

**MALEİK ANHİDRİTİN ARDIŞIK KOPOLİMERLERİNİN
BOR İÇEREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORON
CONTAINING DERIVATIVES OF MALEIC ANHYDRIDE
ALTERNATING COPOLYMERS**

GÜLCİHAN KURUCU

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :
Prof. Dr. Ali Tuncel

Üye (Danışman) :
Prof. Dr. Zakir M. O. Rzayev

Üye :
Prof. Dr. Nursel Dilsiz

Üye :
Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu

Üye :
Prof. Dr. Ali Güner

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

...../...../.....

Prof. Dr. Erdem YAZGAN
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Sevgili Aileme;

MALEİK ANHİDRİTİN ARDIŞIK KOPOLİMERLERİNİN BOR İÇEREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gülcihan Kurucu

ÖZ

Bilindiği gibi bazı bor içeren aromatik bileşimler (*p*-karboksifenil borik asit ve türevleri ile fonksiyonlu karboranlar) bor nötron yakalama tedavisinde özellikle beyin tümörlerinde etkili antitümör ajanı olarak kullanılır. Bunun yanında maleik anhidritin ardışık kopolimerleri biyomedikal uygulamalarda ilaç yada enzim taşıyıcıları olarak; kimyasal tedavide antitümör ajanlar olarak kullanılır. Bu tez yeni bor ihtiva eden kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonunu sunmaktadır. Bor içeren kopolimerlerin sentezi maleik anhidritin (MA) α -olefinler ve vinil eterler ile bazı seçici ardışık kopolimerlerinin [poli(etilen-*alt*-MA), poli(isobütülen-*alt*-MA), poli(vinil metil eter-*alt*-MA) ve poli(2-vinil-1,3-dioksolan-*alt*-MA)] difenilboronik asidin etanolamin esteriyile (APBA) amidoliz reaksiyonuna tabi tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu kopolimerlerin suda çözülen dallanmış türevleri ise kopolimerlerin anhidrit birimlerinin α -hidroksi- ω -methoksi-poli(etilenoksit) (PEO) ile esterleştirilmesi yöntemiyle sentezlenmiştir.

Sentezlenen bor içeren kopolimerlerin ve onların PEO türevlerinin yapıları, kompozisyonları ve özellikleri (polielektrolit ve termal davranışları, kristalleşme derecesi, yüzey morfolojisi ve antitümör aktivitesi) spektroskopi analizleri (FTIR, ¹H ve ¹³C NMR), viskometri, ısıl analizi (DSC-TGA), X-ışını difraktogramı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Floresan mikroskobu (transfection effect) metotlarıyla karakterize edilmiştir. Amorf yapıları maleik anhidrit kopolimerlerinden farklı olarak onların bor içeren türevlerinin yarı-kristal yapıya, yüksek ısıl özelliklere, polielektrolit davranışlara ve daha iyi dağılımlı yüzey morfolojisine sahip oldukları gözlenmiştir.

Sentezlenmiş borlu kopolimerler ve kolayca suda çözünen PEO türevleri; polielektrolit özelliği, sıcaklık duyarlılığı, HeLa ve fibroblast hücrelerine karşı antitümör etkinliği ve nisbeten daha düşük toksisite özelliği gösterir. Böylece bu kopolimerler biyomühendislik polimer sistemlerinin etkili bir grubu olarak değerlendirilebilir.

Anahtar Kelimeler: ardışık kopolimerler, amidoliz, esterifikasyon, bor ihtiva eden kopolimerler, dallanmış kopolimer, yapı, ısıl davranış, morfoloji, antitümör özellikleri...

Danışman: Prof. Dr. Zakir RZAYEV, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORON-CONTAINING DERIVATIVES OF MALEIC ANHYDRIDE ALTERNATING COPOLYMERS

Gülcihan KURUCU

ABSTRACT

It is known that some B-containing aromatic compounds, such as *p*-carboxyphenyl boronic acid and its derivatives and functionalized carboranes possessing low toxicities have important applications in boron neutron capture therapy (BNCT) as effective tumor-targeting agents, especially for brain tumors. On the other hand, maleic anhydride (MA) alternating copolymers are known for their biomedical applications as drug or enzyme carriers, in diagnostics and chemotherapy as effective antitumor agents.

This thesis presents the synthesis and characterization of new B-containing copolymers by amidolysis of some selective alternating copolymers of MA with α -olefins and vinyl ethers such as poly(ethylene-*alt*-MA), poly(isobutylene-*alt*-MA), poly(vinyl methyl ester-*alt*-MA) and poly(2-vinyl-1,3-dioxolane-*alt*-MA), with ethanol-amine ester of diphenylborinic acid (APBA). By reaction of prepared boron-containing copolymers with α -hydroxy- ω -methoxy-poly(ethylene oxide) (PEO) through anhydride/ carboxyl (copolymer) and hydroxyl (PEO) esterification, the water-soluble long branched organoboron copolymers were synthesized. The structure, compositions and properties (polyelectrolyte and thermal behavior, crystallinity, surface morphology and antitumor activity) of synthesized boron-containing copolymers and their PEO derivatives were characterized by spectroscopy (FTIR, ^1H and ^{13}C NMR), viscometry, thermal (DSC-TGA), X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence microscopy (transfection effect) analyses. It was demonstrated that the boron-containing copolymers exhibit semi-crystalline structure, higher thermal behavior, polyelectrolyte properties and fine distributed surface morphology as compared with their organic analogs, e.i., amorphous alternating copolymer of MA. Synthesized copolymers and their some PEO derivatives show polyelectrolyte behavior, temperature sensitivity and antitumour activity, high transfection effect towards HeLa cell and lower toxicity, and therefore, these copolymers can be related to class of the effective bioengineering polymer systems.

Keywords: alternating copolymers, amidization, esterification, boron-containing copolymers, structure, thermal behavior, morphology, antitumour activity...

Advisor: Prof. Dr. Zakir RZAYEV, Hacettepe University, Chemical Engineering Department, Division of Chemical Engineering.

TEŞEKKÜR

Çalışma boyunca bilgi birikimini ve büyük tecrubesini benimle paylaşan, her türlü yardımlarını ve anlayışını esirgemeyen tez danışmanım ve çok değerli hocam Prof. Dr. Zakir M. O. Rzayev'e;

Ekipman, cihazlar ve diğer koşulların sağlanmasında verdiği desteklerden dolayı Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümüne;

Yapılan analizlerde yardım ve desteklerinden dolayı Kimya Yüksek Mühendisi Duygu Gülay, Araş. Gör. Serap Kavlak, Araştırma Gör. Filiz Sayar, Öğretim Gör. Dursun Ali Köse'ye;

Bu çalışma ve yüksek lisans öğrenimimde desteklerini hissettiğim Araş. Gör. Gönül Akkaya ve arkadaşım Ernur Söylemez'e;

Ve beni maddi manevi her konuda sonuna kadar destekleyen, her zaman içimde sevgilerini hissettiğim ve haklarını asla ödüyemeyeceğim sevgili annem, babam ve kardışım;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Güleihan Kurucu

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 2 |
| 2.1. Bor'un Kullanım Alanları | 2 |
| 2.2. Bor İçeren Polimerler | 4 |
| 2.3. Maleik Anhidritin Ardışık Kopolimerleri..... | 6 |
| 2.3.1. Poli(α -olefin- <i>alt</i> -MA)'ler | 6 |
| 2.3.2. Poli(vinil eter- <i>alt</i> -MA)'ler..... | 7 |
| 2.3.3. Ardışık Kopolimerlerin Kimyasal Modifikasyonu | 8 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 10 |
| 3.1. Malzemeler | 10 |
| 3.1.1. Monomerler ve reaktif kimyasallar..... | 10 |
| 3.1.2.1. Poli(E- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimeri | 10 |
| 3.1.2.2. Poli(i-Bu- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimeri | 11 |
| 3.1.2.3. Poli(VME- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimeri..... | 12 |
| 3.1.2.4. Poli(VDO- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimeri | 13 |
| 3.1.2.5. α -Metoksi- ω -hidroksi-poli(etilen oksit) (PEO)..... | 13 |
| 3.1.3. Çözücüler ve diğer kimyasallar..... | 13 |
| 3.1.3.1. 1,4-Dioksan | 13 |
| 3.1.3.2. Metanol..... | 14 |
| 3.1.3.3. Dietil eter | 14 |
| 3.1.3.4. Biyomalzemeler | 14 |
| 3.2. Bor İçeren Kopolimerlerin Sentezi..... | 14 |
| 3.2.1. Poli (E- <i>alt</i> -maleik-anhidrit)- <i>g</i> -APBA | 15 |
| 3.2.2. Poli(i-Bu- <i>alt</i> -maleik-anhidrit)- <i>g</i> -APBA..... | 15 |
| 3.2.3. Poli(VME- <i>alt</i> -maleik-anhidrit)- <i>g</i> -APBA..... | 15 |
| 3.2.4. Poli(2-vinil-1,3-dioksalan- <i>alt</i> -maleik-anhidrit)- <i>g</i> -APBA..... | 16 |
| 3.3. PEO ile Dallanmış B- içeren Kopolimerlerin Sentezi | 16 |
| 3.3.1. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO dallanmış kopolimeri | 16 |
| 3.3.2. Poli(VDO- <i>alt</i> -maleik-anhidrit)- <i>g</i> -APBA/PEO dallanmış kopolimeri | 16 |
| 3.4. Kopolimerlerin Analiz Yöntemleri ve Karakterizasyonu | 17 |
| 3.4.1. FTIR spektroskopisi | 17 |
| 3.4.3. Eşzamanlı Termogravimetrik (TGA) ve Derivatif Termogravimetrik (DTGA) Analizleri | 17 |
| 3.4.4. DSC analizi..... | 18 |
| 3.4.5. Viskozimetrik analiz | 18 |
| 3.4.6. Asit sayısı tayini | 20 |
| 3.4.7. XRD analizi..... | 20 |
| 3.4.9. Sitotoksisite | 21 |
| 3.4.10. Apoptotik ve nekrotik hücrelerin analizi..... | 22 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 23 |
| 4.1. Ardışık (Alternatif) Kopolimerin Sentezi ve Özellikleri..... | 23 |
| 4.1.1. Poli(α -olefin- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimerleri..... | 25 |
| 4.1.2. Poli(vinil eter- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimerleri | 26 |
| 4.2. Bor İçeren Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu | 26 |

| | |
|--|---|
| 4.2.1. Kopolimerlerin amidleşme reaksiyonları | 26 |
| 4.3. Ardışık Kopolimerlerin ve Bor İçeren Türevlerinin Karakterizasyonu | 27 |
| 4.3.1. FTIR spektroskopi yapısal analizleri..... | 27 |
| 4.3.1.1. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 28 |
| 4.3.1.2. Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 31 |
| 4.3.1.3. Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA..... | 33 |
| 4.3.1.4. Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA..... | 36 |
| 4.3.2. ¹ H (¹³ C) NMR yapısal analizleri | 38 |
| 4.3.3. X ışını saçılması (XRD) fiziksel yapı analizleri: | 44 |
| 4.3.4. Kopolimerlerin ısısal davranışları (DSC-TGA-DTGA analizleri) | 47 |
| 4.3.5. SEM yüzey morfoloji analizleri..... | 53 |
| 4.3.6. Ardışık kopolimerlerin ve bor içeren türevlerinin viskozite davranışları | 55 |
| 4.3.7. Bor içeren kopolimerlerin ısısal duyarlılığı | 57 |
| 4.4. PEO ile Dallanmış Bor İçeren Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu..... | 58 |
| 4.4.1. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO..... | 58 |
| 4.4.2. Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO | Hata! Yer işareti tanımlanmamış. |
| 4.4.3. HeLa hücrelerine bor içeren PEO dallanmış kopolimerlerin aktarılması ve toksisitesinin belirlenmesi..... | 60 |
| 4.4.3.1. Sitotoksosite | 60 |
| 4.4.3.2. Boyama (İşaretlenme) sonuçları | 62 |
| 5. SONUÇLAR | 64 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ | 67 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 3.1. Poli(etilen- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kimyasal yapısı..... | 11 |
| Şekil 3.2. Poli(isobütülen- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kimyasal yapısı..... | 12 |
| Şekil 3.3. Poli(vinil metil eter- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kimyasal yapısı..... | 12 |
| Şekil 3.4. TGA-DTG analizörü (Setaram Instrumentations Labsys Caluire, Fransa)..... | 17 |
| Şekil 3.5. DSC analiz çıktısı..... | 18 |
| Şekil 3.6.a) Ostwald viskozimetresi, b) Ubbelohde viskozimetresi..... | 19 |
| Şekil 4.1. Bor içeren kopolimerlerin ve dallanmış türevlerinin sentez şeması. | 27 |
| Şekil 4.2. 2-Aminoetil difenilborinat'ın (APBA) bileşiminin FTIR spektrumu. | 28 |
| Şekil 4.3. Poli(E- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerin FTIR spektrumu. | 29 |
| Şekil 4.4. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA bor içeren kopolimerin FTIR spektrumu..... | 29 |
| Şekil 4.5. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin sentez şeması..... | 31 |
| Şekil 4.6. Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimer FTIR spektrumu..... | 31 |
| Şekil 4.7. Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA bor içeren kopolimerin FTIR spektrumu..... | 31 |
| Şekil 4.8. Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin sentez şeması..... | 33 |
| Şekil 4.9. Poli(VME- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerinin FTIR spektrumu..... | 34 |
| Şekil 4.10. FTIR spektrum: Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA bor içeren kopolimer..... | 34 |
| Şekil 4.11. Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin sentez şeması. | 35 |
| Şekil 4.12. Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) kopolimerinin FTIR spektrumu..... | 36 |
| Şekil 4.13. Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA bor içeren kopolimerinin..... | 36 |
| Şekil 4.14. Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin sentez şeması. | 38 |
| Şekil 4.15. Poli(E- <i>alt</i> -MA) kopolimerinin ve poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA türevinin ¹ H NMR (A ve B) ve ¹³ C NMR (C) spektrumları..... | 39 |
| Şekil 4.16. Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) kopolimerin ve poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA türevinin ¹ H NMR (A ve B) ve ¹³ C NMR (C) spektrumları..... | 40 |
| Şekil 4.17. Poli(VME- <i>alt</i> -MA) kopolimerin ve poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA bor içeren türevinin ¹ H NMR (A ve B) ve ¹³ C NMR (C) spektrumları..... | 41 |
| Şekil 4.18. Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) kopolimerin (A) ve poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA bor içeren türevinin (B) ¹ H NMR spektrumları..... | 42 |
| Şekil 4.19. Poli(E- <i>alt</i> -MA) (A) ve poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA (B) kopolimerlerinin XRD parametreleri ve spektrumu..... | 45 |
| Şekil 4. 20. Bor içeren poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin XRD parametreleri ve spektrumu..... | 46 |
| Şekil 4. 21. XRD spektrum: Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA..... | 47 |
| Şekil 4.22. Ardışık kopolimerlerin DSC eğrileri. | 48 |
| Şekil 4.23. Bor içeren poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin DSC eğrisi..... | 48 |
| Şekil 4.24. Bor içeren poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin (-) TGA ve (-) DTA eğrileri..... | 49 |
| Şekil 4.25. Bor içeren poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin DSC eğrileri..... | 49 |
| Şekil 4.26. Bor içeren poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin (-) TGA ve (-) DTA eğrileri..... | 50 |
| Şekil 4.27. Bor içeren poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin DSC eğrileri..... | 50 |
| Şekil 4.28. Bor içeren poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin (-) TGA ve (-) DTA eğrileri..... | 51 |
| Şekil 4. 29. Bor içeren poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APB kopolimerinin DSC eğrileri..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.30. Bor içeren poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin DTGA eğrileri. Azot atmosferinde ısıtma hızı 5 °C/dak..... | 52 |
| Şekil 4.31. Amorf poli(E- <i>alt</i> -MA) kopolimerinin SEM yüzey morfoloji görüntüleri ölçü:1 µm (küçük çerçeve) ve 10 µm (büyük çerçeve). | 54 |
| Şekil 4.32. Yarı-kristal poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin SEM görüntüsü | 54 |
| Şekil 4.33. Yarı-kristal poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerinin SEM görüntüsü | 55 |
| Şekil 4.34. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B, Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B, Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B için η_{sp}/C değerinin derişime: c (g/dL) karşı grafiği..... | 56 |
| Şekil 4.35. Hidrofilik/hidrofobik dengenin değişimini gösteren görüntüler..... | 57 |
| Şekil 4.36. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO dallanmış kopolimerin sentez şeması. | 58 |
| Şekil 4.37. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO kopolimerin FTIR spektrumu. | 59 |
| Şekil 4.38. Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO dallanmış kopolimerin sentez şeması..... | 59 |
| Şekil 4.39. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO kopolimerinin FTIR spektrumu | 60 |
| Şekil 4.40. Poli(E- <i>alt</i> -MA) (C-1), poli(VME- <i>alt</i> -MA) (C-2), poli[(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B]- <i>g</i> -PEO (C-1-B-PEO) ve poli[(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B]- <i>g</i> -PEO (C-2-B-PEO) kopolimelerinin vitro-sitotoksosite grafiği..... | 61 |
| Şekil 4.41. Poli(E- <i>alt</i> -MA) (C-1) ve poli(VME- <i>alt</i> -MA) (C-2) ve bunların bor içeren PEO ile dallanmış derivatiflerinin ışık (LM) ve floresan (FM) mikroskopi sonuçları. | 62 |

TABLolar DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Tablo 3.1. Poli(etilen- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimerinin fiziksel özellikleri..... | 11 |
| Tablo 3.2. Poli(isobütülen- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimerinin fiziksel özellikleri..... | 11 |
| Tablo 3.3. Poli(vinil metil eter- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimerlerinin fiziksel özellikleri..... | 12 |
| Tablo 3.4. Poli(VDO- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) kopolimerinin sentez şartları..... | 16 |
| Tablo 3.5. Poli(E- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevinin sentez şartları..... | 15 |
| Tablo 3.6. Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevinin sentez şartları..... | 15 |
| Tablo 3.7. Poli(VME- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevinin Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA sentez şartları..... | 15 |
| Tablo 3.8. MA ile vinil eter (2-vinil-1,3-dioksalan, VDO) ardışık kopolimerinin ve bor içeren türevinin Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA sentez şartları..... | 16 |
| Tablo 3.9. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO dallanmış kopolimerinin sentez şeması..... | 16 |
| Tablo 3.10. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO dallanmış kopolimerinin sentez şeması..... | 16 |
| Tablo 4.1. Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) kopolimerinin sentez şartları..... | 24 |
| Tablo 4.2. VDO/MA monomer karışımlarından sentezlenen kopolimerlerin asit sayısı... | 24 |
| Tablo 4.3. α -Olefin-MA kopolimerlerin bazı karakteristik özellikleri..... | 25 |
| Tablo 4.4. 2-Aminoetil difenilborinat'ın (APBA) FTIR parametreleri..... | 28 |
| Tablo 4.5. MA- α -olefin (etilen) ardışık kopolimerinin ve bor içeren türevinin (B = APBA) FTIR parametreleri ve karakterizasyonu..... | 30 |
| Tablo 4.6. MA- α -olefin (isobütülen) ardışık kopolimerinin ve bor içeren türevinin (B = APBA) FTIR parametreleri ve karakterizasyonu ... Hata! Yer işareti tanımlanmamış. | |
| Tablo 4.7. MA-vinil eter (vinilmetileter, VME) ardışık kopolimerinin ve bor içeren türevinin (B = APBA) FTIR parametreleri ve karakterizasyonu..... | 34 |
| Tablo 4.8. MA-vinil eter (2-vinil-1,3-dioksalan, VDO) ardışık kopolimerinin ve bor içeren türevinin (B = APBA) FTIR parametreleri ve karakterizasyonu..... | 37 |
| Tablo 4.9. Sentezlenen kopolimerlerin ¹ H NMR parametreleri..... | 43 |
| Tablo 4.10. Sentezlenen bor içeren kopolimerlerin ¹³ C NMR parametreleri..... | 44 |
| Tablo 4.11. Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerin XRD parametreleri:..... | 45 |
| Tablo 4.12. Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA kopolimerin XRD parametreleri..... | 46 |
| Tablo 4.13. Ardışık ve bor içerikli kopolimerlerin ısıl davranışları.*..... | 53 |
| Tablo 4.14. Ardışık ve bor içerikli kopolimerlerin fiziksel yapısı, erime entalpisi (ΔH) ve kristalleşme derecesi (χ_c)..... | 53 |
| Tablo 4.15. Ardışık Kopolimerlerin Ve Türevlerinin İntrensik Viskozite Değerleri..... | 56 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|---|--|
| AS | Asit sayısı |
| APBA | Borinik asit etanolamin esteri |
| BNCT | Bor Nötron Yakalama Terapisi |
| B- | Bor |
| MA | Maleik anhidrit |
| DMF | Dimetil formamid |
| DX | 1,4 dioksan |
| FTIR | Fourier transform infrared spektroskopisi |
| ¹ H NMR | Proton nükleer manyetik rezonans |
| ¹³ C NMR | Karbon nükleer manyetik rezonans |
| DSC | Diferansiyel taramalı kalorimetri |
| TGA | Termal gravimetrik analiz |
| DTGA | Diferansiyel termogravimetrik analiz |
| ΔH_m | Erime Entalpisi |
| M_v | Ortalama viskozite molekül ağırlığı (g/mol) |
| β | Bohr Magnetonu (9.27x10 ⁻²⁴ J.T ⁻¹) |
| IR | InfraRed |
| NIPAm | N-izopropil akrilamidin |
| PE | Polietilen |
| PEO | α,ω -hidroksi-metoksi-polietilen oksit |
| PE | Polietilen |
| PP | Polipropilen |
| PS | Polistiren |
| Poli(E- <i>alt</i> -MA) | Poli(etilen- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) | Poli(isobütilen- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA) | Poli(vinil metil eter- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) | Poli (2-vinil-1,3-dioksalan- <i>alt</i> -maleik-anhidrit) |
| Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | Poli(E- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevi |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevi |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | Poli(VME- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevi |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevi |
| Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA/PEO | PEO ile Dallanmış B-İçeren Kopolimer |
| ROMP | Halka açılımlı metatez polimerizasyonu |
| T_g | Camsı geçiş sıcaklığı |
| T_m | Erime noktası |
| T_c | Kristalleşme sıcaklığı |
| T_d | Bozunma sıcaklığı |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| TEM | Geçişli elektron mikroskobu |
| XRD | X-ışını difraktometresi |

1.GİRİŞ

Bor içeren organik maddeler oldukça geniş yelpazde kullanım alanlarına sahiptir: kimya mühendisliği, polimer teknolojisi, eczacılık, elektronik, yakıt-hücre teknolojisi uygulamaları gibi. Ayrıca borun bazı aminofenil türevleri Bor Nötron Yakalama Terapisinde ve özellikle beyin kanseri tedavisinde kullanılmaktadır. Biyomühendislik uygulamalarında, özellikle beyin tümörleri tedavisinde oldukça önemli olan bor içeren fonksiyonel bileşimlerin ve polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine odaklanılması gereken konulardandır.

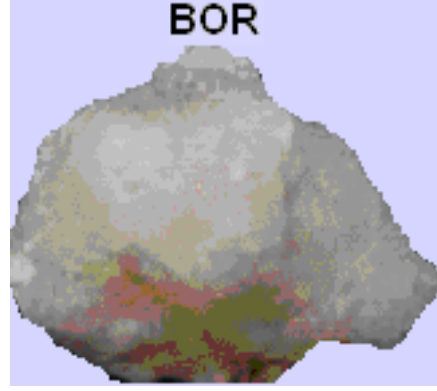
Sunulan bu çalışmanın konusu, (1) yeni bor içeren kopolimerlerin ve dallanmış türevlerinin sentez yöntemlerinin geliştirilmesi, (2) maleik anhidritin (MA) α -olefin ve vinil eter tipli monomerlerle ardışık (alternating) kopolimerlerinin 2-aminoetil difenilborinatla (APBA) kimyasal modifikasyonu (amidoliz) yöntemiyle bor içeren kopolimerlerin sentezlenmesi, (3) bu kopolimerlerin α,ω -hidroksi-metoksi-poli(etilen oksit (PEO) ile esterifikasyonu ve makrodallanmış türevlerinin sentezlenmesi, (4) çeşitli analiz metotları kullanılarak sentezlenen borlu fonksiyonel kopolimerlerin karakterizasyonu ve yapı-özellik ilişkilerinin incelenmesi gibi önemli araştırma aşamalarını içermektedir. Bu çalışmalarda ardışık kopolimerler olarak MA'nın α -olefinlerle (etilen, E ve isobütlen, i-Bu) ve vinil eterlerle (vinil metil eter ve 2-vinil-1,3-oksolan-VDO) kopolimerleri; poli(E-*alt*-MA), poli(i-Bu-*alt*-MA), poli(vinilmetileter-*alt*-MA) ve poli(VDO-*alt*-MA) kullanılmıştır.

Hidrofilik ve reaktif anhidrit biriminin yanı sıra hidrofobik ve hidrofilik gruplar içeren kopolimerlerden poli(VDO-*alt*-MA) VDO ve MA monomerlerinin 1.4-dioksan çözeltisi ortamında radikal başlatıcısı (AIBN) eşliğinde 65°C'de kompleks-radikal ardışık kopolimerleşme yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Diğer mevcut ardışık kopolimerler; poli(E-*alt*-MA), poli(i-Bu-*alt*-MA) ve poli(VME-*alt*-MA) B-içeren polimerlerin sentezinde kullanılmadan önce çözme-çöktürme-santrifüjle filtrasyon-ekstraksiyon-kurutma (vakum, 40 °C, 6 saat) işlemlerine tabi tutularak temizlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Sentezlenen yeni nesil bor içeren biyomühendislik kopolimerlerinin yapıları ve termal ve kristallenme davranışları, taramalı elektron mikroskobu (SEM), FTIR ve ¹H (¹³C) NMR spektroskopisi, DSC-TGA ısısal analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bor içeren kopolimerlerin sentez ve karakterizasyon çalışmalarından alınan sonuçlar 'Sonuçlar ve Tartışma' bölümünde verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bor'un Kullanım Alanları



Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı, borun çeşitli organik bileşimleri dahil olmak üzere bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dallarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür.

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici maddeler ve yanmayan malzemeler
- Tarım
- Metalurji
- Nükleer uygulamalar
- Polimer kompozit malzemeler
- Medikal ve biyomühendislik malzemeleri
- Katalizörler
- Organik fonksiyonel maddelerin ve polimerlerin sentezi

Borun çeşitli endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir:

Cam Sanayi: Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, erimiş haldeki cam ara mamülüne katıldığında onun viskozitesini artırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılmaktadır.

Seramik Sanayi: Emayelerin vizkozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

Temizleme ve Beyazlatma Sanayi: Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve suyu yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır.

Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler: Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat gelir.

Tarım: Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesinde de kullanılmaktadır.

Metalurji: Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda

özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir.

Nükleer Uygulamalar: Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titan bor karışımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B^{10}) bor kullanılır.

Medikal ve Biyomühendislik Uygulamaları: Borun çeşitli fonksiyonel organik bileşimleri bor nötron yakalama terapisinde ve tıbbın bir çok alanlarında antitümör ajan ve antimikrobik maddeler olarak kullanılmaktadır.

Diğer Kullanım Alanları: Ahşap malzeme prezervasyonu için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor triflorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifiriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır. Tekstil sanayisinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akılcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

2.2. Bor İçeren Polimerler

Bor içeren polimerler yoğun olarak kullanılan önemli materyallerdendir, özellikle de ara ürün olarak fonksiyonel polimerlerin sentezinde aşağıdaki gruplarla beraber kullanılırlar:

1. polar yan gruplar [1],
2. mobilize olmayan katalizörler [2-4],
3. sensörler ve akıllı polimerler [8-19],
4. biyokimyasal uygulamalarda ayraç ortam [20,21],

5. elektrodlar için polimerik elektrolitler [22,23],
6. yangın söndürücüler [24-26],
7. seramik kompozitler [27-30],
8. parlaklık veren materyaller ve diğer elektronik ile ilgili materyaller [31-37].

Organoboron fonksiyonel bileşenlerle poliolefinlerin modifikasyonu için değişik yöntemler ve sentezlenen B-içeren polimerlerin uygulama alanları Jakle [38] ve fonksiyonel borlu kopolimerlerin sentezi ve biyomühendislik uygulamaları Rzayev [39] tarafından özetlenmiştir. Bor fonksiyonlu polimerlerin sentezi, genelde borlu monomerlerin serbest radikal polimerizasyon ve kopolimerizasyon yöntemleri ile gerçekleştirilir. Ziegler-Natta polimerizasyonu ve halka açılımlı metatez polimerizasyon metotları değişik yapı ve içerikte B-içeren homopolimerlerin, random, blok ve graft kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılan en önemli yöntemlerdendir. Bu yayınlarda organobor polimerlerinin, destek katalizörü, sensör, parlaklık veren materyal, araç komponentleri, seramikler için prekürsör ve biyomühendislik malzemeleri olarak kullanımına olanak sağlayacak gelişmeler üzerinde de durulmuştur.

