

**T. C.**  
**Marmara Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı**

**BAZI VİNİL VE AKRİL MONOMERLERLE  
SELÜLOZUN VE NIŞASTANIN GRAFT  
KOPOLİMERİZASYONU**

**Yüksek Lisans Tezi**  
**Suzan Abdurrahmanoğlu**

**90829**  
**Tez Danışmanı**  
**Prof. Dr. Yurdun FIRAT**

**İstanbul, 1999**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
**DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

## ÖNSÖZ

Çalışmalarında, bana büyük destek olup, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Yurdun Fırat'a,

Çalışmalarım sırasında bana kolaylıklar sağlayan, bölüm başkanlarımız Prof.Dr. Nurbay Gültekin ve Prof.Dr. Kemal Yelekçi, anabilim dalı başkamız Prof.Dr. Mustafa L. Berkem, bölüm öğretim üyeleri ve asistanlarına,

Ayrıca çalışmalarında yardımlarını gördüğüm arkadaşım Arş.Gör. Seyfullah Madakbaş'a

Benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması M.Ü. Araştırma Fonu tarafından 1998/7 numaralı proje ile desteklenmiştir. M.Ü. Araştırma Fonu'na desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

**T.C.**  
**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

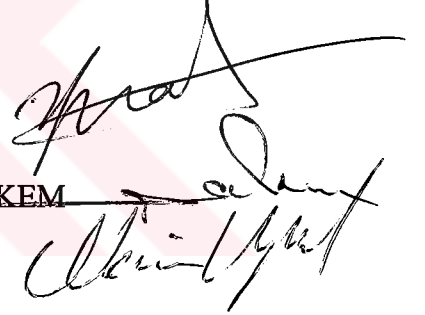
**BAZI VİNİL VE AKRİL MONOMERLERLE**  
**SELÜLOZUN VE NİŞASTANIN**  
**GRAFT KOPOLİMERİZASYONU**

**SUZAN ABDURRAHMANOĞLU**

DANIŞMAN VE KOORDİNATÖR : Prof. Dr. Yurdun FIRAT

JÜRİ ÜYESİ : Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM

JÜRİ ÜYESİ : Prof. Dr. Nermin UYSAL



**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İSTANBUL, 1999**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
<b>BÖLÜM 1. GİRİŞ</b>	
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. Vinil monomerlerin Ce(IV) Tuzu Kullanılarak Çeşitli Polimerik Maddelerle Graft Kopolimerizasyonu.....	3
1.3. Vinil monomerlerin Mn(III) Tuzu Kullanılarak Çeşitli Polimerik Maddelerle Graft Kopolimerizasyonu.....	10
1.4. Graft Kopolimerlerin Su Tutma Özellikleri.....	15
<b>BÖLÜM 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	
2.1. Kullanılan Maddeler ve Cihazlar.....	18
2.1.1. Kullanılan Maddeler.....	18
2.1.1.1. Pamuk İpliği.....	18
2.1.1.2. Vinil Asetat.....	18
2.1.1.3. Metil Metakrilat.....	18
2.1.1.4. Etil Akrilat.....	18
2.1.1.5. Seryum amonyum nitrat.....	18
2.1.1.6. Mangan III asetat.....	18
2.1.1.7. Nitrik asit.....	18
2.1.1.8. Sülfürik asit.....	18
2.1.1.9. Sodyum pirofosfat.....	18
2.1.1.10. Sodyum hidroksit.....	19
2.1.1.11. Metanol.....	19
2.1.1.12. Benzen.....	19
2.1.1.13. Metil etil keton.....	19
2.1.1.14. Etil alkol.....	19
2.1.1.15. Sodyum klorür.....	19

2.1.2. Kullanılan Cihazlar	
2.1.2.1. IR Spektroskopisi.....	19
2.2. Selülozun Vinil Asetatla Graft Kopolimerizasyonu Deneyleri.....	20
2.3. Selülozun Vinil Asetat- Metil Metakrilat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneyleri.....	21
2.4. Selülozun Etil Akrlat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneyleri.....	21
2.5. Graftlanma Parametrelerinin Hesaplanması.....	22
2.6. Graftlanan Örneklerde Su Tutma Kapasitesi Tayini Deneyleri.....	23
2.7. Deneysel Sonuçlar.....	24
2.7.1. Vinil Asetat ile Yapılan Deneyler.....	24
2.7.1.1. Ce(IV) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	24
2.7.1.2. Mn(III) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	26
2.7.2. Vinil Asetat- Metil Metakrilat ile Yapılan Deneyler.....	27
2.7.2.1. Ce(IV) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	27
2.7.2.2. Mn(III) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	30
2.7.3. Etil Akrlat ile Yapılan Deneyler.....	33
2.7.3.1. Ce(IV) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	33
2.7.3.2. Mn(III) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler.....	34
2.7.4. Su Tutma Kapasitesi Tayini Deneyleri.....	36
2.7.5. FTIR Spektroskopisi ile Elde Edilen Sonuçlar.....	42

### **BÖLÜM 3. TARTIŞMA VE SONUÇ**

3.1. Vinil Asetat ile Elde Edilen Sonuçlar.....	47
---	----

**Sayfa**

3.2. Vinil Asetat- Metil Metakrilat ile	
Elde Edilen Sonuçlar.....	48
3.3. Etil Akrilat ile Elde Edilen Sonuçlar.....	50
3.4. Su Tutma Kapasitesi Tayini Sonuçları.....	51
KAYNAKLAR.....	53



## ÖZET

Bu çalışmada, seryum amonyum nitrat ve mangan asetat-pirofosfat başlatıcı sistemleri kullanılarak, pamuk ipliği üzerine, vinil asetat, vinil asetat-metil metakrilat karışımı ve etil akrilatın graft kopolimerizasyonu, reaksiyon sıcaklığı, asit ve monomer konsantrasyonu ve selüloz miktarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Vinil asetatın pamuk ipliği üzerine graft kopolimerizasyonu, çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında (4°C, 7°C, 30°C ve 70°C) ve geniş bir monomer aralığında (0.1M-2M) çalışılmıştır. Ce(IV) tuzu için, graft yüzdesinin monomer konsantrasyonun artması ile azaldığı ve selüloz miktarının artması ile fazla değişmediği gözlenmiştir. Mn(III)-pirofosfat sistemi için, %1'in altında graft yüzdesi elde edilmiştir.

Vinil asetat-metil metakrilat karışımının pamuk ipliği üzerine graft kopolimerizasyonu, 45°C reaksiyon sıcaklığında ve N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ce(IV) tuzu kullanıldığında, graft yüzdesinin, monomer konsantrasyonunun artması ile azaldığı ve selüloz miktarının artması ile önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir. Mn(III)-pirofosfat başlatıcı sistemi kullanıldığında, graft yüzdesinin monomer konsantrasyonun artması ile belli bir konsantrasyona kadar artıp, sonra azaldığı ve selüloz miktarının artması ile önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir.

Etil akrilatın pamuk ipliği üzerine graft kopolimerizasyonu, 45°C reaksiyon sıcaklığında ve N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Her iki başlatıcı sistemi için de, graft yüzdesinin monomer konsantrasyonun artması ile belli bir konsantrasyona kadar artıp, sonra azaldığı gözlenmiştir.

Ayrıca graflanmış ürünlerin su tutma özellikleri incelenmiştir. Su tutma kapasitesi deneyleri, destile su, % 1'lik NaCl çözeltisi, % 0.5'lik NaOH çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Vinil asetat-metil metakrilat karışımı ve Mn(III)-pirofosfat başlatıcı sistemi kullanılarak, asitsiz ortamda elde edilen ürünlerin yüksek su tutma kapasitesi gösterdikleri gözlenmiştir. Ayrıca çocuk bezi ve ped gibi ticari ürünlerin su tutma özellikleri incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

## SUMMARY

In this study, with using ceric ammonium nitrate and manganese acetate-pyrophosphate initiator systems, graft copolymerization of vinyl acetate, vinyl acetate-methyl methacrylate mixtures and ethyl acrylate onto cotton fiber were investigated, as a function of acid and monomer concentration, reaction temperature and amount of cellulose.

Graft copolymerization of vinyl acetate onto cotton fiber were studied at various reaction temperatures (4°C, 7°C, 30°C ve 70°C) and wide range of monomer concentration (0.1M-2M). For ceric initiator system, it was observed that, grafting percent decreased with increasing of monomer concentration and did not change with increasing of amount of cellulose. For Mn(III)- pyrophosphate initiator system, grafting percent were found less than 1 %.

Graft copolymerization of vinyl acetate-methyl methacrylate mixtures onto cotton fiber, were carried out at 45°C under nitrogen atmosphere. When using ceric(IV) salt as initiator, it was observed that, grafting percent decreased with increasing of monomer concentration and did not change with increasing amount of cellulose. When using Mn(III)-pyrophosphate system as initiator, it was observed that, grafting percent increased at a certain monomer concentration and then decreased and did not change with increasing amount of cellulose.

Graft copolymerization of ethyl acrylate onto cotton fiber , were carried out at 45°C in nitrogen atmosphere. For both initiator systems, it was observed that, grafting percent increased at a certain monomer concentration and then decreased.

Additionally, water retention properties of grafted products were investigated. Water retention capacity experiments were carried out into distilled water, % 1 NaCl solution and % 0.5 NaOH solution. It was found that, grafted products obtained in the presence of vinyl acetate-methyl methacrylate mixtures and Mn(III)-pyrophosphate system, without using acid, showed high water retention capacity. Water retention properties of some products like napkins and hygienic pads were also investigated and results were compared.

## **BÖLÜM I. GİRİŞ**

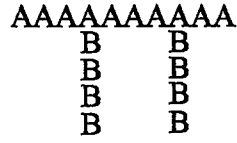
### **1.1.Genel Bilgiler**

Polimerler fonksiyonel gruplar içeren basit moleküllerin (monomer) birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanması ile oluşan makromoleküllerdir.

Yaşantımızın önemli bir parçası olan polimerlerden doğal olanlara örnek olarak; selüloz (ağaç ve bitkilerde) ve proteini (keratin olarak saç ve tırnaklarda, ipek ve yünde) verebiliriz. Geçen yüzyılın başlarında ilk kez elde edilen yapay polimerlerden en yaygın olarak kullanılanları polietilen (PE), polivinil klorür (PVC) ve polistiren (PS) dir.

Yapay (sentetik) polimerler çeşitli reaksiyonlarla elde edilirler. Polimerizasyon reaksiyonları Carothers tarafından (1929) ilk kez (1) katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu şeklinde iki gruba ayrılmıştır. Ardından Flory'nin (2) yaptığı sınıflamaya göre de basamak reaksiyonu ve zincir reaksiyonu şeklinde iki gruba ayrılmıştır. Kondenzasyon (basamak) polimerizasyonları, iki veya daha fazla sayıda fonksiyonel grup içeren monomerlerin adım adım ilerleyen reaksiyonlarında küçük moleküllerin ayrılması ile oluşurlar. Katılma (zincir) polimerizasyonları ise monomerlerin zincir reaksiyonları ile doğrudan polimer molekülüne girmeleri ile oluşan reaksiyonlardır.

İki veya daha fazla monomerin reaksiyona girmesiyle kopolimer oluşur. Bu tür reaksiyonlara kopolimerizasyon adı verilir (3). Kopolimerizasyon ile istenen özellikte yeni polimerik ürünlerin hazırlanmasının yanısıra, polimerik maddelerin özellikleri değiştirilmekte ve kullanım alanları genişletilmektedir. Kopolimerler monomer birimlerinin zincir üzerinde sıralanış özelliklerine göre; ardarda, rastgele, blok kopolimerler olarak sınıflandırılırlar. Diğer bir kopolimer çeşidi ise graft kopolimerlerdir. Basitçe gösterilişi aşağıdaki şekildedir:



A, B iki farklı monomerden oluşmuş polimerlerdir.

Graft kopolimerler, bir polimer ana zincirinin belirli yerlerinde aktif merkezlere bir başka monomerin katılarak yeni zincirler oluşturması ile elde edilirler. Gerek doğal gerekse yapay polimerlerin yapılarının istenilen özelliklerde hazırlanmasında graft kopolimerizasyon tekniğinden faydalanılmaktadır (4).

Doğal polimerlerden biri olan selülozun, selüloz türevlerinin ve lignoselülozik materyaller üzerine vinil monomerlerin graft kopolimerizasyonu konusunda pekçok çalışma, yüzlerce yayın yapılmış ve patent alınmıştır (5,6,7).

Bu çalışmada selüloz üzerine, vinil asetat, vinil asetat-metil metakrilat karışımı ve etil akrilatın graft kopolimerizasyonu Ce(IV) ve Mn(III) tuzları başlatıcı olarak kullanılarak incelendi. Ayrıca graflanmış ürünlerin su tutma kapasiteleri incelendi.

## 1.2. Vinil Monomerlerin Ce(IV) Tuzu Kullanılarak Çeşitli Polimerik Maddelerle Graft Kopolimerizasyonu

Ce(IV) tuzları kullanılarak, literatürde ilk kez, ortamda indirgenme vasıtaları olmadan, akrilonitril ve akrilamidin polimerizasyonları incelenmiştir (8).

Mino ve arkadaşları (9), bazı seryum tuzlarının (nitrat, sülfat ), alkol, tiyol, aldehit, aminler gibi bazı indirgenme maddelerinin varlığında, akrilamidin polimerizasyonunda, tek başına seryum iyonundan daha iyi başlatıcılar olduğunu göstermişlerdir.

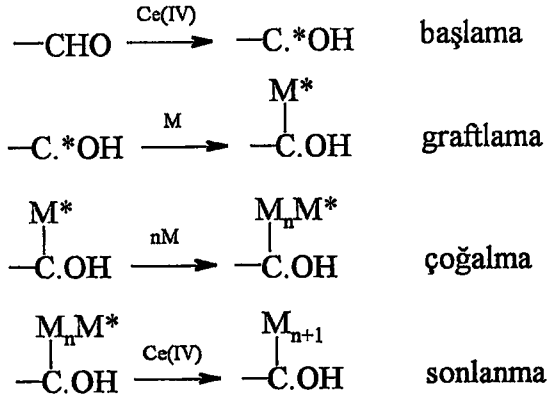
Kulkarni ve Mehta (10), Ce(IV)- selüloz redoks sistemini, akrilonitrilin pamuk ipliği üzerine graflayarak incelemişlerdir. Nitrik asitle asitlendirilmiş seryum amonyum nitrat ile 40°C de reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Aynı şartlarda akrilonitrilin homopolimerizasyonu da incelenmiştir. Reaksiyon zamanı ile graft yüzdesinin değişimini göstererek, graflama reaksiyonunun, selüloz olmadan gerçekleştirilen polimerizasyondan daha hızlı olduğunu belirlemişlerdir.

Kubota ve Ogivara (11) yaptıkları çalışmada, seryum amonyum nitrat başlatıcısı ile selüloz üzerine metil metakrilatın graflanmasında, çeşitli asitlerin (HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ) ve ultraviyole ışık ile iradyasyonun etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak, ultraviyole iradyasyonunun seryum iyonunun indirgenme hızını artırdığını, graft oluşumunu azalttığını ve perklorik asidin graft oluşumunda en etkili asit olduğunu gözlemişlerdir.

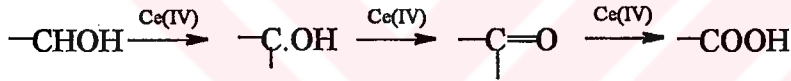
Hebeish ve Mehta,(12) akrilonitrilin pamuk, viskoz ve hidroselüloz üzerine graflanmasını çeşitli başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında , üç değişik sıcaklıkta, seryum amonyum nitrat ve sülfat kullanarak incelemişlerdir. Graflama veriminin seryum amonyum nitrat kullanıldığında 20°C ve 40 °C de 60 °C olduğundan daha yüksek , seryum amonyum sülfat kullanıldığında ise 60 °C de diğer sıcaklıklara

göre daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bu araştırmacılar oksidasyon ve graflama reaksiyonları için aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir.

#### Graflama



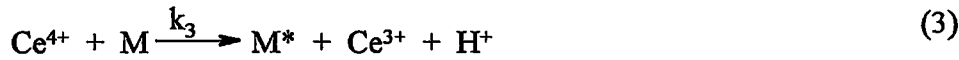
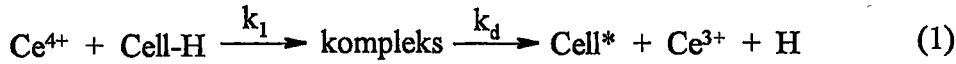
#### Oksidasyon



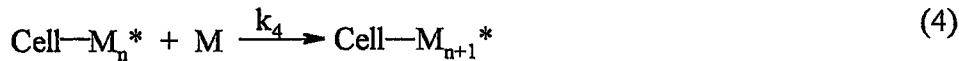
M monomeri, --CHOH selülozun reaksiyona giren kısmını göstermektedir.

Varma ve Narasimhan (13), pamuk ipliği üzerine etilakrilat, n-butilakrilat, metilakrilat ve metil metakrilatı graflamış ve graflanan örnekleri termogravimetrik analiz metodu ile incelemişlerdir. Graft yüzdesinin artması ile termal kararlılığın arttığını göstermişler ve graft kopolimerizasyonu ile ilgili bir mekanizma önermişlerdir.

