekül orbitallerinin büyüklükleri iki limit arasında değiştirilerek moleküle esneklik kazandırılır.



Şekil 1.6: Split-Valence orbitallerinin iç ve dış gösterimi (Çiğit, 2005)

Bu temel kümenin birçok seviyesi bulunmaktadır. Kısaca 4-31G üzerinden gösterilirse:



3- “Polarization Basis Set”: Hidrojen hariç tutularak diğer bütün atomların hesaplamalarında d,f orbitalleri ilave edilerek p orbitalleri ile karışması sağlanır. Sonuç olarak polarize orbitaller oluşturulmuş olur. En çok kullanılan polarize basis set 6-31G^{*}’dir. 6 tane d fonksiyonundan oluşmaktadır. Aynı şekilde 6-31G^{**} basis setinde hidrojenin s orbitaline p orbitalleri eklenerek polarize orbitallerin oluşması sağlanır (Çiğit, 2005).

Yapılan bu hesaplama işlemleri ile oluşturulan fonksiyonlara hesaplama esnekliği sağlayarak polar fonksiyonlar oluşturulmuş olur.

4- “Difüzyon Fonksiyonları”: Hesaplama işlemlerine geniş s ve p tipi fonksiyonların eklendiği basis settir. Bağ yapmamış elektronlar bulunduran ayrıca anyonlarda ve uyarılmış moleküllerin açıklanabilmesinde kullanılmaktadır. Basis setin gösteriminde (+) işareti eklenmesi ile hesaplamalarda difüzyon fonksiyonları kullanılmış demektir. Örnek olarak 6-31+G^{**} gibi.

1.7 IR Spektrofotometresi

İlk infrared çalışmaları W. Coblentz tarafından 1905 yılında gerçekleştirilmiştir (Coblentz, 1908).

Kullanılmaya başlanan ilk IR spektrofotometrelerine bakıldığında taramalı spektrometreler olarak göze çarpmaktadır. Bu tür spektrofotometrelerde ışık kaynağından saçılan ışınlar bir ayna yardımı ile eşit şiddete sahip iki ışığa bölünmektedir. Bölünen ışınlardan bir tanesi referans olan hücreden diğer ışınlar ise analiz yapılacak numunenin bulunduğu hücreden geçirilmektedir. İki bölmeden de geçen ışınlar ışık bölücü yardımı ile monokromatöre gönderilir. Dalga boylarına ayrılan ışınların bir dedektör yardımı ile ölçülmesi sağlanır. Dedektör iki hücreden gelen ışınları karşılaştırır ve arasındaki farkı ölçer. Numunenin olduğu hücrede absorpsiyon olmuyorsa ışın şiddetleri aynı olur ve dedektörde bir sinyal oluşmaz. Eğer bir absorpsiyon var ise ışın şiddetinde bir azalma olur ve dedektör tarafından okunur (Pavia, Lampman, ve Kriz, 2001).

Taramalı spektrofotometrelerde monokromatörün seçtiği dalga boyu ölçülmektedir. Dalga boyları değiştirilerek spektrum elde edilir. Spektrofotometre sonuçları absorbansa karşılık frekans veya dalga boyu olacak şekilde bir grafik olarak gösterilir.

Fourier Transform infrared cihazlarında tek bir monokromatör bulunmamaktadır. Işık kaynağından gelen bütün frekanslara sahip ışınlar aynı anda numune ile etkileşimi sağlar. Bu etkileşim sonucunda frekanslardaki zamana göre değişim incelenmektedir. Zamana göre elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram bir bilgisayar yardımı ile alışımlı frekans ölçeğine dönüştürülür. Bilgisayarın diğer bir görevi de birçok defa ölçüm yapmak ve hafızasında bunları birleştirmektir. Bu sayede ortamda bulunan elektronik gürültü azaltılmış olur (Yıldız ve Genç, 1993).

1.7.1 FT-IR Cihazlarında Background Tanımlama

Taramalı IR spektrofotometrelerinde ve UV cihazlarında bir referans hücre, birde numune hücresi bulunmaktadır. Referans hücre ile numune hücresi arasındaki farklar ele alınır. Referans hücresinden gelen bilgilerin yok sayılmasına bu cihazlarda kör okutma denir. FT-IR cihazlarında bir referans hücresi bulunmadığından dolayı farkı alacak benzer bir uygulama yapılmaktadır. FT-IR cihazlarındaki ölçümler zamana göre alındığından ve birden fazla ölçümü hafızalarında bulundurabildiklerinden dolayı bu cihazlarda kör okutma mantığının yerini “**background tanımlama**” alır. Background tanımlama numune olmadan hava ve çözücünün olduğu ortamın IR spektrumunu alarak buradan gelen titreşimlerin ikinci ve daha sonraki ölçümlerde sıfır kabul edilmesidir.

1.8 Çalışma Hakkında Genel Bilgi

Polimer oluşum reaksiyonlarında reaksiyona giren monomerlerin, oluşan ürünlerin ve reaksiyonların sürekli olarak incelenmesi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmada kimyacıların en çok kullandığı infrared spektrometresi ile polimerizasyonun eşzamanlı incelenmesi amaçlanılmıştır.

Çalışma kapsamında Akrilamit-Maleik asit monomerlerinin kopolimer oluşum reaksiyonu $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8) - (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (amonyum persülfat – TEMED) redoks başlatıcı çifti kullanılarak radikalik katılma polimerizasyonunun Turhan (2008) çalışmasındaki reaksiyon başlangıcı **background tanımlama** yönteminden yola çıkılarak infrared spektrometresi ile oda koşullarında eşzamanlı incelenmesi amaçlanılmıştır. Polimerizasyonun eşzamanlı izlenilmesi ile monomerlerin arasında oluşan etkileşimlerin yanı sıra reaksiyon ortamındaki monomer miktarlarındaki değişimler reaksiyon kinetiği hakkında da bilgiler vermektedir. Ayrıca yapılan çalışmalar hesaplamalı kimya yöntemleri ile de desteklenmektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler Merck, Fluka, Riedel firmalarından ticari olarak alınmış saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

Kullanılan Araç – Gereçler

Yapılan IR ölçümleri Perkin-Elmer Model spektrum 65 Elmas ATR aparatı kullanılarak yapılmıştır.

Elektronik Terazı: SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220 g, hassasiyet 0.1 mg, standart sapma 0.1 mg

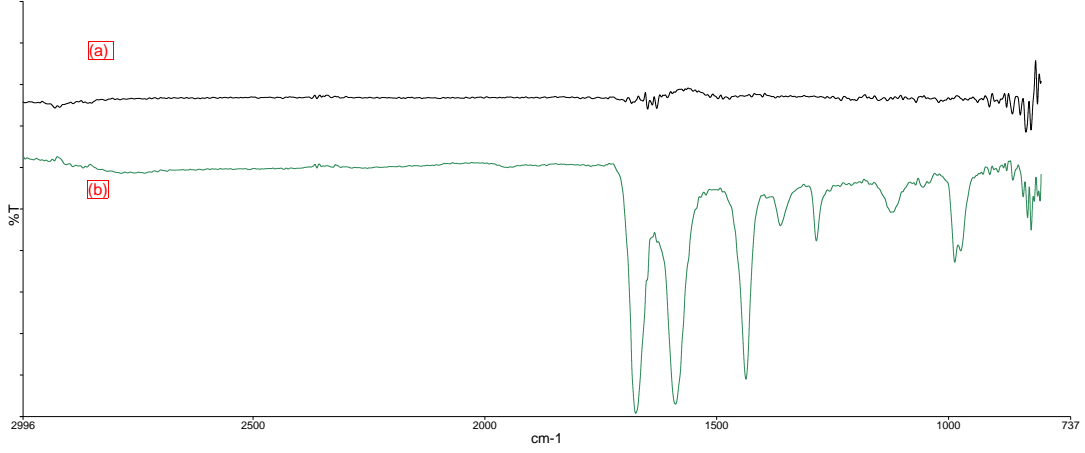
Manyetik Karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı

Hesaplamalı kimya adımlarında kullanılan Dell N5110 kişisel kullanıma sahip bilgisayar

pH metre: Hanna Instruments HI 221 Calibration Check Microproses pHmeter

2.1 FT-IR Cihazında Polimerizasyon Takip Yöntemi

FT-IR' de çözücü içerisinde spektrum alabilmek beraberinde bazı zorluklar getirmektedir. Ölçümü yapılacak maddenin çözelti ortamında IR spektrumunun alınabilmesi için çözeltinin homojen bir çözelti olması gerektiğinden dolayı çözücü seçimi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca organik maddelerin çözücüleri IR aktif maddeler olduklarından ölçümü yapılacak maddelerin pikleri ile çakışma göstermemesi için çözücüden gelen piklerin sıfırlanması gerekmektedir. Çözücüden gelen piklerin sıfırlanması UV de olduğu gibi kör okutma mantığına dayanan IR de **background** tanımlamadır. Saf çözünün IR si alınarak background tanımlanması ile çözücüden gelen pikler sıfırlanmış olur.



Şekil 2.1: (a) su background modunda okutulup kaydedilerek tekrar su okutulması, (b) su background modunda akrilamit çözeltisi IR spektrumu (700-3000 cm^{-1} aralığı)

(a ve b spektrumları görünür hale getirilmesi için transmittans eksenini aşağı yukarı hareket ettirilmiştir.)

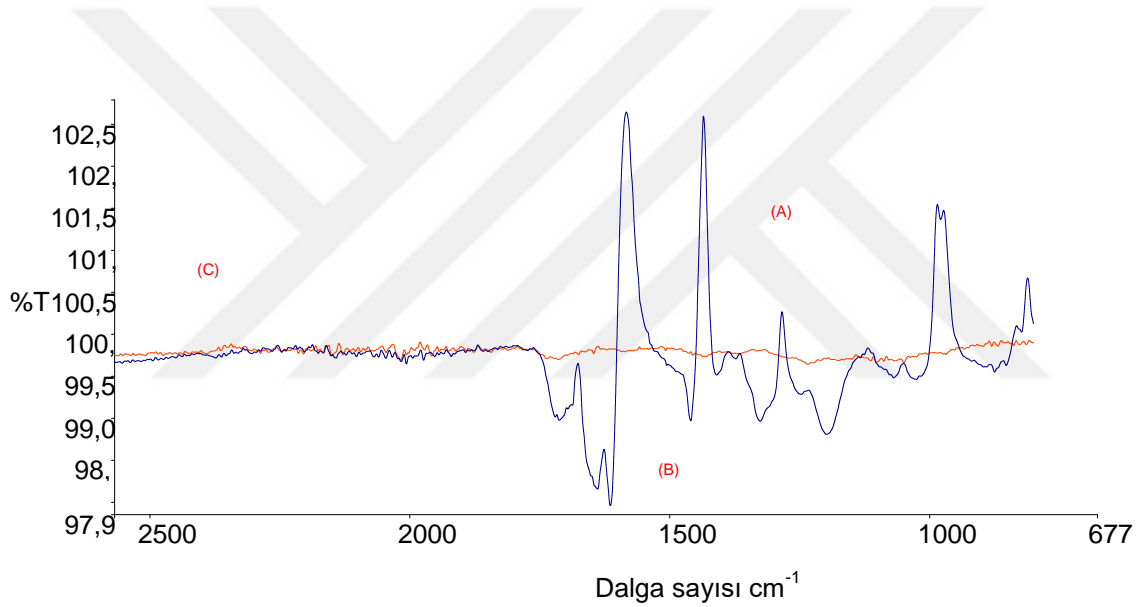
Şekil 2.1 de görüldüğü gibi saf suyun background modunda okutulması sonucunda (a) spektrumu oluşmaktadır. Background olarak tanımlanan çözücünün tekrar IR sinin alınmasıyla çözücünden gelen tüm titreşimlerin yok sayılmasından dolayı düz bir çizgi olarak görülmektedir. Background alınan çözücünün içine farklı maddelerin ilave edilmesi ile çözücünden gelen pikler sıfır kabul edilip sadece ilave edilen maddenin pikleri elde edilmiş olur. Şekil 2.1 (b) spektrumuna bakıldığında su çözücüsünün background tanımlanması ile akrilamit maddesinin IR spektrumu alınmıştır.

IR cihazında çözelti içinde bir maddenin spektrum alma işlemi aşağıdaki yollar izlenerek kolayca yapılabilmektedir (Turhan, 2008).

- ❖ ilk olarak çözeltinin hazırlandığı saf çözücü temiz bir pipet ile sıvı hücresine koyularak background modunda okutulur ve kaydedilir.
- ❖ Sıvı hücresi temizlendikten sonra analizi yapılacak maddenin olduğu çözelti sıvı hücresine koyularak okutulur ve kaydedilir.
- ❖ İkinci yapılan işlemde cihaz background alınan çözücünden gelen pikleri otomatik olarak çıkartarak sadece çözelti içerisinde maddenin piklerini vermiş olur.

Aynı yöntem radikalik katılma polimerizasyonunun izlenilmesi için kullanılırsa polimerizasyonda yer alan giriş maddelerinin bg tanımlanması ile cihaz buradan gelen pikleri sıfır kabul etmektedir. Bundan sonra belirli zaman aralıklarında IR alınarak çözeltideki değişimler izlenilebilmektedir. Ayrıca zamanın eşit aralıklar ile seçilmesi sonucunda reaksiyonun kinetiği hakkında da bilgiler elde edilmektedir.

Reaksiyon ortamının başlangıcında bg tanımlama yönteminde elde edilen pikler alışılmış IR spektrumlarından farklılıklar göstermektedir. Bu farklılık transmittans çizgisinin altında ve üstünde oluşan pikler olarak dikkat çekmektedir. Transmittans çizgisinin altında veya üstünde oluşan pikler çözeltideki madde konsantrasyonlarındaki artış veya azalıştan kaynaklanmaktadır (Turhan, 2008, s. 60).



Şekil 2.2: (c) ile gösterilen spektrum reaksiyon başında bg tanımlanmış çözelti, (A) ile gösterilen pikler giriş maddelerinin konsantrasyonlarındaki azalmayı, (B) ile gösterilen pikler ürünlerin konsantrasyonlarındaki artışı göstermektedir

2.2 Akrlamit-Maleik asit Kopolimer Oluşum Reaksiyonunun Hesaplamalı Kimya Yöntemleri ile İncelenmesi

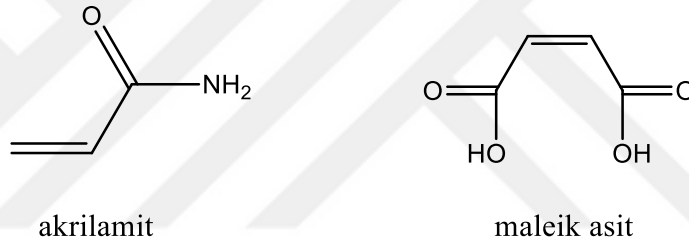
Hesaplamalı kimya metotları zamandan tasarruf sağlanması ve uzun deneysel çalışmaların öncesinde bu çalışmalara ışık tutacak bazı bilgilerin elde edilmesinde büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada da çözücü ortamında akrilamit-maleik asit monomerlerinin, deneysel çalışmalarda kullanılacak kimyasal maddelerin üç boyutlu yapılarının çıkarılması ve kopolimer oluşum reaksiyonunda kopacak

bağların, yeni oluşacak kopolimerin hesaplamalı kimya metotları yardımıyla FT-IR spektrumlarının oluşturulması ve deneysel verilerin buradan gelen veriler ile karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2.2.1 Hesaplamalı Kimya Molekül Geometrisi Optimizasyon Basamakları

Hesaplamalı kimya çalışmalarında molekül yapılarının oluşturulmasında Chembiodraw programı, geometri optimizasyonlarında Gaussian 09W ve GaussView 5 programları kullanılmıştır.

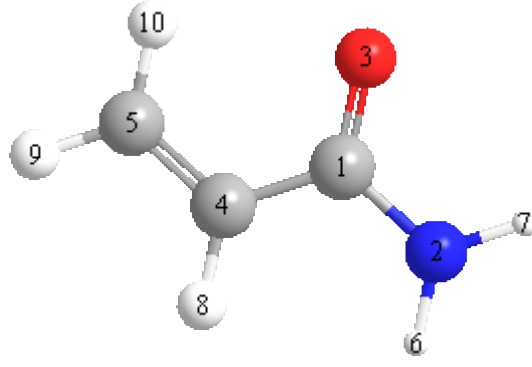
1- Chembiodraw programı ile moleküllerin iki boyutlu yapılarının oluşturulması.



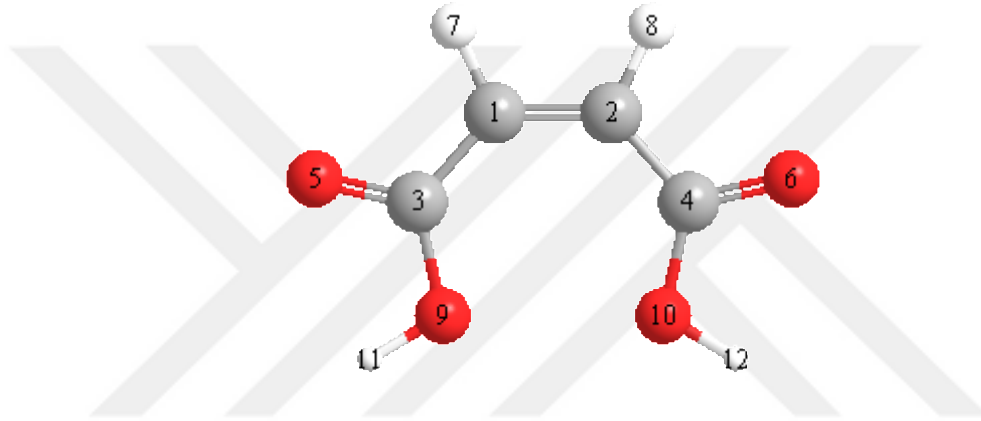
Şekil 2.3: Akrilamit ve maleik asit monomerlerinin iki boyutlu yapıları

2- Akrilamit ve maleik asit monomerlerinin ilk optimizasyonu

Akrilamit ve maleik asit monomerlerinin ilk optimizasyonunda yapıyı biraz daha düzenli hale getirmek amacıyla en basit yöntemler kullanılmaktadır. Genel olarak kısa zaman kullanımına sahip ve molekülün genel şeklini alabilmesi amacıyla en basit yöntemlerin başında gelen moleküler mekanik yöntemleri kullanılmıştır.