Organobor polimerlerinin hazırlanışı genel olarak bor fonksiyonel gruplarının direk polimerizasyonu ya da polimerlerin bor gruplarıyla fonksiyonelleşmeleriyle mümkün olur [39] [Rzayev, 2007].

Bor monomerlerinin polimerizasyonunda borlu kısımların çarpaz bağlı olmayan poliolefinlerinin yan zincirlerine yerleştirilmesi önem taşımaktadır. Bu seçilen metot bor karbon bağlarının uyumluluğundan dolayı genellikle standart serbest radikal polimerizasyonudur.

Isı veya AIBN (2,2'-azobis(2-metilpropilonitril)) ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu, borik asit ya da borik ester [17-19,40-44] borazin [45,46] ve poliboran ve karboran [47,48] içeren olefinlerin homo ve kopolimerizasyonuna uygulanmıştır. Ayrıca organobor monomerleri halka açılımlı metatez polimerizasyonu (ROMP), kontrollü/canlı radikal polimerizasyonu [52] ve Ziegler-Natta iyon-koordinasyon polimerizasyonu tekniklerine [53-55] de uygulanmıştır. Ziegler-Natta teknikleri [53-55] özellikle oldukça reaktif ve asidik Lewis asit organobor türleri için daha elverişlidir. Boran gruplarının polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi

poliolefinlere katılması, yüksek performanslı mühendislik malzemelerinin hazırlanması için önemlidir.

Trialkilboran, diğer organik fonksiyonel gruplarından farklı olarak Lewis asit komplekslerine karşı stabil ve olefin monomerleri ile uyumludur [53]. Böylece bor içeren monomerler Ziegler Natta yolu ile poliolefin ve olefin kopolimerleri zincirine etkin şekilde katılabilirler. Bu yöntemle daha çok bor grubu içeren polimerler elde etmek mümkün olur. Bu gruplar kolayca hidroksil grubuna çevrilebilir ve polimer zincirlerinde serbest radikallerin oluşumunu sağlayabilir. Bu da çeşitli fonksiyonel monomerlerin radikal graft kopolimerizasyonu ile yeni polimer malzemelerin hazırlanmasına neden olabilir.

Monomerlerindeki fonksiyonel bor gruplarının türü ve konsantrasyonu, kullanılan komonomerlere bağlı olarak ayarlanır. İyi kontrol edilmiş moleküler yapıya sahip graft ve blok kopolimerlerinin geleneksel metotlar ile hazırlanması çok zordur [53]. En son örnek ise bor fonksiyonlu stiren monomerinin titanyum katalizör ile polimerizasyonudur ve bu yöntemle sindiyotaktik bor fonksiyonelli polimer elde edilmiştir [55]. Bir sıra vinil grubu içeren poliolefinler hidroborlaşma reaksiyonuyla fonksiyonelleştirilmiştir [56-59]. Bu alandaki son gelişmeler, saf polietilenin ve polipropilenin metal-katalizör sistemi kullanılarak borlaştırılması [60] ve borlu polistirenlerin silil-polistirenin borlaştırılması reaksiyonundan elde edilebileceği gösterilmiştir [61,62]. Bor içeren homopolimerin, random ve graft kopolimerlerinin hazırlanmasında polimerizasyon ve kimyasal modifikasyon metotları yoğun olarak kullanılmakta olsa da anhidrit-içeren ardışık fonksiyonel kopolimerlerin borlu türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu hakkında herhangi bir bildiri literatürde mevcut değildir.

2.3. Maleik Anhidritin Ardışık Kopolimerleri

2.3.1. Poli(α -olefin-*a/t*-MA)'ler

Maleik anhidritin α -olefinlerle birlikte ardışık kopolimerleri iyice incelenmiş olup, bu konuda birçok patent kayıtlıdır. Bunların pek çoğu etilen kopolimer ile alakalıdır. Etilen kopolimer kalınlaştırıcı, stabile edici, süspansiyon ajanı gibi deterjan uygulamaları için çok kullanışlı özelliklere sahiptir. Genel olarak düşük olefinler, alternating kopolimer üreterek yüksek olefinlere göre maleik anhidrit ile daha kolay

reaksiyona girerler [66]. Martinez et al. [69] maleik anhidritin uzun zincir α -olefinler (C₆₋₁₆) ile kopolimerizasyonundan ulaşılan sonuçları bildirmiştir: Sentezlenmiş kopolimerin ısısız davranışı ve molekül ağırlığı olefin uzunluğunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Aseton/toluen/benzoil peroxid sistemindeki uzun zincir α -olefinlerin maleik anhidrit ile polimerizasyonu sonucunda elde edilen kopolimerler 3700–11500 g/mol. aralığındadır.

2.3.2. Poli(vinil eter-*alt*-MA)'ler

Maleik anhidrit içeren alkil vinil eterlerin alternating kopolimerleri mükemmel özellikleri ve geniş uygulama alanlarının olmasından dolayı çok önem kazanmıştır [64,70-73].

- (a) adhezif malzemeleri
- (b) apraz bağlayıcılar (epoksit reçineleri için)
- (c) fotoğrafik filmler (fotorezistler)
- (d) elektrofotoğrafik kâğıt ve cam fiber kaplamaları
- (e) hidrojeller ve sol-jeller
- (f) deterjan üretimi
- (g) viskozite arttırıcı ajanlar (boya sanayi)
- (h) gözenekli plastikler (sadece *tert*-bütıl esterleri)
- (i) antikorozyon ve antifouling kaplamalar
- (j) tablet-ilaç kaplaması
- (k) kontrollü çözünmeyi sağlayan kapsüller (gübre sanayi)
- (l) biyomühendislik uygulamaları (ilaç ve enzim taşıyıcı ajanlar)
- (m) yük değiştiren membranlar ve metal absorbentleri

Metil vinil ve divinil eter kopolimerleri antitümör aktivitesi ve hayvanlarda Friends leukemia virüsünün büyümesini engelleyen indirgenmiş interferon üretimi özelliği gösterir [64,70-74]. Biyomoleküllere kovalent olarak bağlanmış anhidrit içeren kopolimerler çözeltilerde ve suda çözünen enzimlerin hazırlanmasında ve suda çözünen konjuge nükleik asit problemlerinin sentezinde kullanılır [75]. Hallensleben [76] 'e göre *n*-bütıl-, *iso*-bütıl- ve *tert*-bütıl vinil eterleri maleik anhidrit ile güçlü (equimolar) yük değiştiren kompleksler oluşturabilir ve bu kompleksler kopolimerizasyon reaksiyonlarında serbest monomerlere göre daha aktif olur. Bu tip monomer

komplekslerin homopolimerizasyonu ile düzenli yapıda ardışık kopolimerler sentezlenebilir.

Vinil eterlerin denge sabitleri (K_c) çözücünün sıcaklığına ve tipine ve vinil monomerlerin isomerik formdaki alkil gruplarına bağlıdır. Seri halde isobütil vinil eter ve maleik anhidritin ardışık kopolimeri, kloroform ve metil etil ketonda geniş aralıktaki monomer kompozisyonlarında AIBN at 50 °C de Fujimori ve ark. [77,78] tarafından sentezlenmiştir. Bu kopolimerler mikroelektronik alanda yüksek çözünürlükte görüntü paternlerinin (litografik integral şemalar) oluşturulmasında kullanılır. Seçilen şartlar altında kopolimerizasyon γ -lakton ünitelerinin oluşması ve intramoleküler fragmentasyon yolu ile gerçekleşir.

Rzayev ve ark. [79] yük transfer kompleks monomerlerin ve moleküller arası fragmentasyonun, *tert*-bütil vinil eterin (t-BVE) maleik ve sitrakonik anhidritlerle radikal polimerizasyonu üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bu sonuçlara göre seçilen şartlar altında kopolimerizasyon, γ -lakton birimlerinin molekül içi fragmentasyonu ile gerçekleşir.

2.3.3. Ardışık Kopolimerlerin Kimyasal Modifikasyonu

Reaktif anhidrit grupları içeren ardışık kopolimerler esterifikasyon, amidleşme, imidleşme, inorganik alkaliler ve organometallic bileşikler ile reaksiyonlara tabi tutulurlar. Bu yöntemleri kullanarak maleik anhidrit kopolimerlerinin yeni ve üstün özelliklere sahip türevleri sentezlenmekte ve sanayinin birçok alanlarında kullanılmaktadır. Son yıllarda bu kopolimerler yakıt-hücre teknolojisinde proton geçirgen polielektrolit membranların ve nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında uyumluluk sağlayan polimerler (kompatibilizörler) olarak kullanılmaktadır.

Maleik anhidrit kopolimerlerinin sentez ve karakterizasyonu ve fonksiyonel/makromoleküllerle; partiküllerle; yüzeylerle etkileşimi incelenmiş ve yayınlanmıştır [80]. Maleik anhidrit kopolimerlerinin tıp ve eczacılıktaki kullanımları ilaç taşıyıcılar, protein ve enzim modifi ediciler için önemlidir [81,82]. Maleik anhidrit içeren kopolimerlerin makromoleküller ile reaksiyonlarına dayanan pek çok endüstriyel ve özel uygulama alanları mevcuttur:

- a. Bariyer film ve in sitü uyumluluktaki karışımlar
- b. Supramoleküler yapıda ultra ince film ve kaplamalar
- c. Polimerik çapraz bağlayıcılar
- d. Antikorozyon kaplamalar
- e. Antitümör özelliğe sahip fonksiyonel polimerler
- f. Enzim taşıyıcılar
- g. Çeşitli biyokonjugeler

İletken polimerler, maleik anhidrit ve vinil metil eter monomerlerinin ardışık kopolimerinin polietilen glikolün monometil eteri ile esterifikasyonundan amorf polimer elektrotlar elde edilmesi için Li- tuzları ile kompleksleştirilmiştir. En yüksek geçirgenlik, $1.38 \cdot 10^{-4}$ S/cm dir. 20 °C de ve Li/etilenoksit oranı yaklaşık 0.066 iken elde edilir. İyonik kondaktivitenin sıcaklığa bağlı olmasının nedeni, iyon transferinin segmente bağlı olmasıdır. IR sonuçlarına göre polimerdeki ester grubu, 140 °C'de parçalanır ve maleik anhidrit halkasını tekrar oluşturur [83].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde sentez ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan monomerler ve yardımcı diğer kimyasallar hakkında bilgiler, sentez ve analiz yöntemleri sunulmuştur.

3.1. Malzemeler

Bu çalışmada sentez ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan monomerler, yardımcı kimyasallar ve polimerler şunlardır:

3.1.1. Monomerler ve reaktif kimyasallar

Maleik anhidrit (Fluka, Almanya) kullanılmadan önce susuz benzen çözeltisinden yeniden kristallenme ve vakum süblimasyon yöntemleriyle saflaştırılmıştır.

2-Vinil-1,3-dioksolan (VDO) (Aldrich-Sigma, Almanya) monomeri vakum distilasyon metodu ile saflaştırılmıştır. Özellikleri: molekül ağırlığı = 86.09 g/mol, kaynama noktası 115.5 °C, yoğunluğu 1.430 g/mL 25 °C'de ve refraksiyon indeksi 1.430.

Difenilboronik asitin etanolamin esteri (APBA) (saflık derecesi %99) Aldrich-Sigma (Almanya) firmasından toz halde temin edilmiştir. Molekül ağırlığı: 225,19 (g/mol), kimyasal formülü: $(C_6H_5)_2BOCH_2CH_2NH_2$

α,α -Azoizobisbutironitril (radikal başlatıcı) kullanılmadan önce kloroform çözeltisinden yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

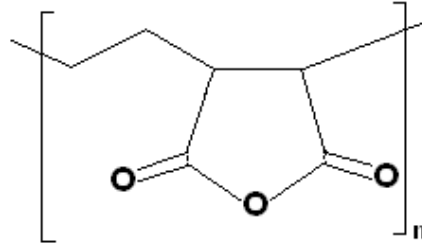
3.1.2. Polimerler

3.1.2.1. Poli(E-*alt*-maleik-anhidrit) kopolimeri

Bu çalışmada kullanılan Poli(E-*alt*-maleik-anhidrit) ardışık kopolimeri Aldrich-Sigma (Almanya) Firmasından toz şeklinde alınmış ve B-içeren polimerlerin sentezinde kullanılmadan önce çözme-çöktürme-santrifüjle filtrasyon-ekstraksiyon-kurutma (vakum, 40 °C, 6 saat) işlemlerine tabi tutularak temizlenmiştir. Poli(E-*alt*-maleik-anhidrit) ardışık kopolimeri α -Olefin-MA kopolimerlerindedir. Beyaz renktedir. Suda ve polar organik çözeltilerde (aseton, metil etil keton, dioksan, dimetilformamid, vb.) çözünür. Poli(E-*alt*-maleik-anhidrit) ardışık kopolimerinin fiziksel özellikleri şöyledir:

Tablo 3.1. Poli(E-*alt*-maleik-anhidrit) kopolimerinin özellikleri.

| | |
|--|--------|
| Tekrarlanan monomer biriminin molekül ağırlığı (g/mol) | 126,12 |
| Camsı geçiş sıcaklığı T_g (°C) | 235 |
| Yoğunluğu (g/L) 25 °C'de su çözeltisinde | 1.25 |
| Asit sayısı* (mg KOH/g) | 915 |



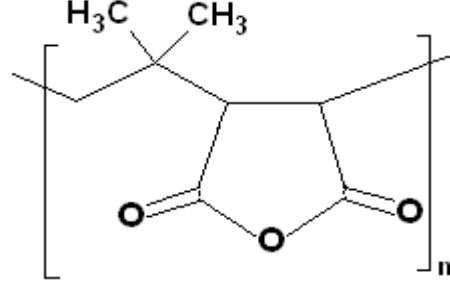
Şekil 3.1. Poli(E-*alt*-MA) kimyasal yapısı.

3.1.2.2. Poli(i-Bu-*alt*-maleik-anhidrit) kopolimeri

Aldrich-Sigma (Almanya) firmasından toz şeklinde alınmış ve B-içeren polimerlerin sentezinde kullanılmadan önce çözme-çöktürme-santrifüjle filtrasyon-ekstraksiyon-kurutma (vakum, 40 °C, 6 saat) işlemlerine tabi tutularak temizlenmiştir. α -Olefin-MA kopolimerlerindedir. Beyaz renktedir. Suda (bazik ortamda) ve polar organik çözeltilerde çözünür. Poli(i-Bu-*alt*-maleik-anhidrit) ardışık kopolimerinin fiziksel özellikleri şöyledir:

Tablo 3.2. Poli(i-Bu-*alt*-maleik anhidrit) kopolimerinin özellikleri.

| | |
|--|--------|
| Tekrarlanan monomer biriminin molekül ağırlığı (g/mol) | 154,17 |
| Camsı geçiş sıcaklığı T_g (°C) | 141 |
| Yoğunluğu (g/L) 25 °C'de su çözeltisinde | 1.35 |
| Asit sayısı* (mg KOH/g) | 747 |



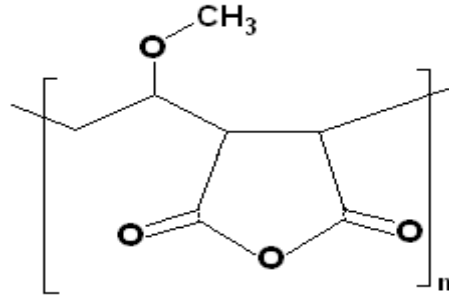
Şekil 3.2. Poli(i-Bu-*alt*-MA) kimyasal yapısı.

3.1.2.3. Poli(VME-*alt*-maleik-anhidrit) kopolimeri

Aldrich-Sigma (Almanya) Firmasından beyaz toz şeklinde almış olduğumuz poli(VME-*alt*-MA) ardışık kopolimeri de yukarıda gösterildiği gibi B- içeren polimerlerin sentezinde kullanılmadan önce diğer ardışık kopolimerlerdeki benzer çözme-çöktürme-santrifüjle filtrasyon-ekstraksiyon-kurutma (vakum, 40 °C, 6 saat) işlemlerine tabi tutularak temizlenmiştir. Suda (bazik ortamda) ve polar organik çözeltilerde çözünür. Poli(VME-*alt*-maleik anhidrit) ardışık kopolimerinin fiziksel özellikleri şöyledir:

Tablo 3.3. Poli(VME-*alt*-maleik-anhidrit) kopolimerinin özellikleri.

| | |
|--|--------|
| Tekrarlanan monomer biriminin molekül ağırlığı (g/mol) | 156.44 |
| Camsı geçiş sıcaklığı T_g (°C) | 148 |
| Yoğunluğu (g/L) 25 °C'de su çözeltilisinde | 1.3 |
| Asit sayısı* (mg KOH/g) | 750 |



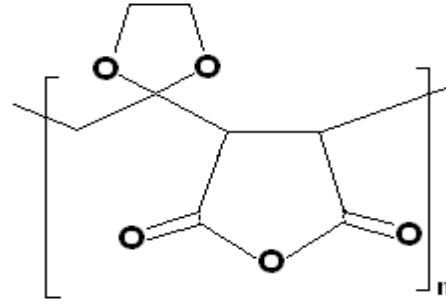
Şekil 3.3. Poli(VME-*alt*-MA) kopolimerinin kimyasal yapısı.

3.1.2.4. Poli(VDO-*alt*-maleik-anhidrit) kopolimeri

Poli(2-vinil-1,3-dioksalan-*alt*-maleik anhidrit) (Poli(VDO-*alt*-MA)) kopolimeri MA'nın 2-vinil-1,3-dioksalan (VDO) monomeriyle 1,4-dioksan çözeltisi ortamında ve azot atmosferinde radikal başlatıcısı 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN) eşliğinde 65 °C'de kompleks-radikal ardışık kopolimerleşme yöntemiyle Tablo 4.1'de belirlenen reaksiyon şartlarında sentezlenmiştir.

Tablo 3.5. Poli(VDO-*alt*-maleik-anhidrit) kopolimerinin özellikleri.

| | |
|--|--------|
| Tekrarlanan monomer biriminin molekül ağırlığı (g/mol) | 184.15 |
| Camsı geçiş sıcaklığı T_g (°C) (DSC ile) | 156 |
| Asit sayısı* (mg KOH/g) | 618 |



Şekil 3.4. Poli(VDO-*alt*-MA) kopolimerinin kimyasal yapısı.

3.1.2.5. α -Metoksi- ω -hidroksi-poli(etilen oksit) (PEO)

Hidroksil ve metoksi uç gruplarına sahip PEO Fluka (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Safılık derecesi % 99.6, molekül ağırlığı (M_n) 2000 g/mol, T_g değeri (DSC ile) s°C, kimyasal yapısı: $CH_3O-(CH_2CH_2O-)_{n-1}-CH_2CH_2-OH$. PEO dallanmış kopolimerlerin sentezinde esterifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır.

3.1.3. Çözücüler ve diğer kimyasallar

3.1.3.1. 1,4-Dioksan

Bu çalışmada kopolimerizasyon reaksiyonları ve ardışık kopolimerlerin bor içeren bileşikle kimyasal modifikasyonu 1,4-dioksan çözeltisi ortamında gerçekleştirilmiştir.

Dioksan büyük çapta üretilen, akrilik reçineleri, selüloz, poli(vinil asetat) vb. polimerlerin teknoloji proseslerinde ve plastik ve tekstil endüstrilerinde kullanılan ve kolay buharlaşabilen bir çözücüdür.

3.1.3.2. Metanol

Kullanılan diğer kimyasal metanoldür ve yapılan çalışmada reaksiyon sonlandırıldıktan sonra alınan sıvı karışımından kopolimerlerin çöktürülmesi işleminde kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 32,04 g/mol, özgül ağırlığı 0,791 g/cm³ ve kaynama noktası 64,7 °C'dir.

3.1.3.3. Dietil eter

Dietil eter ise çalışmada polimerlerin saflaştırılması için yıkama (ekstraksiyon) işlemlerinde kullanılmıştır. Şeffaf, yüksek derecede yanıcı, düşük kaynama noktasına sahip bir bileşendir. Molekül ağırlığı 74,12 g/mol, özgül ağırlığı 0,713 g/cm³ ve kaynama noktası 34,6 °C'dir.

3.1.3 .4. Biyomalzemeler

HeLa (Human cervix epithelioid carcinoma cell line) Şap Enstitüsüne ait doku kültüründen elde edilmiştir. Hücre kültürü için gerekli olan plastik materyaller ise Corning şirketinden (ABD) alınmıştır. Hücre kültürünün besi yeri olan ortam 'Dulbecco Modified Medium' (DMEM) ve Tripsin EDTA Biological Ind. Firmasından temin edilmiştir.

3.2. Bor içeren kopolimerlerin sentezi

Bor içeren kopolimerlerin sentezi çözelti ortamında maleik anhidritin α -olefinler ve vinil eterler ile ardışık kopolimerlerinin APBA (borinik asidin etanolamin esteri) amidleşme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Homojen çözelti ortamında amidleşme yöntemi kullanıldığı için seçilen kopolimerler ve borlu amin kullanılacak olan çözücüde çözünmelidir. Bu nedenle en uygun çözücü olarak 1,4-dioksan seçilmiştir. Tüm reaksiyonlar 40 °C sıcaklığında, 300 rpm karıştırıcı hızında ve 4 saat reaksiyon süresinde sıcaklık ve manyetik karıştırıcı ünitelerle donatılmış Karusel tipli cam mikroreaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen mol oranlarında tartılan kopolimerler, APBA (borinik asidin etanolamin esteri) ile amidleşme reaksiyonu vermesi için

çözücü (dioksan)'da bir süre karıştırılır ve çözüldükten sonra reaktöre beslenir ve 4 saat sonra reaksiyon sonlandırılır. Reaktörden alınan karışımdan modifiye edilmiş kopolimer önce metanol sonra ise santrifüj ile çöktürülür ve kurutulduktan sonra kopolimer diğer safsızlıkların ayrışması için dietileterde yıkanır. Dietileter uçurulduktan sonra alınan kopolimer 4 saat, 30 °C'de, 1.2 psi basınçta vakumlu etüvde sabit tartı oluşana kadar kurutulur. Bu yöntemle aşağıda gösterilen reaksiyon şartlarında bor içeren kopolimerler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

3.2.1. Poli (E-*alt*-MA)-g-APBA

Tablo 3.4. Poli(E-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevinin sentez şartları.

| Kopolimer (g) | Kopolimer/ APBA molar oranı | Dioksan (mL) | T (°C) | t (dak.) | Verim (%) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|-------------|--------------|
| 0.63± 0.01 | 1/1 | 15±1 | 40 ± 0.1 | 240 | 75 |
| 0.63± 0.01 | 2/1 | 15±1 | 40 ± 0.1 | 240 | 77 |
| 0.63± 0.01 | 4/1 | 15±1 | 40 ± 0.1 | 240 | 86 |

Tablo 3.4 te görüldüğü gibi en yüksek verimin alındığı kopolimer ile APBA (B-) arasındaki mol oranı 4:1 olmuştur.

3.2.2. Poli(i-Bu-*alt*-MA)-g-APBA

Tablo 3.5. Poli(i-Bu-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevinin sentez şartları.

| Kopolimer (g) | Kopolimer/ APBA molar Oranı | Dioksan (mL) | T (°C) | t (dak) | Verim (%) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|------------|--------------|
| 0.93± 0.01 | 4/1 | 15±1 | 40 ± 0.1 | 240 | 89 |

3.2.3. Poli(VME-*alt*-MA)-g-APBA

Tablo 3.6. Poli(VME-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin B- içeren türevinin sentez şartları.

| Kopolimer (g) | Kopolimer/ APBA molar Oranı | Dioksan (mL) | T (°C) | t (dak.) | Verim (%) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|-------------|--------------|
| 0.78± 0.01 | 4/1 | 15±1 | 40 ± 0.1 | 240 | 83 |

3.2.4. Poli(2-vinil-1,3-dioksalan-*alt*-MA)-*g*-APBA

Tablo 3.7. MA ile vinil eter 2-vinil-1,3-dioksalanın ardışık kopolimerinin bor içeren türevinin sentez şartları.

| Kopolimer (g) | Kopolimer/ APBA molar Oranı | Dioksan (mL) | T (°C) | <i>t</i> (dak.) | Verim (%) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|--------------------|--------------|
| 0.5± 0.01 | 4/1 | 15±1 | 45 ± 0.1 | 240 | 86 |

3.3. PEO ile Dallanmış B-içeren Kopolimerlerin Sentezi

B-içeren kopolimerlerin makrodallanmış türevleri ardışık kopolimerlerin APBA ile graflanmış türevlerinin PEO (α,ω -hidroksi-metoksi-polietilen oksit) ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bu kısımda, PEO ile poli(etilen-*alt*-MA)-*g*-APBA ve poli(2-vinil-1,3-dioksalan-*alt*-MA)-*g*-APBA kimyasal modifikasyonu sentezi için çözücü olarak DMF kullanılır. Kopolimer sentezi için reaksiyonun gerçekleştirileceği reaktör haznesindeki yağ banyosunun sıcaklığı 50 °C'ye getirilir. Belirlenen miktarda kopolimer, çözücü (DMF)'de bir süre karıştırılır ve çözüldükten sonra reaktöre beslenir ve PEO ilave edilir, 4 saat sonra reaksiyon sonlandırılır. Reaktörden alınan sıvı karışım, santrifüj ile çöktürülür ve kurutulduktan sonra kopolimer diğer safsızlıkların ayrışması için dietileterde yıkanır. Dietileter uçurulduktan sonra alınan kopolimer 4 saat, 30 °C'de, 1.2 psi basınçta vakumlu etüvde bekletilir ve alınır.

3.3.1. Poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO dallanmış kopolimeri

Tablo 3.8. Poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO dallanmış kopolimerinin sentez şartları.

| Kopolimer (g) | PEO (g) | Kopolimer/PEO mol oranı | DMF (mL) | T (°C) | <i>t</i> (dak.) | Verim (%) |
|---------------|------------|----------------------------|-------------|-----------|--------------------|--------------|
| 0.5± 0.01 | 0.28± 0.01 | 4/1 | 7±1 | 50 ± 0.1 | 240 | 89 |

3.3.2. Poli(VDO-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO dallanmış kopolimeri

Tablo 3.9. Poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO dallanmış kopolimerinin sentez şartları.

| Kopolimer (g) | PEO (g) | Kopolimer/PEO mol oranı | DMF (mL) | T (°C) | <i>t</i> (dak.) | Verim (%) |
|---------------|-----------|----------------------------|-------------|-----------|--------------------|--------------|
| 0.3± 0.01 | 0.3± 0.01 | 4/1 | 7±1 | 50 ± 0.1 | 240 | 85 |

3.4. Kopolimerlerin Analiz Yöntemleri ve Karakterizasyonu

3.4.1. FTIR spektroskopisi

Organik bileşiklerin kimyasal yapılarının tanımlanması için kullanılabilir. Bu teknik, çeşitli kızılötesi ışık dalga boylarının absorpsiyonunu materyalin yapısı itibarıyla ölçme amaçlı ele alır. Bu kızılötesi absorpsiyon bandları özellikle moleküler bileşikleri ve yapılarını tanımlar. Bu çalışmada sentezlenen polimerlerin kimyasal yapı analizleri Shimadzu, DR 811 marka Kyoto, Japonya FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Analizler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. ^1H (^{13}C) NMR (DEPR-135 ve 90) spektroskopisi

NMR atom çekirdeğinin kuantum mekanik manyetik özelliklerine dayanan fiziksel bir tekniktir. Tek sayılı proton veya nötron içeren atomlar içsel manyetik moment ve açısal momentuma sahiptirler; bilinen en genel atomlar hidrojen (^1H) ve karbon (^{13}C)'dur. Bunun yanında diğer elementler de (F, P, B, Si, vb.) incelenebilir. Bu çalışmada kullanılan sistemi BRUKER 400 MHz / 54mm Ultrashield Standard (Almanya) NMR sistemidir.

3.4.3. Eşzamanlı Termogravimetrik (TGA) ve Derivatif Termogravimetrik (DTG) Analizleri

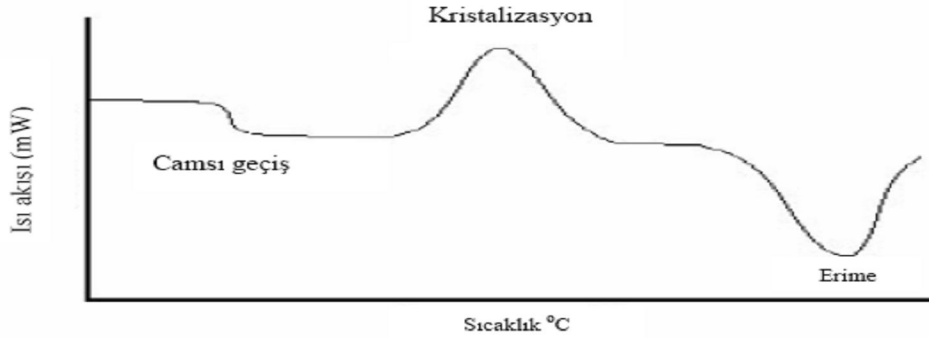
TGA/DTG eşzamanlı bir tekniktir. Örneğin ağırlık değişimini ve referans ile arasındaki sıcaklık farkını kontrollü bir sıcaklık programı kullanarak ölçer. Çalışmada yapılan analizler DSC-DTG Setaram Instrumentations Labsys Caluire, Fransa) analizöründe, azot gazı atmosferinde, $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısı aktarım hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4.).