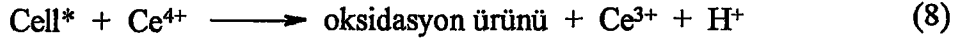
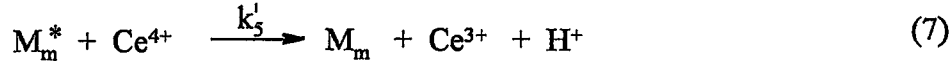
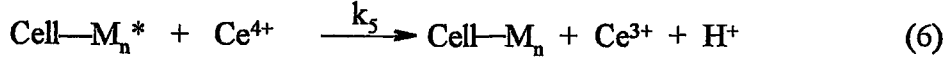
#### Başlama:



#### Çoğalma:



Sonlanma:



Mansour ve arkadaşları (14), pamuk üzerine metil metakrilatın graflanmasını, sulu-asitli ortamda, başlatıcı olarak seryum amonyum sülfat ve sodyum bisülfiti kullanarak, ortamda lignin varlığında incelediler. Graft veriminin ortama eklenen lignin ile azaldığını buldular.

Fanta ve arkadaşları (15), seryum amonyum nitrat kullanarak nişasta ve selüloz üzerine akrilonitril ve metilakrilatın graft kopolimerizasyonunu, değişik karıştırma hızlarında incelemişler ve karıştırma hızının graflama üzerinde büyük bir etkisi olmadığını göstermişlerdir.

Okieimen ve arkadaşları (16), seryum amonyum nitrat kullanarak, metil metakrilatın holoselüloz üzerine graflanmasını, sulu- tiyoglikolik asitli ortamda incelemişler ve başlatıcı konsantrasyonunun artması ile graft veriminin arttığını göstermişlerdir.

Bu araştırmacıların holoselüloz ile graft kopolimerizasyon konusunda değişik monomer ve reaksiyon şartlarında başka çalışmaları da olmuştur (17, 18, 19, 20).

Fernandez ve arkadaşları (21) , pamuk üzerine , vinil asetat- metilakrilat karışımının, seryum amonyum nitrat kullanarak, graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada pamuk, seryumla okside olmuş pamuk ve graflanmış ürün ile termogravimetrik analiz yapılmış ve herbirinin termal davranışları açısından karşılaştırma yapılmıştır. Ayrıca termogram eğrileri yardımıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Bu araştırmacılar vinil asetat- metilakrilat karışımının, pamuk üzerine graft kopolimerizasyonu üzerine, inorganik tuz etkisi ( $\text{NaNO}_3$  ve  $\text{NaCl}$ ), nitrik asit konsantrasyonu etkisi ve başlatıcı ekleme süresinin etkisini inceledikleri bir dizi çalışmalar yapmışlardır (22, 23, 24).

Guthrie ve arkadaşları (25), yaptıkları çalışmada, metil metakrilatın selüloz üzerine graflanmasını, üç farklı başlatıcı sistemi kullanarak incelemişlerdir. Bunlar  $\text{Ce(IV)}$  (kimyasal) , periyodat (kimyasal) ve benzofenon (fotokimyasal) başlatıcı sistemleridir. Reaksiyon değişik monomer konsantrasyonları ve reaksiyon zamanlarında gerçekteştirilmiştir. Periyodat başlatıcısının monomerin selüloz üzerine graflanmasında diğer başlatıcılara göre daha az etkili olduğu ancak homopolimer oluşumunun da daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Shukla ve arkadaşları (26), pamuk selülozu üzerine stiren ve akrilonitrilin graft kopolimerizasyonunu fotobaşlatıcı olarak uranil nitrat ve seryum amonyum nitrat kullanarak incelemişlerdir. Uranil nitrat fotobaşlatıcısı stiren için daha yüksek graflama seviyesi gösterirken, akrilonitrilin graflanmasında seryum amonyum nitratın kullanılmasının daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Ayrıca pamuk graflanmadan önce sodyum hidroksit ve çinko klorür ile muamele edildiğinde (şişme) her iki monomer için graflama miktarının arttığı gözlenmiştir.

Vázquez ve arkadaşları (27), amiloz üzerine; metakrilonitril- n-alkil metakrilat karışımı, metilakrilat- metakrilonitril karışımı, etilakrilat- metakrilonitril karışımı ve butilakrilat- metakrilonitril karışımının graflanması reaksiyonlarında seryum iyonu tüketimini incelemişlerdir. Seryum iyonunun tüketiminin metakrilatın mol fraksiyonunun artması ve metakrilattaki n-alkil grubunun uzunluğunun artması ile arttığını ancak asla tamamen tükenmediğini gözlemişlerdir.

S. Madakbaş'ın Y. Fırat'la yaptığı çalışmada (28, 29), metil metakrilatın selüloz üzerine graft kopolimerizasyonu, başlatıcı olarak seryum amonyum nitrat ve seryum sülfat kullanarak, sulu nitrik asitli ortamda incelenmiştir. Bu çalışmada sabit monomer konsantrasyonunda selüloz miktarı ile graft yüzdesinin değişimi ve sabit selüloz miktarında monomer konsantrasyonu ile graft yüzdesinin değişimi

incelenmiştir. Graft yüzdesinin, asitli ortamda selüloz miktarının artması ile arttığını, sulu ortamda ise pek fazla değişmediği bulunmuştur. Monomer konsantrasyonu arttıkça graft yüzdesinin azaldığı da deneysel olarak saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar, N<sub>2</sub> atmosferinde çalışan diğer araştırmacıların neticelerinden daha yüksektir. Ayrıca maddelerin katılım sırasınının değişmesinin graft yüzdesini etkilemediğini göstermişlerdir.

Vázquez-Torres ve arkadaşları (30), cassava nişastası üzerine akrilonitrilin graflanmasını, seryum amonyum nitrat kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Değişik başlatıcı ve monomer konsantrasyonları ve çeşitli reaksiyon zamanlarında çalışarak, bunların graflama parametreleri üzerine etkileri ve ayrıca graflanmış ürünlerin su adsorblama özellikleri de incelenmiştir.

F.E. Arısal'ın Y. Fırat'la yaptığı çalışmada (31, 32), selüloz üzerine akrilamidin graft kopolimerizasyonu, seryum amonyum nitrat kullanılarak, sulu nitrik asitli ve asitsiz ortamda normal şartlarda incelenmiştir. Sabit selüloz miktarında, monomer konsantrasyonu ile graft yüzdesinin değişimi incelenmiş ve graft yüzdesinin monomer konsantrasyonu ile azaldığı gözlenmiştir. Asitli ortamda da yapılan reaksiyonlarda aynı sonuca ulaşılmıştır. Aynı zamanda başlatıcı konsantrasyonu da değiştirilerek sonuca etkisi incelenmiştir.

Rongshi ve arkadaşları (33), patates nişastası üzerine metilakrilatın graflanmasını seryum amonyum nitrat kullanarak incelemişler ve optimum monomer başlatıcı ve nitrik asit konsantrasyonlarını ( 1.08 M, 5.0x10<sup>-3</sup>M ve 0.08 mol/L sırayla) deneysel olarak saptamışlardır . Bu deneylerde reaksiyon sıcaklığı 50°C ve süresi 2 saat olarak alınmıştır.

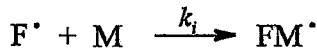
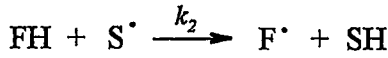
Shukla ve arkadaşları (34), glisidil metakrilatın pamuk selülozu üzerine graflanmasında hem kimyasal hem de foto başlatıcı sistemleri kullanmışlar ve bunların etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Foto başlatıcı olarak uranil nitrat, seryum amonyum nitrat ve benzoin etil eter, kimyasal başlatıcı olarak da seryum amonyum nitrat ve potasyum persülfat kullanılmıştır. Her iki graflama tekniğinde de, seryum amonyum nitrat maksimum graft verimi göstermiştir. Bu çalışmada pamuk, graflama reaksiyonundan önce bir saat süreyle %24 lük (w/w) sodyumhidroksit çözeltisinde

bekletilmiş (şişme) ve bu işlemin seryum amonyum nitratın kullanıldığı fotobaşlatıcılı sistemde graflama miktarını arttırdığı gözlenmiştir.

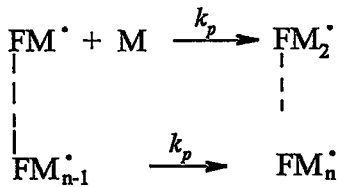
Joshi ve arkadaşları (35), kısmen karboksimetillendirilmiş nişastanın sodyum tuzu üzerine, akrilonitrili seryum amonyum nitrat kullanarak graflamışlardır. Maksimum graft yüzdesine ulaşmak için, çeşitli monomer, başlatıcı ve nitrik asit konsantrasyonları ve değişik reaksiyon zamanı ve sıcaklıklarında çalışmalar yapmışlardır.

Mohanty ve arkadaşları (36), kimyasal olarak modifiye edilmiş ananas yaprağı lifleri üzerine metil metakrilatin graflanmasını Ce(IV)- N-asetilglisin başlatıcı sistemini kullanarak incelemiştir. Çeşitli monomer, başlatıcı ve sülfürik asit konsantrasyonlarında ve değişik sıcaklık ve reaksiyon zamanlarında çalışılmıştır. Tüm bu parametrelerin ve bazı inorganik tuzların (KNO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> ve CdCO<sub>3</sub>) ve organik çözücülerin (benzen, metanol ve DMF) graft yüzdesi etkisi üzerine incelenmiş ve bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

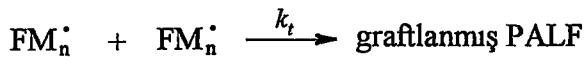
Başlama:



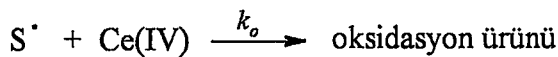
Çoğalma:



Sonlanma:



oksidasyon:



Burada organik substrat (N-asetil glisin) S ile, ananas yaprağı lifi PALF ile, PALF makromolekölü FH ile, PALF makroradikali F' ile, monomer ise M ile gösterilmiştir.

Bataille ve arkadaşları (37), stirenin selüloz üzerine seryum amonyum nitrat kullanarak yapılan graft kopolimerizasyonunu simulasyon ve optimizasyon yöntemleri ile incelemişlerdir. Üç boyutlu uzay kullanılarak optimum bileşim ve proses şartları belirlenmiştir.

Puig ve arkadaşları (38), metil metakrilat ile henekuenden elde edilen selülozun graft kopolimerizasyonu ve başlatıcı (seryum amonyum nitrat) konsantrasyonu ve monomer/ selüloz oranının bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Selüloz-g-(metil metakrilat) oluşumunu IR spektroskopisi, DSC (differential scanning calorimeter) ve termogravimetrik analiz yardımı ile göstermişlerdir. Monomer / selüloz oranının graflama parametreleri üzerine kuvvetli bir etkisi olduğunu bulmuşlardır.

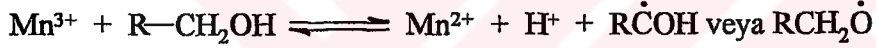
Athawale ve arkadaşları (39), granüle mısır nişastası üzerine akrilik asidin graft kopolimerizasyonunu, sulu ortamda, azot atmosferinde, seryum amonyum nitrat kullanarak gravimetrik olarak incelemişlerdir. Akrilik asit ve seryum iyonu konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, polimerizasyon zamanı ve materyal /sıvı oranının graflamaya etkisini graflama parametrelerine dayanarak araştırmışlardır. Elde edilen graft kopolimerler, IR spektroskopisi, TGA ve SEM (scanning electron microscopy) yardımı ile karakterize edilmiştir.

### 1.3. Vinil Monomerlerin Mn(III) Tuzu Kullanılarak Çeşitli Polimerik Maddelerle Graft Kopolimerizasyonu

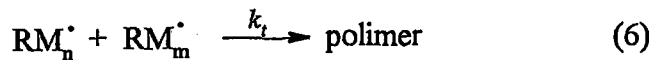
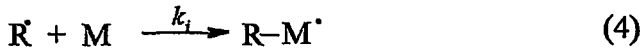
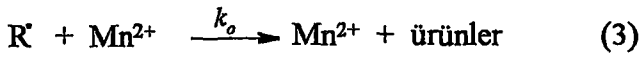
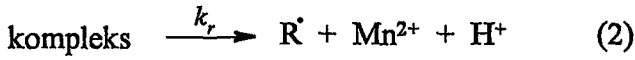
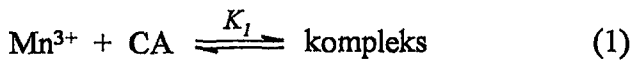
Mn(III)'ün, kararlı sülfat, fosfat ve pirofosfat kompleksleri ve bunların kimyası 1935- 1959 yıllarında araştırılmıştır.(5)

Singh ve arkadaşları (40), Mn(III)-sülfat ve sülfürik asidin aşırısı ile metil metakrilatın selüloz ve polivinilalkol üzerine graft kopolimerizasyonunu incelemişler ve bu sistemde Mn(III)'ün oldukça etkili bir redoks sistemi oluşturduğunu bulmuşlardır. Aynı zamanda başlama reaksiyon mekanizmasının Mino ve Kaizerman'ın (41) önerdiği Ce(IV)-glikol sistemine benzer olduğunu göstermişlerdir.

Nayak ve Samal (42), akrilonitrilin polimerizasyonunu, başlatıcı olarak Mn(III)-sülfat- sitrik asid redoks sistemini kullanarak kinetik açıdan incelemişlerdir.



Reaksiyon azot atmosferinde sülfürik asitli ortamında gerçekleştirmişlerdir. Diğer karboksilli asitler varlığında da yine Mn(III) kullanılarak akrilonitrilin polimerizasyonu çalışılarak, asitlerin reaktiflik sırası belirlenmiştir. Araştırmacılar bir reaksiyon hız mekanizması da önermişlerdir.

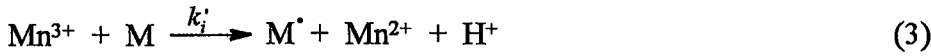
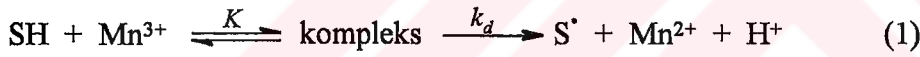


CA sitrik asidi, R' primer radikali, M monomeri, RM<sub>n</sub><sup>•</sup> ve RM<sub>m</sub><sup>•</sup> büyüyen polimerik radikali göstermektedir.

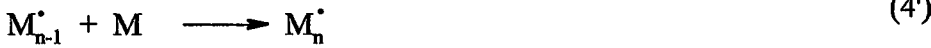
Mehrotra ve Ranby (43,44), akrilonitril, metil metakrilat ve akrilamidin, nişasta ve jelatinize nişasta üzerine, Mn(III)pirofosfat- sülfat asidi başlatıcı sistemini kullanarak graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Graft kopolimerizasyon reaksiyonu azot atmosferinde yapılmıştır.

Samal ve arkadaşları (45), bu çalışmalarında ise Mn(III)-asetil aseton sistemini kullanarak ipek üzerine metil metakrilatı graflamışlar; başlatıcı ve monomer konsantrasyonunun graft verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar diğer bir çalışmalarında (46), elektrokimyasal yolla elde edilen Mn(III) sülfat kullandıkları, ipek üzerine akrilamidin graflanmasını incelemişlerdir. Azot atmosferinde çalışmışlardır. İki çalışmada da graflama veriminin belli bir monomer konsantrasyonuna kadar artıp sonra azaldığını gözlemişlerdir. Yine her iki çalışmada geçiş metal tuzlarının ilavesinin erken sonlanmaya sebep olduğunu bulmuşlardır. Bir de reaksiyon mekanizması önermişlerdir.

