

**GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(MALEİK ANHİDRİT-*alt*-
SİKLOPENTEN)'İN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**KİMYA BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

MEHMET SONER KAYA

EYLÜL 2011

**Poli(Maleik Anhidrit-*alt*-Siklopenten)'in Sentezi ve
Karakterizasyonu**

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman
Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI**

Mehmet Soner KAYA

Eylül 2011

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ

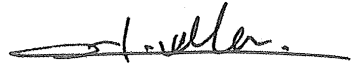
Tezin Adı: : Poli(Maleik Anhidrit-*alt*-Siklopenten)'in Sentezi ve
Karakterizasyonu

Öğrencinin, Adı Soyadı : Mehmet Soner KAYA
Tez Savunma Tarihi : 06.09.2011

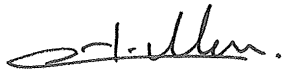
Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı


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.



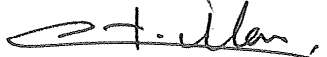
Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI
Tez Danışmanı

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

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Ahmet KAYA
Doç. Dr. Emel EMREGÜL
Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI

İmzası




ÖZET

POLİ(MALEİK ANHİDRİT-*alt*-SİKLOPENTEN)'İN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

KAYA, Soner Mehmet
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü
Tez Yöneticisi: Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI
Eylül 2011, 67 sayfa

Bu çalışmada, poli(maleik anhidrit-*alt*-siklopenten)'in kompleks radikal kopolimerizasyonu şeklinde sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Kopolimer 5 farklı monomer bileşiminde çözeltiler hazırlanarak sentezlenmiştir. Sentezler çözelti fazında, benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak 70°C sabit sıcaklıkta azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kopolimerler, metanolde çöktürülmüş, yüksek miktarda dioksan ile yıkanmış ve 40°C'de vakum altında kurutulmuştur.

Kopolimerlerin karakterizasyonu için NMR, FTIR, TGA, elementel analiz, titrasyon ve vizkozimetrik yöntemler kullanılmıştır. 25±0,02°C'de yapılan vizkozimetrik ölçümler farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen ürünlerin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu göstermiştir. FTIR, elementel analiz ve titrasyon yöntemleriyle kopolimerlerin bileşimi bulunmuştur.

Son olarak kopolimerlerin monomer reaktivite oranları FTIR yöntemiyle hesaplanmış ve sonuçlar kopolimerlerin ardışık kopolimerler olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Maleik Anhidrit, Siklopenten, Kopolimer, FTIR, TGA, NMR, Elementel Analiz, Vizkozite, Ardışık.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(MALEIC ANHYDRIDE-*alt*-CYCLOPENTENE)

KAYA, Soner Mehmet
M.Sc. in Chemistry Department
Supervisor: Assist.Prof.Dr. Hidayet MAZI
September 2011, 67 pages

In this study, the synthesis and characterization of poly(maleic anhydride-*alt*-cyclopentene) were carried out as complex radical copolymerization.

The copolymer was synthesized by preparation of solution of five different monomer compositions. The syntheses were performed in solution phase at 70°C and nitrogen atmosphere by using benzoyl peroxide as initiator. The synthesized copolymers precipitated with methanol, then washed with several portions of dioxane and dried at 40°C under vacuum.

For the characterization of the copolymers NMR, FTIR, TGA, elemental analysis, titration and viscosimetric methods were used. Viscosimetric measurements carried out at 25±0,03°C were showed that the molecular weight of the obtained products is very close to each other. Composition of the copolymers were analyzed by FTIR, elemental analysis and titration methods.

Finally, the monomer reactivity ratios of the copolymers were calculated by FTIR method and the results showed that the copolymers are alternating.

Keywords: Maleic Anhydride, Cyclopentene, Copolymer, FTIR, NMR, TGA, Elemental Analysis, Viscosity, Alternating.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğiyle yanımda olan, bilgi ve tecrübeleriyle her konuda beni yönlendiren, huzurlu çalışma ortamı ve imkanlar sağlayan çok değerli danışman hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI'ya,

NMR sonuçlarının yorumlanmasında bana yardımcı olan sayın Yrd.Doç.Dr. Tuğba TAŞKIN TOK'a,

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar imkanlarını bizden esirgemeyen sayın Prof.Dr. Ahmet KAYA'ya,

Araştırmalarım süresince desteklerini esirgemeyen sayın Doç.Dr.Emine Elçin EMRE ve sayın Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ'e, bölümümüz araştırma görevlilerinden çok değer verdiğim sayın Yusuf YILMAZ'a

Gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan ve her türlü desteklerini esirgemeyen organik ve anorganik laboratuvarı çalışanlarına, tüm deneysel çalışmalarını ortak yürüttüğümüz çok değerli laboratuvar arkadaşlarım, M. Yusuf ÖZDEMİR, Gaye ULUÇ ve Süheyla BAYRAM'a, yüksek lisans çalışmalarım süresince benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü konuda bana yardımcı olan çok sevdiğim arkadaşlarım Erdem ERGAN, Yusuf SICAK ve Ahmet Oral SARIOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Son olarak benden maddi manevi hiçbir yardımlarını eksik etmeyen, her türlü fedakârlığı karşılıksız ve minnetsiz yapan, her zaman yanımda olan aileme ve benim için hayatımda önemli bir yere sahip olan teyzeme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLOLAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
BÖLÜM 2:GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerlerin Tanımı.....	3
2.2. Polimerin Oluşabilmesi İçin Gerekli Şartlar.....	4
2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
2.3.1. Molekül kütlesine Göre sınıflandırma.....	6
2.3.2. Doğal ve Yapay Kopolimerler.....	6
2.3.3. Sentez Yöntemine Göre Sınıflandırma.....	6
2.3.3.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	7
2.3.3.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu.....	7
2.3.4. Başlatıcılar ve Özellikleri.....	8
2.3.4.1. Benzoil peroksit (BPO).....	9
2.3.4.2. Azo-bis-izobütironitril (AIBN).....	9
2.3.5. Zincirlerin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma.....	10
2.3.6. Isıya Karşı Gösterdiği Davranışa Göre Sınıflandırma.....	11
2.3.7. Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma.....	11
2.3.7.1.Homopolimerler.....	12

2.3.7.2. Kopolimerler.....	13
2.4. Polimerlerde Vizkozite Kavramı.....	14
2.5. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları.....	18
2.5.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı.....	18
2.5.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı	19
2.5.3. Vizkozimetrik Ortalama Molekül Ağırlığı.....	19
2.6. Hidrofobik ve Hidrofilik Özellikler.....	21
2.7. Kopolimer Bileşimi ve Monomer Reaktivlik Oranları.....	23
2.7.1. Fineman-Ross Denklemi.....	23
2.7.2. Kelen-Tüdös Eşitliği.....	23
2.8. Maleik Anhidritin Özellikleri.....	24
2.9. Maleik Anhidrit'in Kopolimerleri.....	24
2.10. Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Uygulama Alanları.....	25
2.11. Siklopenten'in Özellikleri.....	31
2.12. Siklopenten Monomerinin Uygulama Alanları.....	31
BÖLÜM 3: GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	33
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
3.2. Poli(Maleik Anhidrit- <i>alt</i> -Siklopenten) Kopolimerinin Sentezi.....	34
3.3. Yapılan Analizler.....	35
3.3.1. Vizkozimetrik Analiz Tayini.....	35
3.3.2. Asit Sayısı Tayini.....	35
3.3.3. Elementel Analiz Tayini.....	36
3.3.4. FT-IR Analizleri.....	36
3.3.5. ¹ H -NMR Analizleri.....	38
3.3.6. ¹³ C-NMR Analizleri.....	38
3.3.7. TGA Analizleri.....	38
BÖLÜM 4: BULGULAR.....	39
4.1. Poli(Maleik Anhidrit- <i>alt</i> -Siklopenten) Kopolimerinin Sentezi.....	39
4.1.1. Kopolimer Karakterizasyonu.....	40
4.1.1.1. Elementel Analiz.....	40
4.1.1.2. Vizkozimetrik Ölçüm.....	41
4.1.1.3. Asit Sayısı Tayini.....	48

4.1.1.4. FT-IR Sonuçları.....	49
4.1.1.5. Monomer Reaktiflik Oranları.....	53
4.1.1.6. NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	57
4.1.1.7. TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	60
BÖLÜM 5: TARTIŞMA VE SONUÇ.....	62
KAYNAKLAR.....	64

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Polimer Çözeltileri İçin Kullanılan Vizkozite Tanımları.....	16
Tablo 3.1. Kopolimer sentezin sırasında kullanılan kimyasallar, özellikleri.....	33
Tablo 3.2. Kopolimer sentezinde tüplere eklenen kimyasal miktarları.....	34
Tablo 4.1. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen reaksiyonların verim yüzdeleri.....	40
Tablo 4.2. Değişik monomer konsantrasyonlarında hazırlanan kopolimerlerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri.....	41
Tablo 4.3. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen kopolimerlerin intrinsik vizkozite değerleri.....	47
Tablo 4.4. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -Siklopenten) kopolimerinin asit sayısı	49
Tablo 4.5. Farklı monomer derişimleri ile sentezlenen kopolimerlerin FTIR analizleri sonucu elde edilen bileşimleri.....	53
Tablo 4.6. Farklı Monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen kopolimerlerin FTIR sonuçlarından elde edilen % bileşimleri ve Fineman-Ross parametreleri.....	54
Tablo 4.7. Farklı Monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen kopolimerlerin FTIR sonuçlarından elde edilen % bileşimleri ve Kelen-Tüdös parametreleri.....	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Stirenden polistirenin elde reaksiyonu.....	3
Şekil 2.2. Etilen oksitten polietilen oksit elde reaksiyonu.....	4
Şekil 2.3. Etilen glikolden polietilen glikol elde reaksiyonu.....	5
Şekil 2.4. Etilenin polietilene dönüşme reaksiyonu.....	5
Şekil 2.5. Poli(etilen adipat) sentez reaksiyonu.....	7
Şekil 2.6. Etilenden polietilen elde reaksiyonu.....	8
Şekil 2.7. Benzoil peroksit ısısal parçalanma tepkimesi.....	9
Şekil 2.8. Azo-bis-izobutironitril'in ısısal parçalanma tepkimesi.....	9
Şekil 2.9 Polimer molekülünde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri.....	10
Şekil 2.10. Doğrusal homopolimer.....	12
Şekil 2.11. Dallanmış homopolimerler.....	12
Şekil 2.12. Ardışık kopolimerler.....	13
Şekil 2.13. Blok kopolimerler.....	13
Şekil 2.14. Gelişi güzel kopolimerler.....	13
Şekil 2.15. Aşı kopolimerler.....	14
Şekil 2.16. Kapiler vizkometreler, (a) Oswald, (b) Ubbelohde, (c) Cannon Fenske vizkozimetreleri.....	15
Şekil 2.17. Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimer için molekül ağırlık Dağılımı.....	20
Şekil 2.18. Hidrofobik (suyu iten) ve hidrofilik (suyu çeken) yüzey şekilleri.....	21
Şekil 3.1. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -siklopenten) kopolimerizasyonu.....	34
Şekil 4.1. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -siklopenten) kopolimerizasyonu.....	39
Şekil 4.2. % 70 MA ve % 30 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Huggins denkleminde göre polimer konsantrasyonu ile viskozite değişimi.....	42
Şekil 4.3. % 70 MA ve % 30 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Kraemer denkleminde göre polimer konsantrasyonu ile viskozite değişimi.....	43

Şekil 4.4. % 60 MA ve % 40 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Huggins denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi.....	43
Şekil 4.5. % 60 MA ve % 40 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Kraemer denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi.....	44
Şekil 4.6. % 50 MA ve % 50 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Huggins denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi.....	44
Şekil 4.7. % 50 MA ve % 50 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Kraemer denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi.....	45
Şekil 4.8. % 40 MA ve % 60 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Huggins denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi.....	45
Şekil 4.9. % 40 MA ve % 60 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Kraemer denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi.....	46
Şekil 4.10. % 30 MA ve % 70 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Huggins denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi.....	46
Şekil 4.11. % 30 MA ve % 70 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- <i>alt</i> -SP) için Kraemer denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi.....	47
Şekil 4.12. Kopolimerin ile KOH'in etkileşme reaksiyonu	48
Şekil 4.13. Maleik anhidrit monomerinin FTIR spektrumu.....	50
Şekil 4.14. Siklopenten monomerinin FTIR spektrumu.....	50
Şekil 4.15. Farklı monomer konsatrasyonlarıyla sentezlenen kopolimer bileşimlerinin FTIR spektrumları	52
Şekil 4.16. Kelen-Tüdös eşitliğinden poli(MA- <i>alt</i> -SP) kopolimerleri için elde edilen grafik.....	56

Şekil 4.17. Fineman-Ross eşitliğinden poli(MA- <i>alt</i> -SP) kopolimerleri için elde edilen grafik.....	56
Şekil 4.18. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -siklopenten)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.19. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -siklopenten)'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.20. Poli(maleik anhidrit- <i>alt</i> -siklopenten)'in azot atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızıyla alınmış termogravimetrik spektrumu.....	60

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

1. Kısaltmalar

¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
¹³ C NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
ACN	Asenaftilen
AIBN	Azo-bis-isobutironitril
BPO	Benzoil peroksit
BSA	Bovin serum albumin
DMF	Dimetil formamit
DSC	Difarensiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTGA	Diferansiyel termogravimetrik analiz
FTIR	Fourier transform infrared
GA	Glutaraldehit
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HDPE	High density polyethylene (yüksek yoğunluklu polietilen)
LDPE	Low-density polyethylene (alçak yoğunluklu polietilen)
FR	Fineman-Ross
KT	Kelen-Tüdös
MA	Maleik anhidrit
NIPA	<i>N</i> -izopropil akrilamit
NMR	Nükleer manyetik rezonans
TGA	Termogravimetrik analiz
PE	Polietilen
PEG	Polietilen glikol
PEO	Polietilen oksit
PMAVA	Poli(maleik anhidrit-co-vinil asetat)
PMMA	Polimetil metakrilat

PU	Poliüretan
PVC	Polivinil klorür
SMA	Stiren maleik anhidrit
TDAS	<i>N,N,N',N''</i> - tetraalkil-4,4'-diaminostilben
THF	Tetrahidro furan

2. Simgeler

cm	Santimetre
dL	Desilitre
g	Gram
kcal:	Kilokalori
mg	Miligram
r	Monomer reaktiflik oranı
s	Saniye
v	Hacim

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Maleik anhidrit, her iki karbonil grubunun reaktif olması ve çifte bağdaki her iki karbonil oksijeninin çekim kuvveti nedeniyle ticari alanda geniş uygulama alanları bulmuştur. Bunların arasında gemi sanayisi, inşaat sektörü, tarım endüstrisi otomobil sektörü, makine yağlarının katkılarının üretimi, yüzey aktif maddelerin üretimi(Zhao vd., 2009), boya ve kaplama sanayisinde ve doyurulmamış poliester üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır(Mazı vd., 2006). Maleik anhidritin yapısındaki iki karbonil grubu onun esterleşme, kopolimerleşme ve kondenzasyon reaksiyonu vermesine olanak sağlamaktadır(Rzaev vd., 1984).

Maleik anhidritin kopolimerleri de 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 literatürde yer alan kopolimerlerine bakıldığında alkenlerle ardışık kopolimerler yapabildiği görülmektedir. Ancak ilginç bir nokta var ki o da yapılan tüm çalışmaların alifatik yapıdaki çift bağlar üzerinden olmasıdır. Halka içindeki çift bağ üzerinden yapılmış kopolimerleşme reaksiyonu oldukça azdır. Bu nedenle bu çalışmada bu önemli noktanın üzerinde durulmaya karar verilmiştir.

Bu çalışmada maleik anhidritin halkalı bir alken olan siklopenten ile kopolimerlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sentez radikalik reaksiyonlarla, benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilecektir. Karakterizasyon aşamasında vizkozimetrik yöntem, elementel analiz, FTIR, NMR,

TGA ve titrasyon yöntemleri kullanılacaktır. Ayrıca elde edilen kopolimerlerin FTIR, elementel analiz ve titrasyon yöntemleriyle hem monomer reaktivlik oranları hem de bileşimleri belirlenecektir.

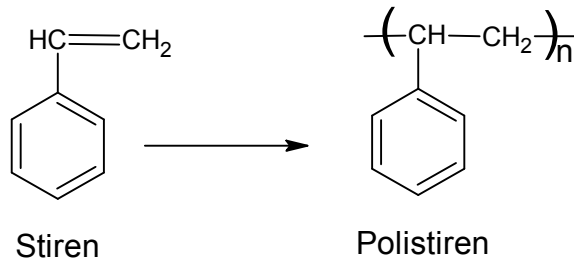
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin Tanımı

Tekrarlanan aynı veya farklı tür yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler polimer olarak tanımlanmıştır. Polimer, birbirine kimyasal bağlarla bağlı pek çok basit molekülleri (tanecik, monomer) içerir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin oluşumuna yol açan reaksiyonlara ise polimerleşme reaksiyonu (polimerizasyon) denir. Polimerler, monomer denen maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de mer (birim) denir. Polimer molekülünde yer alan mer (birim) sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2-10^6 civarındadır (Seven, 2006).

Polimer adı ise "poli + meros (çok + parçalı)" olarak Yunanca'dan gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük moleküle monomer denir. Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunabilir. Polimerler birçok küçük yapıdaki molekülün bir araya gelmesiyle oluştuğundan makromoleküldürler. Buna en basit bir örnek olarak Şekil 2.1'deki "Polistiren" verilebilir. Polistiren, bir çok stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur (Kurt, 2008).



Şekil 2.1. Stirenden polistirenin elde reaksiyonu.

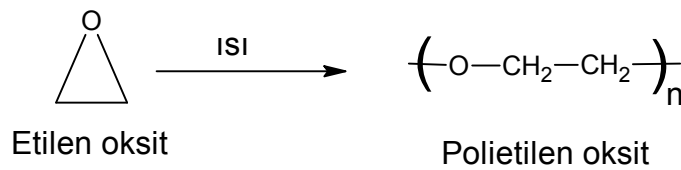
Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Canlıların yaşam sürecinde önemli rol oynayan pek çok organik polimer bulunduğu gibi, doğada da kendiliğinden oluşan pek çok inorganik polimer bulunur. Ayrıca laboratuvarlarda çeşitli yöntemler kullanılarak çok sayıda yapay polimerler üretilmiştir. Polimer zincirinin oluşmasını sağlayan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleri ile olan etkileşimleri oluşan polimerin özelliklerini belirlemede önemli bir etkidir. Böylece malzemenin özelliği istenildiğinde kullanım yerlerine göre değiştirilebilmekte ve kullanım alanı genişletilebilmektedir.

Laboratuvarlarda üretilen yapay polimerler günümüzde birçok sanayi ürününün üretilmesinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin, sıkça kullandığımız polimerlerden PVC (Poli Vinil Klorür) ve PU (Poli Üretan), termoplastik sınıfına giren polimerlerdir. Erime sıcaklıklarının üstündeki bir sıcaklıkta ısıtıldıklarında yumuşama ve işlenebilme özelliğine sahiptirler. Soğutuldukları zaman ise istenilen şekilde sertleştirilirler. Belirtilen bu özelliklere sahip maddeler plastik maddeler olarak bilinir.

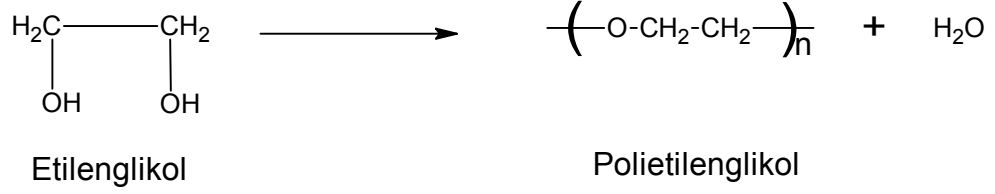
2.2. Polimerin Oluşabilmesi İçin Gerekli Şartlar

- Şekil 2.2’de görüldüğü gibi halkadaki yapılardan bir tanesi oksijen ise polimer oluşur.



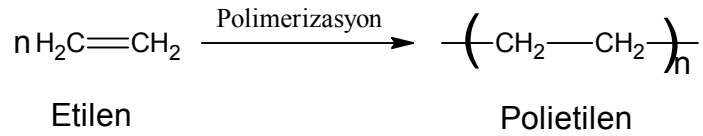
Şekil 2.2. Etilen oksitten polietilen oksit elde reaksiyonu.