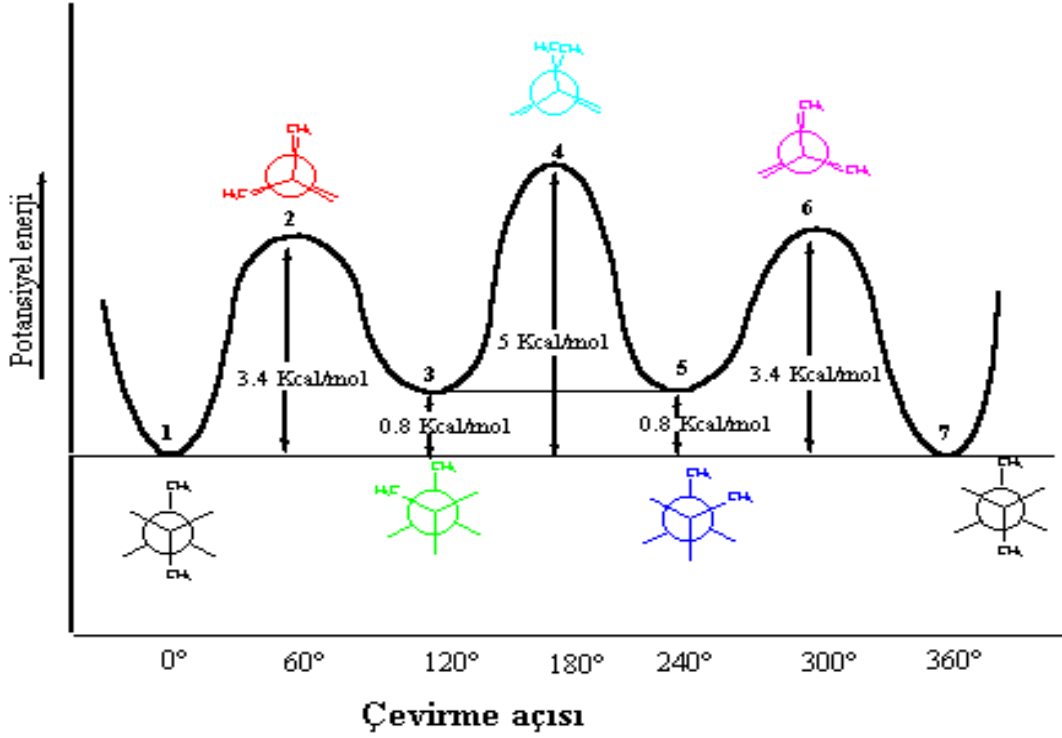
Şekil 2.4: Akrilamid monomerinin gaz fazında moleküler mekanik yöntemiyle ilk optimizasyonu



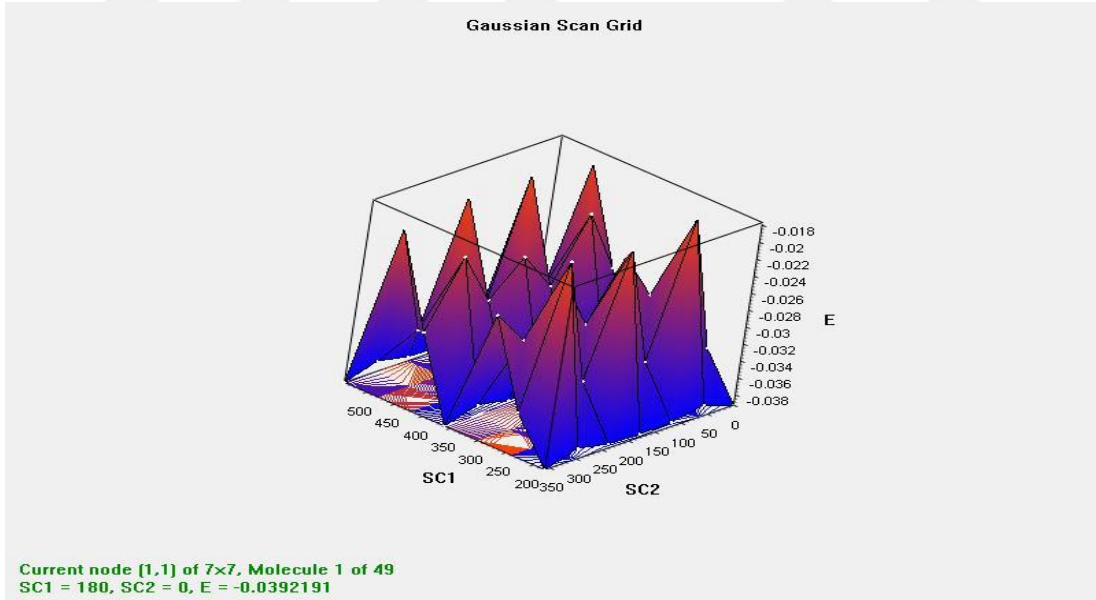
Şekil 2.5: Maleik asit monomerinin gaz fazında moleküler mekanik yöntemiyle ilk optimizasyonu

3- Dihedral açılarda scan (döndürme) işlemleri

Genel olarak birim yapı oluşturulduktan sonra detaylı bir hesaplama adımına geçilmeden önce zaman problemlerini ortadan kaldırmak amacıyla moleküllerin mümkün olduğunca en düşük geometrisi seçilmesi gerekmektedir. Yapılan ilk optimizasyon işleminden sonra dehidral açılarda scan işlemi yapılmaktadır. Bu işlem ile molekül bir bağ üzerinde belirli açılar ile tam bir dönüş yani 360° lik bir döndürme işlemi yapılarak molekülün en düşük enerjili konumunun seçilmesi amaçlanır. Örnek olarak bütan molekülü ile gösterimi yapılırsa:



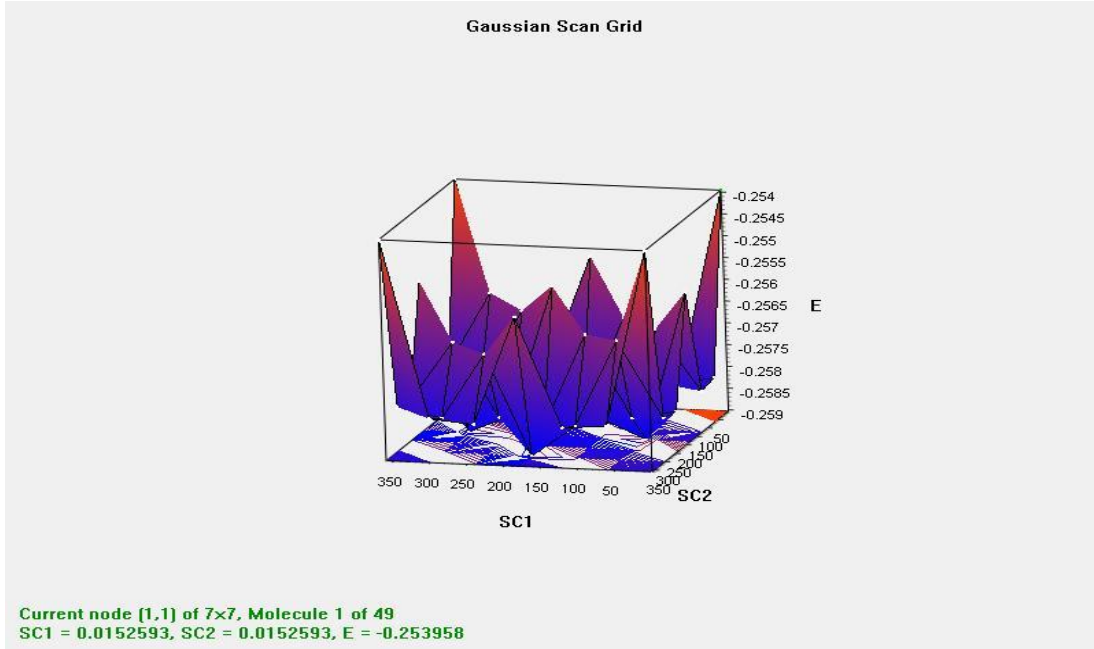
Şekil 2.6: Bütan molekülünün dihedral açıda dönmesi ile oluşan konformasyon enerji grafiği (Namlı, 2018)



Şekil 2.7: Akrilamit 1-4 ve 1-2 bağları üzerinde scan işleminden sonra elde edilen üç boyutlu geometri-total enerji grafiği

Scan işleminde şekil 2.4’de gösterilen 1-4 ve 1-2 atomları arasındaki bağlarda 60° lik açılar ile 6 adet döndürme işlemi yarı-deneyssel metodlar kullanılarak AM1 seti ile yapılmıştır. Şekil 2.7’de görünen grafikteki noktalar molekülün geometrisine

karşılık o geometrideki total enerjilerine aittir. En düşük enerjiye sahip konformasyon seçimi yapılarak hesaplama adımlarındaki bir üst adıma geçildi. Akrilamit için scan işleminde en düşük enerjili konformasyonu E: -24.6104 kcal/mol enerjisine sahip geometri seçilmiştir.



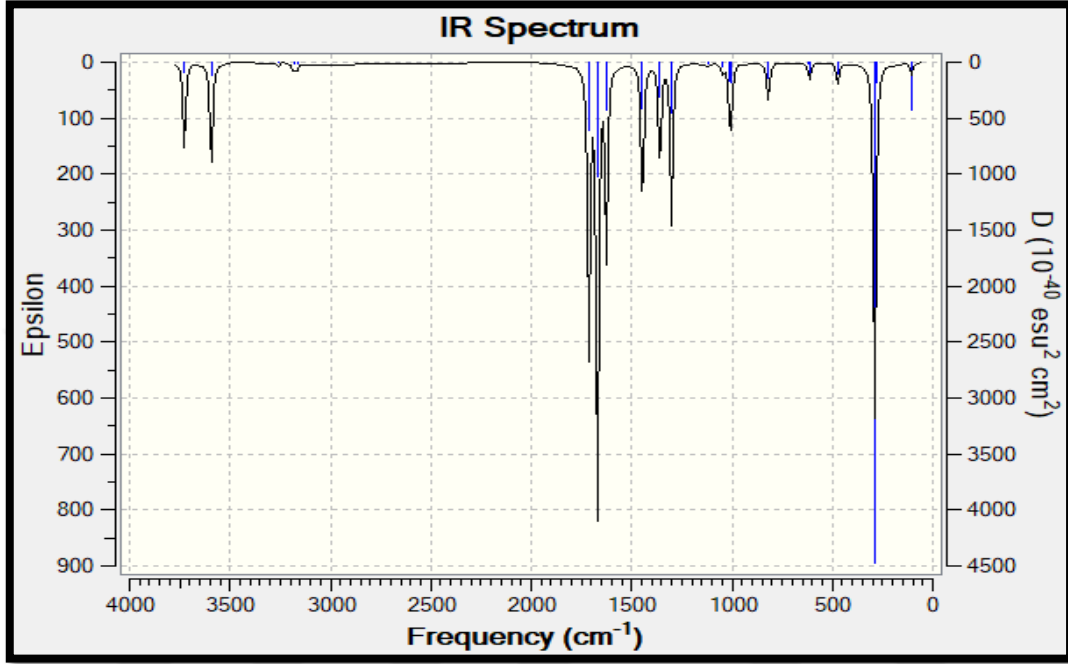
Şekil 2.8: Maleik asit 1-3 ve 2-4 bağları üzerinde scan işleminde elde edilen üç boyutlu geometri-total enerji grafiği

Scan işleminde şekil 2.5’de gösterilen 1-3 ve 2-4 atomları arasındaki bağlarda 60° lik açılar ile 6 adet döndürme işlemi yarı-deneysel metodlar kullanılarak AM1 seti ile yapılmıştır. Şekil 2.8’de görünen grafikteki noktalar molekülün geometrisine karşılık o geometrideki total enerjilerine aittir. En düşük enerjiye sahip konformasyon seçimi yapılarak hesaplama adımlarındaki bir üst adıma geçildi. Maleik asit için scan işleminde en düşük enerjili konformasyonu E: -162.5444 kcal/mol enerjisine sahip geometri seçilmiştir.

- 4- Suda akrilamit-maleik asit monomerlerinin geometri optimizasyonu ve IR spektrumlarının oluşturulması

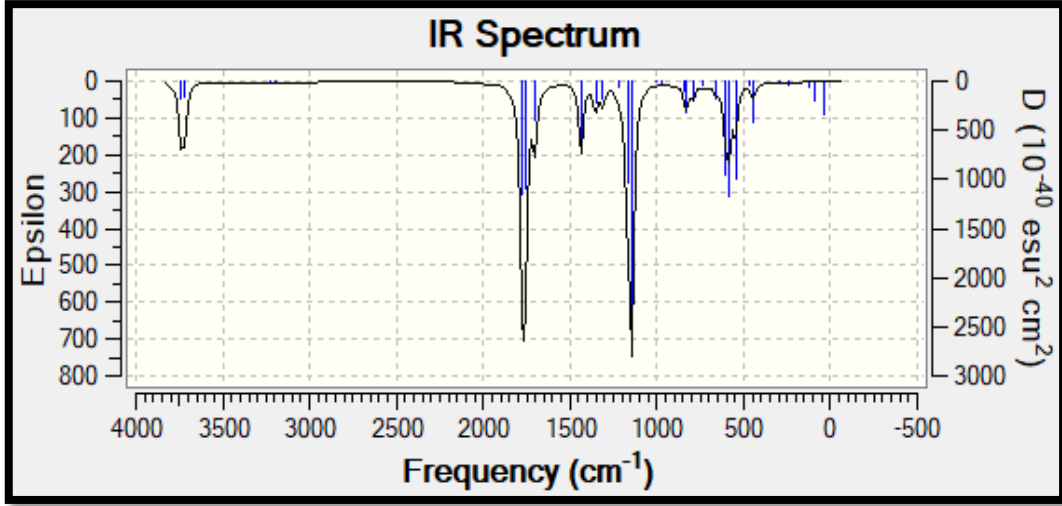
Monomerlerin sulu ortamda üç boyutlu geometrilerinin optimizasyonu ve IR spektrumlarının oluşturulmasında yoğunluk fonksiyon teorisi DFT (B3LYP) yöntemi hesaplama seti olarakta 6-31+G** kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar doğrultusunda akrilamit ve maleik asit monomerlerinin sulu çözeltide (deneysel çalışmalarda

çözücü su kullanıldığı için) optimizasyonu yapılarak oluşan IR spektrumlarında fonksiyonel grupların titreşim frekansları literatür taraması yapılarak tespit edilmiştir.



Şekil 2.9: Akrlamit monomerinin hesapsal yöntemler ile oluşturulan su içindeki IR spektrumu

Hesaplama kimya metodlarının IR spektrumlarında önemli noktalarından biri de her bir titreşim frekansındaki hareketlerin molekül üzerinde animasyon yardımıyla gösterilmesidir. Bu animasyonlar yardımıyla spektrumda akrilamit için belirgin piklerin titreşimlerine bakıldığında 3726 cm^{-1} de NH_2 hidrojenlerinin asimetric gerilme titreşimi, 3592 cm^{-1} de NH_2 hidrojenlerinin simetric gerilme titreşimi, 1712 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi, 1669 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi, 1625 cm^{-1} de NH_2 makaslama hareketi, 1445 cm^{-1} , 1358 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ çiftbağ karbonlarına bağlı hidrojenlerin eğilme titreşimleri, 1012 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ çiftbağ karbonlarına bağlı hidrojenlerin düzlem dışı eğilme titreşimi, 289 cm^{-1} de NH_2 hidrojenlerinin düzlem dışı sallanma hareketi olarak belirlendi.

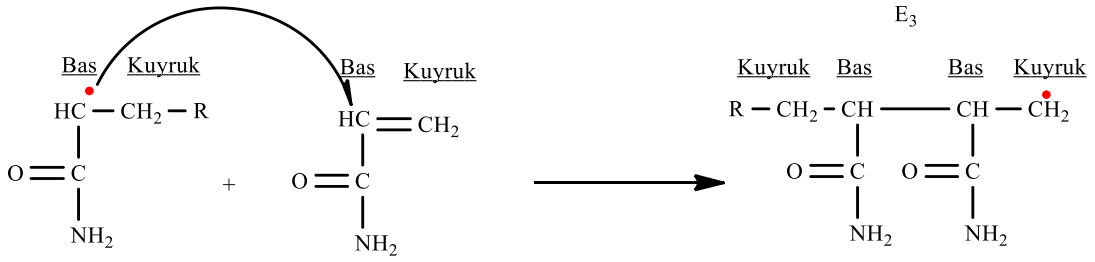


Şekil 2.10: Maleik asit monomerinin hesapsal yöntemler ile suda IR spektrumu

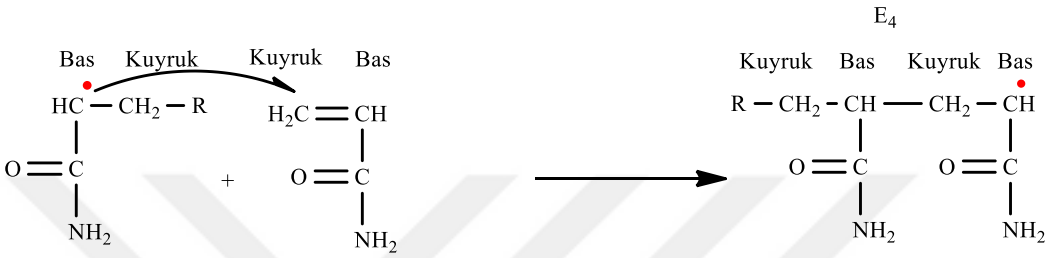
Maleik asitin hesapsal yöntemler ile elde edilen IR spektrumu incelendiğinde 3730 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimi (uygulanmalı verilerde gözlemlenen yayvan O-H pikinin hesaplamalı kimya metodlarında tek pik olarak gösterilmesi hesaplamanın tek molekül üzerinden yapılması olarak açıklanabilir.), 1765 cm^{-1} de C=O gerilme titreşimi, 1702 cm^{-1} de C=C gerilme titreşimi, 1435 cm^{-1} de C=C çiftbağ karbonlarındaki hidrojenlerin düzlem içi salınma hareketi, 1170 cm^{-1} de O-H düzlem içi eğilme titreşimi, 605 cm^{-1} de O-H düzlem dışı eğilme titreşimi olarak belirlendi.

Monomerlerin sulu çözeltide geometri optimizasyonlarının yapılması ve IR spektrumlarında ki titreşimlerin incelenmesi ile radikalik polimerizasyonda oluşma ihtimali olabilecek aktif radikaller de incelenmiştir. Bilindiği üzere radikalik katılma polimerizasyonunda vinil monomerler kullanılmaktadır. Amacı aktif radikalın vinil monomerdeki çift bağa atak yapması ile radikalik merkezin monomere taşınması sonucunda aktif radikalik monomerin oluşmasıdır. Burada önemli nokta akrilamit monomerinde çift bağ karbonlarından hangisinin aktif radikal olabileceğinin araştırılmasıdır. Maleik asitte molekül simetrik olduğundan çift bağ karbonlarının bir önemi yoktur.

Hesaplamalı kimya yöntemleri ile yapılan çalışmada akrilamit için iki radikalik merkezin oluşma ihtimali bulunmaktadır. Bunlar; şekil 2.11'de gösterilmiştir.



