

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

**MALEİK ANHİDRİT'İN YÜKSEK
MOLEKÜL AĞIRLIKLIL α -OLEFİNLERLE
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**KİMYA BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GAYE ULUÇ
EYLÜL 2011**

**Maleik Anhidrit'in Yüksek Molekül Ağırlıklı
 α -Olefinlerle Kopolimerlerinin Sentezi ve
Karakterizasyonu**

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

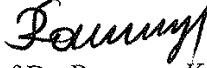
**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI**

**Gaye ULUÇ
Eylül 2011**

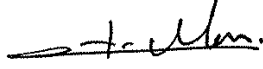
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ

Tezin Adı: : Maleik Anhidrit'in Yüksek Molekül Ağırlıklı α -
Olefinlerle Kopolimerlerinin Sentezi ve
Karakterizasyonu
Öğrencinin, Adı Soyadı : Gaye ULUÇ
Tez Savunma Tarihi : 07.09.2011

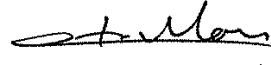
Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı


Prof. Dr. Ramazan KOÇ
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.


Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI
Enstitü ABD Başkanı V.


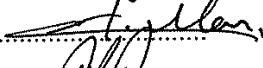

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Emel EMREGÜL.....
Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI.....
Yrd. Doç. Dr. Tuğba TAŞKIN TOK.....

İmzası




ÖZET

MALEİK ANHİDRİT'İN YÜKSEK MOLEKÜL AĞIRLIKLI α - OLEFİNLERLE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ULUÇ, Gaye

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü
Tez Yöneticisi: Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI
Eylül 2011, 86 sayfa

Bu çalışmada, poli(maleik anhidrit-*alt*-1-okten) ve poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken)'in sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezler kompleks radikal kopolimerizasyonu şeklinde benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak çözelti fazında 70°C sabit sıcaklık banyosunda gerçekleştirilmiştir. Sentezler farklı monomer konsantrasyonları denenerek yapılmıştır. Kopolimerler, metanolde çöktürülmüş, yüksek miktarda dioksan ile yıkanmış ve 40°C'de vakum altında kurutulmuştur.

Karakterizasyon aşamasında 25±0,03°C'de yapılan vizkozimetrik ölçümler yardımıyla farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen ürünlerin molekül ağırlıkları arasındaki ilişki incelenmiştir. Daha sonra sentezlenen polimerlerin yapıları NMR, elementel analiz, titrasyon ve FTIR yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Termal davranışları TGA yöntemiyle çalışılmıştır. FTIR yönteminden elde edilen verilerle kullanılan monomerlerin birbirlerine göre monomer reaktivite oranları bulunmuştur.

Son olarak kopolimerlerin bileşimi hem elementel analiz hem de FTIR yöntemleriyle aydınlatılmış ve sonuçlar sentezlenen tüm kopolimerlerin ardışık kopolimerler olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Maleik Anhidrit, 1-Okten, 1-Deken, Kopolimer, FTIR, TGA, NMR, Elementel Analiz, Vizkozite, Asit Sayısı.

ABSTRACT

Synthesis And Characterization Of Copolymers Of Maleic Anhydride With High Molecular Weight α -Olefines

ULUÇ, Gaye

Master Thesis, Chemistry Department

Supervisor: Assist.Prof.Dr. Hidayet MAZI

September 2011, 86 pages

In this study, the synthesis and characterization of poly(maleic anhydride-*alt*-1-octene) and poly((maleic anhydride-*alt*-1-decene) were carried out.

The complex radical copolymerization reactions by using benzoyl peroxide as an initiator were performed at 70°C. Syntheses of the polymers were studied by using different monomer concentrations. Copolymers were isolated from reacted mixture by precipitation with methanol, then washed with several portions of dioxane and dried at 40°C under vacuum.

In characterization part, firstly the viscosimetric measurements were carried out firstly at 25±0,03°C in water bath to investigate the relationship between the monomer concentrations and the molecular weights of the synthesized polymers. Then the structures of the synthesized copolymers were clarified by NMR, elemental analysis, titration and FTIR techniques. The thermal behaviour of the copolymers were studied by TGA method. The monomer reactivity ratios were calculated by using the data obtained from FTIR method.

Finally the composition of the copolymers were analyzed by elemental analysis and FTIR methods and the results showed that all of the synthesized copolymers are alternating.

Key Words: Maleic Anhydride, 1-Octene, 1-Decene, Copolymer, FTIR, TGA, NMR, Elemental Analysis, Viscosity, Acid Number.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmamda tüm çalışmalarım sırasında engin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, huzurlu çalışma ortamı ve imkanlar sağlayan, manevi desteğini de hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZİ'ya,

Laboratuar imkanlarını bizden esirgemeyen sayın Prof.Dr. Ahmet KAYA'ya

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç.Dr. Emine Elçin Emre'ye, NMR spektrumlarının yorumlanmasında bana yardım eden sayın Yrd.Doç.Dr. Tuğba TAŞKIN TOK'a, bölümümüz araştırma görevlilerinden çok değer verdiğim sayın Dilek BÜYÜKBEŞE, sayın Hatice Gamze ÇELİKEL sayın Nurcan KARAMAN ve sayın Yusuf YILMAZ'a

Bu süreçte yardımını hiç esirgemeyen ve her zaman yanımda olan laboratuar arkadaşım ve canım dostum Süheyla BAYRAM'a, tez çalışmam süresince benden yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli laboratuar arkadaşlarım, M. Yusuf ÖZDEMİR ve M. Soner KAYA'ya, tez çalışmam süresince yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve manevi olarak da her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Ahmet Oral SARIOĞLU, Yusuf SICAK ve Eyüp BAŞARAN'a

Manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen biricik ev arkadaşım Yelda BULGURCU'ya, hayatımın her anında olduğu gibi bu zorlu süreçte de yanımda olan tüm dostlarıma

Beni bugünlere kadar getiren maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman üstümden eksik etmeyen sevgili babam Salim ULUÇ'a, canım annem Semire ULUÇ'a, maddi ve manevi her türlü konuda beni destekleyen sevgili ağabeyim Nurettin ULUÇ'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ	iv
TABLOLAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ŞEMALAR LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
BÖLÜM 2: GENEL BİLGİLER	2
2.1. Temel Kavramlar	2
2.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	4
2.2.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı	5
2.2.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı	5
2.2.3. Vizkozimetrik Ortalama Molekül Ağırlığı	6
2.2.4. Molekül Ağırlığı Dağılımı	6
2.3. Polimerizasyon Tepkimeleri.....	9
2.3.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	9
2.3.2. Zincir Polimerizasyonu.....	10
2.3.2.1. Radikalik Zincir Polimerizasyonu	11
2.3.2.2. Katyonik Zincir Polimerizasyonu.....	12
2.3.2.3. Anyonik Zincir Polimerizasyonu	13
2.4. Kopolimerleşme	13
2.4.1. Kopolimerleşme Çeşitleri	14
2.4.1.1. İdeal Kopolimerleşme	15
2.4.1.2. Seçenekli Kopolimerleşme.....	15
2.4.1.3. Blok Kopolimerleşme	16

2.5. Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplanma Yöntemleri.....	17
2.5.1 Fineman Ross (F-R) Yöntemi.....	18
2.5.2. Kelen Tüdös (K-T) Yöntemi.....	18
2.6. Vizkozimetrik Yöntem.....	19
2.7. Asit Sayısı.....	22
2.8. Maleik Anhidrit.....	23
2.8.1. Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Verdiği Fonksiyonel Grup Tepkimeleri	23
2.8.2. Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Sentezi.....	24
2.9. 1-Deken	26
2.10. 1-Okten.....	26
2.11. Maleik Anhidrit ve Kopolimerlerinin Kullanım Alanları	26
BÖLÜM 3: GEREÇ VE YÖNTEMLER	32
3.1. Gereçler	32
3.1.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	32
3.1.2. Vizkozimetrik Ölçümler	33
3.1.3. Asit Sayısı Tayini	33
3.1.4. Elementel Analiz	34
3.1.5. Spektral Analizler.....	34
3.1.5.1. FTIR Spektrumları.....	34
3.1.5.2. ¹ H -NMR Spektrumları	36
3.1.5.3. ¹³ C-NMR Spektrumları	36
3.1.5.3. TGA Spektrumları	36
3.2. Yöntemler	36
3.2.1. Kopolimer Sentezi.....	36
BÖLÜM 4: BULGULAR.....	39
4.1. Maleik Anhidrit 1-Deken kopolimerinin sentezi ve verim hesabı	39
4.2. Kopolimer Karakterizasyonu.....	40
4.2.1. Asit Sayısı Tayini	40
4.2.2. Vizkozimetrik Ölçümler	41
4.2.3. Elementel Analiz	48

4.2.4. FTIR Sonuçları.....	49
4.2.5. Monomer Reaktivlik Oranları.....	53
4.2.6. NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	55
4.2.7. TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi	58
4.3. Maleik Anhidrit 1-Okten kopolimerinin sentezi ve verim hesabı	60
4.4. Kopolimer Karakterizasyonu.....	61
4.4.1. Asit Sayısı Tayini	61
4.4.2. Vizkozimetrik Ölçümler	62
4.4.3. Elementel Analiz	69
4.4.4. FTIR Sonuçları.....	70
4.4.5. Monomer Reaktivlik Oranları.....	73
4.4.6. NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	75
4.4.7. TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi	78
BÖLÜM 5: TARTIŞMA VE SONUÇ	80
KAYNAKLAR.....	82

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Temin Edildikleri Firmalar	32
Tablo 3.2. Maleik anhidrit -1-deken kopolimerinin sentezinde hazırlanan çözeltilerin Bileşimi.....	37
Tablo 3.3. Maleik anhidrit -1-okten kopolimerinin sentezinde hazırlanan çözeltilerin bileşimi	37
Tablo 4.1. Farklı monomer konsantrasyonlarında gerçekleştirilen poli(maleik anhidrit-co-1-deken) reaksiyonlarının verim yüzdeleri	39
Tablo 4.2. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit-alt-1-deken)'in asit sayıları	41
Tablo 4.3. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit-co-1-deken) kopolimerlerinin intrinsik vizkozite değerleri	42
Tablo 4.4. Değişik monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit-alt-1-deken) kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri	48
Tablo 4.5. Farklı monomer oranlarında sentezlenen poli(MA-alt-D-1) kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları	52
Tablo 4.6. Farklı monomer yüzde bileşimlerinde sentezlenen poli(MA-alt-D-1) kopolimerlerinin Fineman Ross ve Kelen Tüdös eşitliğine göre hesaplanan değerleri	53
Tablo 4.7. Fineman Ross ve Kelen Tüdös eşitliklerine göre hesaplanan monomer reaktivlik oranları	55
Tablo 4.8. Farklı monomer konsantrasyonlarında gerçekleştirilen poli(maleik anhidrit-co-1-okten) reaksiyonlarının verim yüzdeleri.....	60
Tablo 4.9. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit-alt-1-okten) kopolimerlerinin asit sayıları	61

Tablo 4.10. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit- <i>co</i> -1-okten) kopolimerlerinin intrinsik vizkozite değerleri	62
Tablo 4.11. Değişik monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -1-okten) kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri	69
Tablo 4.12. Farklı monomer oranlarında sentezlenen poli(MA- <i>co</i> -1-O) kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları	72
Tablo 4.13. Farklı monomer yüzde bileşimlerinde sentezlenen poli(MA- <i>alt</i> -1-O) kopolimerlerinin Fineman Ross ve Kelen Tüdös eşitliğine göre hesaplanan değerleri	73
Tablo 4.14. Fineman Ross ve Kelen Tüdös eşitliklerine göre hesaplanan monomer reaktivlik oranları	75

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Rastgele kopolimer	2
Şekil 2.2. Ardışık kopolimer	2
Şekil 2.3. Blok kopolimer	3
Şekil 2.4. Aşırı kopolimer	3
Şekil 2.5. Polimerlerde gözlenen zincir şekilleri.....	3
Şekil 2.6. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı	7
Şekil 2.7. Bir polimerin GPC kolonunda ayrılması.....	8
Şekil 2.8. Zincir polimerizasyonunun basamakları	11
Şekil 2.9. a. Ostwald vizkozimetresi b. Ubbelohde vizkozimetresi	20
Şekil 2.10. Maleik anhidrit'in yapısı	23
Şekil 4.1. %30 MA ve %70 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği.....	43
Şekil 4.2. %30 MA ve %70 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği.....	43
Şekil 4.3. %40 MA ve %60 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği.....	44
Şekil 4.4. %40 MA ve %60 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği.....	44
Şekil 4.5. %50 MA ve %50 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği.....	45
Şekil 4.6. %50 MA ve %50 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği.....	45

grafığı.....	45
Şekil 4.7. %60 MA ve %40 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	46
Şekil 4.8. %60 MA ve %40 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	46
Şekil 4.9. %70 MA ve %30 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Huggins eşitliğine göre vizkozite grafığı.....	47
Şekil 4.10. %70 MA ve %30 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-deken) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	47
Şekil 4.11. Maleik anhidrit monomerinin FTIR spektrumu.....	49
Şekil 4.12. 1-Deken monomerinin FTIR spektrumu	50
Şekil 4.13. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA- <i>alt</i> -D-1) kopolimer bileşimlerinin FTIR spektrumları	51
Şekil 4.14. Fineman Ross eşitliğinden poli(MA- <i>alt</i> -D-1) kopolimeri için elde edilen grafik	54
Şekil 4.15. Kelen Tüdös eşitliğinden poli(MA- <i>alt</i> -D-1) kopolimeri için elde edilen grafik	54
Şekil 4.16. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -1-deken)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.17. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -1-deken)'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.18. %50-%50 monomer mol oranlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -1-deken)'in TGA spektrumu	59
Şekil 4.19. %30 MA ve %70 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	64
Şekil 4.20. %30 MA ve %70 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	64
Şekil 4.21. %40 MA ve %60 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite	

grafığı.....	65
Şekil 4.22. %40 MA ve %60 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	65
Şekil 4.23. %50 MA ve %50 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	66
Şekil 4.24. %50 MA ve %50 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	66
Şekil 4.25. %60 MA ve %40 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	67
Şekil 4.26. %60 MA ve %40 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	67
Şekil 4.27. %70 MA ve %30 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	68
Şekil 4.28. %70 MA ve %30 D-1 monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafığı.....	68
Şekil 4.29. 1-okten monomerinin FTIR spektrumu.....	70
Şekil 4.30. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA- <i>alt</i> -1-O) kopolimer bileşimlerinin FTIR spektrumları	71
Şekil 4.31. Fineman Ross eşitliğinden poli(MA- <i>alt</i> -1-O) kopolimeri için elde edilen grafik	74
Şekil 4.32. Kelen Tüdös eşitliğinden poli(MA- <i>alt</i> -1-O) kopolimeri için elde edilen grafik	74
Şekil 4.33. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -1-okten)'in ¹ H-NMR spektrumu	76
Şekil 4.34. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -1-okten)'in ¹³ C-NMR spektrumu	77
Şekil 4.35. %50-%50 monomer mol oranlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -1-okten)'in TGA spektrumu	79

ŞEMALAR LİSTESİ

Şema 3.1. poli(MA- <i>alt</i> -D-1) kopolimerinin sentez reaksiyonu	37
Şema 3.2. poli(MA- <i>alt</i> -1-O) kopolimerinin sentez reaksiyonu	38
Şema 4.1. poli(MA- <i>alt</i> -D-1) kopolimerinin KOH ile etkileşme mekanizması	40
Şema 4.2. poli(MA- <i>alt</i> -1-O) kopolimerinin KOH ile etkileşme mekanizması	61

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

1.Simgeler

cm	santimetre
dL	Desilitre
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
r	Monomer reaktivlik oranı
v	Hacim

2. Kısaltmalar

AFE	Alil fenil eter
AIBN	Azo-bis-isobutironitril
A.N	Asit sayısı
BPO	Benzoil peroksit
¹³ C NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
DMF	Dimetil formamit
DMSO- <i>d</i> ₆	Döterodimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel termal analiz
DSC	Difarensiyel taramalı kalorimetre
D-1	1-deken
FR	Fineman-Ross
FTIR	Fourier transform infrared
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
KT	Kelen-Tüdös

MA	Maleik anhidrit
NIPA	<i>N</i> -izopropil akrilamit
NVP	(<i>N</i> -vinil-2- piroolidon)
O-1	1-okten
PE	Polietilen
PEA	poli(etilen adipat)
PEG	Poli(etilen glikol)
PEO	Poli(etilen oksit)
PES	poli(eter sülfon)
SMA	Stiren maleik anhidrit
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidro furan
VBC	4-vinil-benzil- klorür

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Maleik anhidritin yapısındaki iki karbonil grubu onun esterleşme, kopolimerleşme ve kondenzasyon reaksiyonu vermesine olanak sağlamaktadır (Rzaev vd., 1984).

Maleik anhidritin kopolimerleri çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Özellikle amfifilik karakterdeki kopolimerleri hem hidrofilik hem de hidrofobik grupları bir arada barındırdıklarından hem de reaktif iki karbonil grubuna sahip olduklarından özellikle enzim ve protein saflaştırılması ile enzim immobilizasyonu (Mazı vd., 2006), ilaç salınımı (Keskin vd., 2009; Veron vd., 2000), kompleks eldesi (Gülpınar vd., 2011) DNA ve gen transferinde (Demircan vd., 2008) çok sayıda uygulamaları mevcuttur.

Maleik anhidritin kopolimerlerinin ilaç üretimi, ilaç ve enzim taşıyıcı sistemler gibi biyomedikal uygulamaları da çok yaygındır (Maeda, 1991; Hirano vd., 1994; Sato vd., 1986)

Maleik anhidritin özellikle α -olefinlerle ardışık kopolimerleşmeye yatkın olduğu literatürde bilinmektedir (Trivedi vd., 1982; Rzaev, 1984; 2000; Rzaev vd., 1998; Cowie, 1985)

Bu çalışmada maleik anhidritin yüksek molekül ağırlıklı α -olefinlerden 1-okten ve 1-deken ile kopolimerleşmesi ve sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sentezlenen kopolimerler FTIR, NMR, gibi spektroskopik yöntemlerin yanında elementel analiz, TGA, titrasyon ve vizkozimetrik yöntem gibi yöntemlerle de karakterize edilecektir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Temel Kavramlar

Tanım olarak, polimer, küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan bu küçük, basit, kimyasal birime tekrarlayan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer adı verilir. Polimer zincirleri tek bir monomerden oluşan polimerlere homopolimer adı verilir. İki ya da daha fazla monomerin polimer zinciri üzerinde bulunduğu polimerlere ise kopolimer ad verilir. Kopolimeri oluşturan monomerlerin polimer zinciri üzerindeki dizilişine göre dört çeşit kopolimer vardır. Bunlar rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimerleridir.

a) Rastgele kopolimer: Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca rastgele (**Şekil 2.1**) sıralanmasıyla oluşan kopolimerlerdir.

A-A-B-A-B-B-A-A-B-B-A-B-A-B-B

Şekil 2.1. Rastgele kopolimer

b) Ardışık kopolimer: Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca ardı ardına (**Şekil 2.2**) sıralanmasıyla oluşan kopolimerlerdir.

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

Şekil 2.2. Ardışık kopolimer

Doğrusal polimerler ana zincirleri üzerinde sadece yan grupların olduğu polimerlerdir. Polimerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücüde çözünürler.

Dallanmış polimerler polimer temel zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla aynı dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabilir ve üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Doğrusal polimerlerde olduğu gibi uygun çözücülerde çözünebilirler.

Çapraz bağlı polimerler (Cross-linked Copolymers) farklı polimer zincirlerinin değişik zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlar üzerinden bağlanması sonucu çapraz bağlı polimerler meydana gelir. Bu tür polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer oluşumuna neden olur. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, sadece uygun çözücülerde şişerler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme oranı azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Ağ-yapılı polimerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir (Saçak, 2008).

2.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin kütlelerinin büyüklüğü, polimerlerin özelliklerini etkiler ve doğrudan kullanım yerlerini belirler. Genel olarak mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler mekanik kuvvet özelliği göstermediğinden sert malzemelerin yapımında kullanılmaz (Saçak, 2008). Polimerin mekanik dayanıklılığı molekül ağırlığı ile artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında mekanik davranışlarında bir değişme gözlenmez (Yıldız, 2008).

Polimerler uzun zincirler halindedir ve çok yüksek molekül kütlelerine sahiptirler. Yüksek saflıkta hazırlanan polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin karışımıdır. Bu sebeple polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur.

Benzer polimer molekülünün farklı örneklerinde ortalama mol kütlesi farklı olduğu gibi ayrı ayrı zincirlerin molekül ağırlığı dağılımı da farklı olmaktadır (Saçak,2008).

Polimerlerin mol kütleleri değişik yöntemlerle bulunabilmektedir. Kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgiliyse, mol kütlesi türü de o isimle adlandırılır.

2.2.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_n)

Bir polimer örneğindeki molekül kütlelerinin matematiksel ortalamasına sayıca ortalama molekül ağırlığı denir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin (kriyoskopi, osmatik basınç gibi) izlenmesiyle bulunmaktadır. Sayıca ortalama molekül ağırlığı, polimer örneğinin toplam kütlesinin, toplam molekül sayısına bölünmesiyle bulunmaktadır (Saçak, 2008; Odian, 2004).

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

2.2.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_w)

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, ışık saçılması ve sedimentasyon gibi fiziksel yöntemlerle belirlenmektedir. Işık saçılması yönteminde bir polimer örneği üzerine ışık gönderilir ve çözeltinin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışığın yoğunluğu ortamda bulunan moleküllerin sayısından çok moleküllerin büyüklüğüne bağlı bulunmaktadır. Bu nedenle bu yöntem polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını verir (Saçak,2008; Odian,2004).

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.2)$$

2.2.3. Vizkozimetrik molekül ağırlığı (\overline{M}_v)

Polimer çözeltilerinin vizkozite ölçümleri izlenerek mol kütesine geçilir. Polimer çözeltilerinin vizkozitesi çözeltideki taneciklerin sayısı ve kütlesi yanında polimerin türü, çözücü türü, sıcaklık, hidrostatik basınç gibi faktörlerden etkilenmektedir (Saçak, 2008; Odian, 2004).

Vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı

$$\overline{M}_v = \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \quad (2.3)$$

eşitliğinden bulunmaktadır. Bağlıdaki a, zincir şekline göre değişen ve 0,5-0,9 arasında değerleri değişen bir sabittir. Bu durumda $M_v < M_w$ olur. M_v nin sayısal büyüklüğü M_n ve M_w arasındadır. a sabiti 1 olduğunda, $M_w = M_n = M_v$ olur. Ancak polimerlerde tam bir homojenlik olmadığı için, $M_w > M_v > M_n$ dir. M_w/M_n oranı heterojenlik indeksi olarak tanımlanmaktadır (Saçak, 2008; Odian, 2004).

2.2.4. Molekül ağırlığı dağılımı

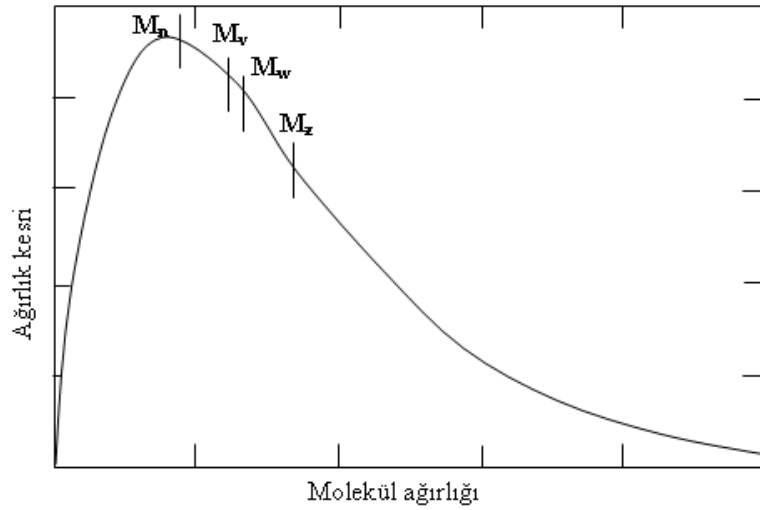
Polimerlerin fiziksel özelliklerini, onların ortalama molekül ağırlığı dağılımı da etkiler. Bir polimer örneğinde bulunan molekül ağırlığı dağılımının genişliği heterojenlik indeksi olarak adlandırılır ve HI ile gösterilir.

$$HI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.4)$$

H.I 1'e ne kadar yakın olursa molekül büyüklükleri bir birine o kadar yakın olur. H.I=1 olduğunda buna monodispers hal denir yani tek dağılımlı demektir. Diğer bir ifadeyle molekül büyüklüklerinin bir birine tam eşit olması anlamına gelmektedir (Coşkun, 2002).

Polimer örneğini karakterize edebilmek için molekül ağırlığı dağılımının incelenmesi gerekir. Polimer sentezi sırasında molekülün büyüklüğü kontrol edilemez ve polimerizasyon sırasında sentezde kullanılan yöntemle bağı olarak farklı büyüklüklerde zincirler oluşur. Bu nedenle polimerlerin karakterizasyonu açısından molekül ağırlıkları dağılımının da bilinmesi gerekmektedir (Ođian, 2004).

Polimerlerde molekül ağırlığına karşı, molekül ağırlığı kesri grafiğe geçirilirse (**Şekil 2.6**) bir Gaus eğrisi elde edilmektedir. Bu tür eğrilere molekül ağırlığı dağılımı eğrileri denir. Molekül ağırlığı dağılım eğrisi çok geniş olduğunda heterojenlik indeksi büyük; dar bir eğri olursa heterojenlik indeksi küçük olur. Heterojenlik indeksinin dar veya geniş olması polimerizasyon yöntemine göre ve ortamın şartlarına göre değişir.