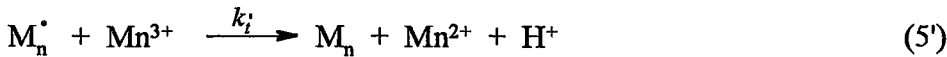
Başlama:



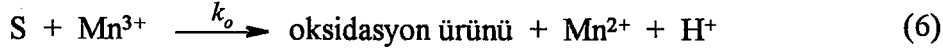
Çoğalma:



Sonlanma:



Oksidasyon:



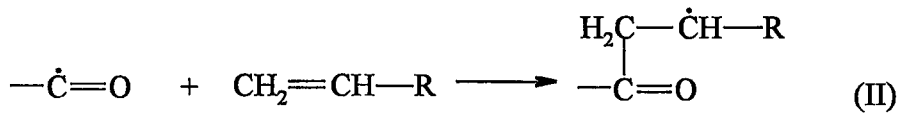
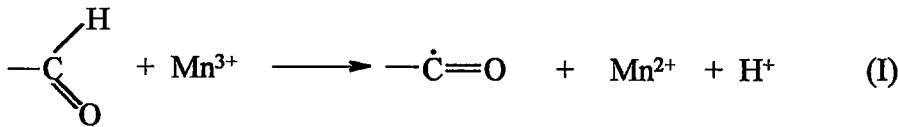
SH: ipek      M: monomer

Misra ve arkadaşları (47), Himachali yünü üzerine; etilakrilat, bütillakrilat ve vinil asetatın, graft kopolimerizasyonunu Mn(III)asetil asetonat kullanarak sulu nitrik asitli ortamda incelemişlerdir. Graftlama reaksiyonu 45°C, 55°C, 65°C ve 75°C sıcaklıklarda yapılmış, graft yüzdesi, yüzde etkinlik gibi parametreler; monomer, başlatıcı ve nitrik asidin konsantrasyonları ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ortama piridin ve trietilamin katılarak, bunların graftlama parametreleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

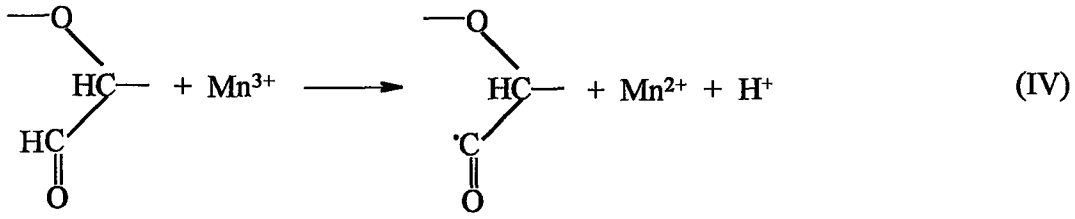
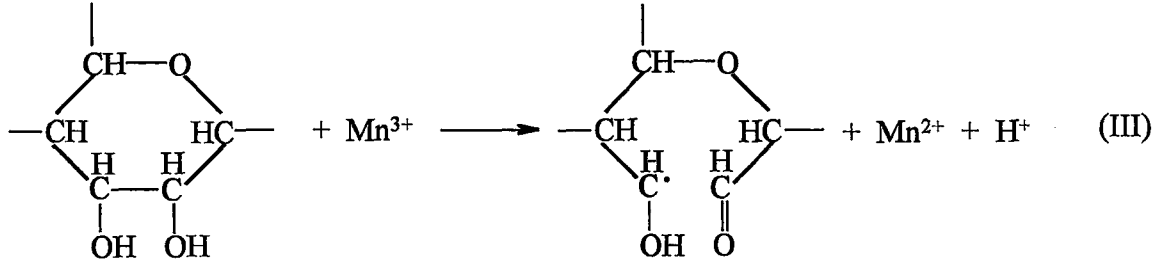
Ranby ve Sundström (48), çalışmalarında Mn(III)-pirofosfat başlatıcı sistemini kullanarak, akrilonitrilin ağartılmış selülozik lifler üzerine graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Reaksiyon asitli ortamda ve azot atmosferinde yapılmış ve ağartılmış selüloz liflerinin yan zincirindeki başlatıcı tüketiminden dolayı; düşük başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında, graft etkinliğinin düşük olduğu bulunmuştur. Etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağ yapıcı madde olarak ilave edilerek bunun graftlama parametreleri üzerine etkisi incelenmiş ve bu şekilde monomerin polimere dönüşümünün daha yüksek oranda olduğunu gözlemişlerdir. Bunun sonucu olarak graft etkinliği de artmıştır. Başlama reaksiyonu mekanizması incelenmiş ve iki başlama reaksiyonunun baskın olduğu sonucuna varmışlardır.

İ. Aldehit grubunun 1e ile oksidasyonu;

Başlama;



ii: Halka açılması reaksiyonu;



Her iki radikalın da polimerizasyon reaksiyonunu başlattığını ileri sürmüşlerdir.

Zuchowska ve arkadaşları (49), Mn(III)-pirofosfat başlatıcı sistemini kullanarak, selüloz üzerine akrilonitril, akrilamid ve metil metakrilatı asidik sulu ortamda graftlamışlardır. Reaksiyon 30°C de ve azot atmosferinde gerçekleşmiştir. Optimum reaksiyon şartları araştırılmış ve monomerler graft etkinliği açısından karşılaştırılmıştır. Akrilonitril için graft etkinliği en yüksek bulunmuştur. En düşük etkinliği akrilamid göstermiştir. Alkali ile hidrolize edilmiş, akrilonitril graftlı selüloz örneklerinin su tutma kapasiteleri de incelenmiştir.

Gao ve arkadaşları (50), çalışmalarında Pullulan denilen bir çeşit amorf polisakkarid üzerine butil akrilatın graft kopolimerizasyonunu, Mn(III) pirofosfat kullanarak incelemiştir. Başlatıcı, monomer, pullulan ve sülfirik asit konsantrasyonunun, graftlama, graft etkinliği ve reaksiyon hızına etkisini araştırmışlar ve Ranby'nin reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir. Ayrıca graftlanmış örnekler IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

S. Madakbaş ve Y. Fırat (28,29), çalışmalarında selüloz üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonunu, Mn(III) pirofosfat başlatıcı sistemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Literatürde ilk kez katı Mn(III) tuzu kullanılarak yapılan deneylerde monomer konsantrasyonu, selüloz miktarının ve asitli ve asitsiz ortamda çalışılmasının graflama yüzdesine etkisini incelemişler ve graft yüzdesinin selüloz miktarının artması ile arttığını, monomer konsantrasyonunun artması ile azaldığını göstermişlerdir.

F.E. Arısal ve Y. Fırat (31,32), çalışmalarında Mn(III) pirofosfat başlatıcı sistemini kullanarak, selüloz üzerine akrilamidin graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Selüloz miktarı, monomer konsantrasyonu ve asitli ve asitsiz ortamın graflama parametreleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Asitli ortamda selüloz miktarının değişmesi ile graft yüzdesinin arttığı, monomer konsantrasyonunun artması ile graft yüzdesinin belli bir konsantrasyona kadar artıp sonra azaldığını deneysel olarak saptamışlardır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda (30°C) daha yüksek graft yüzdesi elde edilmiş ve sıcaklığın artması ile graft yüzdesinin çok fazla değişmediğini göstermişlerdir.

Gao Jian Ping ve arkadaşları (51), kana nişastası üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonunu Mn(III) pirofosfat başlatıcı sistemini kullanarak incelemişlerdir. Graflama yüzdesi, graft etkinliği ve graflama hızı gibi parametrelerin, monomer, nişasta ve başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon zamanı ve sıcaklığına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Graft kopolimerler IR spektroskopisi, SEM ve x-diffraksiyon metodları kullanılarak incelenmiştir.

Li Xiao ve arkadaşları (52), mısır nişastası üzerine akrilatların graflanmasını Mn(III) pirofosfat başlatıcı sistemini kullanarak incelemişlerdir. Başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarının, reaksiyon sıcaklığı ve zamanının graflama parametreleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Monomer dönüşümü %95 civarında, graft etkinliği yaklaşık olarak %60 bulunmuştur.

Çalışmalarımızda graft kopolimerizasyon reaksiyonlarında Ce(IV) ve Mn(III) tuzları başlatıcıları kullanılmıştır. Bunun sebebi laboratuvarımızda daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarda bu başlatıcılar kullanılarak yapılan çalışmalarla bir

altyapı oluşturulmuştur. Geçmişteki araştırmaların ışığında farklı monomer ve monomer karışımları kullanılarak araştırmalarımızın boyutu genişletilmiştir.

#### 1.4. Graft Kopolimerlerin Su Tutma Özellikleri

Su adsorban polimerler ya da hidrojeller (literatürde bazen süperadsorban olarak da tanımlanırlar), kendi ağırlıklarının 10-1000 katı kadar çok miktarda su, tuz çözeltisi ya da fizyolojik sıvıları adsorblayabilen, suda çözünmeyen hidrofilik polimerlerdir. Bunlar polielektrolitler ya da yüksek hidrofilik polimerik matrislerden, genellikle çözünmeyi önlemek için makromoleküler zincirler boyunca çaprazbağlı yerler taşıyan, yapıdan oluşurlar. (53)

Patent literatüründe yer alan su adsorban polimerleri kimyasal yapılarına göre üç ana sınıfa ayırmak mümkündür. (53)

- i. Çapraz bağlı poliakrilatlar ya da poliakrilamidler
- ii. Selüloz ya da nişasta- akrilonitril graft kopolimerleri
- iii. Çapraz bağlı maleik anhidrit kopolimerleri

Bunların dışında, polietilenoksit, polivinilalkol ve poli(N-vinilpirolidon) gibi hidrofilik polimerler de çözünmeyi önlemek için, çapraz bağlar oluşturduktan sonra su adsorban polimer olarak kullanılırlar.

Ratner ve arkadaşları (54), çalışmalarında, 2-hidroksietil metakrilat, hidroksi propilmetakrilat, N-vinil-2-pirolidon, hidroksietil akrilat ve metakrilik asid monomerlerinin, etilen glikol gibi çapraz bağlayıcılar varlığında, serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile elde edilen hidrojelleri incelemişlerdir. Elde edilen polimerler ile seyreltik üre çözeltisi içinde şişme deneyleri yapılmıştır.

Ranby ve arkadaşları (48), ağartılmış selüloz üzerine akrilonitrilli Mn(III) başlatıcısı kullanarak graflamışlar, elde ettikleri graflanmış ürünlerin su tutma özelliklerini incelemişlerdir. Graflanmış ürün önce seyreltik NaOH çözeltisinde bir süre bekletilmiştir. Örnekler üzerinde alkali hidrolizinden önce ve sonra su tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. İçinde 10 mL su bulunan santrifüj tüpüne konulan

örnekler 20 dk santrifüjde (2500 rev/min) şişmeye bırakılmıştır. Deney sonuçlarından alkali hidrolizinin su tutma miktarını arttırdığı gözlenmiştir.

Andreopoulos (55), çalışmasında, poli(metakrilik asid) hidrojelleri hazırlayarak, bunların şişme özelliklerini incelemiştir. Hidrojeller, metakrilik asidin, değişik miktarlarda 1,4-butendiol dimetakrilat ile kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Başlatıcı olarak sodyum tiyosülfat, potasyum persülfat redoks sistemi kullanılmıştır. Örnekler, oda sıcaklığında deiyonize su içinde bekletilmiş, kurulandıktan sonra değişik zaman aralıklarında tartılarak su adsorblama tayin edilmiştir. Örnekler aynı zamanda seyreltik NaOH çözeltisi içerisinde bekletilerek, şişme özellikleri incelenmiştir. Bu denemeler sonunda elde edilen deneysel verilere dayanılarak şişme miktarının alkali muamelesi ile çok büyük oranda arttığı gözlenmiştir.

Gerhke ve arkadaşları (56), 2-hidroksietil metakrilat hidrojellinin su içindeki kinetiğini incelemişlerdir. Hidrojel, 2-hidroksietil metakrilatın, potasyum 3-sulfopropil metakrilat ve/veya etilenglikol dimetakrilat ile 23 °C de gerçekleştirilen kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Şişme ölçümleri gravimetrik olarak yapılmıştır. Polimer örneği deiyonize su içinde 23°C de bekletilmiş, sonra yüzeydeki su filtre kağıdı ile alınmış ve örnekler tartılmıştır. Örnek tekrar suya atılarak bu işlem örnek sabit ağırlığa ulaşincaya kadar devam etmiştir.

Vazquez-Torres ve arkadaşları (30), jelatinize edilmiş nişasta üzerine akrilonitrilin seryum amonyum nitrat kullanarak graflanması ile elde ettikleri hidrojelleri incelemişlerdir. Graflanma reaksiyonu N<sub>2</sub> atmosferinde, asitli (HNO<sub>3</sub>) ortamda değişik reaksiyon sıcaklıkları ve zamanlarında yapılmıştır. Graflanılan örnekler önce sulu KOH çözeltisi ile hidroliz edilmiş ve adsorblanma deneyleri su içinde yapılmıştır. Su tutma W<sub>r</sub> (water retention) değeri, kuru örneğin gramı başına tutulan su olarak hesaplanmıştır.

Castellano ve arkadaşları (57), amilopektin üzerine, metil akrilat, etil akrilat, butil akrilat, hidroksipropil akrilat, ve bu monomerlerin değişik kompozisyonlardaki karışımlarının graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişler ve çapraz bağlayıcı

olarak değişik miktarlarda etilenglikol dimetakrilat kullanmışlardır. Elde edilen graflanmış ürünlerin graflanma parametrelerinin yanısıra su içinde şişme özellikleri de incelenmiştir. Ayrıca pH in şişme davranışı üzerine etkisini araştırmak için çeşitli pH değerlerinde şişme deneyi yapılmıştır. Su tutma bu çalışmada %EWC (equilibrium water content) olarak ifade edilmiş ve

$$\% \text{ EWC} = (W_{\text{ıslak}} - W_{\text{kuru}}) / W_{\text{ıslak}}$$

şeklinde hesaplanmıştır.

Gatenholm ve arkadaşları (58), ozonla muamele edilmiş selüloz (lifler üzerinde hidroperoksitler oluşturmak için) üzerine akrilik asidi, çapraz bağlayıcı olarak etilenglikol dimetakrilat , başlatıcı olarak da Fe(II) amonyum sülfat hekzahidrat kullanarak N<sub>2</sub> atmosferinde graflamışlardır. Graflanmış ürünler IR spektroskopisi, AFM (atomic force microscopy) ve elektron mikroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen ürünlerin şişme davranışları DCA (dynamic contact angle) analizi ile incelenmiştir.

Gatenholm ve arkadaşları (59,60), ozonize edilmiş selüloz lifleri ile graft kopolimerizasyon tekniğini kullanarak çeşitli akrilik monomerlerle (akrilik asid, 2-hidroksietil metakrilat) hazırladıkları hidrojeller üzerinde çalışmaları vardır. AFM ve SEM (scanning electron microscopy) gibi teknikler kullanarak hazırladıkları hidrojelleri karakterize etmişlerdir.

Su adsorban polimerler ya da hidrojellerin oldukça geniş kullanım alanları vardır. Özellikle tıp ve ilaç sanayiinde kullanılan hidrojellerde biokompatibilite, suda ve fizyolojik sıvılarda çözünmeme ve toksik olmaması gibi özellikler aranmaktadır. Ayrıca çocuk bezi, havlu, pedlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Bu çeşitli kullanım alanlarından dolayı hidrojellerin şişme özellikleri, suyun dışında çeşitli tuz çözeltileri, üre çözeltileri ve hatta sentetik kan içinde incelenmektedir (1).

## BÖLÜM 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler ve Cihazlar

#### 2.1.1 Kullanılan Maddeler

2.1.1.1. Pamuk İpliği: Ne 30/1 7.5.88 (Orta Anadolu A.Ş.) den sağlandı.

2.1.1.2. Vinil Asetat (Vac):Merck'ten sağlanan vinil asetat, önce inhibitörü (15ppm hidrokinon) uzaklaştırmak için %10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandı. Sonra birkaç kez destile su ile yıkandıktan sonra, CaCl<sub>2</sub> de bir gün kurutuldu ve N<sub>2</sub> atmosferinde 70-71°C de destillendi. Buzdolabında muhafaza edildi.

2.1.1.3. Metil Metakrilat (MMA): Merck'ten dan sağlanan metil metakrilat önce inhibitörü (15ppm hidrokinon) uzaklaştırmak için %10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandı. Sonra birkaç kez destile su ile yıkandıktan sonra, CaCl<sub>2</sub> de bir gün kurutuldu ve 100-101°C de destillendi.

2.1.1.4. Etil Akrilat (EA): Fluka'dan sağlanan etil akrilat, önce inhibitörü (15ppm hidrokinon) uzaklaştırmak için %5'luk NaOH çözeltisi ile yıkandı. Sonra birkaç kez destile su ile yıkandıktan sonra, CaCl<sub>2</sub> de bir gün kurutuldu ve 100-101°C de destillendi.

2.1.1.5. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

2.1.1.6. Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O: Prof. Dr. A. Tarık Pekel (A.Ü. Fen Fak. Kimya Böl.) tarafından özel bir elektrokimyasal yolla elde edildi (61) ve bölümümüze hediye edildi.

2.1.1.7. HNO<sub>3</sub> (% 65'lik): Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

2.1.1.8.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(%95-98'lik):Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

2.1.1.9. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O: Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

**2.1.1.10. Sodyum Hidroksit:** Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

**2.1.1.11. Metanol:** Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

**2.1.1.12. Benzen :** Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

**2.1.1.13. Metil Etil Keton:** Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

**2.1.1.14. Etil Alkol:** Tekel'den sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

**2.1.1.15. Sodyum Klorür:** Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

## **2.1.2. Kullanılan Cihazlar**

**2.1.2.1. FTIR Spektrofotometre:** Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan MATTSON 1000 FTIR SPECTROFOTOMETER de IR spektrumları alınmıştır.

## 2.2 Selülozun Vinil Asetatla Graft Kopolimerizasyonu Deneyleri

Ce(IV) ve Mn(III) tuzlarının başlatıcı olarak kullanıldığı, pamuk ipliği üzerine vinil asetatın graft kopolimerizasyonu deneyleri, normal deney şartlarında ve azot atmosferinde, asitli ve asitsiz ortamda, çeşitli monomer konsantrasyonlarında gerçekleştirildi.

0.2 g ve 0.4 g olarak iki farklı selüloz miktarı ile çalışıldı. Tek parça halinde tartılan pamuk iplikleri kapaklı erlenlere konularak belli sıcaklığa getirilmiş termostata yerleştirildi. Ce(IV) tuzunun başlatıcı olarak kullanıldığı deneylerde ortama önce belirli miktarda destile su ve nitrik asit ilave edildi. Sonra Ce(IV) tuzu ve farklı konsantrasyonlarda monomer eklendi. Dört saat olan reaksiyon süresinin sonunda örnekler termostattan alındı. Mn(III) tuzunun başlatıcı olarak kullanıldığı deneylerde ise farklı olarak destile su ve sülfat asidi ilavesinden sonra ortama başlatıcı konsantrasyonunun iki katı kadar sodyum pirofosfat, ardından Mn(III) tuzu ve farklı konsantrasyonlarda monomer eklendi. Reaksiyon süresi yine dört saat tutuldu.