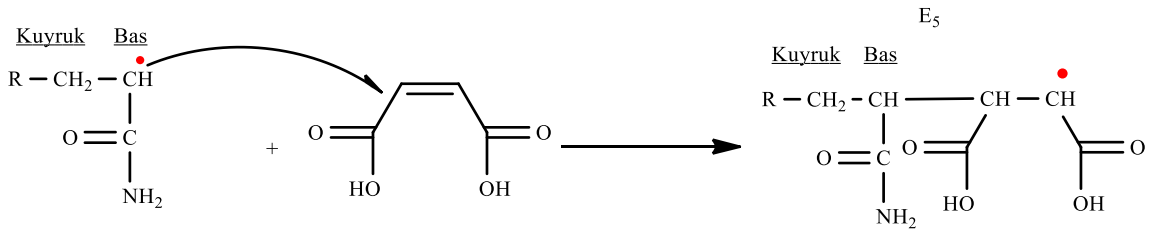
Şekil 2.12: Akrilamit radikalinin baş-baş şeklinde bağlanması



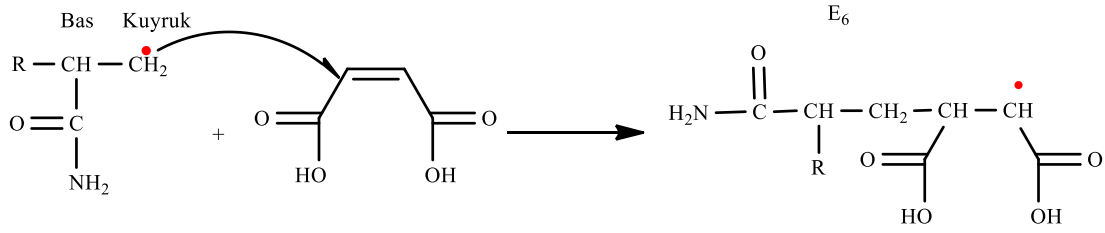
Şekil 2.13: Akrilamit radikalinin baş-kuyruk şeklinde bağlanması

Akrilamit radikalinin baş-baş bağlanması ile oluşan zincirin enerjisi hesaplandığında E_3 : -310772.5984 kcal/mol, baş-kuyruk bağlanması ile oluşan zincirin enerjisi E_4 : -310787.0059 kcal/mol olarak belirlenmiştir.

Termodinamik kararlılık açısından baş kuyruk polimerizasyonu favori görünmektedir, Saçak (2004) bir çok polimerizasyon çalışmalarında baş kuyruk polimerizasyonunun daha fazla tercih edildiğini açıklamıştır. Sonuçlar literatür ile uyumludur.



Şekil 2.14: Akrilamit radikalinin baş kısmından maleik asit monomerine bağlanması



Şekil 2.15: Akrilamit radikalinin kuyruk kısmından maleik asit monomerine bağlanması

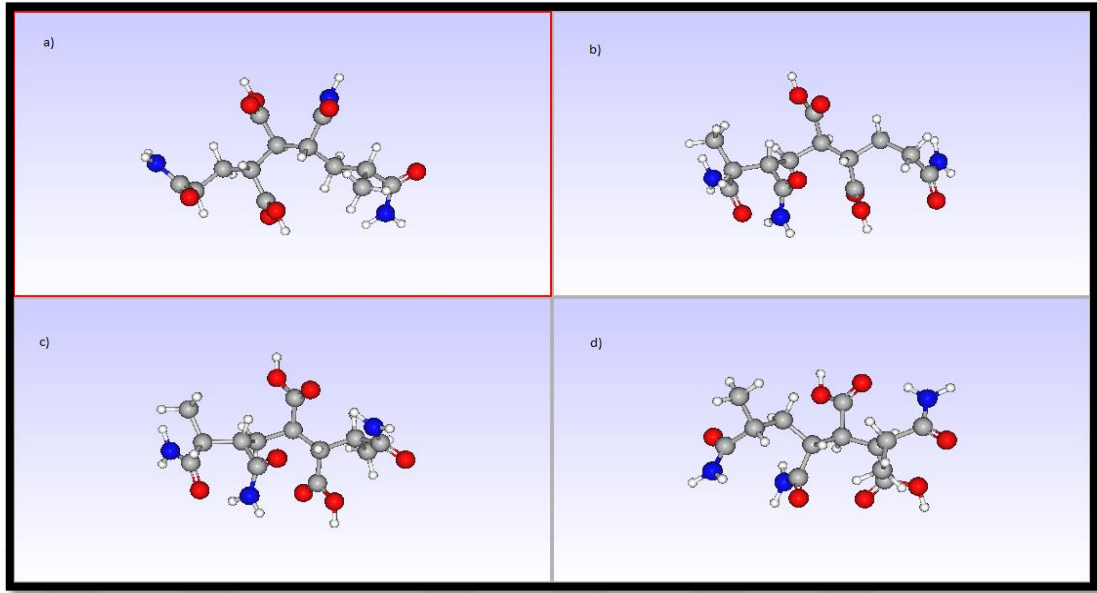
Ayrıca şekil 2.14’de gösterilen akrilamit radikalinin baş olarak isimlendirilen karbonundan maleik asit monomerine bağlanması ile oluşan aktif radikalik zincirin enerjisi E_5 : -441584.8808 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Diğer bir bağlanma durumu olarak şekil 2.15’de akrilamit radikalinin kuyruk olarak isimlendirilen karbonundan maleik asit monomerine bağlanması ile oluşan aktif radikalik zincirin enerjisi E_6 : -441589.2788 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

Monomerlerin bağlanma şekilleri bir tablo haline getirilerek enerjilerinin karşılaştırılması;

Tablo 2.1: Monomerlerin bağlanma durumlarının enerjileri

BAĞLANMA DURUMLARI	MOLEKÜL ENERJİSİ (kcal/mol)	ENERJİ FARKI
Akrilamit baş-akrilamit baş	E_3 : -310772.5984 kcal/mol	E_3-E_4 14.4075 kcal/mol
Akrilamit baş-akrilamit kuyruk	E_4 : -310787.0059 kcal/mol	
Akrilamit baş-maleik asit	E_5 : -441584.8808 kcal/mol	E_5-E_6 4.398 kcal/mol
Akrilamit kuyruk-maleik asit	E_6 : -441589.2788 kcal/mol	

Görüldüğü gibi kopolimer zincirinin oluşmasında birçok olasılık mevcuttur. Bu olasılıkların göz önüne alınması ile bazı kopolimer zincirleri oluşturulmuş ve bu zincirlerin hesaplamalı kimya yöntemlerinden HF 3-31+G* basis seti kullanılarak en düşük enerjili geometri optimizasyonu yapılarak bu geometrilerin enerjileri karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.16: Hesapsal yöntemler ile oluşturulan bazı kopolimeri zincirleri

- a) Akrilamit(baş) – (kuyruk)akrilamit(baş) – maleik asit – (kuyruk)akrilamit
b) Akrilamit(baş) – (baş)akrilamit(kuyruk) – maleik asit – (kuyruk)akrilamit
c) Akrilamit(baş) – (baş)akrilamit(kuyruk) – maleik asit – (baş)akrilamit
d) Akrilamit(baş) – (kuyruk)akrilamit(baş) – maleik asit – (baş)akrilamit

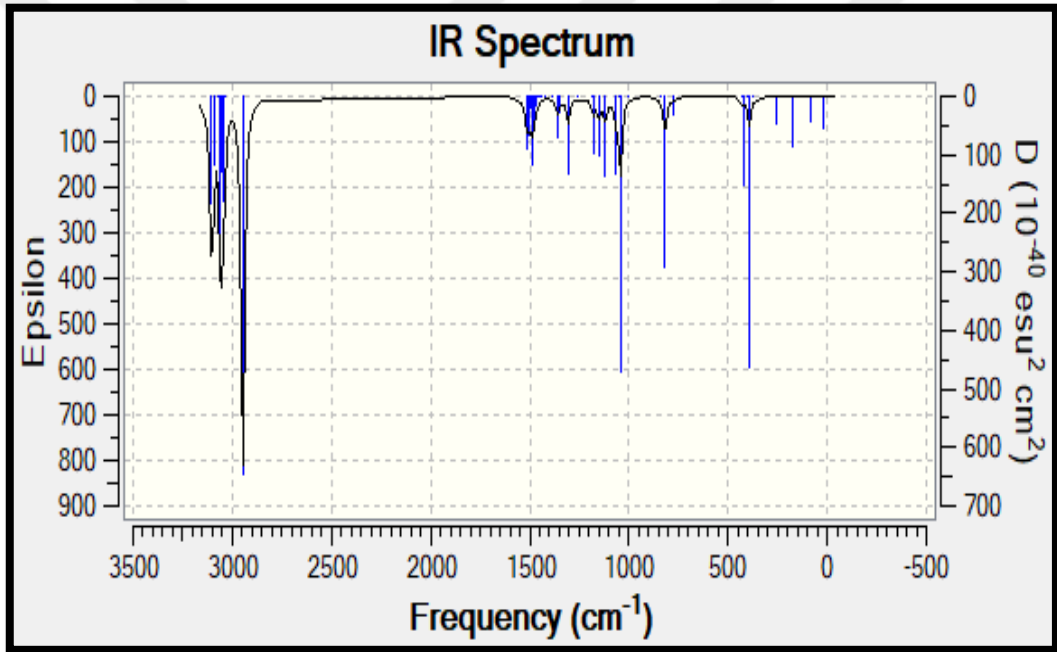
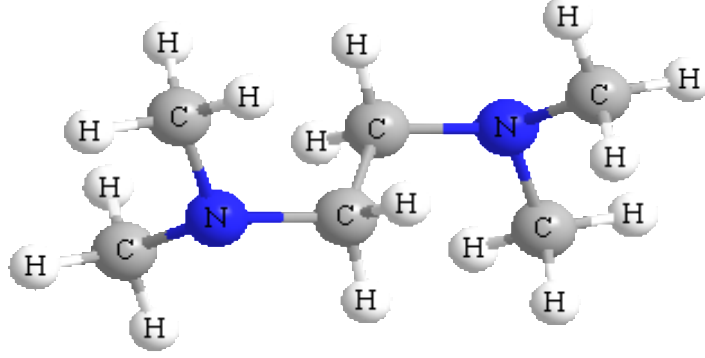
Bağlanma durumları belirtilen kopolimer zincirlerinin enerjileri aşağıda yer alan tabloda gösterilmektedir. En düşük enerjiye sahip kopolimer zincirinin enerjisi sıfır kabul edilerek enerji farkları gösterilmiştir.

Tablo 2.2: a,b,c,d ile gösterilen kopolimer zincirlerinin sulu çözeltideki minimum enerjileri

Kopolimeri zinciri	Molekül enerjisi (HF 3-31+G*)	En düşük enerji sıfır kabul edilerek enerji farkları
a)	-700057.0168 kcal/mol	43931.2252 kcal/mol
b)	-701941.7579 kcal/mol	42046.4841 kcal/mol
c)	-743988.242 kcal/mol	0 kcal/mol
d)	-743981.2234 kcal/mol	7.0186 kcal/mol

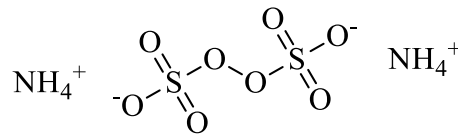
Kullanılan diğer kimyasalların DFT (B3LYP) yöntemi 6-31+G (d,p) basis seti kullanılarak molekül optimizasyonu ile IR spektrumu oluşturuldu.

❖ TEMED (N,N,N',N',-tetrametiletildiamin)



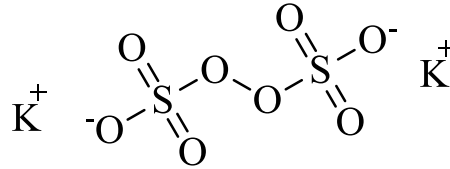
Şekil 2.17: TEMED katalizörünün IR spektrumu

❖ AMONYUM PERSÜLFAT ((NH₄)₂S₂O₈)



Hesaplmalı kimya yöntemlerinde yapılan çalışmalarda program tarafından O-O bağı kopartılarak iki radikal olması gerektiği ortaya konulmuştur. Bundan dolayı molekülün geometri optimizasyonu ve IR spektrumu oluşturulamamıştır.

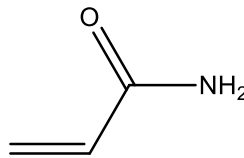
❖ POTASYUM PERSÜLFAT ($K_2S_2O_8$)



Hesaplmalı kimya yöntemlerinde yapılan çalışmalarda program tarafından O-O bağı kopartılarak iki radikal olması gerektiği ortaya konulmuştur. Bundan dolayı molekülün geometri optimizasyonu ve IR spektrumu oluşturulamamıştır.

2.2.2 Deneysel Çalışmalar

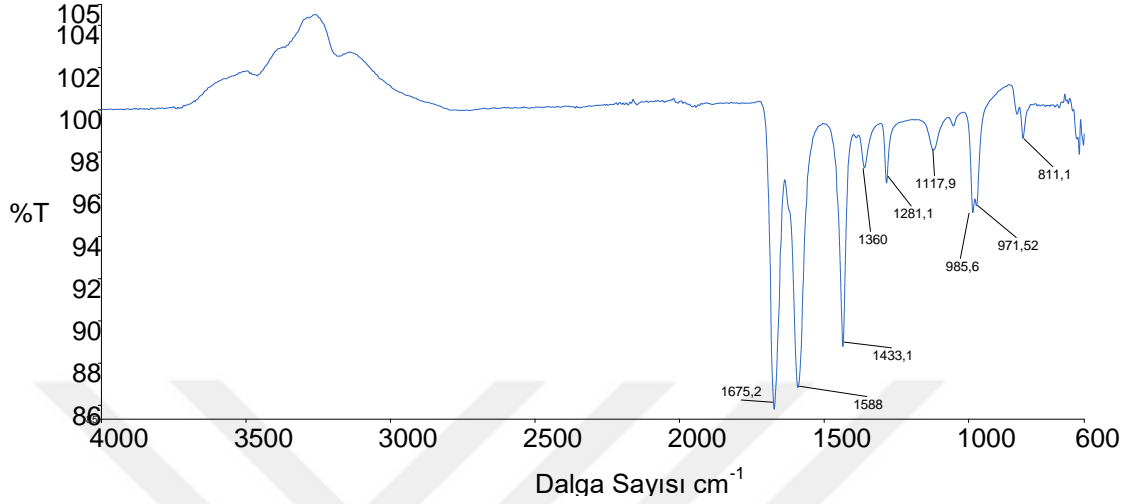
Akrilamit – Maleik Asit kopolimer oluşum reaksiyonunun IR spektrometresi ile incelenebilmesi için monomerlerin IR spektrumlarının iyi bir şekilde analiz edilmesi gerekmektedir. Yapılan deneysel çalışmaların ilk sırasını alan monomerlerin sulu ortamda IR spektrumlarının alınmasıdır.



Şekil 2.18: Akrilamit monomeri

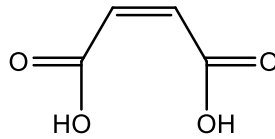
0,03 mol (2,134 g \pm 0,005) akrilamit katısı hassas terazi ile tartılarak behere alınır. Üzerine 10 ml saf su ilave edilerek 3m akrilamit çözeltisi hazırlanır. Manyetik karıştırıcıda 5 dakika karıştırılarak çözülür. Hazırlanan 3 m akrilamit çözeltisi su

background alınarak $4000\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında FTIR spektrumu alınır.



Şekil 2.19: Su background tanımlanarak alınan akrilamit çözeltisi FT-IR spektrumu

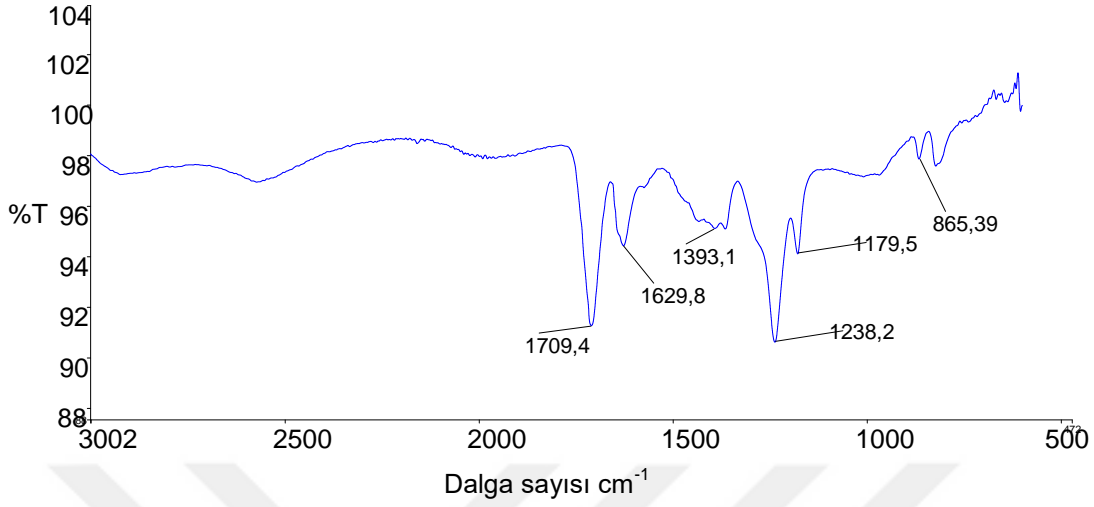
3347 cm^{-1} ve 3191 cm^{-1} pikleri background alınan suyun O-H piklerinden dolayı görünmemektedir. 1675 cm^{-1} C=O piki, 1588 cm^{-1} N-H makaslama piki, 1433 cm^{-1} -CH eğilme piki, 1360 cm^{-1} , 1281 cm^{-1} ve 1117 cm^{-1} pikleri C=CH pikleri, 985 cm^{-1} ve 971 cm^{-1} pikleri C=CH çift bağ karbonlarına bağlı hidrojenlerin düzlem dışı eğilme pikleri olarak belirlenmiş ve Ullah, Ud-Din Khan, Aamir, ve Ullah (2013) çalışması ile titreşim frekansları desteklenmiştir.



Şekil 2.20: Maleik asit monomeri

Havanda toz haline getirilerek $0,0078\text{ mol}$ ($0,774\text{ g} \pm 0,005$) MAN (maleik anhidrit) katısı hassas terazi ile tartılarak behere alınır. 5 ml saf su ile manyetik karıştırıcıda 5 dakika karıştırılarak çözülür. Çözünme ile birlikte maleik anhidrit – maleik asit dönüşümü gerçekleşir (Seymour, Harris, ve Baranum, 1949). Hazırlanan $1,56\text{ m}$ maleik anhidrit çözeltisi su background alınarak $4000\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ dalga

boyu aralığında FT-IR spektrumu alınır. Maleik anhidritin suda maleik asite dönüşümünden dolayı alınan FT-IR spektrumu maleik asite aittir.