Şekil 3. 4. TGA-DTG analizörü (Setaram Instrumentations Labsys Caluire, Fransa).

3.4.4. DSC analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre, polimerik malzemelerin ısıl analizleri için en üstün tekniktir. Diferansiyel taramalı kalorimetrenin çalışma prensibi; aynı sıcaklık alanı etkisinde bulunan referans malzeme numuneye enerji girişi farkının ölçümüne dayanmaktadır. Bu ölçüm niceleyici bir süreçtir. Diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC), polimer örneğinin bulunduğu ve boş veya bir referans maddesinin bulunduğu iki küçük metal kap özel elektrik ısıtıcısı ile ısıtılırlar. Numune ve referans malzeme aynı test sıcaklığı içindedir ve bir ısı sensörü ile her bir kabın sıcaklığı izlenir. Test sırasında genellikle sistemin sıcaklığı zamanın fonksiyonu olarak lineer biçimde artırılır (Işık, 2005) [47]. Geçiş (transition) sırasında numune aniden ısı absorplar, eklenen ısı sensör tarafından bulunur. Bulunan sonuç DSC eğrisinin tepe noktasıdır. Şekil 3.5'te analiz çıktısı üzerinde kristalizasyon, erime ve camsı geçiş sıcaklıkları belirtilmiştir.



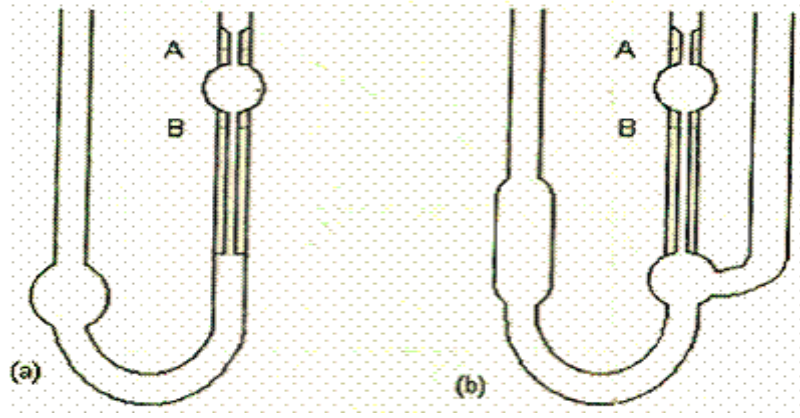
Şekil 3. 5. DSC analiz çıktısı.

DSC ile polimerik malzemelerin geçiş sıcaklığı, reaksiyon ısı, geçiş ısı ve ısı kapasitesi belirlenir. DSC kullanımının en önemli avantajlarından biri hızıdır. Ayrıca çok küçük numunelerin dikkatli ölçümleri için uygundur. Çalışmada polimerlerin ve analizleri Shimadzu - DSC-50 ile azot gazı (N₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Viskozimetrik analiz

Polimer çözeltisinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir. Çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesinde Ostwald viskozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan Ubbelohde viskozimetresi kullanılabilir (Şekil 3.8.). Çalışmada sentezlenen

kopolimerlerin viskozimetrik analizlerinde Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Şekil 3.6' daki kapilerler üzerinde işaretlenen A ve B noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek, Poiseuille bağıntısından sıvıların viskozite (η) değerleri hesaplanabilir.



Şekil 3. 6. a) Ostwald viskozimetresi.

b) Ubbelohde viskozimetresi.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad (3.2)$$

r: Kapiler yarıçapı

l: Kapiler boyu

p: Çözeltinin basıncı

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

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta \quad (3.3)$$

η_{sp}/c oranı viskozite sayısı veya indirgenmiş viskozite olarak tanımlanır. Polimer derişimi arttıkça viskozite sayısı küçülür ve limit halde indirgenmiş viskozite, limit viskozite sayısı ya da intrinsik viskozite olarak bilinen $[\eta]_{in}$ bulunur:

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp} / c) \quad (3.4)$$

$$\ln \eta_r / c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c \quad (3.5)$$

Bağıntıdaki $\ln(\eta_r)/c$ oranı inherent viskozite ya da logaritmik viskozite sayısı olarak tanımlanır. İntrinsik viskozite molekül ağırlığı ilişkisi;

$$[\eta] = K M_w^\alpha \text{ (Mark Houwink bağıntısı) ile verilir.} \quad (3.6)$$

3.4.6. Asit sayısı tayini

Asit sayısının belirlenmesi için geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde 0.1 M derişiminde hazırlanmış KOH çözeltisi, 0.15 M HCl ile standartlaştırılmıştır. Daha sonra da 0.2 gram kopolimer standartlaştırılmış 0.1M KOH çözeltisi içinde çözülmüştür. Kopolimerin anhidrit birimleri, sulu ortamda karboksilik asit gruplarına dönüşür. Karboksilik asit gruplarını nötürleştirmek için harcanan KOH dan arta kalan 0.2 M derişimindeki HCl çözeltisi ile geri titre edilmiştir.

Titrasyon sırasında harcanan HCl hacmine karşılık çözeltinin pH'ındaki değişimler pH metre yardımı ile kaydedilmiştir. Çözelti pH'ındaki ani düşüş gözlemlendikten sonra titrasyona son verilmiştir. Titrasyon boyunca harcanan HCl hacmine karşı, eklenen birim HCl hacmi başına çözelti pH'ındaki değişim grafiğe geçirilmiştir. Grafikte bulunan tepe noktası titrasyon için dönüm noktası olarak kabul edilir. Dönüm noktasında harcanan HCl hacmi ve aşağıda belirlenen denklemleri kullanılarak asit sayısı (AS) hesaplanır.

$$AS \text{ (mg KOH/g)} = M_{w(\text{KOH})} \times N_{w(\text{KOH})} \times V_{(\text{KOH})} / m \quad (3.7)$$

Burada, $M_{w(\text{KOH})}$ potasyum hidroksitinin molekül ağırlığı (56.1 g/mol), $N_{w(\text{KOH})}$ titrant normalitesi, $V_{(\text{KOH})}$ harcanan titrant miktarı (mL) ve m kopolimer örneğinin kütlesidir (g).

3.4.7. XRD analizi

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-ışınları kırınımı spektroskopisi ultraviyole ışınından daha kuvvetli fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili X-ışını kullanılarak yapılan analizi temel alır. XRD spektrumundan polimerin kristalleşme derecesini bulmak için, kristal ve amorf bölgelerden gelen saçılma şiddetleri ayırt edilir ve birbirine oranlanır. Bu aletler ile yapılan karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplanması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örneklerin çok hassas biçimde analizleri

yapılabilmektedir. Çalışmada yapılan analizlerde XRD-Rigaku D/MAX/2200-PC ($\lambda_{Cu} = 1.54059 \text{ \AA}$) cihazı kullanılmıştır. Polimerlerin toz örneğinde bulunan kristal ve amorf bölgelerin, farklı şiddette X ışını saçılması vermesi, polimerlerin kristalleşme derecesinin hesaplanmasına olanak sağlar (Işık, 2005) [47]. Bu hesaplama aşağıdaki denklem yardımıyla yapılır:

$$\chi_c = \frac{[\int_0^\infty S^2 (I_c(s) ds)]}{[\int_0^\infty S^2 I(s) ds]} \quad (3.7)$$

$S = 2\sin\theta / \lambda$ eşitliği ile verilen karşılıklı latis vektörüdür.

$\theta = X$ ışınından saçılan ışınların sapma açısı

$\lambda =$ Kullanılan ışının dalga boyu

$I(s) =$ Örnekten saçılan X ışını şiddeti

$I_c(s) =$ Sadece kristal bölgeden saçılan X ışını şiddeti

$d =$ Tabakalar arası uzaklık (\AA)

3.4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yüzey morfoloji analizi

Yüzey Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) polimerlerin yüzey morfolojisini inceleyen ve yüzey katlarda oluşan partiküllerin ölçüleri ve dağılımı ile ilgili bilgiler veren çok önemli bir tekniktir. Bu yöntemle bor içeren grupların kopolimerlerin yüzey morfoloji özelliklerine etkisi incelenmiştir.

3.4.9. Sitotoksisite

Sitotoksisite deneyleri için HeLa ve fibroblast hücreleri DMEM içine yerleştirilir. Değişik miktarlarda kopolimer (50-500 μg kopolimer/ml) poli(E-*alt*-MA) (C-1), poli(VME-*alt*-MA) (C-2), poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO (C-1-B-PEO) ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO (C-2-B-PEO) hücre içeren ortama yerleştirilir. CO₂ içeren inkübatör (37°C ve 5% CO₂) içinde 2 ile 12 saat arasında tutulur. Sonra bu ortam, yeni ortamla değiştirilir ve aynı şartlar altında 24 saat inkübe edilir, daha sonra HeLa ve fibroblast hücreleri tripsin EDTA ile beslenir ve trypan mavi ile boyanır. Bu şekilde görünür hale getirilen hücreler ışık mikroskobu kullanılarak hemacytometer ile sayılır (C.A. Hausse& Son Phluila, USA) [86].

3.4.10. Apoptotik ve Nekrotik Hücrelerin Analizi

Apoptotik hücre çekirdeğine bakılarak apoptotik hücre sayısı belirlenir. HeLa ve L929 fibroblast hücreleri (25×10^3 hücre) DMEM içine yerleştirilir ve 2-12 saatliğine değişik miktarlarda kopolimerler ile (C1, C-1-B-PEO, C-2, and C-2-B-PEO) muamele edilir. Ayrık ve ayrık olmayan hücreler toplanır ve PBS ile yıkanır ve oda sıcaklığına 15 dakika boyunca Hoechst dye 3342 ($2 \mu\text{g/ml}$), propidium iodide (PI) ($1 \mu\text{g/ml}$) ve DNase free-RNase ($100 \mu\text{g/ml}$) ile boyanır. Daha sonra $10-50 \mu\text{l}$ hücre solüsyonu floresan mikroskopunda incelenmek üzere (Fluorescence Inverted Microscopy, Olympus IX70, Japan) hazırlanır. Normal ve apoptotik hücrelerin çekirdeği Hoechst boyası ile maviye boyanır. Nekrotik hücreler ise PI ile kırmızıya boyanır. Nekrotik hücreler plazma zarı içermediklerinden PI ile boyanabilirler çünkü PI plazma zarından geçemez [87].

Apoptotik and nekrotik hücre sayısı rastgele seçilen 10 adet mikroskobik alandan apoptotik and nekrotik hücrelerin sayısının normal hücre sayısına oranlanması ile belirlenir [88]. Apoptotik hücreler nükleer morfolojilerine göre tanımlanırsa hematoxylen-eosin boyası ile boyanmış hücrelerin nükleer morfolojiye sahip oldukları görülmüştür. Deneyin sonunda ortam yok edilir ve hücreler distile edilmiş su ve etanol ile yıkanır. Hematoxylen/Eosin ile boyandıktan sonra ise hücreler ışık mikroskobu ile incelenir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Ardışık (Alternatif) Kopolimerin Sentezi ve Özellikleri

Bor içeren kopolimerlerin sentezinde kullanılan alternatif kopolimerler maleik anhidritin (MA'nın) α -olefinlerle (etilen ve izobütilen) ve vinil eterlerle (alifatik vinil metil eter ve halkalı alifatik 2-vinil-1,3-dioksalan) radikal kopolimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Maleik anhidritin etilen, isobütilen ve vinil metil eter monomerleriyle alternatif kopolimerleri Aldrich-Sigma (Almanya) firmasından alınmış ve kullanılmadan önce 1,4-dioksan (çözültü)-metanol/dietil eter (çöktürücüler) (1:10) sistemiyle temizlenerek vakum etüvde 50 °C'de sabit tartı oluşana kadar kurutulmuştur.

Maleik anhidritin 2-vinil-1,3-dioksalan (VDO) monomeriyle (VDO: moleküler ağırlığı = 86.09 g/mol, kaynama noktesi = 115.5 °C, yoğunluğu = 1.430 g/mL 25 °C'de ve refraksiyon indeksi = 1.430) alternatif kopolimeri kompleks-radikal kopolimerleşme yöntemiyle 2,2-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN) serbest radikal başlatıcısı eşliğinde 1,4-dioksan çözültüsü ortamında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elektron-donor VDO monomeri molekülü p (eter grubunun oksijen atomu elektronları) $\rightarrow\pi$ (CH₂=CH- elektron bulundu) konjugasyona sahiptir ve tüm vinil alkil (aril) eterleri gibi radikal başlatıcı eşliğinde homopolimerleşirler, ama kolayca elektron-akseptör tipli monomerlerle serbest radikaller eşliğinde kopolimerleşirler. Bilindiği gibi MA güçlü elektron-akseptör monomeri olarak elektron-donor vinil monomerleriyle yük değişim kompleksleri oluşturur ve bu kompleksler serbest monomerlere göre kopolimerleşme reaksiyonlarında (monomerlerin radikal ile aktifleştirilmesi ve zincirin büyüme reaksiyonları) daha yüksek aktiviteye sahiptirler ve bu nedenle de bir çok donor-akseptör monomer sistemlerinde alternatif kopolimerizasyon gerçekleşerek düzenli yapıda (-A-B-A-B-A-B-) ve yaklaşık 1:1 monomer birim oranına sahip kopolimerler (ardışık kopolimerler) sentezlenebilir [Rzayev, 1984, 2000, Cowie, 1985]. VDO ve MA monomerlerinin homo- ve kopolimerleşme şartları Tablo 1'de verilmiştir.

Görüldüğü gibi, her iki monomer seçilen şartlarda homopolimerleşirler, lakin kolayca kopolimerleşirler. Çeşitli VDO:MA molar oranlarında (VDO:MA = 1:0, 1:2, 1:1, 2:1 ve 0:1) hazırlanmış monomer karışımlarından sentezlenen kopolimerlerin en yüksek

verimi monomer karışımındaki 1:1 monomer oranında elde edilmektedir. Ayrıca kopolimerlerin monomer birim içeriği reaksiyon karışımındaki monomerlerin oranına bağlı olarak değişmemektedir ve tüm monomer karışımlarından oluşan kopolimerlerin monomer birimlerinin molar oranı yaklaşık 1:1 molar oranına eşittir. Bu sonuçlar, kompleks-radikal alternatif kopolimerleşme mekanizmasının genel prensiplerine [Rzayev, 2000] uygun gelmektedir. Tablo 4.1' den görüldüğü gibi en yüksek verim monomerlerin 1:1 molar oranında elde edilmiştir. Bu da ardışık kopolimerizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Kopolimerlerin monomer birim içeriği alkali titrasyon yöntemiyle tayin edilmiştir. Çeşitli monomer/komonomer oranlarında sentezlenen kopolimerlerin monomer birim içeriği yaklaşık 1:1 molar oranında olduğu gözlenilmiştir.

Tablo 4. 1. Poli(VDO-*alt*-MA) kopolimerinin sentez şartları.

| Monomerler | | | | [AIBN] | | Dioksan (mL) | T (°C) | t (dak.) | Verim (%) |
|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------|----------------------|-----------------|--------------|-------------|--------------|
| [VDO] (g) | [MA] (mol/L) | [VDO] (g) | [MA] (mol/L) | (g) | (mol/L) | | | | |
| 2.0 | 1.33 | 0.0 | 0.0 | 0.010 | 8.1×10^{-4} | 7.5 | 65 ± 0.1 | 120 | 0.0 |
| 1.0 | 1.33 | 1.96 | 2.66 | 0.015 | 8.1×10^{-4} | 11.5 | 65 ± 0.1 | 120 | 55.9 |
| 1.0 | 1.33 | 0.98 | 1.33 | 0.010 | 8.1×10^{-4} | 7.5 | 65 ± 0.1 | 120 | 89.2 |
| 2.0 | 2.66 | 0.98 | 1.33 | 0.015 | 8.1×10^{-4} | 11.0 | 65 ± 0.1 | 120 | 59.6 |
| 0.0 | 0.0 | 1.96 | 2.66 | 0.010 | 8.1×10^{-4} | 7.5 | 65 ± 0.1 | 120 | 0.0 |

Sentezlenen poli(VDO-*alt*-MA) kopolimerlerinin asit sayısı (AS) analizi sonuçları ve kompozisyonları (monomer birimleri içeriği) Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Çeşitli VDO/MA monomer karışımlarından sentezlenen kopolimerlerin asit sayısı ve monomer birimi içeriği.

| Monomerler | | | | [VDO] | [MA] | Asit sayısı* (mg KOH/g) | Kopolimer içeriği (%mol) | |
|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|
| [VDO] (g) | [MA] (mol/L) | [VDO] (g) | [MA] (mol/L) | (%mol) M ₁ | (%mol) M ₂ | | m ₁ | m ₂ |
| 1.0 | 1.33 | 1.96 | 2.66 | 33.4 | 66.6 | 630 | 48.08 | 51.92 |
| 1.0 | 1.33 | 0.98 | 1.33 | 50.0 | 50.0 | 618 | 49.15 | 50.85 |
| 0.0 | 2.66 | 0.98 | 1.33 | 66.6 | 33.4 | 585 | 51.86 | 48.14 |

*1:1 alternatif kopolimeri için hesaplanmış asit sayısı: 608.2 mg KOH/g.

Kopolimerlerin AS değerlerini kullanarak kopolimerlerin monomer birimlerinin içeriği (m₁ ve m₂), (m₁ + m₂) = 1 eşitliğini dikkate alınarak hesaplanmıştır. Bu amaçla aşağıdaki eşitlik tarafımızca çözülmüş ve bu tez çalışmalarında kullanılmıştır.

$$m_1 (\% \text{mol}) = \frac{W_2}{2M_{\text{KOH/AS}} - (W_2 - W_1)} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada: W_1 ve W_2 sırasıyla m_1 ve m_2 monomer birimlerinin molekül ağırlıkları ve $2M_{\text{KOH}}$ ise bir molar anhidrit biriminin (m_2) titrasyonuna denk gelen 2 molar KOH'in molekül ağırlığıdır.

Yukarıda açıklanan (1) eşitliği, karboksil, anhidrit ve diğer asit tipli gruplar içeren random ve alternatif kopolimerlerin kompozisyonlarının kimyasal fonksiyonel analiz (alkali titrasyon) metodu kullanarak tayin edilmesi için de geçerlidir ve gereken hesaplamalarda kolaylık sağlayabilir. Tablo 4.2' de gösterilen sonuçlar, reaksiyon karışımındaki VDO/MA monomer oranının değişimi kopolimerlerin MA birimine denk gelen asit sayısı ve bu değerlere uygun gelen kopolimer içeriği (m_1 ve m_2) değerlerini çok az etkilemektedir. Çeşitli monomer oranlarında sentezlenen kopolimerlerin monomer birimi içeriği yaklaşık 1:1 molar oranına uygun gelir. Bu da kopolimerlerin alternatif yapıya sahip olduklarını kanıtlamaktadır. Sentezlenen poli(VDO-*alt*-MA) kopolimerinin yapısı ve özellikleri FTIR ve ^1H NMR spektroskopisi ve DSC-TGA-DTA ısısal analiz metotlarıyla incelenmiştir. Bu sonuçlar tezin sonraki bölümlerinde verilecek ve B-içeren kopolimerlerle karşılaştırmalı olarak incelenecektir.

4.1.1. Poli(α -olefin-*alt*-maleik anhidrit) kopolimerleri

Poli(E-*alt*-MA) ve poli(i-Bu-*alt*-MA) kopolimerleri Aldrich-Sigma (Almanya) firmasından beyaz toz şeklinde alınmış ve yukarıda gösterildiği gibi B-içeren polimerlerin sentezinde kullanılmadan önce çözme-çöktürme-santrifüjleme filtrasyon-ekstraksiyon-kurutma (vakum, 40 °C, 6 saat) işlemlerine tabi tutularak temizlenmiştir.

Kopolimerlerin bazı karakteristik özellikleri aşağıdaki Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4. 3. α -Olefin-MA kopolimerlerin bazı karakteristik özellikleri.

| Kopolimer | Asit sayısı* (mg KOH/g) | Kopolimer içeriği (%mol) | | Molekül ağırlığı M_w (ortalama) | Tg (°C) | $[\eta]_{\text{in}}$ (dL/g) DMF, 30 °C |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------|--------------------------------------|------------|---|
| | | m_1 | m_2 | | | |
| poli(E- <i>alt</i> -MA) | 915 | 48.33 | 51.67 | 100.000 | 235 | 0.34 |
| poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) | 747 | 48.17 | 51.83 | 6.000 | 141 | 0.45 |

Bu kopolimerinin yapısı ve özellikleri FTIR ve ^1H (^{13}C) NMR spektroskopisi, DSC-TGA-DTA ısısal analiz yöntemleri, viskometri, XRD ve SEM yüzey morfoloji analizi metotlarına incelenmiştir. Bu sonuçlar tezin sonraki bölümlerinde verilmesi ve B-içeren kopolimerlerle karşılaştırmalı olarak incelenmesi öngörülmektedir.

4.1.2. Poli(vinil eter-*alt*-maleik-anhidrit) kopolimerleri

Adrich-Sigma (Almanya) Firmasından beyaz toz şeklinde almış olduğumuz poli(VME-*alt*-MA) ve Poli(VDO-*alt*-MA) ardışık kopolimerleri de yukarıda gösterildiği gibi B-içeren polimerlerin sentezinde kullanılmadan önce diğer ardışık kopolimerlerdeki benzer çözme-çöktürme-santrifüjle filtrasyon-ekstraksiyon-kurutma (vakum, 40 °C, 6 saat) işlemlerine tabi tutularak temizlenmiştir. Bu kopolimerin bazı karakteristik özellikleri şöyledir:

Poli(VME-*alt*-MA): $M_n = 80.000$ g/mol (by GPC), $T_g = 148$ °C, asit sayısı (AS) = 750 mg KOH/g, kompozisyonu (monomer birimi içeriği): $m_1 = 49.26$ % mol ve $m_2 = 50.74$ % mol.

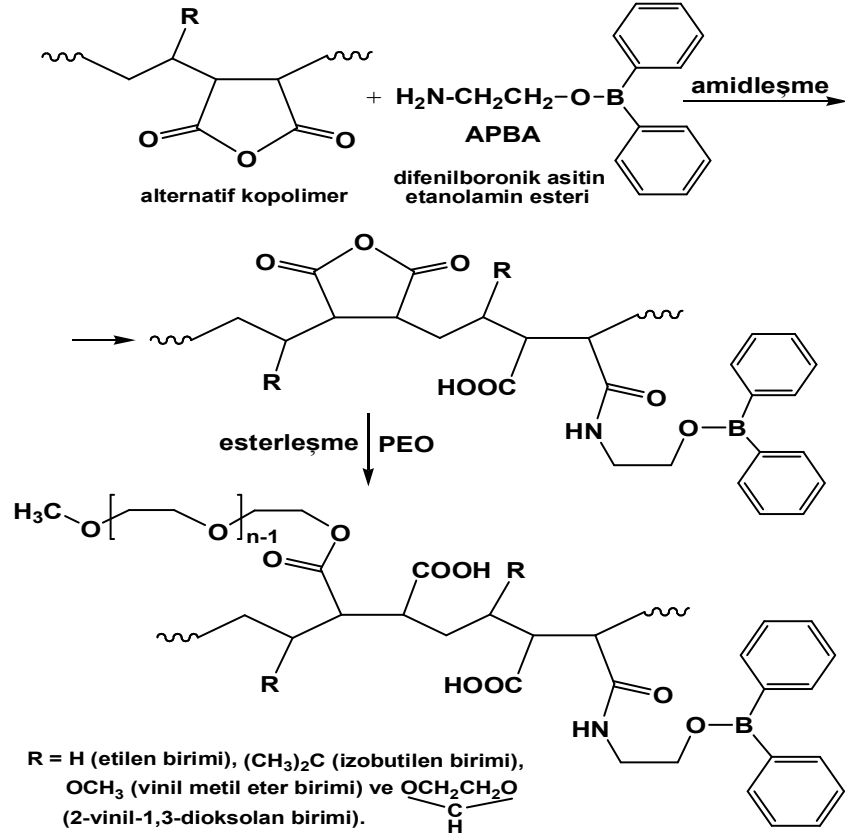
Poli(VDO-*alt*-MA): Asit sayısı (AS) = 618 mg KOH/g, kompozisyonu (monomer birimi içeriği): $m_1 = 49.15$ % mol ve $m_2 = 50.85$ %mol.

4.2. Bor içeren kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu

Bu bölümde, yukarıda gösterilen çeşitli olefin ve vinil eter komonomer birimleri içeren ardışık kopolimerlerin anhidrit birimleriyle APBA'nin birli amin grubuyla amidleşme reaksiyonundan oluşan yani B-içeren kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonuna ait teorik ve deneysel bilgilerin incelenmesi öngörülmektedir.

4.2.1. Kopolimerlerin amidleşme reaksiyonları

B-içeren kopolimerler, maleik anhidritin α -olefinler ve vinil eterler ile ardışık kopolimerlerinin APBA (borinik asitin etanolamin esteri) amidleşme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. B-içeren kopolimerlerin makrodallanmış türevleri ise ardışık kopolimerlerin APBA ile graflanmış türevlerinin PEO (α,ω -hidroksi-metoksi-polietilen oksit) ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bor içeren kopolimerlerin ve PEO ile dallanmış türevlerinin sentezinin genel şeması aşağıda verilmiştir (Şekil 4.1).

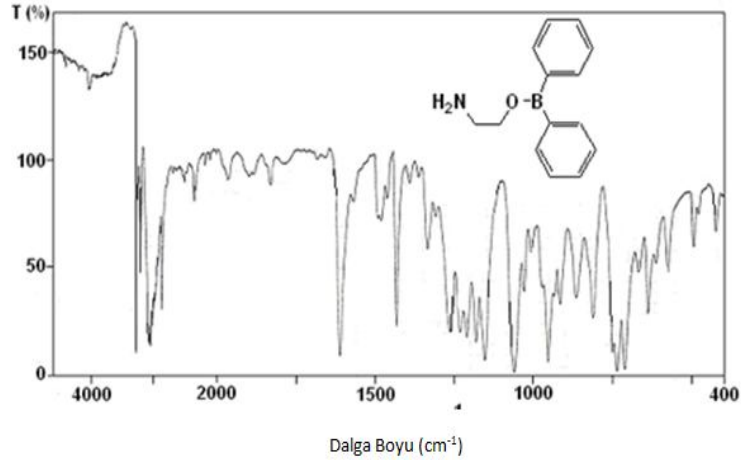


Şekil 4. 1. Bor içeren kopolimerlerin ve makrodallanmış türevlerinin sentez şeması.

4.3. Ardışık Kopolimerlerin ve B-İçeren Türevlerinin Karakterizasyonu

4.3.1. FTIR spektroskopi yapısal analizleri

Polimerlerin kimyasal yapıları genel olarak FTIR ve ^1H ve ^{13}C NMR spektrası ile belirlenir. FTIR ya da NMR spektrası polimerin reaksiyona giren fonksiyonel grubu ve modife edilen ajan arasındaki hidrojen ya da kovalent bağların varlığını ispatlar. Bu tezde, sentezlenmiş bor içeren kopolimerlerinin yapısını belirlemek ve üzerinde çalışılan maleik anhidrit ardışık kopolimer/APBA sistemlerini intibak ettirmek için bu analiz metotları kullanılmıştır. APBA bileşiminin (kimyasal modifikatör) ve sentezlenen bor içeren ve bor içermeyen kopolimerlerin yapıları Fourier Transform İnfrared (FTIR) spektroskopi yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de özetlenmiştir.



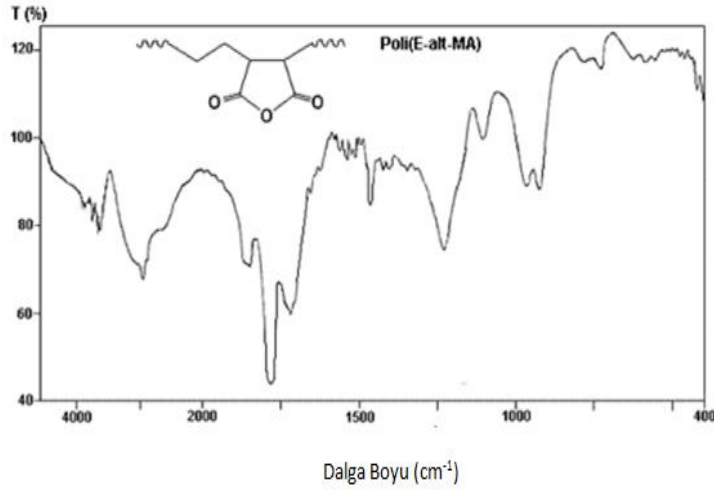
Şekil 4. 2. 2-Aminoetil difenilborinat'ın (APBA) bileşiminin FTIR spektrumu.