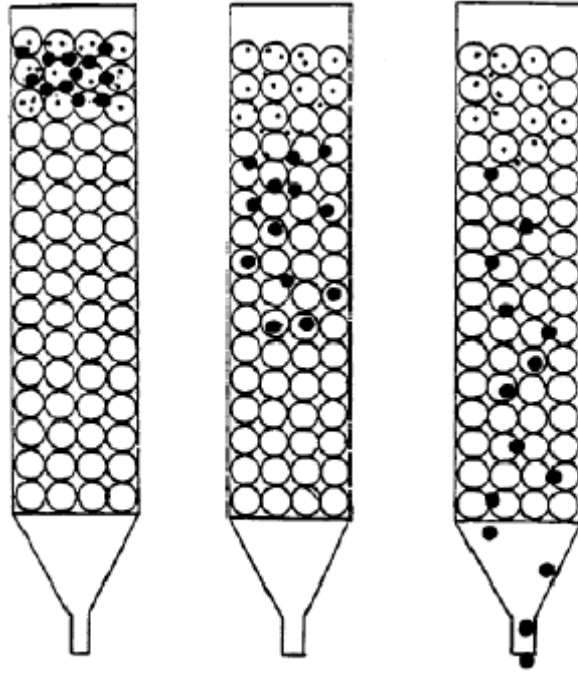
Şekil 2.6. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı

Polimerlerde mekanik direnç, yumuşama sıcaklığı, çözünme yeteneği gibi birçok özellik molekül ağırlığı ile doğrudan ilişkili olmasından dolayı polimerlerde molekül ağırlığını bilmek çok önemlidir (Coşkun, 2002).

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. En çok kullanılan yöntem jel geçirgenlik kromatografisidir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerler için bir ayırma yöntemidir ve ortalama

molekül ağırlıklarını tayin etmede yardımcı olmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı polimerlerden ziyade yüksek molekül ağırlıklı polimerlere uygulanabiliyor olması GPC'yi daha önemli yapmaktadır. Kullanılan jel türüne bağlı olarak oldukça geniş bir çözücü aralığına ve polimer aralığına uygulanabilmektedir. GPC, rutin polimer karakterizasyonu ve kalite kontrol, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin ve küçük moleküllerin karakterizasyonunda ve aynı zamanda molekül ağırlığı dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

GPC' de polimer molekülleri, sabit faza ve jel partiküllerinin gözeneklerine tutunma yetenekleri birbirinden farklı olduğu için boyutlarına ya da hidrodinamik hacimlerine göre ayrılır (Şekil 2.7). Numune hareketli faz ile kolon boyunca ilerlerken, büyük moleküller sabit fazdaki gözeneklere takılmazken, küçük moleküller sabit fazdaki gözeneklere takılır. Küçük moleküllerin sabit fazdaki gözeneklere takılması bu moleküllerin sabit fazda daha uzun süre kalmasına neden olur. Bu nedenle de küçük moleküllerin kolondan alınma süreleri büyük moleküllere göre daha geçtir.



Şekil 2.7. Bir polimerin GPC kolonunda ayrılması

GPC de polimerin molekül ağırlığını tayin edebilmek için çözücü içerisindeki derişimin sürekli takip edilmesi gerekir. Bu amaçla farklı detektörler kullanılır.

Kullanılan detektörler kırılma indisi, UV absorbansı, IR absorbansı gibi değişik parametreleri ölçer. Polimer konsantrasyonu ile doğrudan alakalı olduğu için konsantrasyon detektörlerinin oldukça yüksek hassaslığa sahip olması gerekmektedir. Polimer konsantrasyonunun takip edilmesinde kullanılan en yaygın detektör diferansiyel refraktometredir. Detektörün polimer konsantrasyonuna olan tepkisi düşük molekül ağırlıklı polimerler hariç polimerin molekül ağırlığına bağlı değildir.

Belirgin UV absorbansına sahip bir polimerle absorbans vermeyen bir çözücü için kullanılan en hassas detektör UV fotometresidir. Bu detektör akış dalgalanmalarından, akış hızından ve sıcaklık değişmelerinden az ölçüde etkilenir. Kopolimerleri karakterize ederken iki detektör serisi kullanılabilir (refraktometre ile beraber UV ya da IR detektörü gibi). IR detektörü yüksek sıcaklıkta polialkenlerin tayin edilmesinde tercih edilmektedir. Bunun nedeni ise referans çizgisinin refraktometre detektörününkinden daha az gürültüye ve daha az sapmaya sahip olmasındandır (Kemik, 2009).

2.3. Polimerizasyon Tepkimeleri

Polimerlerin sentezlenmesinde farklı tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimelerin sınıflandırılması reaksiyon kinetiklerine göre yapılmaktadır. Bu şekilde sınıflandırma yapıldığı zaman;

1. Basamaklı polimerizasyon
2. Zincir polimerizasyonu olarak ikiye ayrılırlar.

2.3.1. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerlemektedir. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşirse trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşirse tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle büyümeyi sürdürür (Saçak 2008). Basamaklı polimerizasyon ayrıca kondenzasyon polimerizasyonu olarak da

adlandırılır. Bunun nedeni monomerlerin reaksiyona girmesiyle küçük bir molekül açığa çıkmasıdır.

2.3.2. Zincir polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler, π -bağlarının özelliği nedeniyle serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler. Katılma polimerizasyonunda monomerler büyümekte olan polimer zincirine bire bir ve hızla katılırlar.

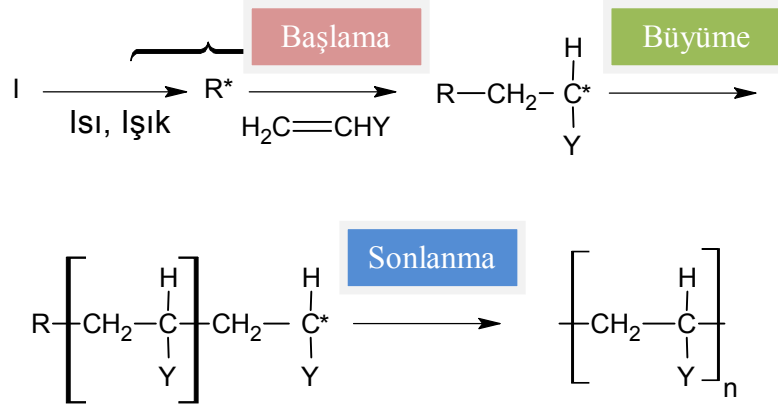
Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler vb. moleküller katılma (zincir) polimerizasyonuna yatkın kimyasallardır.

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirlerine bağlanarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir polimerizasyonu radikalik sistemler üzerinden yürüdüğü gibi aynı zamanda katyonik, anyonik ve kompleks koordinasyon sistemlerinin üzerinden de yürüyebilir (Kemik, 2008).

Zincir polimerizasyonunun önemli özelliği, polimerizasyon süresi boyunca monomerden polimere dönüşümün artmasına rağmen kondenzasyon polimerizasyonunda olduğu gibi bir kütle kaybının olmasıdır.

Polimerizasyonu başlatmak için radikal üretmede yaygın olarak ısıyla homolitik olarak parçalanabilen başlatıcılar kullanılmaktadır. Başlatıcı olarak kullanılabilecek bileşik türleri sınırlıdır. Bunun nedenlerinden bir tanesi, başlatıcı bileşiklerinin ayrışma enerjilerinin genellikle 25-30 kcal/mol değerleri arasında sınırlı kalmasıdır. Bu değerlerin altında ya da üstünde bir ayrışma enerjisine sahip bileşikler çok yavaş veya çok hızlı ayrışabilmektedir. İstenilen ayrışma enerjisine sahip bileşik sınıfı yalnız birkaç tane olup bunlar; O-O, S-S, N-O bağı içeren bileşiklerdir (Odian, 2004).

Zincir polimerizasyonu genel olarak üç ayrı basamaktan oluşur. Bu basamaklar, başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarıdır.



Şekil 2.8: Zincir polimerizasyonunun basamakları

Zincir polimerizasyonunun özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

1. Monomer birimleri yalnızca büyüme reaksiyonunda teker teker zincire katılır.
2. Reaksiyon sırasında monomer konsantrasyonu giderek azalır.
3. Yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküller bir anda oluşurlar. Polimerlerin molekül ağırlığı reaksiyon esnasında çok az değişir.
4. Reaksiyon süresi uzadıkça verim artar, fakat molekül ağırlığında fazla bir değişiklik gözlenmez.
5. Reaksiyon sonunda sadece monomer, molekül ağırlığı yüksek bir polimer ve çok az oranda (10^{-8} kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur (Akdemir, 2005).

2.3.2.1. Radikalik zincir polimerizasyonu

Radikalik zincir polimerizasyonunda reaksiyon radikaller üzerinden başlar ve zincirlerin büyümesi de radikaller üzerinden gerçekleşir. Polimerizasyonunun başlayabilmesi için monomer bulunan polimerizasyon ortamında kimyasal veya fiziksel yollarla serbest radikallerin oluşturulması gereklidir. Radikalik polimerizasyonda radikal kaynağı; monomer, çözücü veya sisteme dışarıdan eklenen

başlatıcılar olabilir. Başlatıcılar, ısıyla ya da kendiliğinden parçalanarak radikal oluşturan kararsız bileşiklerdir. Isıl olarak bozunmayla radikal oluşturabilen ve yaygın olarak kullanılabilen bileşiklere örnek olarak inorganik ya da organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit vb.), azo bileşikleri (2,2'-Azobisisobütironitril vb.), redoks başlatıcılar (potasyum persülfat) örnek verilebilmektedir (Saçak, 2008).

Radikalik zincir polimerizasyonunda zincirler her bir monomer molekülünün tepkimeye katılması ile bir radikal birimi kadar uzar. Büyümekte olan radikal, monomer molekülünü başlama yeteneğini yitirene kadar, yani sonlanma başlayıncaya kadar kendi radikal karakterini korur. Yüksek tepkime verme yeteneğine sahip radikallerin uzaması sonsuza kadar devam etmez. Bu radikaller, hem birbirleri ile etkileşir hem de ortamda bulunan diğer maddelerle etkileşir ve radikalik özelliği olmayan polimer moleküllerini meydana getirirler (Basan, 2001).

2.3.2.2. Katyonik zincir polimerizasyonu

Katyonik polimerizasyon artı yüklü aktif merkezler üzerinden yürüyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır. Stiren, *N*-vinil karbozol, α -metilstiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler genellikle katyonik zincir polimerizasyonu ile polimerleşirler.

Katyonik polimerizasyonda da radikalik polimerizasyonda gerçekleşen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri geçerlidir. Katyonik polimerizasyonda başlama basamağı kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilmektedir. Çoğalma basamağı monomer moleküllerinin ardarda katyon-karşı iyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Polar olmayan çözücülerde, büyüme merkezi olan katyonların çevresinde karşı iyonlar bulunmaktadır ve reaksiyon iyonik olarak gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıkta yürütülen katyonik polimerizasyonda zincir transfer tepkimeleri önemli değildir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmektedir. Zincir transferi oda sıcaklığına yaklaştıkça hızlanır ve anlam kazanır. Bu yöntem yük içeren polimerin monomere ve çözeltiliye proton vererek

ucunda çift bağ meydana getirmesiyle ve polimere çevrilmesinden oluşmaktadır. Katyonik polimerizasyonda gözlenen önemli transfer tepkimesi büyüyen katyonik aktif merkez ucundaki katalizör/kokatalizör kompleksinin monomere aktarılmasıdır. Katyonik polimerizasyonda çoğalan polimer zinciri ile ilgili sonlanma reaksiyonunun birinci derece reaksiyon olduğu bilinir. Bu protonun büyüyen polimerden ayrılması ve zıt yüklere bağlanması yani anyonların tekrar birleşmesiyle açıklanabilir (Saçak, 2008).

2.3.2.3. Anyonik polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metilmetakrilat, etilakrilat, viniliden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Anyonik polimerizasyon tepkimeleri başlama, çoğalma, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemli değildir ve sonlanma olmadığı düşünülür.

Anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de bir önemi yoktur. Anyonik polimerizasyonun başlatılmasında değişik kimyasal maddelerden veya iyonlaştırıcı ışınlar gibi etkenlerden faydalanılabilir (Saçak, 2008).

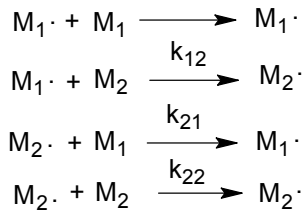
Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma reaksiyonu bulunmadığı için elde edilen polimer bazı şartlarda, hep aynı büyüklükteki polimerlerden oluşur (monodispers, $M_n=M_w$). Başlama reaksiyonu yeterince hızlı olduğu zaman tüm aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaktır. Bu durumda bütün moleküllerin büyüklükleri birbirine yakın olacaktır (Kemik, 2009).

2.4. Kopolimerleşme

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiği zaman kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın

ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. İstenilen özellikteki bir polimerik ürün daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlanıp hazırlanabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını sağlamaktadır (Baysal, 1994).

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimerde meydana gelir. Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomerden, monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır. $\bullet M_1$ ve $\bullet M_2$ radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{ve} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.5)$$

Genel olarak bu iki oranın farklı olacakları söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerlerin aktiflikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktiflik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olma eğiliminde, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder (Poyraz, 2006).

2.4.1. Kopolimerleşme çeşitleri

Kopolimerleşme reaksiyonları, reaksiyon ortamında bulunan monomerlerin aynı monomeri mi yoksa karşı monomeri mi tercih edeceğine bağlı olarak 3'e ayrılmaktadır.

- a) İdeal kopolimerleşme
- b) Seçenekli kopolimerleşme
- c) Blok kopolimerleşme

2.4.1.1. İdeal kopolimerleşme

Bir kopolimerleşme sisteminde, büyümekte olan $\bullet M_1$ ve $\bullet M_2$ radikal türlerinin iki monomerden birini veya diğerini katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Burada (2.6) eşitliği söz konusudur.

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad (2.6)$$

2.4.1.2. Seçenekli kopolimerleşme

Seçenekli kopolimerleşmede, büyümekte olan her radikal özellikle diğer monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktiflik oranları arasında $r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktiflik parametreleri $0 < r_1.r_2 < 1$ arasında yer alır. $r_1.r_2$ çarpımı sifıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini verirler. $r_1.r_2$ çarpımının küçülmesiyle seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarak da monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşimini de içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha yüksekse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerleşme ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur (Poyraz, 2006).



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} > k_{11}$, $k_{21} > k_{22}$ ilişkisi bulunmaktadır. Böylece M_1 ve M_2 temel moleküllerinin ardı ardına sıralandığı, bir makromolekül oluşur.

2.4.1.3. Blok kopolimerleşme

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktiflik oranları arasında $r_1 r_2 > 1$ bağıntısı bulunur. Blok kopolimerizasyonuna nadir rastlanır. Eğer r_1 ve r_2 birden çok büyükse her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir.



Buna göre M_1 monomeri M_1 radikali ile M_2 monomeri $\bullet M_2$ radikali ile birleşerek, yalnız M_1 ve M_2 temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ ilişkisi vardır.

Reaktiflik oranlarının hesaplanması sonucu bulunan r_1 ve r_2 değerleri şu şekilde karşılaştırılır.

1) $r_1 = r_2$ hali

$k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$ olduğundan, polimerdeki M_1 ve M_2 'nin sıralanışı istatistiksel olmakla birlikte, oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde ideal veya gelişigüzel kopolimerler elde edilir.

2) $r_1 < 1$ ve $r_2 < 1$ hali

$k_{11} < k_{12}$ ve $k_{22} < k_{21}$ olduğundan, her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır. r_1 ve r_2 birden ne kadar küçük ise M_1 ve M_2 'nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Böylece "ardışık" kopolimerler oluşur.

3) $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ hali

Bu durumda $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan, aynı monomerlerin ard arda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu "blok kopolimerler" elde edilir.

4) $r_1 < 1$ ve $r_2 = 0$ hali

Bu durumda M_1 monomeri bulunduğu zaman kopolimer oluşur. M_1 bitince tepkime durur. Bu hal için kopolimer eşitliği,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.9)$$

Bu nokta da kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçdaki monomerlerin oranına eşit olmaktadır. Buna "azeotropik bileşim" denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine oranla daha çabuk azaldığından, ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomer oranları ve monomer sıralanışları da değişir (Poyraz, 2006).

2.5. Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanma Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir (Erol, 1997). İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi değişik olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin farklı aktivitelere sahip olmasından kaynaklanır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olması gerekmektedir (Akar, 1981).

Reaktiflik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğratılması gerekmektedir. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler, UV (Ultraviöle), FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) ve NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tesbit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir (Poyraz, 2006).

2.5.1. Fineman-Ross eşitliği

Komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşimi grafikte çizilerek, deneme yoluyla r_1 ve r_2 bulunabilir. Bu amaçla; Fineman ve Ross çeşitli çalışmalardan sonra şu metodu önermişlerdir: eğer f_1 ve f_2 beslemedeki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirleri olarak ve F_1 ve F_2 'yi belirli bir zamanda kopolimerdeki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirleri olarak tanımlarsak, tanımlama şu şekli alır.

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / \{[M_1] + [M_2]\} \quad (2.10)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d[M_1] / \{d[M_1] + [M_2]\} \quad (2.11)$$

Ayrıca,

$$f = f_1 / f_2 \text{ ve } F = F_1 / F_2 \quad (2.12)$$

Eşitliklerin birleştirilmesiyle $F(f-1)/f = r_1 F^2 / f - r_2$ eşitliği bulunur. Bu yolla deneysel incelemeler sonucu reaktivlik oranları bulunabilir veya reaktivlik oranları bilinen monomerlerin oluşturduğu kopolimerin yapısındaki monomerlerin mol kesirleri hesaplanabilir (Mazı, 2006).

2.5.2. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Daha sonra monomer reaktivlik oranları Kelen-Tüdös (K-T) eşitliği (2.13) yardımıyla hesaplanır (Poyraz 2006).

M_1 : başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı.

M_2 : başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı.

m_1 : kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı

m_2 : kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısını göstermektedir.

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha \quad (2.13)$$

Burada, $\xi = (F^2/f) / (\alpha + F^2/f)$, $\eta = [F(f-1)/f] / (\alpha + F^2/f)$ ve α keyfi olarak seçilmiş bir parametredir. $\alpha = [(F^2/f)_{\text{maks.}} - (F^2/f)_{\text{min.}}]^{1/2}$ η ve ξ kopolimer bileşimlerinden elde edilen değişkenlerdir.

Bu eşitlik yardımıyla η değerine karşı ξ değeri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

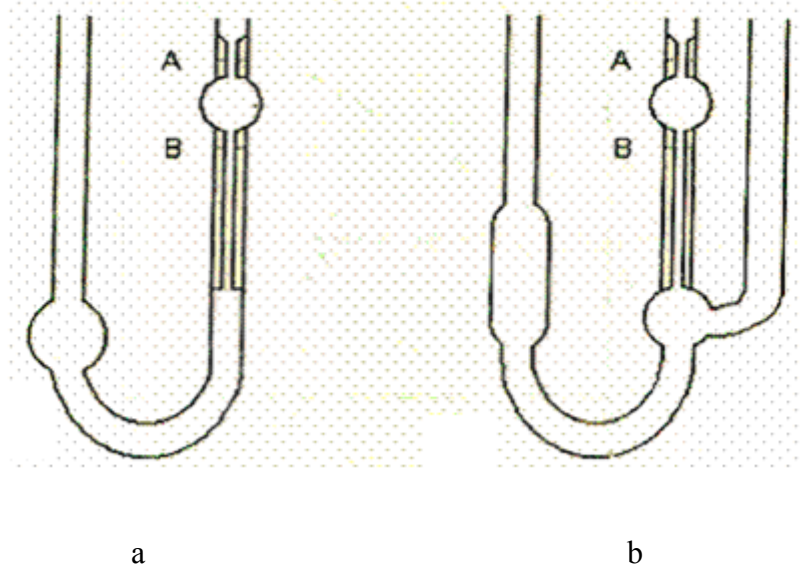
Bu metod yüksek doğrulukta r değerlerini sağlamasının yanı sıra kopolimerizasyon mekanizmasının aydınlatılmasında önemli bilgiler sağlamaktadır. Buradan yola çıkarak Kelen-Tüdös eşitliği kopolimerizasyon mekanizması için önemli bir araçtır diyebiliriz (Mazı, 2006).

2.6. Vizkozimetrik Yöntem

Vizkozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir. Vizkozite değerleri arttıkça sıvıların akmaya karşı direnci ve vizkozluğu artar.

Polimer çözeltilerinin vizkoziteleri, aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Özellikle çok iyi çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltilerinde, polimer zincirleri uzama göstermeye eğilimlidirler ve vizkoziteleri giderek artar. Bundan faydalanarak polimerlerin vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimler de bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek vizkozite değerleri aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltilerinin vizkozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir.

Çözeltilerin vizkozitelerinin belirlenmesinde aşağıdaki şekilde gösterilen Ostwald vizkozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan Ubbelohde vizkozimetresi kullanılabilir.



Şekil 2.9. a. Ostwald viskozimetresi b. Ubbelohde viskozimetresi

Vizkozite yöntemiyle polimerlerin mol kütleleri bulunurken değişik derişimlerdeki polimer çözeltilerinin akış süreleri ölçülür. Ubbelohde vizkozimetresi bu açıdan önemli bir avantaj sağlar. En yüksek derişimdeki çözelti önce vizkozimetreye konur ve a-b çizgileri arasındaki akış süresi bulunur. Daha sonra vizkozimetre içerisindeki çözelti üzerine sol koldan ikinci derişime geçmeye yetecek kadar çözücü eklenir. Vizkozimetrenin sağ kolu kapatılır orta koldaki puarla hava bastırılır ve böylece çözücü ve çözeltinin karışması sağlanır. Ostwald vizkozimetresinde ise bir çözeltinin akış süresi ölçüldükten sonra vizkozimetrenin boşaltılıp yıkanması, kurutulması ve yeniden aynı hacimde diğer çözeltiyle doldurulması gerekmektedir (Saçak 2008).

Sıvıların ve çözeltilerin bir tüp içerisindeki akış hızı (dv/dt , V hacim, t zaman)

Poiseuille tarafından

$$V/t = \pi \cdot p \cdot r^4 / 8 \cdot \eta \cdot l \quad (2.14)$$

ilişkisi ile sıvının vizkozitesine bağlı olarak verilmiştir.

r : Kapiler yarıçapı, l : Kapiler boyu, p : Çözeltinin basıncı

Poiseuille bağıntısıyla polimer çözeltilerinin bağıl akış süreleri; dolayısıyla bağıl vizkoziteleri bulunabilir.

Poiseuille eşitliği çözücü ve çözeltisi için ayrı ayrı yeniden,

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad \text{çözelti} \quad (2.15)$$

$$V/t_0 = \pi p_0 r^4 / 8 \eta_0 l \quad \text{çözücü} \quad (2.16)$$

şeklinde yazılır. Eşitliklerde η çözeltinin vizkozitesini, t çözeltinin akış süresini; η_0 çözücünün vizkozitesini, t_0 çözücünün akış süresini göstermektedir.

Seyreltik polimer çözeltilerinde, çözelti ve çözücü yoğunluklarının birbirine yakın olduğu varsayıp $p=p_0$ alınarak aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (2.17)$$

bu eşitlikten faydalanılarak bağıl vizkozite (η_r) değerine geçilebilir.

Bağıl vizkozite yerine bağıl vizkoziteden 1 çıkarılarak spesifik vizkoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha uygundur (Saçak 2008).

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta \quad (2.18)$$

Spesifik vizkozite, çözelti derişiminden etkilenmektedir ve derişimle değişimi Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta] c + k_H [\eta]^2 c^2 \quad (\text{Huggins}) \quad (2.19)$$

c = polimer çözeltisinin derişimi (g/dL)

k = Huggins sabiti

η_{sp}/c = indirgenmiş spesifik vizkozite

Polimer çözeltilerinin vizkoziteleriyle polimerin mol kütlesi arasındaki eşitlik Kraemer eşitliğiyle de verilir (Saçak 2008).

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k_K [\eta]^2 c \quad (\text{Kraemer}) \quad (2.20)$$

Eşitlikte yer alan $[\eta]$, intrinsik vizkozite ya da limit vizkozite sayısı olarak bilinmektedir. İntersik vizkozite $c=0$ 'a yapılan ekstrapolasyonla bulunduğu için kuramsal bir vizkozite türüdür. Bu anlamda intrinsik vizkozite, moleküller arası etkileşimlerin gözlenmediği polimer çözeltilerinde (sonsuz seyreltik), polimer moleküllerinin çözücü vizkozitesini arttırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir (Saçak 2008).

Çözeltide polimer derişimi düştükçe η_{sp}/c oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde (sonsuz seyreltik) $[\eta]$ değerine ulaşılır.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (2.21)$$

2.7. Asit Sayısı

1 g polimerle etkileşebilen potasyum hidroksitin mg cinsinden değeridir. Asit sayısının belirlenmesi için geri titrasyon yöntemi kullanılır. Bu yöntemde 0,1 M derişiminde hazırlanan KOH çözeltisi, 0,1 M HCl ile standartlaştırılır. Daha sonra da bir miktar polimer (~ 0,1 g) alınıp uygun çözücüde çözüldükten sonra üzerine belli hacimde (fazla miktarda) standartlaştırılmış 0.1M KOH çözeltisi eklenir. Karboksilik asit gruplarını nötrleştirmek için harcanan KOH'dan arta kalan 0.1 M derişimindeki HCl çözeltisi ile geri titre edilir.

$$A.N = \frac{56,1 (M_{KOH} \cdot V_{KOH} - M_{HCl} \cdot V_{HCl})}{m_{\text{polimer}} (g)} \quad (2.22)$$

M_{KOH} : Kullanılan potasyum hidroksitin derişimi (0,1 M)

M_{HCl} : Kullanılan hidroklorik asidin derişimi (0,1 M)

V_{KOH} : Polimerin üzerine eklenen KOH'in hacmi (mL)

V_{HCl} : Maleik anhidritten arta kalan KOH'in titre etmek için harcanan HCl'nin hacmi (mL)

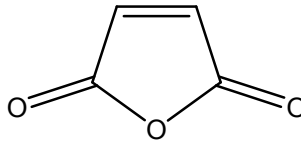
$m_{polimer}$: Kullanılan polimerin miktarı (g)

2.8. Maleik Anhidrit

Maleik anhidrit (**Şekil 2.10**), reaktif anhidrit veya karboksilik gruplar sağlayabilen mükemmel bir monomerdir. Ampifilik moleküller, hidrofobik monomer ve maleik anhidritin kopolimerleşmesi ile kolayca elde edilebilirler (Zhou, 2005).

Çok yönlü özelliği olan maddelerin maleik anhidrit ile birçok sayıda yeni maddeleri sentezlenmiştir. Maleik anhidritin sahip olduğu fonksiyonel grupların verdiği çok sayıda tepkime vardır (Zengin, 1999).

- 1-Maleik anhidrit dikorboksil anhidritlerinin bütün özelliklerine sahiptir.
- 2-Çift bağa sahip olan maleik anhidrit olefinlerin tüm tepkime yeteneklerine sahiptir.
- 3-Çift bağ ile birlikte karbonil grupları maleik anhidrite dienofil özelliği verir.