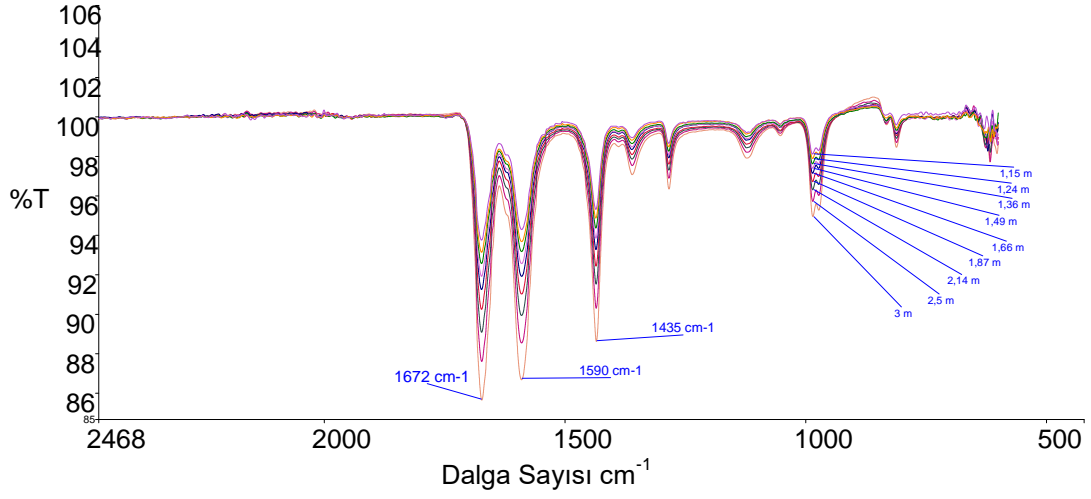


Şekil 2.21: Su background tanımlanarak alınan maleik asit çözeltisi FT-IR spektrumu

IR spektrumu alınan maleik asit monomerinin O-H piki suyun background alınmasından dolayı IR spektrumunda görünmemektedir. Diğer pikler incelenecek olursa 1709 cm^{-1} titreşimi C=O piki, 1629 cm^{-1} titreşimi C=C piki, 1393 cm^{-1} deki piklerden bir tanesi HC=CH (çift bağ karbonlarına bağlı hidrojenlerin) piki, 1238 cm^{-1} titreşimi C-O piki şeklinde yorumlanmıştır.

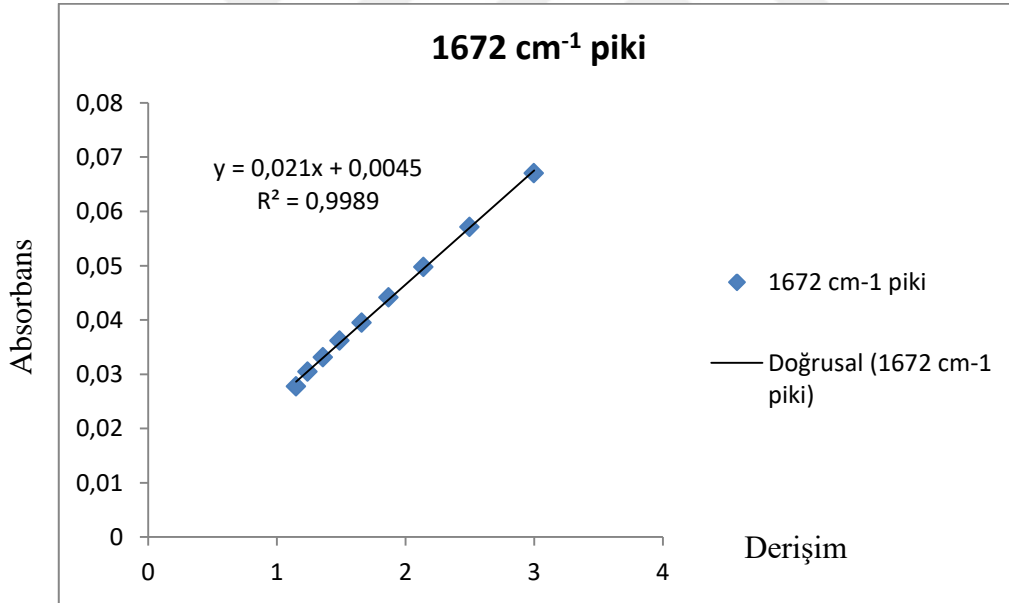
Akrilamit monomerinin suda çözeltisi hazırlanarak polimerizasyonun oluşumu esnasında zamana karşılık akrilamit monomerinin derişiminin takip edilebilmesi amacıyla belirgin olan piklerin herbiri için derişim absorbans grafikleri oluşturulmuştur.

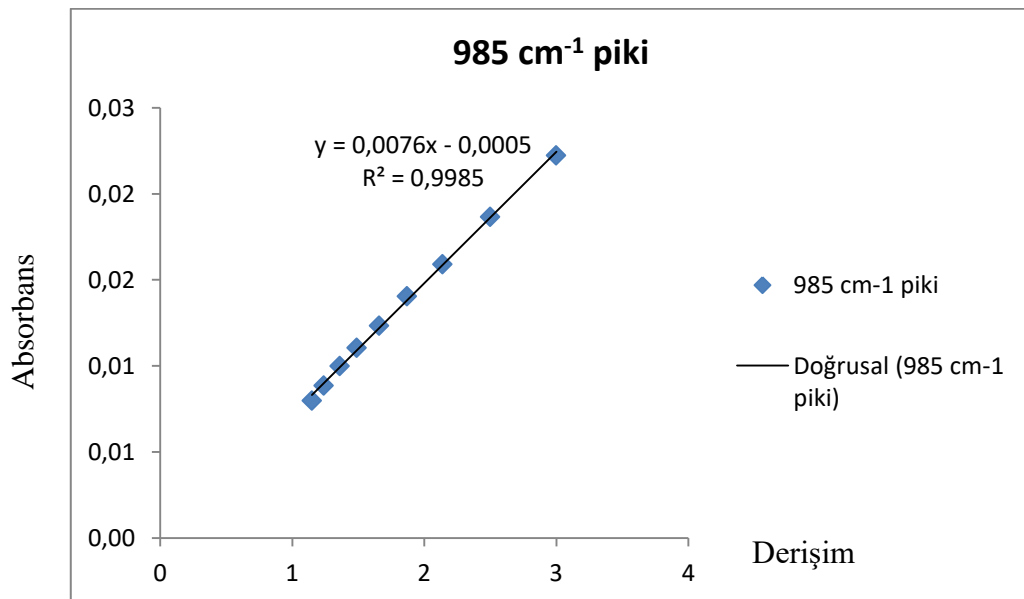
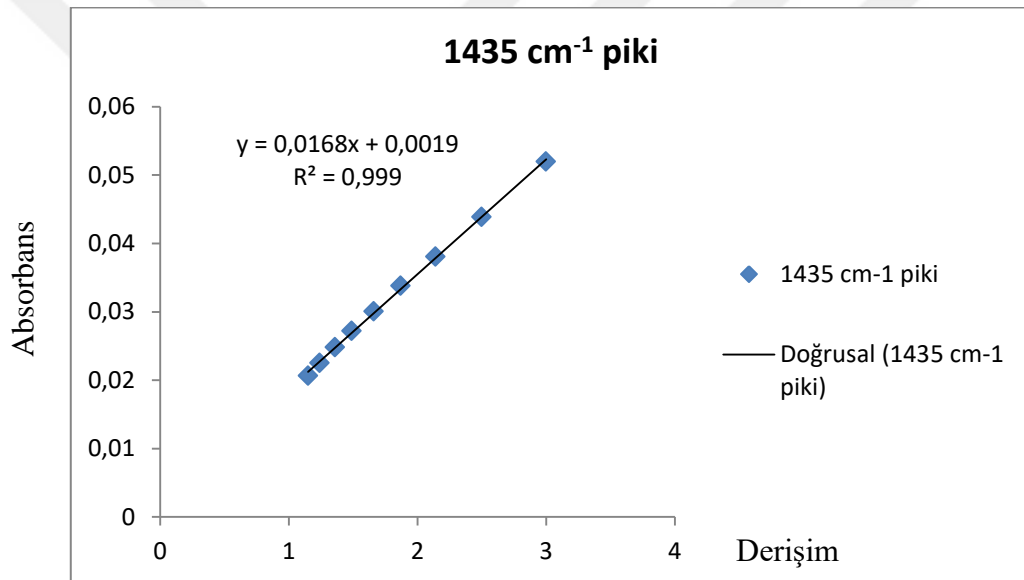
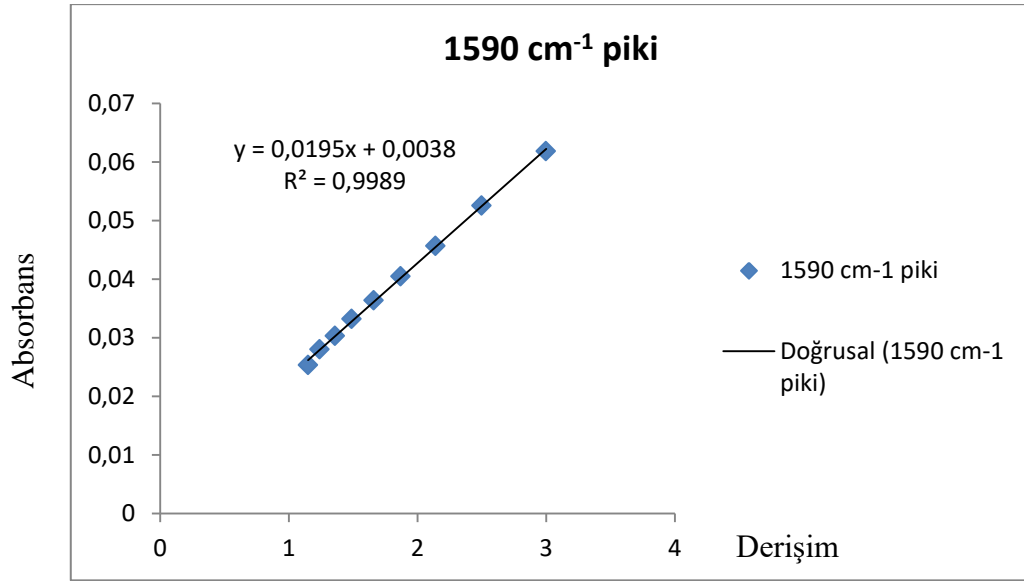
0,03 mol (2,134 g $\pm 0,005$) akrilamit hassas terazi ile tartılır 10 ml lik balon joje hacim çizgisine kadar saf su ilave edilerek 3M akrilamit çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti su background alınarak IR spektrumu $500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınır. Bu çözeltinin üzerine her defasında 2 ml saf su ilave edilerek çözelti 8 kez seyreltme işlemine tabi tutularak IR spektrumu alınır. Piklerin üst üste çıkması amacıyla 2300 cm^{-1} noktasında baseline correction yapılmıştır. Bu uygulama ile akrilamit monomerinde bulunan belirgin piklerin derişim absorbans grafikleri oluşturulur.



Şekil 2.22: Akrilamit monomerinin farklı konsantrasyonlardaki IR pikleri

Başlıca pikler incelendiğinde belirlenen piklerin konsantrasyon grafikleri oluşturularak R^2 değerleri ve absorptans – derişim denklemleri elde edilmiştir.



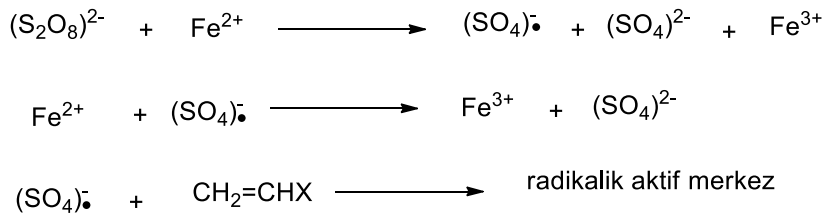


Yapılan çalışmada elde edilen $R^2 \sim 1$ değeri verilerin geçerliliğini doğrulamaktadır.

Akrilamit polimerizasyonunun IR spektrometresi yöntemi ile incelenebilmesi için kullanılabilir 3 adet frekans değeri bulunmaktadır. Bunlar (1590 cm^{-1}) pikinin altında kalan C=C piki, (1436 cm^{-1}) frekansındaki =C-H piki, (988 cm^{-1}) frekansındaki =C-H düzlem dışı eğilme piki olarak belirlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda akrilamitin polimerizasyonunun IR spektrometresi ile incelenmesi sırasında (Kang, Choi, ve Kim, 2004) çalışmasında en uygun inceleme pikinin 988 cm^{-1} titreşimi olduğu kabul edilmiştir. Diğer piklerin kabul görmemesinin nedeni oluşan ürün ile azalan akrilamit monomerinin piklerinin üst üste çakışması olarak gösterilmiştir. Yapılan bu çalışma örnek alınarak akrilamit monomerinin IR incelemesi 988 cm^{-1} piki olması gerektiği yapılan çalışmalar ile desteklenmiştir.

2.2.2.1 PPS - Fe^{2+} Redoks Başlatıcı Çifti ile Yapılan Çalışma

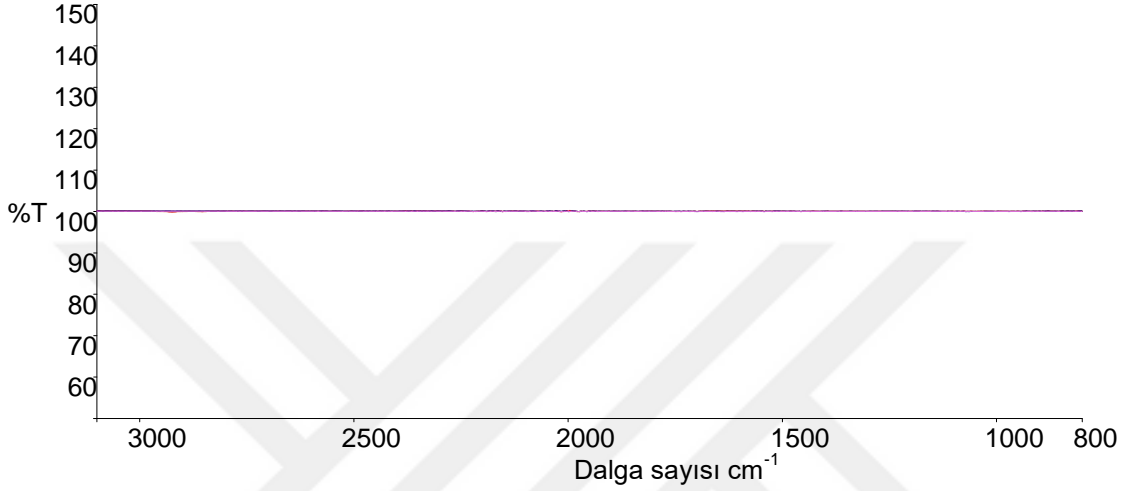
Çalışmada redoks başlatıcı çiftinin reaksiyondaki görevinden bahsedilecek olursa (Tanrısever, 2018);



Fe^{2+} iyonu redoks reaksiyonu ile polimerizasyonda sülfat radikallerinin oluşmasına katkı sağlamaktadır. Polimerizasyonda (Tudorachi ve Lıpsa, 2006) çalışması PPS- Fe^{2+} başlatıcı çiftinin kullanılmasını desteklemektedir.

Çalışma 1: 0,06 mol ($4,268 \text{ g} \pm 0,005$) AA hassas terazi ile tartıldı. Behere alınan AA üzerine 20 ml saf su ilave edilerek 3m AA çözeltisi hazırlanmıştır. Havanda toz haline getirilen 0,06 mol ($5,904 \text{ g} \pm 0,005$) MAN (maleik anhidrit suda maleik asite dönüşmektedir (Seymour vd.,1949)) hassas terazi ile tartılarak behere alınmıştır. Beher üzerine 20 ml saf su ilave edilerek 3m MA çözeltisi hazırlanmıştır. Polimerizasyonda redoks başlatıcı çifti olarak 0,02M ($0,002 \text{ mol}-0,540 \text{ g} \pm 0,005$)

100 ml stok $K_2(SO_4)_2$ çözeltisinden 2 ml, 0,02M (0,002 mol-0,304 g \pm 0,005) 100 ml stok $FeSO_4$ çözeltisinden 2 ml mikro pipet yardımı ile kullanıldı. AA ve MA çözeltileri karıştırılarak çözelti üzerine yukarıdaki başlatıcı çifti ilave edildi. Zaman kaybetmeden bu çözeltiden pipet yardımıyla yaklaşık 0,5 ml alınarak IR haznesine koyuldu ve background alındı. IR haznesindeki background alınan çözelti değiştirilmeden 3 dk ara ile 6 defa IR alma işlemine devam edildi.

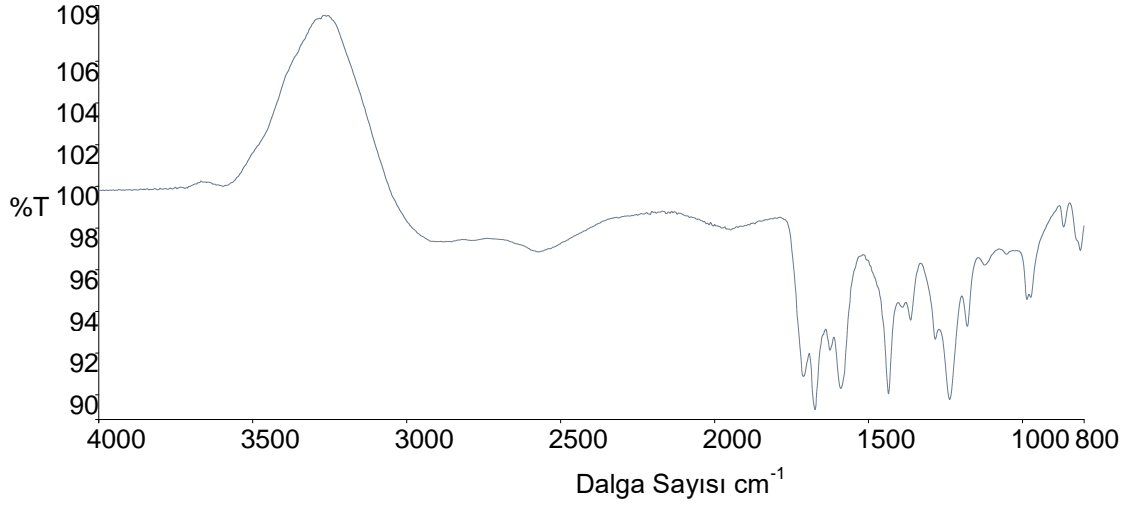


Şekil 2.23: $FeSO_4$ ve PPS kullanılarak AA-MA kopolimer reaksiyonu FT-IR spektrumu

Şekil 2.23’de görüldüğü üzere background alınmasından sonra herhangi bir değişim (transmitans çizgisi üzerinde ya da altında pikler) gözlemi yapılamamıştır.