Tablo 4.4. 2-Aminoetil difenilborinat'ın (APBA) FTIR parametreleri.
(C₆H₅)₂B-O-CH₂-CH₂-NH₂

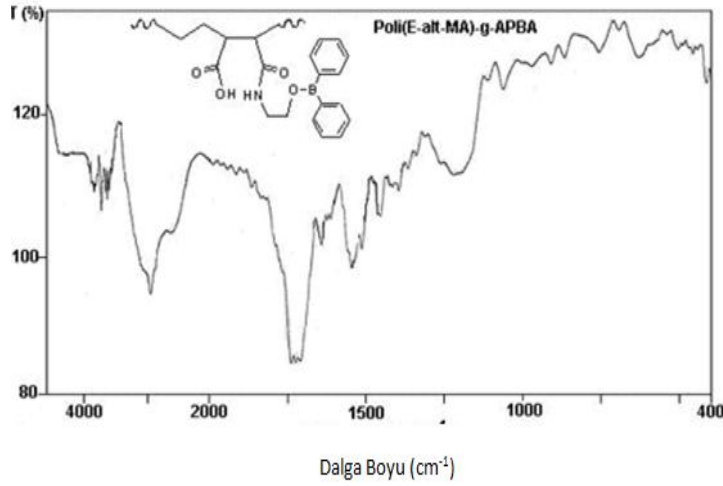
| Fonksiyonel gruplar ve bağlar | Absorpsiyon bandları (cm ⁻¹) ve karakterizasyonu |
|--|--|
| C ₆ H ₅ -B fragmenti | 3285, 3220 (s, narrow) CH= gerilme 2000,1962,1900,1568 (w-m) overtonlar 1600 (m) B-Ar benzen halka vibrasyonu 1263,1153 (vs) CH düzlem içi eğilme 770 (vs) CH düzlem dışı eğilme 710, 675 (s) benzen halkası deformasyonu |
| B-O bağı | 1548 (w),1153 (s) bororganik bileşimlerde B-O 1430 (s) benzen halkasına bağlı B atomu |
| -NH ₂ alifatik birli amin | 3400 (s) N-H antisimetrik gerilme 336 (s) N-H simetrik gerilme 16 (s) NH ₂ -CH ₂ : N-H deformasyonu |
| C-N bağı | 1035 (m) C-N gerilme 1136 (m), 1061 (vs) C-C -N antisimetrik gerilme |
| -CH ₂ -CH ₂ - grubu | 2940 (m), 2915 (m) C-H antisimetrik gerilme 2870 (s), 2810 (w) C-H simetrik gerilme 1462,1490,1475 (m) C-H deformasyonu 1260 (w),1333 (m-s) CH ₂ wagging 730 (s) CH ₂ rocking |

4.3.1.1. Poli(E-*alt*-MA)-g-APBA

Poli(E-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin B-içeren türevinin kimyasal yapısı, ardışık kopolimerin (Şekil 4.3) ve B-içeren türevinin (Şekil 4.4) spektrumları ve FTIR analizi sonuçları karşılaştırılmalı olarak incelenerek belirlenmiştir (Tablo 4.5). Fonksiyonel grupların ve bileşiklerin absorpsiyon frekansları literatürde mevcuttur. Bilinen yapıların literatürde yayınlanmış spektralleri ile ölçülen spektraller kıyaslanarak kopolimerlerin ve bor içeren kopolimerlerin karakterizasyonu yapılmıştır. (Lambert,1976) [85]



Şekil 4. 3. Poli(*E-alt*-MA) ardışık kopolimerin FTIR spektrumu.



Şekil 4. 4. Poli(*E-alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren kopolimerin FTIR spektrumu.

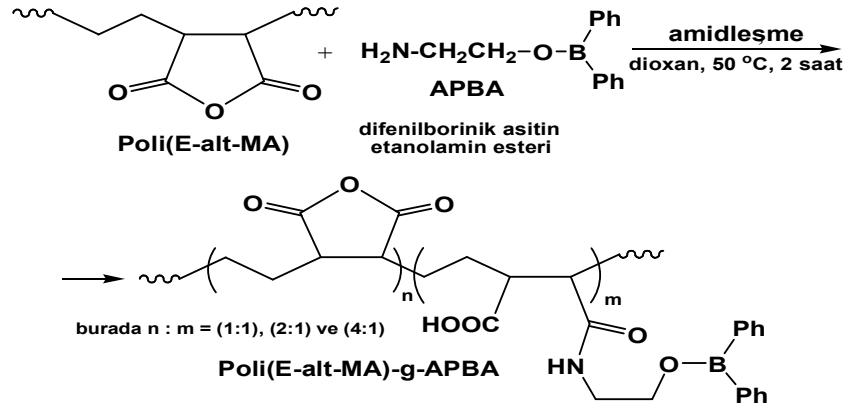
ABPA bileşiminin (Şekil 4.2), poli(*E-alt*-MA) kopolimerinin (Şekil 4.3) ve poli(*E-alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren kopolimerinin (Şekil 4.4) FTIR spektrumlarının karşılaştırmalı analiz sonuçlarından, spektral değişikliklerin daha çok amin ve karbonil bölgelerinde olduğu gözlenmektedir.

B-içeren kopolimerin FTIR spektrumunda, (1) alifatik birli amin grubunun karakteristik piklerinin yok olması, (2) anhidrit grubunun karbonillerine ait piklerin şiddetinin oldukça azalması, (3) bor organik birimini, karboksil ve amid gruplarını karakterize eden yeni absorpsiyon bandlarının oluşumu ve (4) diğer değişiklikler (Tablo 4. 5) gözlenmiştir.

Tablo 4. 5. MA- α -olefin (etilen) ardışık kopolimerinin ve bor içeren türevinin (B = APBA) FTIR parametreleri ve karakterizasyonu.

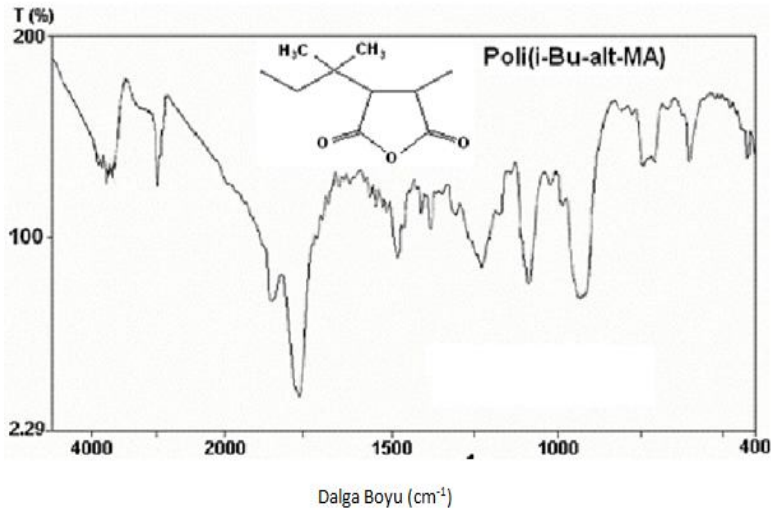
| Kopolimerler | Fonksiyonel birimler ve B-fragmentleri | Absorpsiyon bandları (cm ⁻¹) ve karakterizasyonu |
|-----------------------------|--|---|
| Poli(E- <i>alt</i> -MA) | Etilen birimi | 2945 (m-s) 2875 (m) 1458 (m-s), 1490 (w) 1335 (w) 723 (m) C-H antisimetrik gerilme C-H simetrik gerilme C-H eğilme CH ₂ wagging CH ₂ rocking |
| | Anhidrit birimi | 1848 (m-s), 1778 (vs) 1720 (s) 1225 (vs, geniş), 1102 (s) 965 (s), 922 (s) 565 (w) C=O antisimetrik gerilme C=O simetrik gerilme C-O-C vibrasyonu C-O eğilme CH-C=O grubun C-H eğilmesi |
| Poli(E- <i>alt</i> -MA)-g-B | Etilen birimi | 2953 (s) 2880 (m) 1456 (m-s), 1475 (w) 1320 (w) 700 (w), 760 (m) C-H antisimetrik gerilme C-H simetrik gerilme C-H eğilme CH ₂ wagging CH ₂ rocking |
| | Anhidrit birimi | 1835 (w), 1770 (m) 1725 (s) 1223 (m-s, geniş) 965 (m-w), 922 (m-w) C=O antisimetrik gerilme C=O simetrik gerilme C-O-C vibrasyonu C-O deformasyonu |
| | Maleamid birimi | 1740 (s) 1628-1516 (m-s) 1645 (m-s), 1709 (s) 1320 (w), 1265 (m) -COOH grubun C=O gerilimi COO ⁻ gerilme NH-C=O amid I bandı amid III bandı |
| | APBA (Bor) birimi | 3250, 3225, 1565 (m-s) 2000, 1980, 1975, 1920 (w) 1550 (m-s), 1115 (w) 1435-1400 (w-m) 1265 (m), 1118 (m-w) 760 (m, geniş) 700 (w) fenil grubun CH= gerilimi overtonlar bororganik grubun B-O bandı B-Ar benzen halka vibrasyonu CH düzlem içi eğilme CH düzlem dışı eğilme O-B-Ar grubun Ar-halka eğilimi |

Bu beklenen spektral değişiklikler, APBA'nın amin grubuyla poli(E-*alt*-MA) kopolimerinin anhidrit birimi arasında gerçekleşen amidleşme reaksiyonundan elde edilen B-içeren kopolimerin kimyasal yapısını doğrulamaktadır (Şekil 4.5).

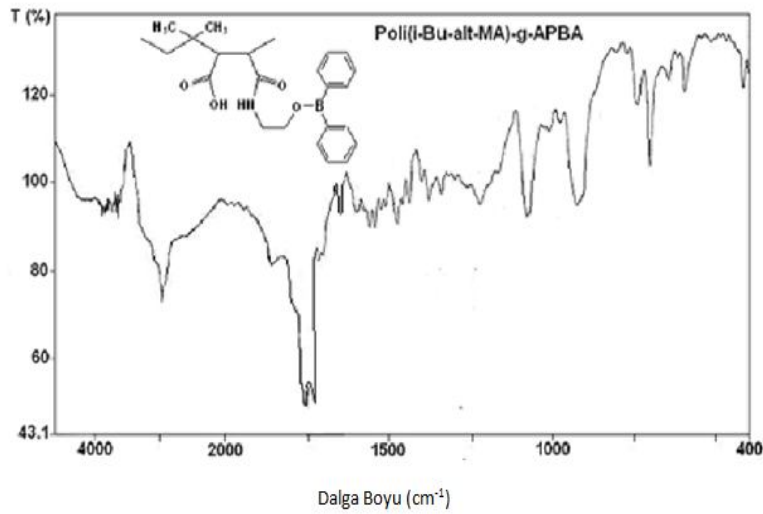


Şekil 4. 5. Poli(E-alt-MA)-g-APBA kopolimerinin sentez şeması.

4.3.1.2. Poli(i-Bu-alt-MA)-g-APBA



Şekil 4. 6. Poli(i-Bu-alt-MA) ardışık kopolimer FTIR spektrumu.



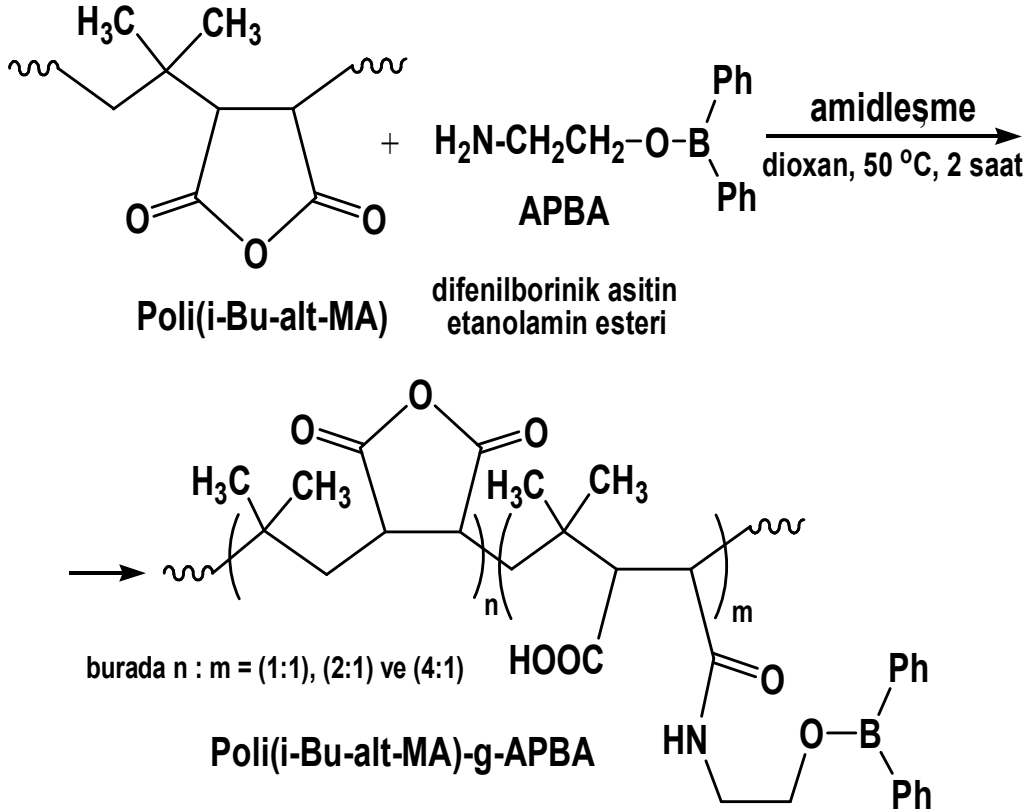
Şekil 4. 7. Poli(i-Bu-alt-MA)-g-APBA bor içeren kopolimerin FTIR spektrumu.

Amidleşme reaksiyonunu kanıtlayan benzer spektral değişiklikler ABPA bileşiminin (Şekil 4.2), poli(i-Bu-*alt*-MA) kopolimerinin (Şekil 4.6) ve poli(i-Bu-*alt*-MA)-*g*-APBA B-içeren kopolimerinin (Şekil 4.7) FTIR spektrumlarının karşılaştırmalı analiz sonuçlarından elde edilmiştir.

Tablo 4. 6. MA- α -olefin (isobütilen) ardışık kopolimerinin ve bor içeren türevinin (B = APBA) FTIR parametreleri ve karakterizasyonu.

| Kopolimerler | Fonksiyonel birimler ve B-fragmentleri | Absorpsiyon bandları (cm ⁻¹) ve karakterizasyonu | |
|---|--|---|---|
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) | i-Bütilen birimi | 2973 (m-s) 2920 (m) 2875 (m) 1476-1405 (m-w) 1379 (m-w) 928 (s) 739 (m), 712 (m) (dublet) | CH ₃ C-H antisim. gerilme CH ₃ C-H sim. gerilme CH ₂ C-H gerilme (zincir) CH ₂ ve CH ₃ C-H eğilme CH ₃ deformasyonu C-CH ₃) CH ₃ sallanma ve C-C (zincir) iskelet tarzlı vibrasyon CH ₂ ve CH ₃ deformasyonu |
| | Anhidrit birimi | 1980-1925 (w) 1858 (m-s), 1777 (s) 1722 (m-w) 1223 (m-s, broad) 1080 (s) 1115 (w), 970 (w) 664 (w) | C=O gerilme (overtonlar) C=O antisim. ve sim. gerilme C=O sim. gerilme C-O-C vibrasyonu C-O-C sim. gerilme C-O deformasyonu CH (-CH-CH- zincirinde) |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B | i-Bütilen birimi | 2973 (m-s) 2915 (m) 2875 (m) 1476-1405 (m-w) 1379 (m-w) 930 (s), 912 (s) dublet 743 (m) ve | CH ₃ C-H antisim. gerilme CH ₃ C-H sim. gerilme CH ₂ C-H gerilme (zincir) CH ₂ ve CH ₃ C-H eğilme CH ₃ deformasyonu C-CH ₃) CH ₃ sallanma ve C-C (zincir) iskelet tarzlı vibrasyon |
| | Anhidrit birimi | 1980-1925 (w) 1859 (m), 1777 (m) 1745 (s) 1225 (m, broad) 1080 (s) 968 w) 650 (w) | C=O gerime (overtonlar) C=O antisim. gerilme C=O sim. gerilme C-O-C vibrasyonu C-O-C sim. gerilme C-O deformasyonu CH (-CH-CH- zincirinde) |
| | Maleamid birimi | 1735 (m) 1595-1516 (m-w) 1648 (m), 1718 (s) 1315 (w), 1262 (w) | -COOH grubun C=O gerilimi COO ⁻ gerilme NH-C=O amid I bandı amid III bandı |
| | APBA(Bor) birimi | 3240 (omuz), 3084, 1600(m) 1980-1920 (w) 1565 (m), 1545 (m-w) 1600 (m), 1435 (m) 1250 (m), 1165 (m-w) 775 (w) 704 (w) | fenil grubun CH= gerilimi C=O gerilme (overtonlar) bororganik grubun B-O bandı B-Ar benzen halka vibrasyonu CH düzlem içi eğilme CH düzlem dışı eğilme O-B-Ar grubun Ar-halka eğilimi |

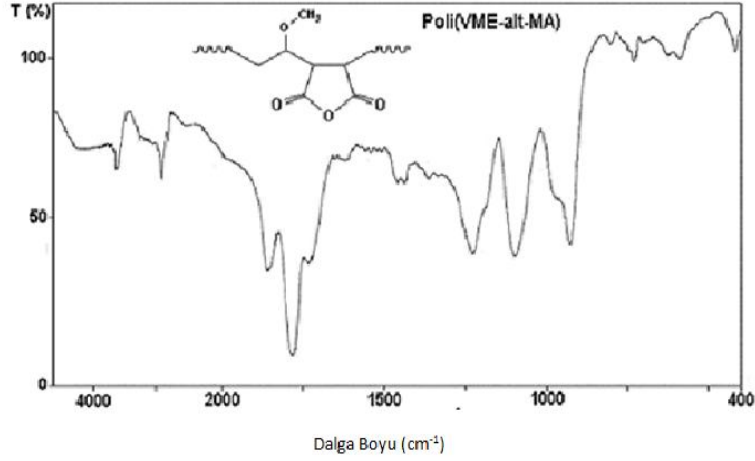
Benzer spektral değişiklikler poli(i-Bu-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinde de gözlenmiştir. Tablo 4.6'da özetlenen poli(i-Bu-*alt*-MA) kopolimerinin ve kısmen amidleşmiş B- içeren türevinin spektral parametrelerinin karşılaştırmalı incelemeleri sonucunda, poli(i-Bu-*alt*-MA) ile APBA bileşiminin reaksiyonunun aşağıda gösterilen şekilde olduğu açıklanabilir (Şekil 4.8).



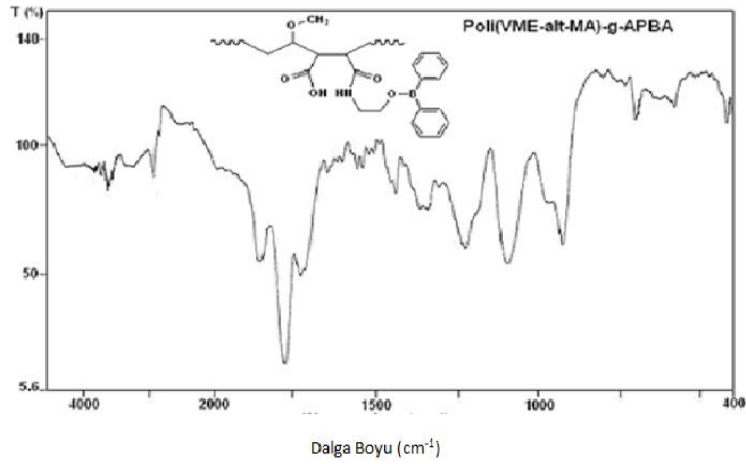
Şekil 4. 8. Poli(i-Bu-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin sentez şeması.

4.3.1.3. Poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA

Poli(VME-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin ve B- içeren türevinin FTIR spektrumları Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Spektral analiz sonuçları ise Tablo 4.7'de açıklanmıştır.



Şekil 4. 9. Poli(VME-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin FTIR spektrumu.



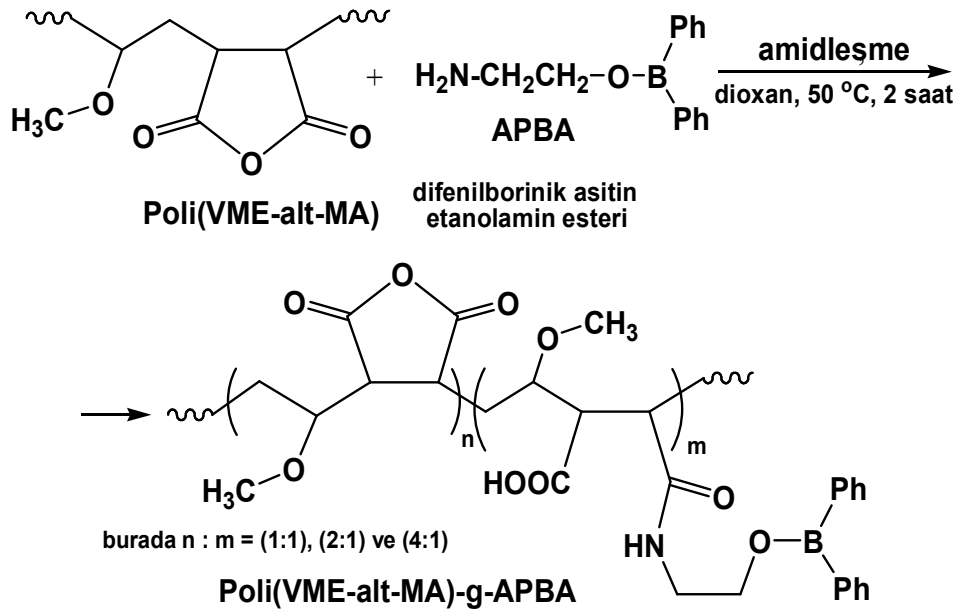
Şekil 4. 10. FTIR spektrum: Poli(VME-*alt*-MA)-g-APBA bor içeren kopolimer.

Tablo 4. 7. MA-vinil eter (vinil metil eter, VME) ardışık kopolimerinin ve bor içeren türevinin (B = APBA) FTIR parametreleri ve karakterizasyonu.

| Kopolimerler | Fonksiyonel birimler ve B-fragmentleri | Absorpsiyon bandları (cm ⁻¹) ve karakterizasyonu | |
|---------------------------|--|---|--|
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA) | Vinil metil eter birimi | 2944 (m-s) 2842 (m) 1470-1440 (m) 1372 (m) 926 (vs) 736 (m), 715 (w) | CH ₃ C-H gerilme CH ₂ ve CH C-H gerilme CH ₂ ve CH ₃ C-H eğilme CH ₃ deformasyonu (O-CH ₃) CH ₃ sallanma ve C-C (zincir) iskelet tarzlı vibrasyon CH ₂ ve CH ₃ deformasyonu |
| | Anhidrit birimi | 1860 (s), 1780 (vs) 1734 (m-w) 1227 (s, geniş) 1096 (s) 636 (w) | C=O antisim. ve sim. gerilme C=O sim. gerilme C-O-C vibrasyonu C-O-C sim. gerilme CH (-CH-CH- zincirinde) |

| | | | |
|-------------------------------|-------------------------|--|---|
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA)-g-B | Vinil metil eter birimi | 2942 (m-s) 2854 (m) 1475-1420 (m) 1372 (m) 975 (m) 926 (vs) 735 (m-w), 720 (w) | CH ₃ C-H gerilme CH ₂ C-H gerilme (zincir) CH ₂ ve CH ₃ C-H eğilme CH ₃ deformasyonu (O-CH ₃) C-O deformasyonu CH ₃ sallanma ve C-C (zincir) iskelet tarzlı vibrasyon CH ₂ ve CH ₃ deformasyonu |
| | Anhidrit birimi | 1980-1925 (w) 1864 (m-s), 1781 (vs) 1227 (s, geniş) 1094 (s) 650 (w) | C=O gerime (overtonlar) C=O antisim. gerilme C-O-C vibrasyonu C-O-C sim. gerilme CH (-CH-CH- zincirinde) |
| | Maleamid birimi | 1736 (m-s) 1575-1510 (m-w) 1650 (m), 1720 (m-w) 1315 (w) | -COOH grubun C=O gerilimi COO ⁻ gerilme NH-C=O amid I bandı amid III bandı |
| | APBA (Bor) birimi | 3240 (w), 3100, 1600 (m-w) 1565 (m-w), 1545 (m-w) 1443 (m), 1420 (w) 1180 (m, omuz) 770 (w) 702 (m) | fenil grubun CH= gerilimi bororganik grubun B-O bandı B-Ar benzen halka vibrasyonu CH düzlem içi eğilme CH düzlem dışı eğilme O-B-Ar grubun Ar-halka eğilimi |

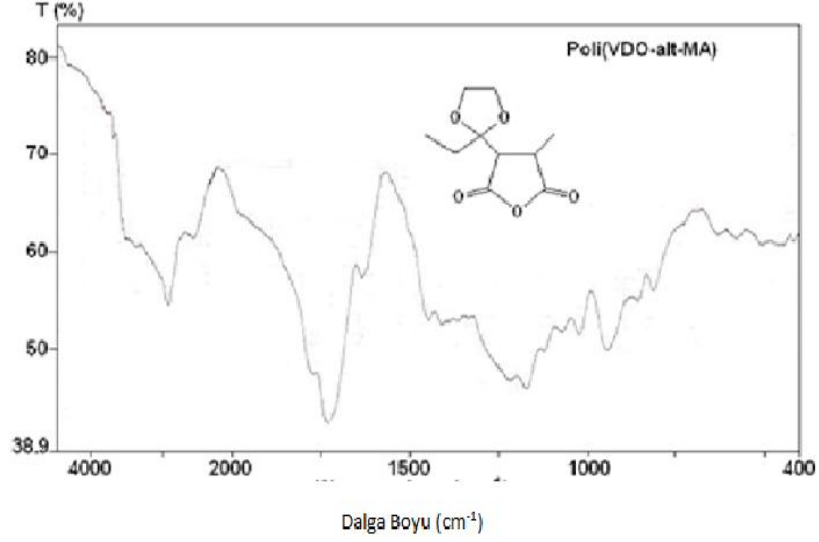
Bu sonuçlar yukarıda incelenen kopolimer sistemlerinde benzer şekilde değerlendirilmiş ve ardışık kopolimerinin anhidrit birimlerinin bir kısmının APBA'nın amin gruplarıyla amidleşmesi kanaatine varılmıştır (Şekil 4.11).



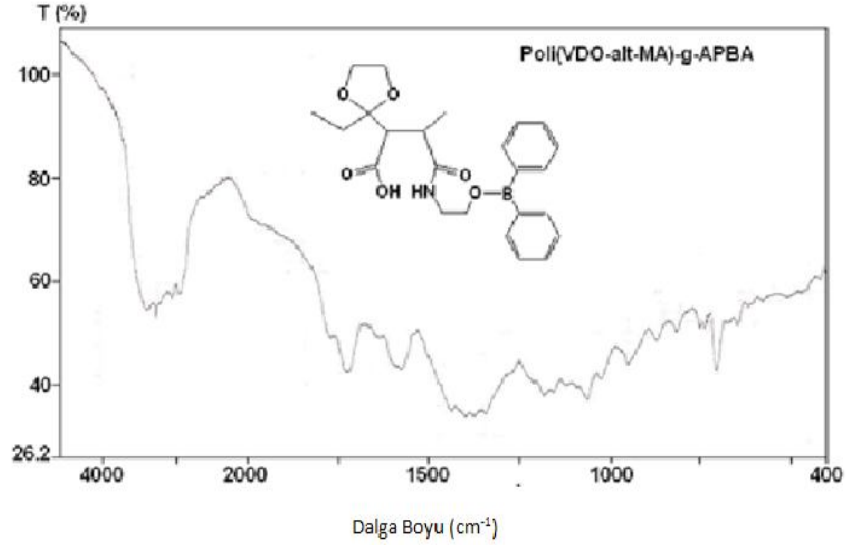
Şekil 4. 11. Poli(VME-*alt*-MA)-g-APBA kopolimerinin sentez şeması.

4.3.1.4. Poli(VDO-*alt*-MA)-g-APBA

Poli(VDO-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin ve B-içeren türevinin FTIR spektrumları Şekil 4.12 ve 4.13'te verilmiştir. Spektral analiz sonuçları ise Tablo 4.8'de açıklanmıştır.



Şekil 4. 12. Poli(VDO-*alt*-MA) kopolimerinin FTIR spektrumu.