Şekil 2.10. Maleik anhidrit'in yapısı

2.8.1. Maleik anhidrit kopolimerlerinin verdiği fonksiyonel grup tepkimeleri

Maleik anhidritin kopolimerleri genellikle radikalik zincir veya kompleks radikal kopolimerizasyonu şeklinde sentezlenmektedir. Sentez mekanizmaları genellikle

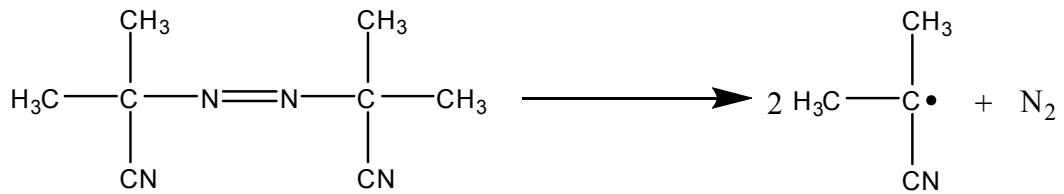
aynıdır. Örnek olarak maleik anhidrit-stiren kopolimerinin oluşum mekanizmasını gösterebiliriz. Maleik anhidrit kopolimerleri çok kolaylıkla çeşitli tepkimelere katılabilmektedir ve bundan dolayı bunlar termoplastik ve termoreaktif polimer sentezi için çok elverişli bir başlangıç maddesi olmaktadır. Anhidrit halkasının katılması ile elde edilen maleik anhidrit kopolimerleri fonksiyonel grup tepkimeleri tipinde çok sayıda tepkimelere neden olmaktadır. Bu tepkimeler iki gruba ayrılır. Birinci gruba, yeniden esterleşme, kopolimerleşme ve kondenzasyon gibi anhidrit zincirleri ile büyüyen tepkimeler girmektedir. İkinci gruba, iki farklı monomere ait fonksiyonel grupların anhidrit halkası ile verdikleri tepkime girmektedir (Rzaev, 1984). Bunlar kopolimerin zincir uzunluğunu değiştirmeyen tepkimelerdir.

2.8.2. Maleik anhidrit kopolimerlerinin sentezi

Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin oluşmasında zincirin büyümesi AIBN (Azo-bis-izobütironitril) ile başlangıçta oluşturulan aktif merkezlerle maleik anhidrit-stiren kompleksinin oluşması ve bu oluşan komplekslerin zincir büyüme aşamasında birbirleriyle bağlanarak makro radikalleri oluşturmaları ve son olarak zincir sonlanma tepkimesiyle kopolimer makromolekülünün meydana gelmesiyle gerçekleşir. Bu nedenle, oluşan kopolimerde farklı monomerik birimlerin belli bir düzende sıralanmasıyla ardışık kopolimerler elde edilmiş olur.

a) Serbest radikallerin oluşması

Serbest radikallerin oluşması AIBN ısısal parçanması ile gerçekleşir.

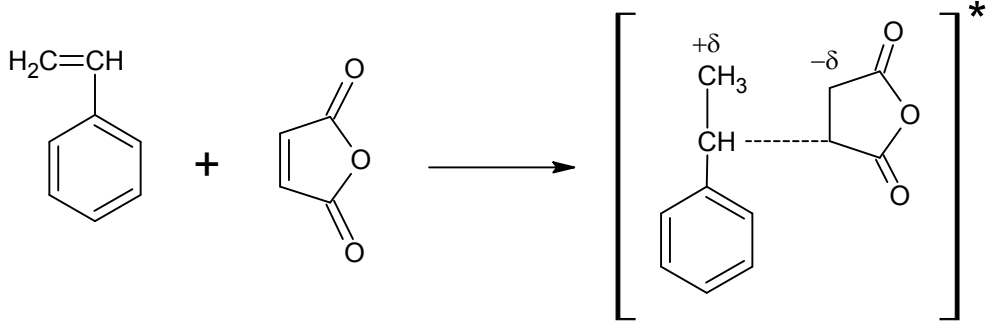


AIBN

AIBN, ısı etkisiyle yukarıda görüldüğü gibi parçalanarak iki radikal oluşturur.

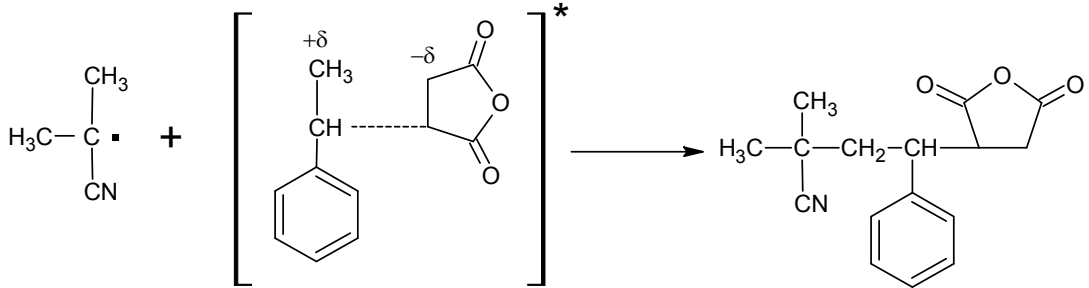
b) Kompleks oluşumu

Maleik anhidrit stirenle aşağıdaki gibi kompleks oluşturur.



c) Zincir büyümesi

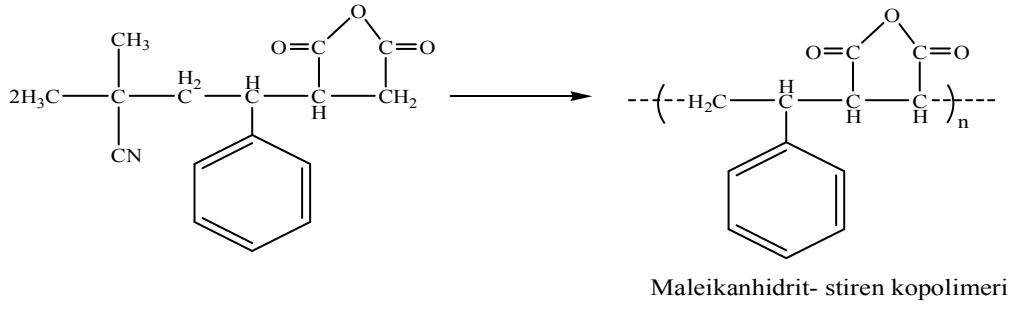
Zincir büyümesi basamağında, oluşan serbest radikal ile maleik anhidrit-stiren kompleksi aşağıda verilen tepkimeye görüldüğü gibi etkileşir.



Bu şekilde oluşan makroradikallerin ardışık olarak maleik anhidrit-stiren kompleksine katılmasıyla zaman geçtikçe daha büyük makroradikaller oluşur ve böylece zincir büyümesi sağlanmış olur.

d) Zincirin sonlanması

Zincir sonlanması, akroradikallerin birbirine bağlanması sonucu gerçekleşmektedir. Aynı veya farklı uzunluktaki iki makroradikal birer elektronlarını kullanarak bağ yaparlar. Böylece, zincir uçların birbirleriyle birleşerek radikalik özelliğin kaybedilmesiyle maleik anhidrit-stiren kopolimeri meydana gelmiş olur.



2.9. 1-Deken

1-deken tipiksel olarak α -olefin reaksiyonlarından elde edilir.1-deken bazı kopolimerlerde ve epoksit, aminler, okso alkoller, sentetik yağ asitleri alkili aromatik ürünlerinin başlangıç maddesi olarak kullanılabilir.

2.10. 1-Okten

1-okten (Şekil 2.12) tipiksel olarak α -olefin reaksiyonlarından elde edilir. 1-okten poliolefinlerde komonomer oksoalkoller, sentetik yağ asitleri oktil merkaptanlar, aminler, organo aliminyum bileşikleri ve hidrojenli oligomer ürünlerde bir başlangıç maddesi olarak kullanılabilir.

2.11. Maleik Anhidrit ve Kopolimerlerinin Kullanım Alanları

Maleik anhidrit özellikle gemi sanayinde, inşaat sektöründe, tarım endüstrisinde ve otomobil sektöründe güçlendirilmiş plastik maddelerde ve doyurulmamış poliester üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tatlandırıcı olan aspartam üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır.

Mazı vd. (2006) yaptıkları çalışmada, maleik anhidritin 1-hekzen ile ardışık kopolimerlerini sentezleyip karakterize etmişler ve bu kopolimerin üzerine invertaz enzimi immobilize etmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu immobilizasyonun, şeker üretiminde maliyeti arttıran pembe rengin kaybolması konusunda büyük bir kolaylık sağlayacağını belirtilmiştir. Ayrıca immobilize edilen enzimin birçok defa kullanılmasına karşın aktivitesinde çok az miktarda düşüş olduğunu gözlemlemişlerdir.

Maleik anhidritin 1-hekzen ile sentezlenen kopolimerinin, polietilen oksit ile aşlanarak, makrodallanmış türevlerinin elde edilmesi de çalışılmış ve kopolimerin hidrofilik/hidrofobik karakterinin ayarlanabileceği ortaya konmuştur (Mazı vd., 2006).

Zengin vd. (2005) yaptıkları çalışmada ve maleik anhidrit-stiren kopolimerinin imid türevini elde etmişlerdir. Elde edilen bu imid kopolimerinin elyaf yapımında, elektronik uygulamalarda polimerik yapıştırıcı, köpük ve yüzey kaplayıcı olarak kullanılabilmesini belirlemişlerdir.

Rzaev vd. (2000) yapmış oldukları çalışmada maleik anhidritin akrilamid ile oluşturduğu ardışık kopolimerlerinin, endüstriyel atık sularının temizlenmesi ve mikrokapsül üretiminde kaplayıcı madde olarak kullanılabilmesini belirtmişlerdir.

Maleik anhidritin ardışık kopolimerleri biyomedikal uygulamalarda ilaç ya da enzim taşıyıcı olarak; kimyasal tedavide antitümör ajanlar olarak kullanılır (Işık,2006).

German vd. (1998) yaptıkları çalışmada allil asetat ve maleik anhidrit kopolimerini sentezlemiş ve bozunma sıcaklığını incelemişlerdir. Programlanan ısı altında bozunma sıcaklığını termogravimetri ve termal volatilizasyon (TVA) ile saptamışlardır. Çalışmalarının sonucunda maleik anhidritin de normal serbest radikallerle hazırlanabilen allil asetat ile blok kopolimer oluşturduğunu gözlemlemişlerdir.

Rzaev vd. (2004) yapılan bu çalışmada boron-anyon içeren fonksiyonel kopolimerler, maleik veya sitrokonik anhidrit ve 4-vinilfenil boronik asidin kompleks radikal kopolimerleşmesi ile sentezlenmiştir. Gen nakli için tersiyer amin, piridin imidazol ve asit gruplar içeren katyonik polimetakrilatların bir serisinin fizyolojik değerlendirilmesi ve sentezi yapılmıştır. Partikül büyüklüğüne sahip 50 nm civarında DNA ile bütün polimerlerin kompleks oluşturabildiği gözlemlenmiştir ve kompleks oluşturma özelliklerinin polimerik vektörlerin molekül ağırlığına ve kimyasal oluşuma bağlı olduğu gösterilmiştir.

Zhou vd. (2005) yapılan bu çalışmada amfifilik maleik anhidrit-stearil metakrilatın rastgele kopolimerini serbest radikal kopolimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Elde edilen polimerleri GPC ve ¹H NMR ile karakterize etmişlerdir. Bunun sonucunda MA-SMA kopolimerinin MA reaktif anhidritinin özelliğini ve SMA'nın kristalin özelliğini birlikte taşıdığını gözlemlemişlerdir. MA ve SMA'nın kopolimerlerinden oluşan polimerik kürelerinin kimyasal veya biyolojik modifikasyon için yararlı olduğunu saptamışlardır.

Li ZC vd. (2001) yapılan bir çalışmada ardışık maleik anhidrit-stiren parçaları ve polistiren parçaları içeren bir blok kopolimeri sentezlemişlerdir. Bu kopolimerin suda hidrolize olmuş amfifilik ürününün kendiliğinden toplanma davranışı gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Li ZC vd. (2001) bir başka çalışmalarında ise, 4-vinil-benzil-klorür (VBC) PVBC ile alternatif bir şekilde yapılandırılmış maleik anhidrit bloğu içeren bir diblok sentezlemişlerdir. 2-merkaptoetil amin ile MA'in reaksiyonundan sonra THF'de kopolimerin kararlı ters küreler oluşturabileceğini gözlemlemişlerdir (Li ZC Vd. 2003).

Zhu vd. (2008) yaptıkları çalışmada yüksek molekül ağırlığına sahip poli(stiren-*alt*-maleik anhidrit) (SMA) ana kısmına ve metoksi poli(etilen glikol) aşlarına sahip amfifilik aşı kopolimerleri, anhidrit gruplarıyla hidroksil grupları arasındaki esterleşme yoluyla sentezlemişlerdir. Sentezlenen aşı kopolimerleri (sMA-g-MPEG) faz dönüşüm işlemi yoluyla polietersülfon (PES) membranlarının hazırlanmasında katkı olarak kullanılmıştır. Sonuçta PES/SMA-g-MPEG karışım membranlarının saf PES membranından daha çok hidrofilik olduğunu gözlemlemişlerdir.

Grambe vd. (2006) potansiyel anti-cougalant kaplamaları için bir başlatıcı olan bir şeker-polimer tabakası elde etmek için 2-amino etoksil- β -D-glikopronozidin yüzey immobilizasyonu üzerine çalışmışlardır. Yüzey modifikasyonunu elipsometri, X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile görüntülemişlerdir. Maleik anhidritli kopolimerik ince filmlerin moleküler-biyoyüzey mühendisliği için bir yüzey olarak kullanabileceğini gözlemlemişlerdir.

Zhicheng vd. (2005) yaptıkları çalışmada stiren, maleik anhidrit, *N*-vinil pürolidon'nun kompleks radikal terpolimerleşmesi, 25°C'de X-ray ışınına maruz bırakılarak metil etil keton içerisinde başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Poli(NVP)'un, oldukça biyoyumlu ve adhezyon geliştirilmesinde kullanıldığına bilinmesi üzerine bu tür terpolimer dayalı doğal polimerlerin parenteral uygulamalarında ilaç olarak kullanılabileceğini gözlemlemişlerdir.

Rzaev vd. (2003) yaptıkları çalışmada çeşitli monomer oranları kullanarak MA ve *N*-izopropilakrilamit(NIPA)'in kopolimerleşmesini gerçekleştirdiler. Elde edilen kopolimerleri çeşitli molar yüzde oranları kullanarak yarım saat 40°C'de THF'de PEG ile aşılamlar. 30.2-46,4°C arasındaki pH'ı 4.0-7,4 değerlerinde düşük kritik çözünürlük sıcaklığına sahip olması bunların biyomedikal uygulamalarının mümkün olduğunu göstermektedir.

Henschke vd. (1997) yaptıkları çalışmada katalizör kullanarak farklı α -olefinlerle (1-büten,1-okten,1-dodeken ve 1-hekzadeken) ile propenin kopolimerleşmesini çalışmışlardır. Sonuç olarak yan zincirin artması ile komonomerin reaktivitesinde sadece hafif bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir.

Quajada vd. (2004) yaptıkları çalışmada matilaliminooksan ile aktive edilmiş izo ve sindiyoseçici metallosen katalizörleri kullanılarak iki α -olefin (1-hekzen ve 1-oktadeken) ile propenin kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda sindiyotaktik kopolimer katılımının isotaktik kopolimer katılımından daha büyük olduğunu, isotaktik kopolimerinin molekül ağırlığının komonomerin varlığıyla büyük ölçüde etkilenmediğini ve sindiyoseçici katalizörleri ile elde edilen kopolimerin molekül ağırlığının ortamdaki komonomerin konsantrasyonunun artması ile azaldığını gözlemlemişlerdir.

Rzaev vd. (1997) yaptıkları çalışmada elektron alıcı bir monomer olan maleik anhidrit ile elektron verici bir monomer olan α -diisobütilen-2,4,4-trimetilpenten 'in radikal kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. α -olefin (C₂.C₃₀)-maleik anhidrit blok kopolimerlerinin hazırlanması için çeşitli metotlar geliştirmişlerdir.(1-7). α -olefinlerin π ve δ konjugasyonu ile homopolimerleşmesi gerçekleştiğinde

polimerleşme düşük aktiviteli monomerler olarak davrandıklarını gözlemlemişlerdir. Fakat bunların maleik anhidrit ile kolaylıkla kopolimerleştiğini ve blok kopolimerler oluşturduğunu gözlemlemişlerdir.

Işık (2006) yaptığı çalışmada hepten-1-maleik anhidrit-stiren (HP-1-MA-St) terpolimeri sentezlemiş ve terpolimerin epoksi reçinesinin yapıştırma özelliğine etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak epoksi reçinesine belirli oranlarda hepten-1-maleik anhidrit-stiren terpolimerinin eklenmesiyle yapıştırıcı kompozitin ısı ve mekanik özellikleri iyileştirebildiği ve yapıştırıcı metal levhaların yapıştırılması için kullanılabilirliğini gözlemlemiştir.

Yılmaz (2006) polipropilen bazlı polipropilen (PP) nanokompozit için uygunlaştırıcı olarak MA graftlamış ve bunun için PP oligomeri (oligo(*i*-PP-*g*-MA))'ni kullanmıştır. Sonuç olarak çok düşük silikat katkısı ile üstün özelliklere ve nano yapıya sahip mühendislik malzemelerinin kontrollü sentez olanaklarının olduğunu ve poliolefin bazlı nanokompozit sentezinin ancak ajan kullanımıyla gerçekleştirilebileceğini gözlemlemiştir.

Davies vd. (2005) yapmış oldukları çalışmada tersinir ilaveli parçalanma transferi (RAFT), zincir transferi olan benzil ditiyobenzoat (BDTB) ile kopolimerleşmesi için, stiren ile maleik anhidritin kopolimerleşmesi için kullanmışlardır. Kinetik çalışmalarında radikal kopolimerleşmenin kuvvetli karakterde olduğunu anlamışlardır. Raft'da derece kontrol mekanizması ve MA bileşimi denge bozunumu stiren ve p-süstitüe stiren için değerlendirmişlerdir. α -metil- stiren ile MA'in kopolimerleşmesi için kontrollü davranıştan çok denge bozunumunda α -metil- stiren radikalinden kaynaklanana kaymalar olduğunu gözlemlemişlerdir.

Demircan vd. (2007) N-izopropilakrilamit (NIPA) ile maleik anhidritin ardışık kopolimerini sentezlemişlerdir. Bu kopolimerin spektral karakterizasyonunu FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ile aydınlatmışlardır. Bunların yanı sıra bu kopolimerin hidrodinamik davranışı, algoritmik hesaplamalar aracılığı ile biçiminden elde edilen vizkozimetrik karşılaştırılmasını da değerlendirmişlerdir. Algoritmik hesaplamalar sonucu DMSO, kopolimer için en iyi çözücü olarak belirlenmiştir. Vizkozimetrik ölçüm sonuçlarının da bunu desteklediğini ortaya koymuşlardır.

Boztuğ vd. (2007) yapmış oldukları çalışmada maleik anhidrit-stiren-metil metakrilat (MA-St-MMA) terpolimerini sentezlemişlerdir. İlk olarak, poli(etilen adipat) (PEA), poliesterinin polikondezyon kopolimeri etilen glikol ve adipik asit monomerlerinden sentezlemişlerdir. PEA'nın üzerine MA-St-MMA terpolimerini sentezlemişlerdir. Kopolimeri FTIR ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu kopolimerin vizkozimetrik ve termomekanik karakterizasyonun da değerlendirmişlerdir. Düşük vizkoziteye ve yoğunluğa sahip olan bu modifiyeli kopolimerin, çok elastik ve çözünebilir olduğunu bulmuşlardır.

Kıroğlu (2002) yaptığı çalışmada alil fenil eter (AFE), maleik anhidrit (MA) ve stiren (St)'in polimerleşmesinden terpolimer sentezlemiş ve üretilen terpolimerin limit vizkozite sayısı ile anhidrit gruplarını belirlemiştir. Epoksi reçinesi (ER)'ne kütlece belli oranlarda üretilen terpolimere katılması ile yapıştırıcılar hazırlanmıştır. Sonuç olarak epoksi reçinesine eklenen AFE-MA-St terpolimeri ile epoksi reçinesinin ısısal ve mekanik özelliklerinin iyileştirebileceği ve hazırlanan bu yapıştırıcı ile levhaların yapıştırabileceğini anlaşılmıştır.

BÖLÜM 3

GEREÇLER ve YÖNTEMLER

3.1. Gereçler

3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck veya Aldrich gibi firmalarının ürünleri olup **Tablo 3.1**'de gösterilmiştir. Monomerlerden, 1-deken ve 1-okten satın alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Maleik anhidrit kloroformda çözülüp tekrar kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Benzoil peroksit de kloroformda çözülüp tekrar kristallendirilerek saflaştırılmıştır, vakum altında 40°C'de kurutulmuştur.

Tablo 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Temin Edildikleri Firmalar

Kimyasal Adı	Firma Adı
Maleik anhidrit	Merck
1-okten	Merck
1-deken	Merck
1-4 dioksan	Aldrich
Metanol	Aldrich
Hidroklorik asit	Merck
Potasyum hidroksit	Merck
Benzoil peroksit	Merck
Kloroform	Aldrich

3.1.2. Vizkozimetrik ölçüm tayini

Karakterizasyon aşamasında viskozimetrik ölçümler Ubbelohde tipi kapiler vizkozimetre kullanılarak $25\pm 0,02^\circ\text{C}$ sabit sıcaklık banyosunda yapılmıştır. Polimerin derişimi 0,5-2,0 g/dL aralığında değişik konsatrasyonlarda seçilmiştir.Çözücü olarak 1-4 dioksan kullanılmıştır.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \quad (\text{Huggins}) \quad (3.1)$$

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k_K[\eta]^2 c \quad (\text{Kraemer}) \quad (3.2)$$

Huggins eşitliğinde η_{sp}/c 'ye karşı C, Kraemer eşitliğinde $(\ln \eta_r)/c$ 'ye karşı C grafiğe geçirildiğinde ekstrapolasyondan $[\eta]$ değeri hesaplanmıştır.

3.1.3. Asit Sayısı Tayini

1 g polimerle etkileşebilen potasyum hidroksitin mg cinsinden değeridir. Asit sayısının belirlenmesi için geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde 0,1 M derişiminde hazırlanmış KOH çözeltisi, 0,1 M HCl ile standartlaştırılmıştır. Daha sonra da bir miktar polimer alınıp ($\sim 0,1$ g) çözüldükten sonra üzerine 30 mL standartlaştırılmış 0.1M KOH çözeltisi eklenip çözülmüştür. 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Kopolimerin anhidrit birimleri, sulu ortamda karboksilik asit gruplarına dönüşür. Karboksilik asit gruplarını nötrleştirmek için harcanan KOH'dan arta kalan 0.1 M derişimindeki HCl çözeltisi ile geri titre edilmiştir.

$$A.N = \frac{56,1 (M_{KOH} \cdot V_{KOH} - M_{HCl} \cdot V_{HCl})}{m_{polimer}(g)} \quad (3.3)$$

M_{KOH} : Kullanılan potasyum hidroksitin derişimi (0,1 M)

M_{HCl} : Kullanılan hidroklorik asidin derişimi (0,1 M)

V_{KOH} : Polimerin üzerine eklenen KOH'in hacmi (mL)

V_{HCl} : Maleik anhidritten arta kalan KOH'in titre etmek için harcanan HCl'nin hacmi (mL)

m_{polimer} : Kullanılan polimerin miktarı (g)

3.1.4. Elementel Analiz

Sentezlenen bileşiklerin elemental analizleri (C, H) Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarındaki Thermo Scientific Flash 2000 model elemental analiz cihazıyla yapılmıştır.

3.1.5. Spektral Analizler

3.1.5.1. FTIR spektrumları

Sentezlenen kopolimer bileşiklerin Infrared (IR) analizleri, Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarlarında, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spectrometer Universal ATR Sampling Accessory Spektrometresinde ($4000-550 \text{ cm}^{-1}$) doğrudan katı numune üzerinden alınıp dalga sayısı (cm^{-1}) cinsinden verilmiştir.

FTIR analizinde MA(M_1)-D-1(M_2) kopolimerlerindeki komonomer birimlerinin (m_1 ve m_2) molar fraksiyonları (% mol) aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır. FTIR spektrumlarında monomere ait spesifik bantlar seçilerek bu bantların absorbans değerleri ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimerlerin bileşimleri hesaplandı. Kantitatif analiz için 1080 cm^{-1} 'deki C-O-C gerilme titreşimi(MA için), 1456 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}_2-$ gerilme titreşimi (D-1 için) ve 1455 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}_2-$ gerilme titreşimi (1-O için) bantları kullanılmıştır.

$$\% m_1 = \left[\frac{\{(\Delta A^{1080}/M_1)\}}{\{(\Delta A^{1080}/M_1) + (\Delta A^{1456}/M_2)\}} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

$$\% m_2 = [\{ (\Delta A^{1456} / M_2) \} / \{ (\Delta A^{1456} / M_2) + (\Delta A^{1080} / M_1) \}] \times 100 \quad (3.5)$$

$\%m_1$: birinci monomerin kopolimerdeki yüzdesi

$\%m_2$: ikinci monomerin kopolimerdeki yüzdesi

M_1 : birinci monomerin molekül ağırlığı

M_2 : ikinci monomerin molekül ağırlığı

$$m_1 / m_2 = [\Delta A^{1080} / M_1 / \Delta A^{1456} / M_2], \Delta A_i = A_i / A^{1775}$$

FTIR spektrumlarından faydalanarak monomerlerin reaktivlik oranları da hesaplandı. Bunun için sentezde alınan monomer konsantrasyonları ile FTIR'dan elde edilen kopolimer bileşimleri kullanıldı. Burada amaç elde edilen kopolimerlerin nasıl kopolimerler olduğunu anlamaktır. Bu amaçla bilinen lineer iki metod kullanılmıştır. Bu yöntemler Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross eşitlikleridir.

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha \quad \text{Kelen Tüdös} \quad (3.6)$$

$$\xi = (F^2 / f) / (\alpha + F^2 / f)$$

$$\eta = [F(f-1) / f] / (\alpha + F^2 / f)$$

Burada η ve ξ kopolimerlerdeki monomerlerin mol oranlarının matematiksel fonksiyonu α ise keyfi olarak seçilmiş bir parametredir $\alpha = [(F^2 / f)_{\text{maks.}} (F^2 / f)_{\text{min.}}]^{1/2}$.

Kelen-Tüdös'e göre $\eta - \xi$ karşı grafik çizilerek eğim ve ekstrapolasyondan r_1 ve r_2 değerleri hesaplanmıştır

$$F(f-1) / f = r_1 F^2 / f - r_2 \quad \text{Fineman Ross} \quad (3.7)$$

Fineman-Ross'a göre $F(f-1) / f - F^2 / f$ grafiği çizilerek eğim ve ekstrapolasyondan r_1 ve r_2 değerleri hesaplanmıştır.

3.1.5.2. ¹H -NMR Spektrumları

Elde edilen kopolimerlerin bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi'nde Perkin Elmer 400 MHz spektrometresinde yaklaşık 10 mg maddenin DMSO-*d*₆ içindeki çözeltisinde alınmıştır. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden verilmiştir.

3.1.5.3. ¹³C-NMR spektrumları

Elde edilen kopolimerin bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi'nde Perkin Elmer 400 MHz spektrometresinde yaklaşık 20 mg maddenin DMSO-*d*₆ içindeki çözeltisinde alınmıştır. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden verilmiştir

3.1.5.4 TGA spektrumları

Elde edilen kopolimer bileşiklerinin TGA spektrumları, Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniversitesi'nde DTA-60H Termal Analizör cihazıyla 10°C/dakika ısıtma hızıyla N_{2(g)} atmosferinde alınmıştır.

3.2.Yöntemler

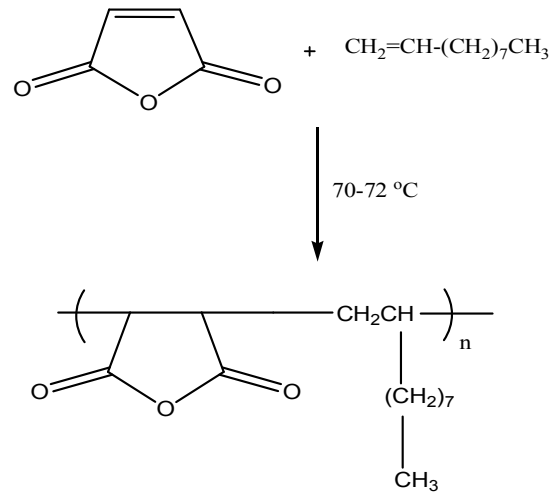
3.2.1. Kopolimer Sentezi

Kopolimer sentezinde özel olarak yaptırılmış 20 mL'lik cam sentez tüpleri kullanılmıştır. Farklı monomer konsantrasyonlarında (Tablo 3.2 ve Tablo 3.3) hazırlanan çözeltilere toplam monomer kütlelerinin %1 oranında benzoil peroksit eklenerek azot gazından yaklaşık 1 dakika boyunca geçirilmiş ve ağızları kapatılmıştır. Sabit sıcaklık banyosunda 70°C'deki 8 saat bekletildikten sonra soğutulup çöktürülmüştür. Çöktürme işlemi metanol ile çöktürülmüştür. Çözüp çöktürme işlemi birkaç defa gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi polimerin içinde monomer kalmamasını sağlamaktır. Tüm ürünler vakum altında 40°C'de

kurutulmuştur. Her iki kopolimerin sentez reaksiyonları Şema 3.1 ve Şema 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Maleik anhidrit-1-deken kopolimerinin sentezinde hazırlanan çözeltilerin Bileşimi

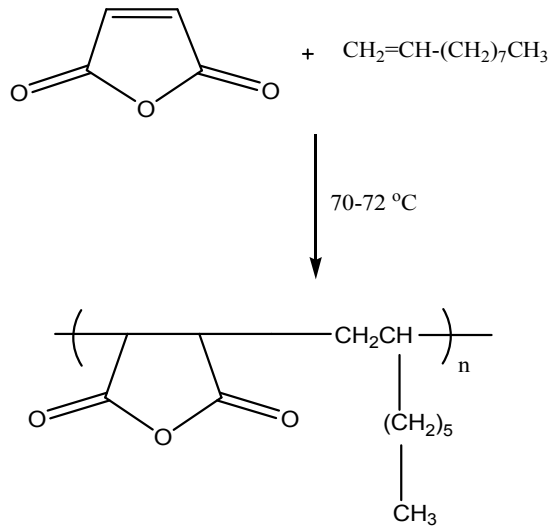
Tüp No	%MA(%mol)	%1-DEKEN (%mol)	BPO(%)	Çözücü(mL)
1	30	70	1	5
2	40	60	1	5
3	50	50	1	5
4	60	40	1	5
5	70	30	1	5



Şema 3.1. Poli(MA-*alt*-D-1) kopolimerinin sentez reaksiyonu

Tablo 3.3. Maleik anhidrit -1-okten kopolimerinin sentezinde hazırlanan çözeltilerin bileşimi

Tüp No	%MA(%mol)	%1-OKTEN(%mol)	BPO(%)	Çözücü(mL)
1	30	70	2	10
2	40	60	2	10
3	50	50	2	10
4	60	40	2	10
5	70	30	2	10



Şema 3.2 .Poli(MA-*alt*-1-0) kopolimerinin sentez reaksiyonu

BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1. Maleik Anhidrit 1-Deken Kopolimerinin Sentezi ve Verim Hesabı

Maleik anhidrit 1-deken kopolimerinin sentezi yapılırken farklı monomer bileşimlerinde hazırlanarak ürüne ulaşılmaya çalışılmıştır. Burada amaç monomer konsantrasyonunun kopolimer yapısına etkisinin olup olmayacağını görmektir. Sentez çözelti fazında 70°C sabit sıcaklık banyosunda benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerde sentez süresi 8 saat olarak belirlendi ve tüm sentezler 8 saatte yapıldı. Sentez sonrasında kopolimerler homojen fazda olduklarından metanol yardımıyla çöktürülmüştür. Farklı monomer yüzdeleri ile hazırlanan çözeltiler ve elde edilen ürünlerin verimi **Tablo 4.1**'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı monomer konsantrasyonlarında gerçekleştirilen poli(maleik anhidrit-co-1-deken) reaksiyonlarının verim yüzdeleri

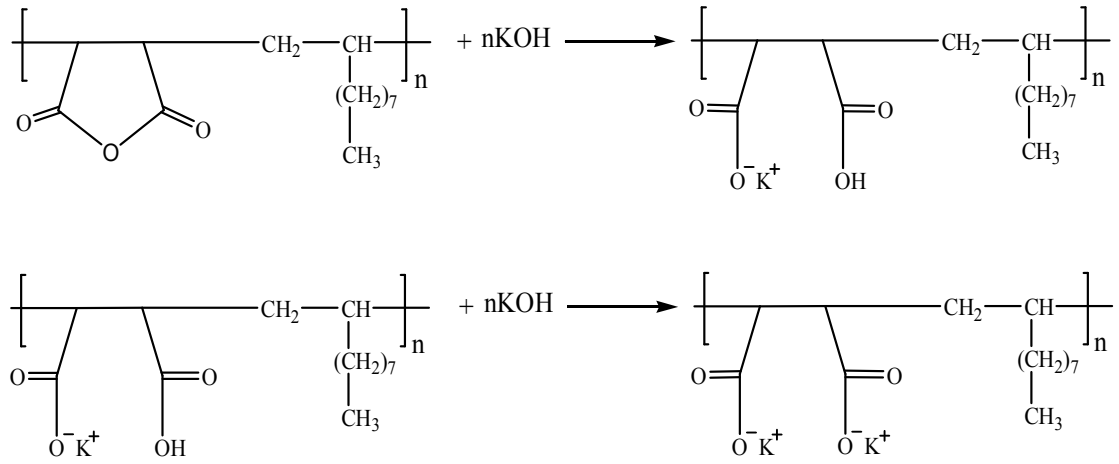
Tüp No	Monomer Konsantrasyonları		% Verim
	MA (%mol)	D-1 (%mol)	
1	30	70	30,15
2	40	60	33,18
3	50	50	36,50
4	60	40	36,81
5	70	30	30,69

Daha sonra elde edilen kopolimerlerin saflaştırılması 1-4 dioksan içerisinde çözülüp tekrar metanol ile çöktürülerek yapılmıştır. Saflaştırma işleminden sonra kopolimerler 40°C'de vakum altında kurutulup karakterizasyona geçilmiştir.

4.2. Kopolimer Karakterizasyonu

4.2.1. Asit sayısı tayini

Asit sayısı, 1 g polimerle etkileşebilen potasyum hidroksit'in mg cinsinden değeri olarak tanımlanmaktadır. Asit sayısının belirlenmesi için geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Kopolimer ile KOH'ın etkileşme mekanizması Şema 4.1'de verilmiştir. Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanan asit sayıları da Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şema 4.1. Poli(MA-*alt* -D-1) kopolimerinin KOH ile etkileşme mekanizması

Tablo 4.2. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken)'in asit sayıları

%50 MA %50 D-1 için hesaplanan teorik asit sayısı değeri: 470,77 mg KOH/g polimer							
Monomer Bileşimi		Alınan Polimer Miktarı (g)	Eklenen KOH (mL)	Harcanan HCl (mL)	Hesaplanan Asit Sayısı mg KOH/g polimer	Hesaplanan Kopolimer Bileşimleri	
MA	D-1					MA	D-1
30	70	0,1008	20	10,67	461	48,94	51,06
40	60	0,1005	20	10,63	467	49,57	50,43
50	50	0,0996	20	10,60	473	50,21	49,79
60	40	0,1003	20	10,63	468	49,68	50,32
70	30	0,0998	20	10,65	470	49,89	50,11

Tablo 4.2 incelendiğinde farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken) kopolimerlerinin asit sayılarının birbirine çok yakın çıktığı görülmektedir. Teorikte hesaplanan asit sayısı değeri ile bulunan asit sayısı değerleri birbirine çok yakındır. Bu sonuçlar sentezlenen kopolimerlerin %50 - %50 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

4.2.2. Vizkozimetrik ölçümler

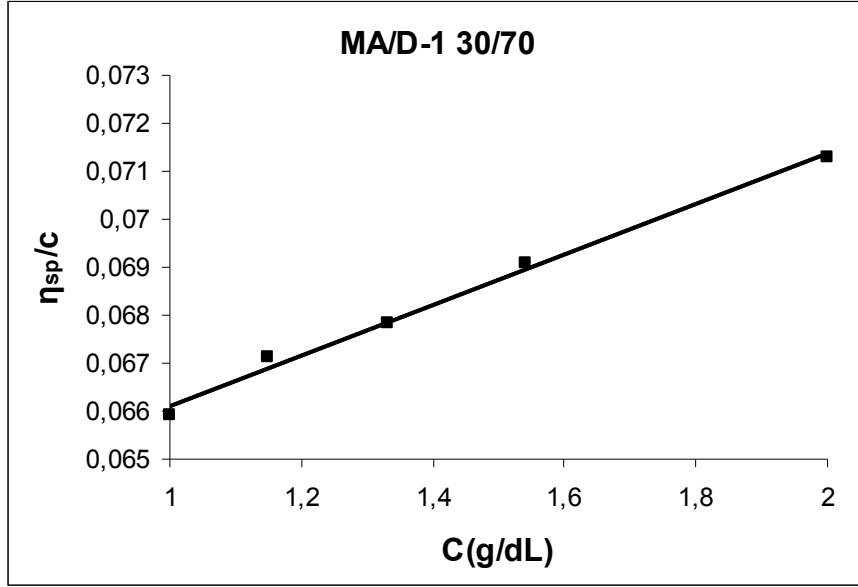
Karakterizasyon aşamasında vizkozimetrik ölçümler Ubbelohde tipi kapiler vizkozimetre kullanılarak $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ sabit sıcaklık banyosunda yapılmıştır. Polimerin derişimi 0,5-2,0 g/dL aralığında değişik konsantrasyonlarda seçilmiştir. Huggins (3.1) ve Kraemer (3.2) eşitlikleri yardımı ile ekstrapolasyon yöntemiyle intrinsik vizkozite değerleri bulunmuştur.

Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen kopolimerlerin hem Huggins hem de Kraemer eşitlikleri ile bulunan intrinsik vizkozite değerleri **Tablo 4.3**'de verilmiştir.

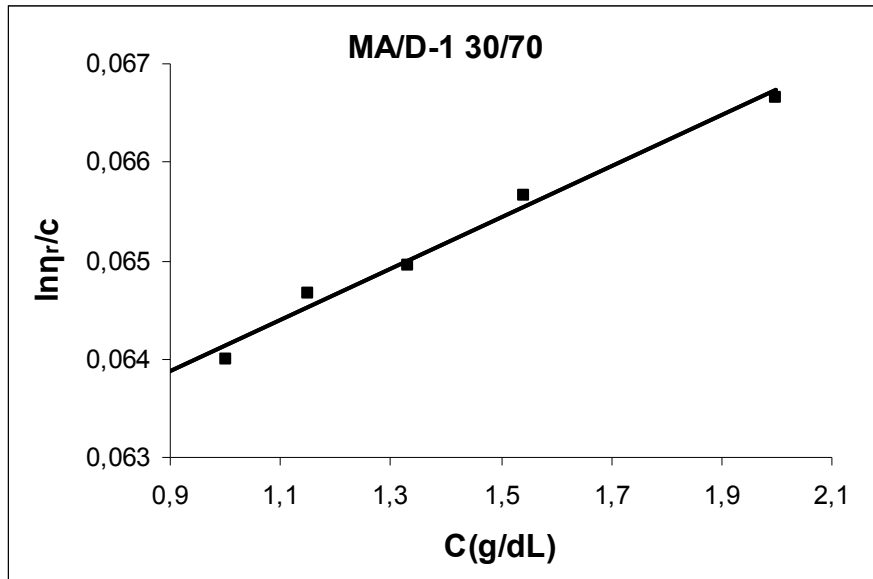
Tablo 4.3. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit-co-1-deken) kopolimerlerinin intrinsik vizkozite değerleri

Monomer Oranları %mol		[η] Huggins	[η] Kraemer
MA	D-1		
70	30	0,061	0,061
60	40	0,058	0,058
50	50	0,060	0,061
40	60	0,062	0,064
30	70	0,060	0,060

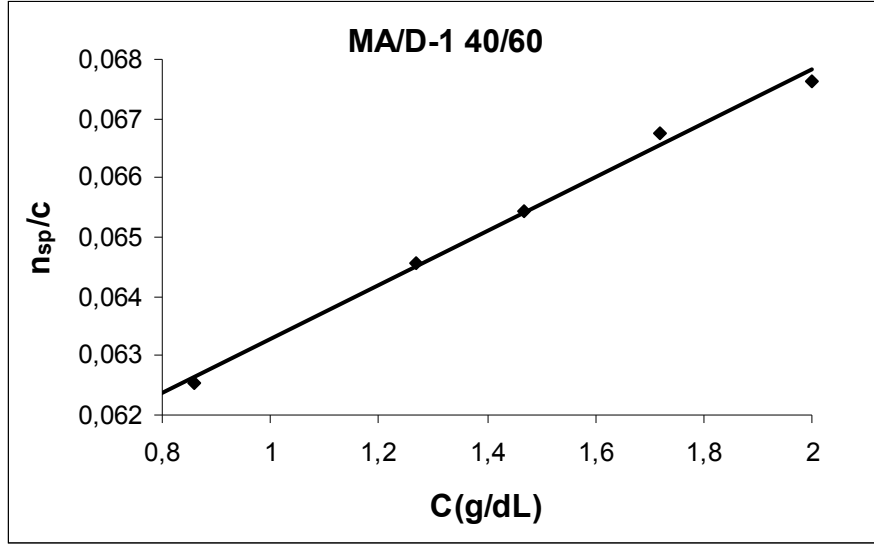
Tablo 4.3'den anlaşılacağı gibi vizkozite ölçümlerinden elde edilen intrinsik vizkozite değerleri birbirine çok yakındır. Bu elde edilen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının birbirine çok yakın olduğunu gösterir. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen 5 kopolimerin hem Huggins hem de Kraemer eşitlikleriyle elde edilen η_{sp}/c ve $\ln\eta_r/c$ değerlerinin derişime karşı çizilen grafikleri **Şekil 4.1 - 4.10'**da gösterilmiştir.



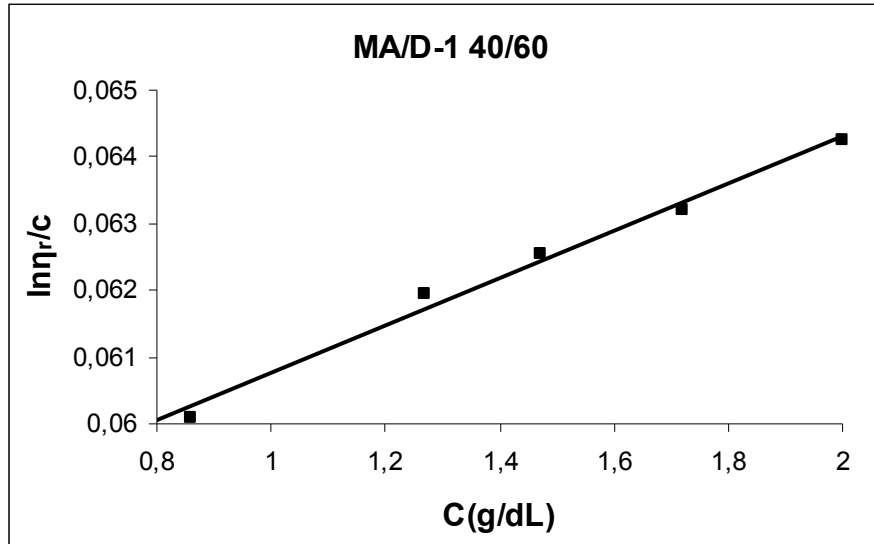
Şekil 4.1. %30 MA ve %70 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-alt-1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



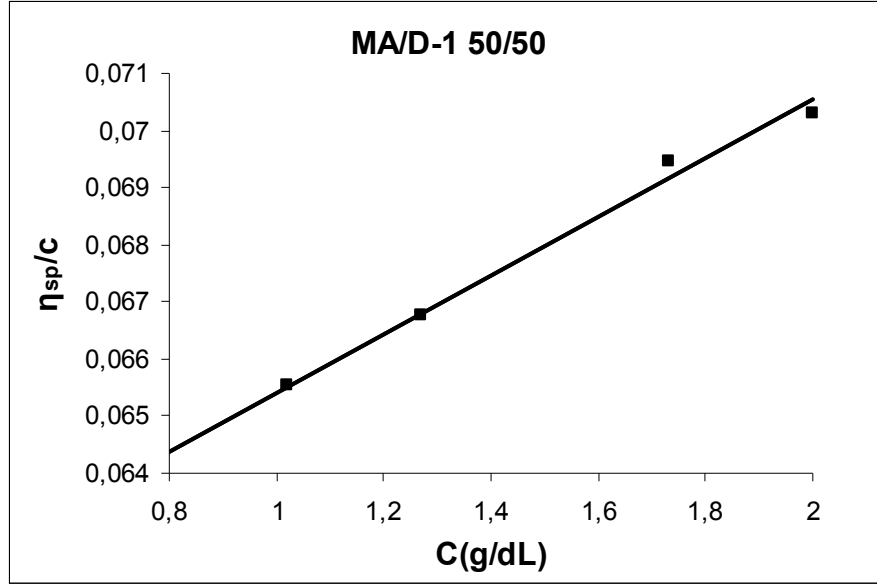
Şekil 4.2. %30 MA ve %70 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-alt-1-deken) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



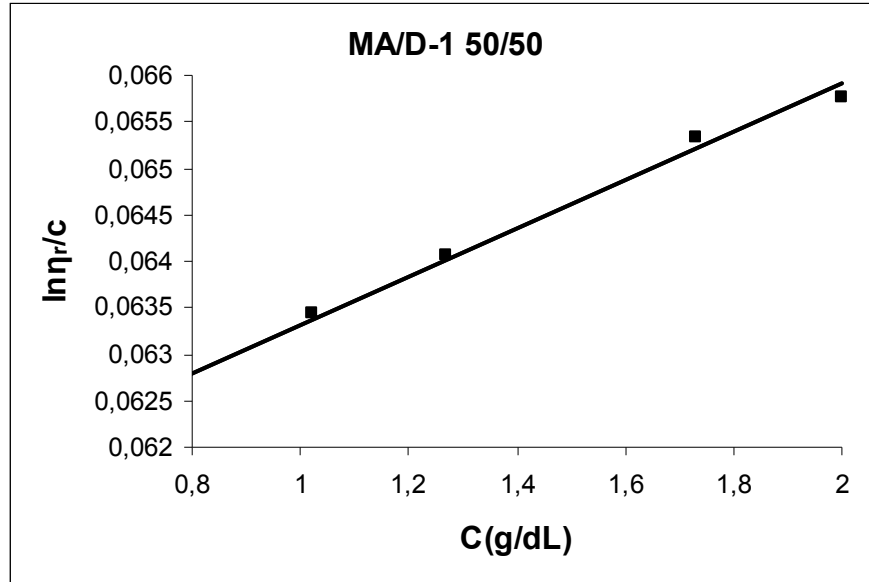
Şekil 4.3. %40 MA ve %60 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-alt-1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



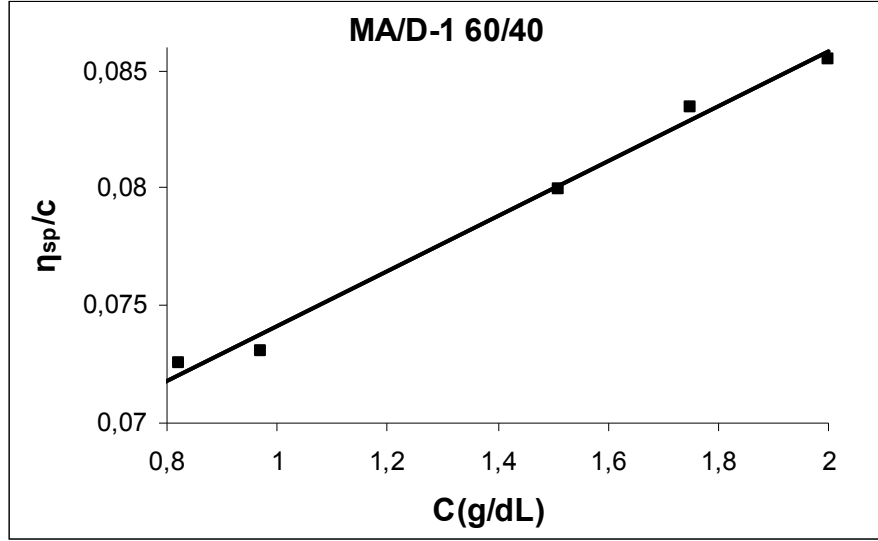
Şekil 4.4. %40 MA ve %60 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-alt-1-deken) için ve Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



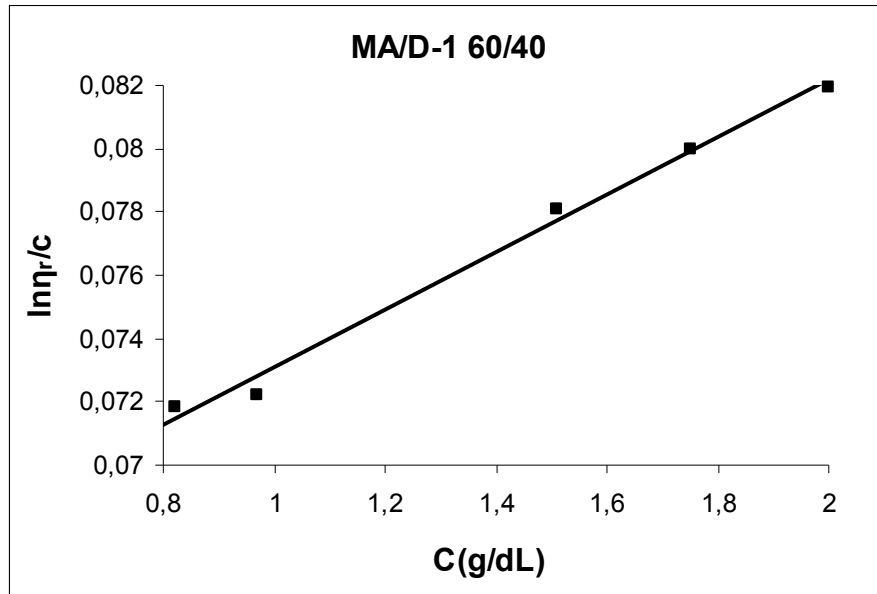
Şekil 4.5. %50 MA ve %50 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



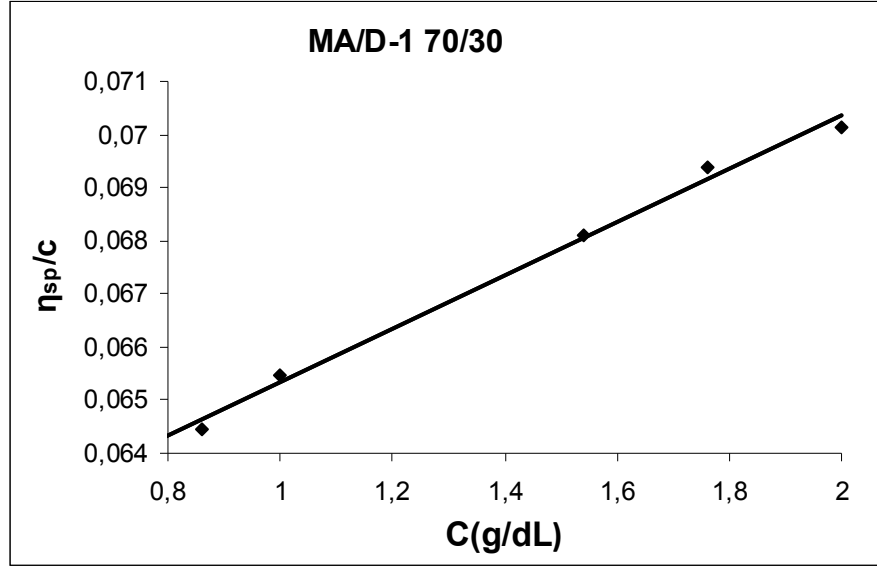
Şekil 4.6. %50 MA ve %50 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-deken) için ve Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



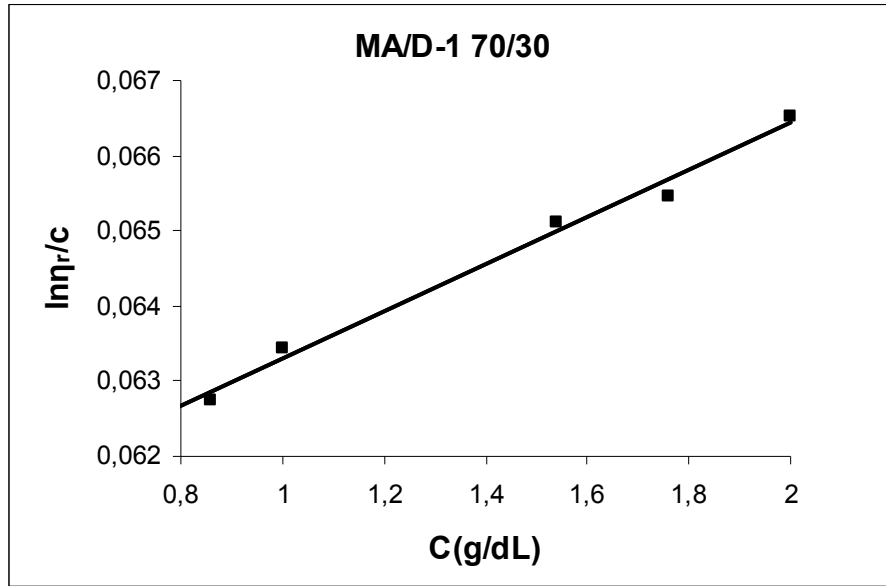
Şekil 4.7. %60 MA ve %40 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-alt-1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



Şekil 4.8. %60 MA ve %40 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-alt-1-deken) için ve Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



Şekil 4.9. %70 MA ve %30 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-deken) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



Şekil 4.10. %70 MA ve %30 D-1 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-deken) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği

4.2.3. Elementel analiz

Elementel analiz sonuçları kopolimerin içerisinde bulunan C ve H yüzde oranlarını vermektedir. Bu verilerden faydalanarak kopolimer içerisindeki monomerlerin yüzde bileşimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar **Tablo 4.4**'de verilmiştir.

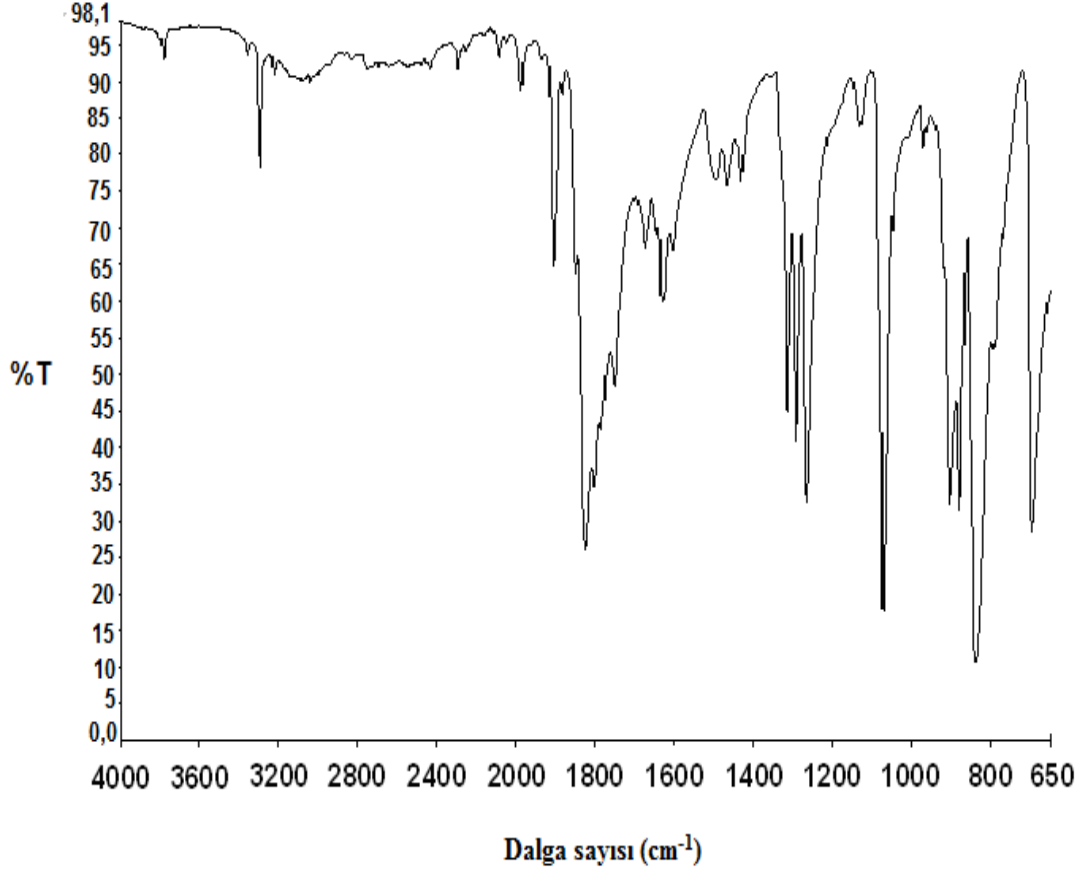
Tablo 4.4. Değişik monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken) kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri

%50 MA %50 D-1 için hesaplanan teorik % C değeri: 67,5							
%50 MA %50 D-1 için hesaplanan teorik % H değeri : 8							
Monomer Bileşimi (% mol)		Elementel Analiz Sonuçları		C'a göre hesaplanan % bileşimler		H'e göre hesaplanan % bileşimler	
MA	D-1	%C	%H	%MA	%D-1	%MA	%D-1
30	70	68,83	8,30	46,40	53,6	47,5	52,5
40	60	68,07	8,20	48,46	51,54	48,33	51,67
50	50	67,70	8,18	49,46	50,54	48,5	51,5
60	40	67,60	8,17	49,73	50,27	48,42	51,58
70	30	67,65	8,16	49,59	50,41	48,58	51,42

Sonuçlar sentez için hazırlanan monomer konsantrasyonları farklı bile olsa elde edilen kopolimerlerin bileşimlerinin %50-%50'ye çok yakın olduğunu yani kopolimerlerin ardışık kopolimerler olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı zamanda elde edilen kopolimerlerin bileşiminin başlangıçtaki monomer konsantrasyonuna bağlı olmadığını da ortaya koymaktadır.

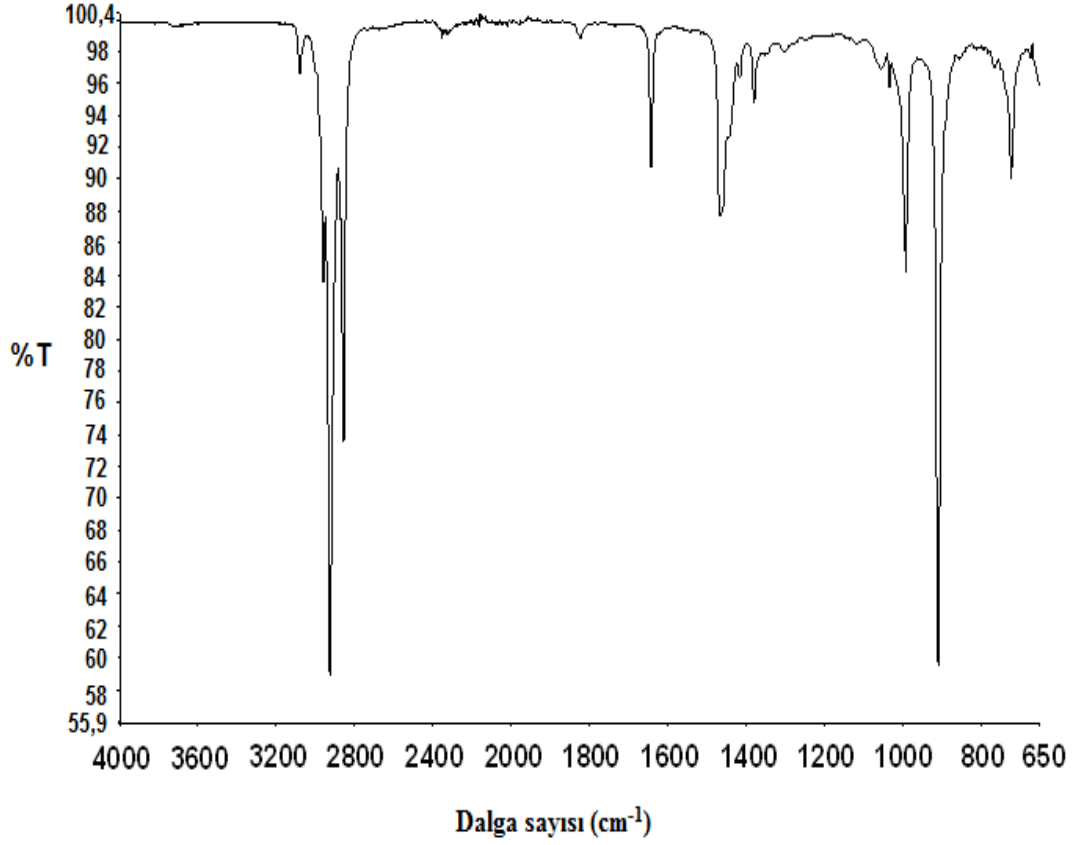
4.2.4. FTIR sonuçları

FTIR spektrumları yapıların aydınlatılmasında ve polimerizasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi vermektedir. Bu çalışmada kullanılan monomerler maleik anhidrit ve 1-deken FTIR spektrumları Şekil 4.11 ve 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.11. Maleik anhidrit monomerinin FTIR spektrumu

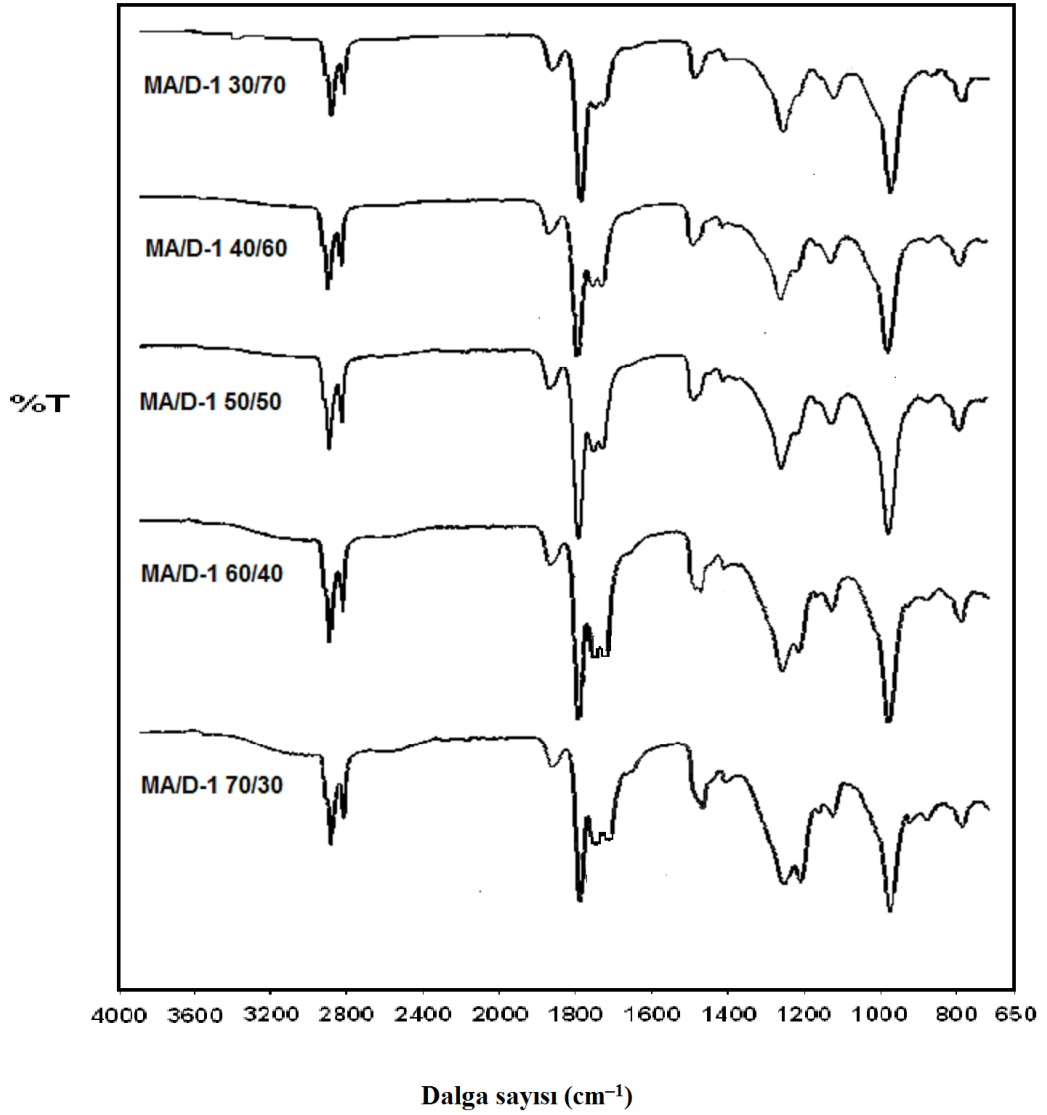
Maleik anhidrit’te gözlenen bantlar: 3122 cm^{-1} C-H gerilme bandı (asimetrik) ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 3058 cm^{-1} C-H gerilme bandı (simetrik) ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1774 cm^{-1} C=O gerilme bandı (Matoğlu, 2007) ; 1631 cm^{-1} C=C gerilme bandı; 1056 cm^{-1} C-O-C gerilme bantları (simetrik) görülmektedir.



Şekil 4.12. 1- Deken monomerinin FTIR spektrumu

1-deken’de gözlenen bantlar: 3078 cm^{-1} C-H gerilme bandı (asimetrik) ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 2957 cm^{-1} C-H gerilme bandı (simetrik) ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 2923 cm^{-1} C-H gerilme bandı (asimetrik); 2854 cm^{-1} C-H gerilme bandı (simetrik); 1641 cm^{-1} C=C gerilme bandı; 1465 cm^{-1} C-H eğilme bandı (asimetrik); 1378 cm^{-1} C-H eğilme bantları (simetrik) görülmektedir.

Farklı monomer konsatrasyonlarıyla sentezlenen kopolimerlerin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.13’de görülmektedir. Bu şekilde %30 MA-%70 D-1 olarak hazırlanan ve % 70 MA-%30 D-1’e doğru azalan spektrumlar bulunmaktadır. Şekillerden anlaşılacağı gibi elde edilen spektrumlarda çok önemli değişikliklerin olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlar sentezlenen kopolimerlerin kullanılan monomer bileşim oranlarına bağlı olmaksızın birbirine benzediğini göstermektedir.



Şekil 4.13. Farklı monomer konsatrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA-*alt*-D-1) kopolimerlerinin FTIR spektrumları

Farklı konsantrasyonlarda sentezlenen kopolimerler genellikle $2925-2855\text{cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant şeklinde D-1 ve MA'in yapısında bulunan, C-H gerilme bantları gözlenmektedir. MA'de gözlenen karbonil piki $1776-1727\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken (Xie vd., 2004), kopolimerdeki karbonil piki 1774cm^{-1} 'de gözlenmiştir. MA'de gözlenen C-O-C piki $1216-1056\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken (Rzaev vd., 2008), kopolimerdeki C-O-C piki 1216cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Karbonil ve C-O-C yapısı sadece maleik anhidrit de olduğu için kopolimerde bu yapıların çıktığı değerler pek değişmemiştir. Monomerlerde gözlenen C=C grubu $1631-1641\text{cm}^{-1}$ 'de (Mazi vd.,

2006) gözlenirken, kopolimerde bu pik tamamen kaybolmuştur. Bu da bize polimerizasyonun gerçekleştiğini ve kopolimerin oluştuğunu kanıtlamaktadır

Kopolimerlerin oluşumu FTIR metodu ile de saptandı. Kopolimerlerin oluşum analizi için özellikle MA ve D-1 birimlerinin miktarını saptamak için, 1080 cm^{-1} deki C-O-C gerilme bandı (MA için) (Dinçer vd., 2002), 1456 cm^{-1} deki CH_2 eğilme bandı karakteristik absorpsiyon pikleri olarak kullanılmıştır. En az değişimin görüldüğü 1775 cm^{-1} deki bant standart bant olarak kullanılmıştır.

Çeşitli başlangıç monomer oranları için MA-D-1 kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları **Tablo 4.5'** de verilmiştir.

Tablo 4.5. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA-*alt*-D-1) kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları

Monomer Konsantrasyonları (%mol)		%m ₁ (mol)	%m ₂ (mol)	m ₁ /m ₂
MA	D-1			
30	70	48	52	0,92
40	60	49,5	50,5	0,98
50	50	48,5	51,5	0,94
60	40	48,5	51,5	0,94
70	30	48	52	0,92

Tablo 4.5'de incelendiğinde FTIR sonuçlarının elementel analiz sonuçlarını desteklediği ve elde edilen kopolimerlerin bileşiminin monomer konsantrasyonuna bağlı kalmaksızın ardışık olduğunu ortaya koymaktadır.

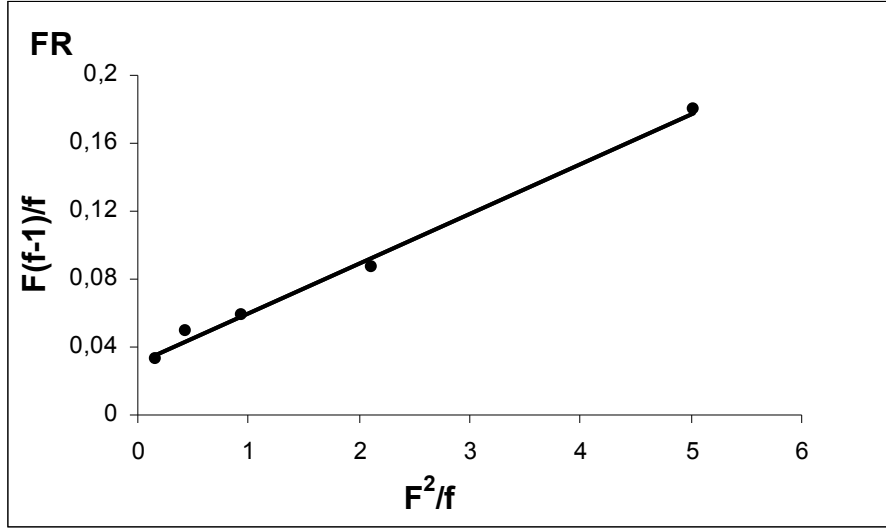
4.2.5. Monomer reaktivlik oranları

Monomer reaktivlik oranları kopolimer bileşimindeki monomer miktarlarını hesaplayabilmek için önemli bir parametredir. Finemann Ross (3.7) ve Kelen Tüdös (3.6) eşitlikleri kullanılarak kopolimerizasyon sabitleri olan r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

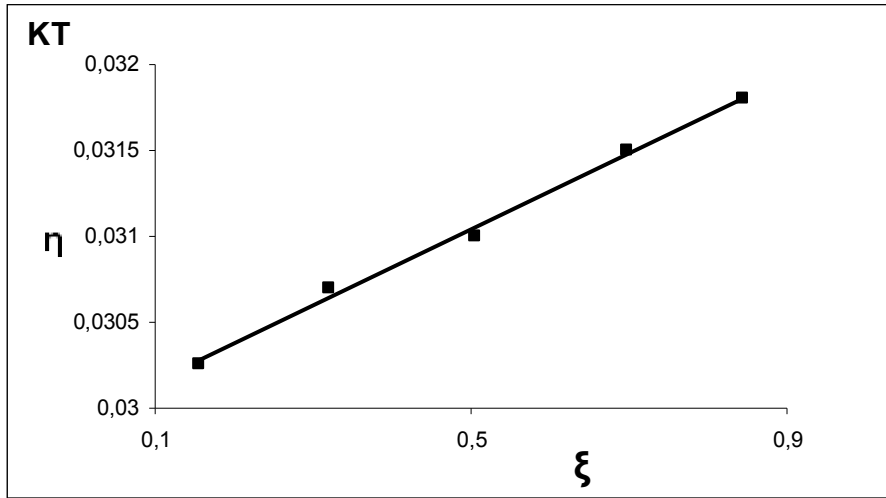
Değişik monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA-*alt*-D-1) kopolimerlerinin absorbands spektrumlarından elde edilen verilerle Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross eşitlikleri kullanılarak hesaplanan veriler **Tablo 4.6'** da verilmiştir. Verilerden yararlanılarak çizilen grafikler ise **Şekil 4.14** ve **Şekil 4.15'** de verilmiştir.

Tablo 4.6. Farklı monomer yüzde bileşimlerinde sentezlenen poli(MA-*alt*-D-1) kopolimerlerinin Fineman Ross ve Kelen Tüdös eşitliğine göre hesaplanan değerleri

Monomer bileşim oranı (% mol)		Kopolimer Kompozisyonu (%mol)		Fineman- Ross Eşitliği		Kelen-Tüdös Eşitliği		
MA	D-1							
M_1	M_2	m_1	m_2	F^2/f	$F(f-1)/f$	$(\alpha+F^2/f)$	η	ξ
30	70	48	52	0,169	0,033	1,089	0,156	0,0302
40	60	49,5	50,5	0,436	0,050	1,356	0,321	0,0307
50	50	48,5	51,5	0,942	0,058	1,862	0,506	0,031
60	40	48,5	51,5	2,112	0,087	3,039	0,697	0,0315
70	30	48	52	5,026	0,179	5,946	0,845	0,0318



Şekil 4.14. Fineman-Ross eşitliğinden poli(MA-*alt*-D-1) kopolimerleri için elde edilen grafik



Şekil 4.15. Kelen-Tüdös eşitliğinden poli(MA-*alt*-D-1) kopolimerleri için elde edilen grafik

İki grafikten elde edilen eğimler ve y-eksenini kesen noktalardan faydalanarak r_1 , r_2 ve $r_1.r_2$ değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler **Tablo 4.7'** de verilmiştir.

Tablo 4.7. Fineman Ross ve Kelen Tüdös eşitliklerine göre hesaplanan monomer reaktivlik oranları

METHOD	r₁	r₂	r₁.r₂
FR	0,028	0,032	0,0009
KT	0,0363	0,0221	0,0008

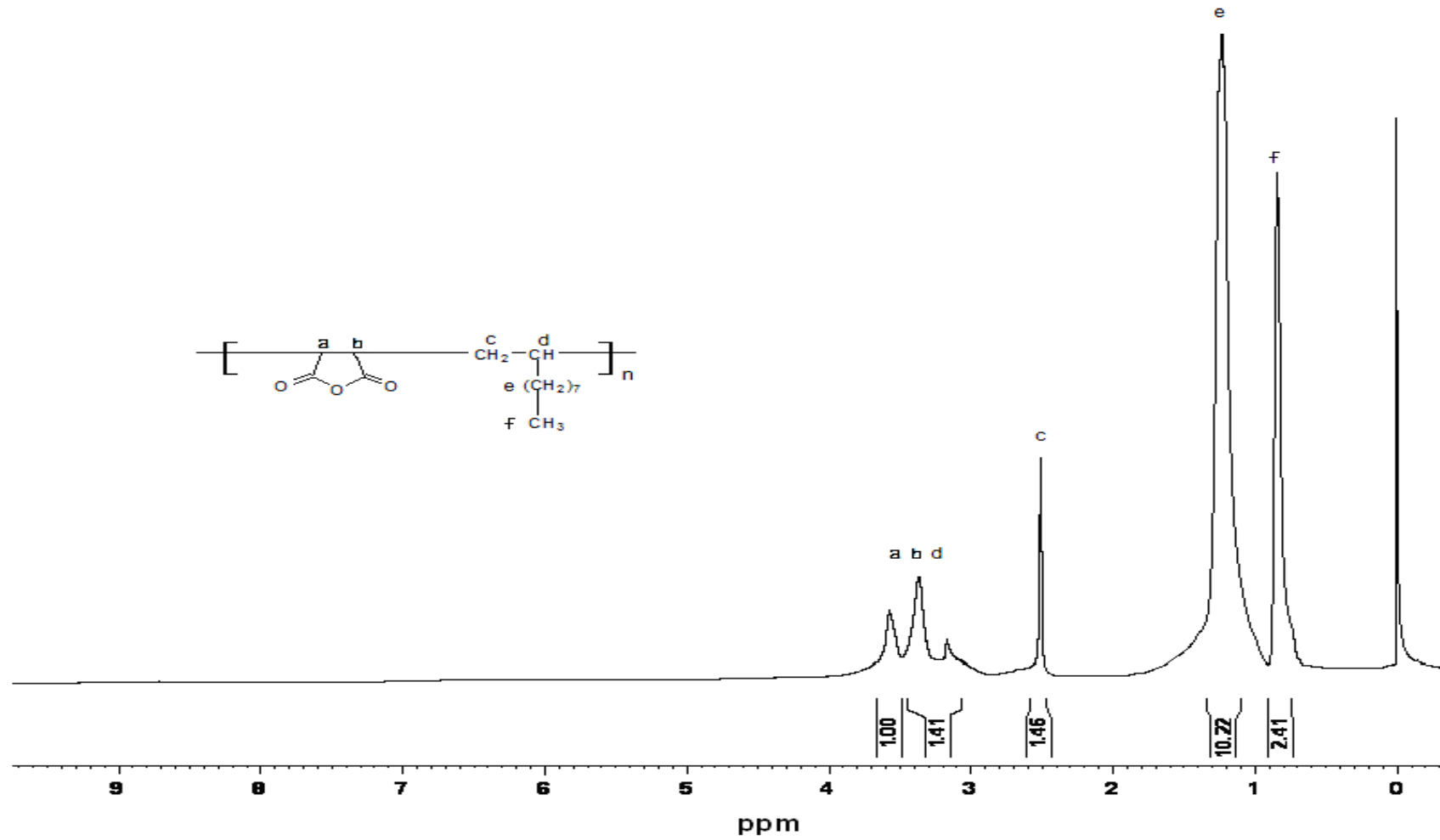
MA ve D-1 monomerleri elektron alıcı olduklarından dolayı ardışık kopolimer oluşturma eğilimleri çok fazladır (Demircan vd., 2007). Monomer reaktivlik oranlarının çarpımının sıfıra çok yakın çıkması, sentezlenen kopolimerin ardışık kopolimer olduğunu göstermektedir (Mazı vd., 2006).

4.2.6. NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

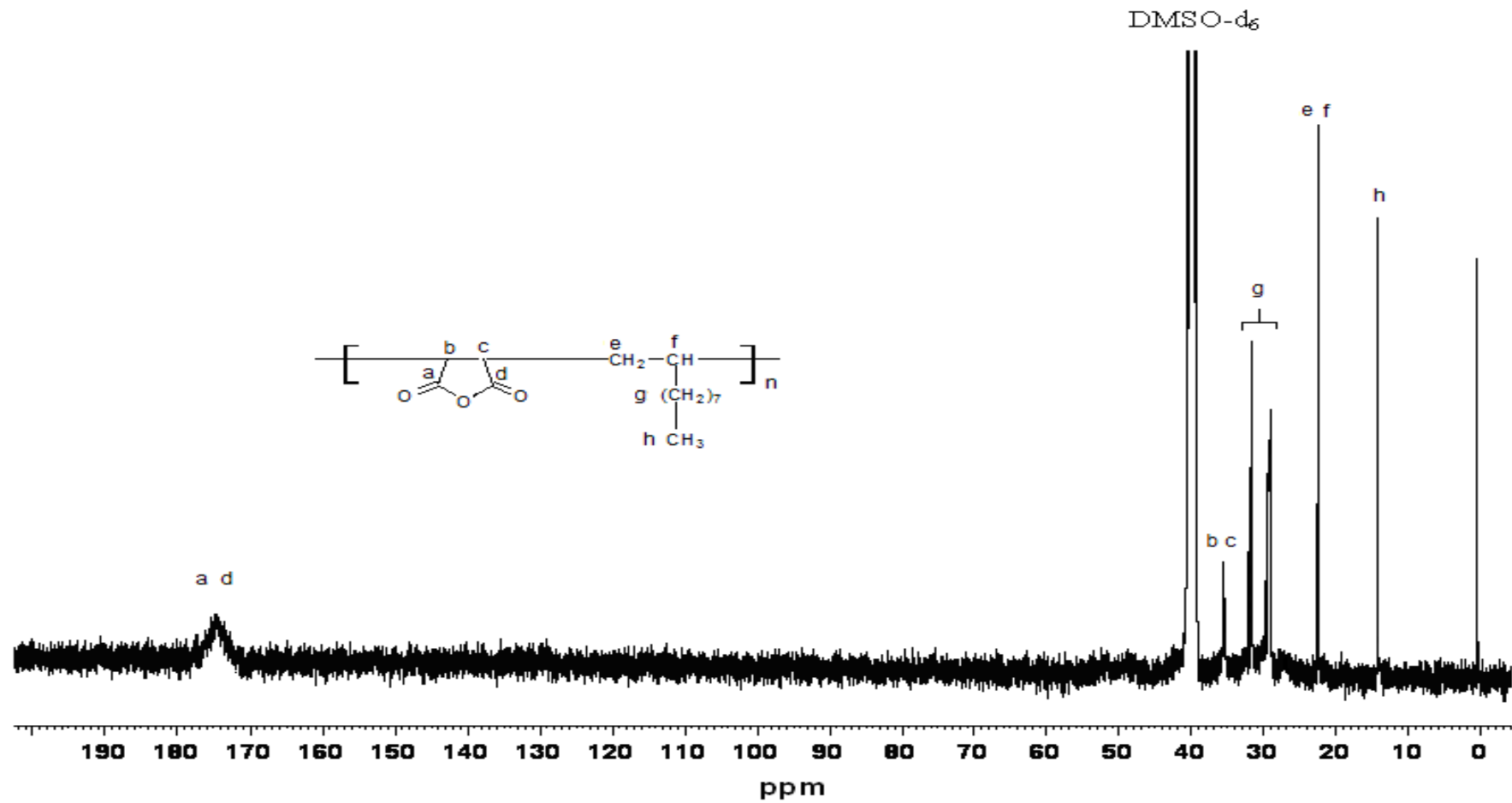
Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu için yapılan analizlerden biri de NMR analizleridir. %50-%50 monomer derişiminde hazırlanan kopolimerin ¹H-NMR spektrumu **Şekil 4.16** ve ¹³C-NMR spektrumu da **Şekil 4.17**'de verilmiştir.

¹H-NMR spektrumunda 0,8 ppm civarında 1-dekenin uç grubu olan -CH₃ protonları, 1-1,5 ppm arasında 1-dekene ait yan yana olan 7 tane -CH₂ grubunun protonları, 2,5 ppm'de 1-dekenin polimer zinciri içerisindeki -CH₂ protonları, 3-3,6 ppm arasında ise maleik anhidritin iki tane -CH protonu (Dinçer vd., 2002) ile beraber 1-dekenin polimer zinciri içerisindeki -CH protonu iç içe çıkmıştır.

¹³C-NMR spektrumunda 15 ppm'de 1-dekenin -CH₃ C'u, 1-dekenin zincir içerisindeki -CH₂ ve -CH karbonları maleik anhidrite bağlı olduklarından yüksek alanlara kayarlar ve 22 ppm'de çıkmışlardır. 30 ppm civarında ise 1-dekenin yan yana bulunan 7 tane -CH₂ grubunun karbon atomları, 35 ppm'de ise maleik anhidritin iki tane -CH karbonu çıkmıştır. Son olarak maleik anhidritin 2 tane C=O grubunun karbon atomları 175 ppm'de çıkmıştır (Young vd., 2002) .



Şekil 4.16. Poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken)'in ¹H-NMR spektrumu

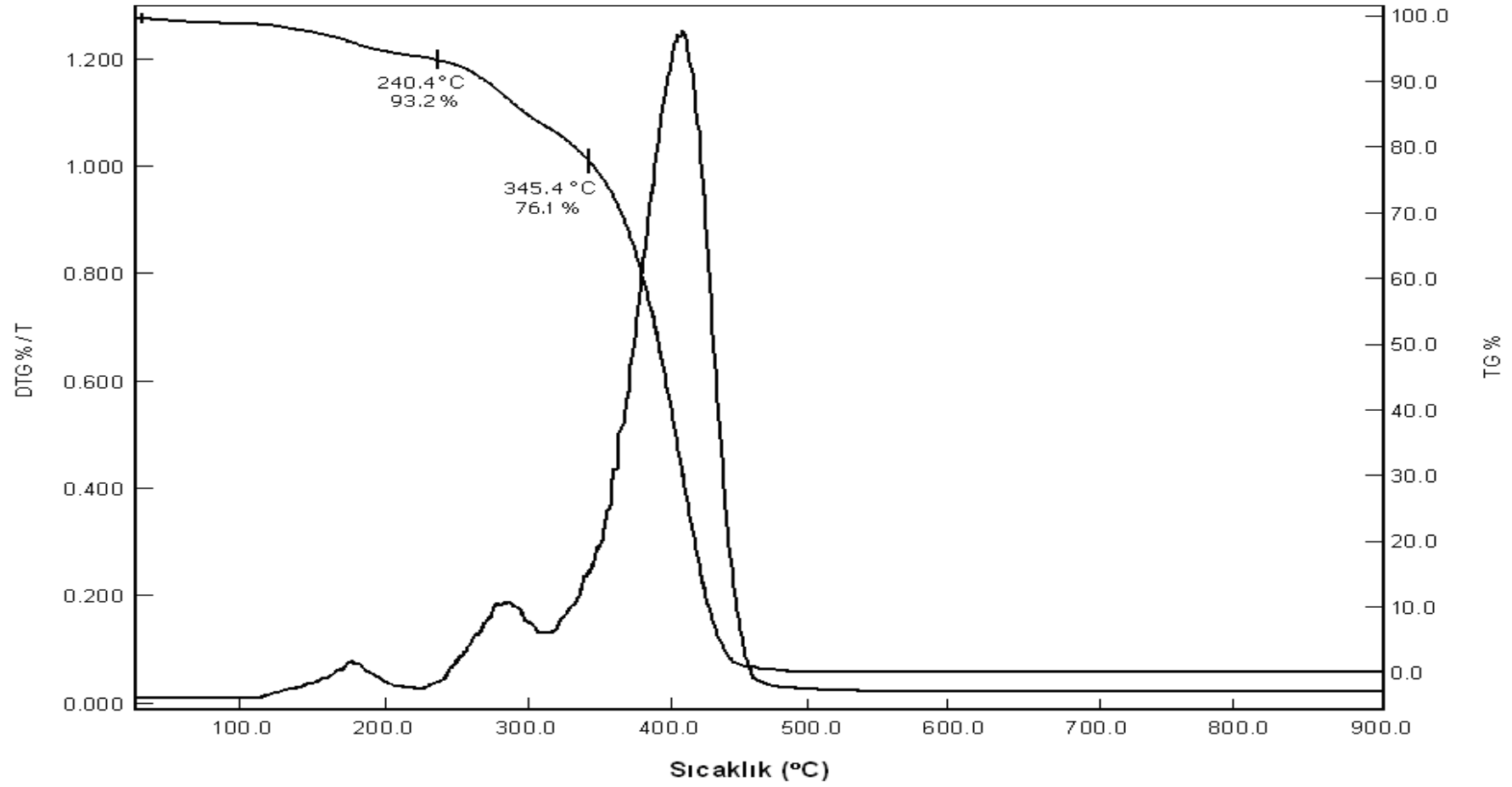


Şekil 4.17. Poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken)'in ^{13}C -NMR spektrumu

4.2.7. TGA Analizi

Karakterizasyon aşamasında yapılan analizlerden biri de termogravimetrik analizdir (TGA). %50-%50 monomer mol oranlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken)'in TGA spektrumu **Şekil 4.18**'de yer almaktadır.

Maleik anhidrit veya kopolimerleri suyla hidroliz olup maleik asite kolaylıkla dönüşebilmektedirler. Havadaki nemden dahi etkilenip hidroliz olmaları mümkündür (Kesim vd., 2003). Nitekim termal analiz için gönderilen örneğin spektrumuna bakıldığında maleik anhidrit halkasının hidroliz olduğu görülmektedir. 130°C'de başlayıp 240°C'de tamamlanan birinci bozunma basamağı %6,8'lik bir kütle kaybına sebep olmuştur. Kopolimerin hidroliz olmuş halinin tekrarlanan biriminin molekül ağırlığı 256g/mol olduğuna göre bu yüzdeye karşılık gelen bir su molekülünün kütlesidir. Maleik anhidritin kopolimerlerinde bu sıcaklık aralığında başka bir bozunmaya rastlanmamıştır (Turner vd., 2010). 345°C'de tamamlanan ikinci bozunma basamağı ise %17.1'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (Huddamine-rahmoun vd., (2008). Bu kütle kaybı da molekül ağırlığı 44g/mol olan CO₂ molekülüne tekabül etmektedir. Üçüncü ve son basamakta ise geri kalan polimerin parçalanması ve gaz halinde ortamdaki ayrılması olarak açıklanabilir.



Şekil 4.18. %50 - %50 monomer mol oranlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken)'in TGA spektrumu

4.3. Maleik Anhidrit 1-Okten Kopolimeri Sentezi ve Verim Hesabı

Maleik anhidrit 1-okten kopolimeri sentezi yapılırken farklı monomer bileşimleri hazırlanarak ürüne ulaşılmaya çalışılmıştır. Burada amaç değişik monomer konsantrasyonlarının kopolimer yapısına etkisinin olup olmayacağını gözlemlemektir. Sentez çözelti fazında 74°C sabit sıcaklık banyosunda benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerde sentez süresi 24 saat olarak belirlendi ve tüm sentezler 24 saat sonrasında sonlandırıldı. Sentez sonrasında kopolimerler homojen fazda olduklarından metanol yardımıyla çöktürülmüştür. %30 ile %70 arasında değişen monomer yüzdeleri ile hazırlanan çözeltiler ve elde edilen ürünlerin verimi **Tablo 4.8**'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Farklı monomer konsantrasyonlarında gerçekleştirilen poli(maleik anhidrit-co-1-okten) reaksiyonlarının verim yüzdeleri

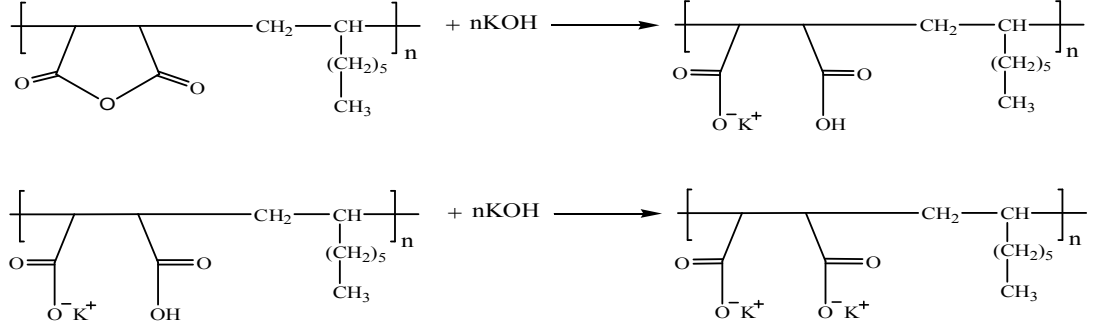
Tüp No	Monomer Konsantrasyonları		% Verim
	MA (%mol)	O-1 (%mol)	
1	30	70	25,20
2	40	60	30,12
3	50	50	29,99
4	60	50	25,35
5	70	30	27,12

Daha sonra elde edilen kopolimerlerin saflaştırılması, 1,4-dioksan içerisinde çözülüp tekrar metanol ile çöktürülerek yapılmıştır. Saflaştırma işleminden sonra kopolimerler 40°C'de vakum altında kurutulup karakterizasyona geçilmiştir.

4.4. Kopolimer Karakterizasyonu

4.4.1. Asit sayısı tayini

1 g polimerle etkileşebilen potasyum hidroksit'in mg cinsinden değeridir. Asit sayısının belirlenmesi için geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Kopolimer ile KOH'ın etkileşme mekanizması Şema 4.2'de verilmiştir.



Şema 4.2. Poli(MA-alt-O-1) kopolimerinin KOH ile etkileşme mekanizması

Eşitlik (3.3) yardımıyla hesaplanan asit numaraları **Tablo 4.9'**de verilmiştir.

Tablo 4.9. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit-alt-1-okten)'in asit sayıları

%50 MA % 50 1-O için hesaplanan teorik asit sayısı değeri: 524 mg KOH/g polimer							
Monomer Bileşimi		Alınan Polimer Miktarı (g)	Eklenen KOH (mL)	Harcanan HCl (mL)	Hesaplanan Asit Sayısı mg KOH/g polimer	Hesaplanan Kopolimer Bileşimleri	
MA	1-O					MA	1-O
30	70	0,1008	20	10,75	519	48,69	51,31
40	60	0,1005	20	10,67	529	49,62	50,38
50	50	0,0996	20	10,70	522	48,97	51,03
60	40	0,1003	20	10,67	523	49,06	50,94
70	30	0,0998	20	10,65	525	49,25	50,75

Tablo 4.9 incelendiğinde farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(maleik anhidrit-*alt*-1-okten) kopolimerlerinin asit sayılarının birbirine çok yakın çıktığı görülmektedir. Teorikte hesaplanan asit sayısı değeri ile bulunan asit sayısı değerleri birbirine çok yakındır. Bu sonuçlar sentezlenen kopolimerlerin %50-%50 bileşiminde olduğunu göstermektedir.

4.4.2. Vizkozimetrik ölçümler

Karakterizasyon aşamasında vizkozimetrik ölçümler Ubbelohde tipi kapiler viskozimetre kullanılarak $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ sabit sıcaklık banyosunda yapılmıştır. Polimerin derişimi 0,1-0,8g/dL aralığında değişik konsantrasyonlarda seçilmiştir.

Huggins (3.1) ve Kraemer (3.2) eşitlikleri yardımıyla ekstrapolasyon yöntemiyle intrinsik viskozite değerleri bulunmuştur.

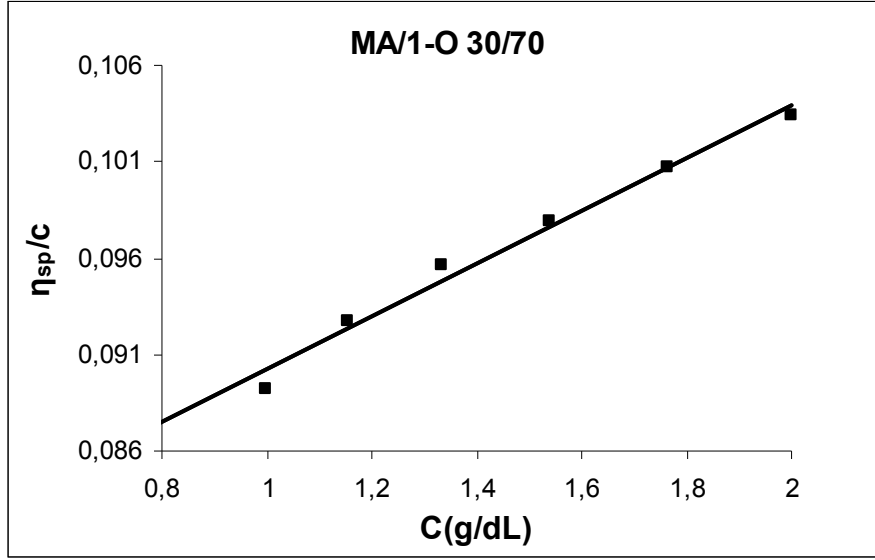
Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen kopolimerlerin hem Huggins hem de Kraemer eşitlikleriyle bulunan intrinsik viskozite değerleri **Tablo 4.10**'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit-*co*-1-okten kopolimerlerinin intrinsik viskozite değerleri

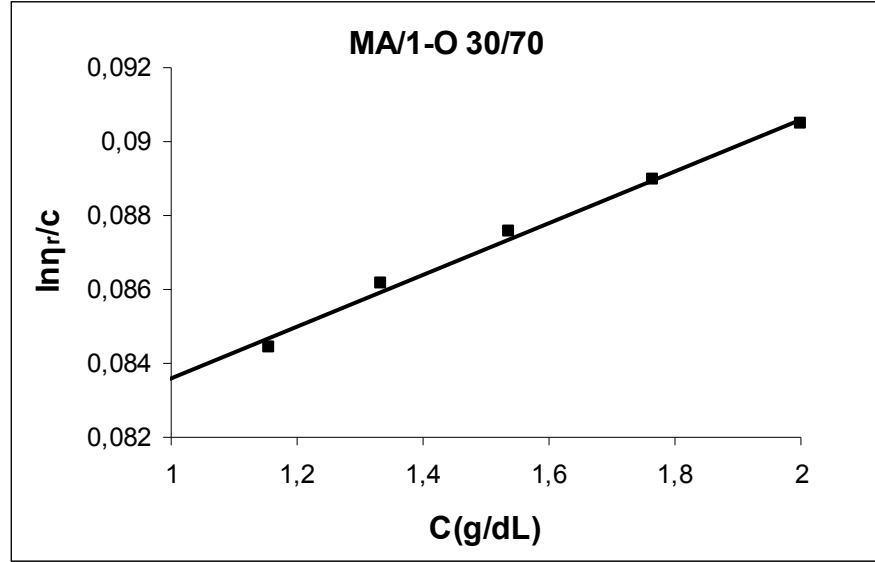
Monomer Oranları %mol		[η] Huggins	[η] Kraemer
MA	1-O		
70	30	0,071	0,071
60	40	0,075	0,075
50	50	0,076	0,076
40	60	0,073	0,073
30	70	0,076	0,076

Tablo 4.10' dan anlaşılacağı gibi vizkote ölçümlerinden elde edilen intrinsik vizkozite değerleri birbirine çok yakındır. Bu elde edilen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının birbirine çok yakın olduğunu gösterir. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen 5 kopolimerin hem Huggins hem de Kraemer eşitlikleriyle elde edilen η_{sp}/c ve $\ln\eta_r/c$ değerlerinin derişime karşı çizilen grafikleri **Şekil 4.19 - 4.28**'de gösterilmiştir.

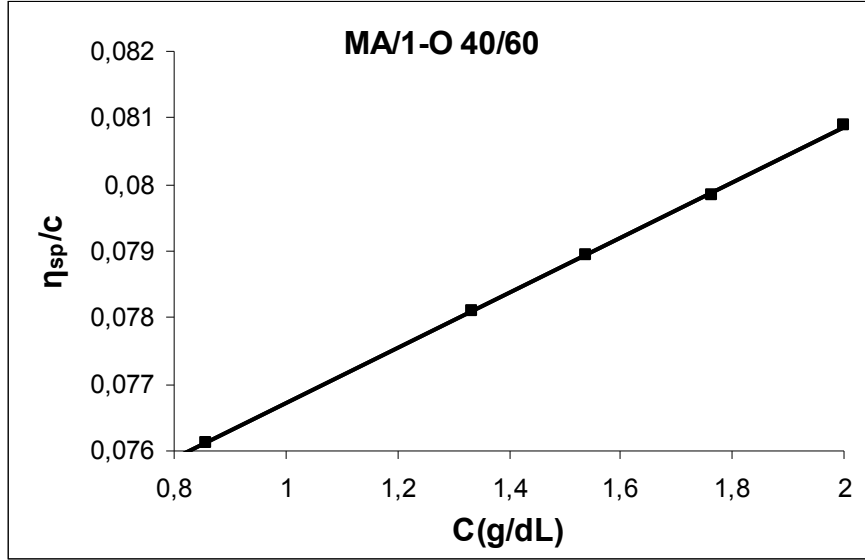
İntrinsik vizkozite değeri ne kadar küçükse kopolimerin molekül ağırlığı o kadar düşük olur (Boztuğ vd., 2007). Elde edilen sonuçlara baktığımızda poli(MA-*alt*-D-1)'nin intrinsik vizkozite değeri poli(MA-*alt*-1-O)'nin vizkozite değerinden daha düşüktür. Bu da bize oluşan poli(MA-*alt*-D-1) kopolimerinin molekül ağırlığının poli(MA-*alt*-1-O) molekül ağırlığından daha düşük olduğunu göstermektedir.



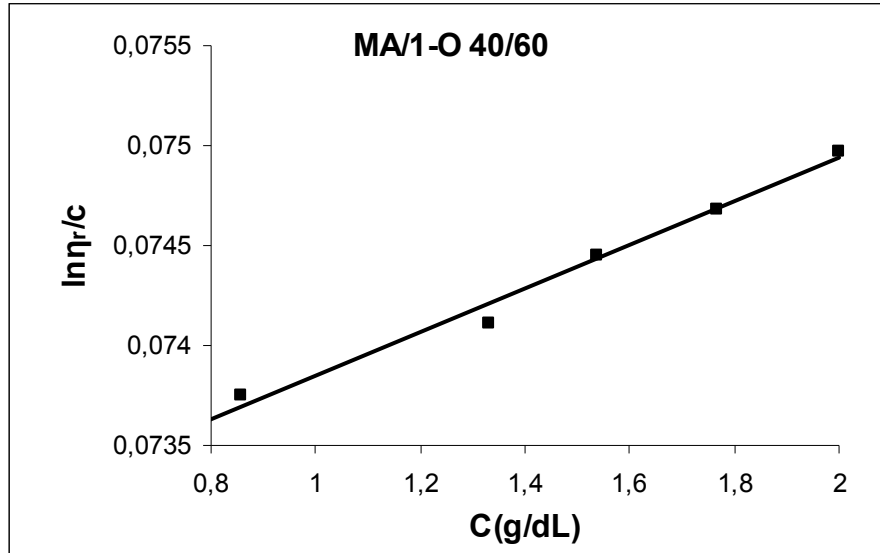
Şekil 4.19. %30 MA ve %70 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA- *alt*-1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



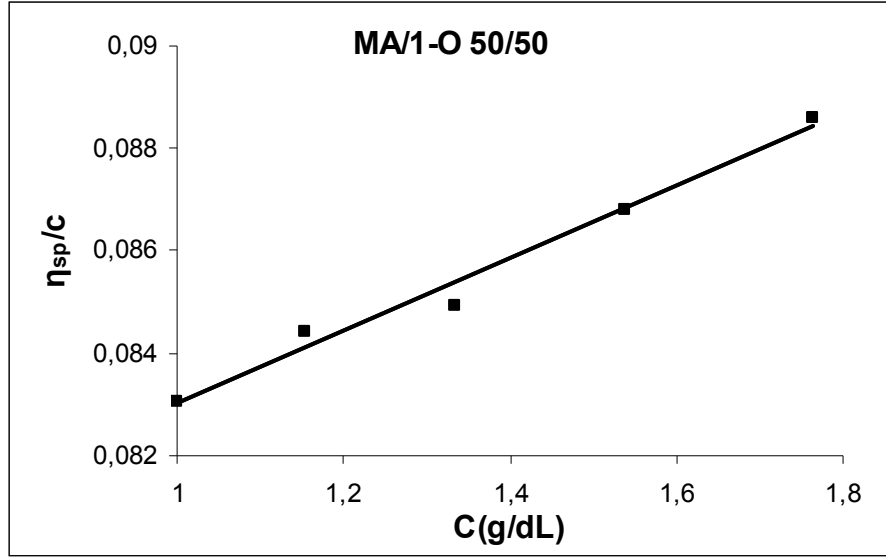
Şekil 4.20. %30 MA ve %70 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



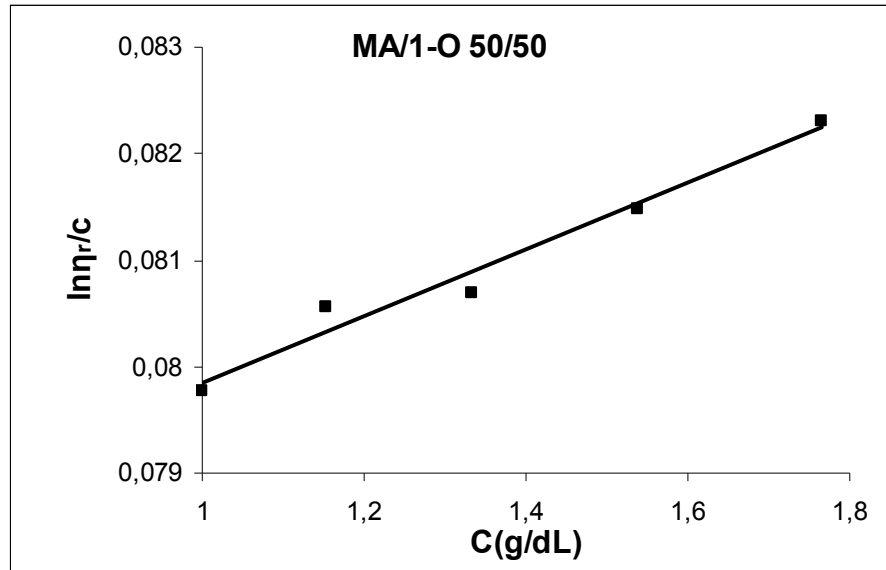
Şekil 4.21. %40 MA ve %60 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



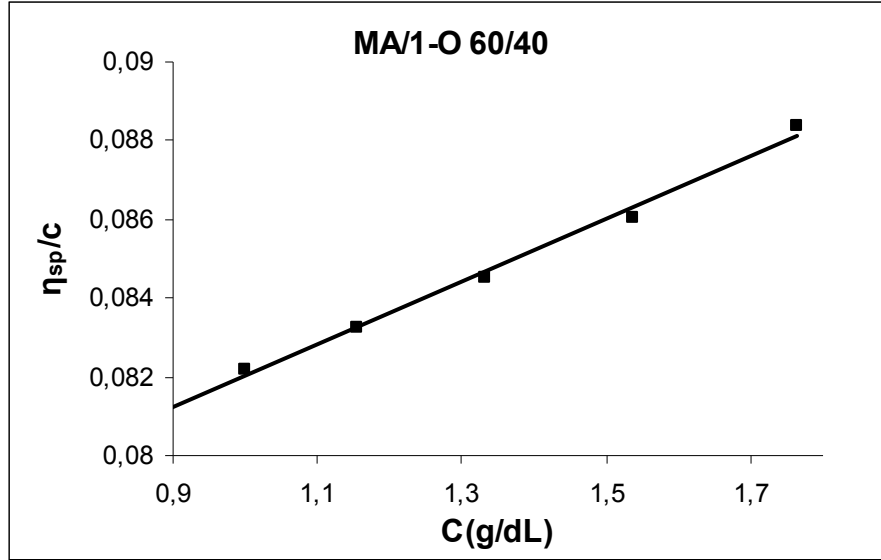
Şekil 4.22. %40 MA ve %60 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



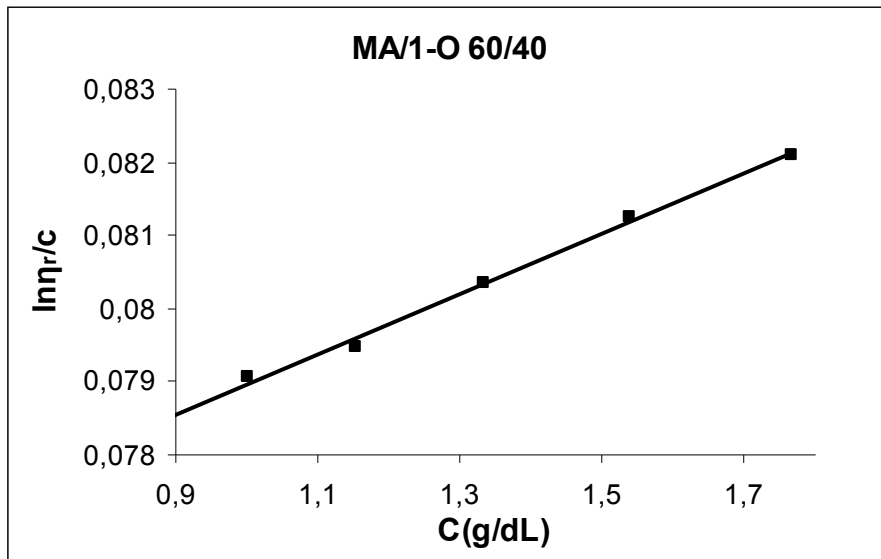
Şekil 4.23. %50 MA ve %50 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



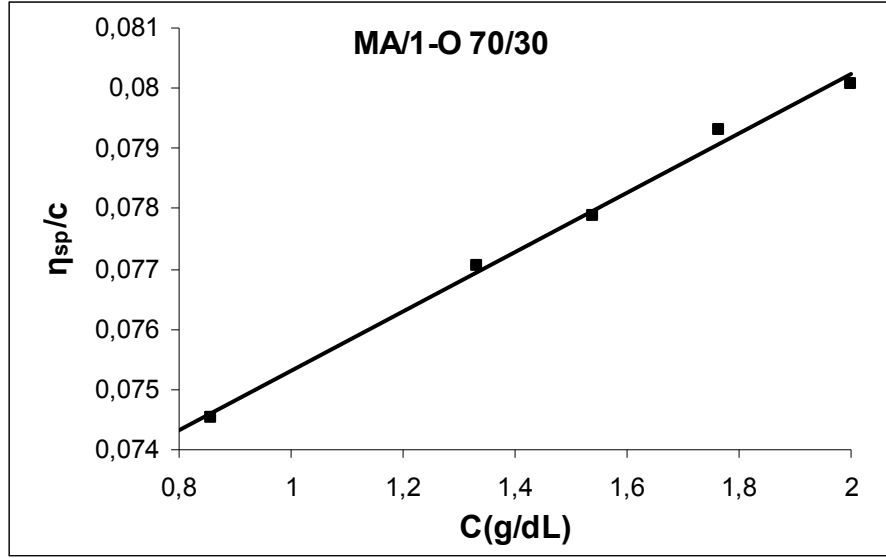
Şekil 4.24. %50 MA ve %50 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



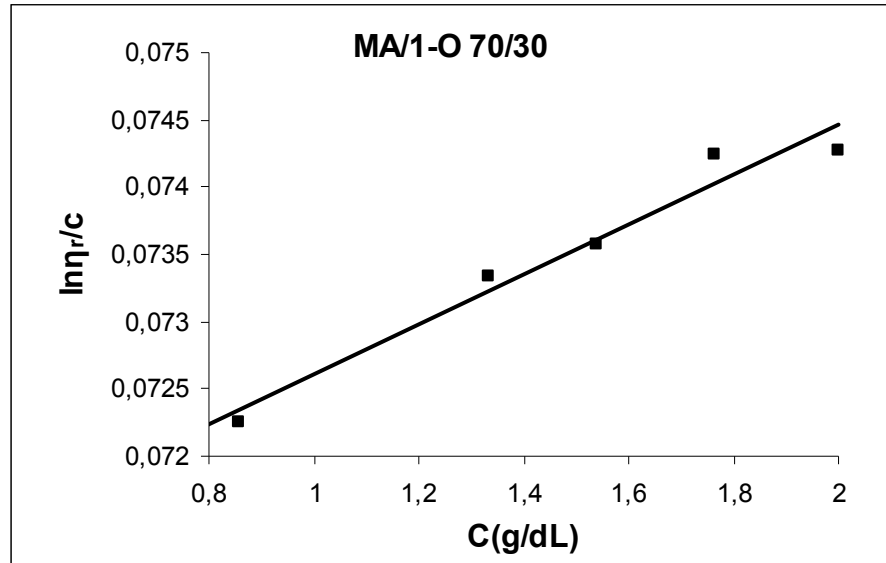
Şekil 4.25. %60 MA ve %40 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



Şekil 4.26. %60 MA ve %40 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



Şekil 4.27. %60 MA ve %40 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Huggins eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği



Şekil 4.28. %60 MA ve %40 1-0 monomer konsantrasyonlarıyla hazırlanan poli(MA-*alt*-1-O) için Kraemer eşitliğine göre çizilen vizkozite grafiği

4.4.3. Elementel analiz

Elementel analiz sonuçları kopolimerin içerisinde bulunan C ve H yüzde oranlarını vermektedir. Bu verilerden faydalanarak kopolimer içerisindeki monomerlerin yüzde bileşimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar **Tablo 4.11**'de verilmiştir. Sonuçlar sentez için hazırlanan monomer konsantrasyonları farklı bile olsa elde edilen kopolimerlerin bileşimlerinin %50-%50'ye çok yakın olduğunu yani kopolimerlerin ardışık kopolimerler olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı zamanda elde edilen kopolimerlerin bileşiminin başlangıçtaki monomer konsantrasyonuna bağlı olmadığını da ortaya koymaktadır.

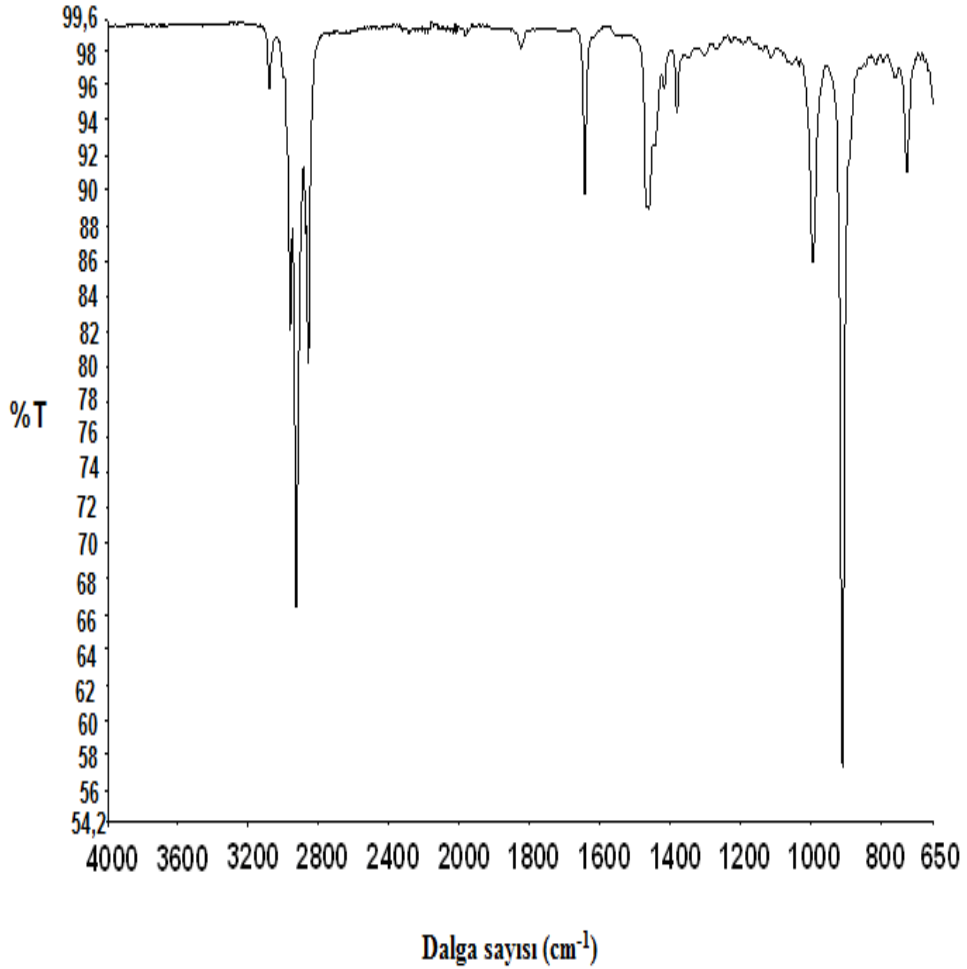
Tablo 4.11. Değişik monomer konsantrasyonlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri

%50 MA %50 1-O için hesaplanan teorik %C değeri: 67,5							
%50 MA %50 1-O için hesaplanan teorik %H değeri: 8							
Monomer Bileşimi (% mol)		Elementel Analiz Sonuçları		C'a göre hesaplanan % bileşimler		H'e göre hesaplanan % bileşimler	
MA	O-1	%C	%H	%MA	%O-1	%MA	%O-1
30	70	68,15	8,16	48,24	51,76	48,67	51,33
40	60	68,04	8,20	48,54	51,46	48,33	51,67
50	50	67,95	8,15	48,78	51,22	48,75	51,25
60	40	67,92	8,1	48,86	51,14	49,17	50,83
70	30	67,70	8,07	49,46	50,54	49,42	50,58

4.4.4. FTIR sonuçları

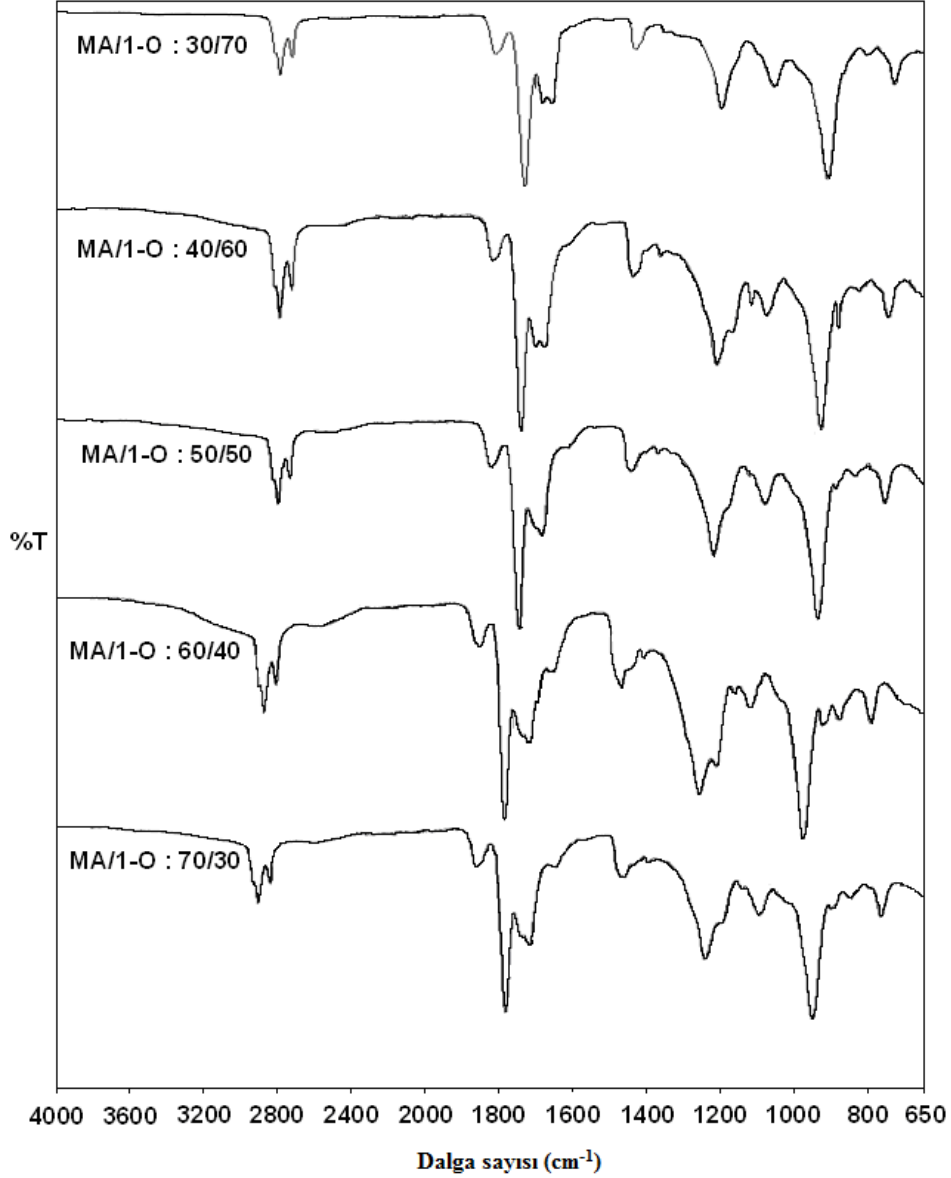
FTIR spektrumları yapıların aydınlatılmasında ve polimerizasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi vermektedir. Bu çalışmada kullanılan monomerler 1-okten'in FTIR spektrumları **Şekil 4.29**'da görülmektedir.

1-okten'de gözlenen bantlar: 3079 cm^{-1} C-H gerilme bandı (asimetrik) ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 2958 cm^{-1} C-H gerilme bandı (simetrik) ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 2925 cm^{-1} C-H gerilme bandı (asimetrik); 2856 cm^{-1} C-H gerilme bandı (simetrik); 1641 cm^{-1} C=C gerilme bandı; 1459 cm^{-1} C-H eğilme bandı (asimetrik); 1379 cm^{-1} C-H eğilme bantları (simetrik) görülmektedir.



Şekil 4.29. 1-okten monomerinin FTIR spektrumu

5 farklı monomer bileşiminde sentezlenen kopolimerlerin FTIR spektrumları **Şekil 4.30**'da görülmektedir. Bu şekilde %30 MA-%70 1-O olarak hazırlanan ve % 70 MA-%30 1-O'a doğru azalan spektrumlar bulunmaktadır. Şekilden anlaşılacağı gibi elde edilen spektrumlarda önemli değişikliklerin olmadığı görülmektedir. Bu sentezlenen kopolimerlerin kullanılan monomer bileşim oranlarına bağlı olmaksızın birbirine benzediği görülmektedir.



Şekil 4.30. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA-*alt*-0-1) kopolimerlerinin FTIR spektrumları

Farklı konsantrasyonlarda sentezlenen kopolimerler genellikle 2925-2855 cm^{-1} aralığında geniş bir bant şeklinde O-1 ve MA 'in yapısında bulunan, C-H gerilme bantları gözlenmektedir. MA 'de gözlenen karbonil (C=O) piki 1776-1727 cm^{-1} 'de gözlenirken (Rzaev vd., 2008), kopolimerdeki karbonil (C=O) piki 1774 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. MA' de gözlenen C-O-C piki 1219-1056 cm^{-1} 'de gözlenirken (Rzaev vd., 2008),kopolimerdeki C-O-C piki 1219 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.Karbonil ve C-O-C yapısı sadece maleik anhidrit de olduğu için kopolimerde bu yapıların çıktığı değerler pek değişmemiştir.Monomerlerde gözlenen C=C grubu 1631-1641 cm^{-1} 'de (Mazi vd., 2006) gözlenirken, kopolimerde bu pik tamamen kaybolmuştur. Bu da bize polimerizasyonun gerçekleştiğini ve kopolimerin oluştuğunu kanıtlamaktadır

Kopolimerlerin oluşumu FTIR metodu ile de saptandı. Kopolimerlerin oluşum analizi için özellikle MA ve okten-1 birimlerinin miktarını saptamak için, 1079 cm^{-1} deki C-O-C gerilme bandı (MA için) (Dinçer vd., 2002), 1455 cm^{-1} deki (1-O için) CH_2 eğilme bandı karakteristik absorpsiyon pikleri olarak kullanılmıştır. En az değişimin görüldüğü 1775 cm^{-1} 'de ki bant standart bant olarak kullanılmıştır.

Farklı başlangıç monomer oranları ile sentezlenen poli(MA-co-1-O) kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları **Tablo 4.12** ' de verilmiştir.

Tablo 4.12. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA-co-1-O) kopolimerlerinin FTIR analiz sonuçları

Monomer Konsantrasyonları (%mol)		%m ₁ (mol)	%m ₂ (mol)	m ₁ /m ₂
MA	1-O			
30	70	48,1	51,9	0,93
40	60	48,7	51,3	0,95
50	50	49,0	51,0	0,96
60	40	48,9	51,1	0,96
70	30	49	51,0	0,96

Tablo 4.11 incelendiğinde FTIR sonuçlarının elementel analiz sonuçlarını desteklediği ve elde edilen kopolimerlerin bileşiminin monomer konsantrasyonuna bağlı kalmaksızın ardışık olduğunu ortaya koymaktadır.

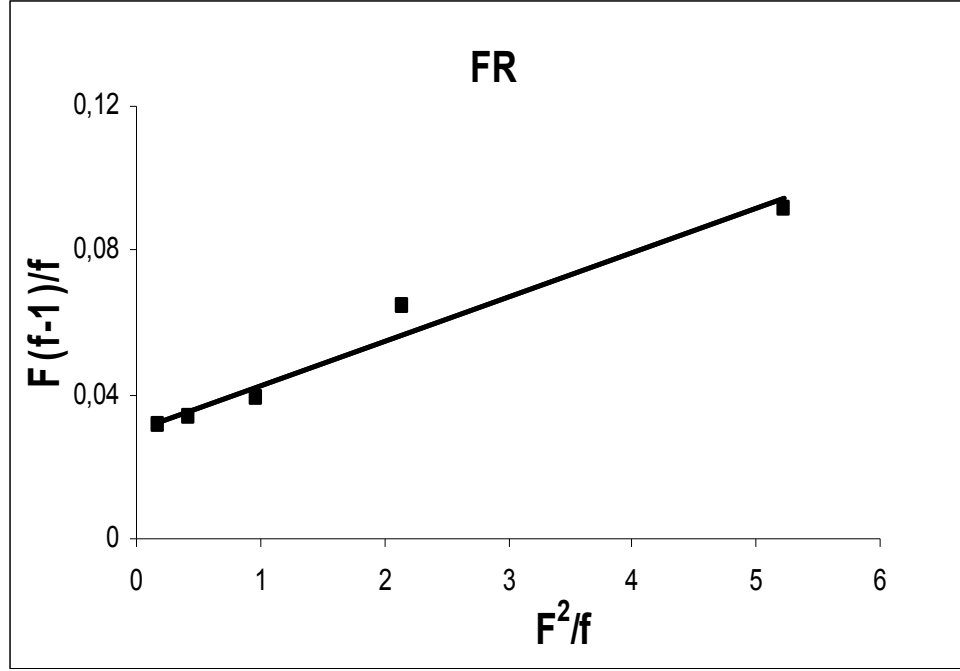
4.4.5. Monomer reaktiflik oranları

Monomer reaktiflik oranları kopolimer bileşimindeki monomer miktarlarını hesaplayabilmek için önemli bir parametredir. Finemann Ross (3.7) ve Kelen Tüdös (3.6) eşitlikleri kullanılarak kopolimerizasyon sabitleri olan r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

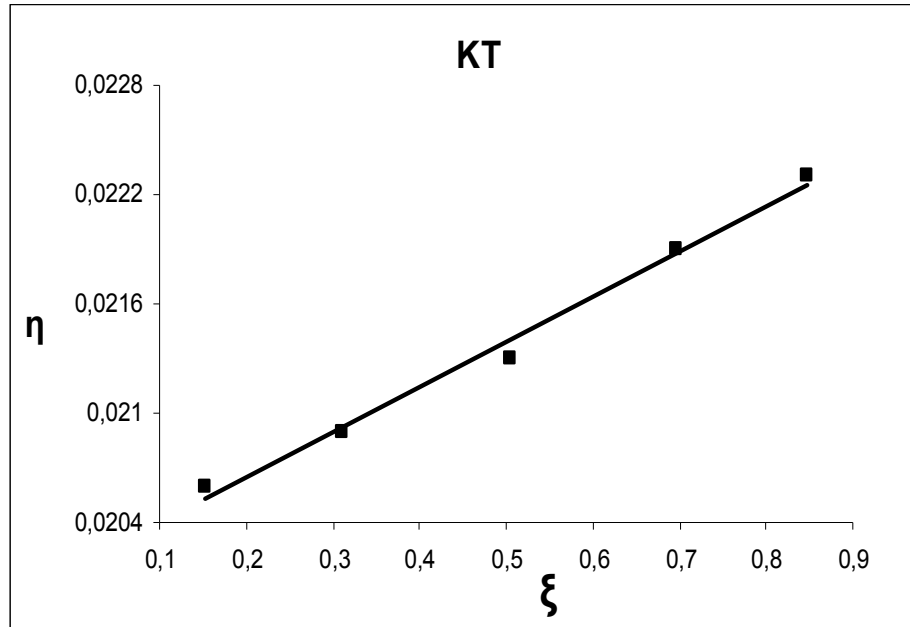
Değişik monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA-*alt*-O-1) kopolimerlerinin absorban spektrumlarından elde edilen verilerle Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross eşitlikleri kullanılarak hesaplanan değerler **Tablo 4.13**'de verilmiştir. Verilerden yararlanılarak çizilen grafikler ise **Şekil 4.31** ve **Şekil 4.32**'de verilmiştir.

Tablo 4.13. Farklı monomer yüzde bileşimlerinde sentezlenen poli(MA-*alt*-1-O) kopolimerlerinin Finemann Ross ve Kelen Tüdös eşitliğine göre hesaplanan değerleri

Monomer bileşim oranı (% mol)		Kopolimer Kompozisyonu (%mol)		Fineman- Ross Eşitliği		Kelen-Tüdös Eşitliği		
MA	1-O							
M_1	M_2	m_1	m_2	F^2/f	$F(f-1)/f$	$(\alpha+F^2/f)$	η	ξ
30	70	48,1	51,9	0,170	0,031	1,110	0,153	0,0206
40	60	48,7	51,3	0,422	0,034	1,362	0,309	0,0209
50	50	49,0	51,0	0,961	0,039	1,900	0,505	0,0213
60	40	48,9	51,1	2,153	0,064	3,093	0,696	0,0219
70	30	49	51	5,230	0,091	6,171	0,848	0,0223



Şekil 4.31. Fineman-Ross eşitliğinden poli(MA-*alt*-1-O) kopolimerleri için elde edilen grafik



Şekil 4.32. Kelen Tüdös eşitliğinden poli(MA-*alt*-1-O) kopolimerleri için elde edilen grafik

İki grafikten elde edilen eğimler ve y-eksenini kesen noktalardan faydalanarak r_1 , r_2 ve $r_1.r_2$ değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler **Tablo 4.14**'de verilmiştir.

Tablo 4.14. Finemann Ross ve Kelen Tüdös eşitliklerine göre hesaplanan monomer reaktiflik oranları

METHOD	r_1	r_2	$r_1.r_2$
FR	0,0291	0,0127	0,00096
KT	0,0291	0,011	0,0003

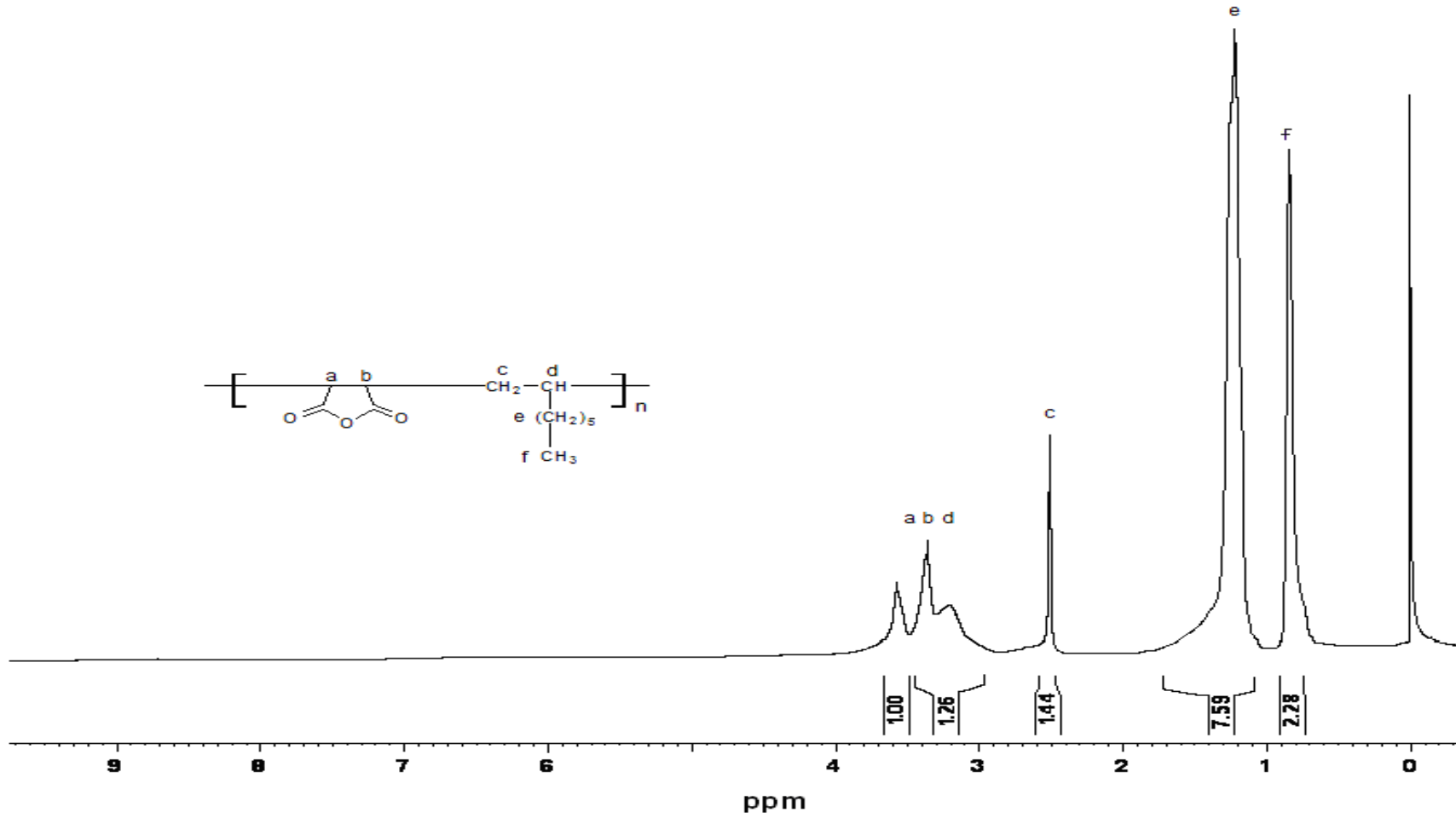
Monomer reaktiflik oranlarının çarpımının sıfıra çok yakın çıkması, sentezlenen kopolimerin ardışık kopolimer olduğunu göstermektedir (Mazı vd., 2006).

4.4.6. NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

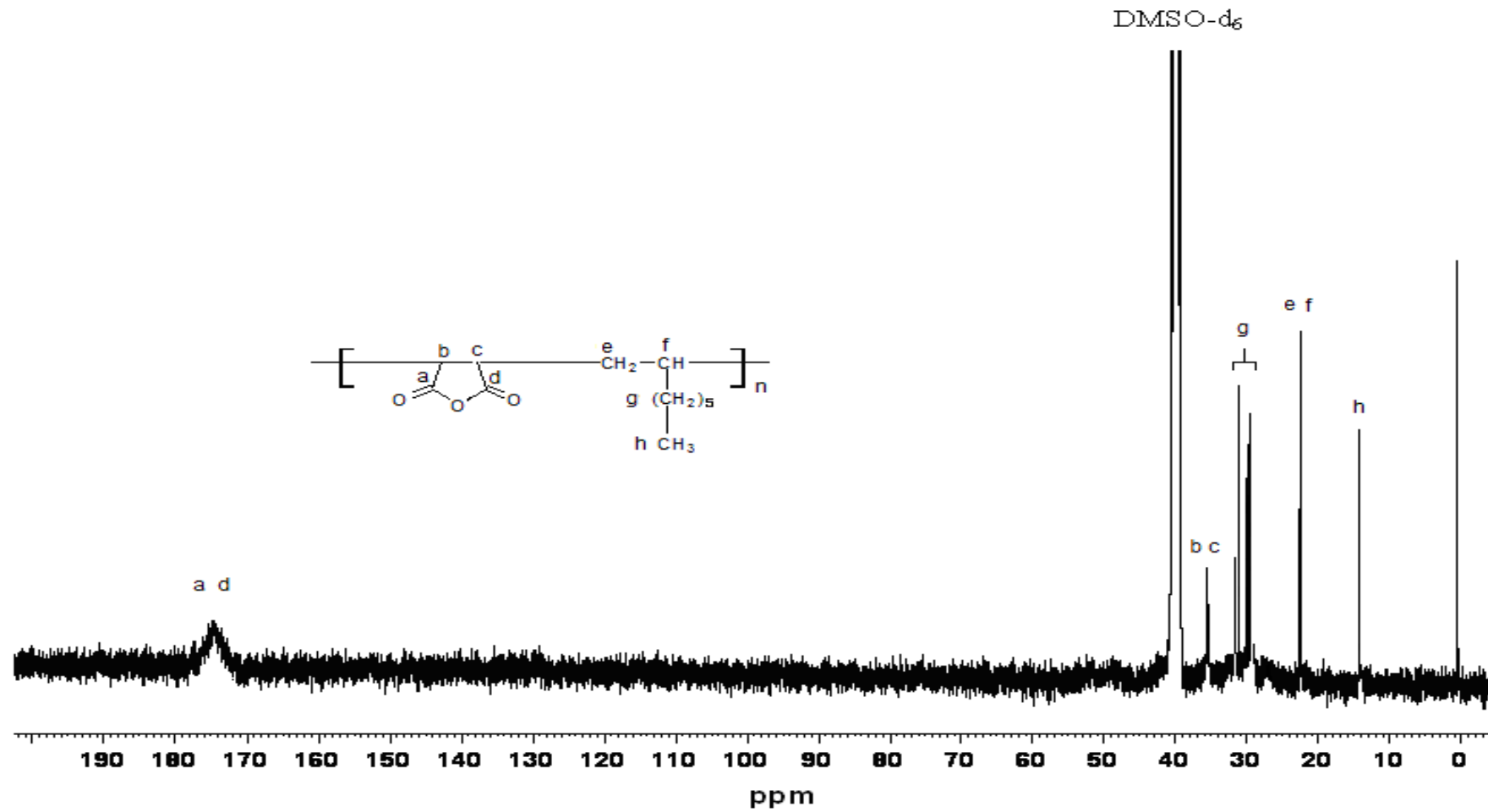
Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu için yapılan analizlerden biri de NMR analizleridir. %50-%50 monomer derişiminde hazırlanan kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu **Şekil 4.33** ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu da **Şekil 4.34**'de verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 0,8 ppm civarında 1-oktenin uç grubu olan $-\text{CH}_3$ protonları, 1,1-1,4 ppm arasında 1-oktene ait yan yana olan 5 tane $-\text{CH}_2$ grubunun protonları, 2,5 ppm'de 1-oktenin polimer zinciri içerisindeki $-\text{CH}_2$ protonları, 3,1-3,7 ppm arasında ise maleik anhidritin iki tane $-\text{CH}$ protonu (Jiang vd., 2009) ile beraber 1-oktenin polimer zinciri içerisindeki $-\text{CH}$ protonu iç içe çıkmıştır.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 14 ppm'de 1-oktenin $-\text{CH}_3$ C'u, 1-oktenin zincir içerisindeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ karbonları maleik anhidrite bağlı olduklarından yüksek alanlara kayarlar ve 23 ppm'de çıkmışlardır. 28-32 ppm arasında ise 1-oktenin yan yana bulunan 5 tane $-\text{CH}_2$ grubunun karbon atomları, 35 ppm'de ise maleik anhidritin iki tane $-\text{CH}$ karbonu çıkmıştır. Son olarak maleik anhidritin 2 tane $\text{C}=\text{O}$ grubunun karbon atomları 175 ppm'de çıkmıştır (Tenhaeff vd., 2007).



Şekil 4.33. Poli(maleik anhidrit-*alt*-1-okten)'in ¹H-NMR spektrumu

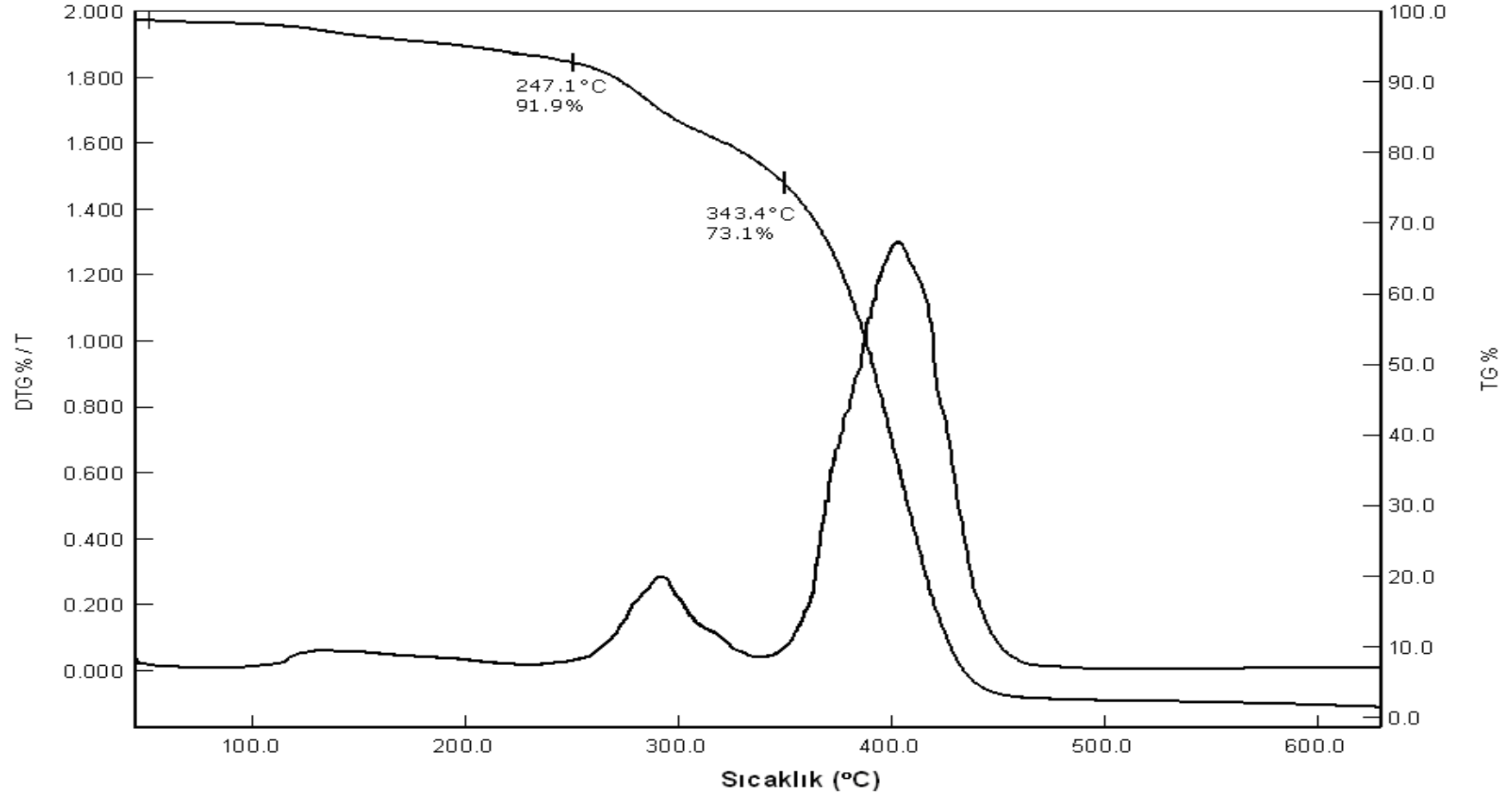


Şekil 4.34. Poli(maleik anhidrit-*alt*-1-okten)'in ^{13}C -NMR spektrumu

4.4.7. TGA Analizi

Karakterizasyon aşamasında yapılan analizlerden biri de termogravimetrik analizdir (TGA). %50-%50 monomer mol oranlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit-*alt*-1-okten)'in TGA spektrumu **Şekil 4.35**'de yer almaktadır.

130°C'de başlayıp 247°C'de tamamlanan birinci bozunma basamağı %8,1'lik bir kütle kaybına sebep olmuştur (Wu vd., 2007). Kopolimerin hidroliz olmuş halinin tekrarlanan biriminin molekül ağırlığı 228g/mol olduğuna göre bu yüzdeye karşılık gelen bir su molekülünün kütlesidir. Maleik anhidritin kopolimerlerinde bu sıcaklık aralığında başka bir bozunmaya rastlanmamıştır (Mao vd., 2006). 343°C'de tamamlanan ikinci bozunma basamağı ise %18.8'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (Sun vd., 2010). Bu kütle kaybı da molekül ağırlığı 44g/mol olan CO₂ molekülüne tekabül etmektedir. Üçüncü ve son basamakta ise geri kalan polimerin parçalanması ve gaz halinde ortamdaki ayrılması olarak açıklanabilir.



Şekil 4.18. %50 - %50 monomer mol oranlarında hazırlanan poli(maleik anhidrit-*alt*-1-okten)'in TGA spektrumu

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada farklı monomer konsantrasyonlarıyla maleik anhidrit'in, 1-okten ve 1-deken ile kopolimerleri sentezlenip karakterize edilmiştir. Sentezler benzoil peroksit başlatıcısı (%1) kullanılarak 8 saatte gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu için FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA, vizkozimerik yöntem, titrasyon ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Elementel analiz, titrasyon ve FTIR yöntemleriyle hem sentezlenen kopolimerlerin yapıları aydınlatılmış hem de kopolimerlerin bileşimleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen kopolimerlerin yapısının monomer derişimine bağlı kalmaksızın %50-%50 oranında oluştuğunu ortaya koymuştur.

25±0,02°C sıcaklıkta yapılan vizkozimetrik ölçümlerin sonuçları çok bilinen Huggins ve Kraemer eşitlikleriyle değerlendirilmiş ve bu eşitliklerden elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu eşitlikler ve çizilen grafikler yardımıyla elde edilen intrinsik vizkozite değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Buradan yola çıkılarak sentezlenen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğu söylenebilir (Mazı vd., 2006). Ayrıca poli(maleik anhidrit-*alt*-1-okten)'in intrinsik vizkozite değerleri poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken)'in intrinsik vizkozite değerlerinden yüksek çıkmıştır. Bu da sentezlenen kopolimerler içerisinde poli(maleik anhidrit-*alt*-1-okten)'in molekül ağırlığının poli(maleik anhidrit-*alt*-1-deken)'in molekül ağırlığından daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır (Boztuğ vd., 2007).

FTIR spektrumlarından monomerler için spesifik bantlar seçilerek kopolimerlerin bileşimi saptanmaya çalışıldı. Daha sonra bu verilerden de yola çıkılarak çok iyi bilinen Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös eşitlikleri yardımıyla monomerlerin reaktiflik oranları (r_1 ve r_2) hesaplandı. $r_1.r_2$ çarpımının sifıra yakın çıkması bu kopolimerlerin ardışık kopolimerler olduğunu göstermiştir (Mazı vd., 2006).

Son olarak, sentezlenen kopolimerlerin termal kararlılıkları incelenmiştir. Elde edilen spektrumlardan kopolimerlerin 3 basamaklı bir bozunmaya uğradığı, bu basamaklardan birincisinin H_2O , ikincisinin ise CO_2 gazı çıkışı olduğu anlaşılmıştır. Son basamakta ise geriye kalan polimerin parçalanarak gaz çıkışı şeklinde uzaklaşması olarak açıklanmıştır (Sun vd., 2010).

Bundan sonraki çalışmalarda, sentezlenen kopolimerlerin üzerine enzim immobilize edilmesi ve biyosensör oluşturulması planlanmaktadır. Şu anda ileriki çalışmalar için araştırmalar yapılmaktadır. Amaç immobilize edilecek enzimi, nerelerde ve nasıl kullanılabileceğini belirlemektir. Biyosensör oluşturma aşamasında ise öncelikle bazı hastalıkların teşhisinde kullanılacak kimyasallar tespit edilecek ve bu kimyasalların sentezlenen kopolimerlere aşılması gerçekleştirilecektir.

KAYNAKLAR

Akar, A. (1989). *Polimer Kimyasına Giriş*. İ.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

Akdemir, Z.S. (2005). *pH ve Sıcaklığa Duyarlı Faz Geçişi Gösteren İç İçe Girmiş Polimerik Ağ Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Baysal, B. (1994). *Polimer Kimyası*. ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları. 442s. İstanbul.

Basan, S., (2001). *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 263.

Boztuğ, A. (1995). *Bazı Maleik Anhidrit Terpolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Boztuğ, A., Basan, S. (2006). The modification characterization of maleic anhydride-styrene-methyl metacrylate terpolymer by poly(ethylene adipate). *Journal Molecular Structure*, **830**, 126-130.

Coşkun, M. (2002). *Polimer Kimyası*, Fırat Üniversitesi Yayınları

Cowie, J. M. G. (1985). *Alternating Copolymers*, Plenum Press, New York.

Davies, M.C., Dawkins, J.V. ve Hourston, D.J. (2005). Radical copolymerization of maleic anhydride and substituted styrenes by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer*, **46**, 1739-1753.

Demircan, D., Kibarer, G., Güner A., Rzaev Z.M.O., Ersoy E. (2008). The synthesis of oly(MA-alt-NIPA) copolymer, spectroscopic characterization, and the investigation of solubility profile-viscosity behavior. *Carbohydrate Polymers*, **72**, 682-694

Dinçer, S., Köseli, V., Kesim, H., Rzaev, Z.M.O., Pişkin E., (2002). Radical copolymerization of N-isopropylacrylamide with anhydrides of maleic and citraconic acids. *European Polymer Journal*, **38**, 2143-2152.

Grombe, R., Gouzy, M.F., Nitschke, M., Komber, H., Werner, C. (2006). Preparation and characterization of glycosylated maleic anhydride copolymer thin films. *Colloids and Surfaces*, **284-285**, 295-300.

Gülpınar, A. (2010). *Poli(Metil Vimil Eter-alt-Maleik Anhidrit) kopolimerlerinin geçiş metali komplekslerinin UV- görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak termodinamik parametrelerin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.

Haddadine-rahmoun, N., Amrani, F., Arrighi, V., Cowie, J.M.G. (2008). Interpolymer complexation in hydrolysed poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(styrene-co-4- vinyropyridine). *European Polymer Journal*, **44**, 821–831.

Hirano, T., Todoroki, T., Kato, S., Yamamoto, H., Galicetti, P. Veronese, F. Maeda, H. Ohashi, S. (1994). Synthesis of the conjugate of superoxide dismutase with the copolymer of divinyl ether and maleic anhydride retaining enzymatic activity. *Journal of Controlled Release*, **28**, 203-209.

Işık, Y. (2006). *Hepten-1-maleik anhidrit-stiren terpolimeri ve epoksi reçinesi esnasında yapıştırıcı kompozitin hazırlanması* (Yüksek Lisans Tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas

Kahraman, G., Beşkardeş, O., Rzaev, Z.M.O. ve Pişkin, E. (2004). Bioengineering polyfunctional copolymers. VII. Synthesis and caharacterization of copolymers of p-vinylphenyl boronic acid with maleic and citraconic anhydrides and their self-assembled macrobranched supramolecular architectures. *Polymer*, **45**, 5813-5828.

Kemik, Ö.F. (2009). *Makroinimer Varlığında Yeni Hidrojellerin sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılıp Geri Kazanımlarında Kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Kesim, H., Rzaev, Z.M.O., Dinçer, S. ve Pişkin, E. (2003). Functional bioengineering copolymers. II. Synthesis and characterization of amphiphilic poly(N-isopropyl acrylamide-co-maleic anhydride) and its macrobranched derivatives. *Polymer*, **44**, 2897-2909.

Keskin, B. (2009). *Maleik anhidrit kopolimerinin paraseyamol ile kimyasal modifikasyonu ve kontrollü salınımının incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.

Kıroğlu, M. (2002). *Alil fenil eter-maleik anhidrit-stiren terpolimeri ve epoksi reçinesi temelinde hazırlanan yapıştırıcıların incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Kurucu, G. (2009). *Maleik anhidrit ardışık kopolimerlerinin bor içeren türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühensiliği Anabilim dalı, Ankara.

Li, Y., Turner, S.R. (2010). Free radical copolymerization of methyl substituted stilbenes with maleic anhydride. *European Polymer Journal*, **46**, 821–828.

Maeda, H. (1991). The enhanced permeability and retention (E P R) effect in tumor vasculature: The key role of tumor-selective macromolecular drug targeting. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **6**, 181.

Mao, M., Turner, R. (2006). Synthesis and characterization of highly functionalized polymers based on N,N,N₀,N₀-tetraalkyl-4,4,0-diaminostilbene and maleic anhydride. *Polymer*, **47**, 8101-8105.

Matoğlu, E. (2007). Synthesis and characterization of poly (vinyl phosphonic acid-co-anhydride [maleic, citraconic, itaconic]). (A Thesis Of Master Of Science). Hacettepe üniversitesi, Ankara.

Mazi, H. Emregül, E. Ve Rzaev Z.M.O. (2006). Preparation and properties of intervase immobilized on a poly(maleic anhydride-co-hexene-1) membrane. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*. **17**, 824-835.

Mazi, H., Kibarar, G., Emregul, E. and Rzaev, Z.M.O. (2006). Bioengineering Functional Copolymers. IX. Poly[(Maleic Anhydride-co-Hexene-1)-g-Poly(Ethylene Oxide)]. *Macromolecular Bioscience*, **6**, 311-321.

McNeill, I.C., Ahmed, S. ve Gorman, J.G. (1999). Thermal degradation studies of alternating copolymers:VI. Degradation of the alternating copolymer of allyl acetate and maleic anhydride: thermal analysis and product analysis studies. *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 265-271.

Park, E.S., Yoon, J.S., (2002). Synthesis of Polyethylene-graft-Poly(styrene-co-maleic anhydride) and Its Compatibilizing Effects on Polyethylene/Starch Blends. *Department of Chemical Science and Engineering*, 402-751 .

Poyraz, B. (2006). *N-1,3-Tiyazol Metakrilamit Monomerinin Sentezi ve Glisidil Metakrilatla Kopolimerizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. Wiley Interscience.

Rzaev, Z.M.O. (1984). *Polymers and copolymers of maleic anhydride*. Elm, Baku (in Russian).

Rzaev, Z.M.O., Salamova, Ü. Ve Akovalı, G. (1998). Complex-radical copolymerization of 2,4,4-trimethylpentene-1 with maleic anhydride. *European Polymer Journal*, **34**, 981-985.

Rzaev, Z. M. O. (2000). Complex-radical alternating copolymerization. *Progress in Plymer Science*, **25 (2)**, 163-217.

Saçak, M. (2008). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi.

Sato, T. Kojime, K. Ihda, T. Sunamoto, J., Ottenbrite, R.M. (1986). *Journal of Bioactive and Compatible Polymer*, **1**, 148.

- Sun, X.K., Zhang, X.H., Chen, S., Du, B.Y., Wang, Q., Fan, Z.Q., Qi, G.R. (2010). One-pot terpolymerization of CO₂, cyclohexene oxide and maleic anhydride using a highly active heterogeneous double metal cyanide complex catalyst. *Polymer*, **51**, 5719-5725.
- Tenhaeff, W.E., Gleason, K.K., (2007). Initiated chemical vapor deposition of perfectly alternating poly(styrene-alt-maleic anhydride). *Surface & Coatings Technology*, **201**, 9417-9421.
- Trivedi, B. C. , Culbertson, B. M., (1982), *Maleic Anhydride*, Plenum press, New York.
- Veron, L., Bignicourt, M.C.D., Delair, T., Pichot, C., Mandrand, B., (1996) *Journal of Applied Polymer Science*, **60(2)**, 235.
- Yang, L., Zhang, F., Endo, T., Hirotsu, T., (2002). Structural of maleic anhydride grafted polyethylene by ¹³C NMR spectroscopy. *Polymer*, **43**, 2591-2594.
- Yılmaz, A. (2006). *Maleik anhidritle Graftlanmış Oligomerlerin ve i-PP/Silikat Nanokompozitlerin Tepkimeli Ekstrüzyon Yöntemiyle Sentez ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zengin, H.B., Basan, S. Ve Ekberov, O.H. (2005). Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin amid ve imid türevlerinin sentezi ve ısıl davranışları. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, **26**.
- Zhou, J., Wang, L., Wang, C., Chen, T., Yu, H. Ve Yang, Q. (2005). Synthesis and self-assembly of amphiphilic maleic anhydride-stearyl methacrylate copolymer. *Polymer*, **46**, 11157-11164.
- Zhongqing, H., Zhicheng, Z., Guixi, Z. ve Weijun, L. (2005). Complex-radical terpolymerization of styrene, maleic anhydride, and *N*-vinyl pyrrolidone via γ -ray radiation: Synthesis, characterization, and micellization. *Polymer*, **46**, 12711-12715.
- Zhu, L., Yi, Z., Liu, F., W, Z.X., Zhu, K.B., XU, Y.Y. (2008). Amphiphilic graft copolymers based on ultrahigh molecular weight poly(styrene-alt-maleic anhydride) with poly(ethylene glycol) side chains for surface modification of poly(ethersulfone) membranes. *European Polymer Journal*, **44**, 1907-1914.
- Quijada, R., Guevara, J.L., Galland, G.B., Rabaliati, F.M. ve Lopez-Majada, J.M. (2005). Synthesis and properties coming from the copolymerization of propene with α -olefins using different metallocene catalysts. *Polymer*, **46**, 1567-1574.
- Xie, H.Q., Zhan, X.G., Xie, D. (2004). Study on Esterification of Acrylic Phenolic Resin by Maleic Anhydride and Photocrosslinking Properties of the Alkali-Soluble Product. *Published online in Wiley InterScience*.
- Wu, H.L., Wang, C.H., Ma, M.C.C., Chiu, Y.C., Chiang, M.T., Chiang, C.L. (2007). Preparations and properties of maleic acid and maleic anhydride functionalized

multiwall carbon nanotube/poly(urea urethane) nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **67**, 1854–1860.

Wu, L., Shen, C., Chen, H., Gao, C. (2006). CO₂ facilitated transport through an acrylamide and maleic anhydride copolymer membrane. *Desalination*, **193**, 313–320.