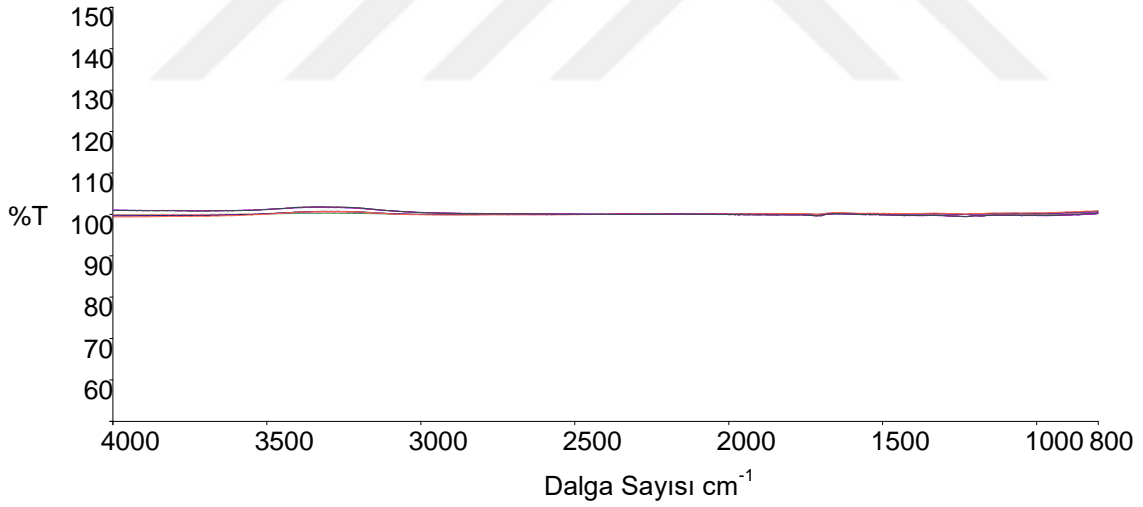
Çalışma 2: Başlatıcı çiftinde değişiklik yapılarak Fe^{2+} iyonu kullanılmadan reaksiyon incelemesi gerçekleştirildi.

0,03 mol (2,134 g \pm 0,005) AA hassas terazi ile tartılarak behere alındı. Beheher üzerine 10 ml saf su ilave edilerek 3m AA çözeltisi hazırlanmıştır. 0,03 mol (3,488 g \pm 0,005) MA (maleik asitin kendisi kullanılmıştır) hassas terazi ile tartılarak beherde 10 ml saf suda çözülmüştür. Polimerizasyonda başlatıcı olarak Fe^{2+} iyonunun etkisinin incelenebilmesi amacıyla sadece (0,240 g \pm 0,005) katı $K_2S_2O_8$ kullanılmıştır. AA ve MA çözeltileri karıştırılır ve su background tanımlanması ile çözeltinin IR si alınır.



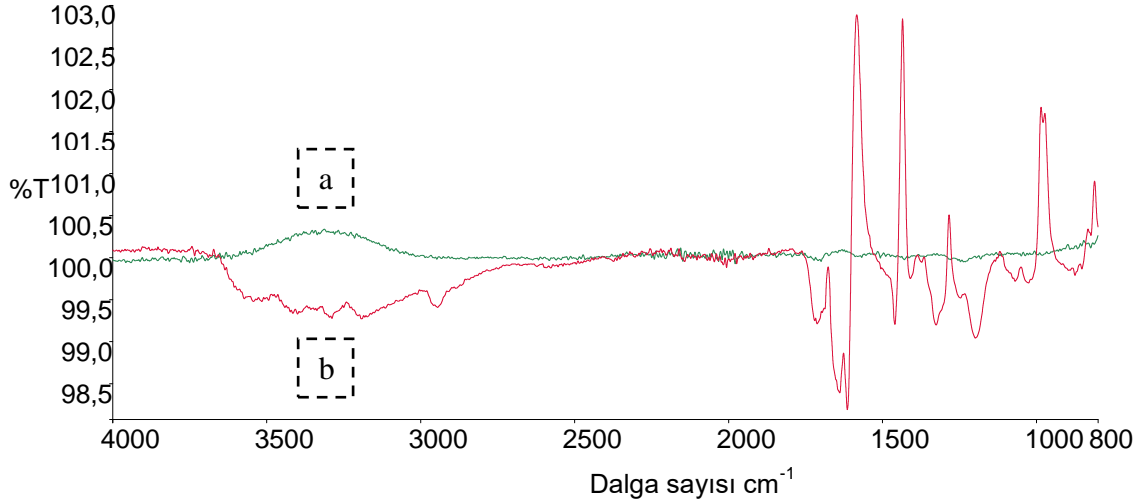
Şekil 2.24: Su background tanımlanması ile alınan AA-MA çözeltisi FT-IR spektrumu

IR alınan çözeltinin üzerine (0,240 g \pm 0,005) $K_2S_2O_8$ katı olarak ilave edilir ve hemen arkasından çözelti background tanımlanır. Background tanımlanan çözeltiden 0,5 ml alınarak 5 dk ara ile 10 defa aynı çözeltinin IR si alınır.



Şekil 2.25: Başlatıcı ilave edilmesi ile alınan FT-IR spektrumları

Polimerizasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği görülmesi amacıyla aynı çözelti manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı ile yaklaşık 100 °C 10 dk ısıtılarak background değiştirilmeden yeni bir IR alınmıştır.



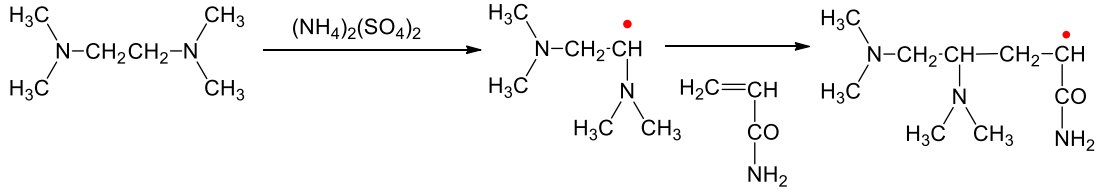
Şekil 2.26: a) background işleminden 5dk sonra. b) aynı çözeltinin ısıtma sonrasında alınan IR spektrumu

Yapılan çalışmalar doğrultusunda polimerizasyonun oda sıcaklığında yeterince hızlı yürümediği, daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı yürüdüğü görülmektedir. Reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi amacıyla yeni bir başlatıcı çifti araştırılmaya başlanmıştır. Bu araştırmalar sonucunda $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ - TEMED başlatıcı çifti kullanılmaya karar verilmiştir.

2.2.2.2 $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ – TEMED Başlatıcı Çifti ile Yapılan Çalışmalar

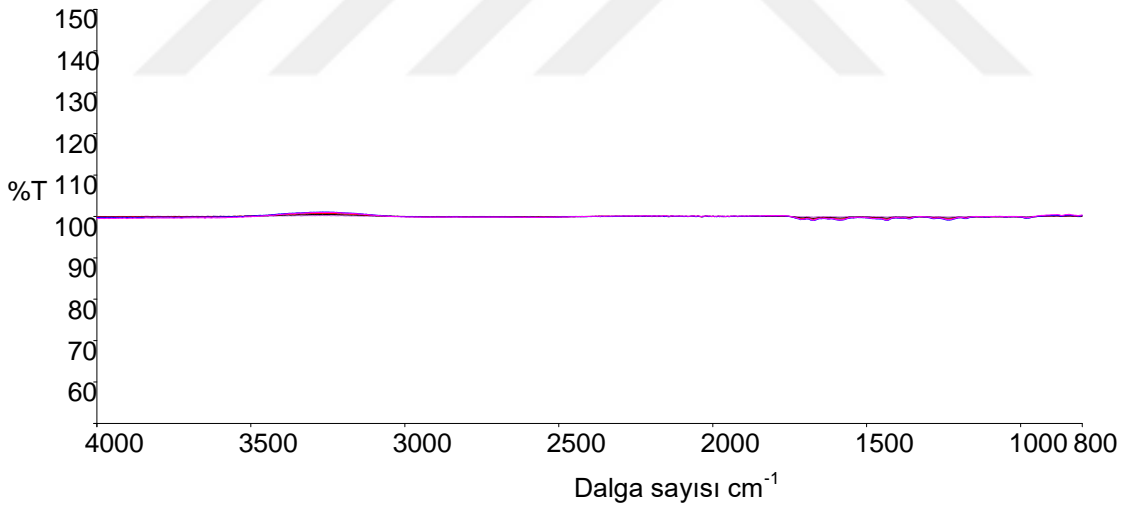
$(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ – TEMED başlatıcı çiftinde TEMED katalizör olarak görev almaktadır. Polimerizasyonda $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ – TEMED çifti miktarı DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ araştırma laboratuvarı (ARLAB) “Western Blot Analizi” ve (SUNA SOP, 2013) çalışmaları örnek alınarak belirlenmiştir.

Aydınoglu (2004) çalışmasındaki akrilamid polimerizasyonundaki $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ – TEMED başlatıcı çiftinin reaksiyon mekanizması şekil 2.27’de gösterilecek olursa TEMED serbest radikallerin oluşmasına katkı sağlayarak reaksiyonda katalizör görevi üstlenmektedir.



Şekil 2.27: $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ – TEMED başlatıcı çifti akrilamid polimerizasyonu

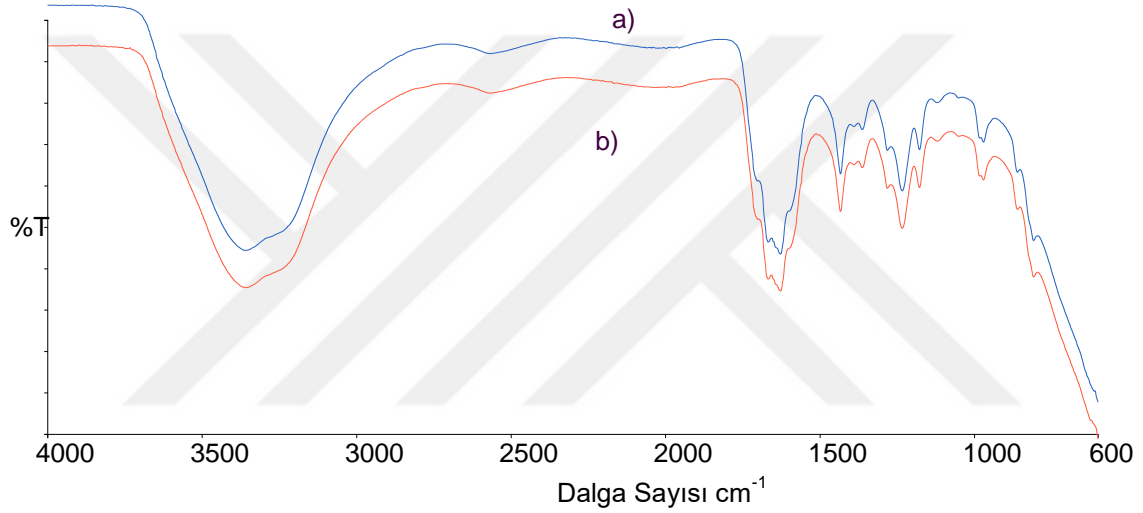
Çalışma 3: 0,02 mol (1,420 g \pm 0,005) AA hassas terazi ile tartılıp behere alınarak 10 ml saf su ilave edilmesi ile 2m çözelti hazırlanmıştır. Havanda toz haline getirilen 0,02 mol (1,955 g \pm 0,005) MAN behere alınarak üzerine 10 ml saf su ilave edilmesi ile 2m çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler beherde karıştırılarak üzerine önceden hazırlanmış % 10'luk 10 ml APS çözeltisinden 0,34 ml (0,034 g) ve mikro pipet yardımıyla 0,34 ml TEMED ilave edilmiştir. Başlatıcı ve katalizör ilave edilmesinden hemen sonra pipet ile 0,5 ml IR haznesine alınarak background tanımlandı. Alınan çözelti değiştirilmeden 10 dk ara ile 5 adet IR alınarak çözeltideki değişim gözlemlenmiştir.



Şekil 2.28: Çalışma 3 AA-MA kopolimer reaksiyonu FT-IR spektrumları

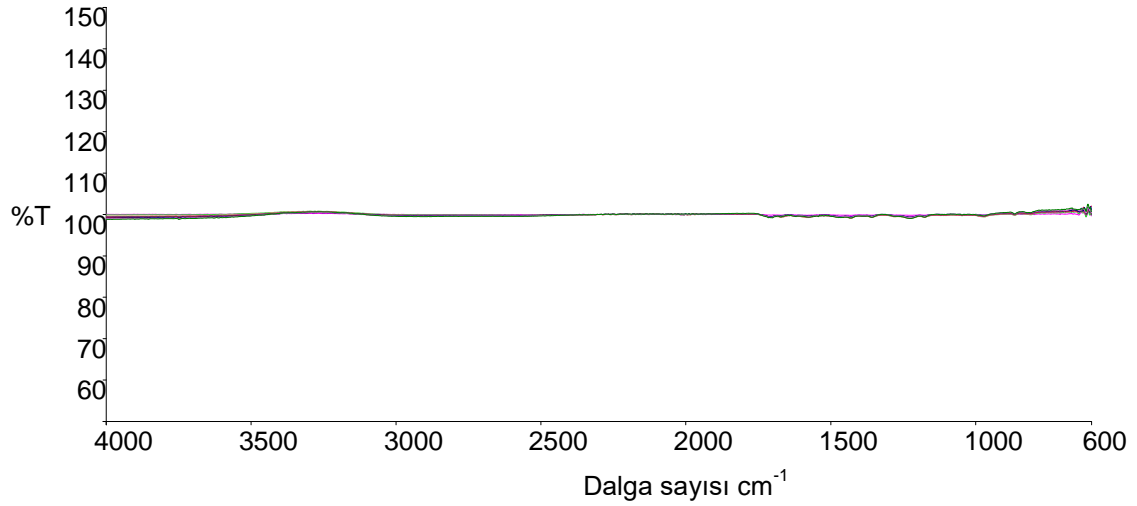
Şekil 2.28'de görüldüğü üzere IR spektrumlarında azalma yada artış şeklinde bir değişim gözlemlenmemiştir.

Çalışma 4: Monomer derişiminin az olması ve reaksiyonda yeterli değişim gözlenememe ihtimaline karşı, çözelti derişimini arttırmak hedeflenmiştir. Çözeltinin hacmini azaltmak amacıyla 0,02 mol (1,420 g \pm 0,005) AA ve 0,02 mol (1,960 g \pm 0,005) MAN toplamda 5 ml saf suda çözülerek monomer çözeltisi hazırlanmış ve monomerler arasında reaksiyon olmadığı şekil 2.29'da görüldüğü gibi 5 dk ara ile alınan IR spekturumları ile desteklenmiştir. Hazırlanan çözelti üzerinde yeni hazırlanan % 10'luk 10 ml APS çözeltisinden 0,34 ml (0,034 g \pm 0,005 APS) ve mikro pipet yardımıyla 0,34 ml TEMED ilave edildi. Başlatıcı ve TEMED ilave edilmesinden hemen sonra çözeltiden pipet ile 0,5 ml IR haznesine alındı. Alınan çözelti değiştirilmeden 10 dk ara ile şekil 2.30'daki 9 adet IR alındı.



Şekil 2.29: a) Çözünmeden hemen sonra alınan IR spekturumu. b) aynı çözeltinin 5dk sonra alınan IR spekturumu

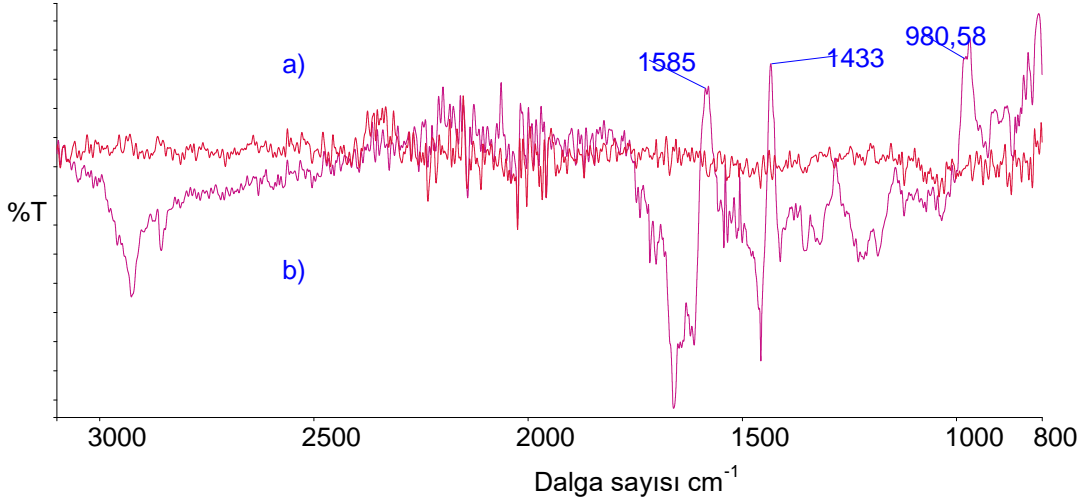
Hava background tanımlanarak alınan a ve b aspekturumlarının transmittans eksenini daha rahat görölme ve karşılaştırma için aşağı yukarı kaydırılmıştır.



Şekil 2.30: Çalışma 4 te 10 dk ara ile alınan 10 IR spektrumu

Yapılan çalışmalarda kullanılan başlatıcı ve katalizör miktarları daha önce sadece akrilamitin kendi kendine polimerizasyonunda kullanılan değerler referans alınarak yapıldığından AA-MA kopolimeri çalışmalarında MA polimerizasyonda sorunların kaynağı olabileceği düşünülerek MA miktarında azaltma yoluna gidildi aynı zamanda başlatıcı ve katalizör miktarlarında toplam monomer kütesinden yola çıkılarak yeni değerler belirlenmesine karar verildi.