- Şekil 2.3’de görüldüğü gibi monomer yapısında farklı karbon atomlarına bağlı birden fazla fonksiyonel grup bulunması halinde polimerleşme olabilir.



Şekil 2.3. Etilen glikolden polietilen glikol elde reaksiyonu.

- Şekil 2.4’de görüldüğü gibi monomer yapısında iki karbon atomu arasında π bağı bulunursa polimer oluşabilir.



Şekil 2.4. Etilenin polietilene dönüşme reaksiyonu.

2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler birçok farklı özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler;

- Molekül kütlesine göre (oligomer, makromolekül)
- Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- Organik olup olmasına göre (organik, inorganik)
- Sentez yöntemine göre (basamaklı, zincir)
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf)
- Isıya karşı gösterdiği davranışa göre (termoplast, termoset)
- Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)

2.3.1. Molekül Kütlesine Göre Sınıflandırma

Polimer, tekrarlanan birimlerden oluştuğuna göre; küçük molekül kütleli (az sayıda monomerden oluşan) polimerlerden (oligomer), yüksek molekül kütleli (çok sayıda monomerden oluşan) polimerlere (makromolekül) kadar, arada orta molekül kütleli polimerleri (polimer) kapsayan geniş bir molekül kütlesi sahiptir. Polimer zincirlerinin birbirine kimyasal (çapraz) bağlarla bağlanmasıyla büyük bir kütle haline gelmesi durumunda ise, molekül ağırlığı sonsuz olarak alınır.

2.3.2. Doğal ve Yapay Polimerler

Polimerler, her şeyden önce insanların temel gereksinimlerini karşılamalarının yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da büyük öneme sahiptir. Bitkilerde bol miktarda bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaridler, lignin, protein, pektin vb. maddeler birer doğal polimerdir (Seven, 2006).

Sürekli gelişen yeni sentez yöntemleri sayesinde her gün binlerce yeni polimer sentezlenmektedir. Polimerik malzemeler yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden dolayı kendisine bu kadar geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir. Polietilen (PE), polivinil klorür (PVC), polimetil metakrilat (PMMA) gibi yaygın olarak bilinen ve çok sık kullanılan bu yapay polimerler doğada bulunmazlar; ancak laboratuarlarda ve endüstride özel koşullarda hazırlanabilirler (Kurt, 2008).

2.3.3. Sentez Yöntemine Göre Sınıflandırma

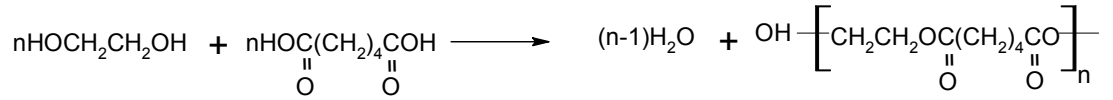
Polimerler, sentez yöntemlerine göre 2 farklı şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar;

- Basamaklı (kondensasyon) polimerizasyon
- Zincir (katılma) polimerizasyonudur.

2.3.3.1. Basamaklı Polimerizasyon;

Monomerlerden polimer zincirinin oluşması, zincir polimerleşmesinden başka basamaklı polimerleşme tepkimesiyle de gerçekleşir. Basamaklı polimerleşmede zincir polimerleşmesinden farklı olarak birbirinden farklı fonksiyonel gruplara sahip iki tane monomere ihtiyaç vardır.

Tepkimeye girecek olan her monomerin yapısında en az iki tane fonksiyonel grup bulunması gerekmektedir. İki veya daha fonksiyonlu moleküller kondenzasyon sonucu bağlanır. Örneğin poli(etilen adipat) poliesteri, etilen glikol ve adipik asit monomerlerinden Şekil 2.5 verilen reaksiyon ile kondenzasyon ürünü olan suyun uzaklaştırılmasıyla oluşur.



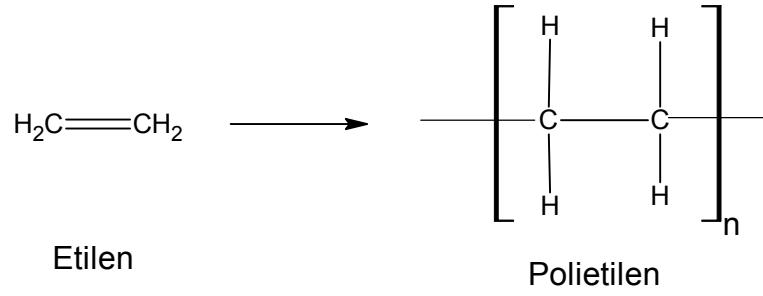
Şekil 2.5. Poli(etilen adipat) sentez reaksiyonu.

Basamaklı polimerizasyonun özellikleri aşağıda sıralanmaktadır. Bunlar;

- Büyüme monomerler, oligomerler ve polimerler arasında olur.
- Polimerizasyon derecesi düşüktür.
- Düşük molekül ağırlıklı polimer oluşur.
- Başlatıcıya ihtiyaç yoktur.
- Sonlanma basamağı bulunmaz. Uçlar her zaman aktif durumdadır.
- Başlangıç hızı yüksek, monomerler ve fonksiyonel gruplar tükendiği için polimerizasyon hızı zamanla azalır.

2.3.3.2. Zincir (katılma) Polimerizasyonu;

Belirli sayıdaki büyüyen zincirlere sürekli olarak monomerlerin bağlanması sonucu oluşan polimerlere denir. Örneğin; Şekil 2.6'da etilenden polietilen eldesinde olduğu gibi (Boztuğ, 1995).



Şekil 2.6. Etilenden polietilen elde reaksiyonu.

Zincir(katılma) polimerizasyonunun özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmektedir. Bunlar;

- Büyüme belirli sayıdaki büyüyen zincirlere monomerlerin katılması ile olur.
- Tek bir başlatıcı kullanılarak tek bir zincir oluşturulabilir.
- Polimerizasyon derecesi yüksektir.
- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.
- Başlatıcı kullanılır. Mekanizma farklıdır.
- Genellikle zincir sonlanma basamağı vardır.
- Başlangıçta polimerizasyon hızı artar. Sonrada monomer bitene kadar polimerizasyon hızı sabit kalır.

2.3.4. Başlatıcılar ve Özellikleri

Başlatıcının parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zincirini başlatma etkisi daha az olur. Çünkü, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk diffüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girerler. Bu olaya kafes etkisi(Cage Effect) denir (Akar, 1981).

Başlatıcının parçalanma yüzdesi çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanmasına bağlıdır (Seven, 2006).

Serbest radikal zincir polimerleşmesinde en çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

- Peroksit ve hidroperoksitler

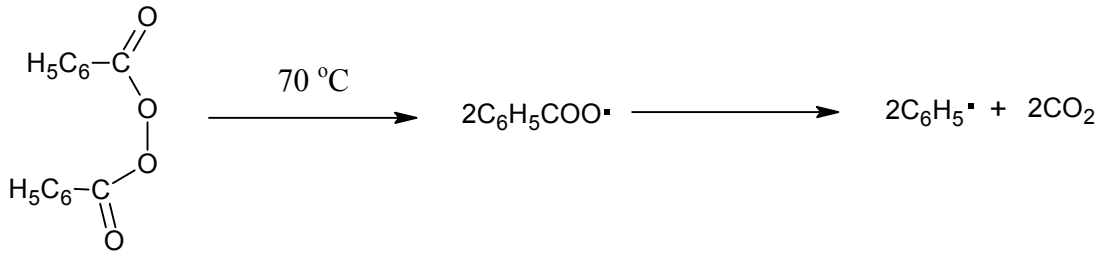
- Azo bileşikleri
- Redoks başlatıcılar
- Foto başlatıcılar

Bunlar içerisinde en sık kullanılanları;

- Benzoil peroksit (BPO)
- Azo-bis-izobutironitril (AIBN)

2.3.4.1. Benzoil Peroksit (BPO)

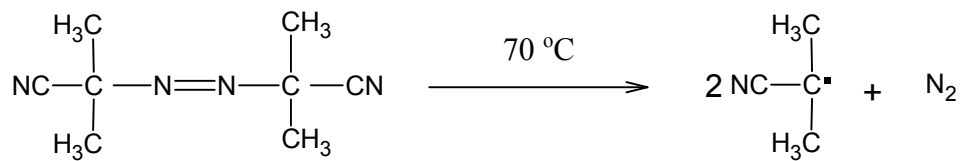
Benzoil peroksit 70°C’ de ısıtılınca iki radikal oluşturur. Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer almaktadır. Şekil 2.7 ‘deki benzoilperoksit peroksitlere bir örnektir. Benzoilperoksit 70°C de parçalanır (Seven, 2006).



Şekil 2.7. Benzoil peroksit ısısal parçalanma tepkimesi.

2.3.4.2. Azo-bis-izobütironitril (AIBN)

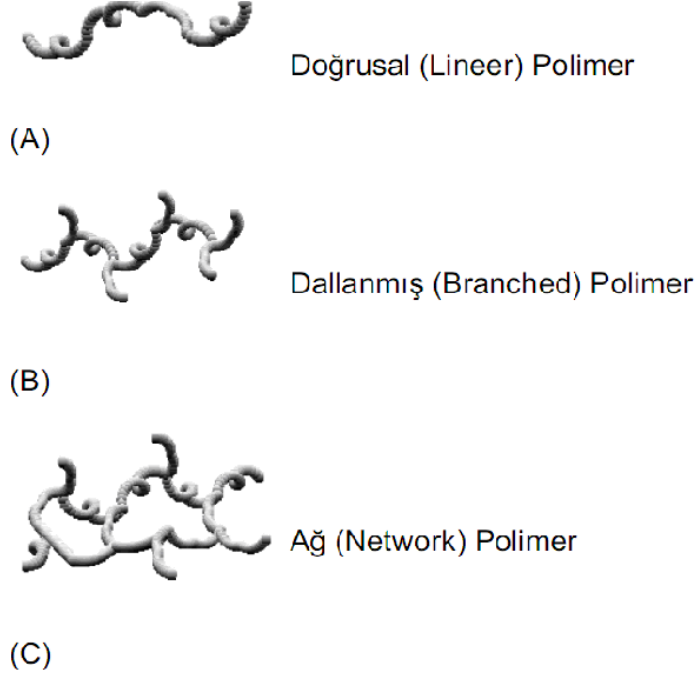
Polimerleşme tepkimelerinde çok sık kullanılan bir başlatıcıdır. Şekil 2.8’de görüldüğü gibi 70°C’ ye kadar ısıtılınca iki radikal oluşturur.



Şekil 2.8. Azo-bis-izobutironitril’in ısısal parçalanma tepkimesi.

2.3.5. Zincirlerin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma

Şekil 2.9’da görüldüğü gibi zincirlerin kimyasal ve fiziksel yapısına göre polimerler 3 sınıfa ayrılır.



Şekil 2.9. Polimer molekülünde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri.

Çapraz bağlı polimerler de ağ polimerler içerisinde yer alır. Çünkü çapraz bağlanma sonucunda polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle çok sağlam bir yapıya sahip olacaklarından erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Yani termosetting polimerler grubuna girerler. Çapraz bağ sayısının çok veya az olması, dallanma miktarının çok veya dallanmanın hiç olmaması; polimerlerdeki mekanik özellikleri etkileyen faktörlerdir.

Lineer polietilen yüksek yoğunluk polietilen (HPDE) olarak bilinir ve özel katalizörler gerektirir. Alçak yoğunluk polietilen (LPDE) ise dallanmış polietilenlerdir. Kolaylıkla elde edilebilirler ve ucuzdur. Yüksek yoğunluk polietilen; zincirler belli noktalarda düzenli bir şekilde bir araya geldikleri ve “kristal yapı” oluşturdukları için mekanik özellikler açısından alçak yoğunluk polietilenden

üstündür. Kristal yapı, polimer malzemeye öncelikle sertlik kazandırır. Polimer yapısındaki dallanma miktarı arttıkça kristallenme azalacaktır (Kurt, 2008).

2.3.6. Isıya Karşı Gösterdiği Davranışa Göre Sınıflandırma

Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre 2 grupta incelenirler. Bunlar;

- Termoplastikler
- Termosetler

Termoplastikler, ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece “çözücü döküm” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler, çapraz bağlı olmaları nedeniyle çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek ve eritmekle şekillendirilemezler (Kurt, 2008).

2.3.7. Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma

Zincir polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşiklerdir ($CH_2=CHR$). Çift bağ içeren bu bileşikler, π -bağlarının özelliği nedeniyle serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler oluştururlar. Katılma polimerizasyonunda monomerler büyümekte olan polimer zincirine bire bir ve hızla katılırlar. 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, 2009).

Polimerler zincir yapısına göre 2 farklı biçimde sınıflandırılmaktadır. Bunlar;

- Homopolimerler
- Kopolimerler

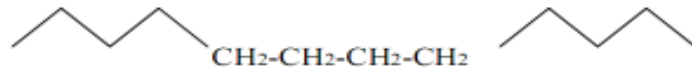
2.3.7.1. Homopolimerler

Tek tür monomerlerden oluşan polimer zincirleridir. Homopolimerler;

- Doğrusal homopolimerler
- Dallanmış homopolimerler

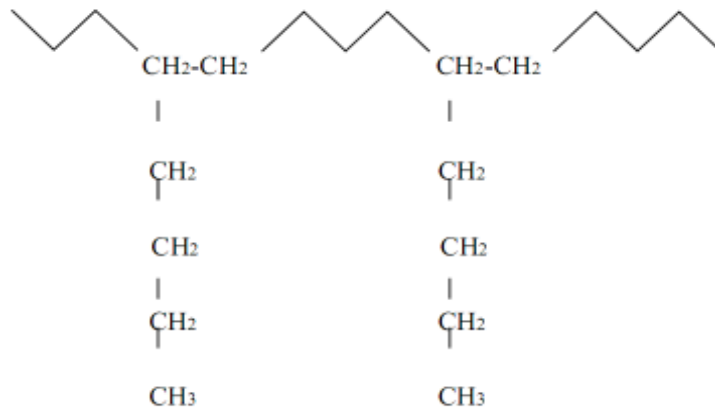
halinde iki farklı şekilde bulunabilirler.

Doğrusal Homopolimerler, şekil 2.10'da görüldüğü gibi polimer zincirini oluşturan aynı tür monomerlerin birbirine bir doğru boyunca bağlanması sonucu oluşan homopolimerlerdir.



Şekil 2.10. Doğrusal homopolimer.

Dallanmış Homopolimerler, şekil 2.11'de görüldüğü gibi polimer zincirini oluşturan aynı tür monomerlerin birbirine dallanmış şekilde bağlanması sonucu oluşan homopolimerlerdir.



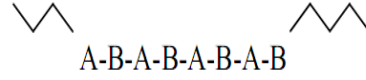
Şekil 2.11. Dallanmış homopolimerler.

2.3.7.2. Kopolimerler

Yapısında birden fazla monomer çeşidi bulunduran polimer zincirlerine kopolimer denir. Kopolimerler doğrusal olabileceği gibi dallanmış durumda da olabilirler. Kopolimerler monomerlerin zincirindeki dizilişlerine göre 4 farklı gruba ayrılmaktadırlar. Bunlar; ardışık, geliş güzel, blok, aş kopolimerleridir.

Ardışık Kopolimerler;

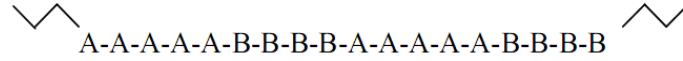
Şekil 2.12’de görüldüğü gibi kopolimer zincirini oluşturan farklı türden monomerlerin ardışık bir şekilde birbirine bağlanması ile oluşan kopolimerlerdir.



Şekil 2.12. Dallanmış homopolimerler.

Blok Kopolimerler;

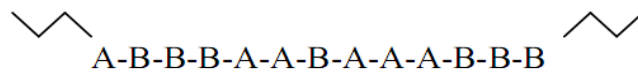
Şekil 2.13’de görüldüğü gibi kopolimer zincirini oluşturan farklı türden monomerlerin bloklar halinde birbirine bağlanması ile oluşan kopolimerlerdir.



Şekil 2.13. Blok kopolimerler.

Geliş Güzel Kopolimerler;

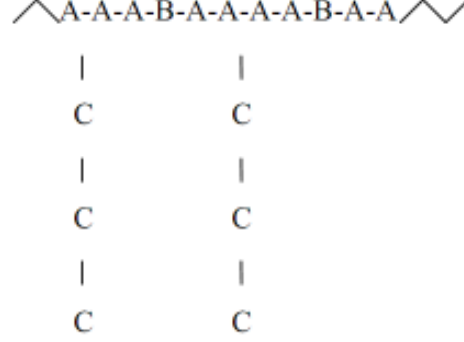
Şekil 2.14’de görüldüğü gibi kopolimer zincirini oluşturan farklı türden monomerlerin geliş güzel bir şekilde birbirine bağlanması ile oluşan kopolimerlerdir.



Şekil 2.14. Geliş güzel kopolimerler.

Aşı Kopolimerler;

Şekil 2.15’de görüldüğü gibi iki veya daha fazla farklı türden polimer zincirinin birbirine bağlanması sonucu oluşan kopolimerlerdir (Akdemir, 2005).



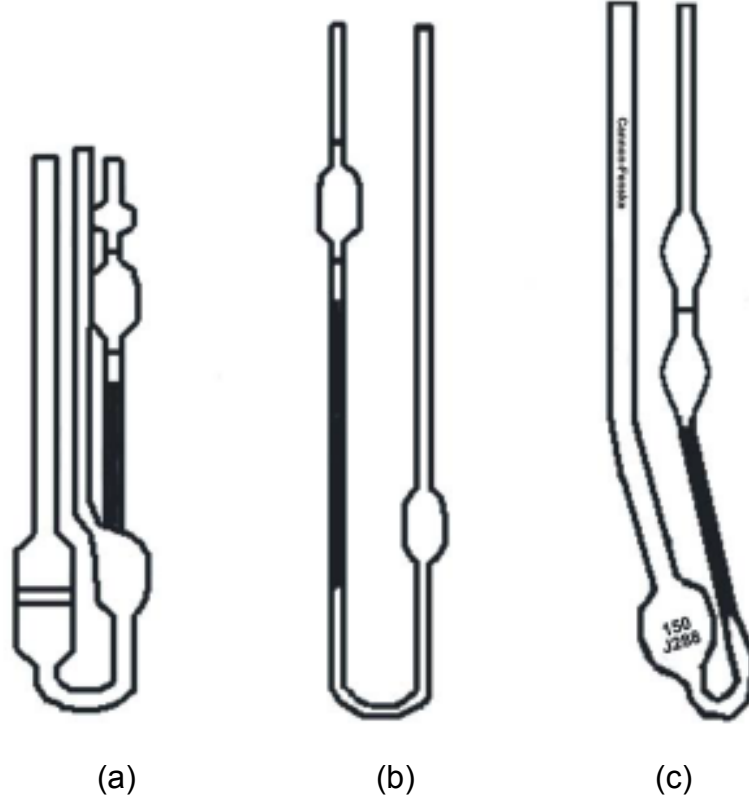
Şekil 2.15. Aşı kopolimerler.

2.4. Polimerlerde Vizkozite Kavramı

Vizkozite bir akışkanın akmaya karşı moleküllerin sürtünmesi ile kendi içinde ortaya çıkan direnci ifade eder. Bu nedenle vizkozite, kısaca akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır.

Bir sıvı veya çözeltinin vizkozitesi, η , onun kılcal bir borudan akışından yararlanılarak bulunur. Vizkozite ölçümünde çok çeşitli vizkozimetreler kullanılmaktadır.

Bunlardan en çok kullanılan vizkozimetre çeşitleri Şekil 2.16’da görüldüğü gibi Canon-Fenske, Ostwald ve Ubbelohde gibi U tipi vizkozimetrelerdir.



Şekil 2.16. Kapiler vizkometreler, (a) Ostwald, (b) Ubbelohde, (c) Cannon Fenske vizkometreleri.