Bu deneyleri, reaksiyon sıcaklığı ve kullanılan maddelerin eklenme sırası değiştirilerek kapsamı genişletildi. Ayrıca su yerine, metil alkol-su karışımının kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonları yapıldı

Reaksiyon sonunda alınan örnekler süzülerek vakum etüvünde (35°C) sabit tartım alınana kadar kurutuldu (24 saat). Graftlanan örneklerde bulunabilecek homopolimeri uzaklaştırmak için sokslet cihazında 10 saat süreyle metil etil keton ile ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonunda örnekler vakum etüvüne konularak (35°C) kurutuldu (5 saat) ve tartımları alındı.

Graft kopolimerizasyon deneyleri inert gaz olarak N<sub>2</sub> kullanılarak, aynı şartlarda N<sub>2</sub> atmosferinde tekrarlandı.

Ce(IV) tuzu ile normal şartlarda 31, azot atmosferinde 5, Mn(III) tuzu normal şartlarda 17, azot atmosferinde 3 deney yapıldı.

### 2.3. Selülozun Vinil Asetat-Metil Metakrilat ile Graft Kopolimerizasyonu Deneyleri

İki monomerin kullanıldığı bu reaksiyonlar önce normal deney şartlarında yapıldı. Deney sonunda beklenen graflanma elde edilemeyince azot atmosferinde tekrarlandı. Başlatıcı olarak yine Ce(IV) ve Mn(III) tuzları kullanıldı.

0.2 g ve 0.4 g olarak tartılan pamuk iplikleri üç boyunlu balona konularak belli sıcaklığa ayarlanmış termostata yerleştirildi. Ortamdan 10dk süreyle azot gazı geçirildikten sonra, önce konsantrasyon oranları 1:1 olan, hesaplanan miktarda monomerler eklendi. Sonra sırayla başlatıcı, destile su ve asit ilave edildi. Bazı deneylerde asit kullanılmadı. Mn(III) tuzunun kullanıldığı denemelerde başlatıcı ilavesinden sonra ortama pirofosfat katıldı. Dört saat süren reaksiyon sonunda örnekler temostattan alınıp süzüldü ve vakum etüvünde (35°C) sabit tartım alınana kadar kurutuldu (36 saat). Örneklerde bulunan homopolimeri uzaklaştırmak için sokslet cihazında 10 saat (0.4g örnekler için 20 saat) süreyle metil etil ketonla ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonunda alınan örnekler, vakum etüvünde (35°C) kurutulup ( 5 saat) tartımları alındı.

Bu deneyler, kullanılan maddelerin eklenme sırası, sıcaklık (30-45°C) ve monomer konsantrasyonları değiştirilerek tekrarlandı. Ce(IV) tuzu ile normal şartlarda 4, azot atmosferinde 9, Mn(III) tuzu normal şartlarda 4, azot atmosferinde 16 deney yapıldı.

### 2.4. Selülozun Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneyleri

Etil akrilatın monomer olarak kullanıldığı bu deneyler normal reaksiyon şartlarında beklenen graflanma gerçekleşmeyince, azot atmosferinde gerçekleştirildi. Başlatıcı olarak yine Ce(IV) ve Mn(III) tuzları kullanıldı ve asitli ortamda çalışıldı.

0.2 g olarak tartılan pamuk iplikleri üç boyunlu balona yerleştirilerek belli sıcaklığa ayarlanmış termostata yerleştirildi. Ortamdan 10 dk süreyle azot gazı geçirildikten sonra, hesaplanan miktarda monomer , başlatıcı ve destile su ilave edildi.

Reaksiyon başlangıcından iki saat sonra asit eklendi. Reaksiyon süresi dört saat olarak tutuldu.

Reaksiyon sonunda alınan örnekler vakum etüvünde (35°C) kurutuldu ( 24 saat). Örneklerde bulunabilecek homopolimeri uzaklaştırmak için benzen-etil alkol (1/1) (vol/vol) karışımında 18 saat ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonunda alınan örnekler 10 saat süreyle vakum etüvünde (35°C) kurutuldu.

Ce(IV) tuzu ile normal şartlarda 1, azot atmosferinde 4, Mn(III) tuzu normal şartlarda 1, azot atmosferinde 4 sayıda deney yapıldı.

## 2.5. Graftlanma Parametrelerinin Hesaplanması

Graftlanma parametrelerinin hesaplanmasında, literatürde kesin bir formül birliği bulunmamaktadır. Örnek olarak; bir kısım araştırmacının graft etkinliği olarak kullandığı formül (23, 24) diğer bir grup tarafından graft yüzdesi olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir.

Bu çalışmada, aşağıdaki formüller kullanılmış ve diğer araştırmacıların kullandığı farklı formüllerle de hesaplama yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

A: Başlangıçtaki selüloz ağırlığı (g)

B: Homopolimer ile birlikte olan selüloz ağırlığı (g)

C: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık (g)

D: Monomer ağırlığı (g)

$$\% \text{ Graft } (C_g) = \frac{C-A}{D} \times 100$$

$$\% \text{ Graft Etkinliği } (GE) = \frac{C-A}{B-A} \times 100$$

$$\% \text{ Toplam Dönüşüm } (C_v) = \frac{B-A}{D} \times 100$$

## 2.6. Graftlanan Örneklerde Su Tutma Kapasitesi Tayini Deneyleri

Graftlanan örnekler üzerinde su tutma kapasitesi tayini deneyleri, destile su , % 1'lik NaCl çözeltisi(62 ) ve % 0.5'lik NaOH çözeltisi (55 ) kullanılarak yapıldı.

Destile su ile yapılan deneylerde, bir beher içine 100 mL su konuldu. Graftlanan kuru pamuk ipliği, su içine bırakıldığı anda kronometre çalıştırıldı ve pamuk ipliği iki dakika süreyle su içinde bırakıldı. Süre sonunda sudan alınan pamuk ipliği süzgeç kağıdı ile hafifçe kurularak yüzeydeki su alındı ve hemen tartıldı. Daha sonra iplik tekrar su içine bırakılarak iki dakikalık periyodlarla deneyler, daha fazla ağırlık artışının olmadığı zamana kadar tekrarlandı. Aynı deneyler % 1'lik NaCl çözeltisi ve % 0.5'lik NaOH çözeltisi içinde de tekrarlandı.

Bu deneyler çalıştığımız örnekler dışında, piyasada bulunan, çeşitli markalardaki çocuk bezleri ve pedler üzerinde de yapıldı.

Deneyler sonunda örneklerin su tutma kapasitesi aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

A: Kuru örneğin ağırlığı (g)

B: Islak örneğin ağırlığı (g)

$$\% \text{ Su Tutma} = 100 \times (B-A) / A$$

## 2.7. Deneysel Sonuçlar

### 2.7.1. Vinil Asetatla Yapılan Deneyler

#### 2.7.1.1. Ce(IV) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler

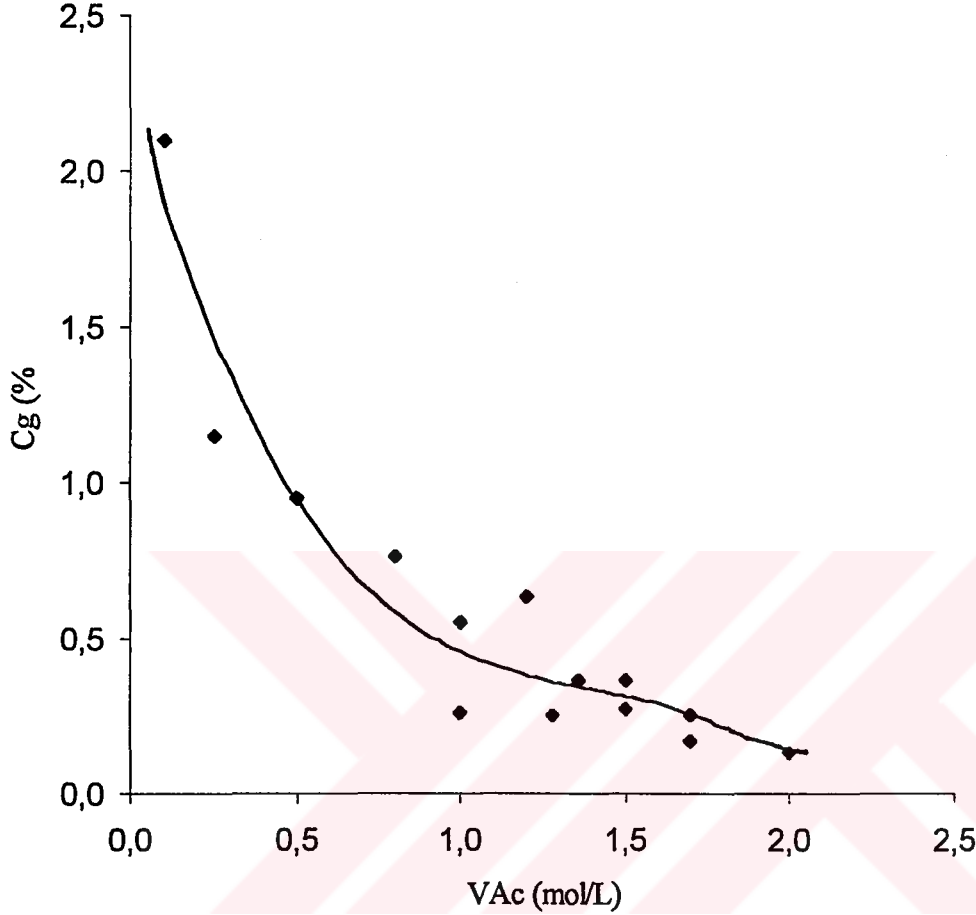
Ce(IV) amonyum nitrat başlatıcısı kullanılarak yapılan denemelerde, selüloz miktarı, sıcaklık, başlatıcı ve asit konsantrasyonu sabit tutularak, graft yüzdesinin monomer konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 2.1. de gösterilmiştir. Şekil 2.1. de görüldüğü gibi graft yüzdesinin, monomer konsantrasyonun artması ile azaldığı gözlenmiştir.

**Tablo 2.1. 0.2 g Selüloz ile yapılan deneyler**

Deney No	[VAc] (mol/L)	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
C-23	0.10	2.10	11.84	17.75
C-14	0.25	1.15	42.18	2.73
C-1	0.50	0.95	10.8	8.8
C-10	0.80	0.76	10.53	7.25
C-2	1.00	0.26	8.48	3.00
C-20	1.00	0.55	8.39	6.64
C-15	1.20	0.63	25.07	2.52
C-21	1.28	0.25	6.42	3.96
C-24	1.28	0.25	8.38	3.03
C-22	1.36	0.37	7.86	4.79
C-12	1.50	0.36	11.43	3.12
C-3	1.50	0.27	12.72	2.15
C-16	1.70	0.25	14.69	1.72
C-13	1.70	0.17	12.38	1.38
C-4	2.00	0.13	17.11	0.74

$$[\text{Ce}^{4+}] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{HNO}_3] = 8 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad t = 30^\circ\text{C}$$

Şekil 2.1. 0.2 g Selüloz ile yapılan deneyler



Bu deneylerde elde edilen graflanmış ürünlerden birinin FTIR spektrumu alınmış (Şekil 2.12.) ve graflanmamış pamuk ipliğinin spektrumu (Şekil 2.11.) ile karşılaştırılmıştır.

Deneyler, aynı şartlarda maddelerin eklenme sırası değiştirilerek tekrarlandı. Ortama önce monomer sonra başlatıcı eklendiğinde graflanma olmadığı gözlemlendi. Ayrıca değişik reaksiyon sıcaklıklarında (4°C, 7°C ve 70°C) çalışıldı ve yine graflanma olmadığı gözlemlendi.

Selüloz miktarı 0.4g alınarak aynı şartlarda tekrarlanan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 2.2 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi selüloz miktarının artmasının graft yüzdesine önemli bir etkisi olmamıştır.

**Tablo 2.2. 0.4 g Selüloz ile Yapılan Deneyler**

Deney No	[VAc] (mol/L)	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
C-32	0.25	1.30	22.50	5.76
C-30	0.50	3.25	43.21	7.53
C-31	0.80	0.46	12.30	3.77
C-33	1.00	0.42	20.70	2.02

Deneyler N<sub>2</sub> atmosferinde de tekrarlanmış sonuçlar Tablo 2.3. de sunulmuştur. N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneylerde farklı sıcaklık denenmiştir. Tablodaki değerlerden görüleceği gibi N<sub>2</sub> atmosferinde de normal şartlardaki sonuçlara yakın veriler elde edilmiştir.

**Tablo 2.3. 0.2 g Selüloz kullanılarak N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler**

Deney No	[VAc] (mol/L)	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
C-35	0.25	2.23	16.78	13.3
C-28	0.50	0.7	12.29	5.68
C-34	0.80	0.4	10.37	3.92

### **2.7.1.2. Mn(III) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler**

Mn(III) tuzu ile normal şartlarda sulu asitli ve asitsiz ortamda, 0.2g pamuk ipliği kullanılarak, çeşitli monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında ve değişik sıcaklıklarda ( 4°C, 30°C, 50°C ve 70°C) deneyler(17) yapıldı ve graflanma elde edilemedi.

Deneyler, değişik oranlarda su-metil alkol karışımı ortamında tekrarlandı ve bir deneyde graft yüzdesi %0.79 olarak bulundu ( $[VAc]=0.5M$ ,  $[Mn^{3+}]= 3 \times 10^{-3}M$ ,  $[P_2O_7^{2-}]= 6 \times 10^{-3}M$ ,  $[H_2SO_4]= 8 \times 10^{-2}M$ ,  $t= 30^\circ C$ ).

Mn(III) tuzu ile  $N_2$  atmosferinde yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 2.4. de sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi, %1'in altında graft yüzdesi elde edilmiştir.

**Tablo 2.4. 0.2 g Selüloz kullanılarak  $N_2$  atmosferinde yapılan deneyler**

Deney No	[VAc] (mol/L)	$C_g$	GE	$C_t$
M-18	0.5	0.28	0.6	45.9
M-19	0.50	0.20	0.67	6.92
M-20	0.25	0.46	1.22	38.10

## **2.7.2. Vinil Asetat- Metil Metakrilat Karışımı ile Yapılan Deneyler**

### **2.7.2.1. Ce(IV) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler**

Vinil asetatla yalnız başına iyi bir graflama vermediği için, başka bir monomerle birlikte graft kopolimerizasyonu araştırıldı. Ce(IV) kullanılarak normal şartlarda yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 2.5. de sunulmuştur.

**Tablo 2.5. 0.2 g selülozla normal şartlarda yapılan deneyler**

Deney No	[VAc]:[MMA] (mol/L)	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
CMV-1	0.50:0.5	0.19	11.39	17.00
CMV-3	0.50:1.50	0.75	10.74	8.09
CMV-2	1.00:1.00	0.1	13.15	0.82

$$[\text{Ce}^{4+}] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{HNO}_3] = 8 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad t = 30^\circ \text{C}$$

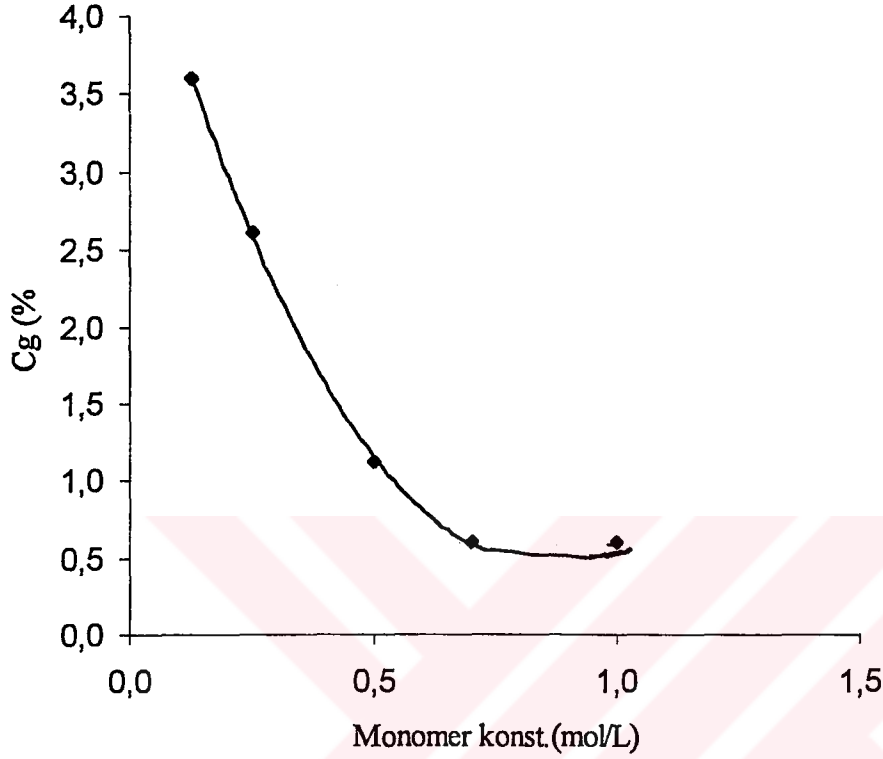
Tablodan da görüleceği gibi normal şartlarda düşük graft yüzdesi elde edilmiş ve bundan sonraki deneylerde N<sub>2</sub> atmosferinde çalışılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 45°C olarak alınmıştır. N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 2.6. görülmektedir. Şekil 2.2. den de görüleceği gibi N<sub>2</sub> atmosferinde, normal şartlara göre daha yüksek graft yüzdesi elde edilmiş ve graft yüzdesinin, monomer miktarının artması ile azaldığı deneysel olarak saptanmıştır. Çeşitli oranlar denendikten sonra monomer oranı (1:1) alınmıştır. Çünkü yaptığımız deneylerde en yüksek graft yüzdesi bu oranda elde edilmiştir.

**Tablo 2.6. 0.2g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler**

Deney No	[VAc]:[MMA] (mol/L)	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
CMV-7	0.125:0.125	3.6	12.8	28.18
CMV-6	0.25:0.25	2.6	14.9	17.57
CMV-5	0.50:0.50	1.12	3.69	30.27
CMV-8	0.7:0.7	0.6	3.74	16.37
CMV-9	1.00:1.00	0.6	8.28	7.14

$$[\text{Ce}^{4+}] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{HNO}_3] = 8 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad t = 45^\circ \text{C}$$

Şekil 2.2. 0.2g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler



Aynı şartlarda, selüloz miktarı 0.4g alınarak deneyler tekrarlanmış ve sonuçlar

Tablo 2.7. da sunulmuştur. Bu deneyler sırasında asitsiz ortam denenmiştir. Selüloz miktarının artması ile graft yüzdesinin önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir.

Tablo 2.7. 0.4g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler

Deney No	[VAc]:[MMA] (mol/L)	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
CMV-11*	0.125:0.125	5.24	8.98	58.35
CMV-13	0.125:0.125	7.13	13.9	51.3
CMV-10	0.25:0.25	3.7	6.5	57.48
CMV-12	0.5:0.5	1.46	4.5	32.15

\*Asitsiz ortamda gerçekleştirilmiştir.

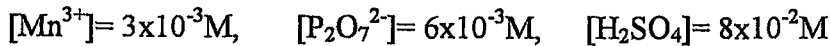
### 2.7.2.2. Mn(III) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler

Mn(III) tuzu ile normal şartlarda yapılan denemelerde (4) graflanma elde edilememiştir. Bu yüzden deneylere N<sub>2</sub> atmosferinde ve reaksiyon sıcaklığı 45°C alınarak devam edilmiştir. Monomer oranı yine (1:1) alınmış ve deneyler hem asitli hem de asitsiz ortamda gerçekleştirilmiştir. 0.2g selüloz ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 2.8. de gösterilmiştir.

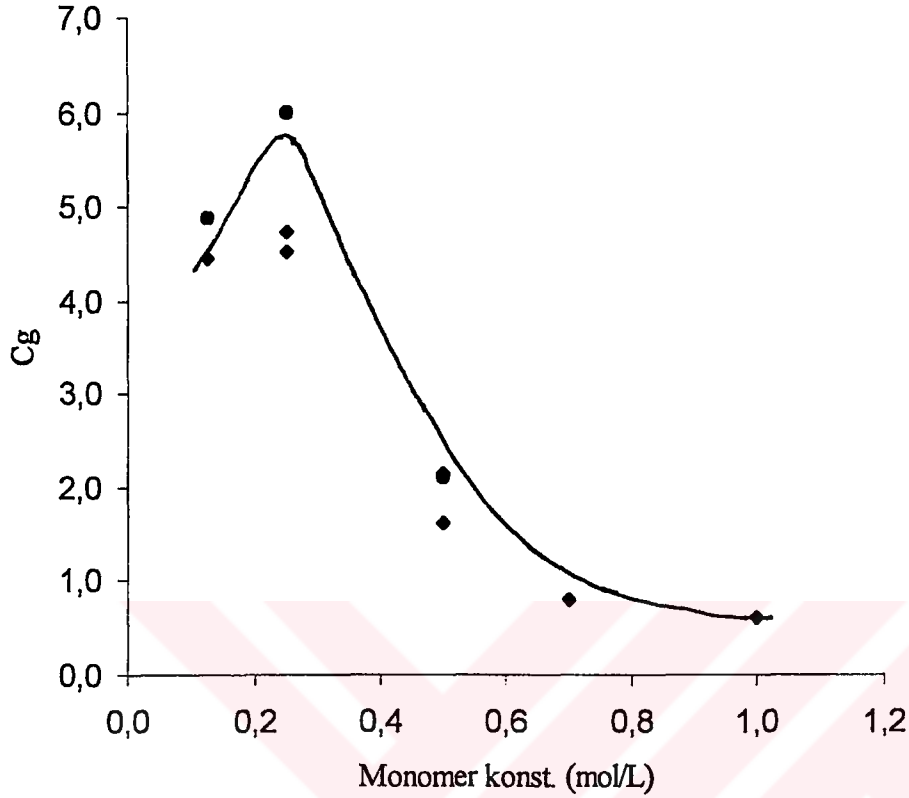
Şekil 2.3. de görüleceği gibi graft yüzdesi monomer konsantrasyonunun artması ile önce artıp sonra azalmaktadır. Aynı zamanda asitsiz ortamda yapılan deneylerde daha yüksek graft yüzdesi elde edildiği görülmektedir. Bazı konsantrasyonlarda deneyler tekrarlanmıştır ve tekrarlanabilen sonuçlar alınmıştır.

**Tablo 2.8. 0.2g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler**

Deney No	[VAc]:[MMA] (mol/L)	Asit	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
MMV-11	0.125:0.125	-	4.88	33.14	14.75
MMV-13	0.125:0.125	+	4.45	19.4	22.98
MMV-8	0.25:0.25	-	6.00	17.97	33.49
MMV-14	0.25:0.25	+	4.50	23.28	19.39
MMV-13	0.25:0.25	+	4.73	10.69	44.24
MMV-6	0.5:0.5	-	2.14	5.93	36.12
MMV-9	0.5:0.5	+	1.60	15.29	10.67
MMV-10	0.5:0.5	+	2.10	16.2	12.96
MMV-15	0.7:0.7	+	0.80	18.06	4.42
MMV-16	1:1	+	0.60	19.6	3.17



Şekil 2.3. 0.2 g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler



- Asitsiz ortamda yapılan deneyler

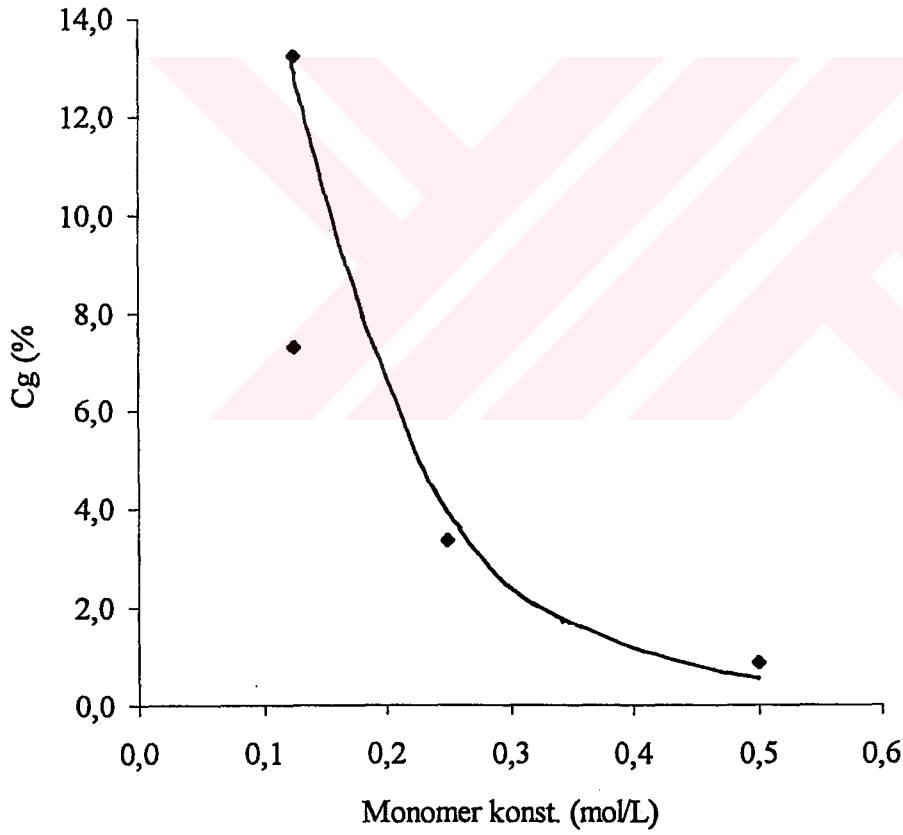
Mn(III) tuzu ile yapılan deneylere aynı şartlarda, selüloz miktarı 0.4g alınarak devam edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.9. de sunulmuştur. Görüldüğü gibi bir veri dışında (MMV-18) graft yüzdesi selüloz miktarının artması ile artmamıştır. Asitsiz ortamda yapılan deneyde yine asitli ortama göre graft yüzdesinin daha yüksek olduğu gözlemlendi.

Mn(III) tuzu kullanılarak, N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneylerde elde edilen ürünlerden birinin FTIR spektrumu alınmış (Şekil 2.13.) ve pamuk ipliğinin spektrumu (Şekil 2.11.) ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.9. 0.4 g selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler

Deney No	[VAc]:[MMA] (mol/L)	Asit	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
MMV-18	0.125:0.125	-	13.23	38.8	34.11
MMV-20	0.125:0.125	+	7.30	27.15	26.90
MMV-17	0.25:0.25	+	3.35	4.21	79.57
MMV-19	0.50:0.50	+	0.86	9.22	9.30

Şekil 2.4. 0.4 g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler



### 2.7.3. Etil Akrlat ile Yapılan Deneyle

#### 2.7.3.1. Ce(IV) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyle

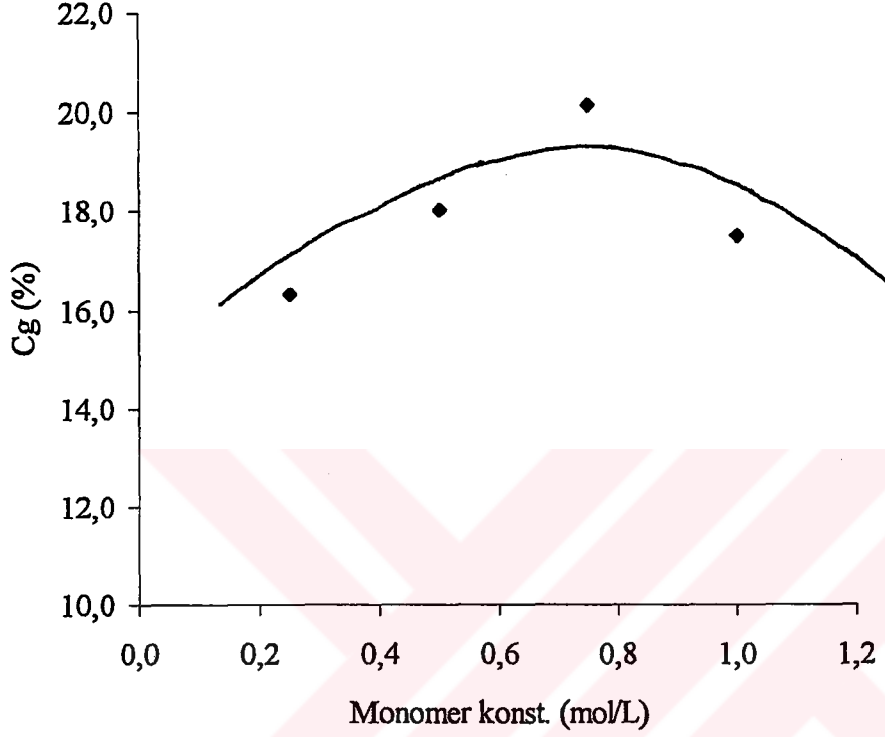
Etil akrilatın monomer olarak kullanıldığı graft kopolimerizasyon deneyle önce normal şartlarda yapıldı. Ancak çok düşük graft yüzdesi elde edildiğinden deneyle  $N_2$  atmosferinde devam edildi. 0.2 g selüloz kullanılarak,  $45^\circ C$  reaksiyon sıcaklığında ve asitli ortamda yapılan deneyle elde edilen sonuçlar Tablo 2.10. da sunulmuştur. Şekil 2.5. da görüleceği gibi, graft yüzdesi monomer konsantrasyonunun artması ile önce artıp sonra azalmaktadır.

**Tablo 2.10. 0.2 g Selüloz ile  $N_2$  atmosferinde yapılan deneyle**

Deney No	[EA] (mol/L)	$C_g$	GE	$C_t$
CE-2	0.25	16.30	23.47	69.43
CE-3	0.5	18.00	40.00	35.32
CE-5	0.75	20.11	31.70	63.40
CE-4	1.00	17.5	51.14	34.22

$$[Ce^{4+}] = 5 \times 10^{-2} M, \quad [HNO_3] = 8 \times 10^{-2} M, \quad t = 45^\circ C$$

Şekil 2.5. 0.2 g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler



### 2.7.3.2. Mn(III) Tuzu Kullanılarak Yapılan Deneyler

Mn(III) tuzu kullanılarak yapılan deneyler önce normal şartlarda gerçekleştirildi ancak çok düşük graft yüzdesi elde edildiğinden deneylere N<sub>2</sub> atmosferinde devam edildi. 0.2 g selüloz kullanılarak, 45°C reaksiyon sıcaklığında ve asitli ortamda yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 2.11. da görülmektedir.

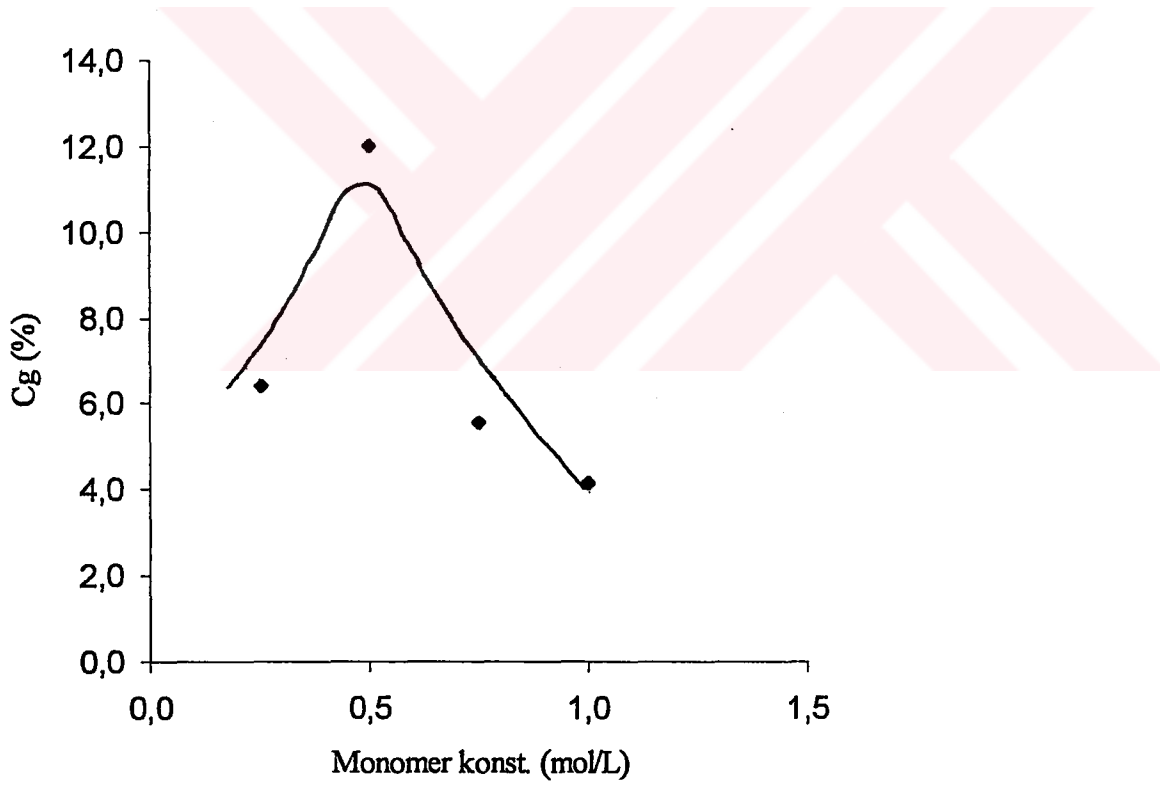
Şekil 2.6. de görüldüğü gibi graft yüzdesi monomer konsantrasyonunun artması ile önce artmakta sonra azalmaktadır.

Tablo 2.11. 0.2g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler

Deney No	[EA] (mol/L)	C <sub>g</sub>	GE	C <sub>t</sub>
ME-2	0.25	6.4	15.12	42.26
ME-3	0.5	12.00	25.40	47.18
ME-5	0.75	5.54	19.05	29.10
ME-4	1.00	4.17	13.94	30.00

$[Mn^{3+}] = 3 \times 10^{-3} M$ ,  $[P_2O_7^{2-}] = 6 \times 10^{-3} M$ ,  $[H_2SO_4] = 8 \times 10^{-2} M$

Şekil 2.6. 0.2 g Selüloz ile N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan deneyler



#### 2.7.4. Su Tutma Kapasitesi Tayini Deneyleri

Graftlanmış örnekler üzerinde su tutma kapasitesi tayini deneyleri önce destile su içinde gerçekleştirildi. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 2.12. de görülmektedir. Deneyler sırasında örneklerin graftlanma yüzdesinin su tutma kapasitesi üzerinde etkisi olmadığı gözlemlendi. Bunun yanında asitsiz ortamda elde edilen graftlanmış örneklerin su tutmasının daha yüksek olduğu gözlemlendi.

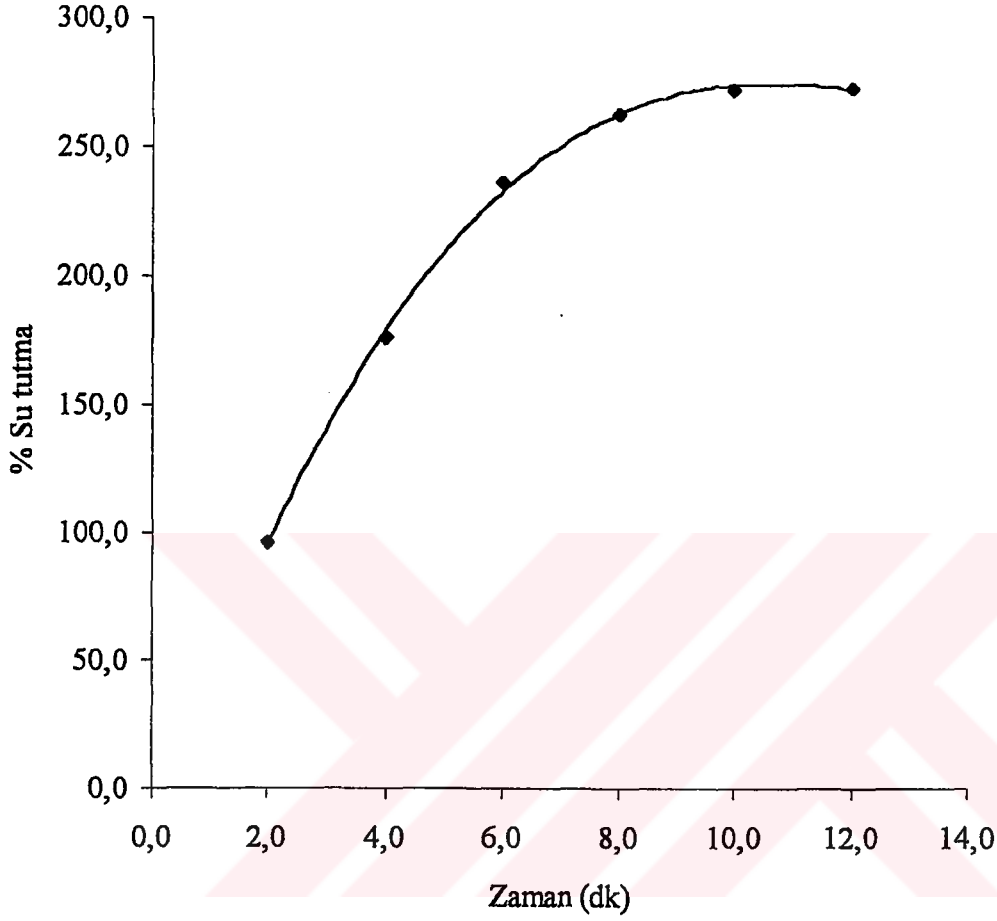
**Tablo 2.12. Destile su ile yapılan deneyler**

Deney No	% Su tutma	Asit
MMV-13	119.8	+
MMV-11	567.75	-
MMV-11	414.28	-
MMV-6	272.26	+
MMV-16	352.30	+
MMV-9	335.00	+
M-34	351.38	+
CE-2	50	+

M-34 numaralı örnek Seyfullah Madakbaş tarafından 1992 yılında yapılmıştır. Tablodan da görüldüğü gibi vinil asetat- metil metakrilat ile yapılan deneylerde elde edilen ürünlerde yüksek su tutma kapasitesi gözlemlendi.

Deneyler iki dakikalık periyodlarla yapıldı. MMV-6 numaralı örneğin su tutma kapasitesinin zamanla nasıl değiştiği Şekil 2.7. de gösterilmiştir.

Şekil 2.7. Su tutma kapasitesinin zamanla değişimi



% 1'lik NaCl çözeltisi ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 2.13. de görülmektedir. Örneklerin su tutması bu çözelti içerisinde destile suya oranla daha az olmuştur.

**Tablo 2.13. % 1'lik NaCl çözeltisi ile yapılan deneyler**

Deney No	% Su tutma	Asit
CMV-7	112.00	+
MMV-11	482.32	-
MMV-17	232.00	+
MMV-18	271.00	-
CMV-10	34.56	+
MMV-19	274.46	+

% 0.5'lik NaOH çözeltisi ile yapılan deneylerde ise örneklerin, hem destile suya hem de %1'lik NaCl çözeltisine göre daha yüksek su tutma kapasitesine ulaştıkları görüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.14. de görülmektedir.

**Tablo 2.14. % 0.5'lik NaOH çözeltisi ile yapılan deneyler**

Deney No	% Su tutma	Asit
MMV-11	572.00	-
MMV-17	275.47	+
MMV-19	464.13	+
MMV-20	393.00	+
CMV-12*	396.15	+
CMV-13*	462.00	+
CE-5	16.00	+

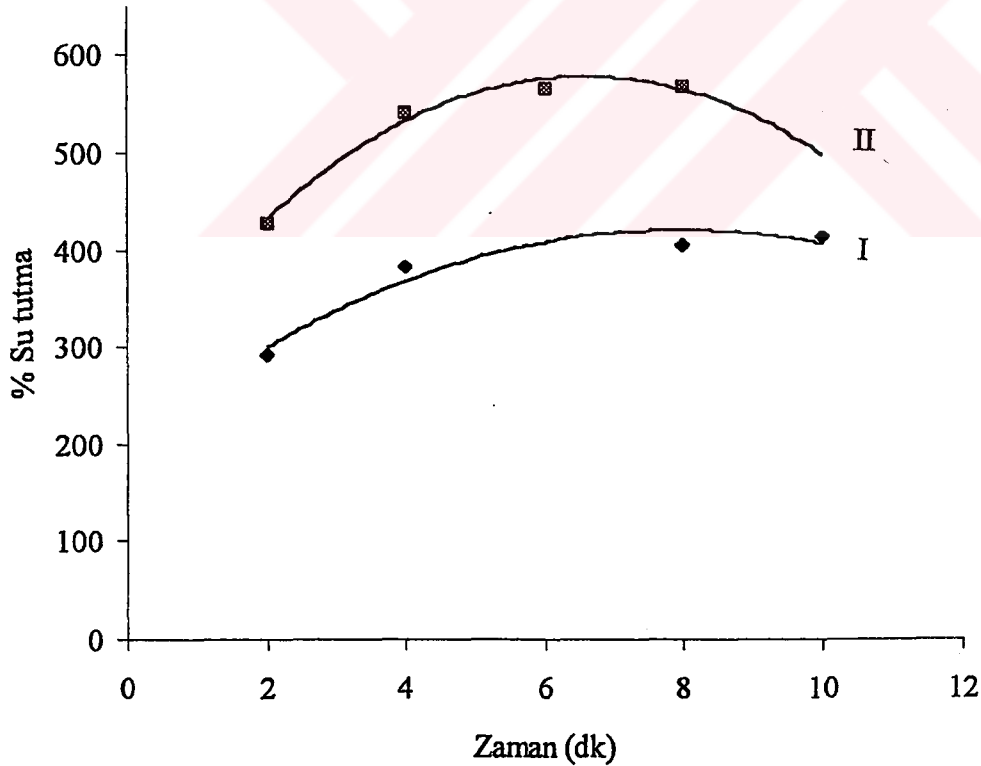
\* Bu değerlere 24 saat sonunda ulaşıldı.

Tablodan da görüldüğü gibi Ce(IV) tuzu ile hazırlanan örneklerde su tutma, uzun sürede gerçekleşiyor. Mn(III) tuzu kullanılarak elde edilen örnekler maksimum su tutma kapasitesine 10-12dk gibi bir sürede ulaşırken bu süre Ce(IV) tuzu kullanılarak elde edilen örneklerde daha uzundur.

Deneyler sırasında, aynı örnek üzerinde birkaç kez deneme yapılmıştır. Örnek olarak MMV-11 numaralı örneğin su tutma kapasitesi önce birkez su içinde ölçülmüş (I), örnek vakum etüvünde kurutulmuş ve tekrar su içinde su tutma kapasitesi ölçülmüştür (II). Bu deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 2.8. de gösterilmiştir.

- Grafikte de görüldüğü gibi su tutma kapasitesi tekrarlanan deneylerle azalmamaktadır.
- Tersini bir miktar artmıştır. Bu örnekle aynı zamanda % 1'lik NaCl ve % 0.5'lik NaOH çözeltileri ile deneyler yapılmış ve yine su tutma kapasitesinin azalmadığı gözlenmiştir.

Şekil 2.8. MMV-11 numaralı örneğin zaman-% su tutma grafikleri

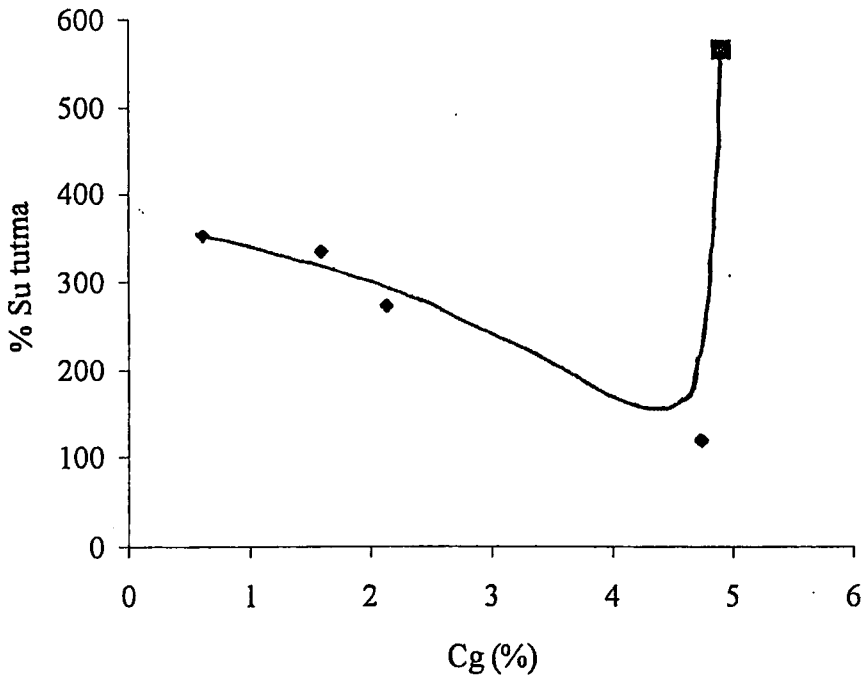


Graftlanmış örneklerde yapılan su tutma deneylerinde, su tutma kapasitesinin örneklerin graft yüzdesinden bağımsız olduğu Tablo 2.15. de ve Şekil 2.9 da görülmektedir. Bu değerler, Mn(III) tuzu, vinil asetat-metil metakrilat karışımı ile 0.2g selüloz ile yapılan deneylerden elde edilen örneklerden alınmıştır. Denemeler destile su içinde yapılmıştır.

**Tablo 2.15. Su tutma kapasitesi ile graft yüzdesi değişimi**

Deney No	% Su tutma	%C <sub>g</sub>
MMV-16	352.30	0.6
MMV-9	335.00	1.6
MMV-6	272.26	2.14
MMV-13	119.80	4.45
MMV-11	567.75	4.88

**Şekil 2.9. Su tutma kapasitesi ile graft yüzdesi değişimi**



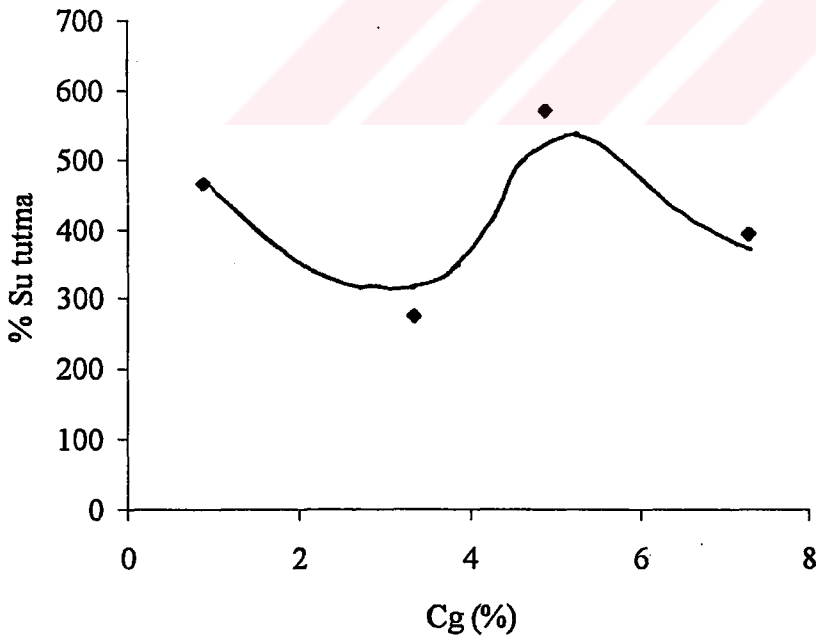
■ Asitsiz ortamda yapılmıştır.

%0.5'lik NaOH çözeltisi içinde yapılan denemelerden elde edilen sonuçlarda da yine su tutma kapasitesinin graft yüzdesinden bağımsız olduğu Tablo 2.16. da ve Şekil 2.10. da görülmektedir.

**Tablo 2.16. Su tutma kapasitesi ile graft yüzdesi değişimi**

Deney No	% Su tutma	%C <sub>g</sub>
MMV-19	464.13	0.89
MMV-17	275.47	3.35
MMV-11	572.00	4.88
MMV-20	393.00	7.30

**Şekil 2.10. Su tutma kapasitesi ile graft yüzdesi değişimi**



Piyasada bulunan çeşitli çocuk bezleri ve pedler üzerinde de su tutma deneyi yapılmış ve sonuçlar Tablo 2.17. de görülmektedir.

**Tablo 2.17. Çeşitli çocuk bezleri ve pedlerin su tutma değerleri**

Deney No	% Su tutma
P-1	2035.80
P-2	1251.35
P-3	1665.24
P-4	1459.00
P-5	1990.00
ÇB-1	1780.00

Bu deneyler %1'lik NaCl çözeltisi içinde yapılmıştır. Görüldüğü gibi bu ürünlerin su tutma kapasiteleri oldukça yüksektir. Ancak bunlarda tekrarlama yapmak mümkün değildir. Su tutma, hemen olmaktadır, zamanla artan bir şekilde olmamaktadır.

### 2.7.5. FTIR Spektroskopisi ile Elde Edilen Sonuçlar

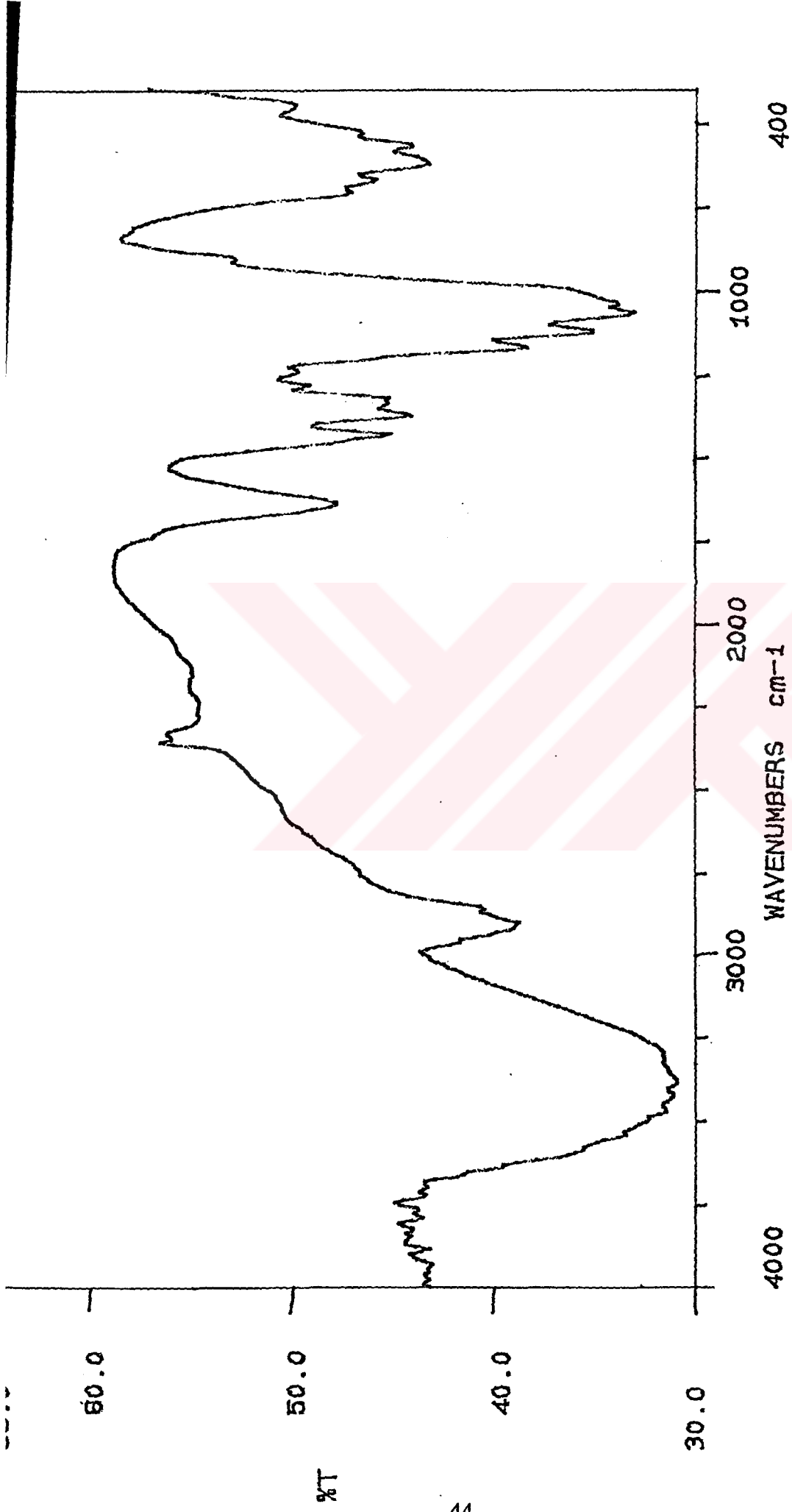
FTIR spektroskopisi, pamuk ipliğinin graflanmasını kanıtlamak amacı ile literatürde kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla öncelikle Graflanmamış pamuk ipliğinin FTIR spektrumu alınmış (Şekil 2.11.) ve graflanmış ürünlerin spektrumu ile karşılaştırılmıştır.

Vinil asetatla yapılan deneylerde elde edilen ürünlerden birinin (C-1) FTIR spektrumu alınmış (Şekil 2.12) ve pamuk ipliğinin spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Graflanmış ürünün spektrumunda bulunan ve pamuk ipliğinin spektrumunda

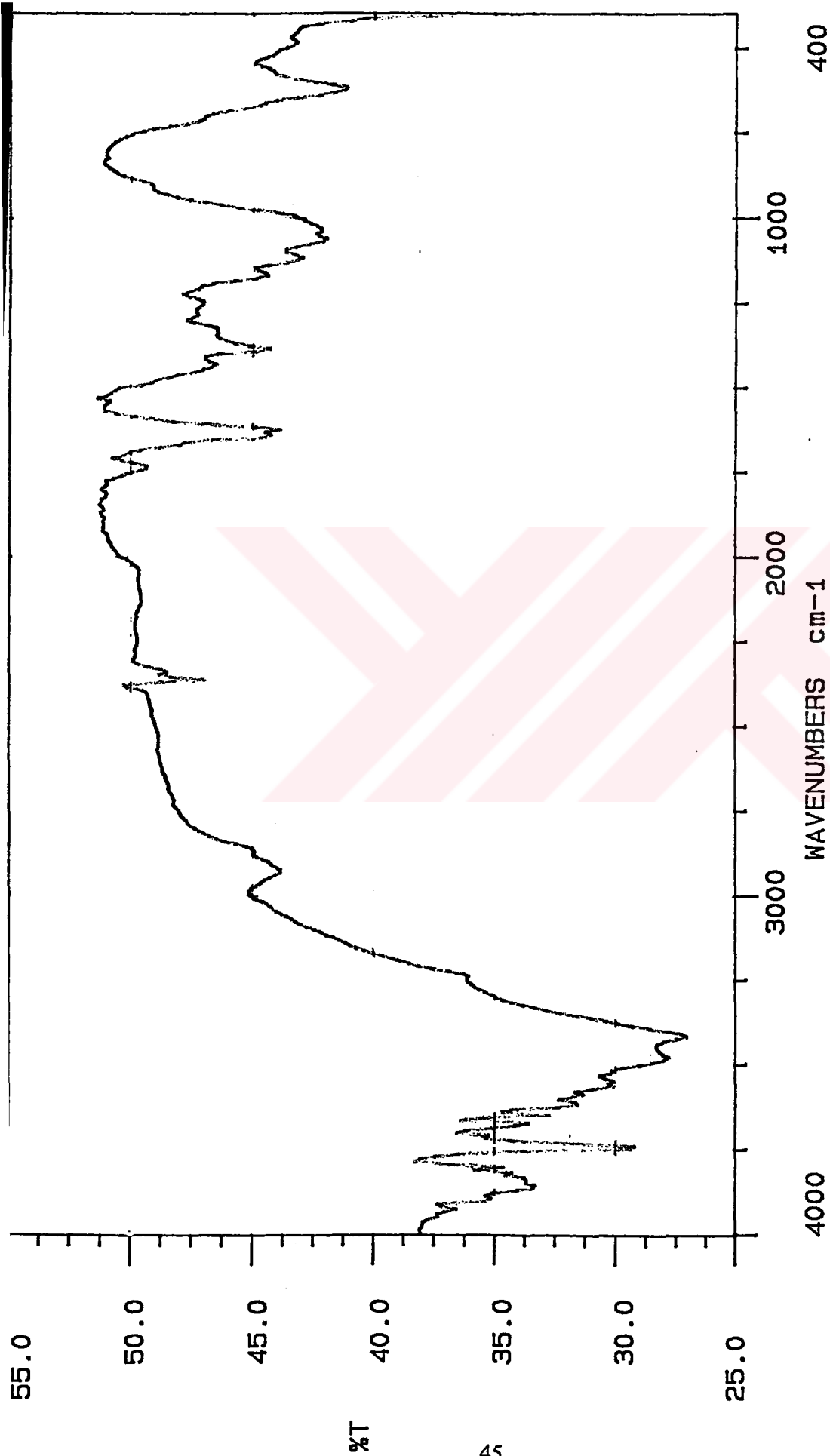
bulunmayan,  $1676\text{ cm}^{-1}$  deki band graflanmanın bir kanıtı olarak kabul edilebilir. Misra ve arkadaşları (63), çalışmalarında yün üzerine vinil asetatı graflamışlar ve graflanmış ürünün FTIR spektrumunda bulunan  $1640\text{cm}^{-1}$  deki bandın graflanmış olan poli(vinil asetat) tan kaynaklandığını ifade etmişlerdir. IR spektroskopisi ile literatürde detaylı çalışma yoktur. Tartışmalar genellikle C=O piki üzerinde yoğunlaşmıştır.

Vinil asetat- Metil metakrilat karışımı ile yapılan deneylerde elde edilen ürünlerden birinin de (MMV-10) (Şekil 2.13.) FTIR spektrumu alınmış ve pamuk ipliğinin spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Graflanmış ürünün spektrumunda bulunan  $1753\text{ cm}^{-1}$  deki piki, graflanmanın bir kanıtı olarak kabul edebiliriz. Ancak FTIR spektroskopisi ile hangi monomerin ya da her iki monomerin de graflanıp graflanmadığını söyleyemeyiz. Bunun için daha detaylı spektroskopik çalışma yapılması gerekir.

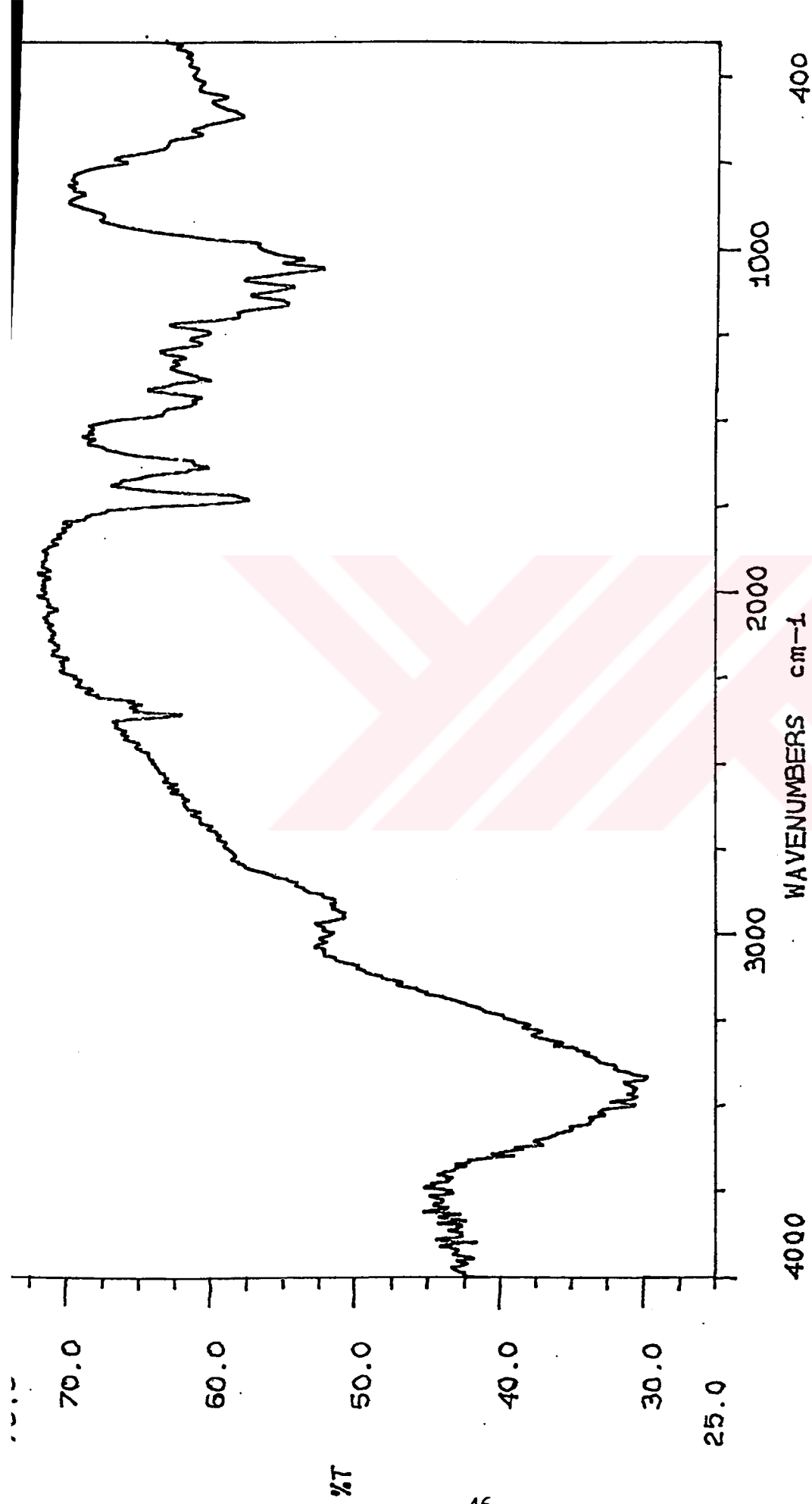
Etil akrilat ile elde edilen örnekler yapışkan oldukları için, FTIR spektrumu almak mümkün olmamıştır.



Şekil 2.11. Pamuk ipliğinin FTIR spektrumu



Şekil 2.12. Vinil asetat ile graflanmış pamuk ipliğinin (C<sub>g</sub>= % 0.95) FTIR spektrumu



Şekil 2.13. Vinil asetat-Metil metakrilat karışımı ile graftlanmış ( $C_g = \% 2.1$ ) pamuk ipliğinin FTIR spektrumu

## BÖLÜM 3. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 3.1. Vinil Asetat ile Elde Edilen Sonuçlar

Literatürde özellikle 1960'lı yıllarda yapılan çalışmalarda ( 64, 65, 66), Ce(IV) tuzunun başlatıcı olarak kullanıldığı, vinil asetatin selüloz üzerine graft kopolimerizasyonunda, graft etkinliği açısından kayda değer sonuçlar elde edilememiştir.

İde (67), seryum amonyum nitrat kullanarak selüloz üzerine vinil asetatin graft kopolimerizasyonunda, graft etkinliğinin, nitrik asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve başlatıcı konsantrasyonu ile ters orantılı değiştiğini bulmuştur. Bizim çalışmalarımızda, sabit başlatıcı ve asit konsantrasyonunda çeşitli sıcaklıklarda (4°C, 7°C, 30°C ve 70°C) yaptığımız deneyler sonucunda sadece 30°C reaksiyon sıcaklığında graflama elde edilmiştir.

Misra (68), ve arkadaşları vinil asetatin yün üzerine graft kopolimerizasyonunu, seryum amonyum nitrat kullanarak, sulu nitrik asitli ortamda, trietilamin ve trietanolamin varlığında incelemiş ve aminlerin graflamam üzerine etkisini araştırmışlardır. Aminlerin graflama reaksiyonu üzerinde olumlu bir etkisi olmadığını bulmuşlardır. Bu çalışmada, 45°C reaksiyon sıcaklığında  $16.1 \times 10^{-2}M$  monomer konsantrasyonunda en yüksek graft yüzdesi elde edilmiştir (% 4.4). Ancak dar bir monomer aralığında çalışılmıştır ve selüloz miktarı 1g olarak alınmıştır. Bizim çalışmalarımızda ( 0.1M-2M) geniş bir monomer aralığında ve iki farklı selüloz miktarında ( 0.2g ve 0.4g) çalışılmış ve en yüksek graft yüzdesi (% 2.1), 0.1M monomer konsantrasyonunda 30°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. Selüloz miktarının artmasının graft yüzdesine önemli bir etkisi olmadığı bulunmuştur. Araştırmacılar elde ettikleri graflanmış ürünleri IR spektroskopisinde incelemişler ve spektrumda  $1640cm^{-1}$  de görülen ve graflanmamış yünün spektrumunda bulunmayan absorpsiyon bandını graflamanın bir kanıtı olarak göstermişlerdir. Bizim elde ettiğimiz graflanmış ürünlerin IR spektrumunda  $1676cm^{-1}$  de görülen absorpsiyon bandı (graflanmamış pamuk ipliğinin spektrumunda bulunmayan) graflanmanın bir kanıtı olarak kabul edilmiştir.

Misra ve arkadaşlarının diğer bir çalışmalarında (47), ise başlatıcı olarak Mn(III) asetil asetonat kullanılarak yün üzerine vinil monomerlerin ( etilakrilat, bütillakrilat, vinil asetat) graft kopolimerizasyonu, piridin ve trietilamin gibi maddelerin varlığında, N<sub>2</sub> atmosferinde incelemiştir. Vinil asetatla yapılan çalışmalarda graft etkinliği %0.7-3 aralığında bulunmuştur. Mn(III) pirofosfatın başlatıcı olarak kullanıldığı bizim çalışmalarımızda hem normal deney şartlarında hem de N<sub>2</sub> atmosferinde graft yüzdesi % 1'in altında bulunmuştur. Bu araştırmacılar farklı olarak, ortama metil alkol katarak yaptığımız deneylerde yine % 1'in altında graft yüzdesi elde edilmiştir.

Görüldüğü gibi, iki farklı başlatıcı sistemi ile yapılan çalışmalarımızda vinil asetatın pamuk ipliği üzerine graft kopolimerizasyonunda, reaksiyon sıcaklığı, başlatıcı, monomer ve asit konsantrasyonu ve selüloz miktarı gibi parametrelerin graft yüzdesine etkisi incelenmiştir. Literatürde olduğu gibi vinil asetat tek başına iyi bir graflama yüzdesi vermemiştir. Vinil esterler, elektromagnetik çift bağ ve düşük rezonanstan dolayı kopolimer yapmaya eğilimli değildirler . Vinil asetat bu özellikte olan bir vinil esterdir. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalara vinil asetat- metil metakrilat monomer çifti kullanılarak devam edilmiştir.

### **3.2. Vinil Asetat- Metil Metakrilat Karışımı ile Elde Edilen Sonuçlar**

Brockway (69), çalışmalarında, vinil asetatın nişasta üzerine graft kopolimerizasyonunu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-demir amonyum sülfat-askorbik asit başlatıcı sisteminde incelemiş ve ortama metil metakrilat metakrilik asit gibi bazı monomerlerin az miktarda katılmasının, graflamayı arttırdığını bildirmiştir. Hem Ce(IV) hem de Mn(III)-pirofosfat başlatıcıları ile yaptığımız deneylerde, vinil asetatla birlikte metil metakrilat kullandığımızda, tek başına vinil asetatla elde ettiğimizden daha yüksek graft yüzdesi elde edilmiştir.

Fanta ve arkadaşları (70), vinil asetatın nişasta üzerine graflanmasını, çeşitli monomerler varlığında (akrilamid, metil metakrilat, metakrilik asit ve metil akrilat) incelemiştir. N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan çalışmada, Co-60 kaynağı başlatıcı olarak kullanılmıştır. Metil metakrilatın graft etkinliğini diğer monomerlere göre daha fazla arttırdığı ve homopolimer oluşumunu azalttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada graflama

parametrelerinin hesaplanmasında bizim kullandığımız bağıntılardan farklı bağıntılar kullanıldığından sonuçları bizim sonuçlarla karşılaştırmak mümkün olamamıştır.

Çalışmalarımızda, vinil asetat-metil metakrilat karışımı çeşitli oranlar denendikten sonra, en uygun oran olarak bulduğumuz 1:1 oranında kullanıldı. 0.125M-1M monomer konsantrasyonu aralığında normal deney şartlarında ve N<sub>2</sub> atmosferinde deneyler yapıldı.

Ce(IV) tuzunun kullanıldığı deneyler, önce normal deney şartlarında gerçekleştirildi. Düşük graft yüzdesi elde edildiğinden çalışmalarımıza N<sub>2</sub> atmosferinde devam edildi. 45°C reaksiyon sıcaklığında, 0.2g ve 0.4g selüloz miktarları ile asitli ve asitsiz ortamlarda çalışıldı. Selüloz miktarının artması ile graft yüzdesinin arttığı gözlemlendi. Sabit selüloz miktarında monomer konsantrasyonu arttıkça graft yüzdesinin azaldığı gözlemlendi. Aynı konsantrasyonlarda deneyler yapılarak deneylerde tekrarlanabilirlik olduğu gösterildi. Asitsiz ortamda yapılan deneylerde, bazen asitli ortama göre daha yüksek graft yüzdesi elde edilmiştir. Ancak bu konuda kesin bir hüküm vermek için daha fazla deney yapılması gerekmektedir.

Mn(III)-pirofosfat sistemi ile yapılan çalışmalar yine önce normal deney şartlarında gerçekleştirilmiş ve düşük graft yüzdesi elde edildiğinde deneylere N<sub>2</sub> atmosferinde devam edilmiştir. 45°C reaksiyon sıcaklığında, 0.2g ve 0.4g selüloz miktarlarında ve asitli ve asitsiz ortamlarda deneyler yapılmıştır. Sabit selüloz miktarında graft yüzdesinin monomer konsantrasyonunun artması ile önce artıp sonra azaldığı gözlemlenmiştir. Selüloz miktarının artmasının bir değer dışında graft yüzdesinde önemli bir artışa sebep olmadığı görülmekle beraber bu konuda kesin bir hükme varmak için daha fazla deney yapmak gerekmektedir. Asitsiz ortamda yapılan deneylerde, asitli ortamda yapılan deneylere göre graft yüzdesinin daha yüksek olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Asidin selüloz moleküllerini parçaladığını ve dolayısıyla pamuk ipliğini parçaladığını gözönünde bulundurursak, pratikte önemli olan bir gelişmedir. Asit kullanılmaması hem kullanılacak reaktörlerin tasarımı hem de maliyet açısından kolaylık sağlayacaktır.

Mn(III) tuzu kullanılarak elde edilen ürünlerden birinin IR spektrumu alınmış ve pamuk ipliğinin spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Graftlanmış ürünün

spektrumunda bulunan  $1753\text{cm}^{-1}$  deki absorpsiyon bandı (pamuk ipliğinin spektrumunda bulunmayan) graflanmanın bir kanıtı olarak kabul edilebilir. Ancak hangi monomerin graftlandığını söylemek için daha detaylı bir spektroskopik incelemeler yapılmalıdır. Literatürde genellikle NMR spektroskopisi kullanılmaktadır.

Mn(III) tuzu kullanarak elde ettiğimiz ürünlerin, özellikle asitsiz ortamda elde edilen ürünlerin su tutma kapasitelerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu konu bölüm 3.4. de tartışılacaktır.

### 3.3 Etil Akrilat ile Elde Edilen Sonuçlar

Literatürde, etil akrilatın selüloz üzerine graft kopolimerizasyonu konusunda çok fazla çalışma yapılmamıştır. Etil akrilatın selüloz üzerine graflanması konusunda yapılan bazı çalışmalarda (71), kullanılan başlatıcı sisteminin ve formülasyonun farklı olması sebebi ile bizim çalışmalarımızla karşılaştırma yapmak mümkün olmamıştır.

Misra ve arkadaşları (47), çalışmalarında etil akrilatı Mn(III)-asetil asetonat sistemini kullanarak yün üzerine graftlamışlardır.  $\text{N}_2$  atmosferinde ve sulu nitrik asitli ortamda gerçekleştirdikleri deneylerde % 1-3 civarında graft yüzdesi elde edilmiştir. Ayrıca ortama piridin ve trietilamin ekleyerek bu maddelerin graftlama üzerine etkilerini incelemişlerdir.  $65^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$  ve  $75^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen sonuçlar bizim elde ettiğimiz sonuçla karşılaştırıldığında  $45^\circ\text{C}$  yaptığımız deneylerde çok daha yüksek graft yüzdesi elde ettiğimiz (Ce(IV) tuzu ile %20, Mn(III) tuzu ile %12) görülmektedir (Tablo 2.11. ve Tablo 2.12.).

Her iki başlatıcı (seryum amonyum nitrat ve Mn(III)-pirofosfat) ile yaptığımız çalışmalar önce normal deney şartlarında gerçekleştirilmiş, düşük graft yüzdesinden dolayı deneylere  $\text{N}_2$  atmosferinde devam edilmiştir. 0.25M-1M monomer konsantrasyonu aralığında ve 0.2g selüloz miktarı ile çalışılmıştır.

Her iki başlatıcı sistemi ile yaptığımız deneylerde, sabit selüloz miktarı ve sabit başlatıcı konsantrasyonlarında, graft yüzdesinin monomer konsantrasyonun artması ile önce artıp sonra azaldığı bulunmuştur. Ce(IV) tuzunun başlatıcı olarak

kullanıldığı deneylerde Mn(III) tuzu ile yapılan deneylere oranla, daha yüksek graft yüzdesi elde edilmiştir.

### 3.4. Su Tutma Kapasitesi Deneyleri ile Elde Edilen Sonuçlar

Literatürde, özellikle son yıllarda su adsorban polimerler ya da hidrojeller konusunda oldukça çok çalışma yapılmaktadır.

Bu tür polimerlerin su tutma deneyleri destile su dışında, pekçok değişik çözelti içerisinde (tuz, üre çözeltileri, fizyolojik sıvılar, sentetik kan v.b.) yapılmaktadır. Bizim çalışmalarımızda destile su, %1'lik NaCl ve %0.5'lik NaOH çözeltisi kullanıldı.

Yapılan bir araştırmada (62), % 1'lik NaCl çözeltisinde graflanmış örneklerin su tutma kapasiteleri incelenmiş ve bu çözeltinin, örneğin su tutma kapasitesini sınırlandırdığı ve destile suda yapılan deneylere göre daha düşük su tutma değerleri elde edildiği gözlenmiştir. Bizim çalışmalarımızda da %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen su tutma değerlerinin, destile su içinde elde edilen değerlerden daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda (48, 55), graflanmış ürünlerin alkali ile muamelesinin su tutma kapasitelerini arttırdığı deneysel olarak saptanmıştır. Bu amaçla, çalışmalarımızda, su tutma deneyleri %0.5'lik NaOH çözeltisi içinde tekrarlanmış ve destile su ve %1'lik NaCl çözeltisi içinde elde edilen su tutma değerlerinden, daha yüksek değerler elde edilmiştir.

Çalışmalarımızda, vinil asetat-metil metakrilat karışımı ile elde edilen graflanmış ürünlerin yüksek su tutma kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur. Bu tür örnekler üzerinde yoğunlaştırdığımız çalışmalarda elde edilen sonuçlar şöyledir; Mn(III) tuzunun kullanıldığı denemelerden elde edilen ürünlerin, Ce(IV) tuzunun kullanıldığı denemelerden elde edilen ürünlere göre, daha yüksek su tutma kapasitesi gösterdikleri, daha kısa sürede maksimum su tutma değerine ulaşıldığı (10-12 dk) bulunmuştur.

Özellikle asitsiz ortamda Mn(III) tuzu ile elde edilen ürünlerde, daha yüksek su tutma değeri elde edilmiştir (0.125M vinil asetat ve 0.125M metil metakrilat ile elde edilen ürün ( $C_g = \% 4.88$ ), en yüksek su tutma değerine sahip ürün). Gerek Mn(III) tuzu ile ve gerekse Ce(IV) tuzu ile hazırlanmış graft kopolimerlerde, su tutma kapasitesinin graft yüzdesinden bağımsız olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Bu durum, literatürde bazı çalışmalarda da (30, 48) gözlenmektedir.

Su tutma deneyleri aynı zamanda çocuk bezi ve ped gibi bazı ticari ürünler üzerinde de gerçekleştirildi. Bu ürünlerin su tutma kapasiteleri % 1500-2000 arasında bulunmuştur. Ancak bu ürünlerde su tutma hemen olmaktadır, zamanla artan bir şekilde değil ve tekrarlama yapmak mümkün değildir. Oysa bizim elde ettiğimiz ürünlerde su tutma zamanla artan şekilde ,olmaktadır. Ayrıca su tutan ürünler vakum etüvünde kurutulup, deneyler tekrarlandığında yine yaklaşık aynı oranda su tuttıkları bulunmuştur. Ayrıca bizim elde ettiğimiz kopolimerler su tutma deneyinden sonra, elle sıkıldığı zaman bir miktar ağırlık azalması göstermiştir. Daha sonra, su tutma deneyi tekrarlandığında ise, eski ağırlığına veya daha yüksek ağırlığa çıktığı gözlenmiştir. Bu konuda daha detaylı deneyler yapılması gerekmektedir.

Bu konudaki çalışmalarımız devam etmektedir. İleriki aşamalarda graft kopolimerizasyon deneylerine ortama çapraz bağ yapıcı maddeler eklenerek, bu maddelerin su tutma kapasitesi üzerine etkisi incelenecektir.

## KAYNAKLAR

1. Carothers, W.H., J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2548 (1929).
2. Flory, P.J., Principles of Polym. Chem. (Cornell Univ. Press Ithaca N.Y. 1953)
3. Staudinger, H., Schneiders, J., Ann. **541**, 151 (1939).
4. Ushakov, S. N., Fiz. Mat. Nauk., **1**, 35 (1946)
5. Samal R. K., Sahoo, P.K., Samantaray, H. S., J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys., **C26(1)**, 81 (1986)
6. Kazuo, S. (Hayashikane Shipbuilding and Eng. Co. Ltd.) JP 62, 27, 413 (1987)
7. Imada, H., Fujikawa, M., (Asahi Chem. Industry Co. Ltd.) JP 01, 141, 938 (1989)
8. Saldick, J., J. Polym. Sci., **19**, 73 (1956)
9. Mino, G., Kaizerman, S. ve Rasmussen, E., J. Polym. Sci., **38**, 393 (1959)
10. Kulkarni, A.Y., Mehta, P.C., J. Polym. Sci., **12**, 1321 (1968)
11. Kubota, H. ve Ogiwara, Y., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2611 (1970)
12. Hebeish, A., Mehta, P.C., J. Appl. Polym. Sci., **12**, 1625 (1968)
13. Varma, D.S., Narasimhan, V.J., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 3325 (1972)
14. Mansour, O.Y., Nagaty, A., Nasseir, M.H., J. Polym. Sci., **21**, 715 (1983)
15. Fanta, G.F., Burr, R.C., Doane, W.M., J. Appl. Polym. Sci., **29**, 4449 (1984)
16. Okiemen, E.F., Idehen, K.I., J. Appl. Polym. Sci., **31**, 737 (1986)
17. Okiemen, E.F., Ebhoaye, E.J., J. Appl. Polym. Sci., **31**, 1275 (1986)
18. Okiemen, E.F., Eur. Polym. J., **23(4)**, 319 (1987)
19. Okiemen, E.F., Idehen, K.I., J. Macromol. Sci., **A2-4(11)**, 1381 (1987)
20. Okiemen, E.F., Idehen, K.I., Eur. Polym. J., **11**, 867 (1987)
21. Fernandez, M.J., Fernandez, M.D., Casinos, I., Guzman, G.M., J. Appl. Polym. Sci., **39**, 2219 (1990)
22. Fernandez, M.J., Casinos, I., Guzman, G.M., J. Appl. Polym. Sci., **42**, 767 (1991)
23. Fernandez, M.J., Casinos, I., Guzman, G.M., J. Appl. Polym. Sci., **41**, 2221 (1990)
24. Fernandez, M.J., Casinos, I., Guzman, G.M., J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem., **28**, 2275 (1990)
25. Guthrie, J.T. ve Tune, P.D., J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem., **29**, 1301 (1991)
26. Shukla, S.R., Gopala Rao, G.V., Athalye A.R., J. Appl. Polym. Sci., **45**, 1341 (1992)

27. Vázquez, B., Göni, I., Gurruchaga, M., Areizaga, J., Valero, M., Guzman, G., Makromol. Chem., **193**, 2189 (1992)
28. Madakbaş, S., Fırat, Y., Y. Lisans tezi, Marmara Üniv. Fen Bil. Enst. (1992)
29. Fırat, Y., Madakbaş, S., Pekel, T., Polimer 92, II. Türkiye-Azerbeycan Polimer Sempozyumu, O.D.T.Ü., Ankara 1992
30. Vera-Pacheco, M., Vázquez-Torres, H., Canché- Escamilla, G., J. Appl. Polym. Sci., **47**, 53 (1993)
31. Arısal, E.F., Fırat, Y., Y. Lisans tezi, Marmara Üniv. Fen Bil. Enst. (1993)
32. Fırat, Y., Pekel, T., Arısal, E.F., IX. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Trabzon 1993.
33. Rongshi, C., Mingzhu, L., Jingjia, W., Cheng, M., J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem., **31**, 3181 (1993)
34. Shukla, S.R., Athalye A.R., J. Appl. Polym. Sci., **54**, 279 (1994)
35. Joshi, K.M., Sinha, V.K., Patel, C.P., Triverdi, H.C., J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem., **A32**, 133 (1995)
36. Mohanty, A.K., Misra, M., Pattnaik, D., Tripathy, P.C., Polym.- Plast. Technol. Eng., **35(3)**, 403 (1996)
37. Battaile, P., Statioukha, G., Statioukha, O., The Canadian J. Chem. Eng., **74**, 501 (1996)
38. Canché-Escamilla, G., Rodriguez-Trujillo, G., Herrera-Franco, P.J., Mendizábal, E., Puig, J.E., J. Appl. Polym. Sci., **66**, 339 (1997)
39. Athawale, V.D., Lele, V., Carbohydrate Polym., **35**, 21 (1998)
40. Singh, H., Thumpy, R.T., Chipalkatty, V.B., J. Polym. Sci., **A-13**, 1247 (1965)
41. Mino, G., Kaizerman, S., J. Polym. Sci., **31**, 242 (1958)
42. Nayak, P.L., Samal, R.K., Nayak, M.C., Eur. Polym. J., **14**, 287 (1977)
43. Mehrotra, R., Ranby, B., J. Appl. Polym. Sci., **21**, 1647 (1977)
44. Mehrotra, R., Ranby, B., J. Appl. Polym. Sci., **22**, 2291 (1978)
45. Samal, R.K., Suryanarayan, G.V., Dash, P.C., Panda, G., Das, D.D., Nayak M.C., J. Appl. Polym. Sci., **26**, 2221 (1981)
46. Samal, R.K., Nanda, C.N., Satrusallya, S.C., Nayak, B.L., J. Appl. Polym. Sci., **28**, 1311 (1983)
47. Misra, B.N., Sood, D.S., Sharma, R.K., J. Appl. Polym. Sci., **26**, 3797 (1981)
48. Ranby, B., Sundström, H., Eur. Polym. J., **19(10/11)**, 1067 (1983)

51. Gao, J.P., Tian, R.C., Yu, T.G., Duan, M.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1091 (1994)
52. Li, X., Yuan, H., Tang, S., Zhou, Q., Pan, R., *Chem. Reaction Eng. And Tech.*, **13**, 7 (1997)
53. Po, R., *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C34(4)**, 604 (1994)
54. Ratner, B.D., Miller, I.F., *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **10**, 2425 (1972)
55. Andreopoulos, A.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2121 (1989)
56. Kabra, B.G., Gerhke, S.H., Hwang, S.T., Ritschel, W.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2409 (1991)
57. Castellano, I., Pascual, B., Vázquez, B., Göni, I., Gurruchaga, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 577 (1994)
58. Karlsson, J.O., Andersson, M., Berntsson, P., Chihani, T., Gatenholm, P., *Polymer*, **39(16)**, 3589 (1998)
59. Karlsson, J.O., Gatenholm, P., *Polymer*, **38(18)**, 4727 (1997)
60. Karlsson, J.O., Gatenholm, P., *Polymer*, **40**, 379 (1999)
61. Pekel, T.A., Ankara Üniv. Kimya ve Kimya Müh. Sempozyumu (1986)
62. Omidian, H., Hashemi, S.A., Sammes, P.G., Meldrum, I.G., *Polymer*, **39**, 3459 (1998)
63. Misra, B.N., Kaur, I., Dogra, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1595 (1979)
64. Arthur, J.C., Demint, R.J., *Textile Res. J.*, **31**, 988 (1961)
65. Richards, G.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 499 (1959)
66. Schwab, E., Stannet, V., Rakowitz, D.H., Magrane, J.K., *Tappi*, **45**, 390 (1962)
67. Ide, F., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **64**, 925 (1961)
68. Misra, B.N., Dogra, R., Kaur, I., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1595 (1979)
69. Brockway, C.E., *J. Polym. Sci. C*, **24**, 139 (1968)
70. Fanta, G.F., Burr, R.C., Doane, W.M., Russel, C.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 229 (1979)
71. Mansour, O.Y., Nagaty, A., *J. Polym. Sci.*, **13**, 2785 (1975)