Çalışma 5: 10 ml saf su içerisinde 0,05 mol (3,851 g \pm 0,005) AA ve 0,02 mol (1,976 g \pm 0,005) MAN çözülmüştür. Çözeltinin üzerinde %10'luk stok APS çözeltisinden 0,6 ml (0,059 g) ve 0,6 ml TEMED ilave edilmiştir. Çözelti çok kısa bir süre karıştırılarak 0,5 ml pipet yardımı ile IR haznesine alındı ve background tanımlandı. Background tanımlanan IR haznesindeki çözelti değiştirilmeden 5 dk aralıklarla 10 adet IR spektrumu alındı ve transmittans ekseninde aşağı (ürün) yukarı (monomerde azalma) değişim gözlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.31: a) Background alındıktan 5dk sonra. b) background alındıktan 50dk sonra

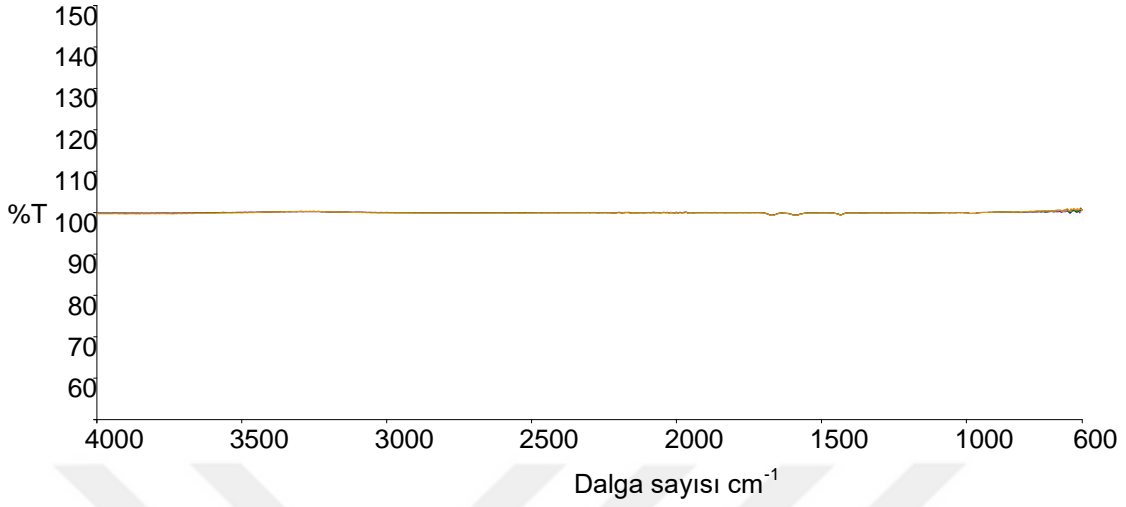
Çözelti jel kıvamına gelmesine rağmen şekil 2.31’de görünen IR analizinde konsantrasyon açısından çok az miktarda değişim gözlemlenmektedir. Diğer bir önemli nokta ise başlatıcı ve katalizörün ilave edilmesinden kısa bir süre içinde jel oluşumu ve çözeltinin reaksiyon nedeni ile çok ısınması dikkat çekmiştir. Çözelti sıcaklığının yükselmesi polimerizasyonun hızlı gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.

Ayrıca çözeltideki MA miktarı da polimerizasyon hızına etki etmektedir. Elde edilen bu yorumlardan yola çıkılarak MA kullanılmadan oda sıcaklığında sadece AA–TEMED ve AA–PPS arasındaki homopolimerizasyon reaksiyonunun incelemesine ve polimerizasyonun gerçekleşmesi izlenirken IR spektrogramundaki değişimin çok az olması nedeniyle çözeltilerin karıştırılmasından background tanımlanmasına kadar geçen sürenin ortadan kaldırılması amacıyla çözeltilerin birbiri ile vermiş oldukları reaksiyonların incelenmesine karar verilmiştir.

Çalışma 6: Bu çalışmada başlatıcı APS ve TEMED miktarlarının incelenmesi amacıyla oda sıcaklığında AA homopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

0,02 mol (1,543 g \pm 0,005) AA hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan AA behere alınarak üzerine 10 ml saf ilave edilmesi ile 2m çözelti hazırlanmıştır. Çözeltinin üzerine %10’luk 10 ml APS çözeltisinden 0,15 ml (0,015 g \pm 0,005) ilave edildi, çözeltiden 0,5 ml alındı IR haznesine koyuldu background tanımlandı ve

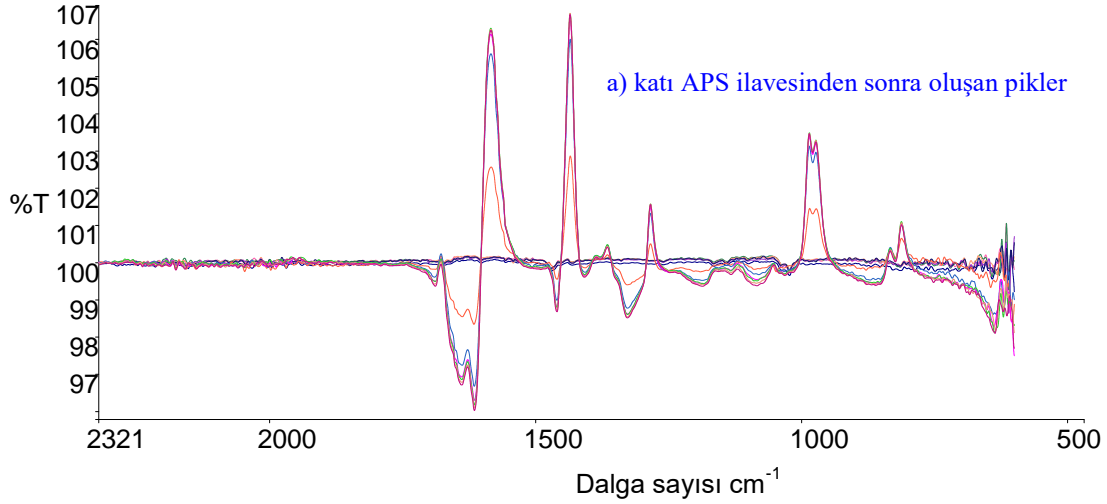
çözelti değiştirilmeden 3dk ara ile 4 adet IR alınarak reaksiyon incelemesi yapıldı (Şekil 2.32).



Şekil 2.32: Oda sıcaklığında AA-PPS polimerizasyon gözlemi

Şekil 2.32 den de rahatça gözleneceği gibi, oda sıcaklığında homopolimerizasyon reaksiyonu gerçekleşmemektedir. Oda sıcaklığı aktif sülfat iyon radikallerinin oluşmasına yeterli olmadığı için reaksiyon oluşmamış veya çok yavaş gerçekleşmiştir.

Çalışma 7: 0,02 mol (1,544 g \pm 0,005) AA hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan AA behere alınarak üzerine 10 ml saf su ilavesi ile 2m çözelti hazırlanmıştır. Çözelti üzerine 0,1 ml TEMED mikro pipet yardımıyla ilave edilmiştir. Çözeltiden 0,5 ml pipet ile alınarak IR haznesine koyuldu ve background tanımlandı. Background tanımlanan çözelti değiştirilmeden 5 dk ara ile 6 IR alınmıştır. Radikal başlatıcının olmadığı durumda sadece TEMED ile de reaksiyon gerçekleşmedi. Background tanımlanan bu AA-TEMED çözeltisi üzerine (0,0175 g \pm 0,005) katı APS ilave edilerek reaksiyondaki değişim IR ile takip edilmiştir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33: AA-TEMED çözeltisi üzerine katı APS

Yapılan çalışmada AA-TEMED arasında bir tepkime gerçekleşmemesi nedeni ile, monomer çözeltileri hazırlanarak bu çözeltiliye TEMED ilave edilmesinden sonra background tanımlanması uygun öngörülmüştür. Ayrıca belirli sürelerle gözlenen reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesinden dolayı TEMED ve APS miktarları yapılan çalışma (çalışma 7) referans alınarak yeni değerlerin oluşturulmasına karar verildi. Uygun zaman ve spektrum için APS ve TEMED miktarlarının araştırılması için çalışma 7' deki madde miktarlarına göre;

- ½ oranında APS miktarının düşürülmesi
- ½ oranında TEMED miktarının düşürülmesi
- ½ oranında APS + TEMED miktarlarının düşürülmesi
- ¼ oranında APS miktarının düşürülmesi
- ¼ oranında APS + TEMED miktarlarının düşürülmesi

Çalışmalarda 3900 cm^{-1} değeri baseline correction noktası seçilerek alınan IR spektrumlarının üst üste gelmesi sağlanmıştır. Ayrıca gözlem piki olarak 985 cm^{-1} frekansındaki absorbans değerleri kullanılmıştır. Tablo 2.3'teki madde miktarları kullanılarak oluşturulan reaksiyonlarda 985 cm^{-1} frekansındaki absorbans değerlerindeki değişimlerin sayısal verileri tablo 2.4 te yer almaktadır. Elde edilen absorbans değerleri şekil 2.34'te gösterilmiştir.

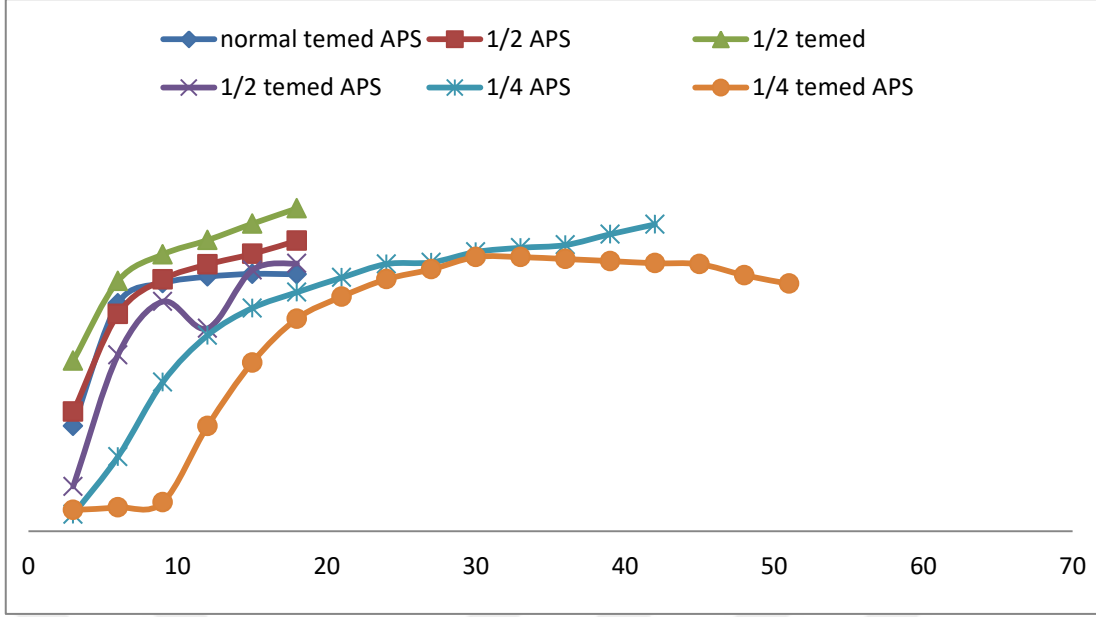
Tablo 2.3: Tek değişkenli madde miktarı analizi

ÇALIŞMA 7	a)	b)	c)	d)	e)
REFERANS MADDE MİKTARLARI	1/2 ORANINDA APS DÜŞÜRÜLMÜŞ	1/2 ORANINDA TEMED DÜŞÜRÜLMÜŞ	1/2 ORANINDA TEMED - APS DÜŞÜRÜLMÜŞ	1/4 ORANINDA APS DÜŞÜRÜLMÜŞ	1/4 ORANINDA TEMED - APS DÜŞÜRÜLMÜŞ
1,5445 g AA 0,015g APS 0,1 ml temed	1,5445 g AA 0,007g APS 0,1 ml temed	1,5445 g AA 0,015g APS 0,05 ml temed	1,5445 g AA 0,007g APS 0,05 ml temed	1,5445 g AA 0,00375g APS 0,1 ml temed	1,5445 g AA 0,00375g APS 0,025 ml temed

Tablo 2.3 teki madde miktarları kullanılarak yapılan akrilamit homopolimer oluşumu reaksiyonunda IR spektrumlarından 985 cm^{-1} spektrumu tüm çalışmalar için sabit tutulmuş ve bu titreşim frekansında madde miktarlarına bağlı olarak absorpsiyon değerlerine tablo 2.4 te yer verilmiştir.

Tablo 2.4: 985 cm^{-1} titreşiminin absorbans değerleri

Dakika	Çalışma 7	a) 985 cm^{-1}	b) 985 cm^{-1}	c) 985 cm^{-1}	d) 985 cm^{-1}	e) 985 cm^{-1}
3	0,0059	0,006724	0,0095934	0,002523	0,0009422	0,0011993
6	0,0128	0,012217	0,014082	0,0099205	0,0041928	0,0013385
9	0,0140	0,014163	0,015577	0,01292	0,0083828	0,001627
12	0,0143	0,01501	0,016378	0,0114096	0,01102	0,0059114
15	0,0145	0,015603	0,017301	0,014686	0,012555	0,0094912
18	0,0145	0,01635	0,018163	0,015062	0,013446	0,01196
21					0,014269	0,0132
24					0,015034	0,014181
27					0,015125	0,014736
30					0,015715	0,015431
33					0,01595	0,015425
36					0,016105	0,015317
39					0,016712	0,015203
42					0,017263	0,01508
45						0,015027
48						0,014402
51						0,013927

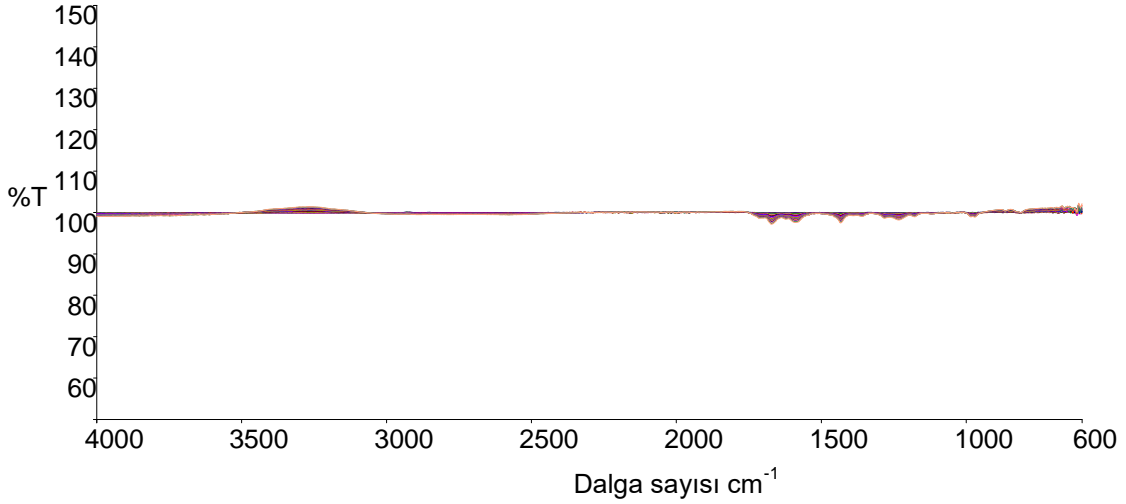


Şekil 2.34: 985 cm⁻¹ absorbans değerlerinin 0-70 dk aralığı grafik haline getirilmesi

Şekil 2.34'teki değerler ele alındığında polimerizasyonun düzenli bir şekilde ilerlediği referans çalışma 7 ye göre ¼ oranında APS – TEMED kullanılan çalışmasındaki madde miktarlarının zaman spektrum açısından uygun olduğu kabul edilmiştir.

Bu homopolimer çalışmalarından sonra yapılacak AA-MA kopolimer reaksiyonlarında monomer miktarına karşılık gelen APS ve TEMED hesaplamaları yapılarak MA monomerinin reaksiyon üzerinde etkisi incelenmiştir.

Çalışma 8: 0,04 mol (2,840 g ±0,005) AA hassas terazi ile tartılarak 10 ml balon jojeye koyuldu. Tartılan AA üzerine bir miktar saf su edilmesi ile çözülen AA üzerine % 5 lik 25 ml stok TEMED çözeltisinden 1,136 ml ilave edildi ve 10 ml hacim çizgisine saf su ile tamamlanarak 4M çözelti hazırlandı. Havanda toz haline getirilerek hassas terazi ile tartılan 0,02 mol (1,9645 g ±0,005) MAN 10 ml balon jojeye alındı ve saf su ile hacim çizgisine tamamlanması ile 2M çözelti hazırlanmıştır. $5,69 \times 10^{-5}$ mol (0,013 g ±0,005) APS hassas terazi ile tartılarak katı olarak background tanımlanmasından sonra çözeltiliye ilave edildi. Çözeltiler karıştırılarak background tanımlanmış ve 3 dk ara ile IR spektrumu alınmıştır.



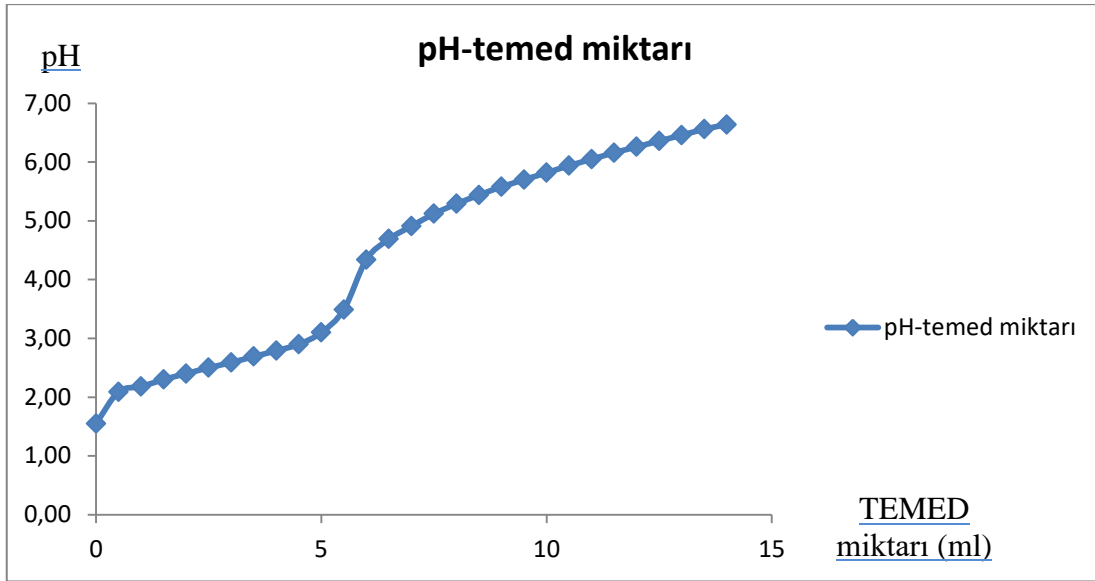
Şekil 2.35: AA-MA kopolimer reaksiyon incelemesi

Çalışma 7 de AA polimerizasyonundaki monomer – başlatıcı miktarları çalışma 8 de kullanılmasına rağmen polimerizasyonda MA olduğunda reaksiyon gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Katalizör olarak kullanılan TEMED maddesinin ortamda maleik asit bulunması durumunda, baz özelliği göz önünde bulundurularak katalizör görevinden önce maleik asit ile bir asit – baz reaksiyonu oluşturma olasılığından yola çıkılarak TEMED – MA titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışma 9: TEMED – MA titrasyonu

5×10^{-3} mol (0,490 g $\pm 0,005$) MAN behere alınmış 10 ml saf suda çözülerek 0,5 m çözelti hazırlanmıştır. Kullanılan MAN'nın tam olarak MA'ya dönüşmesi için yarım saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak pH değerinin sabitlenmesi beklenilmiştir. Bekletilen çözeltinin pH değeri 1,52 ile 1,57 arasında değişken bir değer olarak ölçüldü. Beherdeki çözelti titrasyon sırasında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilerek eşzamanlı pH ölçümüne devam edilmiştir. Karıştırma ile birlikte çözelti üzerine %5 lik 25 ml TEMED çözeltisinden 500 μ l otomatik pipet ile 30 defa ilave edilerek her ilaveyle birlikte çözeltinin pH değeri kaydedilmiştir. Elde edilen veriler excel dosyasına aktarılarak MA – TEMED titrasyon grafiği oluşturulmuştur (şekil 2.36).