Bu üç vizkozimetreden ubbelohde tipi vizkozimetre en çok tercih edilen tipidir. Bunun nedeni ise, ölçme işleminin vizkozimetredeki çözelti miktarına bağlı olmamasıdır. Bu nedenle, bu vizkozimetrede her defasında çözücü ekleme suretiyle ard arda seyreltme yapılarak değişik derişimlerdeki bir dizi çözeltinin viskozitesi ölçülebilmektedir. Böylece seyreltme işlemi vizkozimetrenin içinde yapılmış olur. Bu nedenle, bu tip vizkozimetrelere seyreltmeli vizkozimetre denir ve seyreltme yönteminin uygulanması için çok uygundur.

Genel olarak bir sıvının viskozitesi, büyüklüğüne şekline ve kimyasal yapısına bağlı olarak değişmektedir. Polimer sistemleri üzerinde yapılan araştırmalarda, vizkoz akış için aktivasyon enerjisinin sadece dar bir sıcaklık aralığında sabit olduğunu göstermiştir.

Saf sıvılarda viskozitenin sıcaklıkla değişmesinin, hacimde de değişikliğe neden olduğu sonucuna varılmıştır. Polimer çözeltileri için kullanılan birçok viskozite terimi Tablo 2.1’de mevcuttur (Seven, 2006).

Tablo 2.1. Polimer çözeltileri için kullanılan vizkozite tanımları.

Viskozite Tanımı	Denklem
Vizkozite oranı veya bağıl vizkozite	η_r
Özgül vizkozite	$\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$
Vizkozite sayısı veya indirgenmiş özgül vizkozite	η_{sp}/c
Logaritmik vizkozite sayısı (inherent vizkozite)	$\ln\eta_r / c$
Limit vizkozite sayısı (intrinsik vizkozite)	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$
Limit logaritmik vizkozite sayısı (intrinsik viskozite)	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln\eta_r/c)$

Sıcaklık artıkça sıvıların vizkozitesi genellikle azalmaktadır (Saçak, 2002).

Şekillerdeki kapilerler üzerinde işaretlenen a ve b noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek, Poiseuille bağıntısından sıvıların viskozitesi (η) hesaplanabilir.

$$V/t = \pi.p.r^4 / 8.\eta.l \quad (2.1)$$

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

Vizkozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa r, l ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad \text{çözelti} \quad (2.2)$$

$$V/t_0 = \pi p_0 r^4 / 8 \eta_0 l \quad \text{çözücü} \quad (2.3)$$

Seyreltik çözeltiler için $p = p_0$ varsayımı ile yukarıdaki iki bağlantı oranlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (2.4)$$

Yukarıdaki bağlantıdan vizkozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının bağıl vizkozitesi (η_r) bulunabilir.

Polimer çözeltilerinde bağıl vizkozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik vizkoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha faydalı olur.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta \quad (2.5)$$

Spesifik vizkozitenin polimer derişimine bağıllığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins (2.6) veya Kraemer (2.7) bağıntılarıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta] c + k_H [\eta]^2 c^2 + \dots \quad (\text{Huggins}) \quad (2.6)$$

$$\ln \eta_r = [\eta] c - k_K [\eta]^2 c^2 \dots \quad (\text{Kraemer}) \quad (2.7)$$

Seyreltik polimer çözeltileri için Huggins ve Kraemer bağıntıları yeniden, üçüncü ve daha yüksek kuvvetten derişimler yok sayılarak,

$$(\ln \eta_r) / c = [\eta] - k_K [\eta]^2 c \quad (2.8)$$

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (2.9)$$

şeklinde düzenlenebilir.

Eşitlikte;

c : Polimer çözeltilisinin derişimi (g/dL)

k_H : Huggins sabitidir.

η_{sp}/c : İndirgenmiş spesifik vizkozite, indirgenmiş vizkozite sayısı ya da vizkozite sayısı

$[\eta]$: İntrensik vizkozite ya da limit vizkozite sayısı olarak bilinir.

İntrinsik 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.

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

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (2.10)$$

Yukarıda değinilen vizkozite türlerinden hiçbirisi gerçek viskozite birimi olan poise (g/(cm.s)) türünden değildir. Bağlı vizkozite ve spesifik vizkozite birimsizdir, indirgenmiş viskozite ve intrinsik vizkozite dL/g ve cm³/g gibi birimler alır (Saçak, 2008).

2.5. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Polimerizasyon reaksiyonlarında; reaksiyon ortamındaki monomerler polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tamamen rastlantısal olarak tepkime verirlerken, polimer zincirinin sonlanmaları da tamamen rastlantısal olup, zincirlerdeki monomer birimlerinin sayısı birbirlerinden farklıdır. Polimerlerin molekül ağırlık ortalamaları moleküler ağırlığın elde edilmesine bağlı olarak üç bölüm altında toplanır (Kurt, 2008).

Bunlar ;

- Sayıca ortalama molekül ağırlığı
- Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
- Vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı

2.5.1 Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (\overline{M}_n)

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, ozmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerden elde edilir. Uç grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden yararlanarak da elde edilebilirler (Baysal, 1994; Akar, 1981).

N_x : Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı,

M_x ; Her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.11)$$

2.5.2 Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (\overline{M}_w)

Işık saçılması, ultrasantrifüj ve sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen molekül ağırlığıdır. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (2.14) aşağıdaki bağlantı ile ifade edilir (Baysal, 1994; Akar, 1981).

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.12)$$

2.5.3 Vizkozimetrik Ortalama Molekül Ağırlığı (\overline{M}_v)

Polimer çözeltisinin vizkozitesi kullanılarak elde edilir. Vizkozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. Bu amaçla polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Her bir konsantrasyonda çözünen moleküllerin vizkoziteye etkileri (2.13) eşitliği ile belirlenir.

$$(\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad \text{veya} \quad (\eta / \eta_0) - 1 \quad (2.13)$$

Burada;

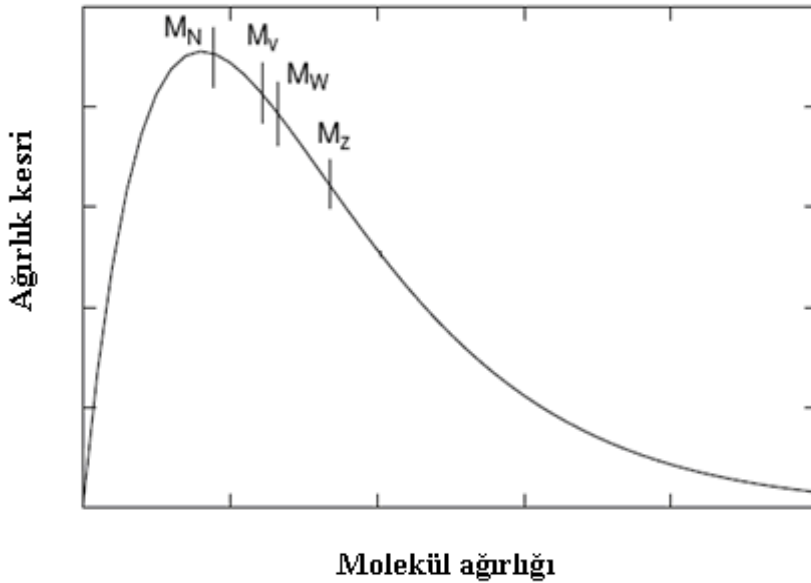
η_0 : Çözücü vizkozitesi

η : Çözeltinin vizkoziteleridir.

Polimer çözeltilisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşmeleri nedeni ile değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltileri için elde edilen sonuçlar birbirleriyle etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerin kendi özelliklerini yansıtır. a : sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı (2.14) aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (2.14)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ile vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı $a=1$ için birbirine eşittir. Fakat Şekil 2.17’de görüldüğü gibi polimerlerde molekül ağırlığından çok molekül ağırlığı dağılımından bahsedilir.



Şekil 2.17. Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimer için molekül ağırlığı dağılımı.

Teorik olarak monodispers bir polimerde sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığına eşittir. Fakat polimer monodisperslikten uzaklaştıkça moleküler ağırlık ortalamaları da birbirinden uzaklaşmaya başlar. Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için

$$\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$$

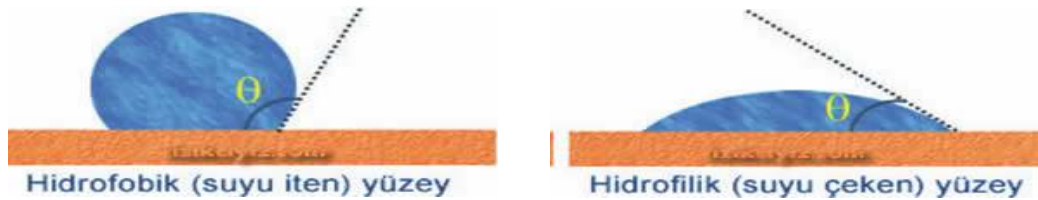
şeklinde bir sonuç ortaya çıkar (Baysal, 1994; Akar, 1981).

2.6. Hidrofobik ve Hidrofilik Özellikler

Yunanca *hidros* (su) ve *filia* (arkadaşlık) sözcüklerinden türetilmiştir. Su molekülleri ile polar-polar etkileşimler kurarak suda çözünen moleküllere suyu seven, hidrofilik moleküller denir. Örneğin, şekerler, nükleik asitler ve proteinlerin büyük bir kısmı bu gruba girer.

Süperhidrofobik ve süperhidrofilik ise sudan nefret eden ve suyu çok seven demektir. Bu yüzeyler suyla yaptıkları değme açısına göre adlandırılırlar. Değme açısı bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel ölçümüdür. Değme açısı, (θ), 90 dereceden küçükse sıvı yüzeyi ıslatıyor; değme açısı 90 dereceden büyük ise ıslatmıyor denir. Su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa buna hidrofilik yüzey; damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa hidrofobik yüzey adı verilir.

Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5 dereceden küçükse (0 dereceye yaklaşıyorsa) buna süperhidrofilik; damla nerdeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150 dereceden büyükse (180 dereceye yaklaşıyorsa) süperhidrofobik yüzeyler denir.



Şekil 2.18. Hidrofobik (suyu iten) ve hidrofilik (suyu çeken) yüzey şekilleri.

Değme açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkar. Bir kristal yapısı düşünürsek, bu kristalin içindeki bir atom her yönden çekme kuvvetine maruz kaldığı

için kararlı bir şekilde yerini koruyabilir. Yüzey atomları için aynı durum söz konusu değildir.

Yüzey atomu, içerideki bir atoma uygulanan çekme kuvvetinin yarısını hisseder ve bu yüzden yüzeyden kopma eğilimi gösterir bu da yüzey gerilimi yaratır. Yüzey gerilimi düştükçe temas açısı da düşer. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofilik hem hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Hatta pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum değme açısı hidrofobik bir yüzey için 120 dereceyi geçemez.

Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için aradaki etkileşme miktarını da düşürür, dolayısıyla değme açısı hidrofobik yüzeylerde artar.

Hidrofilik bir molekül veya bir molekülün hidrofilik bir bölümü tipik olarak yük kutuplaşması gösterir. Yük kutuplaşması polar – polar etkileşimi içindir. Böylece yağ ve diğer hidrofobik çözücülere kıyasla suda çözünmeye daha müsaittir.

Hidrofilik ve hidrofobik moleküller polar ve apolar moleküller olarak da bilinir. Bir ucu hidrofilik, öbür ucu hidrofobik moleküllere amfifilik veya amfipatik denir.

Sabun ve deterjanlar amfifilik olmalarından dolayı hem suda hem yağda çözünebilirler, bu sayede yağlanmış bir yüzeyin temizlenmesini sağlarlar.

Hidrofobik, binaların dış cephelerinde kullanılıyor ya da ileride yaygın olarak kullanılacak çünkü suyu sevmediğinden kir tutmuyor. Ayrıca buğulanmaması için bazı aynalarda kullanılmıştır. Bazı otomobil şirketleri arabaların camları buhar olmasın diye bununla kaplayarak buharı engelleyebiliyor.

Bu yüzeylerin yapısı incelendiğinde nano boyutlarda çalışmalar yapıldığını görebiliriz. Çünkü bunların esin kaynağı doğada gördüğümüz yapraklardır. Yağmur yağdıktan sonra kirlili bir yaprak ya da çamur kaplı yaprak görmek imkansızdır. Çünkü yüzeyleri hidrofobiktir.

Ayrıca çöllerde yaşayan böcekler bu sayede yani suyu seven tabakalarıyla havadaki hatta rüzgardaki nemi toplarlar ve suyu sevmeyen kısımlarıyla ağızlarına doğru iletirler.

2.7. Kopolimer Bileşimi ve Monomer Reaktivlik Oranları

Kopolimer sentezinde monomerler her zaman aynı oranda tepkimeye girmezler. Monomerlerin birbirine duydukları ilgi kopolimerin yapısını belirler. Monomer reaktivlik oranları monomerlerin aynı ortamda olmaları durumunda aynı monomer türüne mi yoksa karşı monomere mi ilgi duyacaklarını gösterir. Monomer reaktivlik oranları NMR ve FTIR spektrumlarından elde edilen veriler yardımıyla Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross metodlarıyla hesaplanabilmektedir.

2.7.1. Fineman-Ross Denklemi

Komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşimi grafikte çizilerek, deneme yanılma yöntemi ile r_1 ve r_2 bulunabilir. FTIR sonuçlarının yorumlanmasında kullanılan bir eşitliktir. Bu amaçla; Fineman ve Ross çeşitli çalışmalardan sonra şu metodu önermişlerdir: eğer f_1 , 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:

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / \{[M_1] + [M_2]\} \quad (2.15)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d[M_1] / \{d[M_1] + [M_2]\} \quad (2.16)$$

Ayrıca,

$$f = f_1 / f_2 \text{ ve } F = F_1 / F_2 \quad (2.17)$$

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

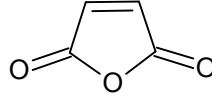
2.7.2. Kelen-Tüdös Eşitliği

Kelen ve Tüdös kopolimerizasyonlarda monomer reaktivlik oranlarını (r_1 ve r_2) hesaplanmak için basit uygulanabilir lineer bir grafiksel yöntem önermişlerdir.

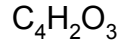
$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad (2.18)$$

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 $\alpha = [(F^2/f)_{\min} \cdot (F^2/f)_{\max}]^{1/2}$ η ve ξ kopolimer bileşimlerinden elde edilen değişkenlerdir. Bu metodun yüksek doğrulukta r değerlerini sağlamanın yanı sıra kopolimerizasyon mekanizmasının aydınlatılmasında bizlere önemli bilgiler verir. Buradan yola çıkarak Kelen-Tüdös eşitliği kopolimerizasyon mekanizması için bir tanı aracı olarak görülebilir (Mazı, 2006).

2.8. Maleik Anhidrit'in Özellikleri



2,5-furandion



202 °C'de dekompoze olan, 4 karbon atomu ve 1 oksijen atomu içeren bir halkalı siklik bir yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklıkta katalizörle benzenin oksidasyonu ile üretilir. Bir dienofil olarak 1,4-siklo polieklemeye ve polikondensasyonda kullanılır. Asetonda iyi çözünür ve apolar bir yapıya sahip olduklarından suda hidrolize olurlar. Düşük değerlikli metal kompleksleri için çok ideal bir liganttır. Yüksek değerlikli metallerle kararsız bir kompleks oluştururlar (Gülpınar, 2010).

2.9. Maleik Anhidrit'in Kopolimerleri

Maleik anhidrit ilk olarak 1881 yılında Anstuts tarafından elma asitinin kuru kuruya damıtılması ile elde edilmiştir. Daha sonra perkin maleik anhidridi sirke asitinin klor anhidriti ve elma asidinden elde edilmiştir. Maleik anhidritin sahip olduğu fonksiyonel grupların tepkime özellikleri;

- Maleik anhidrit dikarboksil anhidritlerin bütün özelliklerine sahiptir.
- Yapısındaki çift bağlar sayesinde olefinlerle aynı tepkime özelliklerine sahiptir.

- Yapısında bulunan karbonil gurubları sayesinde dienofil özelliğe gösterir.

Maleik anhidrit tepkimeleri 2 gruba ayrılır;

- Esterleşme, kopolimerleşme ve kondenzasyon gibi anhidrit zincirleri ile büyüyen tepkimeler.
- İki farklı monomere ait fonksiyonel gurubların anhidrit halkasıyla verdikleri tepkimeler girer (Rzaev, 1984).

2.10. Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Uygulama Alanları

Her iki karbonil gurubunun reaktif olması ve çifte bağdaki her iki karbonil oksijeninin çekim kuvveti nedeniyle malaik anhidrit ticari alanda geniş uygulama alanları bulmuştur. Maleik anhidrit özellikle gemi sanayinde, inşaat sektöründe, tarım endüstrisinde ve otomobil sektöründe güçlendirilmiş plastik maddelerde ve doyurulmamış poliester üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca maleik anhidrit boya ve kaplama sanayinde kullanılan alkid reçinelerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Zira ilaçlarda, maleik asit kopolimerlerinde, fumarik asit üretiminde, makine yağlarının katkılarının üretiminde, yüzey aktif maddelerin üretiminde ve plastikleştiricilerin üretiminde de MA kullanılmaktadır. Ayrıca en popüler tatlandırıcı olan aspartamın üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır.

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

Mazı vd. (2006) yaptıkları çalışmada maleik anhidritin 1- Hekzen ile ardışık kopolimerlerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Daha sonra bu kopolimerin üzerine invertaz enzimini bağlamışlardır.

Yapılan çalışmalar sonucunda invertaz enzimi bağlamanın, şeker üretimi sırasında maliyetin artmasına neden olan pembe rengin giderilmesini kolaylaştırdığı ve bu

invertaz enziminin tekrar tekrar kullanılmasına rağmen performansında çok az miktarda düşüş olduğu belirlenmiştir.

Mazı vd. (2006) yaptıkları bu çalışmada maleik anhidritin, 1-hekzen ile birlikte sentezlenen kopolimeri, polietilen oksit ile aşıl原因arak, makrodallanmış türevleri elde edilmeye çalışılmış ve kopolimerin hidrofobik/hidrofilik davranışının ayarlanabileceği tespit edilmiştir.

Demircan vd. (2008) yaptıkları bu çalışmada maleik anhidritin N-izopropil akrilamit ile ardışık kopolimerleride çalışılarak bu kopolimerin, DNA ve gen transferi gibi birçok kullanım alanlarının olduğu tespit edilmiştir.

Rzaev (2000) yapmış olduğu bu çalışmada maleik anhidritin akrilamid ile oluşturduğu ardışık kopolimerlerinin, endüstriyel atık sularının temizlenmesi ve mikrokapsül üretiminde kaplayıcı madde olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Davies vd. (1964) yaptıkları bu çalışma sonucunda elde edilen akrilik asit-maleik kompleksinin deterjan sektöründe bileşen olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Keskin (2009) yapmış olduğu bu çalışmada maleik anhidrit kopolimerinin parasetamol ile kimyasal modifikasyonunu ve kimyasal salınımını incelemişlerdir.

Bu çalışma sonrasında kontrollü salım sistemlerinde ilaçların hedef bölgeye yönlendirilmesi, hedef bölgede kontrollü olarak salınımı ve ilacın kandaki çözünürlüğünün artırılmasını amaçlamışlardır. Ayrıca bu çalışma sırasında suda çözünebilir, biyoyumlu ve biyoyıkılır özelliklere sahip polimerler de kullanılabilir.

Kıroğlu (2002) yapmış olduğu bu çalışmada alil fenil eter–maleik anhidrit-stiren terpolimerini sentezlemişler ve terpolimerin epoksi reçinesinin yapıştırma özelliğine etkisini incelemişlerdir.

Rietman vd. (1996) yaptıkları bu çalışmada poli(stiren-alt-maleik-anhidrit) ve poli(etilen-alt-maleik anhidrit) ile monometil eter reaksiyonuyla tek iyon (Li) iletken polimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kopolimer yüksek reaktif bifonksiyonel polimerik materyallerin bir grubudur ve ticari olarak önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada jel oluşumunu önleme yöntemi ve yapısal karakterizasyon ¹³C NMR ve

elementel analiz sonuçları incelenmiştir. CP/ tuz komplekslerinin iyonik iletkenlikleri sıcaklık ve tuz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır.

Kahraman vd. (2004) yaptıkları bu çalışmada maleik ve sitrakonik anhidrit ile p-vinilfenil borinik asitin kopolimerizasyonunu sentezlemişlerdir. Bu çalışma sonrasında yüzey aktif maddeler gibi ve biyomedikal maddelerin hazırlanması için geniş uygulamalara sahip olan kopolimerler sentezlenmiştir. Biyoyumlu fonksiyonel polimerik gen taşıyıcılarının sentezi, hastalık taşıyıcılarının geliştirilmesi toksik yan etkilerinin aydınlatılması ve gen aktarım sistemlerinde kendisine kullanım alanı bulmuştur.

Hou vd. (2001) yaptıkları bu çalışmada oksietilen oligo zinciriyle poli(stiren-co-maleik anhidrit) amfifilik aşı kopolimerinin sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Bunların GPC davranışlarını incelemişlerdir. Bu kopolimerler genellikle bataryalarda polielektrolit olarak, emülsiyon sistemleri veya dağılım stabilizatörleri, antistatik ajanlar, ilaç taşıyıcıları, polimer karışımlarının dayanıklılığı için katkı maddeleri veya organik maddelerin yüzey değişikliği gibi alanlarda kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca yapılan araştırmalar sonucunda SMAs(omurga) ve MPEGs (aşılar)'den aşı kopolimerlerinin sentezi esnasında çapraz bağlanma reaksiyonunun oluşumunu önlemek için yeni reaksiyon şartları önerilmiştir.

Kesim vd. (2003) yaptıkları bu çalışmada amfifilik poli(N-izopropil-akrilamid-co-maleik anhidrit)'in kopolimerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kopolimer DNA salınımı için taşıyıcı sistemler gibi, genotoksinlerin affinite ayrımı ve tersinir biyokonjugeler olarak kullanılmıştır.

Zhou vd. (2005) yaptıkları bu çalışmada amfifilik maleik anhidrit-stearil metakrilat kopolimerinin kendiliğinden oluşumunu incelemişlerdir.

Zhongqing vd. (2005) yaptıkları bu çalışmada x-ray radyasyonu ile *N*-vinil prolidon ve maleik anhidrit, stiren kompleks radikal terpolimerizasyonunu inceleyerek yüksek termal kararlılıkta kompleksler elde etmişlerdir.

Dispenza vd. (2009) yaptıkları bu çalışmada α , β -poli(N-2-hidroksietil)-DL-aspartamit-graft-maleik anhidrit ve kendini uyarabilen hidrojenleri sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Bu çalışma sonunda biyomalzemelerin yaygın bir sınıfı olarak kullanılan materyallerin tasarımında insan vücuduna yerleştirilebilir ve insan vücudu ile arayüz dışında kalan tıbbi cihazlarda ve pasif yüzeylerde, ilaç depoları ve yara iyileşmesi amacıyla kullanılabilirdiği belirlenmiştir.

Chen vd. (2006) yaptıkları bu çalışmada stiren-maleik anhidrit kopolimerlerinin esterlerini sentezlemiş ve sentezlenen esterlerin polietilen ile karışımının sudaki davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışma sonunda kopolimer türevleri PE yüzey modifikasyonu için uygun bir katkı maddesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Stiren-maleik anhidrit kopolimeri (SMA) çeşitli uygulamaları bilinen bir ticari polimerdir. Maleik anhidriti 25 mol% daha az içeren SMA kopolimerlerin çoğu stirenik polimerik malzemelerin çeşitli özelliklerini yükseltmek için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek anhidrit içeren SMA kopolimerleri çeşitli kaplama, katkı ve bağlayıcı uygulamalar için kullanılabileceği belirlenmiştir.

Sarı vd. (2008) yaptıkları bu çalışmada stiren maleik anhidrit kopolimerinin (SMA) yağ asiti kompozitlerini hazırlayarak karakteristik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda sentezlenen kopolimerin yağ asitlerini kapsüllemek için kullanılabileceğini belirlemişlerdir. Maleik anhidrit ile stirenin kopolimerizasyonu kopolimer (SMA) oluşturan bazı fonksiyonel grupların polistirenden daha yüksek kimyasal reaktiviteye ve camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Staudner vd. (1996) yaptıkları bu çalışmada maleik anhidrit-vinil asetat kopolimerinin satabilite çalışmalarını yapmışlardır.

Boztuğ ve Basan (2007) birlikte yapmış oldukları bu çalışmada poli(etilen adipat) ile maleik anhidrit-stiren-metil metakrilat terpolimerinin ısıl davranışını incelemişlerdir. Bu çalışmada aşı kopolimerlerine uyumlu polimer karışımlarının üretimi ve uyumlaştırma gibi veya karışmayan polimerleri karıştırma için reaktif polimer olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Aşılama polimerlerin bazı özelliklerini değiştirmek içinde kullanılabileceği belirlenmiştir. Sentetik polimerlerin kimyasal modifikasyonu, özelliklerinin kontrolünü ve uygulanabilirliklerini genişletmek amacıyla kullanılabilmektedir.

Veron vd. (2000) yaptıkları bu çalışmada (*N*-vinil piroolidon-alt-maleik anhidrit) kopolimerlerinin kimyasal ve fizikokimyasal karakterizasyonlarını araştırmıştır. Sentezlenen protein bovin serum albumin (BSA) ile kovalent ve nonkovalent etkileşimleri açıklanmıştır.

Mao vd. (2006) yaptıkları bu çalışmada *N,N,N',N'*- tetra alkil-4-4'-diaminostilben ve maleik anhidrit kopolimerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda ilaç salınımı, atık su saflaştırılması, mikro ve nanopartiküllerin dayanıklılığı, adhezyon gelişimi için yüzey değişikliği gibi önemli uygulamaları belirlenmiştir.

Grombe vd. (2006) yaptıkları bu çalışmada glikolize maleik anhidrit kopolimer ince filmlerini hazırlayarak karakterize etmişlerdir. Bu çalışma sonrasında biyolojik sistemler ve biyomateryaller arası etkileşimler katı yüzeyinin moleküler ve yapısal özelliklerini belirlemişlerdir. Glikozid molekülü maleik anhidrit kopolimeri üzerinde ayrılmış bir tabaka biçiminden ziyade polimerde birleşmiş olduğunu kanıtlamışlardır.

Nemtoi vd. (2001) yaptıkları bu çalışmada poli(maleik anhidrit-co-vinil asetat) kopolimerinin sulu çözeltisi içerisindeki davranışını vizkozimetrik ve potansiyometrik metotlarla çalışmışlardır. Bu çalışma sonrasında sulu kopolimerin düşük vizkozitesi, bu kopolimerin polielektrolit karakteri sayesinde poli(maleik anhidrit-co-vinil asetat)'ın konsantrasyonunun azalmasıyla arttığını belirlemişlerdir. PMAVA çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu hem NaCl varlığında hemde NaCl olmaksızın çalışmışlardır.

Vicente vd. (2008) yaptıkları bu çalışmada değişmiş etilen-dien kopolimerini sentezleterek özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışma sonrasında etilen/5,7-dimetilokta-1,6-dien kopolimeri Levis asidi ile katalizlenerek Alder En reaksiyonu yolu ile maleik anhidrit başarılı bir şekilde modifiye edilmişlerdir.

Bu çalışmada peroksitlerin peroksitlerin kullanımından kaçınarak polietilenin fonksiyonel yeni bir yaklaşımını amaçlamışlardır. Anhidrit aşılı kopolimerler, ticari polietilene veya aşılı etilen/dien kopolimeri karşılaştırıldığı zaman adhezyon özelliklerinde güçlü bir gelişim gözlemişlerdir.

Demircan vd. (2008) yaptıkları bu çalışmada poli(MA-*alt*-NIPA) kopolimerinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve çözünürlük karakter vizkozite davranışını incelemişlerdir. Bu çalışma sonunda *N*-izopropil akrilamid (NIPA) ile maleik anhidrit'in ardışık kopolimerini sentezlemişlerdir. Algoritmik hesaplamalar sonucunda DMSO kopolimeri için en iyi çözücü olarak belirlemişlerdir.

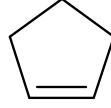
Kesim vd. (2003) yaptıkları bu çalışmada fonksiyonel biyoteknik kopolimerlerin amfifilik poli(*N*-izopropil akrilamid-*co*-maleik anhidrit) ve makrodallanmış türevlerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Bu çalışmada suda çözünebilir yeni reaktif amfifilik polimer sentezlemek istemişlerdir. Sentezlenen kopolimerlerin yapısını, bileşimini ve termal davranışını FTIR, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi, elementel ve kimyasal (asit sayısı) analizi ve diferansiyel taramalı kalorimetre, diferansiyel termal ve termal gravimetrik metotlarla belirlemişleridir. Sonuçlar incelendiğinde sentezlenen kopolimerlerin 4,0-7,4 pH değerlerinde 30,2-46,4 °C aralığında düşük kritik çözünürlük sıcaklığına sahip olduklarını ve bunların biyolojik uygulamalarının mümkün olduğunu belirlemişlerdir.

McNeil vd. (1996) yaptıkları bu çalışmada maleik anhidrit ve asenaftilenin ardışık kopolimerlerinin termal bozunmaları üzerine çalışmışlardır. Bu çalışma sırasında asenaftilen ve maleik anhidrit (ACN-MAN) kopolimerinin termal kararlılığı, termal buharlaşma analizi ile vakum altında ve termogravimetrik-diferansiyel termogravimetri (TG-DTG) kullanılarak inert ortamda incelemişlerdir. Bozunma ürünlerinin oluşum mekanizmaları tartışılmıştır. ACN-MAN kopolimeri hava ortamında en yüksek kararlılığı gösterir. Hava ve inert ortamın her ikisinde de PACN' den daha az kararlı olduğunu belirlemişlerdir.

Mao ve Turner (2006) yaptıkları çalışmada maleik anhidrit ve *N,N,N',N''*-tetraalkil-4,4'-diaminostilben temelli yüksek fonksiyonlu polimerleri sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Bu çalışma sonrasında maleik anhidrit ve *N,N,N',N''*-tetraalkil-4,4'-diaminostilben (TDAS)'in ardışık kopolimerleri ile yüksek fonksiyonlu çubuk kopolimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kopolimerler SEC, DSC ve TGA ile karakterize edilmişlerdir. Organik çözücülerde bu kopolimerlerin çözünürlüğü amino grupları üzerindeki alkil zincirlerinin uzunluğuna güçlü bir şekilde bağlı

olduğunu ve sulu ortamdaki çözünürlüğün pH'a bağlı olarak değişiklik gösterdiğini belirlemişlerdir.

2.11. Siklopenten'in Özellikleri



Siklopenten

Siklopenten kapalı formülü C_5H_8 olan bir alkendir. Petrol gibi kokan renksiz bir sıvıdır. Siklopenten endüstriyel olarak büyük miktarlarda üretilir. Kimyasal sentezlerin birçoğunda ve plastik sentezi için monomer olarak kullanılır. Vinilsiklopropan-siklopenten düzenlenmesinde vinilsiklopropandan elde edilebilir. Hidrofobik özelliğinden dolayı suda çözünmez. Apolar bir yapıya sahiptir.

2.12. Siklopenten Monomerinin Uygulama Alanları

Yang vd. (2005) yaptıkları bu çalışmada değişik tungsten içeren orta gözenekli malzemelerde glutaraldehid ile siklopentenin sulu H_2O_2 tarafından selektif oksidasyonunun sentezi, karakterizasyonu ve katalitik uygulamalarını incelemişlerdir. Bu çalışma sonunda hazırlanmış yeni madde çevresel olarak faydalı ve hidrojen peroksit ile glutaraldehit(GA)'e siklopentenin seçici oksidasyonu için katalizör olarak çok etkili olduğu belirlenmiştir.

Bong vd. (2004) yaptıkları bu çalışmada siklopentenin asiklik metatezi ile kalka açılması sırasında metatez polimerizasyonunu incelemişlerdir.

Bu çalışmalarını sonrasında güncel halka açılması metatez polimerizasyonunda homo polimerlerin sentezine izin verildiğini ve iyi tanımlanmış blok kopolimerlerin hiçbir yerinde reaksiyonların meydana gelmemesini sağladığını belirlemişlerdir.

Seepersaud ve Al-Abed (2000) birlikte yapmış oldukarı bu çalışmada polihidroksi siklopentenin beş adımda toplam sentezini incelemişlerdir.

Zhao vd. (2009) yaptıkları bu çalışmada bisiklohekzil ve bisiklohekzilaril ketonlarının fotokimyasal çalışmaları için zenginleştirilmiş enantiomerik siklopenten türevlerinin sentezi için iki farklı yaklaşım tanımlamışlardır.

İyonik kiral yardımcıları kullanılarak asimetrik çalışmalar %85 dönüşümde ve %98'den fazla enantiomerik aşırılıklar sağlanmıştır.

Maltsev vd. (2006) yaptıkları bu çalışmada benzilidenmalononitril yerine izosiyanidin siklooligomerizasyonu aracılığıyla Siklopenten türevlerinin sentezini incelemişlerdir.

Bu çalışmalar sonunda siklopenten türevlerinin önde gelen üç ekivalent izosiyanid ile substitüe benzilidenmalononitrilin yeni bir reaksiyonunu keşfetmişlerdir.

Xiao-hua ve Bing (2011) birlikte yapmış oldukları çalışmada aldol kondenzasyon tepkimesi aracılığıyla 2-siklopenten-1-on türevlerini sentezlemişlerdir.

Bu çalışma sonrasında 2-siklopenten-1-on türevleri organik sentezde önemli ara ürün ve antiviral, insektisit ve antitümör ilaçların hazırlanması için geniş çapta öncü olarak kullanıldığını belirlemişlerdir.

BÖLÜM 3

GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 3.1’de görülen tez çalışmasında kullanılan kimyasalların tamamı Sigma-Aldrich veya Merck firmasından temin edilmiş ve son derece yüksek saflıktadırlar.

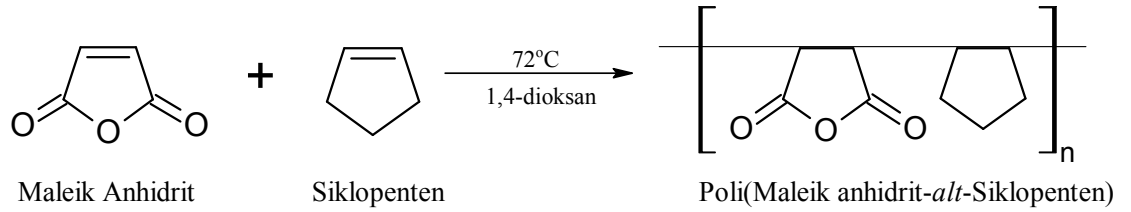
Tablo 3.1. Kopolimer sentezi sırasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Kullanılan Kimyasallar	Özellikleri
Maleik Anhidrit (MA)	Kopolimer sentezi sırasında kullanılan monomer olarak kullanılan madde
Siklopenten(SP)	Kopolimer sentezi sırasında kullanılan monomer olarak kullanılan madde
Benzoil Peroksit (BPO)	Kopolimer sentezi sırasında başlatıcı olarak kullanılmıştır.
1,4-dioksan	Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde,
Azot Gazı(N ₂)	Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak ve inert bir ortam oluşturmak için kullanıldı.
Metanol	Elde edilen kopolimerin çöktürme işlemi için kullanıldı.
Fenol Ftalein	Asit sayısının belirlenmesi için yapılan titrasyon işlemi sırasında renk değişimini gözlemlemek için indikatör olarak kullanılmıştır.
Hidroklorik Asit (HCl)	Asit sayısının belirlenmesi için titrasyon işlemi sırasında asit olarak kullanılmıştır.
Potasyum Hidroksit (KOH)	Asit sayısının belirlenmesi için titrasyon işlemi sırasında baz olarak kullanılmıştır.
Kloroform	MA’in saflaştırılması işleminde kullanılmıştır.

Çözücüler ve Siklopenten satın alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Maleik Anhidrit ve Benzoil peroksit ise kloroformda çözülüp tekrar kristallendirilerek saflaştırılmıştır, vakum altında 40°C’de kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.2. Poli(Maleik Anhidrit-*alt*-Siklopenten) Kopolimerinin Sentezi

Kopolimerlerin sentezi Şekil 3.1’de görüldüğü gibi kompleks radikal kopolimerleşmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Poli(maleik anhidrit-*alt*-siklopenten) kopolimerizasyonu

Sentezde özel olarak yaptırılmış 20mL’lik cam sentez tüpleri kullanılmıştır. Tablo 3.2’de farklı monomer konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilere toplam monomer kütlesinin %2’si kadar benzoil peroksit (başlatıcı) eklenerek azot gazından yaklaşık 1 dakika boyunca geçirilmiş ve ağızları kapatılmıştır. 72°C’deki sabit sıcaklık banyosunda 8 saat bekletildikten sonra soğutulup çöktürülmüştür. Kopolimerler metanol ile çöktürülmüştür.

Daha sonra içerisinde monomer kalmasın diye çözüp tekrar çöktürülmüştür. Tüm ürünler vakum altında 40°C’de kurutulmuştur.

Tablo 3.2. Kopolimer sentezinde tüplere eklenen kimyasal miktarları.

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

Kopolimerin sentezi sırasında 25'e yakın denemeler yapıldı. Yapılan bu denemelerde başlatıcının türü, miktarı, çözücünün etkisi, sentez süresi araştırılıp optimum koşullar belirlenmiş ve Tablo 3.2'deki değerler belirlenmiştir.

3.3. Yapılan Analizler

3.3.1. Vizkozimetrik Ölçümler

Karakterizasyon aşamasında vizkozimetrik ölçümler Ubbelohde tipi kapiler vizkozimetre kullanılarak $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ sabit sıcaklık banyosunda yapılmıştır. Polimerin derişimi 0,8-2g/dL aralığında değişik konsantrasyonlarda seçilmiştir. Çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır. Huggins (3.1) ve Kraemer (3.2) eşitlikleri yardımıyla ekstrapolasyon yöntemiyle intrinsik vizkozite değerleri bulunmuştur.

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

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

Burada,

η_{sp} : Spesifik(özgül) vizkozite

η_r : Bağlı vizkozite

$[\eta]$: İntrensik(limit) vizkozite

k_H : Huggins sabiti

k_K : Kraemer sabiti

c: polimer konsantrasyonu(g/dL)

3.3.2. Asit Sayısı Tayini

1 gram polimeri nötralize edebilmek için kullanılan bazın mg cinsinden miktarına asit sayısı denir. Asit sayısının belirlenmesi için geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde 0,095 M derişiminde hazırlanmış KOH çözeltisi, 0,1 M HCl ile standartlaştırılmıştır. Daha sonra da 0.03 gram kopolimer önce 1,4-dioksanda çözülmüş daha sonra üzerine 0.1M KOH çözeltisinden 20mL ilave edilmiştir. 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. Elde edilen verilerden aşağıdaki eşitlik (3.3) kullanılarak asit sayıları hesaplanmıştır.

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

M_{KOH} : Kullanılan potasyum hidroksitin derişimi (0,095 M)

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

V_{KOH} : Polimerin üzerine eklenen KOH'in hacmi

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

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

3.3.3. Elementel Analiz Tayini

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

Sentezlenen kopolimerlerin bileşiminin bulunması için ilk olarak elementel analiz yöntemi kullanılmıştır. Elementel analiz sonuçları kopolimerin içerisinde bulunan C ve H ve N yüzde oranlarını vermektedir. Bizim kullandığımız monomerler içerisinde N atomu olmadığından sadece C ve H yüzde oranlarından yararlanmaktayız. Bu verilerden faydalanarak kopolimer bileşimleri hesaplanmıştır.

3.3.4. FT-IR Analizleri

Sentezlenen kopolimerin Infrared (IR) analizleri, Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü 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 spektrumlarında monomere ait spesifik bantlar seçilerek bu bantların absorpsiyon değerleri ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimerlerin bileşimi hesaplandı. Kantitatif analiz için 1056 cm⁻¹'deki C-O-C gerilme titreşimi(MA için) ve 1043 cm⁻¹'deki C-H eğilme bandı (SP için) seçildi.

$$\%m_1 = \left[\frac{\{\Delta A^{1531}/M_1\}}{\{\Delta A^{1531}/M_1\} + \{\Delta A^{1422}/M_2\}} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

$$\%m_2 = \left[\frac{\{\Delta A^{1422}/M_2\}}{\{\Delta A^{1422}/M_2\} + \{\Delta A^{1531}/M_1\}} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

Burada $m_1 / m_2 = [\Delta A^{1072}/M_1 / \Delta A^{1467} / M_2]$, $\Delta A_i = A_i / A^{1775}$ (Standard band)

$\%m_1$: birinci monomerin kopolimerdeki yüzdesi

$\%m_2$: ikinci monomerin kopolimerdeki yüzdesi

M_1 : birinci monomerin molekül ağırlığı

M_2 : ikinci monomerin molekül ağırlığı

FTIR spektrumlarından faydalanarak monomerlerin reaktivite oranları da hesaplandı. Bunun için sentezde alınan monomer konsantrasyonları ile FTIR'dan elde edilen kopolimer bileşimleri kullanıldı. Burada amaç elde edilen kopolimerlerin ardışık mı yoksa gelişigüzel kopolimerler mi olduğunu anlamaktır. Bu amaçla bilinen lineer iki metod kullanılmıştır. Bu yöntemler Kelen-Tüdös (3.5) ve Fineman-Ross (3.6) eşitlikleridir.

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad \text{Kelen Tüdös} \quad (3.5)$$

$$f(1-F)/F = r_2 - (f^2/F) r_1 \quad \text{Fineman-Ross} \quad (3.6)$$

Burada,

$$\xi = (F^2/f) / (\alpha + F^2/f), \quad (3.7)$$

$$\eta = [F(f-1)/f] / (\alpha + F^2/f) \quad (3.8)$$

ve α keyfi olarak seçilmiş bir parametredir $\alpha = [(F^2/f)_{\min.} (F^2/f)_{\max.}]^{1/2}$. η ve ξ kopolimer bileşimlerinden elde edilen değişkenlerdir. $f = m_1/m_2$ (sentez aşamasında monomer konsantrasyonlarının oranı; $F = M_1/M_2$ (kopolimer bileşiminde monomerlerin yüzdelere oranı))

Kelen-Tüdös'e göre $f(1-F)/F - f^2/F$

Finemann-Ross'a göre $\eta - \xi$

Grafikleri çizilerek eğimlerden ve ekstrapolasyonlardan r_1 ve r_2 değerleri hesaplanmıştır.

3.3.5. ¹H -NMR Analizleri

Elde edilen kopolimerlerin 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.

3.3.6. ¹³C-NMR Analizleri

NMR atom çekirdeğinin kuantum mekanik manyetik özelliklerine dayanan fiziksel bir tekniktir. Tek sayılı proton veya nötron içeren atomlar içsel manyetik moment ve açılal momentuma sahiptirler; bilinen en genel atomlar hidrojen (¹H) ve karbon (¹³C)'dur.

Bunun yanında diğer elementler de (F, P, B, Si, vb.) incelenebilir (Matoğlu 2007). Bu çalışmada sentezlenen kopolimerlerde ise sadece C-NMR ve H-NMR spektrumları alınarak yapıların aydınlatılması gerçekleştirilmiştir.

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.

3.3.7. TGA Analizleri

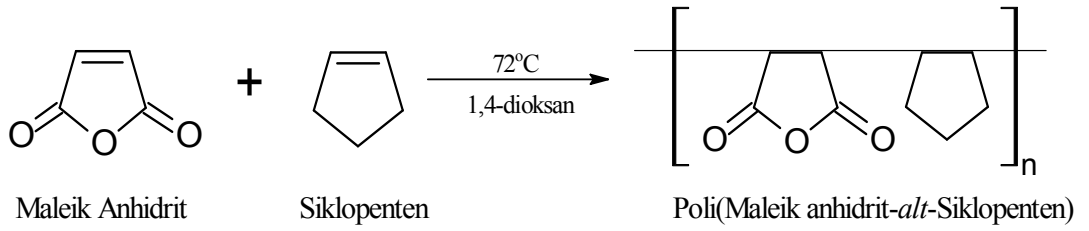
Elde edilen kopolimer bileşiklerinin TGA spektrumları, Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniversitesi'nde DTA-60H Termal Analizör cihazıyla 10°C/dakika ısıtma hızıyla N_{2(g)} atmosferinde alınmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1. Poli(Maleik Anhidrit-*alt*-Siklopten) Kopolimerinin Sentezi

MA ve sikloptenin elektron alıcı – elektron verici radikal kopolimerizasyonu BPO ile 1,4-dioksan çözeltisi yardımıyla reaksiyon tüpü içerisinde azot atmosferi altında kompleks radikal kopolimerleşmesi Şekil 4.1’de görüldüğü gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Poli(maleik anhidrit-*alt*-siklopten) kopolimerizasyonu.

Kopolimerlerin sentezi yapılırken bileşimleri %30 ile %70 arasında değişen farklı monomer bileşimleri hazırlanarak ürüne ulaşmaya çalışılmıştır. Burada amaç monomer konsantrasyonunun kopolimer yapısına etkisinin olup olmayacağını görmektir.

Yapılan ön denemeler sonrasında sentez süresi 8 saat olarak belirlendi. Bu sürenin üzerindeki reaksiyonlarda çok küçük molekül ağırlıklı zincirler oluşmakta ve çöktürülememektedirler.

Bu da reaksiyonun verimini düşürmektedir. %30 ile %70 arasında değişen monomer yüzdeleri ile hazırlanan çözeltiler ve elde edilen ürünlerin verimi Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen reaksiyonların verim yüzdeleri.

Monomer Bileşimleri (%mol)		% Verim
MA	SP	
70	30	14
60	40	30
50	50	33
40	60	55
30	70	35

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi reaksiyon ortamında siklopenten miktarı arttıkça reaksiyon veriminin genelde arttığı gözlenmektedir. FTIR dışındaki tüm analizler için bu dönüşümlerle elde edilen ürünler kullanılmıştır.

Fakat FTIR için ayrı sentezler yapılmış, sentez süreleri 3 saate indirilmiş ve reaksiyon veriminin %10 civarında kalması sağlanmıştır. Çünkü monomer reaktiflik oranlarının bulunabilmesi için reaksiyon veriminin %15’i geçmemesi gerekmektedir.

4.1.1. Kopolimerlerin Karakterizasyonu

4.1.1.1. Elementel Analiz

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

Sentezlenen kopolimerlerin bileşiminin bulunması için ilk olarak elementel analiz yöntemi kullanılmıştır. Kopolimerlerin C ve H içeriği analiz edildikten sonra bu verilerden yola çıkılarak aşağıdaki eşitlik (4.1) yardımıyla bileşimleri hesaplanmıştır.

$$\%C = (\%m_1 \cdot X - \%m_2 \cdot (100-X))/100 \quad (4.1)$$

Burada;

%C : kopolimerin analiz sonucu bulunan C yüzdesi

%m₁ : birinci monomerdeki C yüzdesi

%m₂ : ikinci monomerdeki C yüzdesi

X : birinci monomerin kopolimer içindeki yüzdesi

100-X : ikinci monomerin kopolimer içindeki yüzdesi

Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Sonuçlar sentez için hazırlanan monomer konsantrasyonları farklı bile olsa elde edilen kopolimerlerin bileşimlerinin C ve H atomuna göre %50-%50’ye çok yakın olduğunu göstermektedir. MA monomerinin ardışık kopolimer oluşturma eğilimleri yüksektir (Demircan vd. 2007). Sonuçların C ve H atomuna göre birbirine bu kadar yakın çıkması farklı oranlarda monomer kullanılmış olsa bile monomerlerin 1:1 oranında tepkime verdiğini ve ardışık kopolimer oluştuğunu göstermektedir.

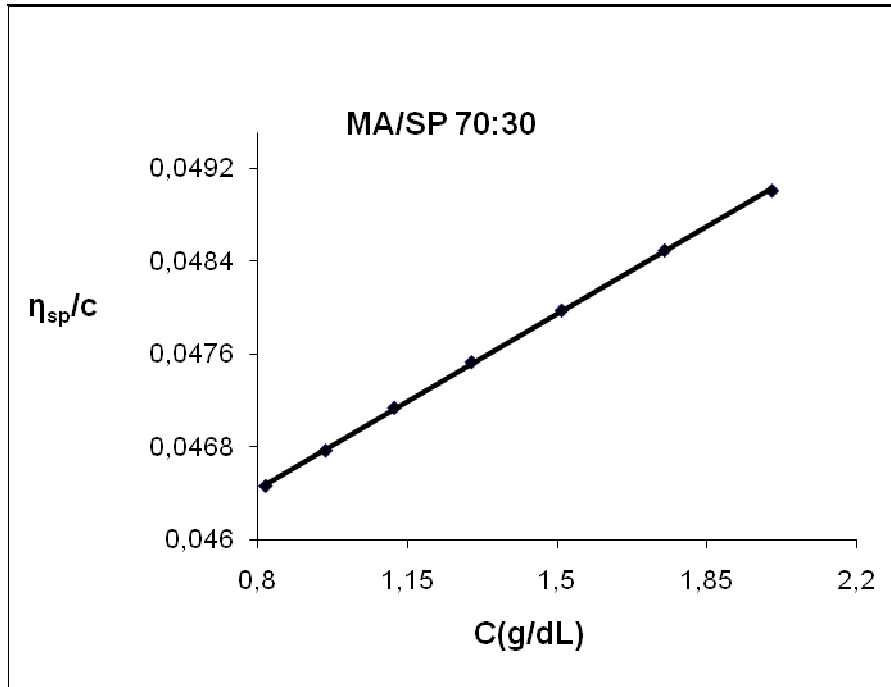
Tablo 4.2. Değişik monomer konsantrasyonlarında hazırlanan kopolimerlerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan yüzde bileşimleri.

Monomer Konsantrasyonları MA / SP	Elementel Analiz Sonuçları		Hesaplanan % Bileşimler			
			C’ a göre		H’ e göre	
	%C	%H	%MA	%SP	%MA	%SP
70/30	68,50	6,85	48,75	51,25	51,50	48,50
60/40	67,47	7,05	51,33	48,67	49,50	50,50
50/50	68,74	6,91	48,15	51,85	50,90	49,10
40/60	67,83	7,09	50,43	49,57	49,1	50,90
30/70	69,04	7,15	47,40	52,60	48,5	51,50

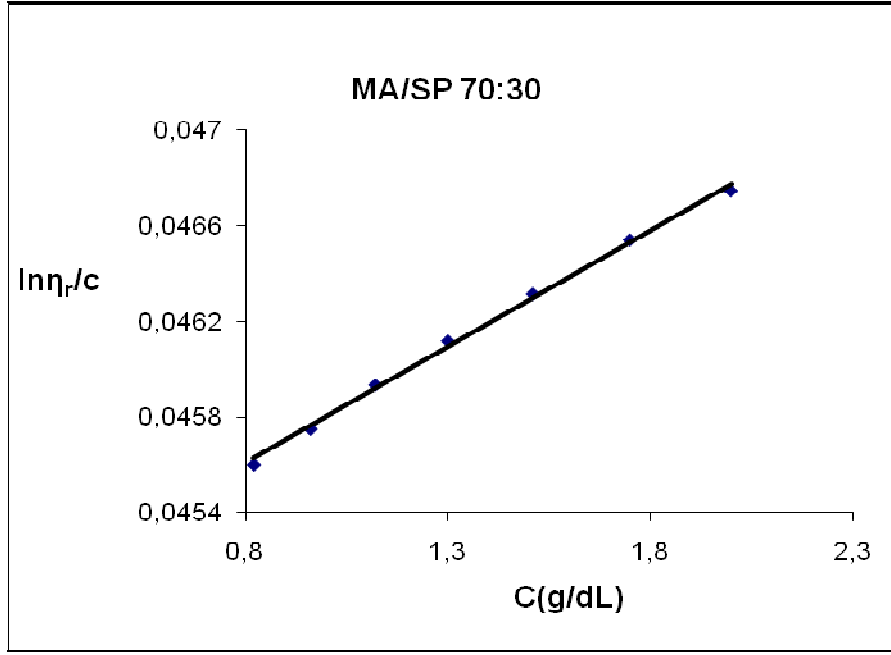
4.1.1.2. Vizkozimetrik Ölçüm

Polimer çözeltilerinin vizkozitesi hem konsantrasyonla hem de ortalama molekül ağırlığının artmasıyla orantılı olarak artmaktadır. Polimerler çok yüksek molekül ağırlıklı moleküller olduğundan çok seyreltik çözeltileri bile yüksek bir vizkoziteye sahiptir. Bu durumda viskoziteyi en çok etkileyen faktör zincir uzunlukları yani

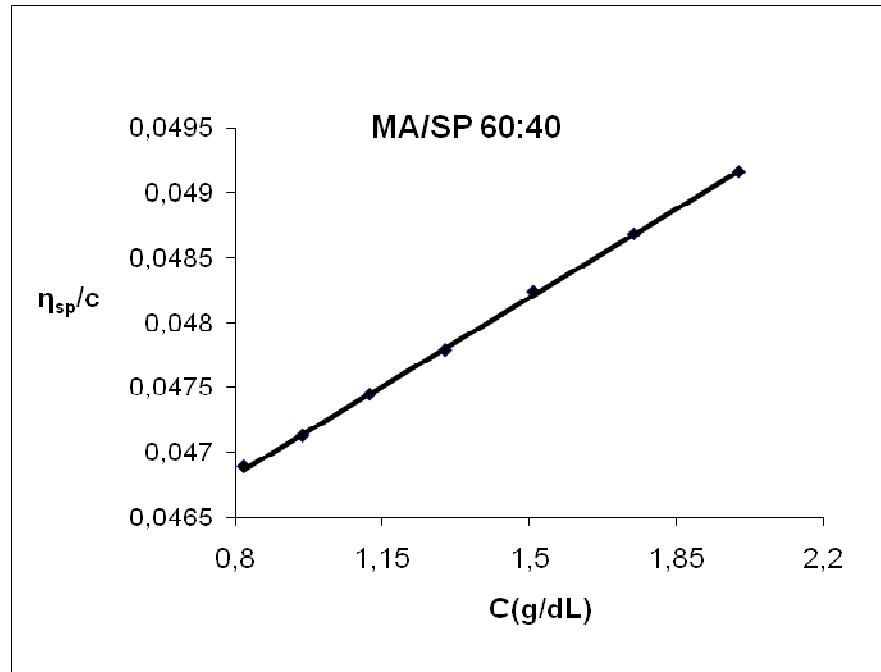
molekül ağırlığıdır. Bir polimerin intrinsik viskozite değerleri polimerin mol kütlesi hakkında bilgi verebilir. Eğer intrinsik viskozite değeri düşük olursa polimerin mol kütleside düşük olduğunu, eğer intrinsik viskozite değeri yüksek olursa polimerin mol kütlesinin yüksek olduğunu gösterir (Boztuğ vd. 2007). Bu çalışmada Ubbelohde tipi kapiler viskozimetre kullanılmıştır. Çünkü genel bilgiler kısmında da belirtildiği gibi ölçme işleminin viskozimetredeki çözelti miktarına bağlı olmaması büyük bir kolaylık sağlamakta ve aynı zamanda madde sarfiyatını da azaltmaktadır. Ölçümler $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta su banyosunda yapılmıştır. Polimerin derişimi 0,8-2,0g/dL aralığında değişik konsantrasyonlarda seçilmiştir. 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 4.2 - 4.11'de gösterilmiştir.



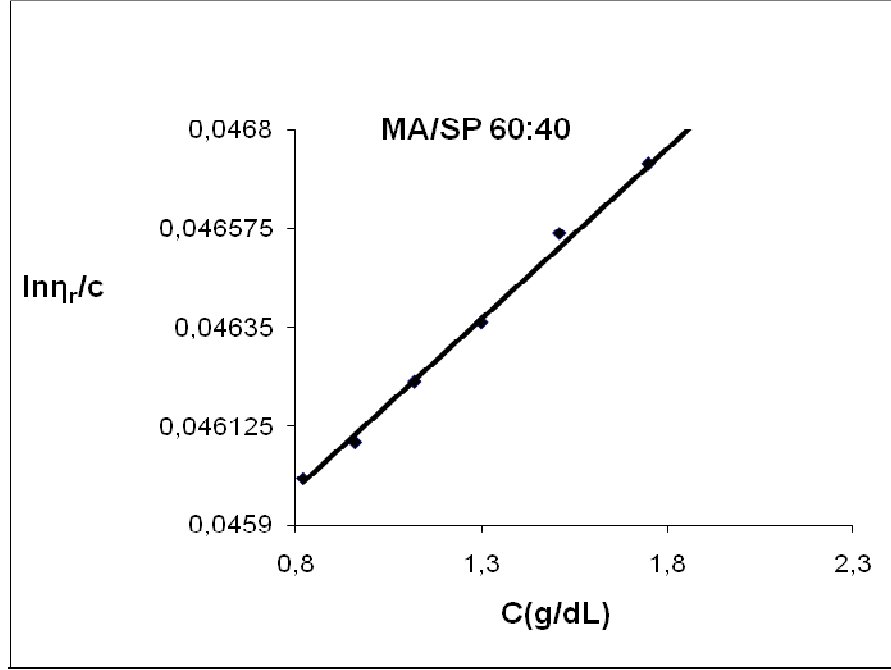
Şekil 4.2. % 70 MA ve % 30 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA-*alt*-SP) için Huggins denkleminde göre viskozitenin derişim ile değışimi



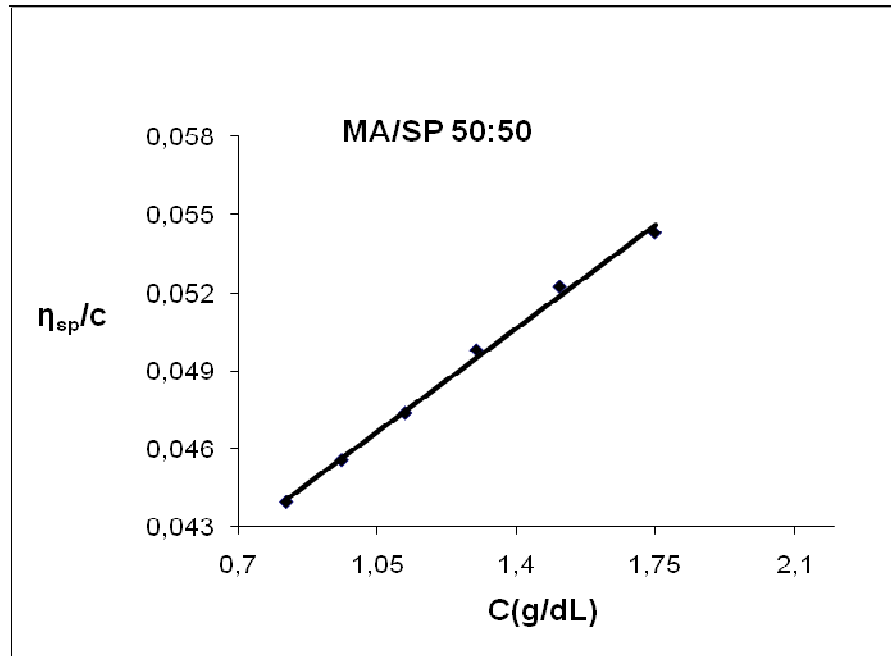
Şekil 4.3. % 70 MA ve % 30 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- *alt*-SP) için Kraemer denkleminde göre vizkozitenin derişim ile değişimi



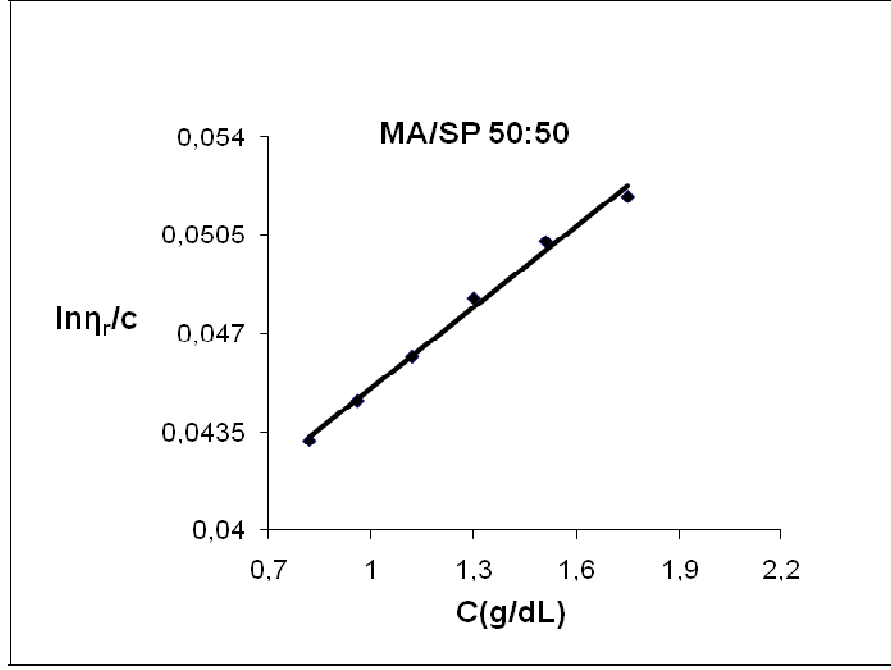
Şekil 4.4. % 60 MA ve % 40 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- *alt*-SP) için Huggins denkleminde göre vizkozitenin derişim ile değişimi



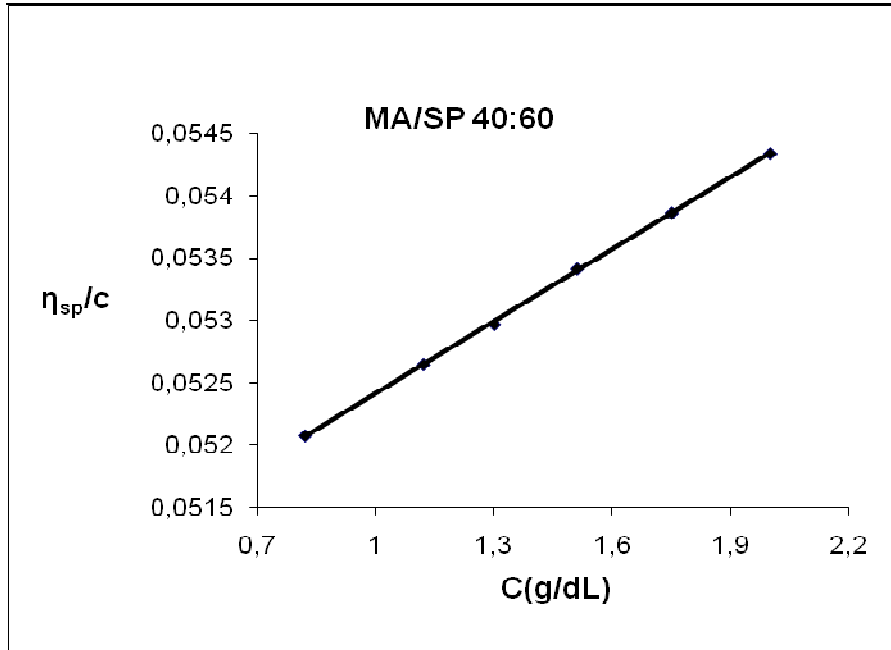
Şekil 4.5. % 60 MA ve % 40 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- *alt* -SP) için Kraemer denkleminde göre viskozitenin derişim ile değişimi



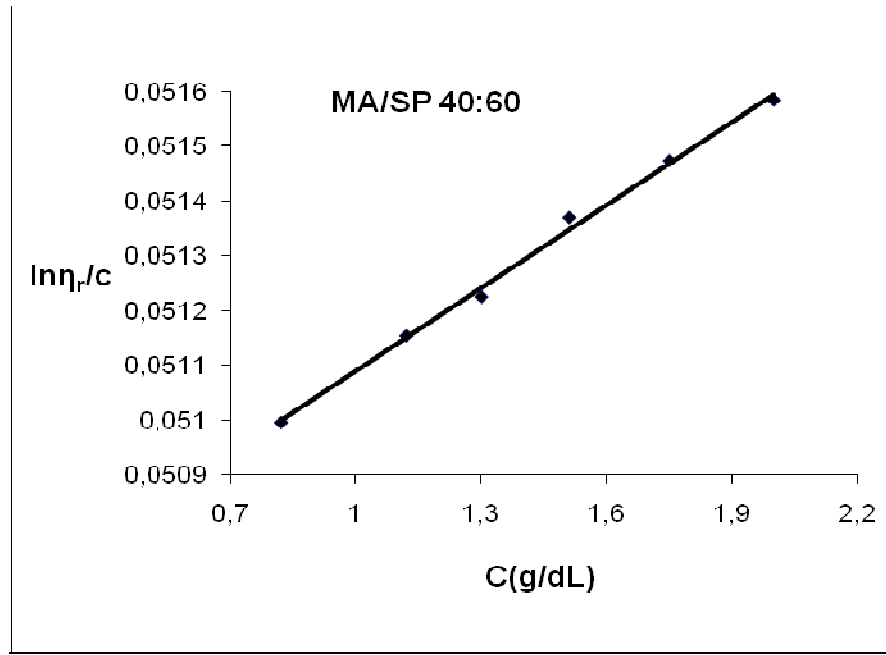
Şekil 4.6. % 50 MA ve % 50 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- *alt* -SP) için Huggins denkleminde göre viskozitenin derişim ile değişimi



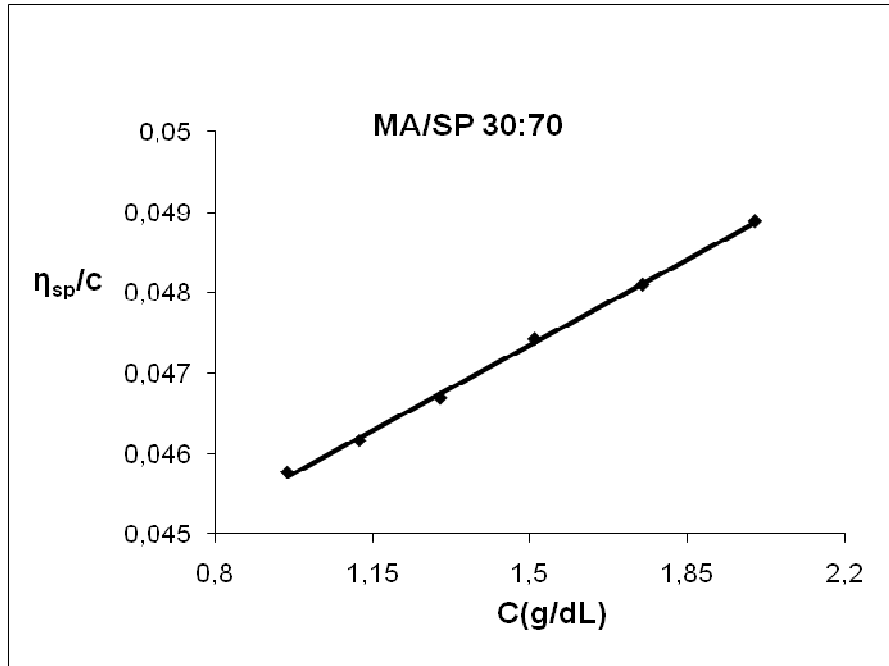
Şekil 4.7. % 50 MA ve % 50 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- *alt*-SP) için Kraemer denkleminde göre viskozitenin derişim ile değişimi



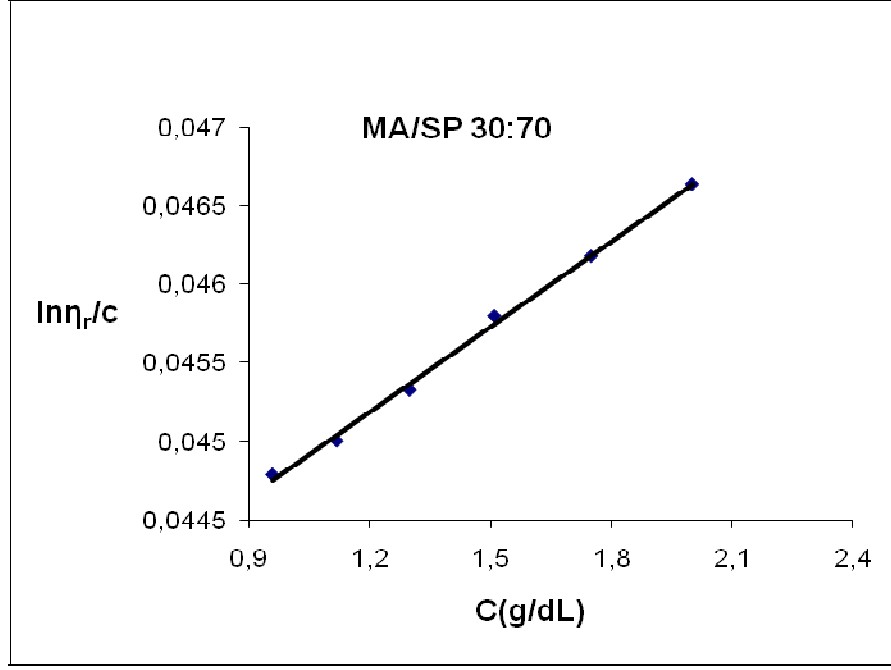
Şekil 4.8. % 40 MA ve % 60 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- *alt*-SP) için Huggins denkleminde göre viskozitenin derişim ile değişimi



Şekil 4.9. % 40 MA ve % 60 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- *alt*-SP) için Kraemer denkleminde göre vizkozitenin derişim ile değişimi



Şekil 4.10. % 30 MA ve % 70 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA- *alt*-SP) için Huggins denkleminde göre vizkozitenin derişim ile değişimi



Şekil 4.11. % 30 MA ve % 70 SP monomer besleme oranı ile hazırlanan poli(MA-alt-SP) için Kraemer denklemine göre vizkozitenin derişim ile değişimi

Huggins ve Kraemer eşitlikleri yardımıyla ekstrapolasyon yöntemiyle intrinsik vizkozite değerleri bulunmuştur.

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

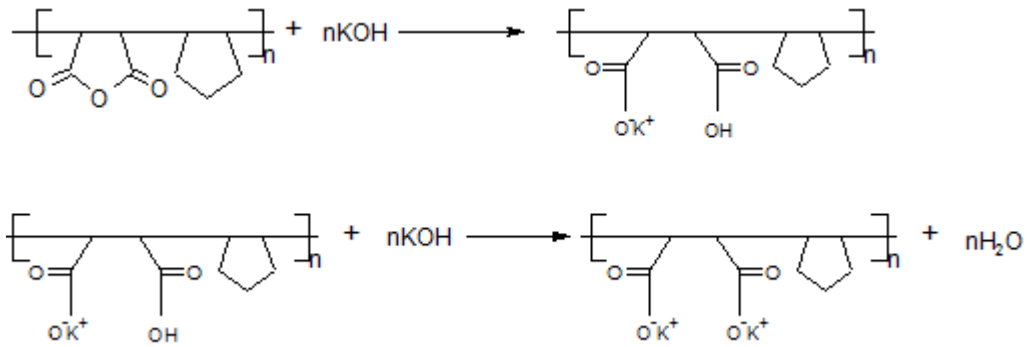
Tablo 4.3. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen kopolimerlerin intrinsik vizkozite değerleri.

Monomer bileşimi %		[η], (dL/g)	
MA	SP	Huggins	Kraemer
70	30	0,045	0,045
60	40	0,045	0,046
50	50	0,044	0,047
40	60	0,051	0,051
30	70	0,053	0,043

Tablodaki değerler incelendiğinde farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen kopolimerlerin intrinsik viskozite değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Bu da elde edilen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Ayrıca değerler incelendiğinde hepsinin 0,050 civarında olduğu gözlenmektedir. Bu sonuçlar polimerin molekül ağırlığının çok yüksek olmadığını da ortaya koymaktadır (Boztuğ vd. 2007).

4.1.1.3. Asit Sayısı Tayini

Polimerlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden biri de asit sayısı tayinidir. Titrasyon yöntemiyle yapılan tayin son derece kolay olmanın yanında çok güzel sonuçlar da verebilmektedir. Ancak bu yöntem her polimere uygulanamaz. Bu yöntemin kullanılabilmesi için polimerin baz ile reaksiyona girebilecek bir fonksiyonel gruba sahip olması gerekir. Karboksil veya anhidrit grubu içeren polimerler bu yöntem ile kolaylıkla karakterize edilebilir. Bu çalışmada bu özelliğe sahip bir monomer olan maleik anhidrit kullanıldığından karakterizasyon aşamasında bu yöntem kullanılabilmiştir. Bu yöntemde önce polimer kuvvetli bazın fazlasıyla etkileştiriliyor ve sonra da bazın fazlası kuvvetli asit ile tayin ediliyor. Kopolimerin yapısında bulunan maleik anhidritin kuvvetli bir baz olan potasyum hidroksit(KOH) ile etkileşimi Şekil 4.12’de gösterilmektedir.



Şekil 4.12 Kopolimer ile KOH 'in etkileşme reaksiyonu

Asit sayısı 1 gram polimeri nötrale edebilmek için kullanılan bazın mg cinsinden miktarı olarak bilinmektedir. 0,03g kopolimer, 0,1M HCl ve bu asitle standartlaştırılmış 0,095M KOH kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları ve eşitlik 3.3'e göre hesaplanan asit asit sayıları Tablo 4.4' te yer almaktadır.

Tablo 4.4. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla elde edilen poli(maleik anhidrit-*alt*-siklopenten) kopolimerinin asit sayısı.

Monomer Bileşimi	m _{polimer} (g)	V _{KOH} (mL)	V _{HCl} (mL)	AsitSayısı (mg KOH/g polimer)	Hesaplanan Kopolimer Bileşimi	
					%MA	%SP
30/70	0,0304	20	15,37	670	49,46	50,54
40/60	0,0301	20	15,33	684	50,98	49,02
50/50	0,0297	20	15,40	680	50,54	49,46
60/40	0,0305	20	15,37	668	49,23	50,77
70/30	0,0299	20	15,35	685	51,08	48,92

Tablo 4.4'deki asit sayılarına bakıldığında birbirlerine çok yakın oldukları görülmektedir. Ayrıca bu asit sayılarından yola çıkılarak hesaplanan kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir.

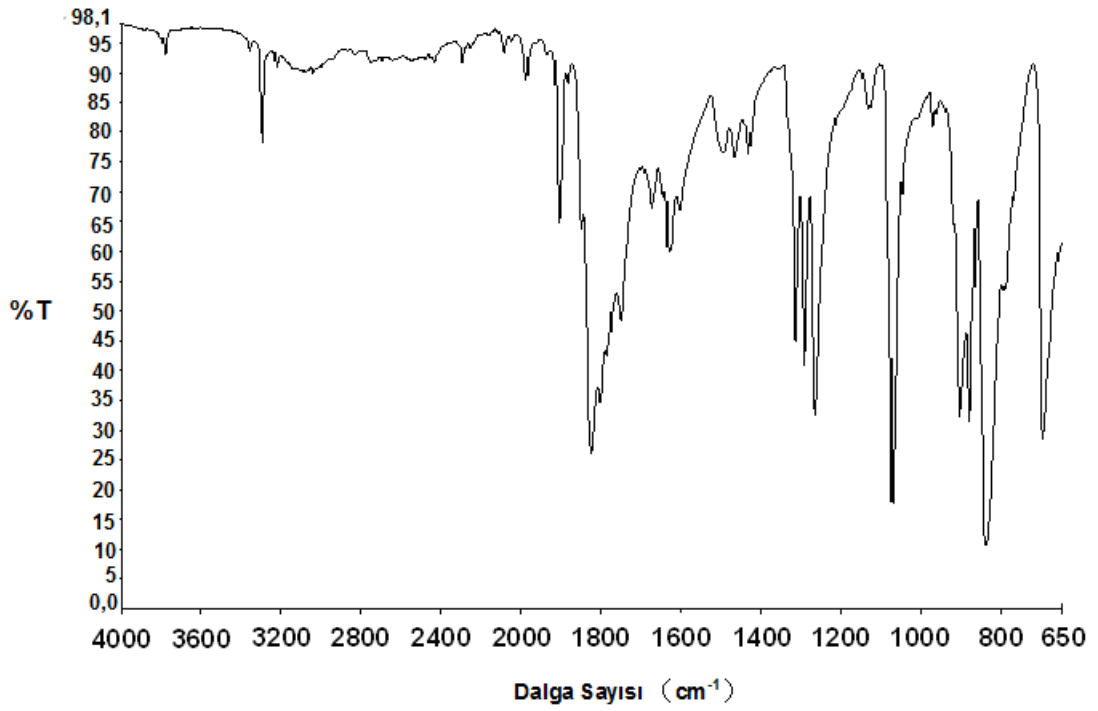
Buradan yola çıkılarak sentezlenen kopolimerin bileşiminin MA – SP %50 - %50 oranında olduğu söylenebilir.

4.1.1.4. FT-IR Sonuçları

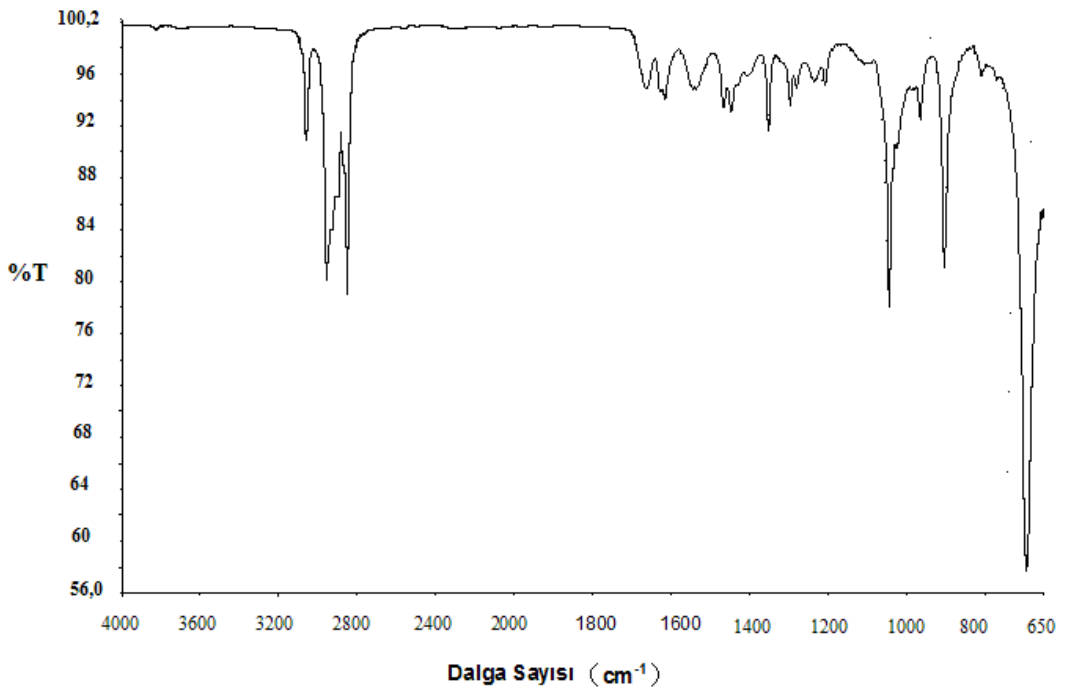
Organik bileşiklerin kimyasal yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en önemli spektroskopik yöntemlerden biri de FTIR metodudur (Matoğlu 2007).

FT-IR spektrumları kopolimer yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi verdiği gibi sentezlenen kopolimerlerin ardışık mı, blok mu yoksa gelişigüzel polimerler mi olduğu hakkında da ayrıntılı bilgi verebilmektedir (Mazı vd., 2006).

Bu çalışmada monomer olarak kullanılan maleik anhidrit ve siklopentenin FTIR spektrumları Şekil 4.13 ve 4.14'de görülmektedir.



Şekil 4.13. Maleik anhidrit monomerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.14. Siklopenten monomerinin FTIR spektrumu.

Maleik anhidrit'de gözlenen bantlar: 3122 cm^{-1} C-H gerilme bandı (asimetrik) (CH=CH); 3058 cm^{-1} C-H gerilme bandı (simetrik) (CH=CH); 1854, 1774 cm^{-1}

simetrik ve asimetric C=O gerilme bandı (Matoğlu, 2007); 1592 cm^{-1} C=C gerilme bandı; 1458, 1399 asimetric ve simetrik C-H eğilme titreşimi (Matoğlu, 2007); 1056 cm^{-1} C-O-C gerilme (simetrik) bantları (Mazı vd. 2006) görülmektedir.

Yapılan bir çalışmada halkalı yapıdaki CH=CH bağına komşu elektron çekici grupların bağlı olması durumunda C-H asimetric gerilme titreşiminin 3100-3200 cm^{-1} arasında geniş bir frekans aralığında görülmüştür (Mormann ve Ferbitz 2003). Bu çalışmada da C-H gerilme bandının 3122 cm^{-1} dalga boyunda olduğu gözlemlenmiştir.

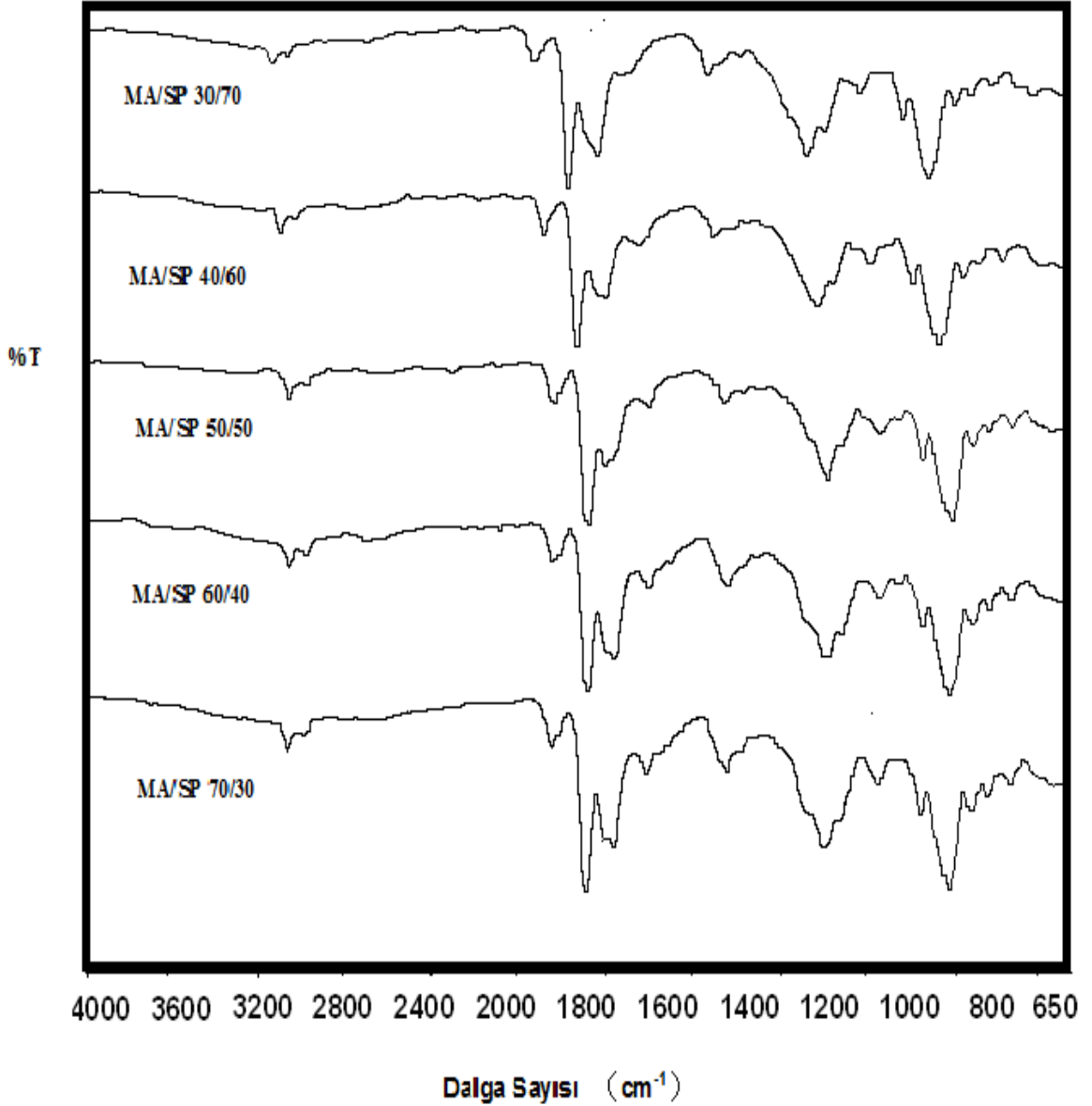
Siklopentenin spektrumunda gözlenen bantlar; 3059, 2951 ve 2849 cm^{-1} 'de C-H ve CH₂ gruplarına ait gerilme bantları birlikte çıkmıştır. 1614 cm^{-1} 'de C=C gerilme bandı, 1446-1295 cm^{-1} 'de alifatik C-H düzlem içi eğilme bantları; 1043-902 cm^{-1} alifatik C-H düzlem dışı eğilme bantları görülmektedir (Zora 2006).

1,4-Dioksan zeltisi içerisinde 5 farklı monomer oranlarında sentezlenen kopolimerlerin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15'te gösterilmektedir.

Kopolimerlerin karşılaştırmalı spektrumlarında; 2954 cm^{-1} alifatik C-H gerilme bandı; 1854 ve 1772, C=O grubu için simetrik ve asimetric gerilme bantları (McNeill ve Mohammed 1996; Vicente vd. 2008) 1078 cm^{-1} 'de ve C-O-C gerilme bandı (Mazı vd., 2006); 1451 cm^{-1} alifatik C-H düzlem içi eğilme bandı görülmektedir.

En üstte yer alan spektrum %30MA - %70SP ve aşağıya doğru sırayla azalarak en son %70MA - %30SP Şeklinde hazırlanan kopolimerlerin spektrumları yer almaktadır.

FTIR spektrumları incelendiğinde spektrumların birbirine çok benzediği ve sadece çok küçük farkların olduğu görülmektedir. Bu da elde edilen kopolimerlerin bileşimlerinin kullanılan monomer derişimlerinden bağımsız olarak birbirine çok benzer olduğunu göstermektedir (Mazı vd., 2006).



Şekil 4.15. Farklı monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen kopolimer bileşimlerinin FTIR spektrumları.

Bu iddiayı ispat edebilmek için FTIR spektrumlarından yola çıkılarak sentezlenen kopolimerlerin bileşimleri belirlenmiştir. Bunun için MA için 1072 cm⁻¹'deki C-O-C gerilme bandı, SP için de 1467'deki -CH₂- gruplarının C-H eğilme bandı ve karşılaştırmak amacıyla da 1775 cm⁻¹'deki çok az değişen band seçilmiştir.

Monomerlerin kopolimerdeki mol yüzdeleri m_1 ve m_2 , monomerlerin molekül ağırlıkları da M_1 ve M_2 olmak üzere kopolimerlerin bileşimleri eşitlik 4.2 ve 4.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$m_1 = \frac{\Delta A^{1072} / M_1}{\Delta A^{1072} / M_1 + \Delta A^{1467} / M_2} \cdot 100 \quad (4.2)$$

$$m_2 = \frac{\Delta A^{1467} / M_2}{\Delta A^{1072} / M_1 + \Delta A^{1467} / M_2} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Burada $m_1 / m_2 = [\Delta A^{1072} / M_1 / \Delta A^{1467} / M_2]$, $\Delta A_i = A_i / A^{1775}$ (Standard band),

Bu eşitlikler yardımıyla hesaplanan kopolimer bileşimleri Tablo 4.5'te yer almaktadır.

Tablo 4.5. farklı monomer derişimleri ile sentezlenen kopolimerlerin FTIR analizleri sonucu elde edilen bileşimleri

Monomer besleme oranları mol %		m_1/m_2	% m_1 (mol)	% m_2 (mol)
% M_1	% M_2			
70	30	1,01	50,15	49,85
60	40	0,93	48,19	51,81
50	50	0,89	47,09	52,91
40	60	0,92	47,92	52,08
30	70	1,03	50,74	49,26

Tablo 4.5'e bakıldığında daha önce de iddia edildiği gibi kopolimerlerin bileşimi birbirine çok yakın ve neredeyse %50 - %50 bileşimindedir. Aradaki küçük farklar tamamen deneysel hatalardan kaynaklanmaktadır.

4.1.1.5. Monomer Reaktiflik Oranları

Kopolimerlerin karakterizasyonunda monomer reaktiflik oranlarının bulunması da büyük bir önem taşımaktadır. Çünkü monomer reaktiflik oranları bilindiği takdirde sentezlenen kopolimerlerin bileşiminin yanında zincir yapıları hakkında da bilgi

edinilebilir. Literatürde yer alan bir çalışmaya göre (Pekel vd. 2004) r_1 , birinci monomerin reaktivlik oranı ve r_2 de ikinci monomerin reaktivlik oranı olmak üzere;

- $r_1 > 1$ ise, $M_1\cdot$ tercihen M_1 monomerine katılır.
- $r_1 < 1$ ise, $M_1\cdot$, M_1 yerine M_2 monomerine katılmayı tercih eder. r_1 değerinin sıfır olması M_1 monomerinin homopolimerizasyonu gerçekleştiremeyeceğini göstermektedir.
- $r_1 \times r_2 = 1$ ise, büyümekte olan $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ radikal türleri iki monomerden herhangi birini veya diğerini reaksiyona sokmak için aynı ilgiyi gösterir. Bu yüzden M_1 ve M_2 monomerleri zincire rastgele olarak dizilirler. Bu duruma “ideal kopolimerizasyon” denilir. ($r_1 \times r_2$) genelde birden küçüktür.
- $r_1 = r_2 = 0$ durumunda ise büyümekte olan $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ radikali kendisi dışındaki monomeri reaksiyona girdirmek eğilimindedir. Bu nedenle kopolimerizasyon zincirinde M_1 ve M_2 monomerleri seçenekli olarak yerleşir.
- $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimerizasyon meydana gelir.
- $r_1 r_2$ çarpımı sıfıra yakın ise bu monomerler ardışık kopolimerizasyona gitmeye çok yatkındırlar demektir (Pekel vd. 2004).

Değişik monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen poli(MA-*alt*-SP) kopolimerlerinin spektrumlarından elde edilen verilerle Fineman-Ross eşitliğine göre hesaplanan parametreler Tablo 4.6 ve Kelen-Tüdös eşitliğine göre hesaplanan parametreler Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.6. Farklı Monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen kopolimerlerin FTIR sonuçlarından elde edilen % bileşimleri ve Fineman-Ross parametreleri

% M_1	% M_2	% m_1	% m_2	$F(M_1/M_2)$	$f(m_1/m_2)$	$F(f-1)/f$	F^2/f
70	30	50,15	49,85	2,333	1,01	0,023	5,39
60	40	48,19	51,81	1,5	0,94	-0,096	2,39
50	50	47,09	52,91	1	0,89	-0,124	1,124
40	60	47,92	52,08	0,667	0,92	-0,058	0,48
30	70	50,74	49,26	0,429	1,03	0,012	0,179

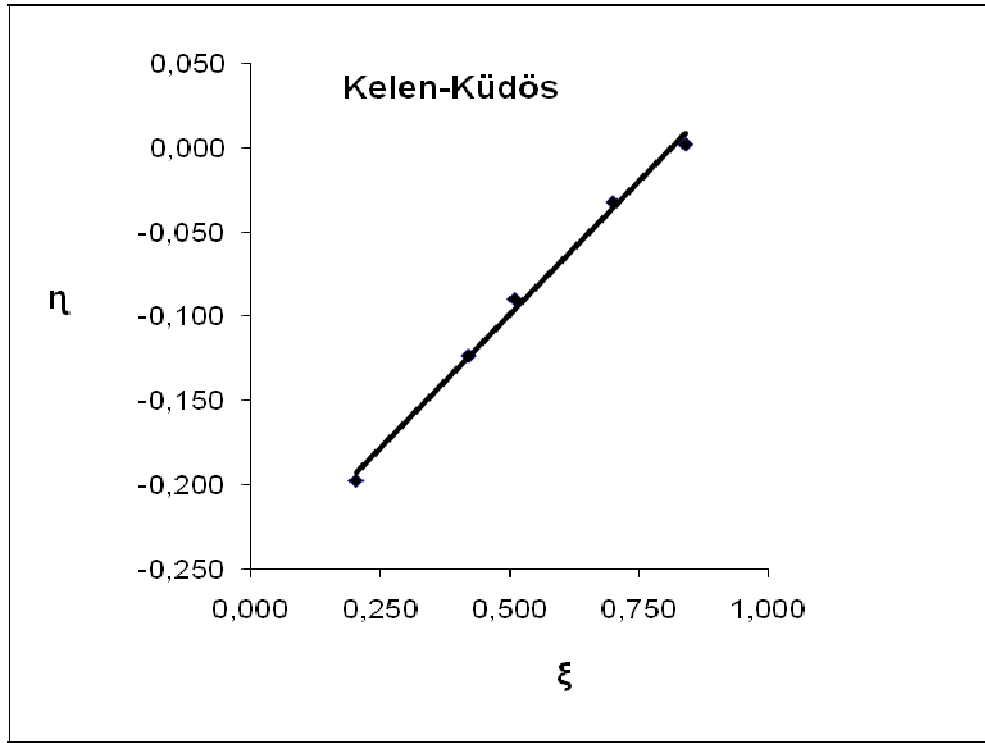
Tablo 4.7. Farklı Monomer konsantrasyonlarıyla sentezlenen kopolimerlerin FTIR sonuçlarından elde edilen % bileşimleri ve Kelen-Tüdös parametreleri

% M ₁	% M ₂	% m ₁	% m ₂	F(M ₁ /M ₂)	f (m ₁ /m ₂)	F(f-1)/f	F ² /f	ξ	η
70	30	50,15	49,85	2,333	1,01	0,023	5,39	0,846	0,0036
60	40	48,19	51,81	1,5	0,94	-0,096	2,39	0,709	-0,0285
50	50	47,09	52,91	1	0,89	-0,124	1,124	0,530	-0,1105
40	60	47,92	52,08	0,667	0,92	-0,058	0,48	0,329	-0,0397
30	70	50,74	49,26	0,429	1,03	0,012	0,179	0,152	0,0102

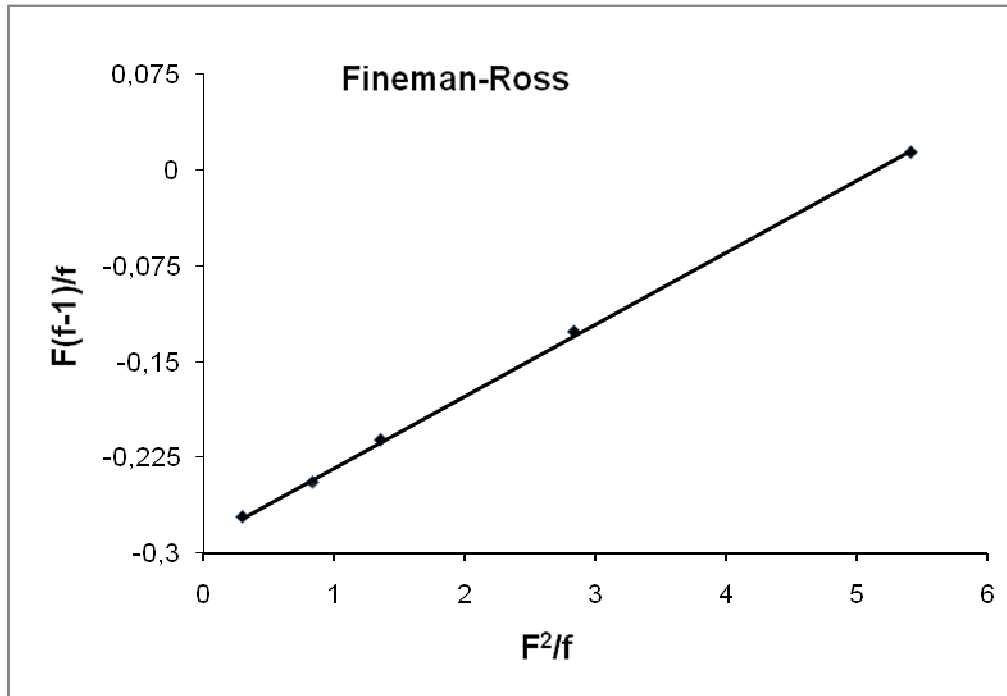
Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiş olan değerler yardımıyla Fineman-Ross eşitliğine göre F(f-1)/f’e karşılık F²/f grafiği Şekil 4.16’da ve Kelen-Tüdös eşitliğine göre η’ya karşı ξ grafiği Şekil 4.17’de çizilerek her iki grafiğin de hem eğiminden hem de ekstrapolasyonundan faydalanarak monomer reaktivlik oranları bulunmuştur.

Fineman-Ross eşitliğinden hesaplanan değerler: r₁:0,035 r₂:0,170 r₁.r₂:0,006

Kelen-Tüdös eşitliğinden hesaplanan değerler: r₁:0,07 r₂:0,2934 r₁.r₂:0,021



Şekil 4.16. Kelen-Tüdös eşitliğinden poli(MA-*alt*-SP) kopolimerleri için elde edilen grafik



Şekil 4.17. Fineman-Ross eşitliğinden poli(MA-*alt*-SP) kopolimerleri için elde edilen grafik.

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

4.1.1.6. NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

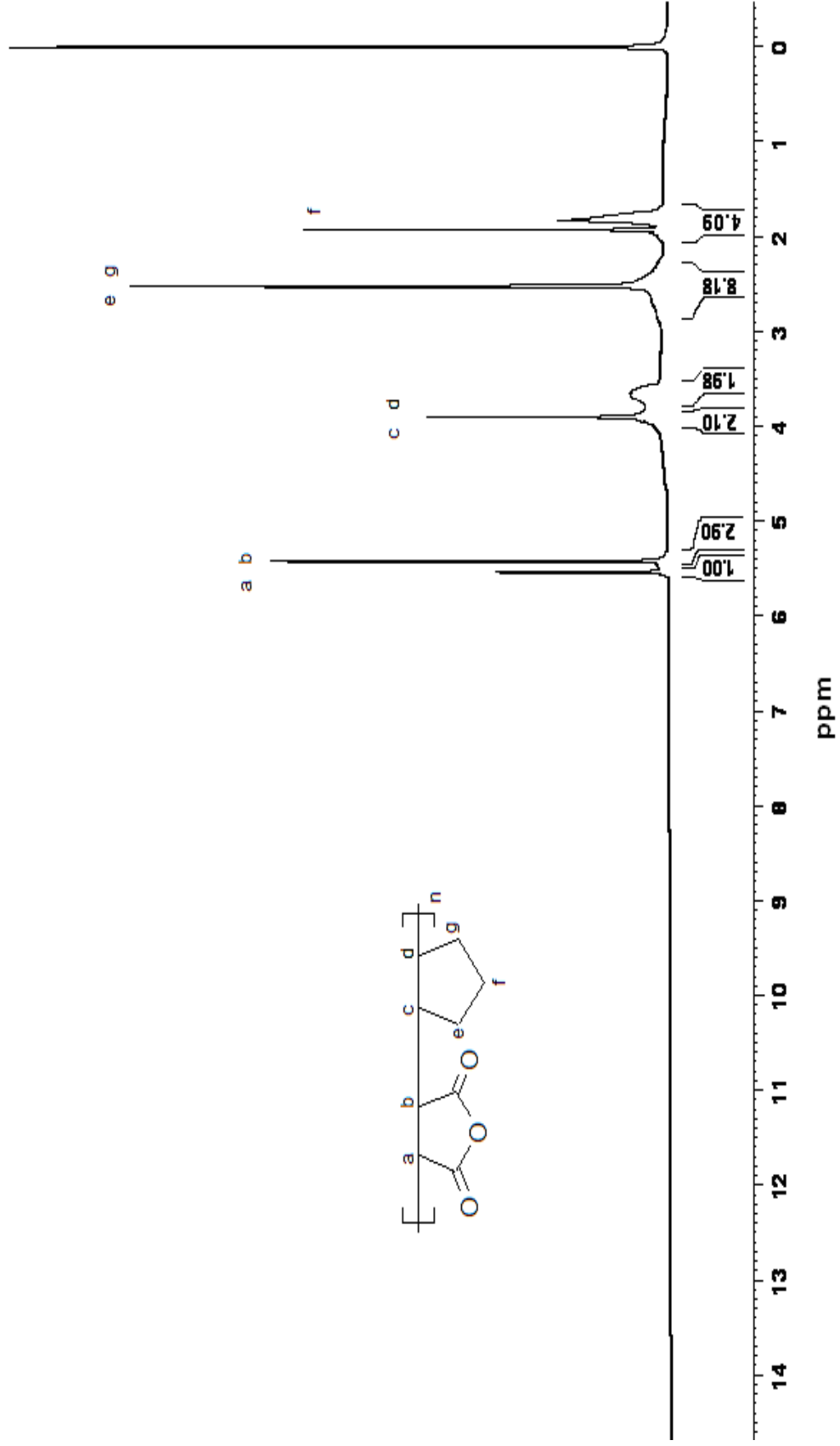
Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu için yapılan analizlerden biri de NMR analizleridir. %50 - %50 monomer derişiminde hazırlanan kopolimerin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.18 ve ¹³C-NMR spektrumu da Şekil 4.19’da verilmiştir.

¹H-NMR spektrumunda 1.7-1.9 ppm arasında siklopentene ait olup f ile gösterilen CH₂ protonları e ve g ile gösterilen komşu protonlar tarafından triplete sonra diğer komşu protonlar tarafından da tekrar triplete yarılmaları beklenir. Ancak komşu protonlar özdeş olduklarından pentene yarılmaları da mümkün olmaktadır. Bu nedenle çoklu bir pik olarak çıkmıştır (Demircan 2008).

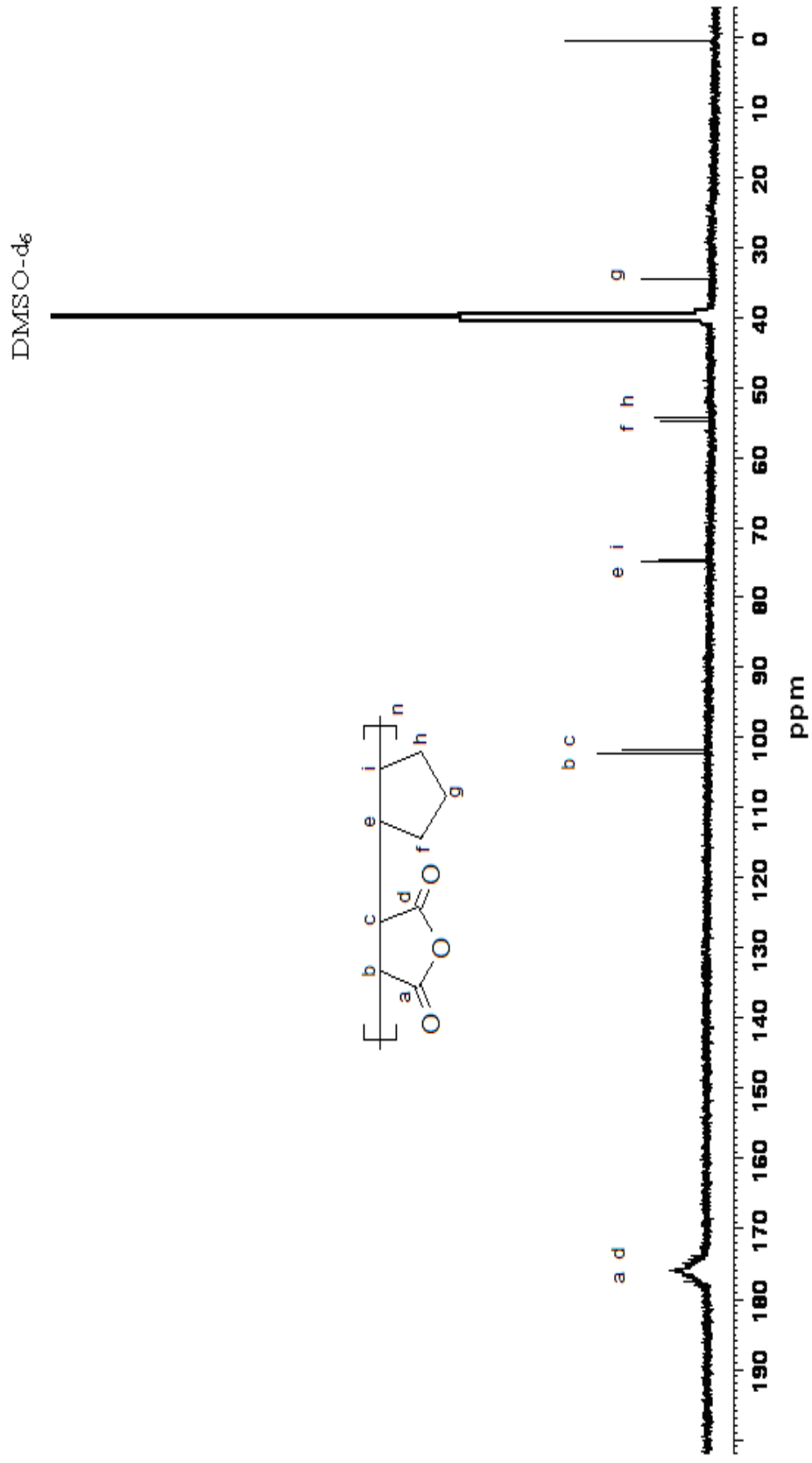
2.5 ppm’de özdeş olan e ve g ile gösterilen 2CH₂ protonları şiddetli bir pik halinde yine çoklu bir pik halinde çıkmıştır. Çünkü komşu CH₂ grupları tarafından önce 3’e sonra komşu CH protonları tarafından da 2’ye yarırlar. Buna eşdeğer çoklu bir pik halinde de çıkabilirler (McNeill 1996).

3.5-3.9 ppm arasında siklopentene ait CH protonları iç içe çıkmıştır. Bu protonlar da komşu CH₂ protonları tarafından 3’e sonra da maleik anhidritin CH protonları tarafından da 2’ye yarırlar (Kahraman 2004). 5.4-5.6 ppm arasında ise maleik anhidritin CH protonları çıkmıştır. Bunlar da yan CH’dan 2’ye yarırlar. Sonra da siklopentenin CH protonları tarafından da tekrar ikiye yarırlar. Karbonil grubuna (e⁻ çekici) komşu olduklarından perdelenme etkisi azalır ve düşük alana (yüksek ppm değerlerine) doğru kayarlar (Demircan 2008).

¹³C-NMR spektrumlarında ise 35 ppm’de siklopentenin g ile gösterilen CH₂ grubunun C atomu; 55 ppm’de siklopentenin diğer 2 tane (f, h) CH₂ grubunun C atomları birlikte; 75 ppm’de siklopentenin iki CH grubunun C atomları; 105 ppm’de maleik anhidritin iki tane CH grubunun C atomları; ve son olarak da 175 ppm’de C=O gruplarına ait C atomları çıkmıştır (McNeill 1996).



Şekil 4.18. Poli(maleik anhidrit-*alt*-siklopenten)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

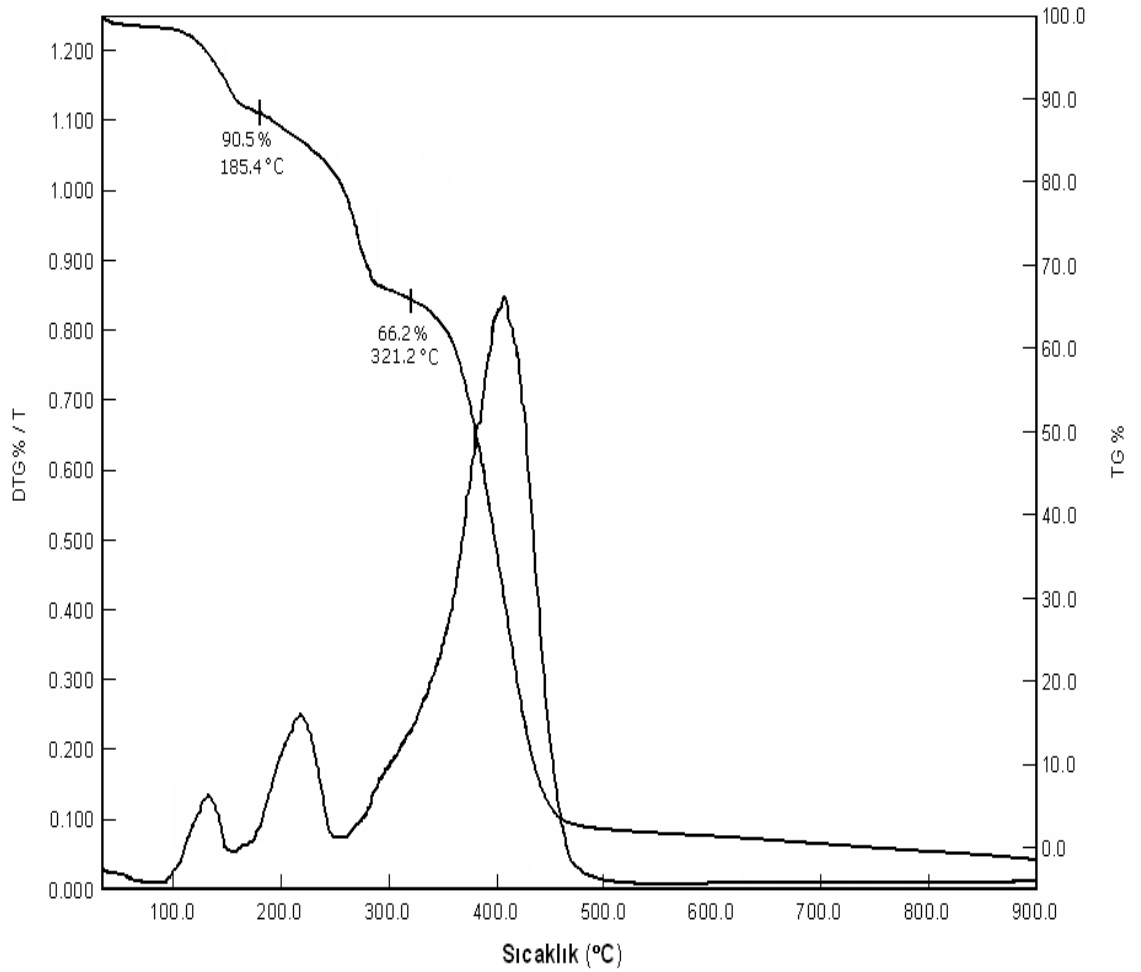


Şekil 4.19. Poli(maleik anhidrit-*alt*-siklopenten)'in ^{13}C -NMR spektrumu

4.1.1.7. TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Isı etkisiyle maddedeki kütle kaybını ölçen ısısal analiz tekniği termogravimetrik (TGA) analizdir (Boztuğ 1995). Sentezlenen kopolimerlerin muhtemel kullanım alanları göz önüne alınarak bir de termal kararlılıklarına bakılmıştır.

Poli(maleik anhidrit-*alt*-siklopenten)'in azot atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızıyla alınmış termogravimetrik spektrumu Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Poli(maleik anhidrit-*alt*-siklopenten)'in azot atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızıyla alınmış termogravimetrik spektrumu

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 185°C'de tamamlanan birinci bozunma basamağı %9'luk bir kütle kaybına sebep olmuştur.

Kopolimerin hidroliz olmuş halinin tekrarlanan biriminin molekül ağırlığı 184g/mol olduğuna göre bu yüzdeye karşılık gelen bir su molekülünün kütlesidir (Keskin, 2009).

Maleik anhidritin kopolimerlerinde bu sıcaklık aralığında başka bir bozunmaya rastlanmamıştır. 321°C'de tamamlanan ikinci bozunma basamağı ise %24.3'lük bir kütle kaybına karşılık gelmektedir.

Bu kütle kaybı da molekül ağırlığı 44g/mol olan CO₂ molekülüne tekabül etmektedir (Keskin, 2009). Üçüncü ve son basamakta ise geri kalan polimerin parçalanması ve gaz halinde ortamdan ayrılması olarak açıklanabilir.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada farklı monomer konsantrasyonlarıyla Maleik anhidrit'in, Siklopenten ile kopolimerleri sentezlenip karakterize edilmiştir. Kopolimerin sentezi sırasında 25-30 civarında deneme yapılmış ve bu denemeler sonrasında optimum sentez koşulları (çözücü, sentez süresi, başlatıcı türü, başlatıcı miktarı) belirlenmiştir. Sentezler benzoil peroksit başlatıcısı (%2) 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 yapı 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. Ayrıca reaksiyonların verimine bakıldığında da başlangıçta kullanılan siklopentenin derişimi arttıkça reaksiyon veriminin arttığı gözlenmiştir.

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 (Boztuğ vd. 2007).

FTIR spektrumlarından monomerler için spesifik bantlar seçilerek kopolimerlerin bileşimi saptanmaya çalışıldı (Matoğlu 2007).

Daha sonra bu verilerden de yola çıkılarak çok iyi bilinen Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös eşitlikleri yardımıyla monomerlerin reaktivlik oranları (r_1 ve r_2) hesaplandı. $r_1.r_2$ çarpımı sıfıra yakın ise bu monomerler ardışık kopolimerizasyona gitmeye çok yatkındırlar demektir (Pekel vd. 2004).

$r_1.r_2$ çarpımının sıfıra 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 (Kesim vd. 2003).

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 kullanılabilecek kimyasallar tespit edilecek ve bu kimyasalların sentezlenen kopolimerlere aşılması gerçekleştirilecektir.

KAYNAKLAR

Akdemir, Z. S. (2005). pH ve sıcaklığa duyarlı faz geçişi gösteren iç içe girmiş polimerik ağ yapılarının sentez ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). *Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.

Akar, A. (1981). *Polimer Kimyasına Giriş*. İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 400s, İstanbul.

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

Boztuğ, A. (1995). Bazı maleik anhidrit terpolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Boztuğ, A. ve Basan, S. (2007). The modification and characterization of maleic anhydride-styrene-methyl metacrylate terpolymer by poly(ethylene adipate). *Journal of Molecular Structure*, **830**, 126–130.

Bong, L., Lee, W. ve Register R.A. (2004). Acyclic metathesis during ring-opening metathesis polymerization of cyclopentene. *Polymer*, **45**, 6479–6485.

Chen, G., Zhang, Y., Zhou, X. ve Xu, J. (2006). Synthesis of styrene–maleic anhydride copolymer esters and their surface enriched properties when blending with polyethylene. *Applied Surface Science*, **253**, 1107–1110.

Dispenza, C., Tripodo, G., LoPresti, C., Spadaro, G. and Giammona, G. (2009). Synthesis, characterisation and properties of α,β -poly(*N*-2-hydroxyethyl)-DL-aspartamide graft-maleic anhydride precursors and their stimuli-responsive hydrogels. *Reactive & Functional Polymers*, **69**, 565–575.

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

Davies, C. W. ve Malpas, V. E. (1964). Ion Association and The viscosity of dilute electrolyte solutions. Part 1 aqueous inorganic salt solutions. *Transactions of faraday society*, **60**, p. 2075.

Gülpınar, A. (2010). Poli(Metil Vimil Eter-alt-Maleik Anhidrit) kopolimerlerinin geçiş metali komplekslerinin UV- görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak termodinamik parametrelerin belirlenmesi (2010).

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

Hou, S.-S. ve Kuo, P.-L.(2001). Synthesis and characterization of amphiphilic graft copolymers based on poly(styrene-co-maleic anhydride) with oligo(oxyethylene) side chains and their GPC behavior. *Polymer*, **42**, 2387–2394.

Kahraman, G., Beşkardeş, O., Rzaev, Z.M.O. ve Pişkin, E. (2004). Bioengineering polyfunctional copolymers. VII. Synthesis and characterization of copolymers of p-vinylphenyl boronic acid with maleic and citraconic anhydrides and their self-assembled macrobranched supramolecular architectures. *Polymer*, **45**, 5813–582

Kurt, M. (2008). Poli(O-Fenilen-co-Adipikasit) Sentezi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.

Kesim, H., Rzaev, O.M.Z., 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, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas*.

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*.

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

Mazi, H., Kibarer, G., Emregul, E. ve Rzaev, Z.M.O.,(2006). Bioengineering functional copolymers. IX. poly[(maleic anhydride-co-hexene-1)-g-poly(ethylene oxide)]. *Macromolecular Bioscience Volume: 6 Issue: 4 Pages: 311-321*.

Mazi, H., Emregul, 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**, issue 7, pp. 824-835

- McNeil, C.I. ve Mohammed, H.M. (1996). Thermal degradation studies of alternating copolymers: IV. The alternating copolymer of acenaphthylene and maleic anhydride. *Polymer Degradation and Stability*, **56** 141-148.
- Maltsev, S.S., Mironov, M.A. ve Bakulev, V.A. (2006). Synthesis of cyclopentene derivatives by the cyclooligomerization of isocyanides with substituted benzylidenemalononitriles. *Mendeleev Commun*, **16(4)**, 201-202.
- Matoğlu, E. (2007). Synthesis and characterization of poly (vinyl phocsphonic acid-co-anhydride [maleic, citraconic, itaconic]). (A Thesis Of Master Of Science). Hacettepe üniversitesi, Ankara.
- Mormann, W. ve Ferbitz, J. (2003). Copolymers from tert-butyl methacrylate and itaconic anhydride-reactivity ratios and polymer analogous reactions. *European Polymer Journal*, **39**, 489-496.
- Nemtoi, G., Beldie, C., Tircolea, C., Popa, I., Gretescu, I., Humelnicu, I. ve Humelnicu, D. (2001). *European Polymer Journal*, **37**, 729-735.
- Pekel, N., Rzaev Z.M.O. ve Guven, O. (2004). Synthesis and Characterization of Poly(N-vinylimidazole-co-acrylonitrile) and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Macromol. Chem. Phys*, **205**, 1088–1095.
- Rzaev, Z.M.O. (1984). *Polymers and copolymers of maleic anhydride*. Elm, Baku (in Russian).
- Rzaev, Z. M. O. (2000). Complex-radical alternating copolymerization. *Progress in Plymer Science*, **25 (2)**, 163-217.
- Staudner, E., Kysela, G., Kruppova, T. ve Turayova, Z. (1996). study of the stability of maleic anhydride-vinyl acetate copolymers. *European Polymer Journal*, **4**, 463-565.
- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A. ve Önal, A. (2008). Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials. *Energy Conversion and Management*, **49**, 373–380.
- Seepersaud, M. ve Al-Abed, Y. (2000). The polyhydroxy cyclopentene, a total synthesis of (-)-pentenomycin. *Tetrahedron Letters*, **41**, 4291-4293.
- Seven, Ş.(2006). P-tolil metilmetakrilat polimerinin sentezi ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van*.
- Saçak, M. (2002). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M. (2008). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 10, 11, 33, 117, 248, 328-360.

Vicente, A., Campos, J., Bordado, J.M. ve Riberio, M.R. (2008). Maleic anhydride modified ethylene–diene copolymers: Synthesis and properties. *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 519-526.

Veron, L., Revol, M., Mandrand, B. ve Delair, T. (2000). Synthesis and Characterization of Poly(N-vinyl pyrrolidone-alt-maleic anhydride): Conjugation with Bovine Serum Albumin. Unité Mixte CNRS-bioMérieux, UMR 103, ENS-Lyon, 46 allée d'Ilalie, 69364 Lyon Cedex 07, France.

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 g-ray radiation: Synthesis, characterization, and micellization. *Polymer*, **46**, 12711–12715.

Zengin, H.B., Basan, S. ve Ekberov, O.H. (2005). Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin amid ve imid türevlerinin sentezi ve ısısasal davranışları. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, **26**, Sayı 2.

Zhao, G., Yang, C., Chen, Q., Jin, J., Zhang, X., Zhao, L. ve Xia, W. (2009). Photochemical studies on exo-bicyclo[2.1.1]hexyl and bicyclo[3.1.0]hexyl aryl ketones: two approaches for synthesis of enantiomerically enriched cyclopentene derivatives. *Tetrahedron*, **65**, 9952–9955.

Zora, M., Korkturk, M. ve Eralp, T. (2006). Synthesis of 2-ferrocenylidene-4-cyclopentene-1,3-diones. *Tetrahedron*, **62**, 10344-10351.

Yang, X.L., Dia, W.L., Chen, H., Xu, J.H., Cao, Y., Li, H. ve Fan, K. (2005). Novel tungsten-containing mesoporous HMS material: its synthesis, characterization and catalytic application in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H₂O₂. *Applied Catalysis A: General*, **283**, 1-8.

Xiao-hua, C. ve Bing X. (2011). Synthesis of 2-cyclopentene-1-one derivatives by aldol condensation. *Research Journal of Chemical Sciences*, **1(2)**