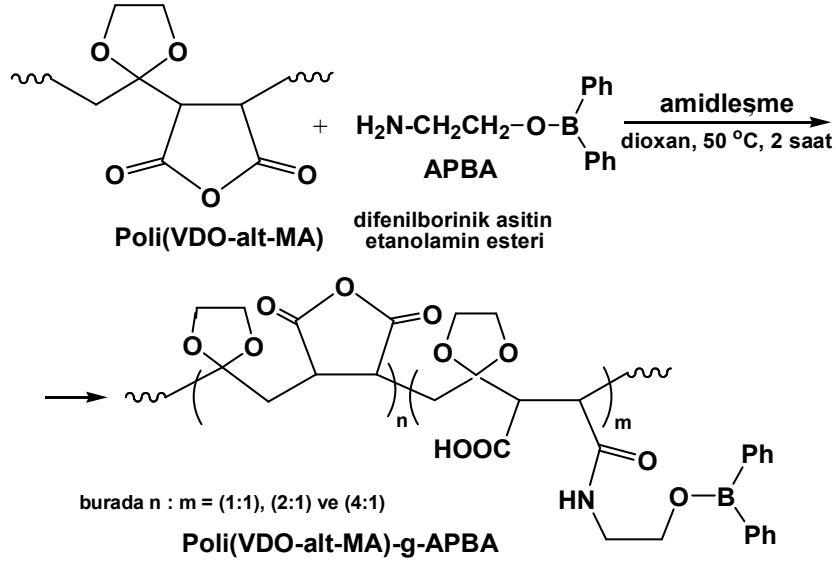


Şekil 4. 13. Poli(VDO-*alt*-MA)-g-APBA bor içeren kopolimerinin FTIR spektrumu.

Tablo 4.8. MA-vinil eter (2-vinil-1,3-dioksalan, VDO) ardışık kopolimerinin ve borıçeren türevinin (B = APBA) FTIR parametreleri ve karakterizasyonu.

| Kopolimerler | Fonksiyonel birimler ve B-fragmentleri | Absorpsiyon bandları (cm ⁻¹) ve karakterizasyonu | |
|-------------------------------|--|--|---|
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) | Vinil dioksalan birimi | 2950 (m), 2940 (s) 2865 (m) 1455 (m-w) 947 (m-s, geniş) 740 (m, omuz) 860 (w), 822 (m) | CH ₂ C-H antisim. gerilme CH ₂ C-H sim. gerilme CH ₂ C-H eğilme iskelet tarzlı vibrasyon C-O deformasyonu CH ₂ deformasyonu halka vibrasyonu |
| | Anhidrit birimi | 1980-1925 (w) 1867 (m, omuz) 1776 (s), 1725 (s) 1225 (m, geniş) 1075 (m-w) 1173 (m), 1026 (m) 675 (w) | C=O gerilme (overtonlar) C=O antisim. gerilme C=O sim. gerilme C-O-C vibrasyonu C-O-C sim. gerilme C-O deformasyonu CH (-CH-CH- zincirinde) |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)-g-B | Vinil dioksalan birimi | 2950-2760 (m-s) 1475-1380 (m-w) 951 (m) 740 (w) | CH ₂ C-H antisim. ve sim.gerilme CH ₂ C-H eğilme C-O deformasyonu CH ₂ sallanma vibrasyonu |
| | Anhidrit birimi | 1980-1925 (w) 1840 (w), 1775 (m) 1725 (m) 1225 (w) 1063 (w-m) 968 w) 646 (w) | C=O gerime (overtonlar) C=O antisim. gerilme C=O sim. gerilme C-O-C vibrasyonu C-O-C sim. gerilme C-O deformasyonu CH (-CH-CH- zincirinde) |
| | Maleamid birimi | 3400 (s, geniş) 3285 (s) 1735 (m) 1580-1520 (m-w) 1640 (m-w) 1340 (w),1273 (w) | -OH grubu (asit) gerilimi H-bağlı NH and OH gerilme -COOH grubun C=O gerilimi -COO ⁻ gerilme NH-C=O amid I bandı amid III bandı |
| | APBA (Bor) birimi | 3240 (s), 3082 (s) 1600 (m-w) 1980-1920 (w) 1435 (m),1398 (m-w) 1175 (m),1160 (m-w) 775 (w) 750 (w) 704 (m-s) 1580 (m), 1125 (w) | fenil grubun CH= gerilimi C=O gerilme (overtonlar) B -Ar benzen halka vibrasyonu CH düzlem içi eğilme CH düzlem dışı eğilme fenil grubu (mono-sub. benzen) O-B-Ar grubun Ar-halka eğilimi bororganik grubun B-O bandı (veya COO ⁻ gerilme) |

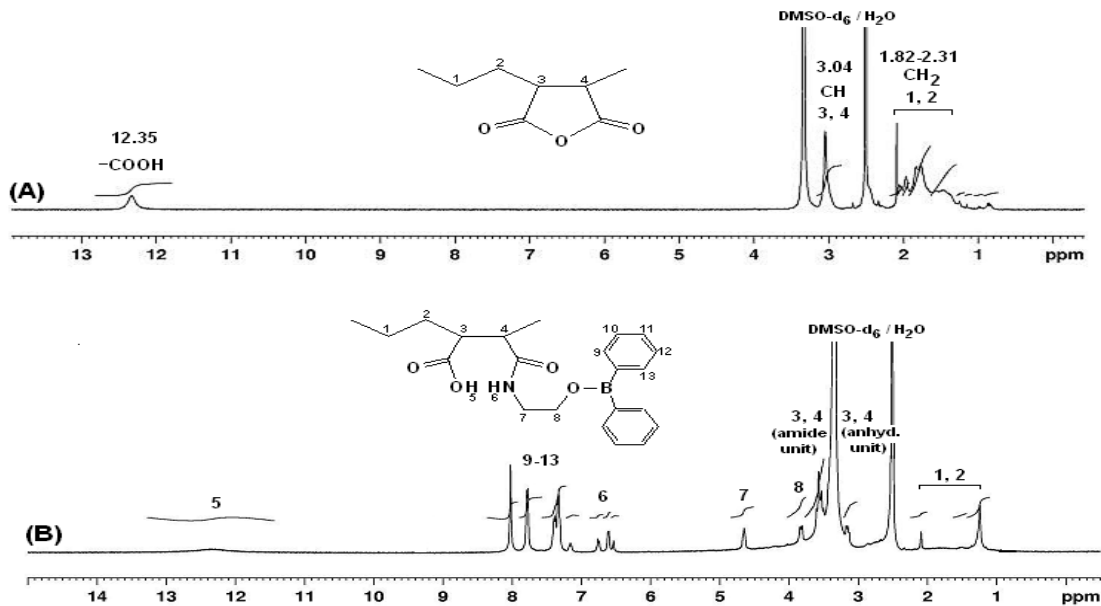
Bu açıklamaları dikkate alarak ardışık kopolimerin amidleşme reaksiyonunun genel şeması Şekil 14'te gösterildiği gibidir.

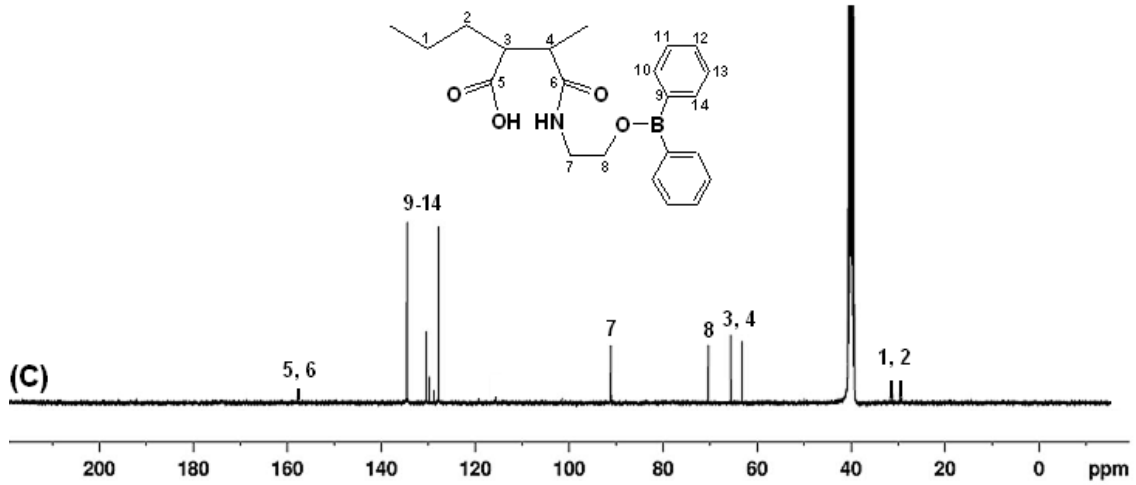


Şekil 4.14. Poli(VDO-*alt*-MA)-g-APBA kopolimerinin sentez şeması.

4.3.2. ^1H (^{13}C) NMR yapısal analizleri

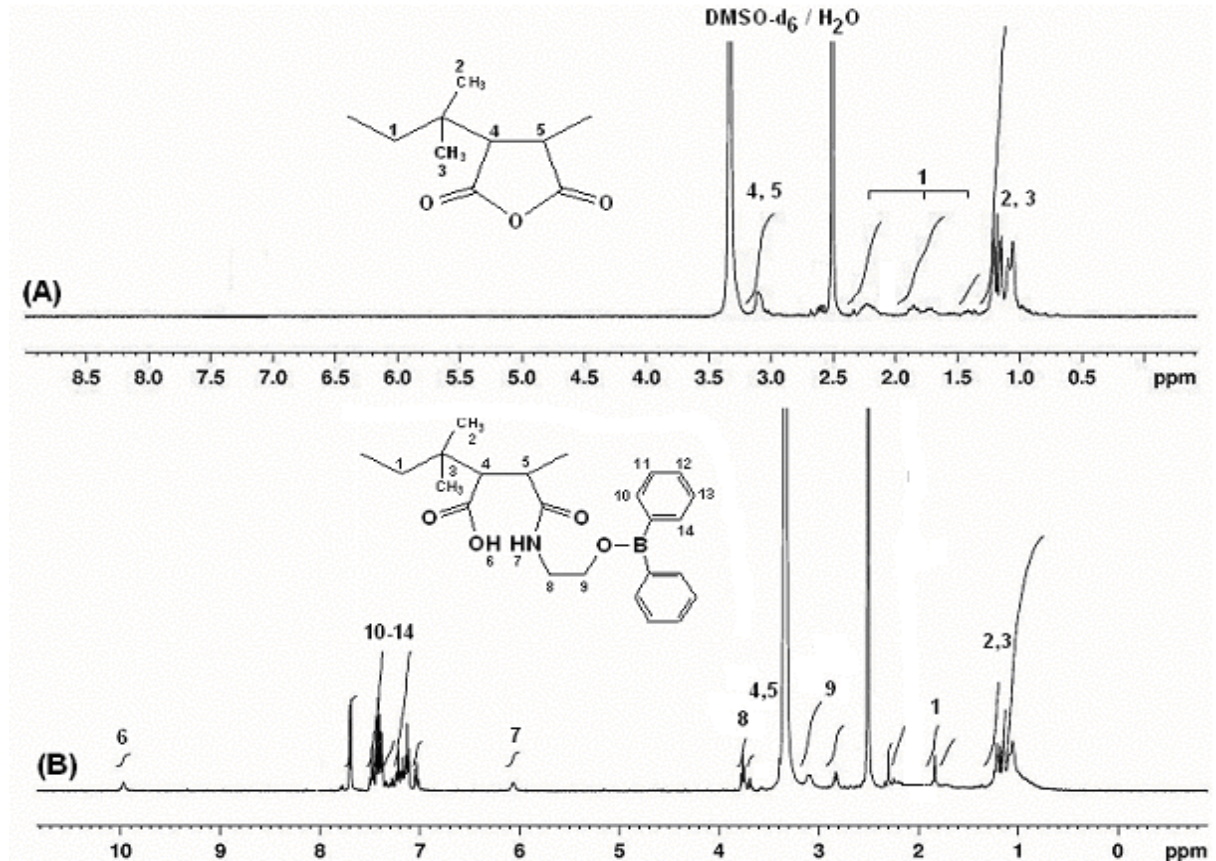
MA monomerinin α -olefinlerle (etilen ve izobütülen-1) ve vinil eterlerle (vinil metil eter ve 2-vinil-1,3-dioksalan) ardışık kopolimerlerinin ve bu kopolimerlerin bor içeren türevlerinin yapıları proton (^1H) ve karbon 13 (^{13}C) NMR spektroskopi yöntemiyle de incelenerek desteklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4-15, 4-16, 4-17, 4-18'de verilmiş ve Tablo 4.9 ve 4.10'da özetlenmiştir.

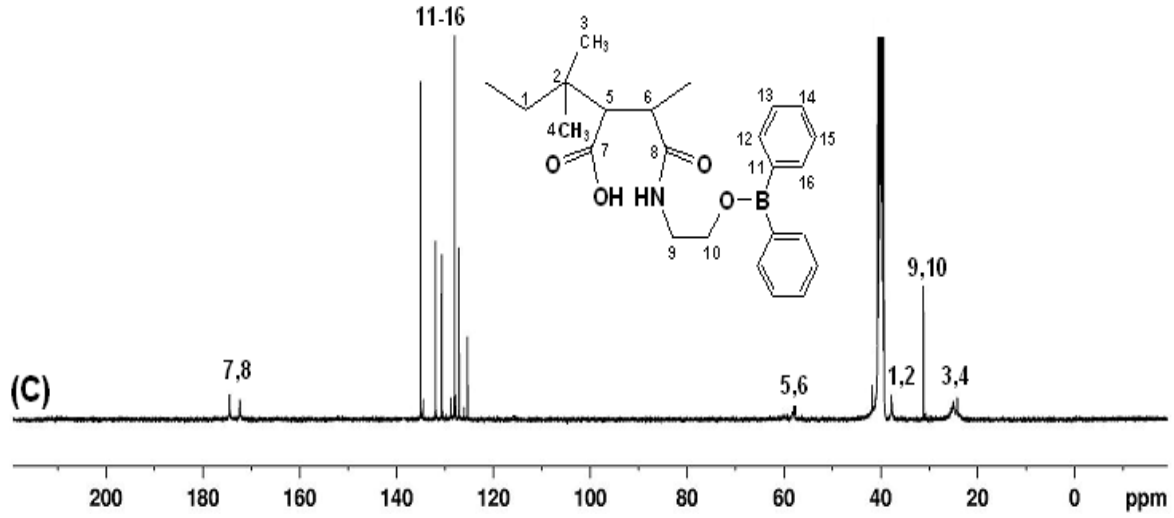




Şekil 4.15. Poli(*E-alt*-MA) kopolimerinin ve poli(*E-alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren türevinin ^1H NMR (A ve B) ve ^{13}C NMR (C) spektrumları.

Şekil 4.15'te Poli(*E-alt*-MA) kopolimerinin ve poli(*E-alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren türevinin ^1H NMR (A ve B) ve ^{13}C NMR (C) spektrumlarından sentezlenen Poli(*E-alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinde, bor içermeyen kopolimerinden farklı olarak amid grupları, maleamid birimi, APBA birimi ve fenil halkasının olduğu gözlenmektedir.

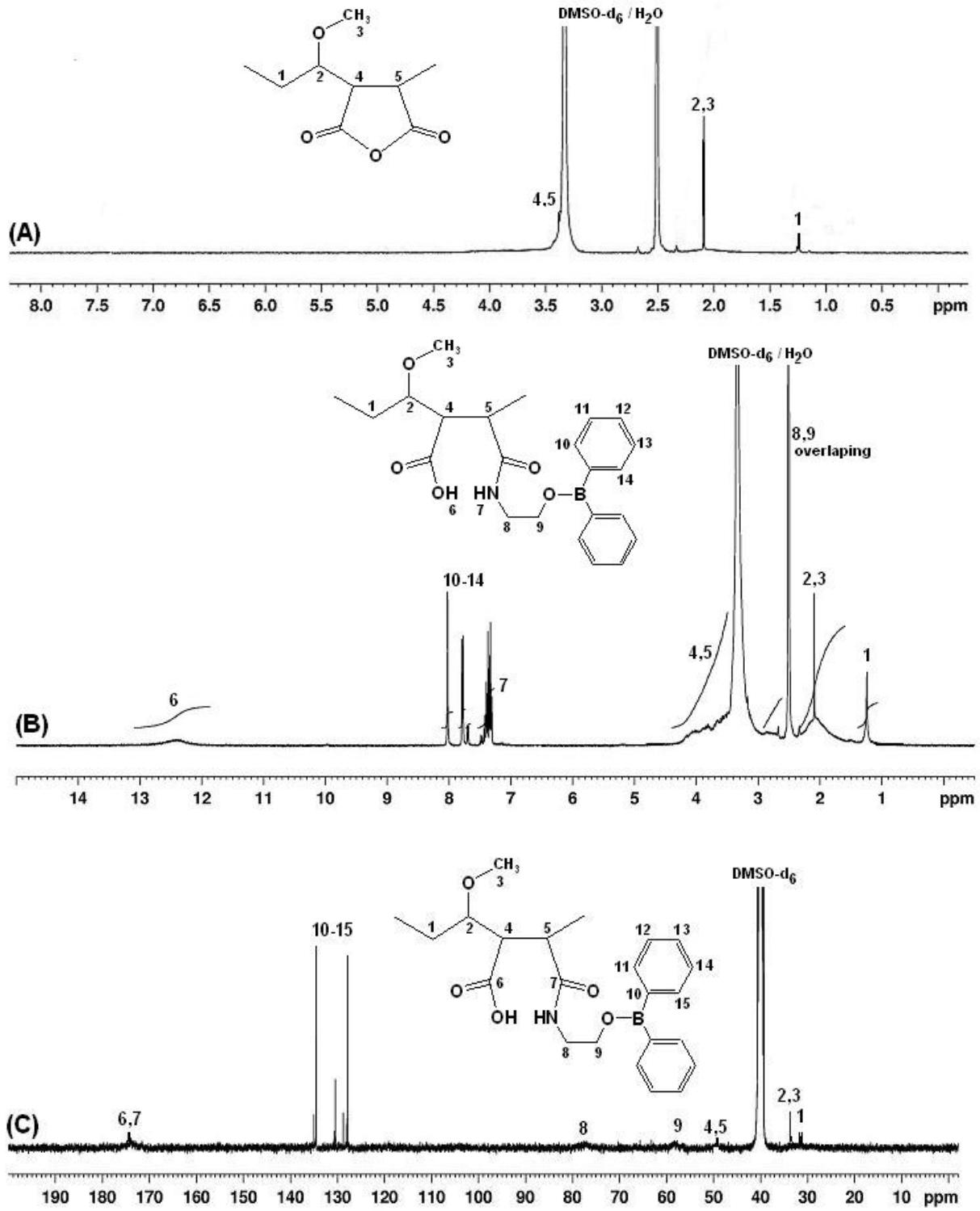




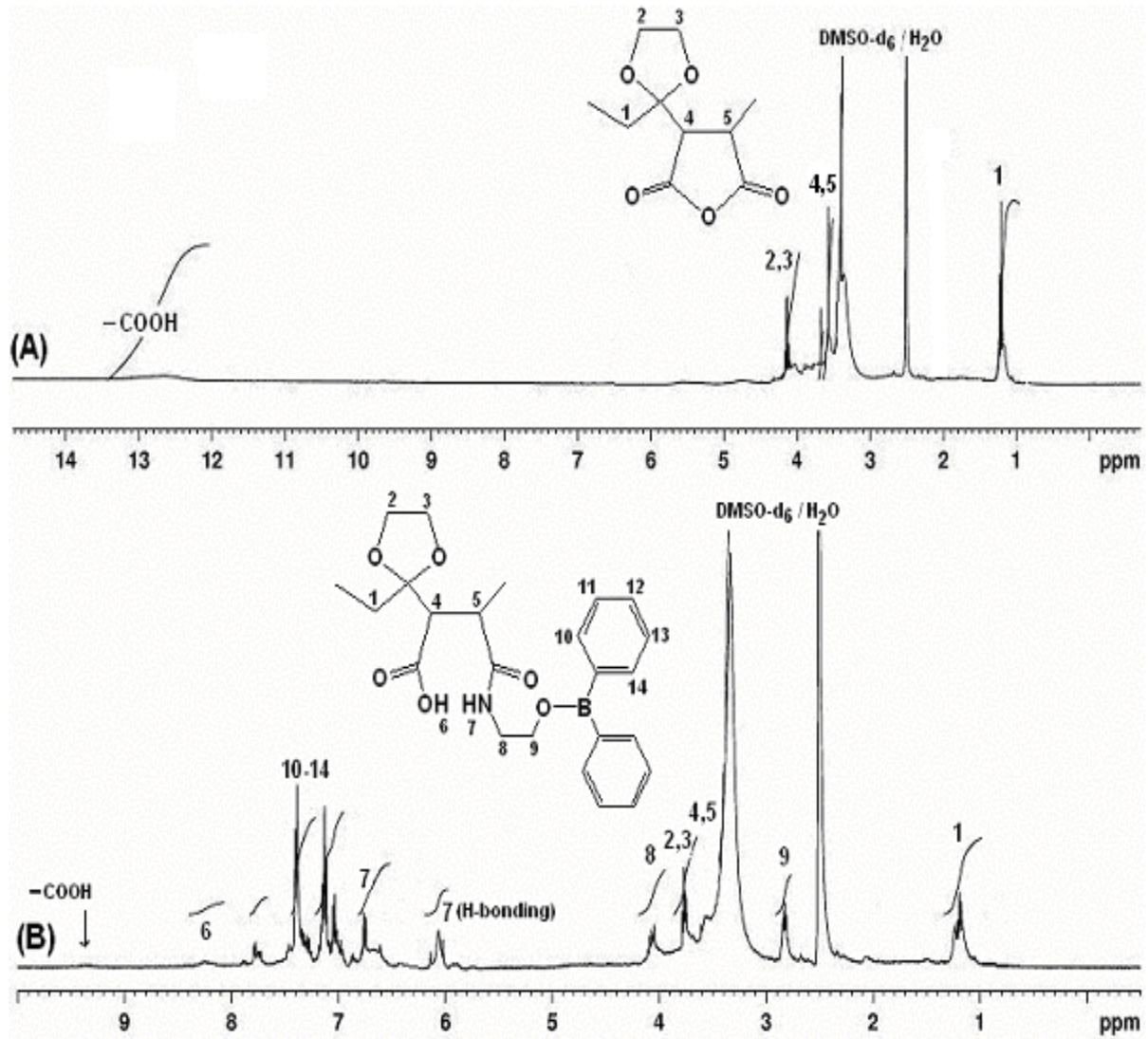
Şekil 4.16. Poli(i-Bu-*alt*-MA) kopolimerin ve poli(i-Bu-*alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren türevinin ¹H NMR (A ve B) ve ¹³C NMR (C) spektrumları.

Şekil 4.16 da Poli(i-Bu-*alt*-MA) kopolimerinin ve poli(i-Bu-*alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren türevinin ¹H NMR (A ve B) ve ¹³C NMR (C) spektrumlarından bor içermeyen kopolimerinden farklı olarak sentezlenen poli(i-Bu-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinde amid grupları, maleamid birimi, APBA birimi ve fenil halkasının olduğu gözlenmektedir.

Aşağıda verilen Şekil 4.17 de ise Poli(VME-*alt*-MA) kopolimerin ve poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren türevinin ¹H NMR (A ve B) ve ¹³C NMR (C) spektrumlarından, poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinde bor içermeyen kopolimerinden farklı olarak amid grupları, geniş maleamid birimi, fenil halkası ve APBA biriminin olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4. 17. Poli(VME-*alt*-MA) kopolimerin ve poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren türevinin ^1H NMR (A ve B) ve ^{13}C NMR (C) spektrumları.



Şekil 4. 18. Poli(VDO-*alt*-MA) kopolimerin (A) ve poli(VDO-*alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren türevinin (B) ¹H NMR spektrumları.

Şekil 4.18 de Poli(VDO-*alt*-MA) kopolimerin (A) ve poli(VDO-*alt*-MA)-*g*-APBA bor içeren türevinin (B) ¹H NMR spektrumlarından, poli(VDO-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinde bor içermeyen kopolimerinden farklı olarak geniş maleamid birimi, fenil halkası APBA birimi ve amid gruplarının olduğu gözlenmektedir. Bu kopolimerin proton ve ¹³C NMR parametreleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.9. Sentezlenen kopolimerlerin kimyasal yapılarını karakterize eden ¹H NMR parametreleri.

| Kopolimerler | δ (ppm) | Fonksiyonel gruplar |
|--|--|---|
| Poli(E- <i>alt</i> -MA) | 12.35 3.04 1.82-2.31 | -COOH kısmen hidroliz olmuş MA -CH-CH- anhidrit birimi -CH ₂ -CH ₂ - etilen birimi |
| Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 12.35 7.18-8.07 6.52-6.75 4.64 3.76 3.63 3.18 1.25-2.06 | -COOH maleamid birimi -B-C ₆ H ₅ fenil halkası -NH-C=O amid grubu -CH ₂ -NH APBA birimi -CH ₂ -O APBA birimi -CH-C=O amid grubu -CH-C=O anhidrit birimi -CH ₂ -CH ₂ - etilen birimi |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) | 1.38-2.24 1.05-1.25 3.16 | -CH ₂ bütülen birimi -CH ₃ bütülen birimi -CH-CH- anhidrit birimi |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 9.95 7.04-7.76 6.07 3.55-3.82 2.85-3.16 3.35-3.48 1.81 1.02-1.21 | -COOH maleamid birimi -B-C ₆ H ₅ fenil halkası -NH-C=O amid grubu -CH ₂ -NH APBA birimi -CH ₂ -O APBA birimi -CH-CH- anhidrit birimi -CH ₂ bütülen birimi (ana zincir) -CH ₃ bütülen birimi |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA) | 1.23 2.11 2.08 3.38 | -CH ₂ VME birimi (ana zincir) -CH-O VME birimi (ana zincir) -CH ₃ -O VME birimi -CH-CH- anhidrit birimi |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 1.25 1.83-2.29 2.08 3.55-4.16 12.45 7.31-8.05 2.45* 3.52* | -CH ₂ VME birimi (ana zincir) -CH-O VME birimi (ana zincir) -CH ₃ -O VME birimi -CH-CH- anhidrit birimi -COOH (geniş) maleamid birimi -B-C ₆ H ₅ fenil halkası -CH ₂ -NH APBA birimi -CH ₂ -O APBA birimi |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) | 1.15 4.05-4.22 3.65-4.06 12.60 | -CH ₂ VDO birimi (ana zincir) -CH ₂ -O VDO birimi (yan zincir) -CH-CH- anhidrit birimi -COOH kısmen hidroliz olmuş MA |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 1.15 3.75 3.41-3.56 4.06 2.81 7.05-7.79 6.51-6.85 5.76-6.22 9.45 8.25 | -CH ₂ VDO birimi (ana zincir) -CH ₂ -O VDO birimi -CH-CH- anhidrit birimi -CH ₂ -NH APBA birimi -CH ₂ -O APBA birimi -B-C ₆ H ₅ fenil halkası -NH-C=O (serbest amid grubu) -NH-C=O (H-bağlı amid grubu) -COOH kısmen hidroliz olmuş MA -COOH (geniş) maleamid birimi |

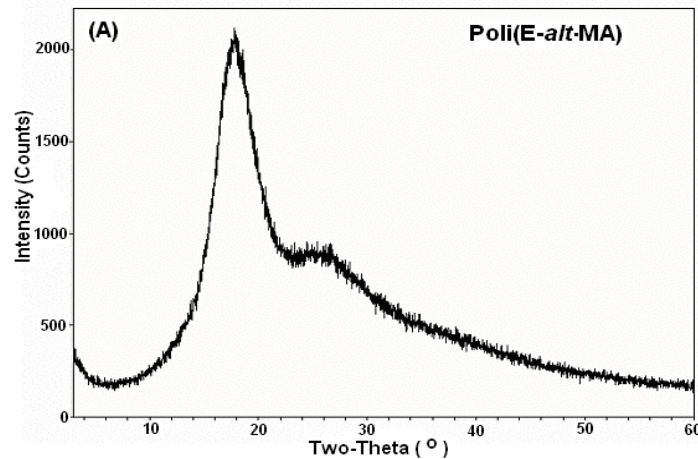
* Komşu piklerle kısmen karışmıştır (üst-üste veya omuz şeklinde).

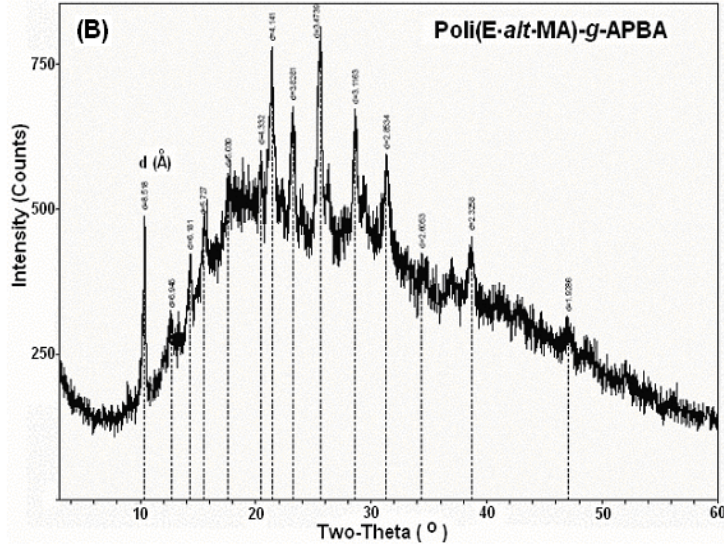
Tablo 4.10. Sentezlenen bor içeren kopolimerlerin kimyasal yapılarını karakterize eden ^{13}C NMR parametreleri.

| Kopolimerler | δ (ppm) | Fonksiyonel gruplar |
|--|---|--|
| Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 157.8 127.8-134.5 6.52-6.75 91.10 70.38 63.20 66.82 31.45 29.33 | -C=O maleamid ve MA birimleri -B-C ₆ H ₅ benzen halkası -NH-C=O amid grubu -CH ₂ -NH APBA birimi -CH ₂ -O APBA birimi -CH-C=O amid grubu -CH-C=O anhidrit birimi -CH ₂ -CH ₂ - etilen birimi -CH ₂ -CH ₂ - etilen birimi |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 172.1-174.0 125.2-134.8 31.05 37.80 58.10 37.80 24.32 | -C=O maleamid ve MA birimleri -B-C ₆ H ₅ fenil halkası -CH ₂ -NH APBA birimi -CH ₂ -O APBA birimi -CH-CH- anhidrit birimi -CH ₂ bütülen birimi (ana zincir) -CH ₃ bütülen birimi (yan zincir) |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 174.4 128.0-136.0 77.20 58.01 49.08 30.35 30.15 | -C=O maleamid ve MA birimleri -B-C ₆ H ₅ benzen halkası -CH-NH APBA birimi -CH-O APBA birimi -CH-CH- maleamid ve MA birimleri -CH ₃ -O VME birimi -CH ₂ VME birimi (ana zincir) |

4.3.3. X Işını Saçılması (XRD) fiziksel yapı analizleri:

Ardışık kopolimerlerin ve B-içeren türevlerinin fiziksel yapıları; amorf/kristal alanları, kristalleşme dereceleri ve difraksiyon parametreleri, XRD metodu ile incelenmiştir. X ışını saçılması yöntemi, polimerin toz örneğinde bulunan kristal ve amorf bölgelerin farklı şiddette X ışını saçılması vermesine dayanır ve polimerlerin kristalleşme derecelerinin ve kompleksleşmiş polimerik yapılarının oluşum mekanizmalarının belirlenmesi hakkında bilgi verir.



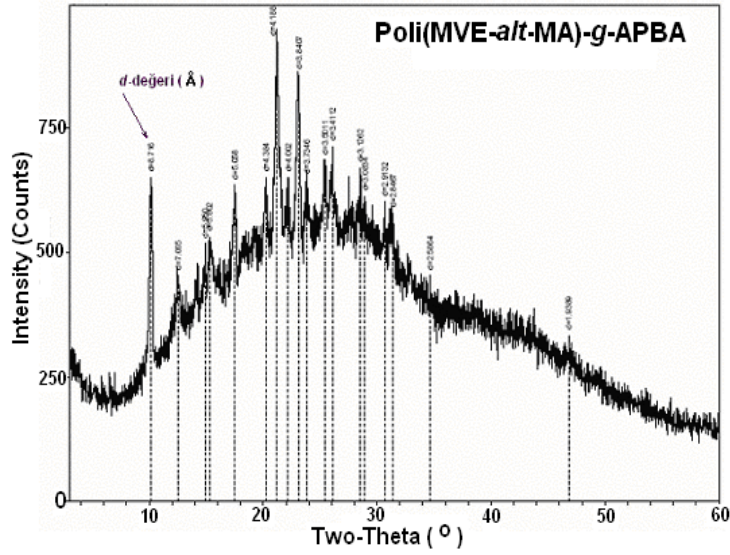


Şekil 4.19. Poli(E-*alt*-MA) (A) ve poli(E-*alt*-MA)-g-APBA (B) kopolimerlerinin XRD spektrumları.

Şekil 4.19 (A) , Poli(E-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin amorf yapıda olduğunu Şekil 4.19 (B) ise poli(E-*alt*-MA)-g-APBA bor içeren türevinin yarı-kristal yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 4.11. Poli(E-*alt*-MA)-g-APBA kopolimerin XRD parametreleri.

| Pik No. | 2θ (°) | d(Å) | Fon | Yüksek. | Y (%) | Alan | A (%) |
|---------|--------|------|-----|---------|-------|------|-------|
| 1 | 10.37 | 8.51 | 179 | 309 | 92.1 | 4174 | 44.5 |
| 2 | 12.73 | 6.94 | 251 | 69 | 20.6 | 1622 | 17.3 |
| 3 | 14.32 | 6.18 | 310 | 112 | 33.5 | 1702 | 18.1 |
| 4 | 15.46 | 5.73 | 366 | 114 | 34.0 | 3237 | 34.5 |
| 5 | 17.62 | 5.03 | 490 | 72 | 21.5 | 914 | 9.7 |
| 6 | 20.48 | 4.33 | 513 | 88 | 26.1 | 615 | 6.6 |
| 7 | 21.44 | 4.19 | 506 | 273 | 81.2 | 6145 | 66.5 |
| 8 | 23.22 | 3.83 | 477 | 200 | 59.5 | 3536 | 38.8 |
| 9 | 25.62 | 3.48 | 465 | 336 | 100 | 9393 | 100 |
| 10 | 28.62 | 3.12 | 468 | 204 | 60.7 | 4956 | 52.8 |
| 11 | 31.32 | 2.85 | 437 | 157 | 46.6 | 3862 | 41.2 |
| 12 | 34.39 | 2.61 | 358 | 66 | 19.7 | 1287 | 13.7 |
| 13 | 38.68 | 3.32 | 346 | 107 | 31.9 | 2300 | 24.5 |
| 14 | 47.08 | 1.93 | 259 | 55 | 16.4 | 959 | 10.2 |

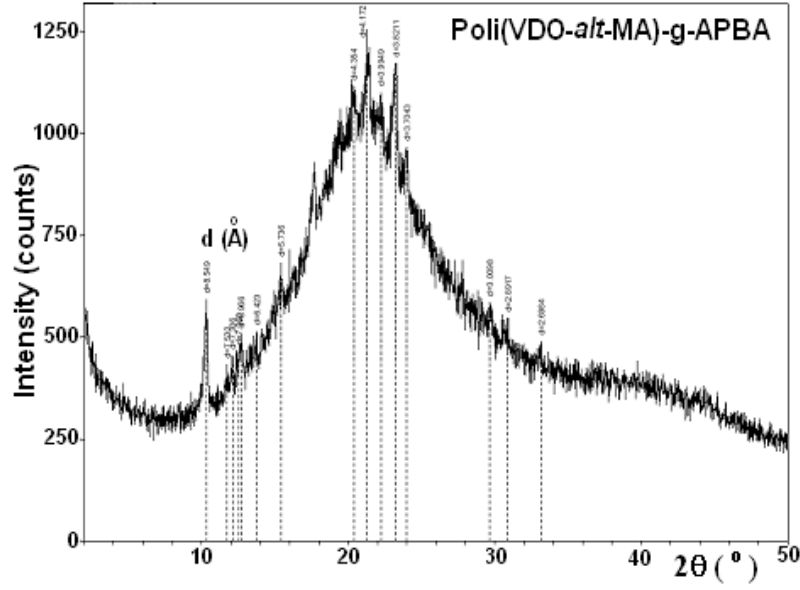


Şekil 4. 20. Bor içeren poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin XRD parametreleri ve spektrumu.

Şekil 4.19 ve 4.20 'de gibi Poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA ve poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA amidleşmiş bor içeren kopolimerlerinin sırasıyla %30.2 ve %26.5 kristalleşme derecesine sahiptir.

Tablo 4.12. Poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerin XRD parametreleri.

| Pik No. | 2θ (°) | d(Å) | Fon | Yüksek. | Y (%) | Alan | A (%) |
|---------|--------|------|-----|---------|-------|------|-------|
| 1 | 10.14 | 8.72 | 267 | 383 | 93.5 | 7057 | 92.1 |
| 2 | 12.52 | 7.06 | 347 | 107 | 26.2 | 2659 | 34.7 |
| 3 | 14.88 | 5.95 | 428 | 90 | 22.0 | 396 | 5.2 |
| 4 | 15.26 | 5.80 | 419 | 112 | 27.3 | 3181 | 41.5 |
| 5 | 17.52 | 5.06 | 457 | 178 | 43.3 | 2688 | 35.1 |
| 6 | 20.24 | 4.38 | 518 | 132 | 32.3 | 1547 | 20.2 |
| 7 | 21.20 | 4.19 | 539 | 410 | 100.0 | 7665 | 100.0 |
| 8 | 22.19 | 4.00 | 541 | 109 | 26.6 | 773 | 10.1 |
| 9 | 23.14 | 3.84 | 535 | 321 | 78.3 | 5709 | 74.5 |
| 10 | 23.81 | 3.73 | 538 | 109 | 26.5 | 1075 | 14.0 |
| 11 | 25.42 | 3.50 | 573 | 112 | 27.2 | 1177 | 15.4 |
| 12 | 26.10 | 3.41 | 564 | 149 | 36.3 | 1731 | 22.6 |
| 13 | 28.53 | 3.13 | 543 | 126 | 30.8 | 1589 | 20.7 |



Şekil 4. 21. XRD spektrum: Poli(VDO-*alt*-MA)-g-APBA.

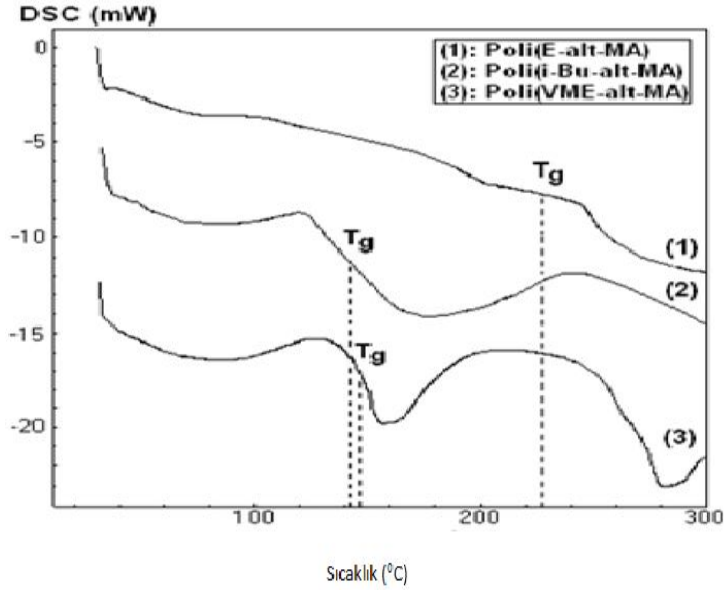
Şekil 4.21'de gibi Poli(VDO-*alt*-MA)-g-APBA amidlenmiş bor içeren kopolimeri % 27.8 kristallenme derecesine sahiptir. Bu şekillerden, graft radikal kopolimerizasyonuna uğrayan kopolimerlerin kristal bölgelerinin önemli derecede arttığı ve bor içeren kopolimerlerin yarı-kristal yapıda oldukları anlaşılmaktadır.

4.3.4. Kopolimerlerin ısısal davranışları (DSC-TGA-DTA analizleri)

Termal özellikler polimer materyallerinin ısı ile değişen özellikleridir. Bunlar Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), DTA gibi termal analiz teknikleri ile incelenir. Bilindiği üzere polimerlerin ve materyallerin termal özelliklerini belirlemede kullanılan analiz tekniklerinden DSC ve TGA/DTA en çok kullanılan iki tekniktir. DSC polimerlerin termal dönüşüm davranışını etkili bir şekilde belirlemek için kullanılır. TGA bozunma başlangıcında termal stabiliteyi gösterir.

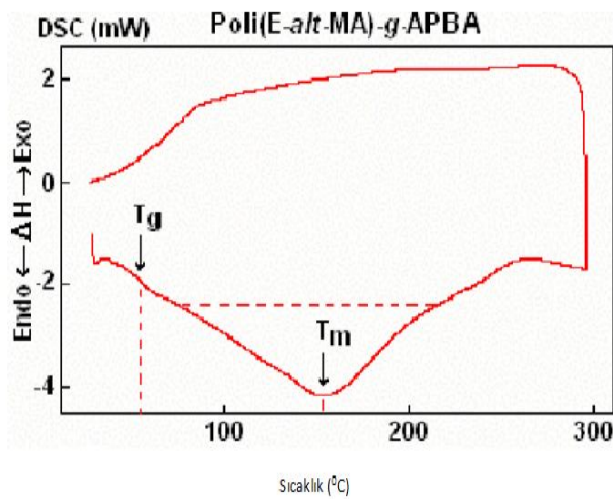
Ardışık kopolimer ve sentezlenen kopolimerlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) eğrileri Şekil 4.22, 4.23, 4.25, 4.27 ve 4.29'da verilmiştir. Bu eğriler kıyaslandığında ardışık kopolimerler ile bor ile graflanmış ardışık kopolimerlere göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerde oluşan makromoleküler segmentleri hareketlerinin sıcaklığa bağlı geçişi olarak değerlendirilir. Bor ile graflanmamış kopolimerlerin yalnız camsı geçiş davranışı göstermesine rağmen, ardışık kopolimerlerin hem camsı geçiş hem de erime faz

geçiş gösterdikleri görülmektedir. Bunların T_g hem T_m değerlerine sahip olmaları bunların daha düzenli, yarı kristalik fiziksel yapıda olduklarını göstermektedir.



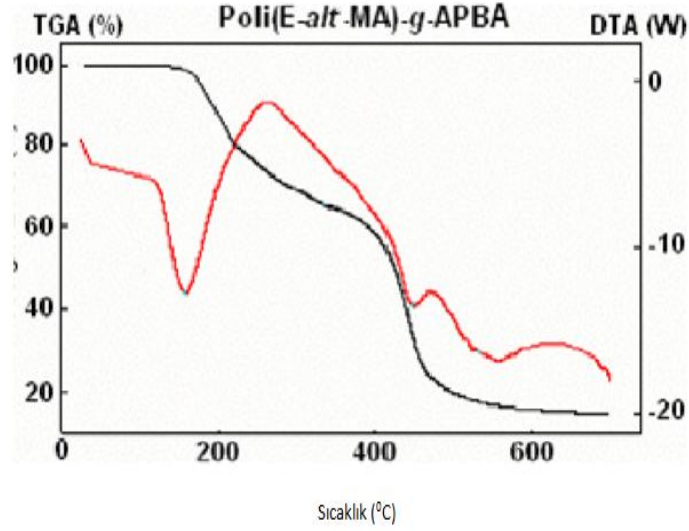
Şekil 4.22. Ardışık kopolimerlerin DSC eğrileri.

Şekil 4.22'de poli(i-Bu-*alt*-MA), poli(E-*alt*-MA) ve poli(VME-*alt*-MA) ardışık kopolimerlerinin DSC eğrileri, bor içeren türevleri ile kıyaslanmak amacıyla verilmiştir. Söz konusu kopolimerlerin camı geçiş sıcaklıkları sırasıyla şöyledir: 141°C, 234°C ve 148°C'dir. Ayrıca hiçbir kopolimerde erime endopiklerinin oluşmadığı da görülmektedir.

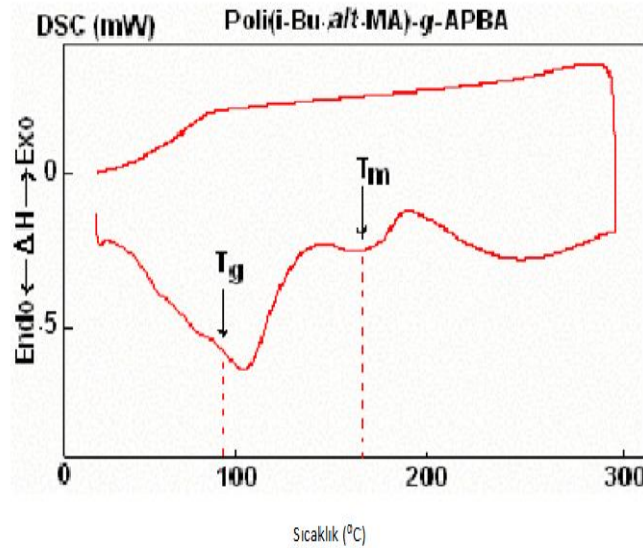


Şekil 4. 23. B-içeren poli(E-*alt*-MA)-g-APBA kopolimerinin DSC eğrisi. Azot atmosferinde ısıtma hızı 5 °C/dak.

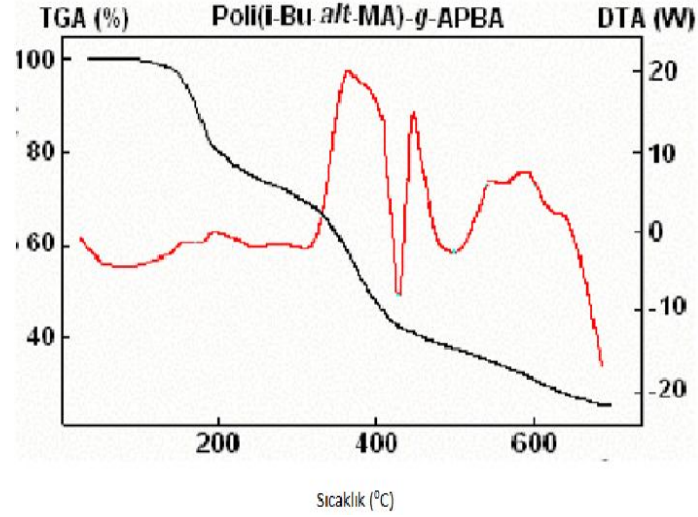
Şekil 4.23'te verilen DSC eğrisine göre bor içeren poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinde erime sıcaklığı 154.9 °C 'dir. Şekil 4.24' te görülen termogravimetrik (TGA) eğrisine göre bu kopolimerinin bozunma sıcaklıkları(birinci ve ikinci) 170°C ve 390°C'dir.Şekil 4.22 ile kıyaslandığında bor içermeyen kopolimerine göre daha üstün performanslı ısıl özelliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 24. Bor içeren poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin (-) TGA ve (-) DTA eğrileri. Azot atmosferinde ısıtma hızı 5 °C/dak.

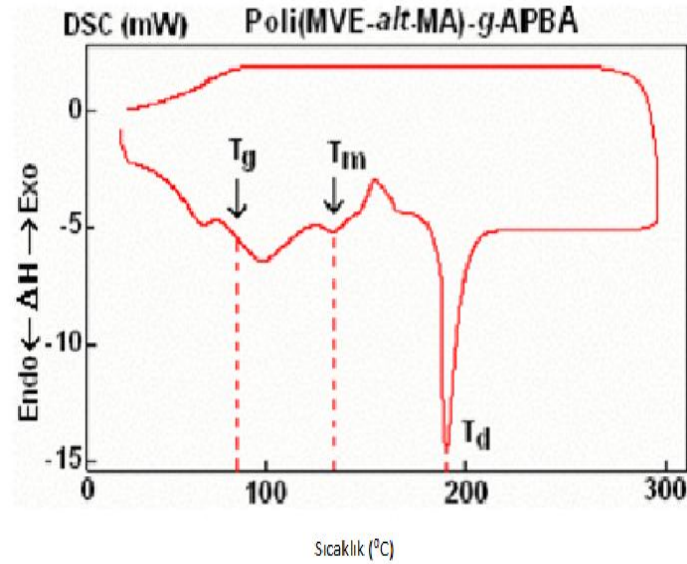


Şekil 4. 25. Bor içeren poli(i-Bu-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin DSC eğrisi. Azot atmosferinde ısıtma hızı 5 °C/dak.

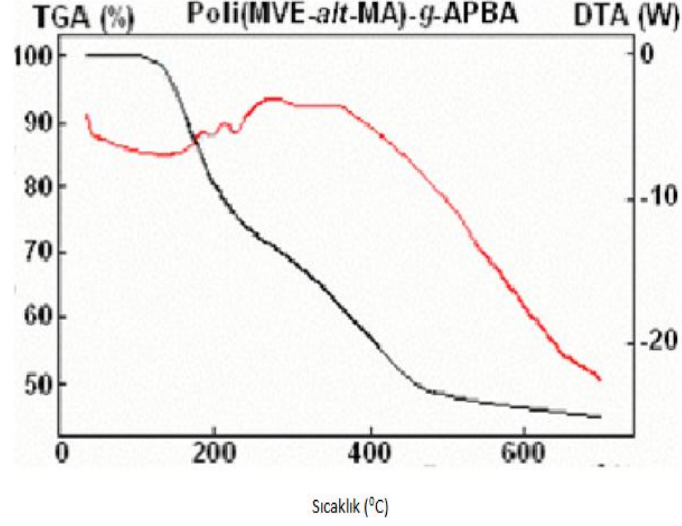


Şekil 4. 26. Bor içeren poli(i-Bu-alt-MA)-g-APBA kopolimerinin (-)TGA ve (-)DTA eğrileri Azot atmosferinde ısıtma hızı 5 °C/dak.

Şekil 4.25'te verilen DSC eğrisine göre bor içeren poli(i-Bu-alt-MA)-g-APBA kopolimerinde erime sıcaklığı 167 °C'dir. Şekil 4.26'da görülen termogravimetrik (TGA) eğrisine göre bu kopolimerinin bozunma sıcaklıkları(birinci ve ikinci) 184°C ve 380°C'dir. Bor içermeyen kopolimerine göre daha üstün performanslı ısıl özelliklere sahiptir.

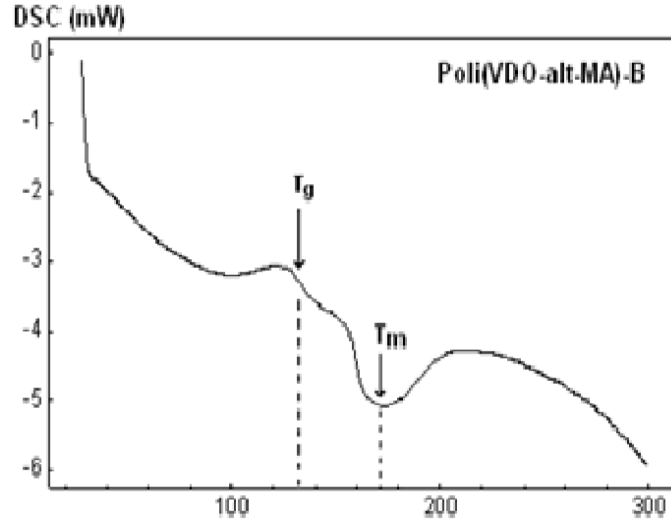


Şekil 4. 27. Bor içeren poli(VME-alt-MA)-g-APBA kopolimerinin DSC eğrisi. Azot atmosferinde ısıtma hızı 5 °C/dak.

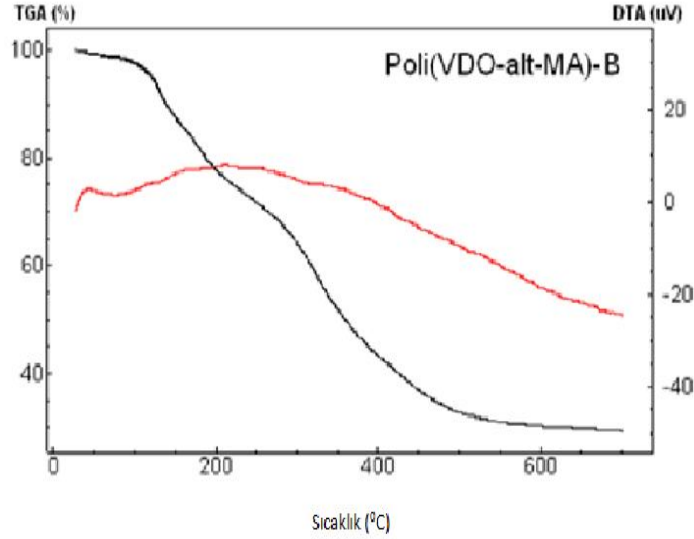


Şekil 4.28. Bor içeren poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin (–)TGA ve (–)DTA eğrileri. Azot atmosferinde ısıtma hızı 5°C/dak.

Şekil 4.27’de verilen DSC eğrisine göre bor içeren poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinde erime sıcaklığı 136 °C ‘dir. Şekil 4.28’de görülen termogravimetrik (TGA) eğrisine göre bu kopolimerinin bozunma sıcaklıkları(birinci ve ikinci) 188°C ve 216°C’dir. Bor içermeyen kopolimerine göre daha üstün performanslı ısıl özelliklere sahiptir.



Şekil 4. 29. Bor içeren poli(VDO-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin DSC eğrisi. Azot atmosferinde ısıtma hızı 5 °C/dak.



Şekil 4. 30. Bor içeren poli(VDO-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin DTA eğrisi. Azot atmosferinde ısıtma hızı 5 °C/dak.

Şekil 4.29'da verilen DSC eğrisine göre bor içeren poli(VDO-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinde erime sıcaklığı 172 °C 'dir. Şekil 4.30'da görülen termogravimetrik (TGA) eğrisine göre bu kopolimerinin bozunma sıcaklıkları (birinci ve ikinci) 165 °C ve 280°C'dir. Bor içermeyen kopolimerine göre daha üstün performanslı ısıl özelliklere sahiptir.

Şekil 4.22-4.29'da verilen DSC eğrilerine göre kristalleşme piklerinin oluşmayıp erime endopiklerinin oluşması, B-içeren kopolimerlerin moleküler arası veya moleküller içi güçlü hidrojen-bağları oluşturabilen anhidrit, amid, karboksil ve bororganik gruplarına ve makromoleküler segmentlerin hidrofilik/hidrofobik dengeye sahip olmalarından dolayıdır. Şekil 4.24, 4.26, 4.28'de görülen termogravimetrik eğrilerine (TGA) göre ardışık kopolimerlerin ve bor içerikli kopolimerlerin ısıl bozunurluk parametreleri karşılaştırıldığında bor içerikli kopolimerlerin yan zincirinde oluşan ısıl kararlı kompleksleşmiş karboksil, amid ve difenilborinat gruplarının oluşumu nedeniyle daha üstün performanslı ısıl özelliklere sahip oldukları anlaşılmaktadır.

Tablo 4. 13'te ardışık ve bor içerikli kopolimerlerin ısıl davranışları sayısal olarak gösterilmiştir. Bu verilerden bor içerikli kopolimerlerin daha üstün performanslı ısıl özelliklere sahip oldukları da görülmektedir.

Tablo 4.14. Ardışık ve bor içerikli kopolimerlerin ısıl davranışları.

| Kopolimerler | DSC analizi | | TGA-DTA analizi | | | | | |
|--|---------------|---------------|------------------|------------------|-----------------|------|------|----------|
| | T_g (°C) | T_m (°C) | T_{d1} (°C) | T_{d2} (°C) | Kütle kaybı (%) | | | |
| | | | | | 175 | 200 | 300 | 600 (°C) |
| Poli(E- <i>alt</i> -MA) | 234.0 | – | | | | | | |
| Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 45.1 | 154.9 | 170 | 390 | 2.5 | 9.5 | 35.0 | 83.5 |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) | 141.0 | – | | | | | | |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 92.8 | 167.2 | 184 | 380 | 3.6 | 17.8 | 30.2 | 43.4 |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA) | 148.0 | – | | | | | | |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 80.2 | 136.3 | 188 | 216 | 4.7 | 15.6 | 32.5 | 52.3 |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) | 156.0 | – | 185 | 350 | 15.0 | 27.0 | 35.6 | |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | 131.7 | 172.0 | 165 | 280 | 5.2 | 21.0 | 25.2 | 71.2 |

* T_g cam geçirgenlik sıcaklığı, T_m erime sıcaklığı, T_{d1} ve T_{d2} iki basamaklı bozunma sıcaklığı.

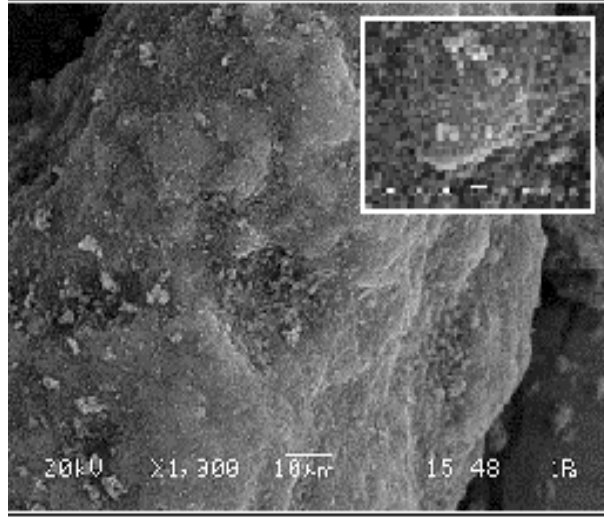
Tablo 4.14. Ardışık ve bor içerikli kopolimerlerin fiziksel yapısı, erime entalpisi (ΔH) ve kristalleşme derecesi (χ_c).

| Kopolimerler | Fiziksel yapı çeşiti | XRD analizi χ_c (%) |
|--|----------------------|--------------------------|
| Poli(E- <i>alt</i> -MA) | amorf | – |
| Poli(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | yarı-kristal | 30.2 |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA) | amorf | – |
| Poli(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | yarı-kristal | 16.7 |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA) | amorf | – |
| Poli(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | yarı-kristal | 26.5 |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA) | amorf | – |
| Poli(VDO- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -APBA | yarı-kristal | 27.8 |

Tablo 4.14'ten graft radikal kopolimerizasyonuna uğrayan kopolimerlerin kristal bölgelerinin önemli derecede arttığı görülmektedir.

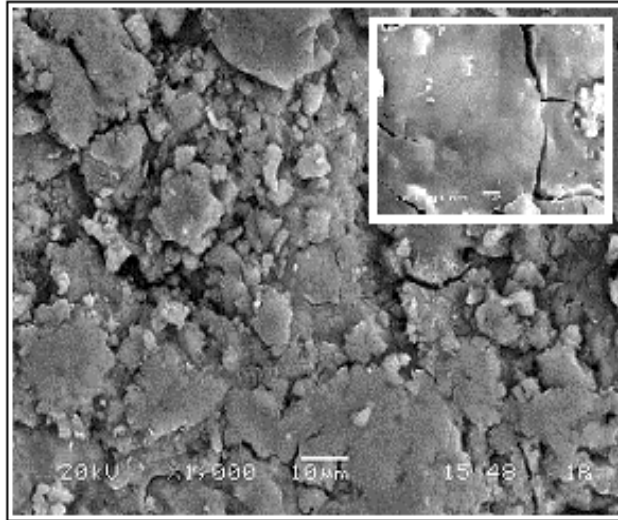
4.3.5 SEM yüzey morfoloji analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanarak yapılan araştırmaların amacı, sentezlenen kopolimerlerin yüzey morfoloji özelliklerini ardışık kopolimerlerin morfolojik özellikleriyle karşılaştırarak incelemektir. Şekil 4.30'da poli(E-*alt*-MA) ardışık kopolimerinin, şekil 4.31'de poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA ve şekil 4.32'de poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA yüzey morfoloji özellikleri SEM mikroskobu ile taranarak incelenmiştir.

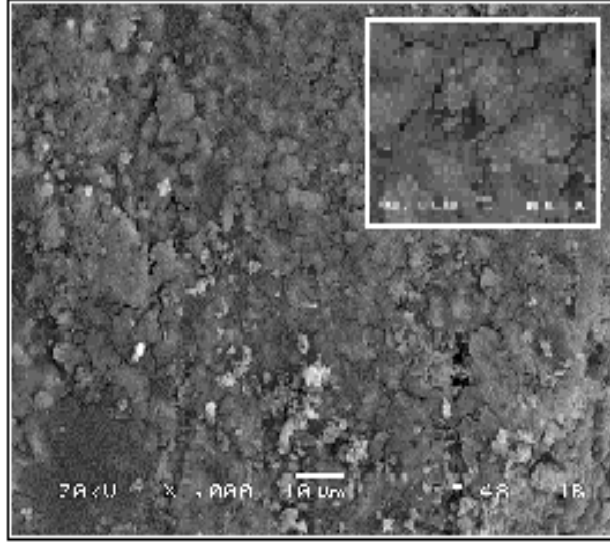


Şekil 4. 31. Amorf poli(E-alt-MA) kopolimerinin SEM yüzey morfoloji görüntüleri. ölçü: 1 µm (küçük çerçeve) ve 10 µm (büyük çerçeve).

Şekil 4.31'deki SEM görüntüsü poli(E-alt-MA) kopolimerinin düzensiz amorf morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 32. Yarı-kristal poli(E-alt-MA)-g-APBA kopolimerinin SEM yüzey morfoloji görüntüleri. Ölçü:1 µm (küçük çerçeve) ve 10 µm (büyük çerçeve).



Şekil 4. 33. Yarı-kristal poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin SEM yüzey morfoloji görüntüleri Ölçü:1 µm (küçük çerçeve) ve 10 µm (büyük çerçeve).

Elde edilen mikron ölçülerdeki yüzey morfoloji görüntülerine göre (1.0 ve 10 µm ölçülerde) Poli(E-*alt*-MA) kopolimerinin düzensiz amorf morfolojiye; Yarı-kristal poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimeri ve yarı-kristal poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA kopolimerinin ise iyi yayılmış domenlerden oluşan düzenli morfolojik yapıya sahip oldukları görülmektedir.

4.3.6. Ardışık kopolimerlerin ve bor içeren türevlerinin viskozite davranışları

Ardışık kopolimerlerin ve bor içeren türevlerinin intrinsik viskozite değerlerinin bulunması için spesifik viskozitenin derişime bağıllığı olarak bilinen Huggins [84] bağıntısından yararlanılır:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + bC$$

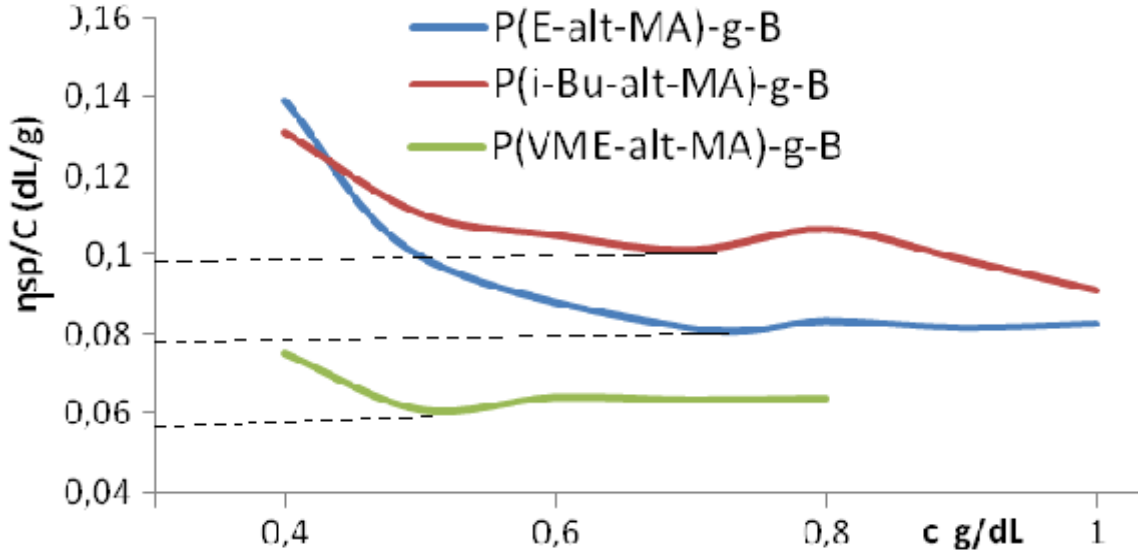
η_{sp} = spesifik viskozite

C = derişim g/dL

B = Etkileşme terimi

[η]intrinsik viskozite yada limit viskozite sayısıdır.

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi η_{sp}/c değerinin c ye karşı grafiğe geçirilmesi ile grafiğin ordinatı kesim noktasından [η] int değerini verir.



Şekil 4. 34. P(E-*alt*-MA)-*g*-B, P(i-Bu-*alt*-MA)-*g*-B, P(VME-*alt*-MA)-*g*-B için η_{sp}/C değerinin derişime: c (g/dL) karşı grafiği.

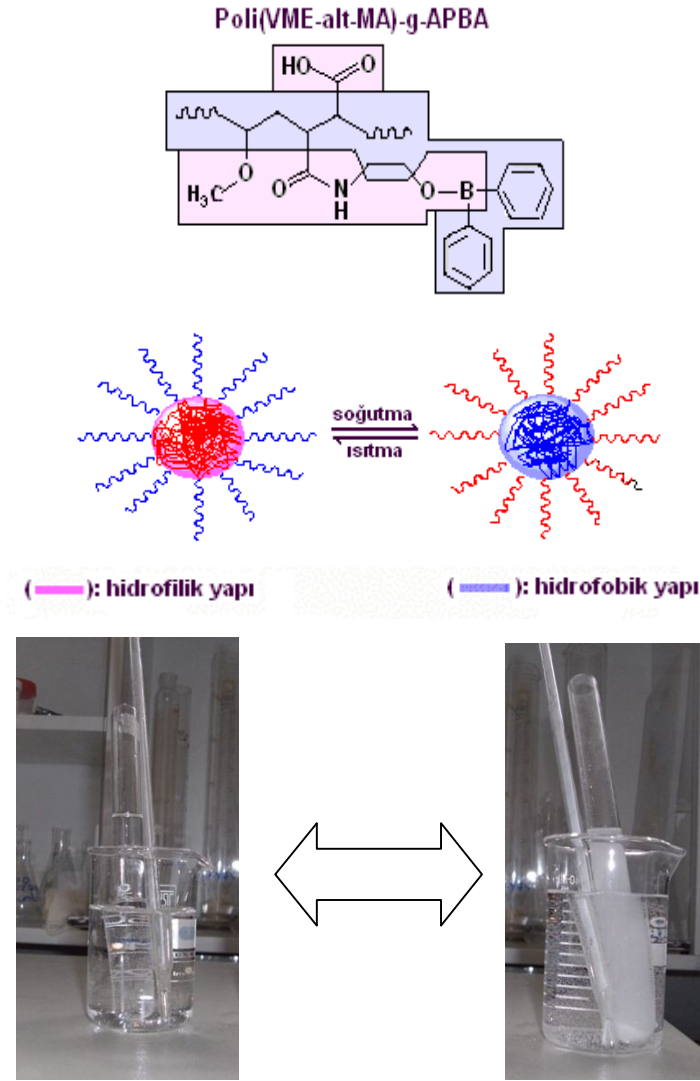
Tablo 4.15. Ardışık kopolimerlerin ve bor içeren türevlerinin intrinsik viskozite değerleri.

| Kopolimerler | $[\eta]_{in}$ (dL/g) DMF, 25 °C |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| P(E- <i>alt</i> -MA) | 0,340 |
| P(E- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B | 0,078 |
| P(i-Bu- <i>alt</i> -MA) | 0,451 |
| P(i-Bu- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B | 0,098 |
| P(VME- <i>alt</i> -MA) | 0,181 |
| P(VME- <i>alt</i> -MA)- <i>g</i> -B | 0,056 |

Şekil 4.34 incelendiğinde bor içeren kopolimerlerin viskozite değerlerinin, düşük derişimlerde daha fazla olduğu görölmektedir. Seyrelme arttıkça viskozitenin artmasının nedeni seyreltik çözeltide polimer yumağının konformasyonel değişime uğraması, globüler yapının oluşması ve hidrofilik-hidrofobik dengenin değişmesi ile açıklanabilir. $[\eta]$ intrinsik viskozitenin düşük konsantrasyon değerlerinde (0.025 - 0.1 g/dL) çok yüksek değere çıkması, kopolimerlerin polielektrolit özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Tablo 4.15'te görüldüğu gibi, bor içeren kopolimerler, borsuz saf kopolimerlerden daha düşük viskoziteye sahiptirler. Sonuç olarak organobor gruplarıyla fonksiyonelleştirilen kopolimerlerde $[\eta]$ intrinsik viskozite değerinin düşürdüğu görölmektedir. Bu da yapıda oluşın hidrofilik/hidrofobik yapısal dengenin oluşumundan kaynaklanabilir.

4.3.7. Bor içeren kopolimerlerin ısısal duyarlılığı

Şekil 4.35' te görüldüğü gibi bor içeren poli(VME-*alt*-MA) kopolimer farklı sıcaklık duyarlılığı göstermiştir; soğuk ortamda daha kolay çökerken, sıcaklık arttığında çökme yavaşlamaktadır. Bu durum sıcaklık azaltıldığı zaman kopolimer zincirleri arasındaki hidrofilik etkileşimlerin azalmasından yerini hidrofobik etkileşimlere bırakmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.35). Bu nedenle de sıcaklık düşürüldüğünde kopolimer çökme göstermiştir.

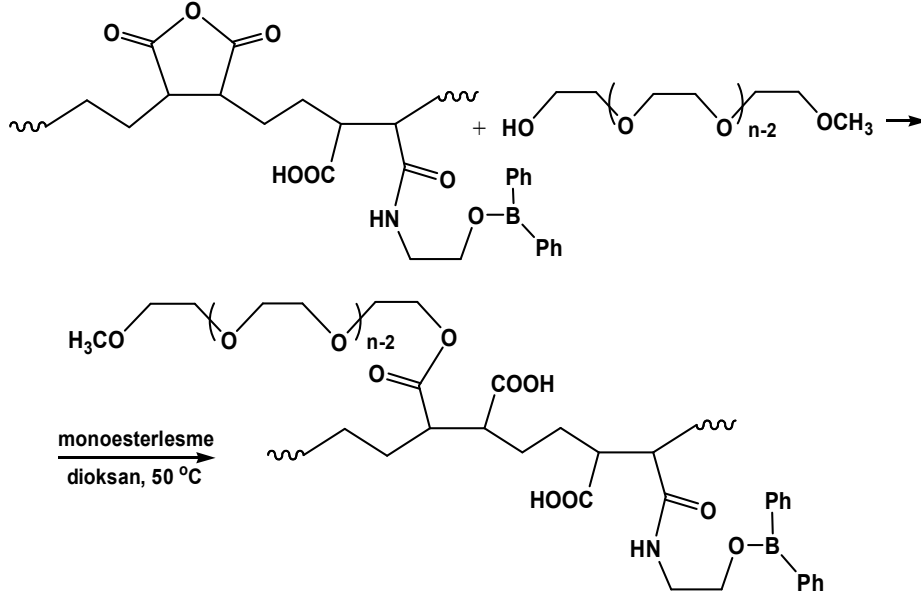


Şekil 4. 35. Hidrofilik/hidrofobik dengenin değişimini gösteren model ve deneysel görüntüler.

4.4. PEO ile Dallanmış B-içeren Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

4.4.1. Poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO

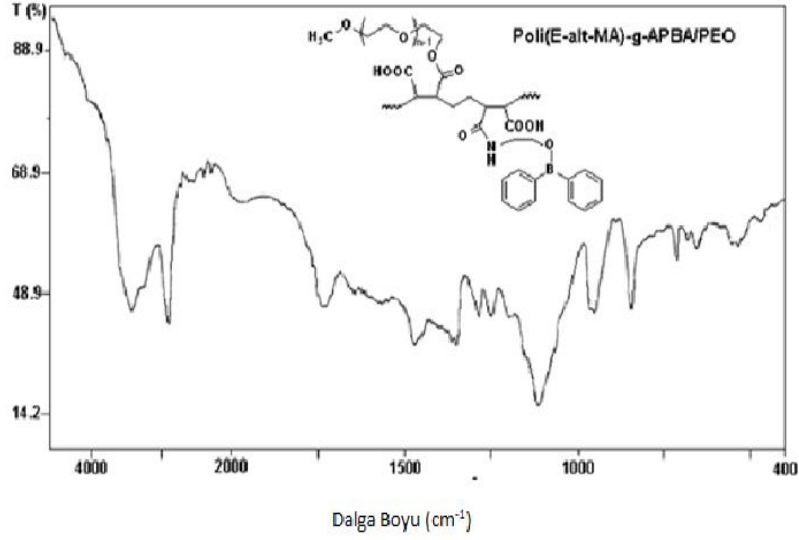
PEO ile dallanmış B-içeren Poli(E-*alt*-MA) kopolimerinin sentezi DMF ortamında 50 °C'de manyetik karıştırıcı ve kontrollu ısıtma sistemi kullanarak 4 saat boyunca yoğun olarak karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonun genel şeması aşağıda verilmiştir (Şekil 4.36).



Şekil 4. 36. Poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO dallanmış kopolimerin sentez şeması.

Yukarıdaki şekilden görüldüğü gibi kopolimerin serbest anhidrit birimleri PEO'nun uç hidroksil gruplarıyla esterleşme reaksiyonuna girerek dallanmış yapıların oluşumunu sağlamıştır. Sentezlenen dallanmış kopolimerin yapısı FTIR spektroskopi yöntemiyle tespit edilmiştir. Poli(E-*alt*-MA) (Şekil 4.3), poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA (Şekil 4.4) ve poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO kopolimerlerinin (Şekil 4.37) FTIR spektrumlarının karşılaştırmalı analizleri, dallanmış kopolimerin spektrumunda aşağıda gösterilen değişikliklerin oluşumunu göstermektedir. (a) OH (3409 cm⁻¹) ve NH (3240 cm⁻¹) (amid) gruplarına ait geniş ve şiddetli pikler, (b) 2960-2750 cm⁻¹ CH₂ bandlarının şiddetinin PEO CH₂-CH₂-O birimindeki metilen gruplarının eklenmesi sonucunda artması, (c) anhidrit gruplarını karakterize eden piklerin (1856 ve 1778 cm⁻¹) şiddetinin azalması veya yok olması ve ester gruplarının (1740 cm⁻¹) oluşumu, (d) –COOH (3409 cm⁻¹) bandının daha şiddetli ve geniş şekilde oluşumu ve (e) C–O bandına ait pikin (1113 cm⁻¹) şiddetinin artması. Bu gözlenen faktörler,

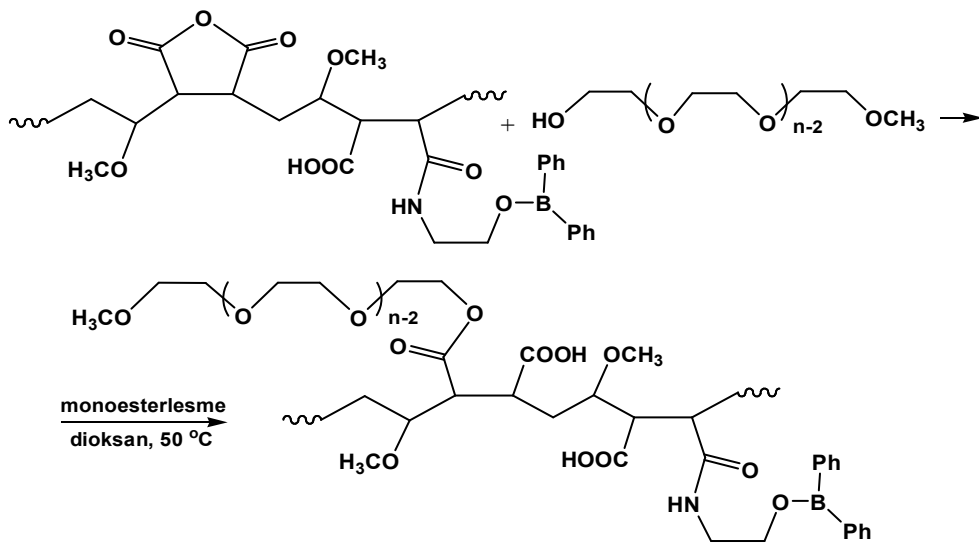
makrodallanmış B-içeren kopolimerin yapısındaki anhidrit birimleriyle PEO'nun reaksiyonunun gerçekleştiğini (Şekil 4.36) ve sonuçta oluşan ester gruplarının varlığını tespit etmektedir.



Şekil 4. 37. Poli(E-*alt*-MA)-g-APBA/PEO dallanmış bor içeren kopolimerin FTIR spektrumu.

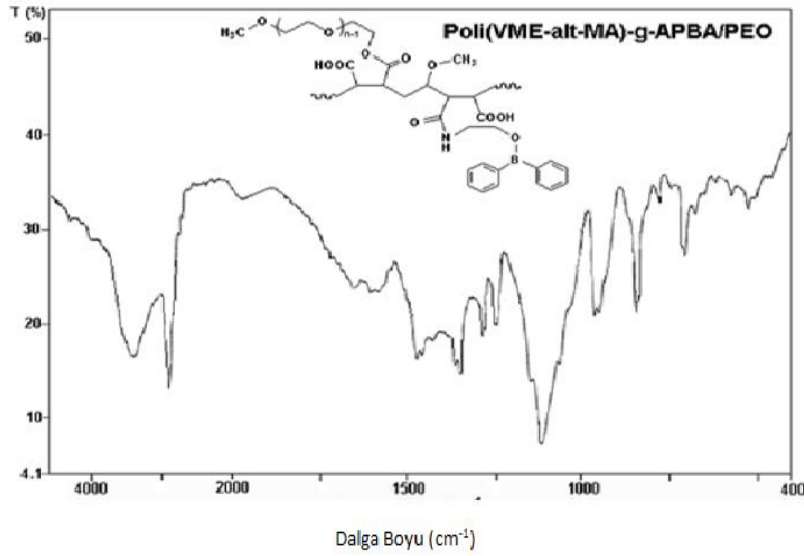
4.4.2. Poli(VME-*alt*-MA)-g-APBA/PEO

PEO ile dallanmış B-içeren Poli(VME-*alt*-MA) kopolimerinin sentezi DMF ortamında 50 °C'de manyetik karıştırıcı ve kontrollü ısıtma sistemi kullanarak 4 saat boyunca karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonun genel şeması aşağıda verilmiştir (Şekil 4.38).



Şekil 4. 38. Poli(VME-*alt*-MA)-g-APBA/PEO dallanmış kopolimerin sentez şeması.

Görüldüğü gibi, kopolimerin serbest anhidrit birimleri PEO'nun uç hidroksil gruplarıyla esterleşme reaksiyonuna girerek dallanmış yapıların oluşumunu sağlamıştır. Sentezlenen dallanmış kopolimerin yapısı FTIR spektroskopi yöntemiyle tespit edilmiştir. Poli(VDO-*alt*-MA) (Şekil 4.12), Poli(VDO-*alt*-MA)-*g*-APBA (Şekil 4.13) ve Poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO kopolimerlerinin (Şekil 4.39) FTIR spektrumlarının analizleri karşılaştırıldığında anhidrit gruplarını karakterize eden piklerin şiddetinin azalması veya yok olması ve ester gruplarının oluşumu, –COOH bandının daha şiddetli ve geniş şekilde oluşumu ve C–O bandına ait pikinin şiddetinin artması gibi faktörler, makrodallanmış B-içeren kopolimerin yapısında anhidrit birimleriyle PEO'nun reaksiyonunun gerçekleştiğini (Şekil 4.38) ve ester gruplarının oluştuğunu tespit etmektedir.



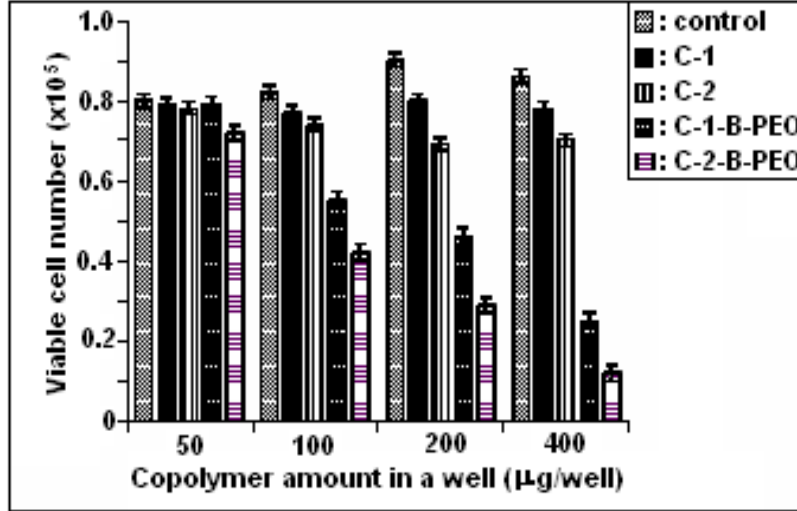
Şekil 4.39. FTIR spektrum: Poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA/PEO bor içeren dallanmış kopolimer.

4.4.3. HeLa hücrelerine bor içeren PEO dallanmış kopolimerlerin aktarılması ve toksisitesinin belirlenmesi

4.4.3.1. Sitotoksosite

Bu araştırma HÜ Kimya Müh. Bölümü ile Kırıkkale Üniversitesi Biyoloji Bölümünün 'Biyomühendislik Uygulamaları için Fonksiyonel Kopolimerler' isimli ortak programı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada poli(E-*alt*-MA) (C-1), poli(VME-*alt*-MA) (C-2) poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO (C-1-B-PEO) ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO (C-2-B-PEO) kopolimerlerinin antitümör ilaçlarında kullanılabilirliğinin araştırılması için

sitotoksosite durumları incelenmiştir (Şekil 4.40). Hücrelerin polimerlerle inkübasyonları neticesinde yaşayan hücre sayısının kopolimer miktarına göre değişimi Şekil 4.40'ta gösterilmektedir. Ayrıca hiçbir polimerle inkübe edilmemiş hücreler de kontrol amacı ile incelenmiştir.

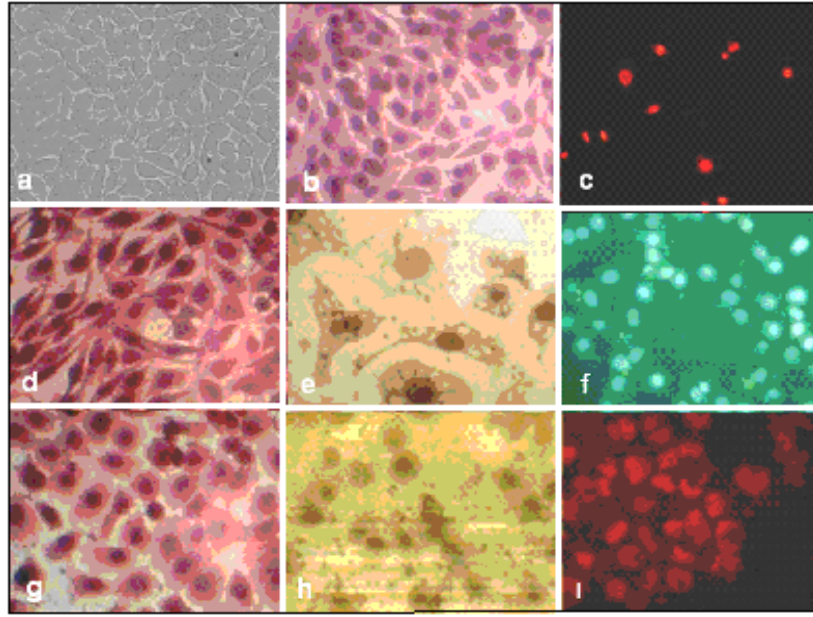


Şekil 4.40. Poli(E-*alt*-MA) (C-1), poli(VME-*alt*-MA) (C-2) poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO (C-1-B-PEO) ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO (C-2-B-PEO) kopolimerlerinin 12 saatlik sabit inkübasyon zamanında vitro sitotoksosite grafiği (yaşayan HeLa hücre sayısına karşı kopolimer miktarı) Aynı sonuçlar fibroblast hücreleri kullanılarak da elde edilmiştir. Bloklar ortalama sayıları ve barlar ise standart sapmaları göstermektedir.

Yukarıdaki şekilden şu sonuçlar çıkarılmıştır. Poli(E-*alt*-MA) ve poli(VME-*alt*-MA) polimerleri hiçbir konsantrasyonda herhangi bir toksisiteye neden olmamıştır. B- içeren PEO ile dallanmış kopolimerlerde (poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO) ise toksisite görülmüştür. Bunun nedeni serbest karboksilik gruplar, pozitif yüklü gruplar ve iyonize organoboron bağlarının var olmasıdır. Hücrelere uygulanan bor içeren kopolimerin miktarının artırılması daha fazla toksisiteye neden olmuştur. Poli(E-*alt*-MA) ve poli(VME-*alt*-MA) 12 saatlik sabit inkübasyon zamanında miktarı 50 µg/well'den 500 µg/well'e çıkarılmasına rağmen (37°C) toksisitede önemli bir değişim göstermemiştir. Fakat poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO (200 µg/well) toksik hale gelmiş ve eklenen kopolimer miktarı arttırıldığında, toksisite de artmıştır (Şekil 4.40). Poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO ve özellikle poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO 400 µg/well konsantrasyonunda, 12 saatlik inkübasyon zamanında çok toksik hale gelmiştir.

Sonuç olarak, poli(E-*alt*-MA) ve poli(VME-*alt*-MA), HeLa ve fibroblast hücrelerine karşı toksik etkiye sahip değilken, bu hücrelere karşı poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO toksik etkiye sahiptir. Özellikle poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO 400µg/well konsantrasyonunda diğerlerinden daha fazla toksik etkiye sahiptir.

4.4.3.2. Boyama (İşaretlenme) sonuçları



Şekil 4.41. Poli(E-*alt*-MA) (C-1) ve poli(VME-*alt*-MA) (C-2) ve bunların bor içeren PEO ile dallanmış derivatiflerinin Işık (LM) ve Floresan (FM) mikroskopi sonuçları. (a) Boyanmamış HeLa hücre kültürünün ışık mikroskobundan elde edilmiş görüntüsü, (b) C1 uygulanmış (hematoxilen-eosin ile boyanmış) Fibroblast hücrelerinin ışık mikroskobundan elde edilmiş görüntüsü, yoğun bölgeler hücre çekirdeğini göstermektedir eflatun bölgeler ise hücre sitoplazmasıdır, (c) Floresan mikroskobu ile HeLa hücrelerinin çekirdeği, çekirdek PI ile boyanmış olup kırmızı noktalar hücre çekirdeğini göstermektedir (d)Fibroblast hücrelerinin(hematoxilen-eosin ile boyanmış) ışık mikroskobu ile çekilmiş görüntüsü (e) Işık mikroskobu ile çekilmiş HeLa hücrelerinin sitoplazmalarındaki kofulları, yoğun bölgeler hücre çekirdeğini göstermektedir (f) Floresan mikroskobu ile HeLa hücrelerinin çekirdeği, çekirdek Hoescht 3343, ile boyanmış olup mavi noktalar hücre çekirdeğini göstermektedir. (g) Işık mikroskobu ile çekilmiş C2 içeren HeLa hücreleri (hematoxilen-eosin ile boyanmıştır) yoğun bölgeler hücre çekirdeğini göstermektedir, eflatun bölgeler ise hücre sitoplazmasıdır (h) Işık mikroskobu ile çekilmiş C-2-B-PEO içeren HeLa hücreleri (hematoxilen-eosin ile boyanmıştır) yoğun bölgeler hücre çekirdeğini göstermektedir eflatun bölgeler ise hücre sitoplazmasıdır. Bu figürde HeLa hücrelerinin sitoplazmasının bozulduğu görülmektedir.

Boyanma sonucunda elde edilen önemli sonuçlar şöyledir: Apoptosis yada nekrosis olmuş hücreler Hoescht 3342 ve PI ile boyanmış ve hematoxylen-eosin ile geçirgenliği kontrol edilmiştir. 50 ile 500 µg/well konsantrasyon aralığında ve 2 ile 12 saatlik inkübasyon sonucunda Poli(E-*alt*-MA) ve poli(VME-*alt*-MA) apoptosis olmamıştır ama poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO kopolimerleri uygulandığında aynı şartlar altında HeLa hücrelerinde bir miktar apoptosis söz konusudur (Şekil 4.41). Şekil 4.41-2b göstermektedir ki HeLa ve fibroblast hücreleri 400µg/well konsantrasyonunda poli(E-*alt*-MA) kopolimerinden etkilenmemişlerdir. Diğer yandan 50-500 µg/well konsantrasyonunda PI boyası ile boyanmış poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO (12 saatliğine) nekrosisi arttırmıştır (Şekil 4.41-2b,c,ı). 12 saatliğine bor içeren kopolimerler için (500 µg/well) apoptosis söz konusu olmamıştır, bu da toksisiteyi ve nekrotik etkinin varlığını desteklemektedir. (Şekil 4.41-2h). Kontrol hücrelerinde ise (polimer olmaksızın inkübe edilen hücrelerde) PI pozitif hücreleri oluşmamıştır. Fakat poli[(E-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO ve poli[(VME-*alt*-MA)-*g*-B]-*g*-PEO ile etkileşen hücreler yüksek oranda PI pozitif olmuştur, bu da onların nekrosis olduklarını gösterir (Şekil 4.41-c, h, ve ı). Bor içeren kopolimerlerle yüksek dozda inkübe edilen HeLa ve Fibroblast hücrelerinin zarlarında 6 ile 12 saat içinde bozukluğa rastlanmıştır (Şekil 4.41-e, h). Bor içeren kopolimerlerin etkisi ile hücre sitoplazmaları boşalmış ve pek çok HeLa hücrelerinin sitoplazmasında çok sayıda kofullar oluşmuştur (Şekil 4.41-2e).

Floresan mikroskobu ile elde edilen sonuçlarından elde edilen vitro sitotoksosite sonuçlarına göre bor içeren kopolimerler ve bunların PEO ile dallanmış derivatları, bor içermeyen kopolimerlere göre HeLa hücrelerine karşı daha yüksek antitümör aktivitesi, daha yüksek sitotoksosite göstermektedir.

5. SONUÇLAR

1. Yeni nesil bor içeren biyomühendislik kopolimerleri ve α,ω -hidoksi-metoksi-poli(etilen oksit (PEO) ile makrodallanmış türevleri maleik anhidritin (MA) suda çözünen ardışık kopolimerlerinin 2-aminoetil difenilborinat (APBA) ve PEO ile kimyasal modifikasyonu (amidleşme ve esterleşme) yöntemiyle sentezlenmiş, yapıları ve özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla kullanılan ardışık kopolimerler hidrofilik ve reaktif anhidrit biriminin yanı sıra hidrofobik ve hidrofilik gruplar içeren komonomerler; α -olefinler (etilen, E ve isobütilen, i-Bu) ve vinil eterler (vinil metil eter, VME ve 2-vinil-1,3-dioksalan, VDO) birimlerini de içermektedir. Bu kopolimerlerden poli(VDO-*alt*-MA) VDO ve MA monomerlerinin 1.4-dioksan çözeltisi ortamında radikal başlatıcısı (AIBN) eşliğinde 65 °C'de kompleks-radikal ardışık kopolimerleşme yöntemiyle sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Diğer mevcut ardışık kopolimerler; poli(E-*alt*-MA), poli(i-Bu-*alt*-MA) ve poli(VME-*alt*-MA) B-içeren polimerlerin sentezinde kullanılmadan önce çözme-çöktürme-santrifüjle filtrasyon-ekstraksiyon-kurutma (vakum, 40 °C, 6 saat) işlemlerine tabi tutularak temizlenmiş ve karakterize edilmiştir.

2. Ardışık kopolimerlerin ve bor içeren türevlerinin kimyasal ve fiziksel yapıları ve özellikleri FTIR ve ^1H (^{13}C) NMR spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)-termal gravimetrik (TGA)-diferansiyel termal (DTA) analizleri, viskometri, X-ışını saçılması (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey morfoloji analizi yöntemleriyle incelenmiştir. Kopolimerlerin ve bor içeren türevlerinin yapı-özellik ilişkilerinin karşılaştırmalı analizi neticesinde aşağıda belirlenen önemli sonuçlara varılmıştır: (a) FTIR ve ^1H (^{13}C) NMR spektroskopisi yöntemleri kullanarak ardışık kopolimerlerin ve APBA ile graflanmış (amidlenmiş) ve PEO ile makrodallanmış (esterlenmiş) B-içeren kopolimerlerin kimyasal yapıları incelenmiş, fonksiyonel grupların, serbest ve modifiye edilmiş monomer birimlerinin varlığı gereken spektroskopisi parametreleriyle; karakteristik adsorpsiyon bandları (dalga boyu, cm^{-1}) ve kayma değerleri (δ , ppm) ile tespit edilmiştir. Sentezlenen yeni B-içeren kopolimerlerin yapılarındaki segmentler arası ve monomer birimleri içi hidrojen (H)-bağı oluşturabilen polar anhidrit, serbest karboksil, amid ve bororganik gruplarının varlığı ve diğer taraftan makromoleküllerin ana ve yan zincirlerinde hidrofilik/hidrofobik dengenin oluşumu, bu lineer ve dallanmış kopolimerlerin kendi-kendine düzenlenen supramakromoleküler yapıda olduklarını gösteren önemli faktörlerdir.

(b) DSC-TGA-DTA ısısal analiz sonuçlarına göre, ardışık kopolimerlerin yalnız camsı-geçiş (T_g) davranışları gösterdiği takdirde B-içeren kopolimerlerin ise hem camsı-geçiş hem de erime faz-geçiş özelliklerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu saptanmış değerler, ardışık kopolimerlerin amorf yapıda olduğunu, B-içeren kopolimerin ise daha düzenli yarı-kristal yapıda olduğunu göstermektedir. DSC eğrilerinde kristalleşme piklerinin (geri dönüşümlü soğutma prosesinde) oluşmamasına rağmen erime endopiklerinin varlığını B-içeren kopolimerlerin moleküler arası veya moleküller içi güçlü hidrojen-bağları oluşturabilen anhidrit, amid, karboksil ve bororganik gruplarına ve makromoleküler segmentlerin hidrofilik/hidrofobik dengeye sahip olmaları ile açıklanabilir. B-içeren kopolimerin ısısal bozunurluk özellikleri (TGA-DTA analizleri) ardışık kopolimerlere göre daha yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmiştir. Bu da kopolimerlerin yan zincirinde oluşan ısısal kararlı kompleksleşmiş karboksil, amid ve difenilborinat gruplarının oluşumu ile açıklanabilir.

(c) Ardışık kopolimerlerin ve B-içeren türevlerinin fiziksel yapıları; amorf/kristal alanları, kristalleşme dereceleri ve difraksiyon parameterleri, XRD metodu ile incelenmiştir. Ardışık kopolimerlerin amorf yapıda ve bor içeren kopolimerleri ise yarı-kristal yapıda oldukları tespit edilmiştir. Poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA ve poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA amidlenmiş bor içeren kopolimerlerinin diğer kopolimerlere göre daha yüksek kristalleşme derecesine (sırasıyla % 30.2 ve % 26.5) sahip oldukları gözlenmiştir. Saptanan XRD parametreleri B-içeren kopolimerlerde daha düzenli fiziksel yapıların oluşumunu göstermekle beraber yukarıda açıklanan spektroskopi ve ısısal analizlerin sonuçlarını da desteklemektedir.

(d) Poli(E-*alt*-MA) ardışık kopolimerin, amidleşmiş bor içeren kopolimerlerin; poli(E-*alt*-MA)-*g*-APBA ve poli(VME-*alt*-MA)-*g*-APBA yüzey morfoloji özellikleri SEM mikroskobu ile taranarak incelenmiştir. Elde edilen mikron ölçülerde yüzey morfoloji görüntüleri (1.0 ve 10 μm ölçülerde) Poli(E-*alt*-MA) kopolimerinin düzensiz amorf morfolojiye ve B-içeren kopolimerlerin ise iyi yayılmış domenlerden oluşan düzenli morfolojik yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Bu sonuçlar, yukarıda açıklanan DSC ve XRD analizleriyle desteklenmektedir.

3. Ardışık kopolimerler ve B-içeren türevleri biyomühendislik polimerlerinin önemli özelliklerinden olan polielektolit ve sıcaklığa karşı duyarlılık davranışları göstermektedir. Bu kopolimerlerin viskozite (η_{sp}/c) \rightarrow konsantrasyon (c) eğrilerinin polimerlerin dioksan çözeltisinin seyreltilmiş konsantrasyon değerlerinde (0.05-0.15 g/dL, 25 °C) anormal

yüksek viskoziteye sahip olduklar gözlemlenmiştir. Bu “seyrelme” etkisi, düşük konsantrasyonlarda polimerlerin polar birimleri ve segmentleri arasında oluşan H-bağının ve diğer fiziksel ilişkilerin zayıflaması, hidrofilik/hidrofobik dengenin değişmesi ve “coil-globule” geçişin gerçekleşmesi gibi fiziksel proseslerin oluşumu ile açıklanabilir. Benzer değişiklikler, MA ve *N*-izopropil akrilamidin (NIPAm) random kopolimerlerinde (MA içeriği 2-10 %mol) (Rzayev ve ark., 2007), NIPAm– Vinilpyrolidon kopolimerlerinde (Dincer S, Rzayev ve Piskin, 2006) ve *p*-vinilfenilboronik asitin MA ile kopolimerlerinde (Rzayev ve Beşkardeş, 2007) de gözlenmiştir.

4. Sentezlenen yeni nesil suda çözünen bor içeren biyomühendislik kopolimerleri ve PEO’la dallanmış türevleri L929 fibroblast hücreleri ile etkileşebilen ve antitümör özelliklerine sahip gruplar, hidrofobik ve hidrofilik segmenler, serbest karboksil ve iyonize olmuş organoboron grupları içermektedir. Bu tür kopolimerler bor içeren ardışık kopolimerlerin [poli(*E-alt*-MA) ve poli(VME-*alt*-MA)] PEO ile esterleşme reaksiyonu metodu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin antitümör özellikleri ve sitotoksitesi incelenmiştir. Işık ve floresan mikroskopundan elde edilen *in vitro* sitotoksite sonuçlarına göre bor ihtiva eden kopolimerler ve PEO ile dallanmış türevleri saf kopolimerlere göre HeLa hücrelerine karşı daha yüksek antitümör aktivitesi ve sitotoksite gösterirler. Bu sonuçlar, incelenen kopolimer sistemlerin gen ve biyomühendislik proseslerinde, ilaç salım sistemlerinde ve kemoterapide kullanılması için yeni gelişmelere imkân sağlamaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Chung, T. C., 2002, *Functionalization of Polyolefins*, Academic Press, London, 93 p.
- [2] Sherrington, D. C., Kybett, A. C., 2001, *Supported Catalysts and Their Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 113 p.
- [3] Buchmeiser, M. R., *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 45 p.
- [4] Wulff, G., 2002, Enzyme-like Catalysis by Molecularly Imprinted Polymers, *Chem. Rev.*, 102, 1–27.
- [5] Belogi, G., Zhu, T., Boons, G. J., 2000, Polystyrylboronic acid as a reusable polymeric support for oligosaccharide synthesis, *Tetrahedron Lett.*, 6965–6968.
- [6] Belogi, G., Zhu, T., Boons, G. J., 2000, Polymer-supported oligosaccharide synthesis by a loading–release–reloading strategy, *Tetrahedron Lett.*, 6969–6972.
- [7] Gravel, M., Thompson, K. A., Zak, M., Bérubé, C., Hall, D. G., 2002, Universal Solid-Phase Approach for the Immobilization, Derivatization, and Resin-to-Resin Transfer Reactions of Boronic Acids, *J. Org. Chem.*, 67, 3–15.
- [8] Appleton, B., Gibson, T. D., 2000, Detection of total sugar concentration using photoinduced electron transfer materials: development of operationally stable, reusable optical sensors, *Sens. Actuators*, B65, 302–304.
- [9] Sano, M., Okamura, J., Kanekiyo, Y., Shinkai, S., 2000, Nucleotide-responsive gel tips for atomic force microscopy, *Colloids Surf.*, 169, 131–136.
- [10] Miyata, M., Chujo, Y., 2002, π -Conjugated Organoboron Polymer as an Anion Sensor, *Polym. J.*, 34, 967–969.
- [11] Matsumoto, A., Yoshida, R., Kataoka, K., 2004, Glucose-responsive polymer gel bearing phenylborate derivative as a glucose-sensing moiety operating at the physiological pH., *Biomacromolecules*, 5, 1038–1045.
- [12] Elmas, B., Onur, M. A., Senel, S., Tuncel, A., 2004, Thermosensitive N-isopropyl acrylamide-vinylphenyl boronic acid copolymer latex particles for nucleotide isolation, *Colloids Surf.*, 232, 253–259.
- [13] Matsumoto, A., Kurata, T., Shiino, D., Kataoka, K., 2004, Swelling and Shrinking Kinetics of Totally Synthetic, Glucose-Responsive Polymer Gel Bearing Phenylborate Derivative as a Glucose-Sensing Moiety., *Macromolecules*, 37, 1502–1510.
- [14] Kabilan, S., Marshall, A. J., Sartain, F. K., Lee, M. C., Hussain, A., Yang, X., Blyth, J., Karangu, N., James, K., Zeng, J., Smith, D., Domschke, A., Lowe, C. R., 2005, Holographic glucose sensors, *Biosens. Bioelectron.*, 20, 1602–1610.
- [15] Shoji, E., Freund, M. S., 2002, Potentiometric saccharide detection based on the pK_a changes of poly(aniline boronic acid). *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12486–12493.
- [16] Fabre, B., Taillebois, L., 2003, Poly(aniline boronic acid)-based conductimetric sensor of dopamine, *Chem. Commun.*, 2982–2983.

- [17] Kahraman, G., Beskardes, O., Rzaev, Z. M. O., Piskin, 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– 5828.
- [18] Shiomori, K., Ivanov, A. E., Galaev, I. Y., Kawano, Y., Mattiasson, B., 2004, Thermo-responsive Properties of Sugar Sensitive Copolymer of N-Isopropylacrylamide and 3-(Acrylamido)phenylboronic Acid., *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 27–34.
- [19] Çimen, E. K., Rzaev, Z. M. O., Piskin, E., 2005, Bioengineering functional copolymers: V. Synthesis, LCST, and thermal behavior of poly(N-isopropyl acrylamide-co-p-vinylphenylboronic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, 573–582.
- [20] Stolowitz, M. L., Ahlem, C., Hughes, K. A., Kaiser, R. J., Kesicki, E. A., Li, G., Lund, K. P., Torkelson, S. M., Wiley, J. P., 2001, Phenylboronic acid-salicylhydroxamic acid bioconjugates. 1. A novel boronic acid complex for protein immobilization., *Bioconjugate Chem.*, 12, 229–239.
- [21] Senel, S., 2003, Boronic acid carrying (2-hydroxyethylmethacrylate)-based membranes for isolation of RNA. *Colloids Surf.*, 219, 17–23.
- [22] Matsumi, N., Sugai, K., Ohno, H., 2003, Ion Conductive Characteristics of Alkylborane Type and Boric Ester Type Polymer Electrolytes Derived from Mesitylborane, *Macromolecules*, 36, 2321–2326.
- [23] Xu, W., Sun, X. G., Angell, C. A., 2003, Anion-trapping and polyanion electrolytes based on acid-in-chain borate polymers, *Electrochim. Acta*, 48, 2255–2266.
- [24] Armitage, P., Ebdon, J. R., Hunt, B. J., Jones, M. S., Thorpe, F. G., 1996, Chemical modification of polymers to improve flame retardance-I, The influence of boron-containing groups., *Polym. Degrad. Stab.*, 54, 387–393.
- [25] Gao, J., Liu, Y., Wang, F., 2001, Structure and properties of boron-containing bisphenol-A formaldehyde resin, *Eur. Polym. J.*, 37, 207–210.
- [26] Keller, T. M., 2002, Oxidative protection of carbon fibers with poly(carborane-siloxane-acetylene)., *Carbon*, 40, 225–229.
- [27] Brunner, A. R., Bujalski, D. R., Moyer, E. S., Su, K., Sneddon, L. G., 2000, Synthesis and Ceramic Conversion Reactions of Pinacolborane- and Diethylborazine-Modified Poly(vinylsiloxane)s., *The Development of a Processable Single-Source Polymeric Precursor to Boron-Modified Silicon Carbide.*, *Chem. Mater.*, 12, 2770–2780.
- [28] Kho, J. G., Moon, K.T., Nouet, G., Ruterana, P., Kim, D. P., 2001, Boron-rich boron nitride (BN) films prepared by a single spin-coating process of a polymeric precursor, *Thin Solid Films*, 389, 78–83.
- [29] Müller, A., Zern, A., Gerstel, P., Bill, J., Aldinger, F., 2002, Boron-modified poly(propenylsilazane)-derived Si–B–C–N ceramics: preparation and high temperature properties., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1631–1643.

- [30] Sneddon, L. G., Pender, M. J., Forsthoefel, K. M., Kusari, U.; Wei, X. , 2005, Design, synthesis and applications of chemical precursors to advanced ceramic materials in nanostructured forms, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 91–97.
- [31] Matsumi, N., Naka, K., Chujo, Y., 1998, Poly(p-phenylene-borane)s. Novel Organoboron p-Conjugated Polymers via Grignard Reagent, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 10776–10777.
- [32] Matsumi, N., Kensuke, N., Chujo, Y., 1998, Extension of p-Conjugation Length via the Vacant p-Orbital of the Boron Atom. Synthesis of Novel Electron Deficient p-Conjugated Systems by Hydroboration Polymerization and Their Blue Light Emission., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5112–5113.
- [33] Matsumoto, F., Nagata, Y., Chujo, Y., 2005, Synthesis of novel poly(pyraza- bole)s (organoboron polymers) with electron-withdrawing structure in their main chain, *Polym. Bull.*, 53, 155–160.
- [34] Deore, B. A., Hachey, S., Freund, M. S., 2004, Electroactivity of Electrochemically Synthesized Poly(Aniline Boronic Acid) as a Function of pH: Role of Self-Doping *Chem. Mater.*, 16, 1427–1432.
- [35] Fabre, B., Chayer, S., Vicente, M. G., H., 2003, First conducting polymer functionalized with covalently linked carborane units, *Electrochem. Commun.*, 5, 431–434.
- [36] Fontani, M., Peters, F., Scherer, W., Wachter, W., Wagner, M., Zanello, P., 1998, Adducts of Ferrocenylboranes and Pyridine Bases: Generation of Charge-Transfer Complexes and Reversible Coordination , *Polymers. Eur. J. Inorg. Chem.*, 1453–1465.
- [37] Grosche, M., Herdtweck, E., Peters, F., Wagner, M., 1999, Boron-Nitrogen Coordination Polymers Bearing Ferrocene in the Main Chain. *Organometallics*, 18, 4669–4672.
- [38] Jäkle F., 2005, Borylated Polyolefins and their Applications., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 15(3), 293-307.
- [39] Rzyayev, Z. M. O., Beşkardeş, O., 2007, Boron-Containing Functional Copolymers for Bioengineering Applications, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 12, 1591-1630 .
- [40] Hoffmann, A. K., Thomas, W. B. ,1959, The Synthesis of p-Vinylphenyl boronic Acid and Some of its Derivatives., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 580–582.
- [41] Letsinger, R. L., Hamilton, S. B., 1959, Organoboron compounds: X. Popcorn polymers and highly cross-linked vinyl polymers containing boron., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3009–3012.
- [42] Lennarz, W. J., Snyder, H. R., 1960, Arylboronic Acids. III. Preparation and Polymerization of p-Vinylbenzeneboronic Acid., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2169–2171.
- [43] Pellon, J., Schwind, L. H., Guinard, M. J., Thomas, W. M., 1961, Arylboronic Acids. III. Preparation and Polymerization of p-Vinylbenzeneboronic Acid., *J. Polym. Sci.* , 55, 161–167.

- [44] Hartmann, M., Carlsohn, H., Pauls, 1976, Über copolymere der p-vinylbenzol boronsäure mit styrol., *J. Makromol. Chem.*, 177, 131–144.
- [45] Su, K., Remsen, E. E., Thompson, H. M., Sneddon, L. G., 1991, Synthesis and properties of poly(B-vinylborazine) and poly(styrene-co-B-vinylborazine) copolymers., *Macromolecules*, 24, 3760–3766.
- [46] Jackson, L. A., Allen, C. W., 1992, *J. Polym. Sci., Part A*, 30, 577–581.
- [47] Mirabelli, M. G. L., Sneddon, L. G., 1988, Synthesis of boron carbide via poly(vinylpentaborane) precursors., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 3305–3307.
- [48] Qin, Y., Bakker, E. A., 2003, Copolymerized Dodecacarborane Anion as Covalently Attached Cation Exchanger in Ion-Selective Sensors., *Anal. Chem.*, 75, 6002–6010.
- [49] Chung, T. C., Chasmawala, M., 1992, Synthesis of telechelic 1,4-polybutadiene by metathesis reactions and borane monomers., *Macromolecules*, 25, 5137–5144.
- [50] Wolfe, P. S., Wagener, K. B., 1999, Investigation of Organoboronates in Metathesis Polymerization., *Macromolecules*, 32, 7961–7967.
- [51] Wei, X., Carroll, P. J., Sneddon, L. G., 2004, New Routes to Organodecaborane Polymers via Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Organometallics*, 23, 163–165.
- [52] Qin, Y., Sukul V., Pagakos D., Cui C., Jäkle F., 2005, Preparation of organo-boron block copolymers via ATRP of silicon and boron-functionalized monomers., *Macromolecules*, 38, 8987–8990
- [53] Chung, T. C., Janvikul, W., 1999, Borane-containing polyolefins: synthesis and applications., *J. Organomet. Chem.*, 581, 176–187.
- [54] Chung, T. C., Rhubright, 1991, D. Synthesis of boron-functionalized polypropylene, *Macromolecules*, 24, 970–972.
- [55] Dong, J.Y., Manias, E., Chung, T.C., 2002, Functionalized Syndiotactic Polystyrene Polymers Prepared by the Combination of Metallocene Catalyst and Borane Comonomer, *Macromolecules*, 35, 3439–3447.
- [56] Farrall, M. J., Fréchet, J. M. J., 1976, Bromination and lithiation: two important steps in the functionalization of polystyrene resins., *J. Org. Chem.*, 41, 3877–3882.
- [57] Caze, C., Moualij, N. E., Hodge, P., Lock, C. J., Ma, J., 1995, Some enantioselective borane reductions of prochiral ketones catalysed by polymer-supported oxazaborolidines bound via the boron atom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 345–349.
- [58] Chung, T. C., Lu, H. L., Li, C. L., 1994, Synthesis and Functionalization of Unsaturated Polyethylene: Poly(ethylene-co-1,4-exadiene). *Macromolecules*, 27, 533– 7537.
- [59] Yengar, D. R., Perutz, S. M., Dai, C. A., Ober, C. K., Kramer, E. J., 1996, Surface Segregation Studies of Fluorine-Containing Diblock Copolymers *Macromolecules*, 29, 1229–1234.

- [60] Bae, C., Hartwig, J. F., Boen Harris, N. K., Long, R. O., Anderson, K. S., Hillmyer, M.A., 2005, Catalytic Hydroxylation of Polypropylenes., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 767–776.
- [61] Qin, Y., Cheng, G., Sundararaman, A., Jäkle, F., 2002, Well-Defined Boron-Containing Polymeric Lewis Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12672–12673.
- [62] Qin, Y., Cheng, G., Parab, K., Achara, O., Jäkle, F., 2004, A New Route to Organo- boron Polymers via Highly Selective Polymer Modification Reactions., *Macromolecules*, 37, 7123–7131.
- [63] Triverdi, B. C., Culbertson B. M., 1982, Maleic anhydride, Plenum Press
- [64] Rzaev Z.M.O., 1984, Polymers and copolymers of maleic anhydride, Elm
- [65] Culbertson, B.M., 1987, Maleic and fumaric polymers, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 2 (14), 225-94.
- [66] Frank H.P., 1968, *Makromol. Chem.*, 114, 113 .
- [67] Chu D. Y., Thomas J. C. , 1987, *Macromolecules*, 20, 2133.
- [68] Olea A. F., Barraza R.G., Fuentes I., Acevedo B., Martinez F., 2002, *Macromolecules*, 35, 1049.
- [69] Martinez F., Uribe E., Olea A. F., 2005, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, 42, 1063 .
- [70] Rzaev Z .M. O. , 2000, Complex-Radical Alternating Copolymerization., *Prog. Polym. Sci.*, 25, 163
- [71] K. Ulbrich K., Etrych T., Chytil P., Jelinkova M., Rhova B., 2003, *J. Cont. Release*, 87-33.
- [72] Can H. K., Rzaev Z. M. O., Güner A., 2003, *J Appl Polym Sci*, 90, 4009.
- [73] Cowie J. M. G., 1985, *Alternating Copolymers*, Plenum Press, 61.
- [74] Butler G. B., 1992, *Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization*, Marcel Dekker
- [75] Goldstein L., 1992, *Anal Biochem*, 50, 40.
- [76] Hallensleben M. L., 1970, *Makromol Chem* 144, 267.
- [77] Fujimori K., Organ P. P., Costigan M. J., Craven I. E., 1986, *J. Macromol. Sci. Chem. A23*, 647 .
- [78] Hao X., Fujimori K., Tucker D.J., Henry P.C., 2000, *Eur. Polym. J*, 36, 1145.
- [79] Denizli B.K., Can H. K, Rzaev Z. M. O., Güner A., 2006, Synthesis of Copoymers of tert-Butyl Vinyl Ether with Maleic and Citraconic Anhydrides, *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 2455.
- [80] Chitanu G. C., Zaharia I. L., Carpov A., 1997, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 4, 1.
- [81] Maeda H., 1991, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 6, 181.

- [82] Hirano T., Todoroki I., Morita R., Kato S., Ito Y., Kim K. H. ,1997, J. Controlled Release, 48, 131.
- [83] Samyn C, Verbiest T., Kesters E., Van der Broeck K., Van Beylen M., Persoons A., 2000, Polymer, 41, 6049.
- [84] SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9. Cilt, 1.Sayı, 2005.
- [85] Lambert J. B., Shurvell H. F. , Verbit L., Cooks R.G., Stout G. H., 1976, Organic structural Analysis, 234-250.
- [86] Turk, M., Dincer, S., Yulug, I. G., Piskin, E., 2004 , In vitro transfection of HeLa cells with temperature sensitive polycationic copolymers., J. Control Release., 96(2), 325-340.
- [87] Soo-Jin Choi, Jae-Min Oh, Jin-Ho Choy, 2009, Toxicological effects of inorganic nanoparticles on human lung cancer A549 cells, J. Inorg. Biochem., 103(3), 463-71.
- [88] Ulukaya, E., Kurt, Wood, E., 2008, 4-(N-Hydroxyphenyl) retinamide Can Selectively Induce Apoptosis in Human Epidermoid Carcinoma Cells But Not in Normal Dermal Fibroblasts, Cancer Investigation,19(2), 145-154.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Gülcihan KURUCU

Doğum Yeri: Konya

Doğum Yılı: 1980

Medeni Hali: Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

1995-1998: Nazilli Atatürk Lisesi

1999-2000: Orta Doğu Teknik Üniversitesi İngilizce Hazırlık Okulu

2000-2005: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Lisans

2006-2009: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Y.Lisans

Yabancı Dil: İngilizce, Fransızca