Şekil 2.36: İlave edilen TEMED miktarına karşılık pH grafiği

Şekil 2.36 da TEMED - MA arasında beklenen asit – baz reaksiyonu dönüm noktası tespiti ile gerçekleştirildi.

Asit baz reaksiyonun daha hızlı ve öncelikli yürümesi nedeni ile, AA – MA kopolimeri reaksiyonunda katalizör olarak TEMED kullanımına devam edilebilmesi için maleik asitin kuvvetli bir baz (NaOH) ile titre edilmesi ve tuz haline çevrilmesi veya kullanılacak olan TEMED miktarının maleik asit miktarı ve asit baz tepkimesi göz önünde bulundurularak daha fazla kullanılması gerekmektedir.

Çalışma 10: Bu çalışmada MA NaOH ile titre edilerek sodyum tuzuna dönüştürülmüştür. Titrasyonda maleik anhidritin sulu ortamda maleik asite dönüşümü de doğrulanmıştır. Maleik asitin tesir değeri 2 sodyum hidroksitin ise tesir değeri 1 dir. Bu bilgiler ile kullanılan maleik asitin iki katı miktarda sodyum hidroksit kullanılması gerekmektedir. Toplam çözelti miktarını çok fazla arttırmamak amacıyla 0,16 mol (6,450 g \pm 0,005) NaOH 20 ml saf suda çözülerek 8M sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanmış ve titrasyon bu çözelti ile gerçekleştirilmiştir.

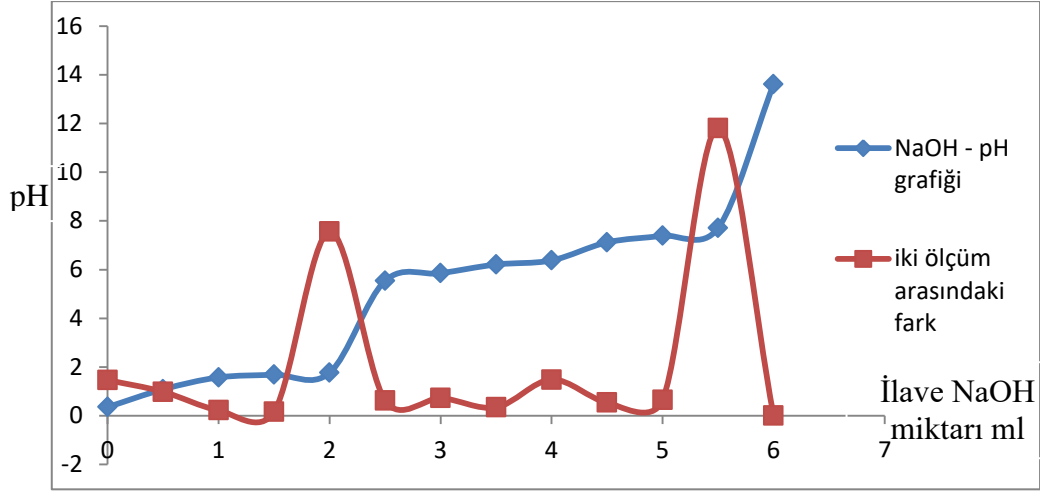
0,05 mol (3,553 g \pm 0,005) AA hassas terazi ile tartılmış 10 ml lik balon jojeye konularak bir miktar saf su ile çözülmüştür. Çözünen AA çözeltisi üzerine 0,12 ml TEMED ilave edilerek çözelti saf su ilavesi ile hacim çizgisine tamamlanarak 5M çözelti hazırlanmıştır.

Havanda toz haline getirilen MAN hassas terazi ile tartularak 0,04 mol (3.922 g $\pm 0,005$) 10 ml lik balon jöjeye alınmıştır. Balon jöje saf su ile hacim çizgisine tamamlanarak 4M çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti titrasyonun kolay gerçekleştirilebilmesi için behere alınmıştır. Beherdeki çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılarak eş zamanlı pH gözlemi yapılmıştır. Yapılan gözlemlerde pH sabitlendiğinde eş zamanlı titrasyona geçilmiştir. Titrasyonda 8M NaOH mikro pipet ile 0,5 ml olarak çözeltiye ilave edildi ve pH değerleri kaydedildi. Dönüm noktası gözlemi yapıldı.

Tablo 2.5: NaOH ile MA titrasyonu

İlave edilen NaOH miktarı ml (X eksen)	pH (y eksen)	İki ölçüm arası fark (dpH)
0	0,35	1,46
0,5	1,08	0,98
1	1,57	0,22
1,5	1,68	0,16
2	1,76	7,56
2,5	5,54	0,62
3	5,85	0,72
3,5	6,21	0,34
4	6,38	1,48
4,5	7,12	0,54
5	7,39	0,64
5,5	7,71	11,82
6	13,62	-

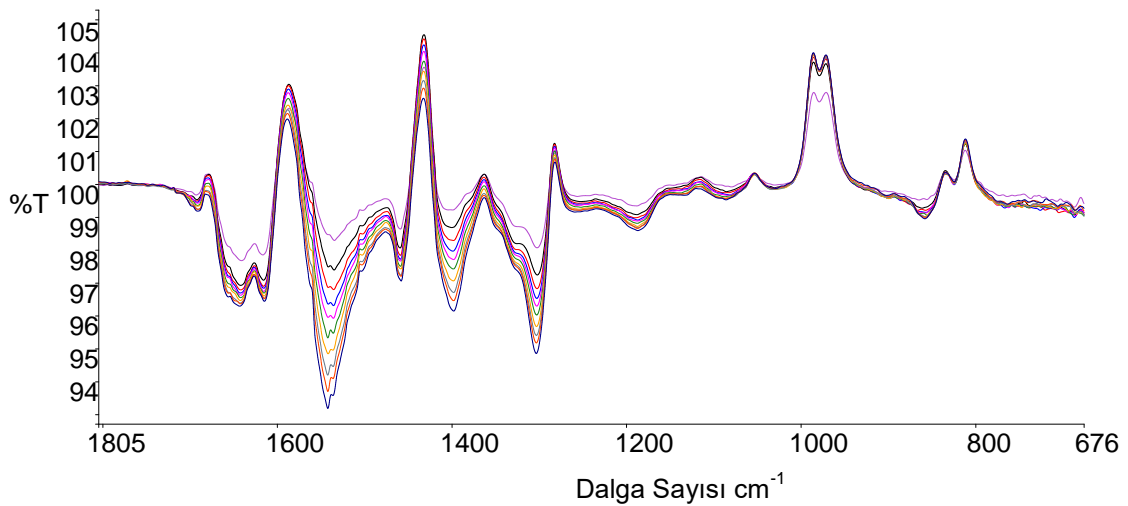
Tablo 2.4 deki veriler grafik haline getirildiğinde titrasyonda 6 ml NaOH kullanımı sonucunda 2 adet dönüm noktası belirlenmiştir.



Şekil 2.37: İlave NaOH (ml) – pH grafiği

Reaksiyonun amonyumpersülfat ilave edilmeden başlamadığı anlaşıldığından, toplam monomer miktarına karşılık (0,018 g \pm 0,005) APS tartılarak katı olarak background tanımlanmasından sonra karışıma ilave edilecektir.

4M 10 ml AA-TEMED çözeltisi ile titrasyon ile elde edilen 16 ml MA tuzu karıştırılarak 0,5 ml IR haznesine konuldu ve background tanımlanmıştır. Karışım üzerine (0,018 g \pm 0,005) katı APS ilave edilmiştir. Başlatıcı ilave edilen karışımdan 0,5 ml IR haznesine konuldu ve çözelti değiştirilmeden 3 dk ara ile IR alınmıştır (Şekil 2.38).



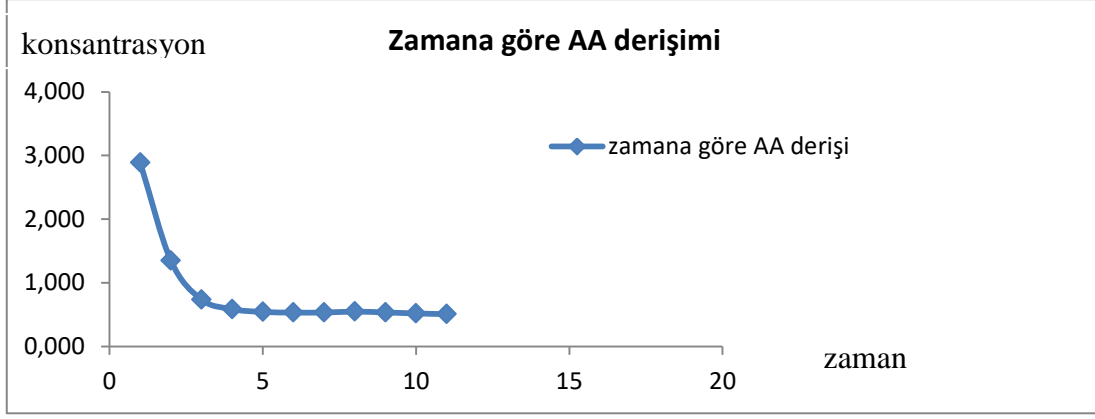
Şekil 2.38: AA – MA kopolimeri eş zamanlı IR incelemesi

985 cm^{-1} frekansındaki absorbans değerleri Şekil 2.22 den elde edilen $y=0,0076x - 0,0005$ absorbans – derişim denkleminde (y absorbans – x derişim) yerine koyulduğunda zamana göre AA miktarındaki değişim incelenmektedir. Reaksiyon başlangıcında background tanımlanan ozeltideki 985 cm^{-1} titreşiminin absorbans değerinden yola çıkılarak baŐlangıŐtaki AA deriŐimi 2,89 M bulunmuştur. Denklemden hesaplanmış olan derişim miktarları reaksiyon ile birlikte azalan AA deriŐimidir. Zamanla deriŐimdeki azalma reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca diğer ilave edilen maddelerde bir miktar absorbans değerine etki etmektedir.

Tablo 2.6: Zamana göre absorbans Şiddetine karşılık gelen konsantrasyon tablosu

DK	985 cm^{-1} Absorbans değeri	$Y=0,0076X - 0,0005$ (Y=absorbans, X=derişim) Absorbans değerine göre AA konsantrasyonu	BaŐlangıŐ deriŐiminden çıkarılması ile Zamana göre AA derişimindeki azalma
Background alınan ozelti absorbans değeri	0,02144	2,89M	BaŐlangıŐ 2,89M
3	-0,0111982	-1,54M	1,35M
6	-0,015852	-2,15M	0,74M
9	-0,016473	-2,23M	0,66M
12	-0,016803	-2,28M	0,61M
15	-0,016877	-2,29M	0,60M
18	-0,016874	-2,29M	0,60M
21	-0,016764	-2,27M	0,62M
24	-0,016863	-2,28M	0,61M
27	-0,016984	-2,30M	0,59M
30	-0,01707	-2,31M	0,58M

Tablo 2.6 daki değerlerin daha iyi yorumlanabilmesi amacıyla grafik haline getirilerek Şekil 2.39 elde edilmiştir. BaŐlangıŐ deriŐimi background alınan ozeltideki absorbans değeri 2,89 M olarak kabul edilip AA deriŐimdeki azalma gösterilmiştir.

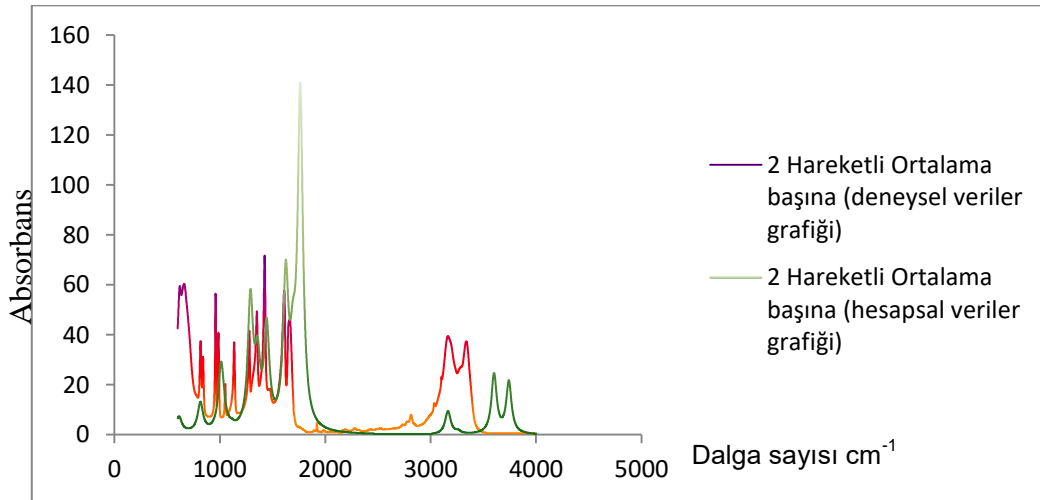


Şekil 2.39: Zamana göre AA derişimindeki değişim

Beklenildiği üzere radikalik polimerizasyon katalizörün etkisi ile başlangıçta hızlı ilerlerken zamanın ilerlemesi ile yavaşlamaktadır.

2.2.3 Hesapsal Bulgular İle Deneysel Bulguların Karşılaştırılması

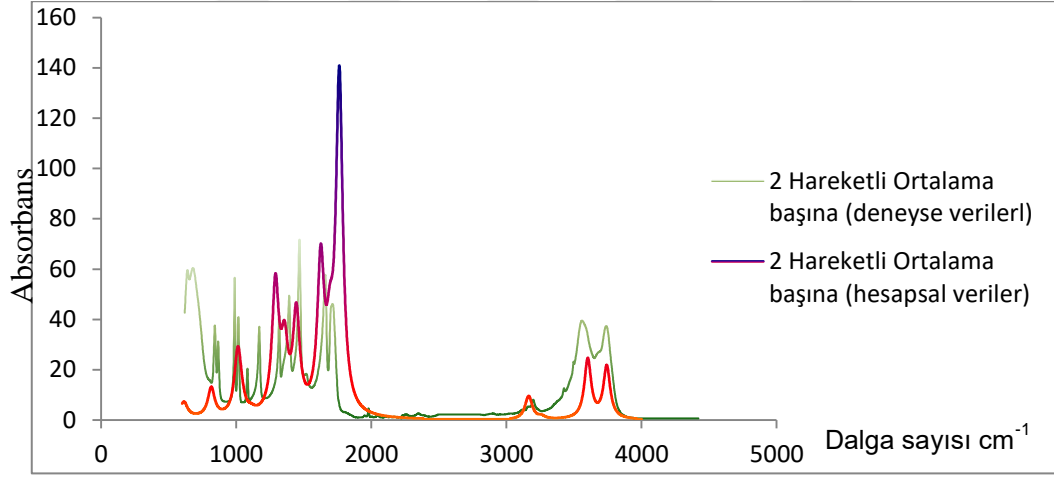
Hesapsal ve deneysel olarak elde edilen akrilamitin FT-IR spektrumları aynı grafik üzerinde birleştirilerek titreşim frekanslarında örtüşme olup olmadığı incelenmiştir. Verilerin aynı grafik üzerinde birleştirilmesi beraberinde bazı zorluklar getirmiştir. Hesaplamalı kimya metodlarında işlemlerin tek molekül üzerinden ilerlemesi spektrumların üst üste gelmesinde bazı düzenlemelerin yapılmasını zorunlu hale getirmiştir (Şekil 2.40).



Şekil 2.40: AA hesapsal ve deneysel IR spektrumlarının tek grafikte incelenmesi

Yapılan bazı düzenlemeler ile şekil 2.40 daki FT-IR spektrumları görsel olarak üst üste getirilmesi amacıyla aşağıdaki düzenlemeler yapılarak şekil 2.41 elde edilmiştir.

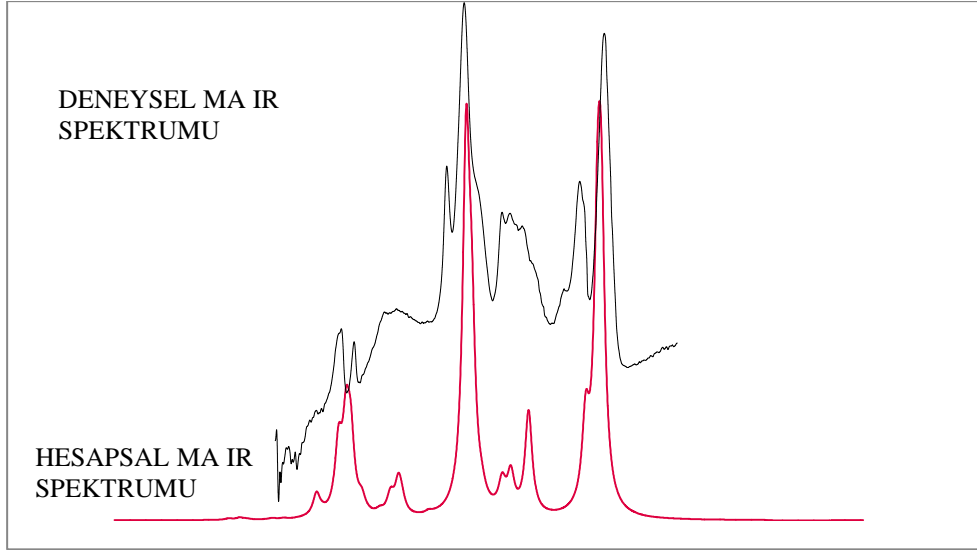
- ❖ Deneysel uygulamadan alınan veriler 600 cm^{-1} den başlayacak şekilde ters çevrilmiştir.
- ❖ Deneysel verilerin hesapsal veriler ile örtüşmesi amacıyla deneysel verilerin transmittans değerleri 100 den çıkartılmıştır.
- ❖ Grafiklerin pikleri yakın değerlere gelebilmesi amacıyla iki grafik arasında frekans değerlerinin korelasyon hesabı yapılmış bu hesaplamadan elde edilen R^2 değeri 1,03 olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu değer hesapsal verilerin frekans değerleri ile çarpılmıştır.
- ❖ 2500 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} frekansları arasındaki piklerin örtüşmesi amacıyla 2500 cm^{-1} değerinden sonraki deneysel frekans değerleri 300 sayısı ile toplanarak piklerin görsel olarak üst üste gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 2.41: Düzenlemeler ile deneysel ve hesapsal AA IR spektrumlarının üst üste getirilmesi

Yapılan bu çalışmada sayısal olarak deneysel ve hesapsal veriler benzer hale getirilmeye çalışılmamıştır. Sadece iki grafik arasındaki benzerliklerin daha net görülmesi amacıyla grafikler görsel olarak sağa sola kaydırılmıştır.

Maleik asit spektrumlarında durum biraz daha farklıdır. Maleik asit spektrumlarında hesapsal olarak elde edilen spektrumlar herhangi bir düzenleme yapılmadan piklerin benzerlikleri karşılaştırılmış ve şekil 2.42 elde edilmiştir.



Şekil 2.42: MA monomerinin hesapsal ve deneysel IR spektrumları

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada madde ile ışığın etkileşiminden faydalanan IR spektroskopisi cihazında yeni bir yöntem olan background tanımlama yönteminden yararlanılarak oda sıcaklığında AA–MA monomerlerinden oluşan kopolimer reaksiyonu incelemesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kullanılacak olan monomerlerin titreşim frekanslarının birbiri ile çakışmamasından yararlanılarak eş zamanlı madde miktarlarındaki değişiminde gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

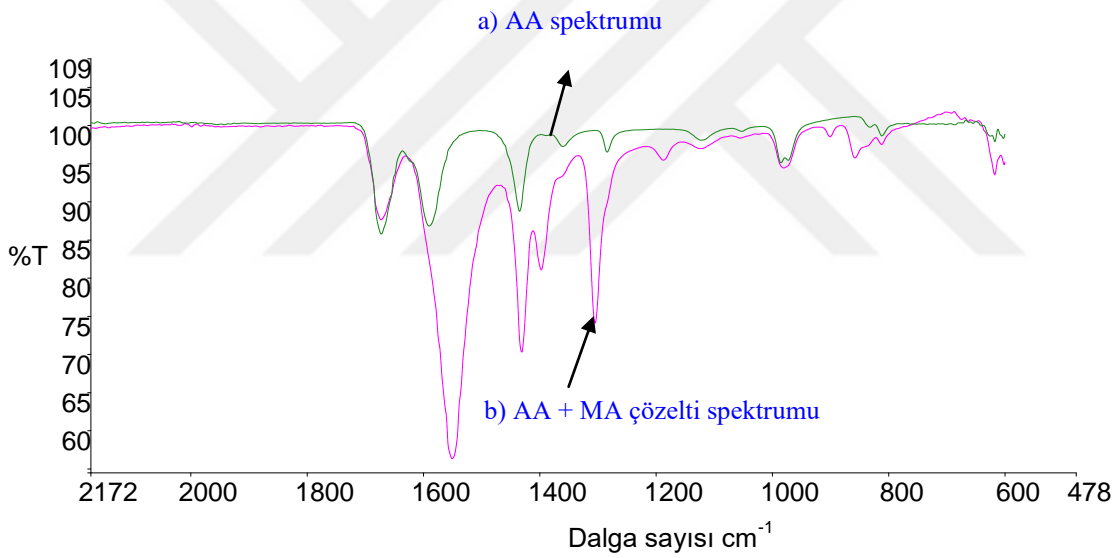
Oda koşullarında çalışılan bu kopolimer reaksiyonunda radikalik polimerizasyonda aktif radikalın C=C çift bağ karbonlarına atak yapması ile çift bağın açılması sonucunda aktif radikalın monomere bağlanması sonucunda aktif radikalik monomer oluşması ile çift bağ titreşim piklerindeki değerlerin ve C=C karbonlarına bağlı olan gurupların titreşim frekanslarında azalmayı veya bu frekansların farklı frekanslara kaymasını gözlemlemek hedef olarak seçilmiştir.

Yüksek sıcaklıklar radikalik başlatıcıların parçalanarak aktif radikalın oluşmasında uygun etmen olduğundan dolayı AA–MA kopolimeri katalizör kullanılmadan yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Fakat oda sıcaklığında aktif radikallerin oluşması çok yavaş veya hiç oluşmaması oda koşullarında bu kopolimerin oluşturulması için katalizör kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Bundan dolayı başlatıcı çifti olarak radikalik başlatıcının yanında yer alan TEMED katalizör görevinde kullanılmıştır. Katalizör olarak TEMED kullanımı ile birlikte yeni sorunlar ortaya çıkmıştır. TEMED reaksiyonda katalizör görevinden önce MA ile asit – baz reaksiyonu yönünde daha hızlı ilerlemesi sonucunda katalizör olarak TEMED kullanılmaya devam edilebilmesi için MA miktarı göz önünde bulundurulması veya maleik asitin kuvvetli baz ile titre edilerek maleik asit tuzuna dönüştürülmesi gerektiği belirlenmiştir. Ayrıca yapılan titrasyon ile maleik anhidritin suda çözünmesi ile maleik asite dönüştüğü doğrulanmış olmaktadır.

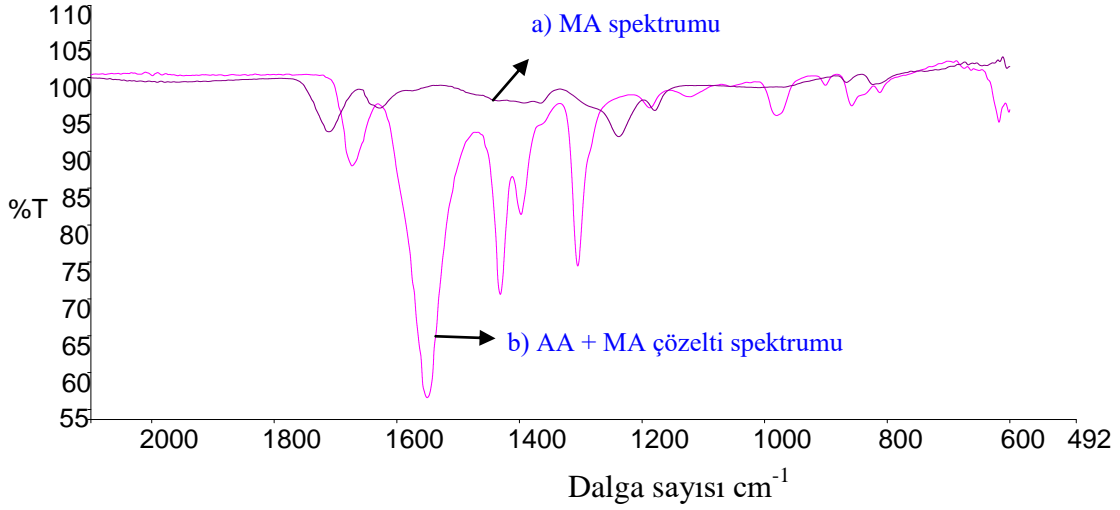
Kopolimer reaksiyonunun background tanımlama yöntemi ile incelenmesinde çözeltilerin karıştırılma sırasıda önem teşkil etmiştir. Radikalik kopolimer reaksiyonu katalizör ile birlik hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Çözeltilerin karıştırılması ile birlikte toplam çözeltinin background tanımlanması çok kısa bir süre olmasına

rağmen reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi başlangıçtan itibaren bir miktar zaman kaybı oluşmasına neden olmuştur. Bu hatanın ortadan kaldırılması amacıyla her bir maddenin birbirleri ile reaksiyon verip vermediği kontrol edilmiştir. Bu kontroller sonucunda AA çözeltisinin ve MA çözeltisinin karıştırılması, bu çözeltilerin üzerine TEMED ilave edilmesi sonucunda reaksiyon oluşmaması bu çözeltinin **background** tanımlanmasında etken olmuştur. Başlatıcının katı olarak toplam çözeltinin üzerine ilave edilmesiyle birlikte bu hatada giderilmiştir.

IR spektrofotometresi ile AA – MA kopolimer oluşum reaksiyonunda şekil 3.1 de çözelti içindeki AA pikleri, şekil 3.2 de çözelti içindeki MA pikleri gösterilmiştir.

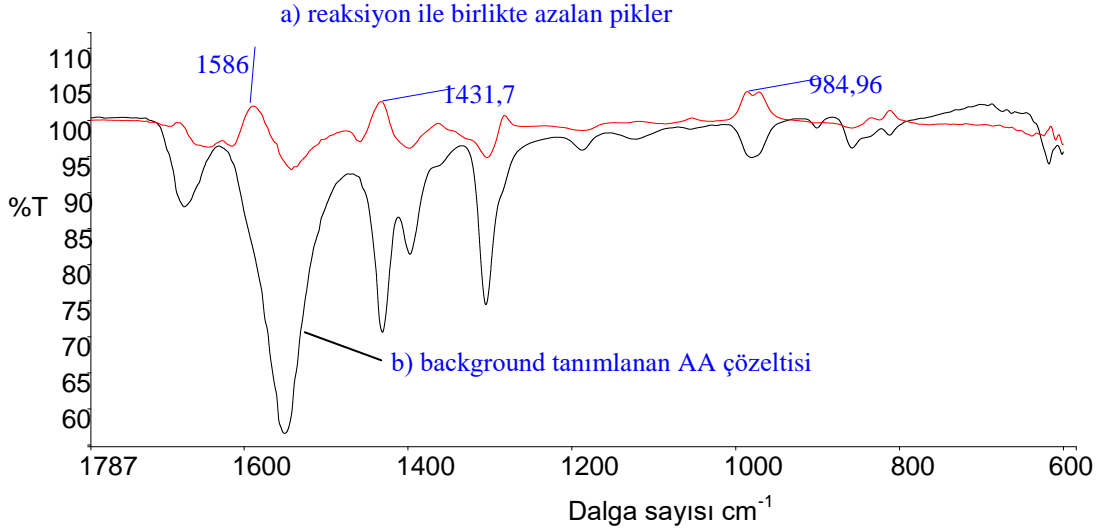


Şekil 3.1: AA + MA çözelti spektrumundaki AA piklerinin gösterimi



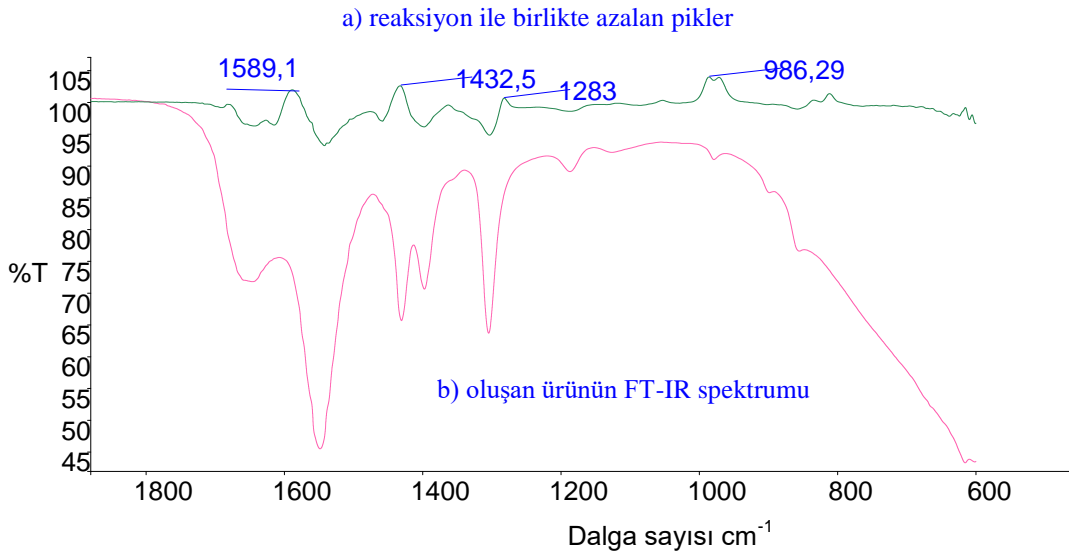
Şekil 3.2: AA + MA çözelti spektrumunda MA piklerinin gösterimi

Akrilamit ile maleik asit titreşim pikleri benzer olduklarından dolayı eşzamanlı polimerizasyon takibi için AA monomerinin titreşim piklerinden yararlanılmıştır. AA monomerindeki çift bağ titreşimleri 1590 cm^{-1} frekansındaki karbonil pikinin altında kalan 1585 cm^{-1} frekansında C=C gerilme piki, 1436 cm^{-1} frekansında yer alan **HC=CH** çift bağ karbonlarına bağlı hidrojenlerin gerilme piki, 988 cm^{-1} frekansında yer alan **HC=CH₂** çift bağ hidrojenlerinin düzlem dışı eğilme pikleri olarak belirlenmiştir. Kang vd., gurubunun çalışması da en uygun inceleme pikinin 988 cm^{-1} frekansındaki pik olduğunu vurgulamış diğer frekanslardaki titreşimlerin oluşan üründe de yer almasından dolayı absorban konsantrasyon incelemesi yapılamayacağını belirtmişlerdir. Şekil 3.3 te background tanımlanan çözelti ile reaksiyon sonucunda azalma piklerinin karşılaştırılması gösterilmiştir.



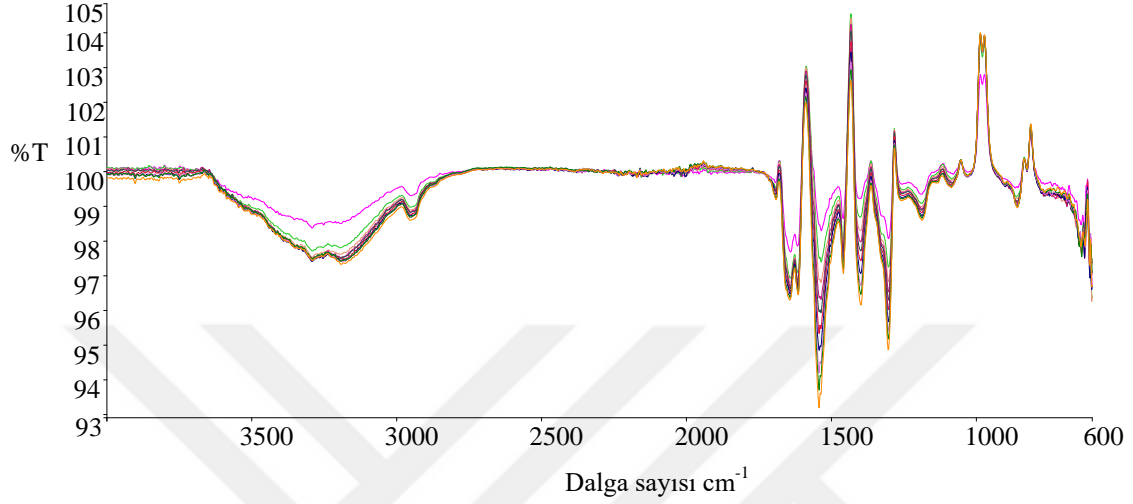
Şekil 3.3: a) background tanımlanan çözeltide azalma görünen pikler. b) background tanımlanan çözelti IR spektrumu

Reaksiyon başlangıcında çözeltinin background tanımlanması ile çözeltiden gelen pikler yok sayılmıştır. Reaksiyonun başlaması ile birlikte bağlardaki değişim yani kopan bağların titreşimleri transmittans çizgisinin üstünde olan pikler olarak kendini göstermiştir. Aynı zamanda oluşan ürün ile kopan bağların piklerinin azalması şekil 3.4 te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Oluşan ürün ile titreşim frekansında azalma piklerinin karşılaştırılması

Sonuç olarak akrilamid, maleikasit kopolimer reaksiyonunda polimerizasyon FTIR spektrofotometresi cihazı ile **Background Yöntemi** kullanılarak eş zamanlı reaksiyon takibi yapılabilmektedir.



Bu çalışma, farklı polimerizasyon tepkimelerinin kinetik çalışmaları da dahil olmak üzere, “FTIR ile background tanımlı eş zamanlı polimerizasyon çalışmaları” yapılabileceğine bir örnektir.

4. KAYNAKLAR

Arlab, Western Blot Analizi [online]. (14 Eylül 2018), <http://webb.deu.edu.tr/arlab/images/protokoller/wb.pdf>

Ayaz, H. (2011). Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat'ın hazırlanması ve termal davranışının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adıyaman, 4.

Aydınoglu, D. M. (2003). Akrilamid esasli anyonik hidrojellerin polimer çözeltileri içindeki şişme davranışları. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Bayrak, İ. (2005). Polyvinylpyrrolidone serbest radikal polimerizasyonunun dielektrik spektroskopisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4.

Bilmeyer, F. W. (1984). *Textbook of Polymer Science*. John Wiley and Sons: 3RD Edition.

Coblentz, W. (1908). *Supplementary Investigations of Infrared Spectra*. 97(5-7), The Carnegie Institution of Washington, 16.

Çiğit, A. (2005). Monoamin oksidaz inhibisyonu ile ilişkili model amin bileşiklerinin konformasyonel analizi. Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Erhan, P. (1987). *Polimer Teknolojisine Giriş*. İstanbul: İnkılap Kitapevi.

Hazer, B. (1993). *Polimer Teknolojisi*. Trabzon: K.T.Ü Basımevi.

Kang, S. C., Choi, Y. J., Kim, Z. H., Kyong, B. J., and Kim, K. D., (2004). Kinetics of Acrylamide Solution Polymerization Using Potassium Persulfate as an Initiator by in situ IR. *Macromolecular Research*, 12(1), 107-111.

Katırcı, R. (2005). Karbonil ylidlerin halkalaşma tepkimelerinde regioselektivitenin hesaplamalı kimya yöntemleri ile modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Kesim, H. (2002). Poli(N-izopropil akrilamid/maleik anhidrit)/polietilenglikol/polietilenimin esaslı suda çözünürpolimerik taşıyıcıların sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-6.

Kolos, W., and Wolniewicz, L. (1964). Accurate Adiabatic Treatment of Ground State of the Hydrogen Molecule *J.Chem. Phys*, 41(12)-3663.

Namlı, H. Alkanlar ve siklo alkanlarda konformasyon-Yapı-izomerliği [online]. (14 Eylül 2018), <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli//stereo/giris/giris.php>.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., and Kriz, G. S. (2001). *Introduction to Spectroscopy*, London: Third Edition, 22.

Saçak, M. (2004). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.

Seymour, R. B., Harris, F. F., and Baranum, I. (1949). Copolymers of Vinyl Compounds and maleic Anhydride. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41(7), 1509-1513

Suna, S. E., (2013). Doku Genişletme Amaçlı Hidrojel Sentezi Karakterizasyonu Ve Şişme Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara.

Tanrısever, T. Radikalik zincir (katılma) polimerizasyonu [online]. (15 Eylül 2018),http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html.

Tudorachi, N., and Lıpsa, R. (2006). Copolymers based on poly(vinyl alcohol) and acrylamide. *Journal of Optoelectronics And Advanced Materials*, 8(2), 659-662.

Turhan, O. (2008). Bazı Organik Reaksiyonların Ve Metal Ligant Etkileşimlerinin FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Ullah, R., Ud-Din Khan, S., Aamir, M., and Ullah, R. (2013). Terahertz Time Domain, Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Acrylamide, and the Application of Density Functional Theory. *Journal of Spectroscopy*, Article ID 148903-7.

Uysal, N. (2007). Akrilamit Polimerizasyon Sürecinin Floresan Moleküller Aracılığı İle Eş Zamanlı İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.

Warren, J. H. (2003). *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*: Wavefunction Inc.

Yıldız, A., and Genç, Ö. (1993). *Enstrümantal Analiz*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları.