



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALEİK ANHİDRİT İÇEREN KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MODİFİKASYONU

Onur ŞENGÖZ

YÜKSEK LİSANS

KİMYA Anabilim Dalını

Mart-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Onur ŞENGÖZ

Tarih: 2014

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

MALEİK ANHİDRİD İÇEREN KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MODİFİKASYONU

Onur ŞENGÖZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
KİMYA Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Ahmet OKUDAN

2014, 171 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Doç. Dr. ÖzcanKOÇYİĞİT
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada Maleik Anhidrit içeren ko- ve ter- polimer türleri sentezlenmiş, elde edilen bu ürünlerin volumetrik olarak asit sayıları, Ubbelohde viskozimetresi ile Limit viskozite katsayıları, titrimetrik yöntemle Kohezif Enerji Yoğunluğu(KEY) değerleri, ^{1}H-NMR'ından faydalanılarak kopolimer türlerinin reaktivite oranları hesaplanmış, Jel Geçirgenlik Kromotografisi (GPC) ile Molekül Ağırlıkları tayin edilmiş ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile yapıları aydınlatılmıştır.

Sentezlemiş olan polimer türlerinin FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopileri ile yapıları aydınlatılmış, polimer bileşimindeki monomerlerin mol fraksiyonları tayin edilerek %MA miktarları hesap edilmiş ve spektroskopik olarak hesaplanan %MA miktarlarıyla kıyaslanmıştır.

Sentezlenmiş olan ko- ve ter- polimerler;Üre, Poli(Etilen glikol)(PEG) ve 8-Hidroksikinolin(8-HQ) ile modifiye edilmiş, volumetrik olarak asit sayıları tayin edilmiş ve spektroskopik olarak FT-IR ve ^{1}H-NMR ile yapıları karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler:8-Hidroksikinolin, Kopolimer, Maleik Anhidrit, Modifikasyon,Poli(Etilen glikol), Üre, Terpolimer

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and MODIFICATION of COPOLYMERSCONTAININGMALEIC ANHYDRIDE

Onur ŞENGÖZ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCEOF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Asst.Prof.Dr. Ahmet OKUDAN

2014,171Pages

Jury
Asst.Prof.Dr. Ahmet OKUDAN
Asst.Prof.Dr. ÖzcanKOÇYİĞİT
Asst.Prof.Dr. Nuriye KOÇAK

In this study, co- and ter- polymer species of maleic anhydride synthesized, the resulting these products acid number determined volumetrically, Relative viscosity coefficients with Ubbelohde viscometer, Cohesive Energy Density (KEY) values with titrimetric method, copolymer species reactivity ratios utilizing from ^{1}H-NMR were calculated, Molecular weights of polymers determined by Gel Permeation Chromatography (GPC), the structures with thermal gravimetric analysis (TGA) were elucidated.

Synthesized Polymers species structures with FT-IR and ^{1}H-NMR spectroscopy characterized, the polymer in the composition of the monomers mole fractions by assigning % MA quantities are calculated and % MA quantities calculated spectroscopically with %MA quantities determined volumetrically are compared.

Synthesized co- and ter- polymers; modified such Urea, poly (ethylene glycol) (PEG), and 8-hydroxyquinoline (8-HQ), acid number was determined volumetrically FT-IR and ^{1}H-NMR structures have been characterized spectroscopically.

Keywords: 8-hydroxyquinoline (8-HQ), copolymer, Maleic Anhydride, Modification, poly (ethylene glycol), Urea, Terpolymer

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından 13201026nolu proje olarak desteklenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve önerilerini esirgemeyen Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ ve Prof.Dr. Mustafa YILMAZ hocama da sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkânı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda bana bilgi ve tecrübesiyle her konuda yardımcı olan ve tezimin hazırlanmasında emeği geçen Arş. Gör.Dr. Sait MALKONDU,Doç. Dr. Serkan ERDEMİR ve Arş. Gör. Dr. Mustafa TOPKAFA ve Dr. SerkanSAYIN'Ateşekkür ederim.

Çalışmalarımın çeşitli aşamalarında bana yardımcı olan Hasan Hüseyin GÜNEŞ, Mehmet BÜYÜKSARI, Ayşe KARASAKAL, Emre ÖZ, Bahri YÜKSEL, Zehra DİKİCİ, Ayşe ÜNLÜ, Tugay KÖROĞLU, Şerife ÖZ,Özer IŞILAR, Nefise KILIÇ, Dilek SARI, Neslihan ŞAHİN, Şengül YİĞİTER, Enise AKÖZ, Selçuk KAPLAN'Ateşekkürler.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Onur ŞENGÖZ
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri 3
1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları 6
1.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu 7
1.4. Katılma Polimerizasyonu 8
1.4.1. İyonik Polimerizasyon 8
1.4.2.Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) 9
1.5. Kontrollü Radikalik Polimerizasyon (CRP) 12
1.5.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) 13
1.5.2. Nitroksit ortamda polimerizasyon (NMP) 14
1.5.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 15
1.6.Kopolimerizasyon 16
1.6.1. Kopolimerizasyon Denklemi 16
1.6.2. Kopolimerizasyonda Reaktivite Oranı İlişkisi 17
1.6.3. Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi 18
1.6.4. Kopolimer Bileşiminin Tayin Metotları 19
1.6.5. Kelen-Tüdös (K-T), Fineman-Ross (F-R) yöntemi ve Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) Yöntemiyle Reaktivite Oranlarının Bulunması 19

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **21**

2.1. Maleik Anhidrit 21
2.2. Furfuril Metakrilat 33
2.3. Vinil Pivalat 37

3. MATERYAL VE YÖNTEM **42**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 42
3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler 43
3.3. Kopolimerlerin Sentezi 44
3.3.1. FM-ko-MA Kopolimerinin Sentezi 44
3.3.2. FM-ko-MA Kopolimerinin Reaktivite Oranının Belirlenmesi 44
3.3.3. VP-ko-MA Polimerinin Sentezi 45
3.3.4. VP-ko-MA Kopolimerinin Reaktivite Oranının Belirlenmesi 45
3.4. Terpolimerlerin Sentezi 45
3.4.1. Ter(FM-MA-NTBA) Polimerinin Sentezi 46
3.4.2. Ter(VP-MA-NTBA) Polimerinin Sentezi 46

3.4.3. Ter(FM-MA-Str) Polimerinin Sentezi 47
3.4.4. Ter(VP-MA-Str) Polimerinin Sentezi 48
3.5. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin Üre ile Modifikasyonu 48
3.6. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin PEG ile Modifikasyonu 49
3.7. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin 8-Hidroksikinolin ile Modifikasyonu 49
3.8. Asit Sayısı Tayini 49
3.9. Viskozimetrik Tayin 50
3.10. Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) Değerlerinin Belirlenmesi 51
3.11. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) 52
3.12. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 54

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 55

4.1. Kopolimerlerin Sentezi 56
4.1.1. Poli(FM-ko-MA) polimerinin Sentezi 56
4.1.2. Poli(FM-ko-MA) Polimerinin Reaktivite Oranlarının Hesaplanması 57
4.1.3 Poli(VP-ko-MA) Polimerinin Sentezi 62
4.1.4. Poli(VP-ko-MA) Polimerinin Reaktivite Oranlarının Hesaplanması 64
4.2. Terpolimerlerin Sentezi 68
4.2.1. Ter(FM-MA-NTBA) Polimerinin Sentezi 68
4.2.2. Ter(VP-MA-NTBA) Polimerinin Sentezi 69
4.2.3. Ter(FM-MA-Str) Polimerinin Sentezi 70
4.2.4. Ter(VP-MA-Str) Polimerinin Sentezi 71
4.3. Ko- ve Ter- Polimer Türleri İçin Asit Sayısı Tayini 72
4.4. Ko- ve Ter- Polimer Türleri için Viskozite Katsayıları ve Molekül Ağırlıkları Tayini 81
4.5. Ko- ve Ter- Polimer Türleri İçin KEY değerlerinin Belirlenmesi 84
4.6. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin Üre ile Modifikasyonu 86
4.7. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin PEG ile Modifikasyonu 88
4.8. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin 8-HQ ile Modifikasyonu 89
4.9. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin Spektroskopik Karakterizasyonu 92
4.9.1. FT-IR ile Karakterizasyon 92
4.9.2. ^{1}H-NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyon 111
4.10. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 123

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 127

5.1 Sonuçlar 127
5.2 Öneriler 133

6. KAYNAKLAR 134

7. EKLER 139

7.1. EK-1 FT-IR Spektrumları 140
7.2. EK-2 ^{1}H-NMR Spektrumları 155

ÖZGEÇMİŞ 163

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	:	Konsantrasyon
N	:	Normalite
M	:	Molarite
M_a	:	Molekül Ağırlığı
m	:	Madde miktarı(g)
Te	:	Erime sıcaklığı
Tg	:	Camsı geçiş sıcaklığı
η	:	Limit Vizkozite Katsayısı
%	:	Yüzde

Kısaltmalar

8-HQ	:	8-Hidroksilkinolin
A.S.	:	Asit sayısı
AIBN	:	Azobis(izobütironitril)
DMF	:	N,N-dimetilformamit
FM	:	Furfuril Metakrilat
FT-IR	:	Fourier transform infrared spectroscopy
GPC	:	Jel Geçirgenlik Kromatografi
KEY	:	Kohezif Enerji Yoğunluğu
MA	:	MaleikAnhidrit
Mod.	:	Modifiye
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans
NTBA	:	N-ter-Bütil Akril Amit
PEG	:	Poli(Etilen glikol)
PS	:	Polistiren
SHİS	:	Sikloheksilizosiyanat
Str	:	Stiren
TGA	:	Termal Gravimetrik Analiz
THF	:	Tetrahidrofuran
VP	:	Vinil Pivalat

1. GİRİŞ

Gündelik hayatımızın hemen her anında çevremizde polimerden yapılmış en az bir malzeme görebiliriz.

Polimer, Yunanca Polus (çok) ve Meros (birim) kelimelerinden türetilmiş, çok birim anlamına gelen bir kelimedir. Kimyasal anlamda ise; Polimeri çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla bağlanan, uzun zincirli bir yapıda olan, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlayabiliriz.

Polimerler; Yüksek moleküllü birleşmeler veya makro moleküller olarak da adlandırılır. Buna göre polimer tekrarlanan küçük ve basit birimlerden oluşmuş büyük moleküllerdir. Polimer molekülü içerisinde tekrarlanan küçük ve basit kimyasal birime "mer", polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de "Monomer" adı verilir. Monomerlerin polimere dönüştüğü işleme polimerleşme veya polimerizasyon denir.

Gelişen teknoloji ile birlikte yeni kullanım alanları için doğan farklı özellikte plastik malzeme ihtiyacını karşılamak amacıyla polimer maddelerin özelliklerinin değiştirilmesi, istenilen özelliklerin ilave edilmesi mümkündür. Polimerlerin özelliklerini iyileştirilebilmenin en önemli yolu modifikasyondur. Modifikasyon, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri arttırılabilmektedir. Kimyasal modifikasyon ise kelime anlamı itibariyle de kimyasal bir değişimi ifade eder ve polimerlerin, farklı küçük molekül ağırlıklı bileşikler (monomer) ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu oluşur. Bu metotla farklı özellikli polimer maddeler sentezlenebilir. Makro molekül zincirine bağlanan polifonksiyonel grubun özelliğine göre polimer maddenin özellikleri değiştirilmiş olunur.

Çeşitli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi ile ilgili çalışmaların, son 10 yıl içinde hızla çeşitlenerek arttığı görülmektedir. Fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin, mekanik ve termal dayanıklılığını artırması(Jose, 1996), yüksek katalitik etki gösterebilmesi (Maurya, 2004), anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide (Varvara, 2004), su vb. kirliliğinin kontrol edilebilmesi ve biyoinorganik sistemlerde(Ciardelli, 1989; Nurkeeva, 2004) kullanılmasıyla birlikte, bu tür polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır(Aynacı, 2009). Maleik anhidrit birimleri içeren kopolimerler yapıştırıcı kompozitlerin hazırlanmasında, petrol-su karışımlarının ayrılmasındave metal

korozyonunun önlenmesinde (Ekberov,1991) mikro elektronikte rezist olarak (Kibarer ve ark. 1994) kullanılmaktadır.

Kimyada molekül kütlesi kavramı bileşiğin kendine özgü bireysel bir özelliğidir ve bileşiğin her bir molekülü için ayrı dereceye sahiptir. Değerinin değişmesiyle bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliği de değişir. Hâlbuki polimer kimyasında 'molekül kütlesi' farklı büyüklükte yüzlerce, binlerce polimer molekülünün tümünü temsil eden kütlesel bir özelliktir. Polimerlerin molekül kütlesinde birkaç bin mertebesinde olan bir değişiklik, polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde hiçbir değişmeye neden olmayabilir. Farklı büyüklükteki moleküllerin molekül kütlelerinden oluşan ortalama bir değerdir. Bu nedenle polimer için molekül kütlesi değil ortalama molekül kütlesi kavramı kabul edilmiştir (Basan, 2001).

Yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından ileri gelen yüksek viskozite, sünebilme ve şekil verebilme, kalıplanabilme özellikleri polimerlerin aynı zamanda malzeme olarak kullanılabilmelerine de imkân sağlar. Burada çok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirlerine etkileşmesi polimer maddelerin malzeme olarak kullanılmasının ilk sebebidir ve bu da polimerlerin metallere tercih edilmesini sağlar. Yüksek viskozite, elastik ve plastik özellikler moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasının sonucu olarak ortaya çıkar.

Tek tür tekrar ünitesiyle oluşan polimerler homopolimer olarak adlandırılırlar. İki farklı tekrar ünitesine sahip polimerler kopolimer, üç ayrı tür tekrar ünitesi içerenler ise terpolimer olarak adlandırılır.

Kopolimerler dört grupta toplanabilir:

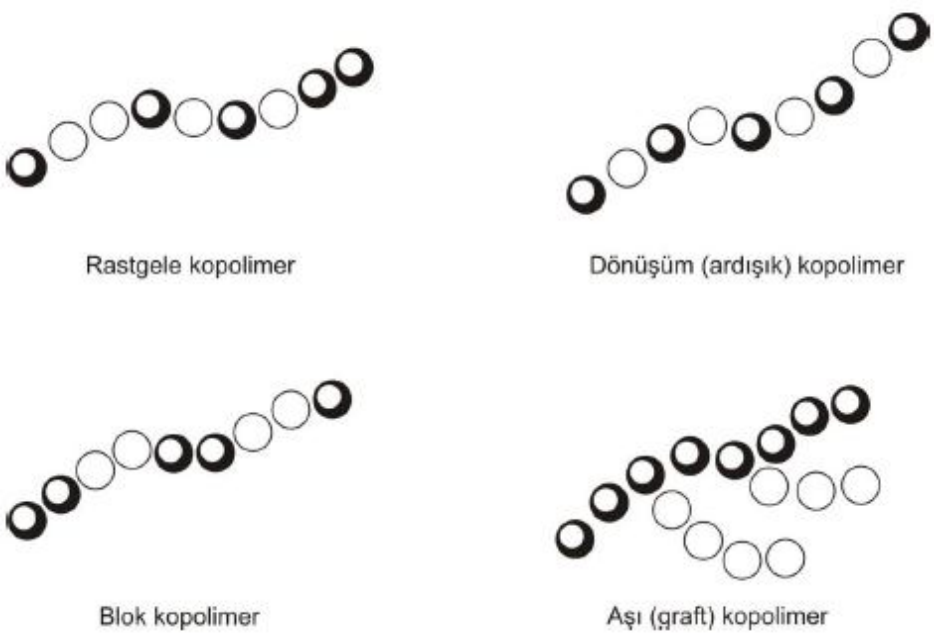
1) Rastgele kopolimer: İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri rastgele dizilmiştir.

2) Ardışık kopolimer: İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri dönüşümlü olarak sıralanmıştır.

3) Blok kopolimer: Bir tekrar ünitesinin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup, bir zincire öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.

4) Aşı kopolimeri: Bir polimerin uzun zincirine öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.

Kopolimer türleri şematik olarak Şekil 1.1'de görülmektedir.



Şekil 1.1. Kopolimer türleri

1.1.Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içinde bazı bölgelerde düzenli bir şekilde istiflenebilirler(kristal bölgeler). Kristal bölgeler polimerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu örgülerinde amorf ve kristal bölgeleri birlikte bulundururlar(yarı kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir(Saçak, 2002). Yani, bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılgandırlar(cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (Tg) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar

ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa da sıvı gibi akar(Saçak, 2002).

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılgandırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar(Te) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler(Saçak, 2002).

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler(Saçak, 2002).

Polimerler oda sıcaklığında katıdırlar. Lineer ve dallanmış polimerler sıcaklığın yükselmesi ile polimerde amorf kısımlardan dolayı viskozitesi çok büyük sıvı haline dönüşürler. Çapraz bağlı ve üç boyutlu ağ yapıda olan polimerler çok zor erir veya hiç erimezler. Sıcaklığın etkisi ile molekül ağırlığı daha küçük olan maddelere parçalanırlar. Bu olaya ‘degrasyon’ denir.

Polimerlerin makro yapılarından ötürüdür ki ilginç ve yararlı mekanik özellikleri molekül ağırlıklarının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca polimerlerin molekül ağırlıkları basit maddelere nazaran oldukça büyüktür ve bu fark basit maddelere göre fiziksel farkı açığa çıkarır. Nitekim etilen NŞA’ da gazdır, Stiren ise sıvıdır; fakat polietilen ve polistiren katı maddelerdir(Evcin, 2012).

Polimerlerin sentezi sırasında polimer zincirlerinin büyüklüğünü tam olarak kontrol etmek olanaksızdır. Polimerizasyon tepkimeleri süresince değişik büyüklüklerde polimer molekülleri oluşur. Bu moleküllerden rastgele seçilerek bir araya getirilip tartılan Avogadro sayısı kadarının (1 mol) ağırlığı polimerin molekül ağırlığını verir. Diğer bir deyişle, bir polimer örneği içerisinde yer alan bütün polimer moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin herhangi bir yöntemle belirlenerek verilen molekül ağırlığı değerleri tam ve kesin olan bir sayıyı değil, ortalama bir değeri gösterir.

Bir polimer zinciri başına düşen ortalama yinelenen birim sayısı polimerizasyon derecesi (D) olarak tanımlanır. Örneğin; bir polietilen örneğinin polimerizasyon derecesi 1500 ise bir polimer zinciri başına ortalama 1500 tane etilen birimi düştüğü anlaşılır.

Polimerizasyon derecesi de, molekül ağırlığı gibi kesin değil ortalama bir değerdir. Yukarı da sözü edilen polietilen örneği içerisinde yer alan tüm

polimerzincirlerinin 1500 tane etilenden oluştuğu düşünülmemelidir. Polimer örneği gerçekte, değişik sayılarda yinelenen birim içeren zincirlerin karışımından oluşur (Saçak,2002).

Polimerlerin deneysel olarak ortalama molekül ağırlıklarının tayini için çözeltiler halinde olması gerekmektedir. Bunun için iyi bir çözücü gerekmektedir(Saçak, M. 2002).

Polimerler basit maddelere göre faklı çözünürler ve bu çözünme iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta çözücü molekül birbirleriyle etkileşim içinde olan polimer zincirlerinin içine difüzlenerek polimeri önce şişirir. İkinci basamakta çözücü-polimer etkileşimi, polimer-polimer etkileşiminden fazlaysa zincirler birbirlerinden ayrılarak polimer çözeltisi oluştururlar. Fakat çapraz bağlı polimerde çözünmenin sadece birinci basamağı olur. Yani sadece şişme gözlenir.

Benzer-benzeri çözer kuralı polimer içinde de geçerlidir. Örneğin; Poli(Stiren)'in Toluen içerisinde çözünmesi verilebilir.

Bazen çözücü ve polimer moleküllerinin polariteleri birebir tutsa bile polimer çözünmeyebilir. Bu durum polimer ve çözücü moleküllerinin çözünürlük parametrelerinin bulunmasıyla ve bununla ilişkili olan Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) değerleriyle aşılabilmektedir. Sıvı moleküllerini bir arada tutan birim hacimdeki enerjiye KEY denir.

δ: Çözünürlük parametresi

KEY=CED: Kohezif enerji yoğunluğu

$$\delta=(KEY)^{1/2}=(\Delta E_v/V)\ [(cal/cm^3)] \qquad (1.1)$$

Polimer ve çözücülerin δ parametreleri arasındaki fark 2,0'dan az ise çözünme gerçekleşir, aksi takdirde polariteleri tutsa bile çözünme olmaz.

Çözücülerin parametre hesaplaması için yukarıdaki denkleme göre buharlaşma entalpilerinin molar hacmine oranıyla elde edilen değerin karekökü alınarak hesap edilir; fakat polimerlerin buharlaşma entalpileri ısınmayla bozulacağından bu şekilde hesap edilemez. Polimerlerin çözünürlük parametreleri grup molar katkı sabitlerinin dikkate alınmasıyla hesap edilmektedir.

$$\delta = \frac{dx \sum F}{M} \quad (1.2)$$

M: Mol tartısı

d: Yoğunluk

F: molar katkı sabitleri

Polimerlerin çözünürlük parametrelerinin bir başka tayin metodu da titrasyon metodudur. Bunun için öncelikle çözünürlük parametresi bilinen bir çözücü ve polimeri çözmeyen iki çözücü(çöktürücü) gereklidir. Bu iki çöktürücüden birinin key değeri çözücünün altındayken diğerinin ki ise üstünde olmalıdır. Key değeri bilinen çözücü tarafından çözünen polimer iki çöktürücüyle ayrı ayrı titre edilerek polimerin alt ve üst sınır key değerleri tayin edilir ve bunların ortalamasıyla key değeri elde edilir (Delibaş,2008)

$$\delta_{kar} = \frac{\delta_1.X_1.V_1+\delta_2.X_2.V_2}{X_1V_1+X_2V_2} \quad (1.3)$$

δ_K: Karışımın çözünürlük parametresi.

δ_1: Çözücünün çözünürlük parametresi.

δ_2: Çöktürücünün çözünürlük parametresi.

V_1,V_2: Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri.

X_1,X_2: Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

Polimerizasyon reaksiyonları ikiye ayrılır;

a-) Kondenzasyon Polimerizasyonu

b-) Katılma Polimerizasyonu

1.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Monomerlerin etkileşmesi sonucu küçük vepolar birmolekülün ayrılmasıyla oluşan polimerleşme türüdür.

Kondenzasyon polimerleşmesinin zincir polimerleşmesinden farkı zincir büyümesinin başlatıcı gibi bir molekülden başlamamasıdır. Diğer bir farkı ise serbest radikalik, anyon veya katyon yerine farklı monomerlerde bulunan fonksiyonların aktif merkezleri oluşturmasıdır. Zincir polimerleşmesinde aktif merkezler her defasında bir monomer kattığı halde, basamaklı polimerleşmede monomerler istatistik olarak birbirleri ile etkileşerek oligomerleri oluştururlar. Oligomerler ise diğer oligomer ya da monomerlere birleşerek küçük makro molekülleri, bunlar da yine aynı şekilde oligomer ya da monomerler ile birleşerek büyük makro molekülleri oluştururlar. Böylece polimer büyük ya da küçük parçacıkların eklenmesiyle büyür. Kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonunda dönüşüm oranı ancak %99'un üzerine çıkıldığında polimer ürün elde edilebilir. %99'un altındaki dönüşüm oranlarında ürün oligomer seviyesindedir. Kondenzasyon polimerleşmesinde monomer ya da oligomerlerin her birleşmesinde H_2O, HCl gibi küçük polar gruplar ayrılır (Bağda, 1976).

Zincir polimerleşmesinde monomerlerden ufak bir molekül ayrılmadığı için zincir polimerlerin tekrarlanan birimleri monomerler ile aynıdır, fakat yapıları farklıdır. Basamaklı polimerleşmesinde hem tekrarlanan birimlerin hem de aralarında küçük bir molekülün çıkması nedeniyle monomer ile tekrarlanan birimin kiyasal yapısı ve bileşimi farklıdır (Bağda, 1976).

Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliamitler, poliesterler ve poliüretanlar elde edilebilirler. Örneğin; Poliamitler, amino gruplarının karboksilik asitlerle veya asit klorürleri ile Kondenzasyon sonunda meydana gelirler (Saçak,2002).

$$n H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2 + HOOC - (CH_2)_4 - COOH \longrightarrow$$
$$H\,(\text{-}\,HN\,\text{-}\,(CH_2)_6 - NHOC\,\text{-}\,(CH_2)_4 - CO)_n\,OH + (2n\text{-}1)\,H_2O$$

1.4. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu,serbest radikal, iyonik ve koordinasyon olmak üzere üç şekilde yapılabilir.

1.4.1. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyonların radikal polimerizasyonundan başlıca iki özelliği farklıdır(Baysal,1981).

a-) İyonik polimerizasyonda zincir gelişme basamağında makro moleküldeki aktif uç monomere aktarılmasıyla büyüme gerçekleşirken,radikalik polimerizasyonda C-C bağı kovalent bağı açılması olduğundan enerji gerekir, yani aktivasyon enerjisi radikalik polimerizasyonda daha yüksektir.

b-) İyonik polimerizasyonda uzayan zincir ile başlatıcının yükü aynı olduğundan bir etkileşim söz konusu değil ve ortamda sürekli bir yaşayan polimer söz konusudur.Böyle reaksiyonlarda bir inhibitörün veya ortamdaki bir safsızlığın müdahalesi söz konusu olmadıkça polimerleşme devam eder.Polimerleşmeyi durdurmak için genelde su kullanılır ve su dissose olarak polimeri durdurur.Verimli bir iyonik polimerizasyonda ortamda su bulunmaması gereklidir.

Radikalik polimerizasyon seçici değildir ve çoğu monomer bu yolla polimerleştirilebilir; fakat iyonik için monomerin yapısındaki sübstitüente göre bu durum değişir. Eğer sübstitüent elektron çekici bir grup ise monomerin aktif bölgesinin elektron yoğunluğu azalacağından dolayıdır ki bu monomer anyonik polimerizasyonu mümkün kılar ayrıca sübstitüent aktif bölgeye elektron sağlayabiliyorsa katyonik polimerizasyon gerçekleşir. Monomer üzerindeki R grubu, siyano ve karbonil (ester, keton, asitveya aldehit) gibi elektron-çekici bir grup ise anyonik polimerizasyon (anyonik katılma polimerizasyonu); alkoksi, alkil, alkenil, fenil gibi elektronitici bir grup ise katyonik polimerizasyon (katyonik katılma polimerizasyonu) söz konusu olabilir(Bağda,1976).

1.4.2.Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP)

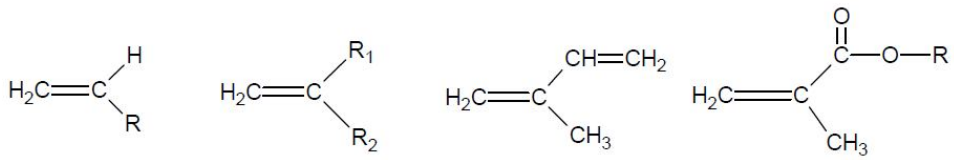
Radikalik kopolimerizasyon, radikalik kopolimerizasyona yatkın iki monomerin bulunduğu ortamın iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanması, elektroliz edilmesi veya ortama radikalik başlatıcıların katılmasıyla başlatılabilir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve ark., 1992). Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir (Erten H., 1995).

Ne anyonik ne de katyonik özellik gösteren ortaklaşmamış elektronu bulunan atom ya da atom gruplarına(moleküllere) Serbest Radikal denir. Ortaklaşmamış elektron ve tamamlanmamış oktetten dolayı çok etkindirler ve kararsız olduklarından izole edilmeleri zordur (Günaydın, 2008).

Radikalik polimerizasyonun gerçekleşmesi için ortamda bir başlatıcı etkisiyle reaksiyon başlar. Bu etki termal olarak ya da radyasyon etkisiyle veya kimyasal başlatıcılarla sağlanabilir.

1.4.2.1.Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Olefinik yapıdakiler,monosübstitüe alkenler, 1,1-disübstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler; fakat 1,2-disübstitüe alkenlerin sterik etkisinden dolayı radikalin aktif merkeze ulaşmasını engellediğinden kullanılmaz (Soykan,2003).



R: H , CI, metil, fenil, pridinil, vb.

Şekil 1.2. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılabilen Monomerler

Bu monomerlere gelen etkin radikal eşleşmemiş elektronunu(aktif merkezi) monomerin π bağındaki ters spinli elektronla eşleşerek δ bağı oluştururken aynı spinli elektron diğer C atomu üzerinde aktif merkezi oluşturur.Böylece yeni bir radikal oluşmuş olur(Saçak,2002).

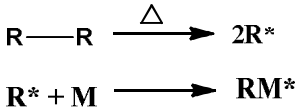
1.4.2.2. Serbest Radikalik Kopolimerizasyon Kinetiği

Radikalik yolla polimerleşebilen M_1 ve M_2 monomerleri ısı ya da ışık yolla aktifleştirilmiş kimyasal başlatıcılarla (R^*) reaksiyona girerek aktif merkezler oluştururlar ($R\text{-}M_1^*$ ve $R\text{-}M_2^*$). Bu aktif ve kararsız başlangıç ürünleri ortamdaki monomerlerin π-bağlarına etki ederek yeni aktif merkezleri ve bu bir zincirleme şekilde devam ederek polimerler zincirlerini oluştururlar.

Serbest radikalik polimerizasyon başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşir.

Başlama basamağı;

2R bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere ısı ya da ışık yoluyla bozunması sonucu M monomeriyle olan reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



Başlama basamağında 2R başlatıcısı R* radikalini oluşturur. Bu radikal ortamdaki monomerlere etki ederek RM* radikalini oluşturur.

Radikalik polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için monomerlerin yanında serbest radikallerin oluşturulması gerekir. Serbest radikaller, kimyasal ya da fiziksel olarak iki şekilde elde edilebilmektedir.

Kimyasal başlatıcılar:

- Benzoil peroksit
- Dikümil peroksit
- Azo-bis-izobütironitril (AIBN)
- N-Nitrosoakrilanilit
- P-Brombenzen diazo hidroksit
- Trifenilmetil azobenzen
- Tetrafenil süksinonitril
- Persülfatlar 5
- Redoks başlatıcıları
- Organometalik bileşikler

Fiziksel Başlatıcılar:

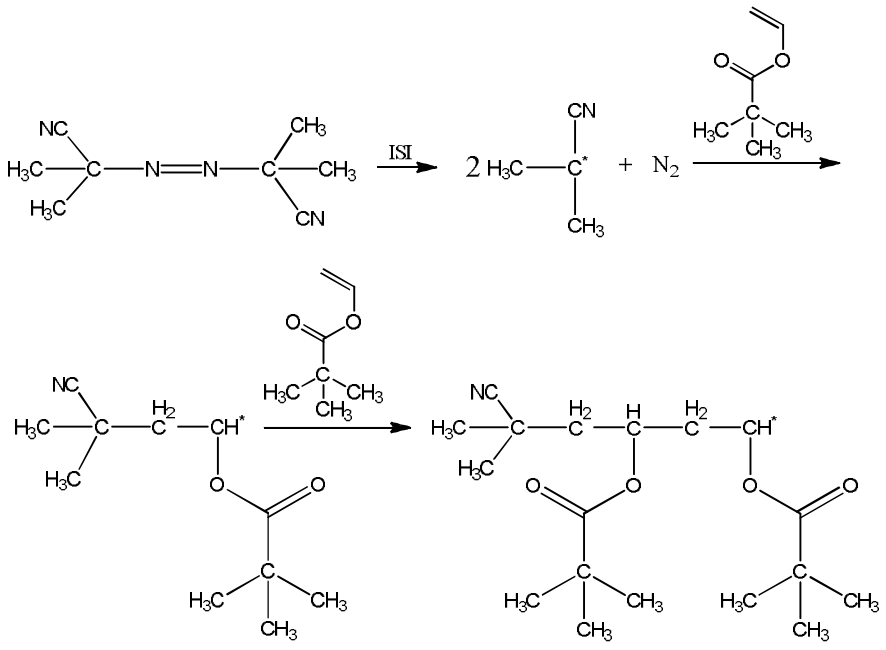
- Isı
- Işık ve UV-ışınları
- Yüksek enerjili ışınlar
- Elektrokimyasal yöntemler

Başlatıcının Etkinliği;

Serbest radikalik polimerizasyonda kimyasal başlatıcıların kontrol edilir olması fiziksel başlatıcılara nazaran tercih sebebidir. Kimyasal başlatıcılar tamamen parçalanmasına rağmen polimer zincirini başlatma etkinliği daha azdır. Bunun nedeni çözücü moleküllerinin oluşan radikallerin etrafını sarmasıyla bu radikal moleküllerinin daha fazla uzağa difüze olmasının engelleyerek tekrar birbirleriyle birleşip sonlanmasıdır. Başlatıcıdan oluşan serbest radikalik moleküller polimer çözeltisi içerisinde monomer ve çözücü molekülleri ile çevrilmiş halde bulunurlar, buna Kafes Etkisi denir (Saçak M., 2002).

Büyüme basamağı;

Serbest radikalik polimerizasyonda serbest radikallerin monomerleri aktifleştirmesi sonucu bunlarında ortamdaki monomerle etkileşerek büyüyen bir polimer zincirinin oluştuğu basamaktır. Örneğin AIBN radikalik başlatıcısının sentezlerde kullanılan VP monomeri ile olan reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Sonlanma Basamağı;

Bu adımda büyümüş olan aktif makro moleküllerin birbirleriyle tepkimeye girerek aktifliklerini durdurmalarıyla ortamda ölü polimerler elde edilir.

Temelde aktiflik beş yolla sona erdirilir

- İki aktif zincirin birbirine etkisi ile
- Orantısız sonlanma
- Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle
- Zincir transfer reaksiyonuyla
- Safsızlıklarla sonlanma(Güven, 2005).

Sonlanmanın birleşerek ya da orantısız şeklinde olması monomerin yapısına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Birleşerek sonlanmada bağ kırılması görülmez ve düşük aktivasyon enerjiye sahiptir; fakat orantısız sonlanmada bağ kırılması ve beraberinde yeni bir bağ oluşması söz konusu olduğundan daha yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. Dolayısıyla polimerik sistemler daha çok birleşerek sonlanmayı tercih eder. Bunun yanında orantısız sonlanmanın üstün olduğu sistemlerde mevcuttur. Stiren'in radikalik polimerizasyonunda birleşerek sonlanmanın (%73 oranında), Metilmetakrilat'ın radikalik polimerizasyonunda orantısız sonlanmanın (%79 oranında) baskın olduğu deneysel olarak belirlenmiştir(Soykan,2003).

1.5. Kontrollü Radikalik Polimerizasyon (CRP)

Yıllardır alışılagelmiş polimerizasyon yöntemleri olan Radikalik, Katyonik ve Anyonik polimerizasyonlar ile birçok farklı uygulama olanı makro moleküller sentezlenmiştir. Fakat bu yöntemler ile reaksiyon kontrolü sağlanamadığından dolayı yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin ilk öncülerinden olan Michael Szwarc, polimerizasyon esnasında ortamdaki monomerler tükenene kadar sonlanmayı minimize etmeyi hedeflemiştir ve bunun takibinde günümüze kadar birçok polimerizasyonlarda yaşayan sistemler üzerine farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kontrollü radikalik polimerizasyonda temel amaç ortamdaki monomerden hedeflenen makro yapıya kadar sürekliliği olan bir radikal varlığıdır. Bu radikali stabilize eden farklı ajanlar vardır, bu ajanlar sayesinde yaşayan bir sistem oluşmaktadır. Bu yaşayan sistemlere göre 3 farklı sınıflandırma söz konusudur.

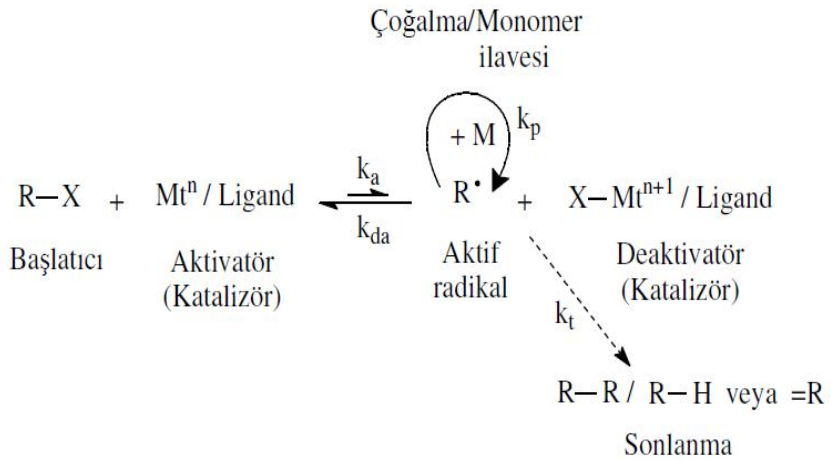
- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

- Nitroksit ortamda polimerizasyon (NMP)

- Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

1.5.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP en kontrollü radikal polimerizasyon türüdür. Bu polimerizasyon türü için başlatıcı olarak, bir halojen (R-X), yükseltgenebilir bir geçiş metali M^n, geçiş metali ile kompleks oluşturabilen bir ligant gereklidir.



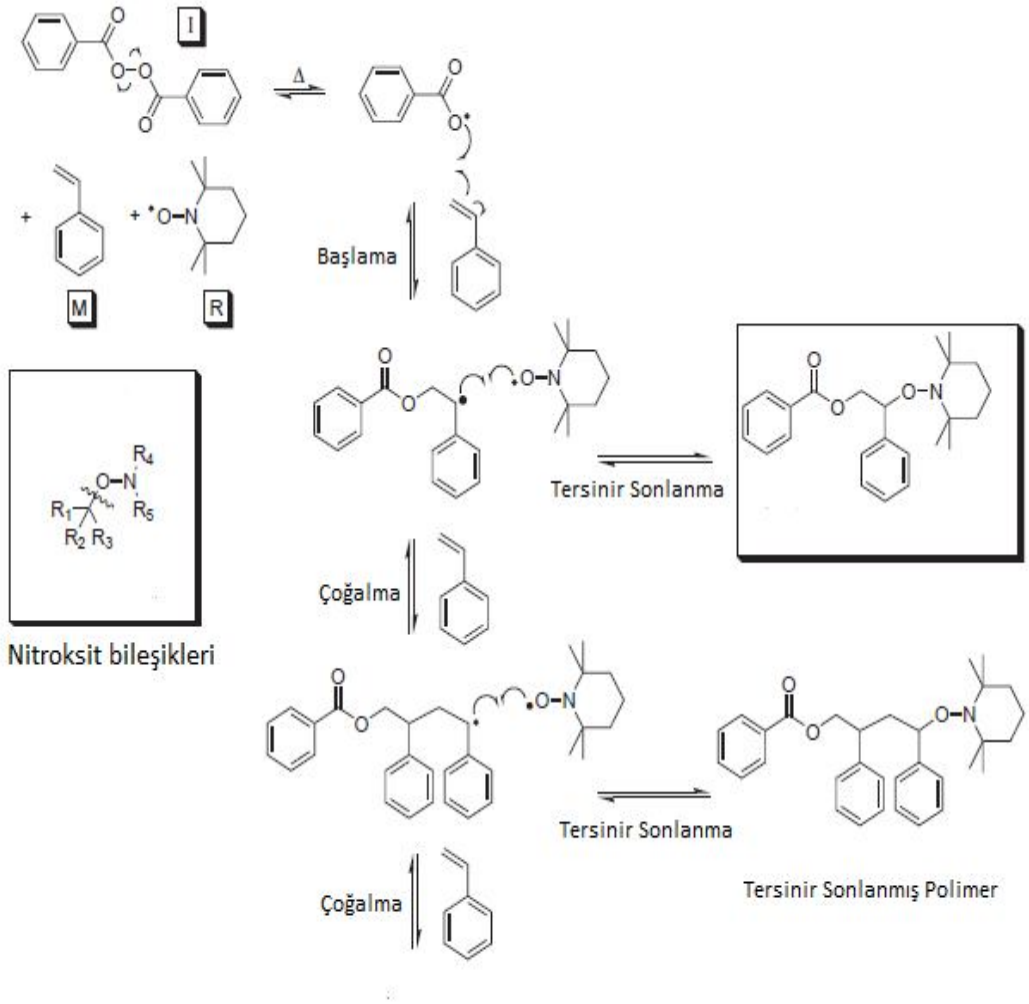
Şekil 1.3. ATRP mekanizması

ATRP ile Stiren,Akrilat, Metakrilat, Metakrilamitve Akrilonitril gibi birçok monomerler polimerleştirilebilir. ATRP ile Akrilamit ve asidik monomerler ile iyi sonuç vermez. Bunun nedeni ligantların monomerler ile etkileşmesi ve başlatıcı sisteminin etkinliğinin azalmasıdır. Fakat asidik uçlar bloke edilirse ATRP yöntemi kullanılabilir.

ATRP yönteminde katalizörün polimerden saflaştırılması gerekliliği ve katalizör sisteminin oksijene olan hassasiyetinden dolayı karşımıza dezavantaj olarak çıkar. Buna karşılık atom transfer radikal polimerizasyon metodu kullanılarak random, blok, graft ve star gibi çeşitli bileşen ve yapılı kopolimerlerin hazırlanması ve monomerlerin uç fonksiyonellerini çok iyi bir şekilde kontrol edilmesi mümkündür.

1.5.2. Nitroksit ortamda polimerizasyon (NMP)

NMP polimerizasyon sisteminde *2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil* yani kısaca TEMPO adlı kararlı Nitroksit radikal kullanılır. Fakat TEMPO tek başına polimerizasyonu gerçekleştirmez, bunun yanında radikalik bir başlatıcı gerekmektedir. Başlatıcının bozulmasıyla TEMPO ile oluşan radikal reaksiyona girer.



Şekil 1.4. Stiren'in NMP yöntemiyle polimerizasyon mekanizması

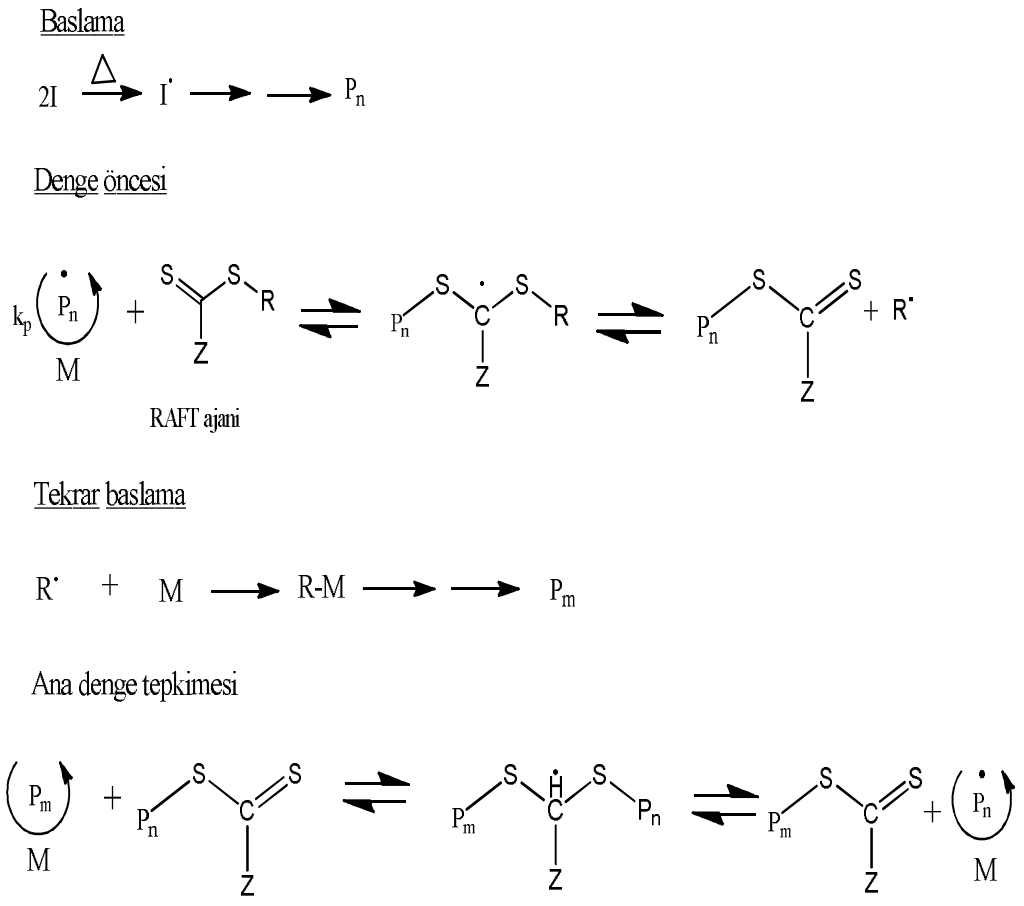
NMP tekniğinin dezavantajı; reaksiyon yavaş gerçekleştiğinden dolayı uzun sürmektedir ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Avantajı ise; tersinir bir reaksiyon gerçekleştiğinden dolayı sıcaklıkla reaksiyon durdurulup yine sıcaklık arttırılmasıyla tekrar başlatılabilmektedir.

1.5.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonunda zincir transferiyle zincirin büyümesi kontrol edilir, aksine ATRP ve NMP yöntemlerinde tersinir zincir sonlanmasıyla zincirin büyümesi kontrol edilir.

Tersinir Katılma-Ayrışma Zincir Transferi mekanizması uluslararası literatürdeReversible Addition Fragmentation Chain Transfer adıyla anılmakta ve bu sebeple de RAFT olarak kısaltılmaktadır.NMP ve ATRP'ye göre en büyük avantajı birçok farklı monomerin polimerizasyonunda kullanılabilmesidir. RAFT ile polimerize edilen belli başlı monomerler Stiren ve türevleri, Akrilat, Akrilamit, Metakrilat, Metakrilamit, Bütadien, Vinilasetat ve Vinil Pirolidon gibi birçok Vinil monomerleridir

RAFT ajanı olarak Ditiyoesterler kullanılmaktadır. Yalnız bunların da tek başlarına polimerizasyonu başlatabilme kabiliyetleri yoktur. Bunun için de radikalik başlatıcı ile polimerizasyon öncelikle başlatılır.



Şekil 1.5. RAFT reaksiyon mekanizması

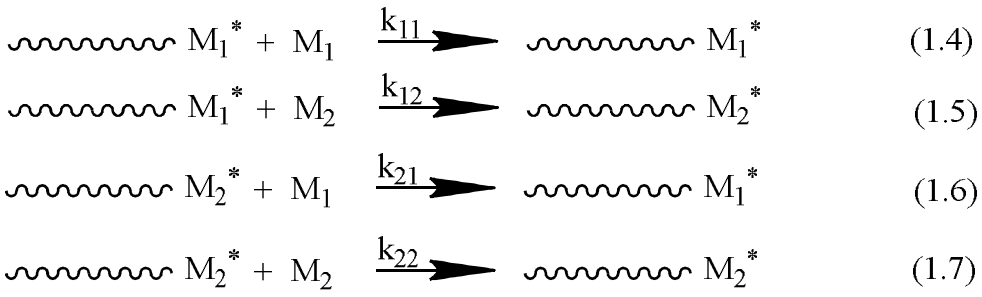
1.6.Kopolimerizasyon

En az iki farklı monomerin uygun başlatıcıyla olan polimerizasyonudur.İki farklı homopolimerin özelliklerini birleştirmek için ya da yeni bir özellik kazanmak için monomerlerinden yola çıkarak bir kopolimer sentezlenir;fakat her monomer birbiriyle kopolimerleşme vermediği gibi homopolimerleşme vermeyen monomerlerden kopolimer sentezi de gerçekleştirilebilir.

Stiren'in akrilonitril ile kopolimerizasyonu sonucunda darbe direnci yüksek, çözücülere dayanıklı polimerler elde edilir. Bütadien ile verdiği kopolimerler ise elastomerik özelliklere yol açar(Soykan,2003).

1.6.1. Kopolimerizasyon Denklemi

Bir kopolimerizasyon ortamında M_1 ve M_2 gibi farklı iki monomerin reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir.



(1.4)

(1.5)

(1.6)

(1.7)

Tepkime hız sabitleri k_{11} ve k_{22} monomerlerin kendilerine katılma,k_{12} ve k_{21} karşı monomere katılma hız sabitleridir. Bu hız sabitlerinin deneysel olarak polimerin zincir uzunluğundan bağımsız olduğu gözlenmiştir(Saçak 2002).

Yukardaki tepkimelerden yararlanılarak kopolimerizasyonun başlangıç anı için Monomerlerin tükenme hızları;

$$M_1 = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1]+k_{21}[M_2^*][M_1] \qquad (1.8)$$

$$M_2 = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2]+k_{12}[M_1^*][M_2] \qquad (1.9)$$

olur ve bu iki bağıntıyı oranlanırsa;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]k_{11}[M_1*]+k_{21}[M_2*]}{[M_2]k_{22}[M_2*]+k_{12}[M_1*]} \quad (1.10)$$

$d[M_1]/d[M_2]$ oranı kopolimerdeki monomer oranını verir. Bağıntıdaki M_1* ve M_2* derişimlerini yok etmek için kararlı hal ilkesinden faydalanılır. Her iki aktif türün konsantrasyonu kopolimerizasyon süresi boyunca sabit kaldığı varsayılırsa1.5 ve 1.6 reaksiyon hızları eşitlenerek aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (1.11)$$

Bu bağıntıdan $[M_2^*]$ ya da $[M_1^*]$ bağıntısı çekilirse;

$$[M_2^*] = \frac{k_{12}[M_1*][M_2]}{k_{21}[M_1]} \quad (1.12)$$

elde edilen bu bağıntı 1.10 bağıntısına uygulanırsa;

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}M_1+[M_2]}{[M_1]+\frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2]} \quad (1.13)$$

Bağıntıdaki k_{11}/k_{12} oranı r_1 ile gösterilir ve r_1,M_1^* aktif merkezinin M_2 monomeriyle reaksiyona girme derecesidir. Aynı şekilde k_{22}/k_{21} oranı r_2 ile gösterilir ve r_2,M_2^* aktif merkezinin M_1 monomeriyle reaksiyona girme derecesidir. Bu reaktivite oranı değerleri 1.13 denklemine uygulanırsa aşağıdaki kopolimerizasyon denklemi elde edilir(Saçak,2002).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1M_1+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]} \quad (1.14)$$

1.6.2. Kopolimerizasyonda Reaktivite Oranı İlişkisi

Sentezlenecek olan bir kopolimerdeki bileşimi kestirme açısından reaktivite oranı önemlidir. Ancak polimerizasyonun hemen başlangıcında, monomer başlangıç derişimleriyle yapılan hesaplamalar kopolimer bileşimi açısından iyi sonuçlar yerse de, monomer reaktivite oranlarının değerlerine bağlı olarak polimerizasyonun ileri

adımlarında monomer derişimleri farklılıklar göstereceği için kopolimer bileşimi de değişir (Saçak,2002).

Bazı özel r_1 ve r_2 değerleri için elde edilecek kopolimerlerin bileşimleri genel olarak aşağıdaki gibidir.

a-) **$r_1=1$, $r_2=1$,**

Her iki monomerin reaktivite oranının 1 ya da 1'e yakın olması durumunda iki monomerin reaksiyon sırasında tercih yapmadan rast gele bir şekilde makro zincir yapısında bulunurlar. Bu duruma *ideal polimerizasyon* denir.

b-) **$r_1=0$, $r_2=0$,**

Böyle durumda $k_{11}<<k_{12}$ ve $k_{22}<<k_{21}$ şartı olduğundan dolayı monomerler kendi türleri dışındaki karşı monomerleri tercih edecektir ve makro zincir üzerinde homojen bir sıralanma olacaktır. Böyle polimerizasyona ardışık anlamına gelen *alternating* polimerizasyon denir.

c-) **$r_1>>1$, $r_2>>1$,**

Bu durumda $k_{11}>>k_{12}$ ve $k_{22}>>k_{21}$ şartı baskın olur, dolaysıyla her monomer kendi türüyle etkileşime girer ve reaksiyon sonucunda blok kopolimer oluşumu ya da iki ayrı homopolimer oluşumu beklenir.

d-) ***$r_1>1$, $r_2<1$,***

Böyle bir durumda M_1 monomer türünün $k_{11}>k_{12}$ reaksiyon hız sabitine sahip olduğu ve dolayısıyla ortamdaki M_1^* aktif türlerinin yine M_1 monomerine katılma eğiliminde olduğu, makro zincir üzerinde M_1 monomer türlerinin aralarına serpiştirilmiş M_2 monomer türlerinin olduğu sonucunu doğurmaktadır.

1.6.3. Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Bir kopolimer sistemindeki monomerlerin reaktivite oranlarını bulmada pek farklı metotlar vardır. Metot ne olursa olsun hepsinde de farklı besleme oranlarında reaksiyon sağlanmalı ve her kopolimerdeki monomer oranlarının uygun bir metotla bulunması gerekir.

Monomer reaktivite oranını bulmada kullanılan yöntemler;

1) Mayo-Lewis (M-L) yöntemi
2) Alfrey-Price (Q-e eşitliği) yöntemi
3) Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi
4) Fineman-Ross (F-R) yöntemi
5) Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) yöntemi
6) Non-lineer metot (RREVM)

1.6.4. Kopolimer Bileşiminin Tayin Metotları

Farklı besleme oranlarında az dönüşümde sentezlenmiş olan kopolimerin reaktivite oranlarının saptanabilmesi için öncelikle elde edilen ürünlerdeki monomerlerin mol fraksiyonlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için kopolimer bileşimi tayin metotları;

- ^{1}H-NMR spektroskopisi
- Elemental analiz
- FT-IR spektroskopisidir.

Bu metotlar yardımıyla kopolimerdeki monomer bileşen oranları saptanarak 1.6.3. konusunda bahsedilen reaktivite oranları tayin metotları yardımıyla reaktivite oranları belirlenebilir.

1.6.5. Kelen-Tüdös (K-T), Fineman-Ross (F-R) yöntemi ve Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) Yöntemiyle Reaktivite Oranlarının Bulunması

Bu yöntemde öncelikle farklı besleme oranlarında kopolimerler, verim %10-15'i geçmeyecek şekilde sentezlenir. Sentezlenen bu kopolimerlerin monomer bileşim oranı uygun bir yöntemle belirlenir. Bu yöntemler ^{1}H-NMR spektrumu, IR spektrumu, Elemental analizi ya da fonksiyon analizi yöntemleri olabilir. Başlangıç monomer oranları ve sonradan belirlenen bileşim oranlarından faydalanılarak **K-T** parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden **η** ve **ε** grafiğe geçirilir. Grafikten **η=0** için**ε**değerini,**ε=0** içinde**η**değeri bulunur. Bu değerler;

$$\alpha = \sqrt{H_{max} H_{min}} \qquad \eta=(r_1+\frac{r_2}{\alpha})\varepsilon-\frac{r_2}{\alpha}$$

$$\varepsilon=\frac{H}{\alpha+H} \qquad \eta=\frac{G}{a+H} \qquad G=\frac{F(f-1)}{f}$$

$$H=F^2/f \qquad F=M_1/M_2 \qquad f=m_1/m_2$$

Formüllerinde yerine konularak reaktivite oranları r_1 ve r_2 hesaplanır. Burada M_1 ve M_2 monomer besleme bileşimi ve m_1 ve m_2 monomerlerin kopolimerdeki bileşimleridir.

F-R, K-T parametreleri için hesaplanmış olan G ve H değerleri grafiğe alınır. Grafik bir doğru denklemi verir.

$G= r_1H-r_2$

F-R formülünde r_1 doğrunun eğimine ve r_2 ise kaymasına eşit olur.

Ext. Kelen-Tüdös yönteminde $F= M_1/M_2$ yerine ortalama bir F değeri kullanılır. Walling ve Briggs z sabiti kullanılmış ve şu şekilde ifade edilmiştir.

z= log (1-ζ1) / log (1-ζ2) ζ1 ve ζ2 kısmi molar dönüğümdür ve şu Şekilde ifade edilir;

ζ2 = w (μ + F) / (μ + f)/100 ζ1 = ζ2 f / F

Burada w=ağırlıkça dönüşümdür ve μ= Mw2 / Mw1

F= f / z H=F2/f ve G= F(f-1)/f

F için z nin yer değiştirmesiyle

$H= f/z^2$ ve G=(f-1)/z

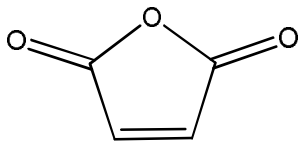
Hesaplamanın geriye kalan kısmı K-T yöntemiyle aynıdır(Güven, 1995).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Maleik Anhidrit

Maleik Anhidrit kaynama noktası 202 ^{o}C, erime noktası 52,8^{o}C, molekül ağırlığı 98,06 g/mol olan beyaz renkli, keskin kokulu nem çekici özelliği olan bir monomerdir. Aseton, kloroform, toluen, benzen ve dioksan gibi organik çözücülerde çözülebilmektedir. Kopolimerizasyon sistemlerinde en çok tercih edilen çok fonksiyonlu monomerlerden biri Maleik Anhidrittir. Maleik Anhidriti en çok üreten ülke ABD'dir. Maleik Anhidrit ve türevleri en çok reçine üretiminde kullanılmaktadır(Mark ve ark. 1991). Ayrıca Maleik Anhidrit, yüzey kaplama, yapıştırıcı, plastikleştirici, tarıma ait kimyasallar için önemli bir monomerdir(Zhou ve Deng 1998).

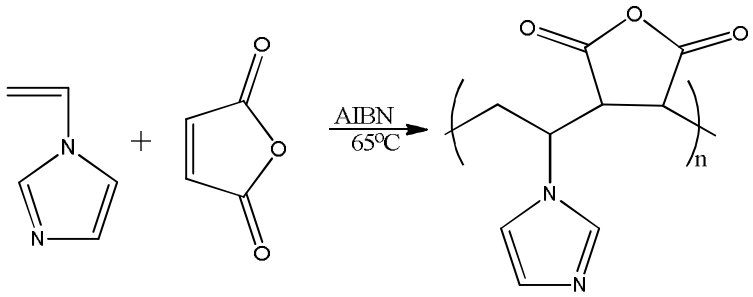
Maleik Anhidrit kopolimerleri amidasyon ve esterleşme reaksiyonları ile ilaç etken maddelerini bağlayabilme ve hidrolizi sonucu bunu geri ortama bırakabilmesinden dolayı kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılır (Chitanu ve ark. 2002) .



Şekil 2.1 Maleik Anhidrit'in yapısı

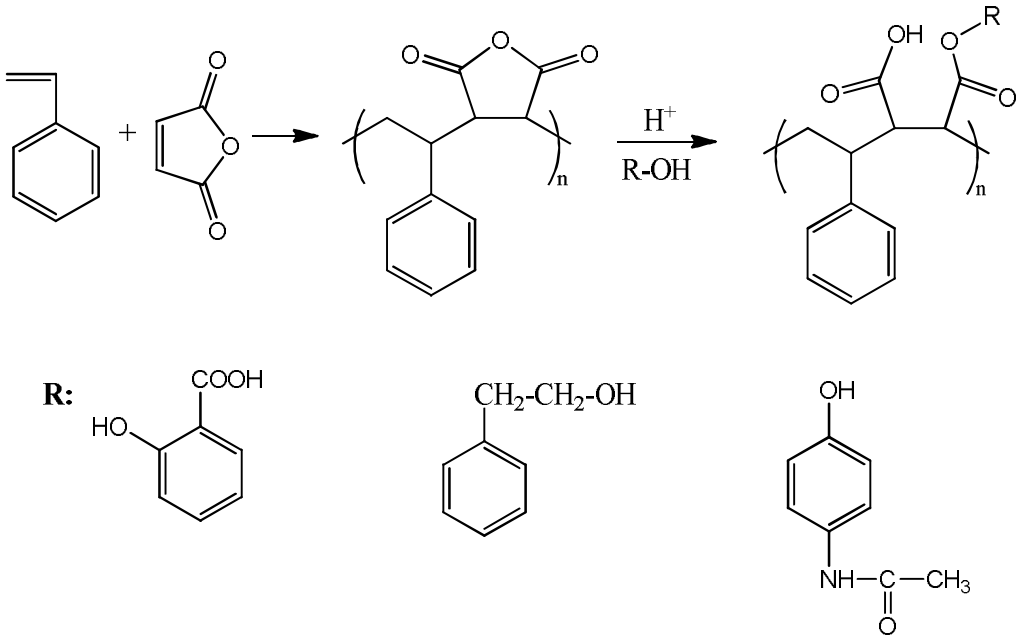
Son yıllarda Maleik Anhidrit kullanılarak pek çok co- ve ter- polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler ayrıca tekrar modifiye reaksiyonlarına da tabi tutulmuş ve farklı fonksiyonel grup içeren bu yeni tür polimerik yapılar pek çok kullanım alanı bulmuştur. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Göksel ve ark (1997), yaptıkları çalışmada N-Vinil Pirolidon-co-Maleik Anhidrit kopolimerini Yük Transfer Oluşumu (CTC) üzerinden AIBN varlığında sentezlemişler ve bu polimerin komplex oluşum sabiti (K) değerini UV-spektrofotometresi ile saptamışlardır ve polimerdeki monomer bileşimini spektroskopik yöntemlerle belirlemişlerdir.



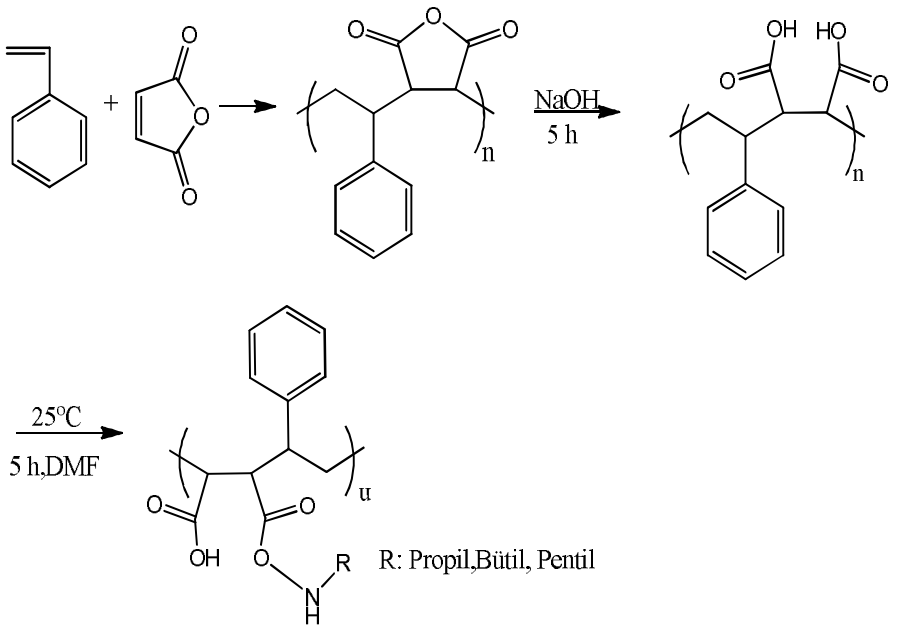
Şekil 2.2. N-Vinil İmidazol ile Maleik Anhidritin polimerizasyonu

Atıcı ve ark.(2000), yaptıkları çalışmada su ve aseton içerisinde çözünebilen ve çözünemeyen poli(Maleik Anhidrit-co-Stiren) kopolimerlerini sentezleyerek Salisilik Asit, 2-Fenil Etanol ve Parasetamol gibi hidroksil grubu ihtiva eden reaktiflerle etkileştirmişlerdir. Takibinde bu modifiyeli polimerlerin hidrolitik ve kontrollü salınımını incelemişler, kontrollü salınım sırasındaki hidroliz aşamasında polimer desteğinin olduğu kadar, zaman, sıcaklık ve bağlanan bileşik yapısının hidrolize etki ettiği sonucunu ortaya koymuşlardır.



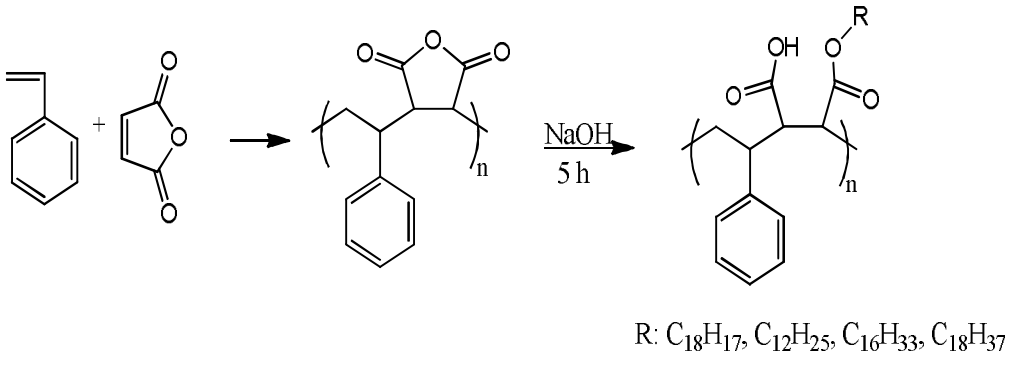
Şekil 2.3. Poli(Maleik Anhidrit-co-Stiren) kopolimerinin modifikasyonu

Stayton ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada Poli(Stiren-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini Alkil aminlerle modifikasyonunu sağlamışlar ve kontrollü salınımını incelemişlerdir.Sonuçta; elde ettikleri alkil amit türevli kopolimerler fizyolojik pH'tan etkilenmeyerek hedeflenen bölge içerisinde pH'a duyarlılık göstermiş ve hidroliz olmuştur.



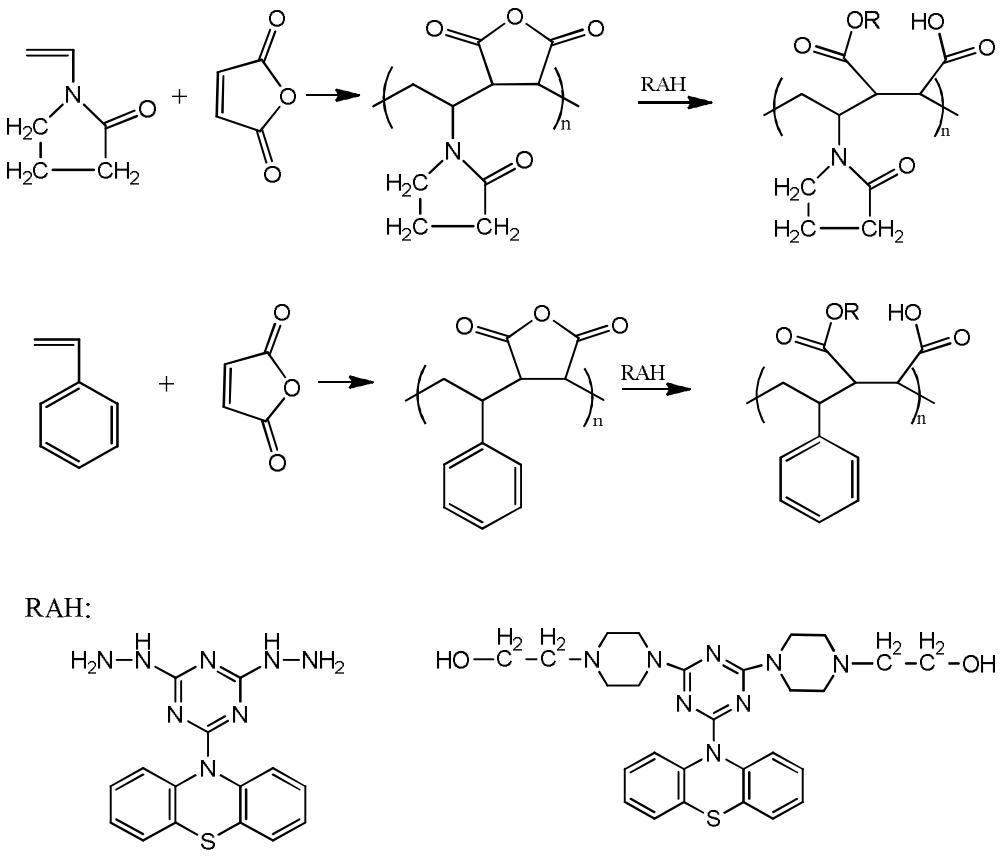
Şekil 2.4. Poli(Stiren-co-Maleik Anhidrit) kopolimerinin sentezi ve Alkil Amidasyonu

Elsabe ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada Poli(Stiren-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini yağ alkolleriyle esterleştirmişlerdir. Elde etmiş oldukları bu modifiyeli kopolimerin viskoz değerlerini analiz ederek kopolimer ile kıyaslamışlardır ve modifiyeli ürünlerin viskoz değerlerinde azalma olduğundan akışkanlık değerlerinin arttığı sonucunu ortaya koymuşlardır.



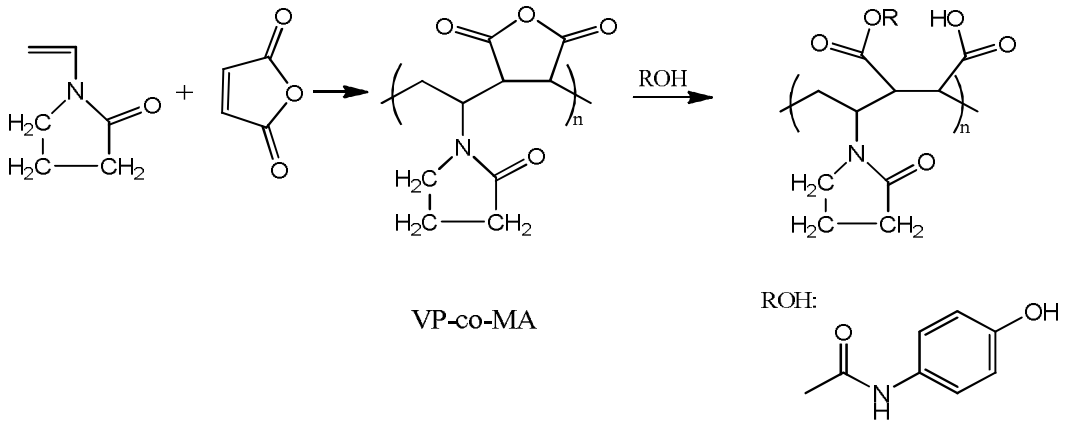
Şekil 2.5. Poli(Stiren-co-Maleik Anhidrit) kopolimerinin sentezi ve yağ alkolleriyle esterleşmesi

Chitanu ve ark.(2002), yaptıkları çalışmada amino ve hidroksil grupları içeren farmakolojik özellikteki fonksiyonlaştırılmış Fenotiyazin türevlerini, sentezledikleri Maleik anhidrit kopolimerleriyle modifiye etmişlerdir ve sonuç olarak bu modifiye kopolimerlerin kontrollü salınımlarını inceleyerek farmakolojik olarak kullanım alanlarını geliştirmişlerdir.



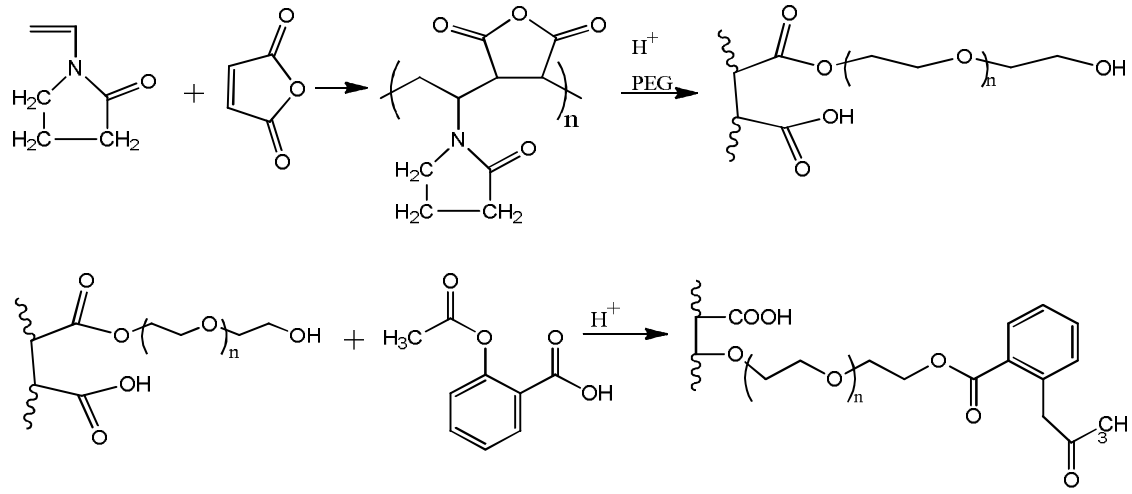
Şekil 2.6. Maleik anhidrit kopolimerlerin sentezi ve Fenotiyazin türevleriyle reaksiyonları

Keskin (2009), yaptığı çalışmada Poli(N-Vinil-2-Pirolidon-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezleyerek Parasetamol ile modifiye ederek istenilen şartlarda kontrollü salınımını incelemiştir. Fizyolojik olarak pH=2,1, pH=7,4 ve pH=9,0 değerlerindeki Parasetamol' ün salınımlarında pH 2,1'de salınım yapmadığı sonucunu bulmuştur.



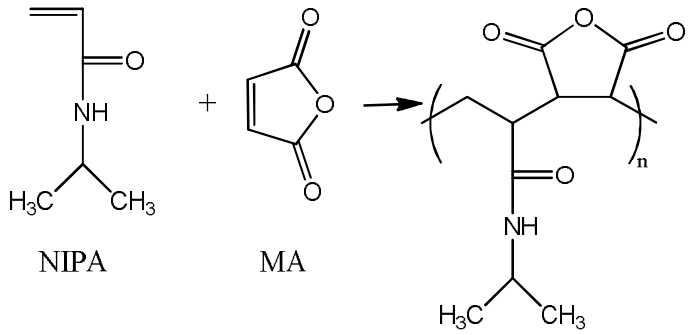
Şekil 2.7. Parasetamol modifiyePoli(VP-co-MA) kopolimeri

Çolak (2009), yaptığı çalışmada Poli(N-Vinil Pirolidon-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini toksin etkisi az ve biobozunur polimer olan Poli(Etilen glikol) modifiye etmiştir. Devamında Asetil Salisilik Asit (ASA) ile modifiye etmiş ve kontrollü salınımını incelemiştir. Sonuç olarak ASA modifiye Poli(N-Vinil Pirolidon-co-Maleik Anhidrit) ile ASA hidroliz süreleri, pH: 4, pH: 7,4 ve pH: 9 ortamlarında karşılaştırmış ve ASA'nın yarı ömrünün uzadığı sonucunu ortaya koymuştur.



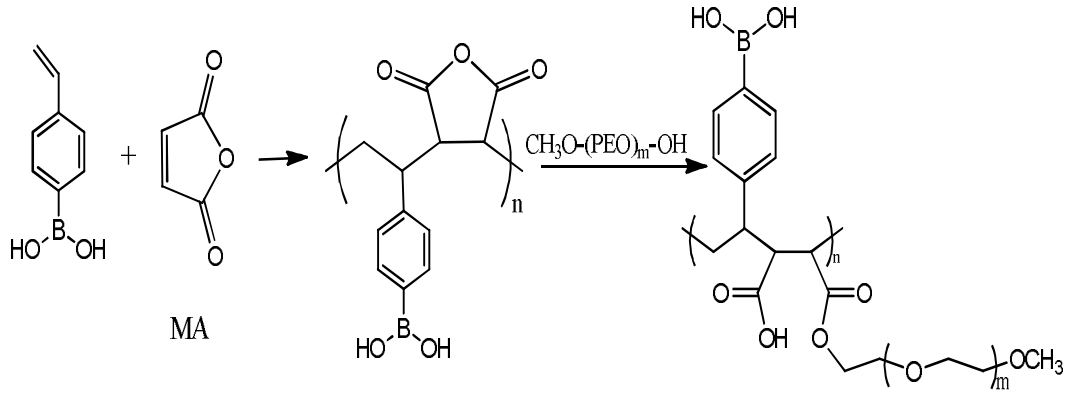
Şekil 2.8. PEG modifiyePoli(VP-co-MA) kopolimerinin ASA ile modifikasyonu

Rzaev ve ark.(2002), Poli(N-İzopropilakrilamid-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezleyerek spektroskopik karakterizasyonlarla monomer bileşim oranlarını saptamışlardır. Reaksiyon esnasındaki monomerler arasındaki H-bağının etkisini izah etmişler ve kopolimerin yapısındaki anyonik ve katyonik fonksiyonel gruplar sayesinde pH, Sıcaklık gibi faktörlere karşı olan tepkilerinden dolayı biyolojik amaçlar doğrusunda kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.



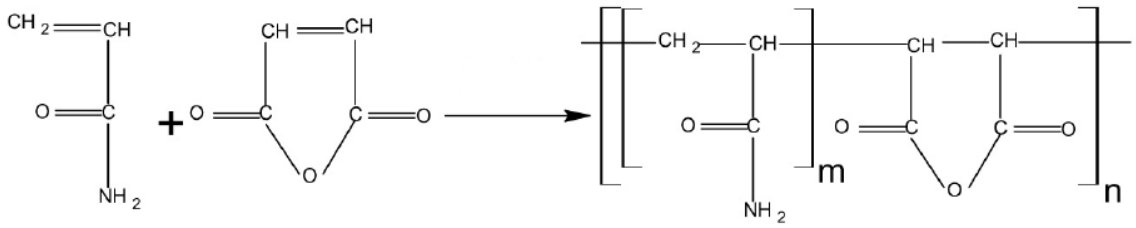
Şekil 2.9. Poli(NIPA-co-MA) kopolimerizasyonu

Rzaev ve ark.(2004), yaptıkları çalışmada Poli(4-Vinilfenil Boranik Asit-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezlediler ve α-Hidroksil-ώ-metoksi-poli(etilen oksit) ile kısmen Anhidrit birimleri üzerinden aşılamışlar. Devamında Poli(Etilen imin) ile etkileştirerek oluşan makro kompleksin yapısı spektroskopik olarak aydınlatmışlardır.



Şekil 2.10. Poli(4-Vinilfenil Boranik Asit-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini PEO ile modifikasyonu

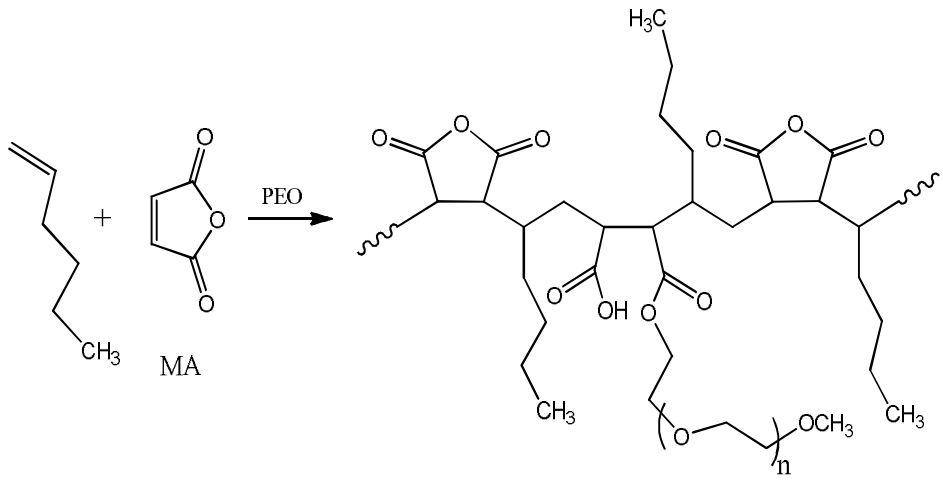
Wu ve ark.(2006), yaptıkları çalışmada Poli(Akril amit-co-Maleik Anhidrit) kopolimerik membranının CO_2 ve CH_4 gazlarını taşıma kapasitesini ölçmüşler. CO_2 gazını daha fazla taşıdığı sonucunu ortayakoymuşlardır.



Şekil 2.11. Poli(Akril Amit-co-Maleik Anhidrit) sentezi

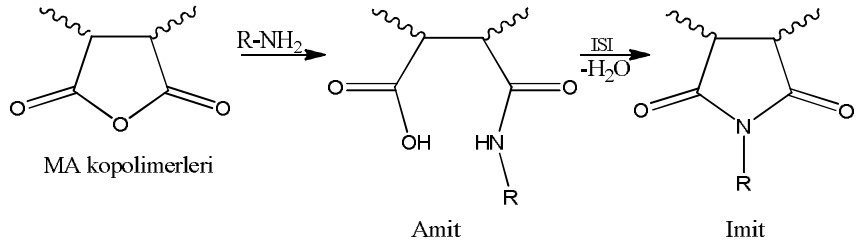
Macionga ve ark.(1992), yaptıkları çalışmada Maleik anhidrit, 2-Vinil-5,5-Dimetil-1,3-Dioksan, α-Metil Stiren ve İzobütil Vinil Eter ile polimerleştirmişlerdir. Bu polimerleri Bütandiol-1,4-divinil eter ile çapraz bağlayarak K^+ tuzlarına dönüştürmüşler. Oluşan bu çapraz bağlı polimerlerin Mn^{+2} ve Co^{+2} iyonlarını tutma kapasitelerini incelemişlerdir.

Mazı (2006), yaptığı çalışmada Poli(1-Hepten-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezledi bunu takiben α-hidroksi-ω-metoksi poli(etilen oksit)(PEO) ile modifiye etti. Ayrıca İntervaz glutaraldehit ve bovin serum albümin kullanarak Poli(MA-co-H-1) membranları üzerine immobilize etmiştir. Bu immobilizasyonla enzimin pH ve sıcaklığa karşı olan dayanıklılığının arttığını açıklamıştır.



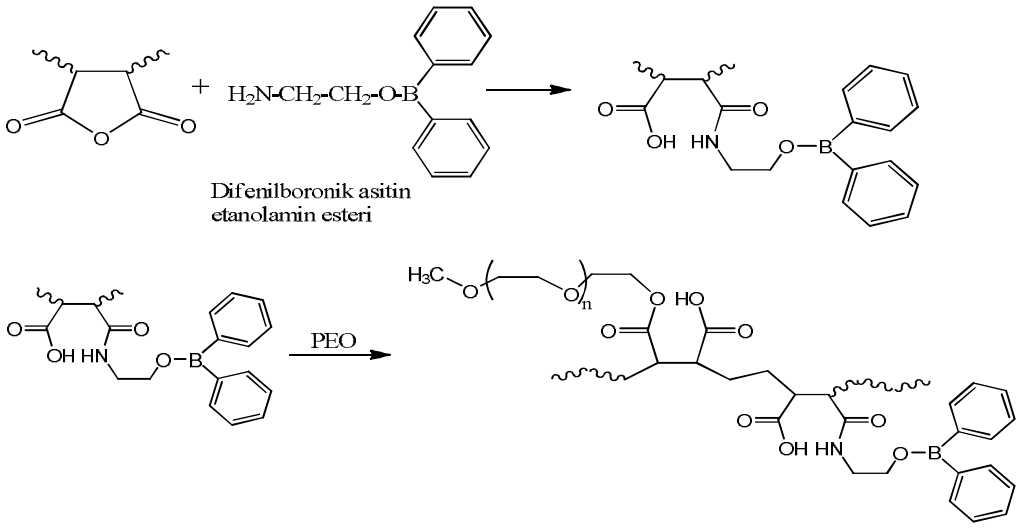
Şekil 2.12. Maleik Anhidrit kopolimerizasyonu ve PEO ile modifiyesi

Zengin (1999), yaptığı Doktora çalışmasında Maleik Anhidrit' i Stiren, Allil Fenil, Allil Propiyanat ve 1-Hepten monomerleriyle kopolimerlerini sentezlemiştir. Oluşan bu kopolimerleri Amonyak, Anilin, Metil amin ve Hegzametilendiamin ile etkileştirerek amidik asit ve imit türevlerine dönüştürmüştür.



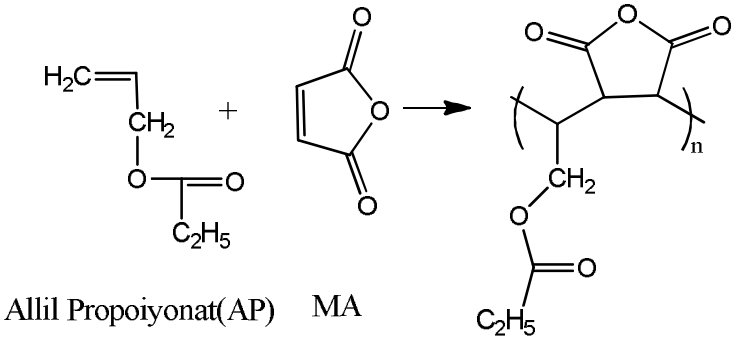
Şekil 2.13. Maleik Anhidrit kopolimerlerin Amit ve İmit türevleri

Kurucu (2009), yaptığı çalışmada biyomedikal uygulama alanları olan Maleik Anhidrit kopolimerlerinin yeni bor türevlerini sentezlemiştir. Bunun için Maleik Anhidrit yanında α-olefinler ve Vinil Eterler kullanmıştır. Bu monomerlerden elde etmiş olduğu kopolimerleri Difenilboranik asidin etanol amin esteriyle amidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmiştir. Bu modifiye kopolimerlerdeki reaksiyona girmemiş anhidrit gruplarını da α-Hidroksil-ώ-metoksi-poli(etilen oksit)(PEO) ile esterleştirmiştir.Sonuçta bu oluşan Bor türevli Maleik anhidrit kopolimerinin yarı-kristalik yapıya, yüksek ısıya karşı dayanıklılık, polielektrolit davranışlara ve daha iyi dağılımlı yüzey morfolojisine sahip olduğunu gözlemlemiştir.



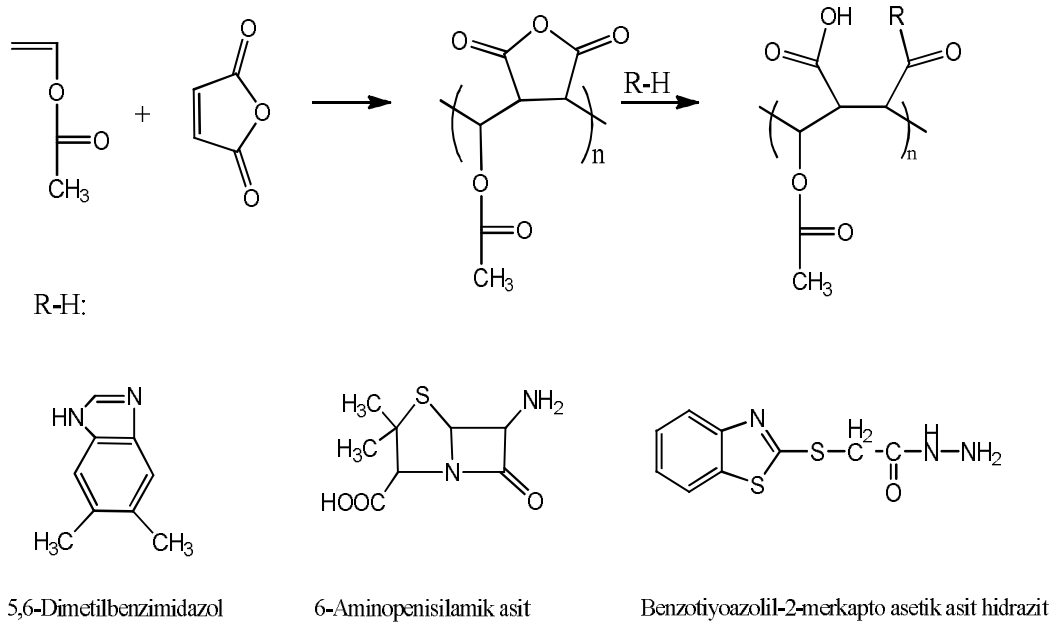
Şekil 2.14. Maleik Anhidrit kopolimerlerinin bor türevlerinin sentezi

Boztuğ ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada Poli(Allil Propiyanat-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezleyerek Poli(Vinil klorür)(PVC) ile Tetrahidrofuran(THF) solüsyonunu oluşturarak film haline getirmişlerdir. Oluşan bu filmin Termo Mekanik Analiz' ini(TMA) yaparak bir plastik malzeme olan PVC'nin termal dayanıklılığının ve fiziksel özelliklerinin iyileştiği sonucunu ortaya koymuşlardır.



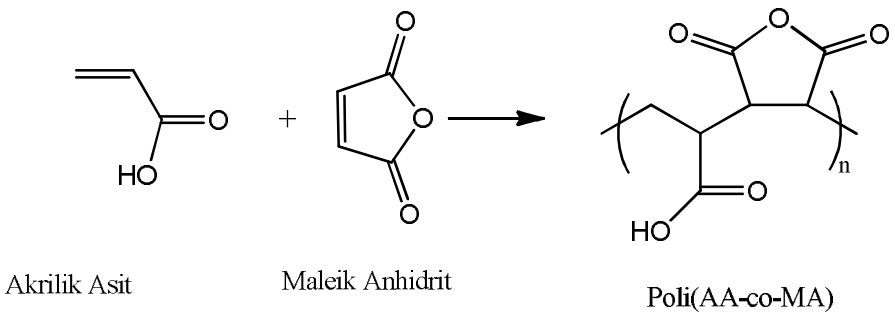
Şekil 2.15. Allil Propiyanat-MA kopolimeri sentezi

Popa ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada Poli(Vinil Asetat-alt-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezleyerek bazı biyolojik aktif maddelerle (*5,6-Dimetilbenzimidazol, 6-Aminopenisilamik asit, Benzimidazolil-2-merkapto asetik asit hidrazit, Benzotiyoazolil-2-merkapto asetik asit hidrazit*) immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.



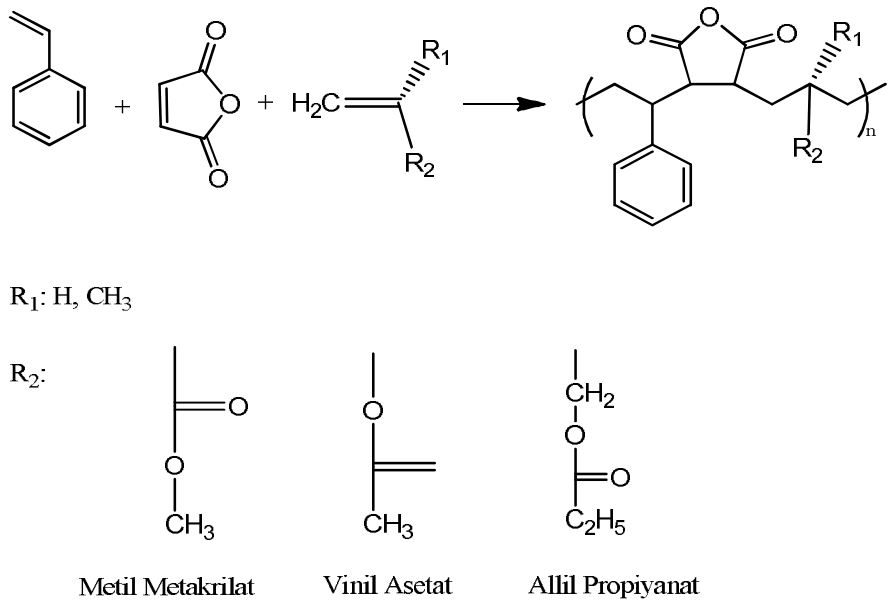
Şekil 2.16. Poli(VA-MA) kopolimerinin biyolojik aktif maddelerle immobilizasyonu

Bayrak (2012), yaptığı çalışmasında 6 farklı Maleik Anhidrit kopolimerleri sentezlemiştir ve kopolimerlerden Poli(Akrilik asit-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini vitrifiye seramik üretiminde şekillendirme ve pişirme işlemleri sırasındaki olumsuzlukları gidermek için kompozit oluşturmuştur. Sonuç olarak kompozit oluşturmak için Poli(Akrilik asit-co-Maleik Anhidrit) kopolimerinin suda çözünebilmesinden dolayı kullanılabileceğini açıklamıştır.



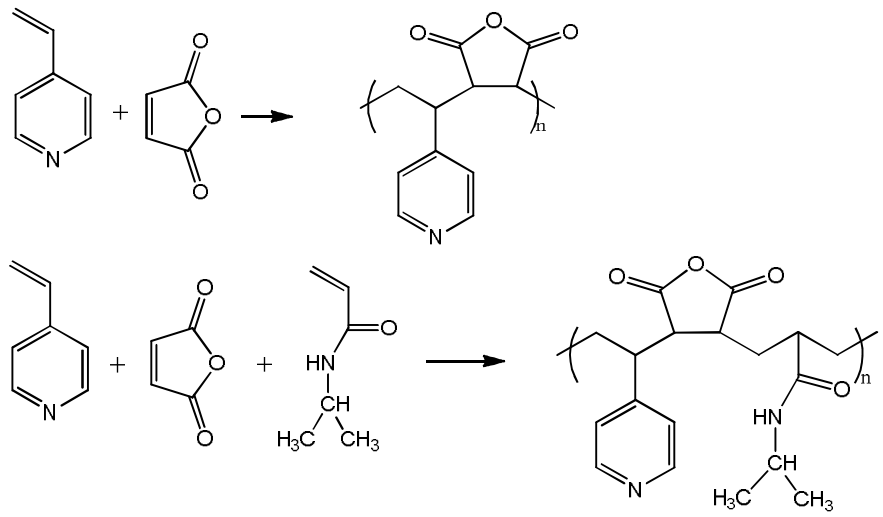
Şekil 2.17. Poli(Akrilik Asit-co-Maleik Anhidrit) kopolimeri sentezi

Boztuğ (1995), yaptığı doktora çalışmasında Metil Metakrilat(MMA),Vinil Asetat(VA), Allil Propiyanat (AP), Stiren(S) ve Maleik Anhidrit monomerlerinden yola çıkarak (MMA-co-S-co-MA), (VA-co-S-co-MA) ve (AP-co-S-co-MA) ter polimerlerini sentezlemiştir.



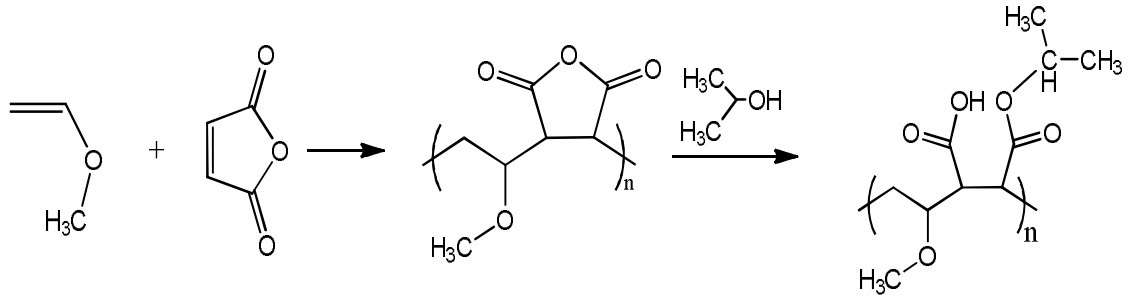
Şekil 2.18. Maleik Anhidrit Ter polimerleri

Çelik (2011), yaptığı çalışmasında 4-Vinil Piridin monomerinin homopolimerini, Maleik Anhidrit ile kopolimerini ve bunların yanında N-İzopropil Akrilamit ile Ter polimerini sentezlemiştir.



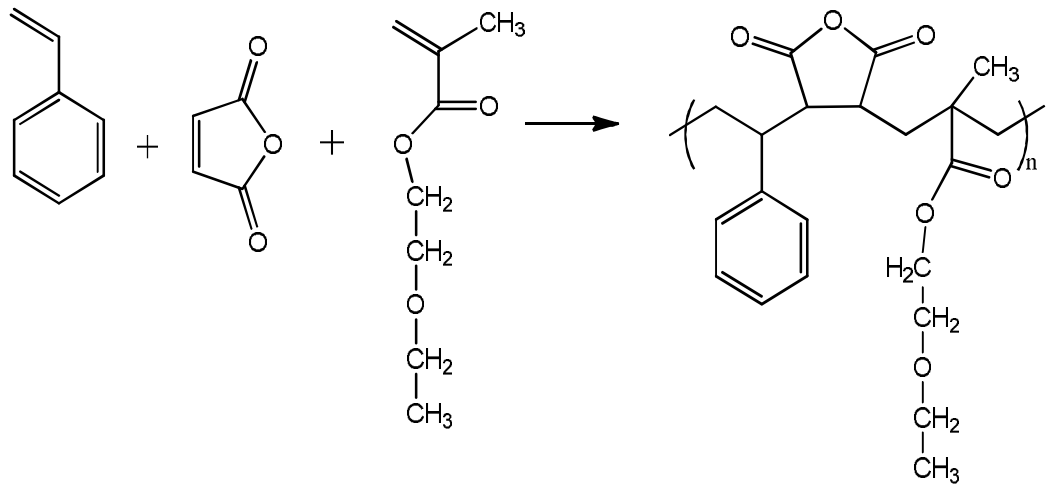
Şekil 2.19. Maleik Anhidrit içeren kopolimer ve ter polimer reaksiyonu

Mandal ve Guha (2004), yaptıkları çalışmada Poli(Vinil metil eter-co-Maleik Anhidrit) kopolimerini sentezlediler ve İzopropil alkol ile anhidrit birimlerinin bir kısmını esterleştirmişlerdir. Oluşan bu ürünün Stabilizatör olarak özelliklerini incelemişlerdir.



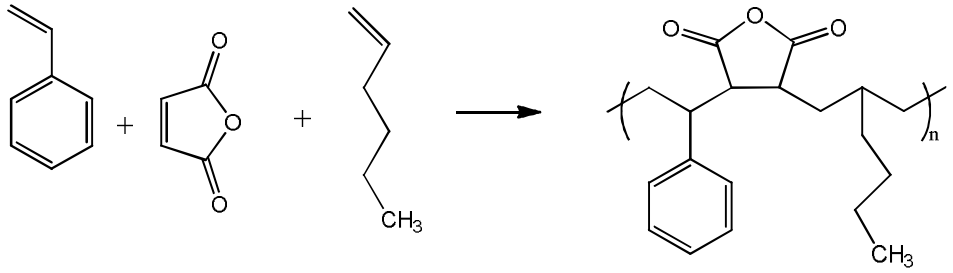
Şekil 2.20.İzopropil Alkol modifiye Poli(Maleik Anhidrit-co-Vinil metil eter)

Sherigara ve ark.(2004), Maleik Anhidrit, Stiren ve 2-Etoksi Etil Metakrilat monomerlerinden ter-polimerlerini sentezlemişlerdir. Oluşan bu polimerin monomer bileşim oranlarını saptayarak karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.21. Maleik Anhidrit Terpolimerizasyonu

Işık (2006), yaptığı çalışmada Poli(Maleik Anhidirt-1-Hepten-Stiren) terpolimerini sentezlemiş, bunu epoksi reçineleriyle birlikte kompozit oluşturarak yapıştırma özelliklerine etkisini incelemiş ve epoksi reçinesini termal dayanıklılığı gibi fiziksel özelliklerinin iyileştiği sonucunu ortaya koymuştur.

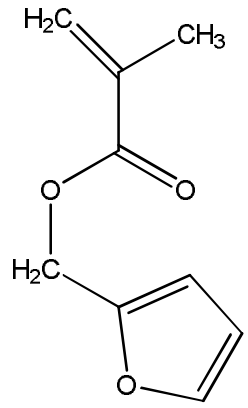


Şekil 2.22. Ter(Stiren-Maleik Anhidrit-1-Hepten) polimerizasyonu

2.2. Furfuril Metakrilat

Furfuril Metakrilat kaynama noktası 80-82^{o}C, yoğunluğu 1,078 g/mL, molekül ağırlığı 166,17 g/mol olan açık sarı renginde bir ester monomeridir. Birçok organik çözücü içerisinde çözünebilmektedir.

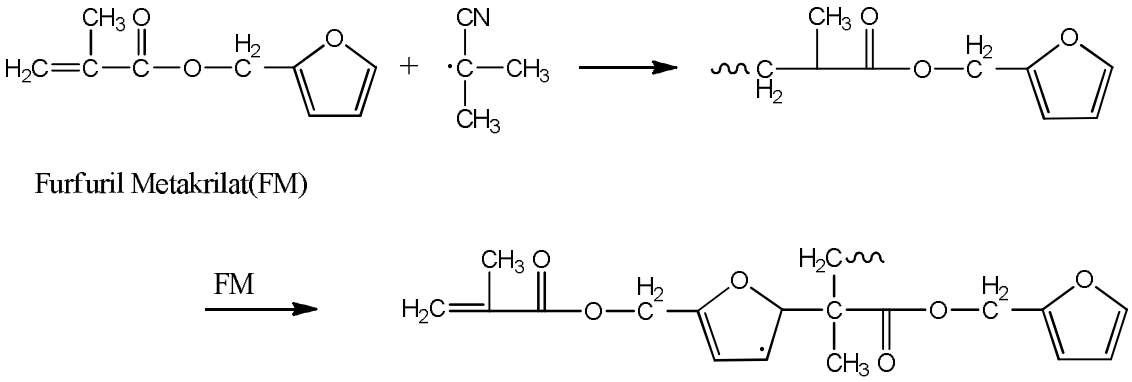
Furfuril Metakrilat, biyomedikal ve yüzey kaplama teknolojisi uygulama alanlarında yer edinmiş kullanışlı bir monomerdir (Singha ve ark. 2006). Bu monomerdeki Furan halkasının Dien konumundan dolayı Diers-Alders reaksiyonlarını mümkün kılmaktadır. Ayrıca bu Dien yapısı polimerizasyon sırasında reaksiyona katılarak çözünmez ürünler meydana getirebilmektedir, bu da uygulama alanlarını sınırlamaktadır.



Şekil 2.23. Furfuril Metakrilat'ın kimyasal yapısı

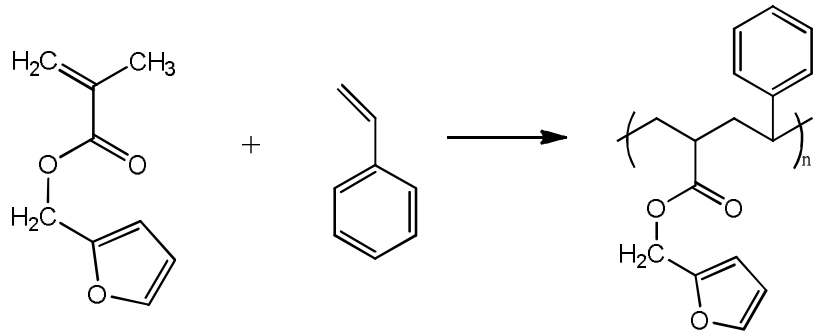
Furfuril Metakrilat kullanılarak yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Sastre ve ark.(1997) yaptıkları çalışmada fotopolimerizasyon yöntemiyle Furfuril Metakrilat' in polimerizasyonu sırasında Furan halkasının polimerizasyona etkisini araştırmışlardır ve polimerizasyon sırasındaki çoğalma, sonlanma gibi kinetik parametrelerini hesaplamışlardır.



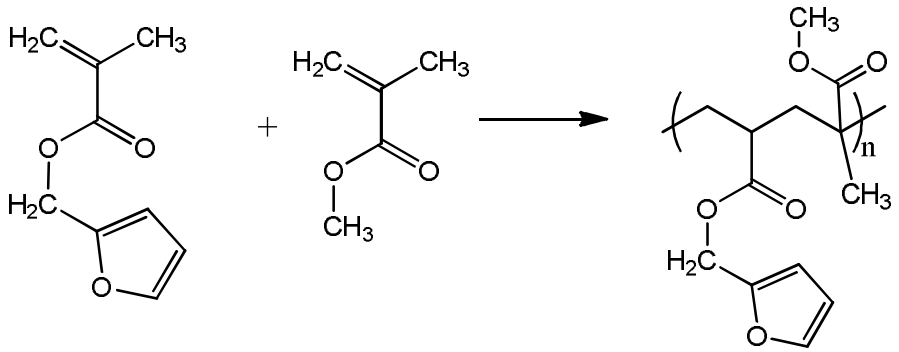
Şekil 2.24. Furfuril Metakrilat'ın polimerizasyonuna Furan halkasının etkisi

Huglin ve ark.(2001), yaptıkları çalışmada Furfuril Metakrilat'ın homopolimerini 1 M konsantrasyondan derişik şartlarda çalışmışlar ve tüm deneylerde gel oluşumunu gözlemlemişlerdir. Bunu önlemek için deney konsantrasyonunu 1 M olarak saptamışlardır. Ayrıca Poli(Furfuril Metakrilat-co-Stiren) kopolimerini sentezlemişlerdir ve Bismaleimit(BM) ile Diers-Alders reaksiyonuyla çapraz bağlı polimer oluşturmuşlardır. Oluşan bu jel Kloroform, Tolüen gibi çözücülerde şişme özelliği göstermiştir.



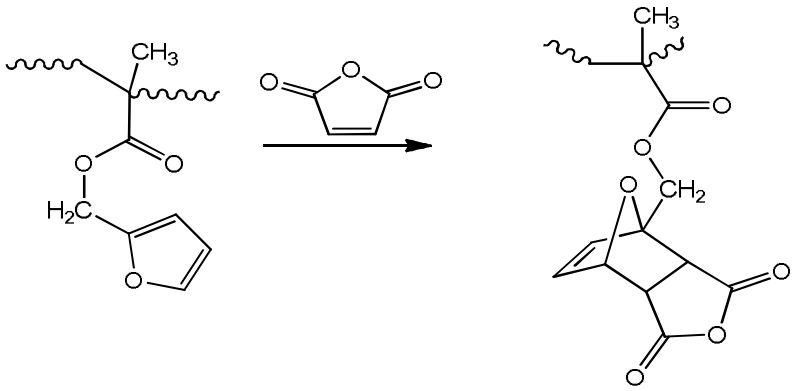
Şekil 2.25. Furfuril Metakrilat'ın Stiren ile kopolimerizasyonu

Singha ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada Furfuril Metakrilat'ın Homo ve Kopolimerlerini Serbest Radikalik Polimerizasyon(SRP) ve Atomik Transfer Radikal Polimerizasyon(ATRP) tekniklerini kullanmıştır. SRP yönteminde Furfuril Metakrilat'ın Furan halkası üzerinden olefinik bağlar ile reaksiyona katılarak jelleşme gözlenmiş, ATRP yönteminde ise jelleşmenin oluşmadığı kontrollü bir polimerizasyon ile molekül ağırlığının arttığı sonucunu ortaya koymuşlardır.



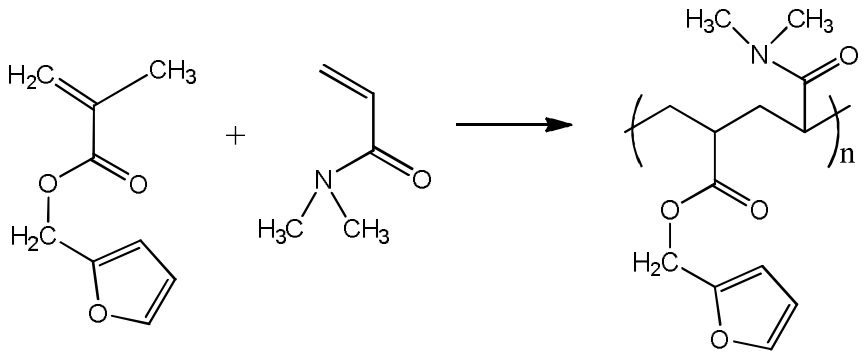
Şekil 2.26. Furfuril Metakrilat'ın Metil Metakrilat ile kopolimerizasyonu

Badyal ve ark.(2005), yaptıkları çalışmada Poli(Furfuril Metakrilat) polimerinin Furan halkaları üzerinden Diers-Alders reaksiyonuyla Maleik Anhidrit modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir.



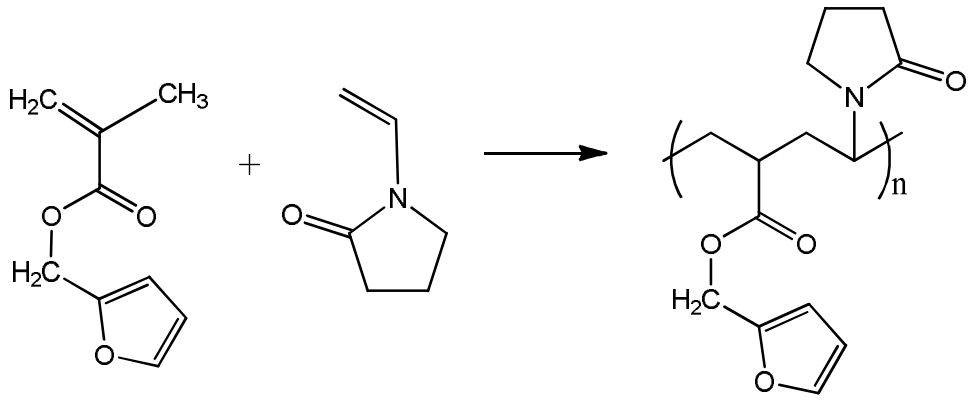
Şekil 2.27. Poli(Furfuril Metakrilat) ile Maleik Anhidrit'in reaksiyonu

Wei ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada ısıya duyarlı hidrojel sentezlediler. Bunun için Poli(Furfuril Metakrilat-co-N,N-Dimetil Akrilamit) kopolimerini sentezlediler ve N-[4-(formilpoli etilen glikol ester) Bismaleimit ile sulu ortamda Diers-Alders reaksiyonuyla Furan halkası üzerinden modifiye ettiler.



Şekil 2.28. Furfuril Metakrilat'ın N,N-Dimetil Akrilamit ile kopolimerizasyonu

Wei ve ark. (2010), yaptıkları bir başka çalışmada 2009' daki çalışmaya benzer biçimde Furfuril Metakrilat'ın N-Vinil-2-Pirolidon ile kopolimerini sentezlediler. Devamında farklı bir polimerik diyenofil kullanarak Diers-Alders reaksiyonunu kopolimerdeki Furan halkası üzerinden modifiye ettiler.

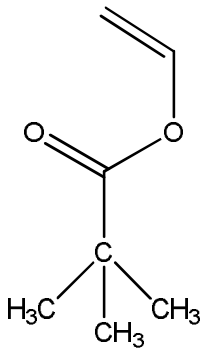


Şekil 2.29. Furfuril Metakrilat'ın N-Vinil Pirolidon ile kopolimerizasyonu

2.3. Vinil Pivalat

Vinil Pivalat Metakrilat kaynama noktası 126 ^{o}C, yoğunluğu 0,866 g/mL, molekül ağırlığı 142,15 g/mol olan şeffaf görünümünde bir ester monomeridir. Birçok organik çözücüde çözünebilmektedir.

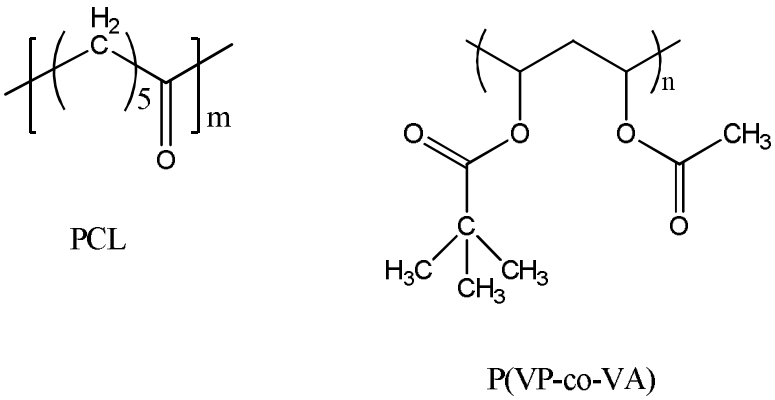
Vinil Pivalat, fizyolojik olarak zararsız olup, oksijene ve alkalilere karşı mükemmel dayanıklılığı bunun yanında yüksek mekanik özelliklerinden dolayı ilgi çekicidir. Bunun dışında hidrolizi sonucu oluşan –OH gruplarının aktiflikleri sonucu ilaç etken maddeleri başta olmak üzere birçok reaktifle etkileşebilmektedir, bu da yeni uygulama alanları meydana getirmektedir. Bunlar; temel materyaller olarak kullanılan yüksek modüllü kuvvetli fiberlerdir ki bunlar yapı malzemeleri içerisinde ihtiva eden kanserojen amyant fiberlerle yer değiştirerek kullanılabilir. Ayrıca gıda ve ilaç paketlenmesi materyali olarak ve bariyer membran sistemlerinde de kullanılabilmektedir(Lyoo ve ark. 1999).



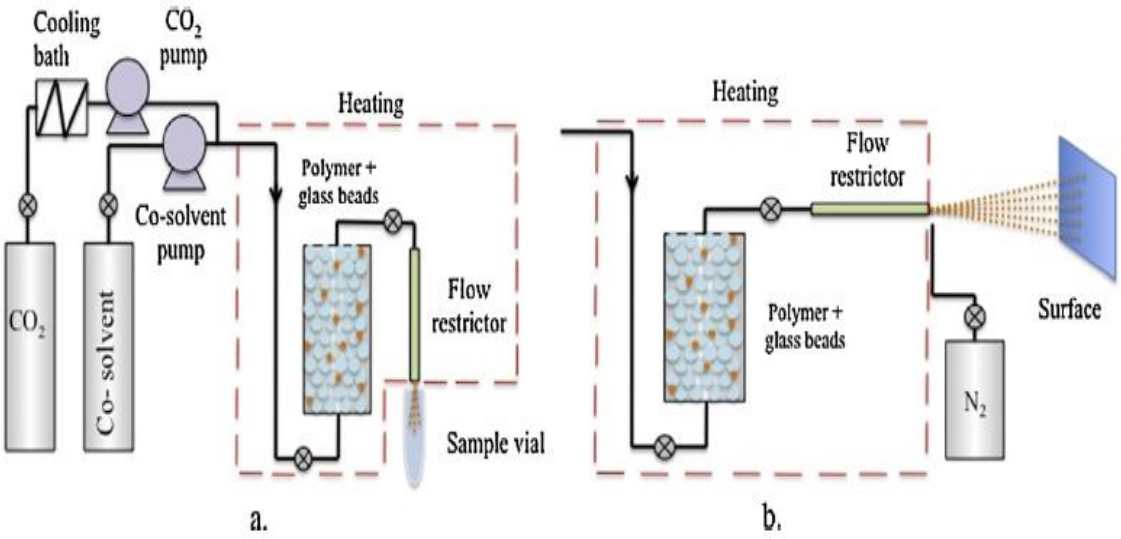
Şekil 2.30. Vinil Pivalat'ın kimyasal yapısı

Vinil Pivalat kullanılarak yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Turner ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada RESS teknolojisini kullanarak süper hidrofobik özellik gösteren yüzey kaplaması oluşturmuşlardır. Bunun için Poli(Vinil Pivalat-co-Vinil Asetat) ile poli(ε-Kaprolaktan)(PCL) polimerlerini kullanmışlardır. Süper kritik CO_2 ile ko-çözücü içerisinde Polimer numunelerini ısı altında silika yüzey üzerine püskürterek kaplamışlardır. Kaplama yapabilmek için 1,8g/L konsantrasyonunun yeterli oluğu ve yüzeyin su ile oluşturduğu temas açısının 120-150^{o} yapması süper hidrofobik yüzey oluştuğu sonucunu ortaya koymuşlardır.

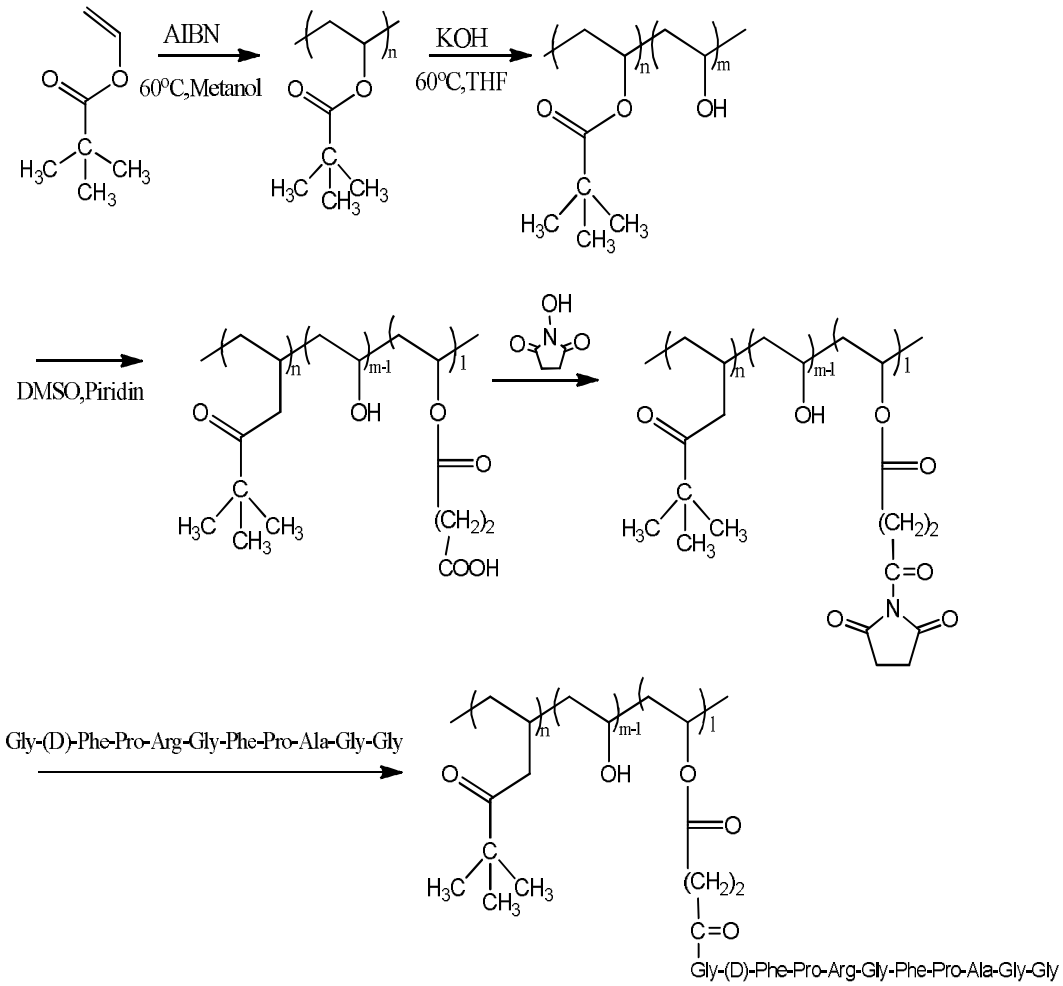


Şekil 2.31. Poli(Kaprolaktan) ve Poli(Vinil Pivalat-co-Vinil Asetat)



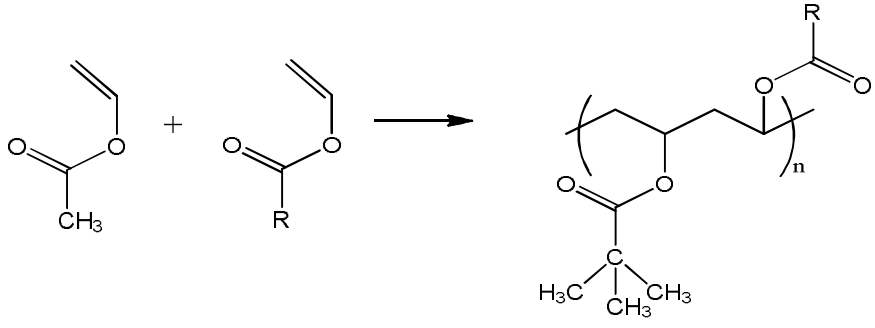
Şekil 2.32. RESS teknolojisi ile yüzey kaplanması

Tanıhara ve ark. (1999), hedeflemiş oldukları çalışmada antibiyotiklerin kontrollü salınımı için yeni bir taşıcı sistem oluşturmak istemişlerdir. Bunun için Vinil Pivalat'ın homopolimerini sentezlemişler ve bazik ortamda kısmen hidroliz etmişlerdir. Devamında Piridin varlığında Süksinik Anhidrit ile modifiye edilmiş ve oluşan bu ürünün karboksil grubunun etkinliğini arttırmak içinN-Hidroksi Süksinimit ile etkileştirmişlerdir. Oluşan bu son ürün de bir peptit bağlayıcı olan Gly-(D)-Phe-Pro-Arg-Gly-Phe-Pro-Ala-Gly-Gly maddesiyle reaksiyona sokmuşlar ve bunu da Gentamisin ile bağlamışlardır. Bulmuş oldukları sonuç, Gentamisin bağlı polimerin toksit özellik göstermeden hedeflenmiş bölge içerisinde kontrollü salınımı yapmasıdır.



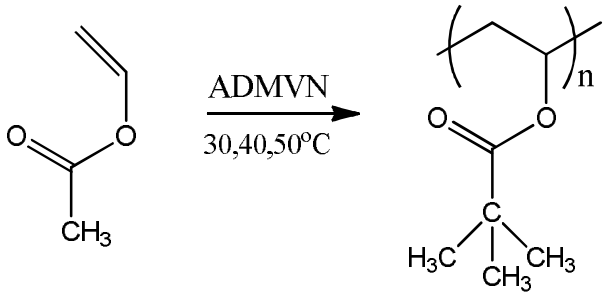
Şekil 2.33. Poli(Vinil Pivalat)'a Peptit bağlanması

Yamada ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada Vinil Asetat(VA)'in Vinil Pivalat, Vinil 2,2-bis(trifloromethil)Propiyanat ve Vinil Benzoat ile kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kopolimerlerin farklı çözücülerdeki reaktivite oranlarını araştırmışlar ve Floroalkoller ile yapılan polimerizasyon reaktivite oranının THF ile yapılanlardan daha yüksek olduğu sonucunu bulmuşlardır. Bununda Floroalkoller' in ester gruplarıyla H-bağı yapması sonucu ile ilişkilendirmişlerdir.



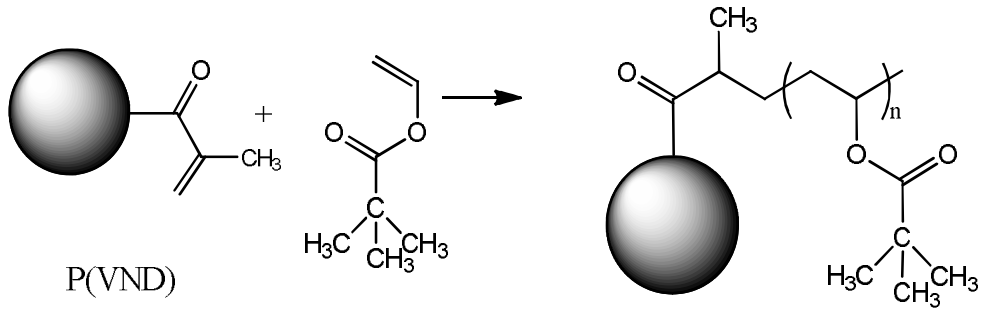
Şekil 2.34. Vinil Asetat'ın Vinil Esterleriyle kopolimerizasyonu

Lyoo ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada Vinil Pivalat'ın 30,40,50°C gibi düşük sıcaklıklarda 2,2'-azobis(2,4-dimetillvaleronitril) (ADMVN) radikalik başlatıcısı ile polimerleştirmişlerdir. Polimerizasyona sıcaklık ve başlatıcı konsantrasyonun etkisini incelemişler ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen polimerizasyon ürününün molekül ağırlığının yüksek ve sindiyotaktik konformasyonda olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 2.35. Vinil Pivalat'ın düşük sıcaklıktaki polimerizasyonu

Nguyen ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada Poli(Vinil Neodekanat-Etilen glikoldimetakrilat) P(VND) polimerindeki olefinik bağlardan yararlanarak bu polimer üzerinde Vinil Pivalat'ı polimerleştirmişleridir. Oluşan aşılanmış kopolimerdeki Poli(Vinil Pivalat)'ın hidrolizini gerçekleştirerek oluşan Hidroksil grubu üzerinden biyolojik aktif moleküllerin modifiyesini sağlamışlar ve kontrollü salınımını incelemişlerdir.



Şekil 2.36. Vinil Pivalat'ın aşı polimerizasyonu

Son yıllarda Maleik anhidrit kullanılarak pek çok co- ve ter- polimer sentezlenmesine rağmen biz Maleik anhidritin Furfuril Metakrilat ve Vinil Pivalat ile olan polimerizasyon reaksiyonlarına literatürde rastlamadık. Bu çalışmada öncelikle Maleik anhidrit, Furfuril Metakrilat ve Vinil Pivalat kullanarak yeni tür co- ve ter-polimerlerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Buna ilaveten sentezlenen polimerlerin ayrıca farklı fonksiyonel grup içeren bileşiklerle (PEG, Üre, 8-Hidroksi Kinolin) modifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen yeni tür co- ve ter-polimerler karakterize edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- **Aseton :** Merck %99,5 saflıkta, alındığı gibi çözücü olarak kullanılmıştır.
- **2,2'-Azobisizobütironitril (AIBN) :**2,2′-Azobis(2-methylpropionitrile) 98%,(radikal başlatıcı) kullanılmadan önce kloroform çözeltisinden yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.
- **Benzen :** N-ter-Bütil Akril amit monomerinin kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanılmıştır.
- **2-Bütanon :**Merck(Extra saf) Polimerizasyon reaksiyonlarında alındığı gibi çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Dimetil Sülfoksit :**Polimerizasyon ile modifikasyon reaksiyonlarında ve çözünürlük testlerinde alındığı gibi kullanılmıştır.
- **Dioksan :**Polimerizasyon ile modifikasyon reaksiyonlarında ve çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.
- **Etanol :**Polimerlerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.
- **Dietil eter :**Polimerlerin çöktürülmesinde hiçbir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.
- **Furfuril Metakrilat :**Literatüre uygun olarakvakum altında distillenerek saflaştırılmış **(**64-66^{o}C/3mmHg), ko- ve ter- polimer türlerinin sentezinde kullanılmıştır
- **8-Hidroksikinolin :**Absolit alkol içerisinde kristallendirilerek saflaştırılmış, ko- ve ter- polimer türlerinin modifikasyon sentezlerinde kullanılmıştır.
- **Hegzan :**Saflaştırma işlemi yapılmaksızın ko- ve ter- polimer türlerinin alt sınır KEY değerlerinin tayininde kullanılmıştır.
- **Hidroklorik Asit :**Katalizör olarak kullanılmıştır.
- **N-Ter-Bütil akril amit :**Benzen içerisinde kristallendirilerek saflaştırılmış ve Terpolimerlerin sentezinde kullanılmıştır.
- **Maleik Anhidrit :**Kullanılmadan önce susuz benzen çözeltisinden yeniden kristallenme ve vakum süblimasyon yöntemleriyle saflaştırılmıştır.
- **Poli(Etilen Glikol) :**Ko- ve ter- polimer türlerinin kimyasal modifikasyon sentezlerinde kullanılmıştır.

- **Tetrahidrofuran (THF) :**Merck(extra saf),alındığı gibi çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Üre :**Ko- ve ter- polimer türlerinin kimyasal modifikasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır.

3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

^{1}H-NMR Spektrofotometresi: Varian 400 MR (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

IR Spektrofotometresi: Perkin-Elmer spektrum 100 spektrometresi (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Termal Analiz cihazı (TGA); Setaram Termogravimetrik Analyzer / Setsys

Perkin Elmer UHPLC flexar, reflactive Index Dector-GPC

Ubbelohdeviskozimetresi

Analitik terazi, manyetik karıştırıcı, etüv, vakumlu etüv, cam malzeme olarak damlatma hunisi, kurutma başlığı, iki ve üç boyunlu balonlar, ayırma hunileri, geri soğutucu, büret, balon jojeler, erlenler, beherler, huniler, saat camları, petri kapları, pipetler, mezürler, bagetler, termometre ve manyetik karıştırıcı kullanıldı.

3.3. Kopolimerlerin Sentezi

3.3.1. FM-ko-MA Kopolimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 25 mL 1,4-Dioksan, 14,59 mmol (1,431 g) Maleik Anhidrit, 9,73 mmol (1,617 g) Furfuril Metakrilat ve $24{,}32 \times 10^{-2}$ mmol (0,039 g) AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış ve tamamen çözünme sağlandıktan sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65±1 ^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 20 saat sonunda sonlandırılmıştır. Çözücü, evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürmeyapılmış ve ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40 ^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutması yapılmıştır.

Yukarıda bahsedilen reaksiyon şartlarında, FM-ko-MA Kopolimeri, momomer miktarlarının birbirlerine oranı değiştirilerek de sentezlenmiştir. Buna göre; monomerlerden FM monomerinin 5,2 mmol olarak sabit tutulan miktarına karşılık MA monomeri 1,2 mmol'den 23,35 mmol'e kadar farklı miktarlarda alınmıştır. Monomer besleme oranı değiştirilerek yapılanbu deneylerde çözücü olarak 2-bütanon kullanılmıştır. Deneyler sonucu en uygun besleme oranı belirlenmiş olup sonuçlar çizelge 4.1 de verilmiştir.

3.3.2. FM-ko-MA Kopolimerinin Reaktivite Oranının Belirlenmesi

FM monomeri 3,24 mmol sabit tutularak, MA monomeri ise 3,24 mmol'den 29,19 mmol'e kadar farklı miktarlarda alınarak, FM-ko-MA kopolimerleri farklı besleme oranlarında yukarıda bahsedilen şartlar altında 15 dakika sürede çözücü olarak 2-bütanon kullanılarak sentezlenmiş ve sonuçları çizelge 4.2'de verilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla mol fraksiyonları tayin edilerek Fineman-Ross ve Kelen-Tüdos metotları yardımıyla FM-MA kopolimerinin reaktivite oranları hesap edilmiştir.

3.3.3. VP-ko-MA Polimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 20 mL 1,4-Dioksan, 21,60mmol (2,118 g) Maleik Anhidrit, 10,80mmol (1,3842 g) Vinil Pivalat ve $32,4x10^{-2}$ mmol (0,053 g) AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış ve tamamen çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65±1 ^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon 20 saat sonunda tamamlanmıştır. Çözücü,evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış ve ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çökelek eterle yıkanarak saflaştırılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40 ^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutması yapılmıştır.

VP monomeri 5,4 mmol olacak şeklide alınarak sabit tutulmuş ve MA monomerinin molü de 1,4 mmol'den 48,6 mmol'e kadar alınarakVP-ko-MA kopolimerleri farklı besleme oranlarında yukarıda bahsedilen şartlar altında; fakat çözücü 2-bütanon kullanılarak sentezlenmiş ve sonuçları çizelge 4.5'de özetlenmiştir.

3.3.4. VP-ko-MA Kopolimerinin Reaktivite Oranının Belirlenmesi

VP monomeri 3,38mmol sabit tutularak, MA monomeri ise 3,38mmol'den 30,42 mmol'e kadar farklı miktarlarda alınarak, FM-ko-MA kopolimerleri farklı besleme oranlarında yukarıda bahsedilen şartlar altında 15 dakika sürede çözücü olarak 1,4-Dioksan kullanılarak sentezlenmiş ve sonuçları çizelge 4.7'de verilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla mol fraksiyonları tayin edilerek Fineman-Ross ve Kelen-Tüdos metotları yardımıyla VP-MA kopolimerinin reaktivite oranları hesap edilmiştir.

3.4. Terpolimerlerin Sentezi

Ter- polimerlerin sentezinde Vinil Pivalat(VP), Furfuril Metakrilat(FM), Maleik Anhidrit(MA), Stiren(Str) ve N-ter-Bütil Akril Amit(NTBA) monomerleri kullanılmıştır. Bu monomerlerden ***Ter(VP-MA-Str), Ter(FM-MA-Str), Ter(VP-MA-NTBA) ve Ter(FM-MA-NTBA)***kombinasyonları belirlenmiştir. Bu Ter- polimerlerin

sentezi sırasıyla, 1:2:1 mol oranı baz alınarak; Maleik Anhidrit'in iki kat alınmasıyla gerçekleştirilmiş; fakat verimin düşük olduğu deney sistemlerinde Maleik Anhidrit miktarı yine sabit tutulup diğer monomer türlerinin oranları değiştirilerek sentezler yapılmıştır.

3.4.1. Ter(FM-MA-NTBA) Polimerinin Sentezi

Bu Ter- polimer türü sentezi için geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğundan oluşan bir 3 boyunlu balon içerisine 35 mL1,4-Dioksan; 0,01 mol (1,661 g) FM, 0,02 mol (1,961 g) MA, 0,005 molNTBA (1,271 g) ve $3,5x10^{-4}$mol (0,0058 g)AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65±1^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 20 saat sonunda tamamlanmıştır. Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

Ter(FM-MA-NTBA) terpolimeri aynı şartlar altında; fakat farklı başlangıç mol oranlarında;

FM (0,01) : MA (0,02) : NTBA (0,01),
FM (0,01) : MA (0,02) : NTBA(0,005)
FM(0,005):MA(0,02) :NTBA (0,01) şeklinde çalışılmış ve sonuçları çizelge 4.10'da açıklanmıştır.

3.4.2. Ter(VP-MA-NTBA) Polimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 35 mL 1,4-Dioksan; 0,01 mol (1,281 g)VP, 0,02 mol MA (1,961 g) 0,005 mol NTBA (1,271 g) ve $3,5x10^{-4}$mol AIBN (0,058 g) radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından

sıcaklığı 65±1 ^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 20 saat sonunda tamamlanmıştır.Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

Ter(VP-MA-NTBA) terpolimeri aynı şartlar altında; fakat farklı başlangıç mol oranlarında;

VP (0,01): MA (0,02) : NTBA (0,01),
VP (0,01) : MA (0,02) : NTBA(0,005)
VP(0,005): MA(0,02): NTBA (0,01) şeklinde çalışılmış ve sonuçları çizelge 4.11'de açıklanmıştır.

3.4.3. Ter(FM-MA-Str) Polimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 40 mL 1,4-Dioksan; 0,01 mol (1,662 g) FM, 0,02 mol (1,961 g) MA, 0,01 mol (1,042 g) Str ve 2x10^{-4}mol AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır.Bu işlemin ardından sıcaklığı 65±1 ^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 20 saat sonunda tamamlanmıştır.Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

Ter(FM-MA-Str) terpolimeri aynı şartlar altında; fakat farklı başlangıç mol oranlarında;

FM (0,01) : MA (0,02) : Str (0,01),
FM (0,01) : MA (0,02) : Str(0,005)
FM(0,005):MA (0,02): Str(0,01) şeklinde çalışılmış ve sonuçları çizelge 4.12'degösterilmiştir.

3.4.4. Ter(VP-MA-Str) Polimerinin Sentezi

Geri soğutucu, termometre, azot tüpüne bağlı gaz çubuğunun bağlı olduğu bir 3 boyunlu balon içerisine 40 mL 1,4-Dioksan; 0,005 mol (0,641 g) VP, 0,02 mol (1,961 g) MA, 0,01 mol (1,042 g) Str ve $3{,}5x10^{-4}$mol AIBN radikalik başlatıcısı oda sıcaklığında ilave edilerek hepsinin çözünmesi sağlanmış, çözünmeden sonra 30 dk boyunca ortam azot gazı ile oksijenden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklığı 65±1 ^{o}C'a ayarlanmış yağ banyosuna düzenek yerleştirilerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmış ve reaksiyon 20 saat sonunda tamamlanmıştır. Polimer çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış, ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme yapıldıktan sonra çökelek dietil eterle yıkanarak saflaştırma yapılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra 40^{o}C sıcaklıktaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulması gerçekleştirilmiştir.

Ter(FM-MA-Str) terpolimeri aynı şartlar altında; fakat farklı başlangıç mol oranlarında;

VP (0,01) : MA (0,02) : Str (0,01),
VP (0,01) : MA (0,02) : Str(0,005)
VP(0,005): MA(0,02) : Str(0,001) şeklinde çalışılmış ve sonuçları çizelge 4.13'de gösterilmiştir.

3.5. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin Üre ile Modifikasyonu

Üre ile modifikasyon, sentezlenen hem ko- hem de ter- polimerler için gerçekleştirilmiştir. Bunun için, termometre bağlanmış iki boyunlu balonda 30 mL dioksan içerisinde 2 g polimer örneği tamamen çözündü. Bu polimer çözeltisine de toz haline getirilen 1 g (16,6 mmol) üre ilave edilerek iyice karıştırıldı ve sıcaklığı 75±1 ^{o}C'a ayarlanmış manyetik karıştırıcılı ısıtıcı düzeneğinde 24 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon ürünü oda sıcaklığında aşırı dietil eter içerisine modifiye edilmiş polimer çözeltisi damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çöken modifiye edilmiş polimer dietil eter ile yıkandı. Süzülen modifiye ürün açık havada 30 dakika kurutulduktan sonra oda sıcaklığında 25 ^{o}C'taki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutuldu.

3.6. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin PEG ile Modifikasyonu

PEG_{400}ile modifikasyon, hem ko- hem de ter- polimerler için gerçekleştirilmiştir. Bunun için, termometre bağlanmış iki boyunlu balonda 20 mL DMSO içerisinde 1 g polimer örneği ve 0,5 g (0,444 mL) PEG_{400} iyice çözündü, katalitik miktarda HCl ilave edildi ve sıcaklığı 75±1 ^{o}C'a ayarlanmış manyetik karıştırıcılı ısıtıcı düzeneğine yerleştirildi. Reaksiyon 6 saat boyunca gerçekleştikten sonra durdurularak oda sıcaklığındasu/etanol(4:1) karışımında modifiye edilmiş polimer çözeltisi damla damla ilave edilerek çöktürüldü, süzüldü ve 40^{o}C'taki vakumlu etüvde kurutmaya bırakıldı.

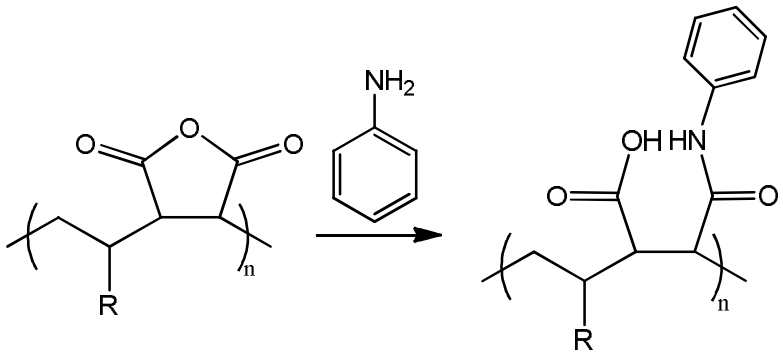
3.7. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin 8-Hidroksikinolin ile Modifikasyonu

8-Hidrosikinolin ilemodifikasyon, hem ko- hem de ter- polimer türleri için gerçekleştirilmiştir. Bunun için, termometre bağlı iki boyunlu balona 1 g polimer örneği ve 0,5 g 8-Hidroksikinolin 15 mL 1,4-Dioksan içerisinde iyice çözünerek aktarıldı, bu çözeltiye de katalitik miktarda derişik H_2SO_4 ilave edildi ve sıcaklığı 70±1 ^{o}C'a ayarlanmış manyetik karıştırıcılı ısıtıcı düzeneğine yerleştirildi. Reaksiyon 24 saat gerçekleştirildikten sonra durdurularak dietil eter içerisinde modifiye edilmiş polimer çözeltisi oda sıcaklığında dietil eter içerisine damla damla ilave edilerek çöktürüldü, sonra dietil eter ile yıkanarak süzüldü ve 40^{o}C'taki vakumlu etüvde 24 saat kurutmaya bırakıldı.

3.8. Asit Sayısı Tayini

Maleik anhidrit ko- ve ter- polimerleri son yıllarda çok büyük önem kazanmıştır. Bu nedenle ko- ve ter- polimerlerindeki anhidrit miktarının saptanması pek çok açıdan önem arzetmektedir.

Polimer içerisindeki anhidrit gruplarının belirlenmesi Anilin kullanılarakyapılabilmektedir. Burada Anilin, anhidrit birimleriyle birebir olarak etkileşmesiyle monoanilid ve karboksil asit oluşturmaktadır. Dolayısıyla oluşan bu üründeki karboksil asitler sodyum hidroksit ile titre edilerek tayin edilebilmektedir. Sentezlenen ko-polimerin asit sayısı tayinindeki reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Asit sayısı tayini sentezlediğimiz tüm ko-polimer, ter polimer ve modifiye polimerler için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.16'da verilmiştir.

Polimer örneğindeki toplam karboksil miktarı eşitlik 3.1 yardımıyla % olarak hesaplanabilmektedir (Ekberov ve Basan, 1995).

$$\%COOH = \frac{(V_1 - V_2).f.X.100}{m} \qquad (3.1)$$

V_1: Polimer olan numunedeki harcanan NaOH hacmi

V_2: Polimer olmayan numunedeki harcanan NaOH hacmi

f: 0,1 N NaOH çözeltisinin faktörü

x: 1 ml 0,1 N olan NaOH çözeltisine eşdeğer olan karboksil miktarı(0,0045)

m: Polimer örneğinin g olarak kütlesi

3.9. Viskozimetrik Tayin

Viskozitesi ölçülecek olan polimer çözeltisi, kapiler boru içerisinde serbest bırakılarak işaretlenmiş iki çizgi arasındaki akış süresi ölçülür.

Genellikle viskozite suya kıyasla yani bağıl olarak ölçülür ve bu şekilde bulunan viskoziteye bağıl viskozite (η_r) denir. Polimer çözeltilerinin bağıl viskozitelerinin bulunması için polimer çözeltisinin ve saf çözücünün aynı viskozimetrede, tamamen aynı koşullarda akış süreleri ölçülür. Eşitlik 3.2 yardımıyla bağıl viskozite (η_r) değeri hesaplanır.

$$\eta_r = n / n_o = t / t_o \qquad (3.2)$$

Bağıl viskoziteden yararlanılarak eşitlik 3.3'den spesifik viskozite (η_{sp}) hesaplanır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \qquad (3.3)$$

η_{sp} /Coranının derişime karsı olan C değerleriningrafiği çizilir. (Eşitlik 3.4) ve oluşan doğrunun dikey ekseni kesim noktasından limit viskozite sayısı $[\eta]=[\eta_{sp}/c]_{c->o}$ bulunur.

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + k^1[\eta^2]C \qquad (3.4)$$

Polimer çözeltileri, yüksek mol kütleleri nedeniyle yüksek viskozite gösterirler. Viskozite ölçümlerinde moleküller arası etkileşmeleri azaltmak ve daha doğru ölçüm almak için 1 gdL^{-1} ve daha düşük derişimlerde polimer çözeltileri ile çalışılır(Sarıkaya, 1997).

Viskozite tayini sentezlediğimiz tüm ko- ve ter polimerler için yapılmıştır.

Ko- ve ter- polimer türlerinin molekül ağırlıkları (ağırlıkça ve sayıca) ve polidispersite indeksleriPerkin Elmer UHPLC flexar, reflactive Index Dector-GPC ile tayin edildi. Analiz için akış hızı 1 mL/dkTHF kolonunda 35^oC sıcaklıkta gerçekleştirildi ve Polistiren ile kalibre edilerek analiz sonuçları Limit viskozite katsayıları ile beraber çizelge 4.18'de verilmiştir

3.10. Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) Değerlerinin Belirlenmesi

KEY değerlerinin ölçülmesi için polimer örneği, KEY değeri bilinen bir çözücü ile iyice çözünür. Çözünme sonrası örneğin alt ve üst KEY değerlerini belirleyebilmek için çözücünün KEY değeri altında ve üstünde bir KEY değerine sahip çöktürücüler seçilir. Bu çöktürücülerle polimer çözeltileri bulanıklık gözleninceye kadar titre edilir.

KEY değeri 9,71 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan aseton içerisinde polimer örneklerinin her birinden ikişer tane çözeltiler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözeltilerden biri KEY değeri 7,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan Hegzan ile titre edilirken, diğeri de KEY değer 23,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan Su ile bulanıklık gözleninceye kadar titre edilmiştir. Eşitlik 1.3'ün yardımıyla Hegzan ile yapılan titrasyonla polimer örneğinin alt sınır KEY değerini, Su ile yapılan titrasyonla da üst sınır değeri bulunmuştur. Bulunan bu alt ve üst sınır değerlerinin ortalamasıyla da polimer örneklerinin KEY değerleri hesaplanmıştır.

$$\delta_{kar} = \frac{\delta 1.X1.V1+\delta 2.X2.V2}{X1V1+X2V2} \qquad (1.3)$$

δ_K: Karışımın çözünürlük parametresi.

δ_1: Çözücünün çözünürlük parametresi.

δ_2: Çöktürücünün çözünürlük parametresi.

V_1,V_2: Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri.

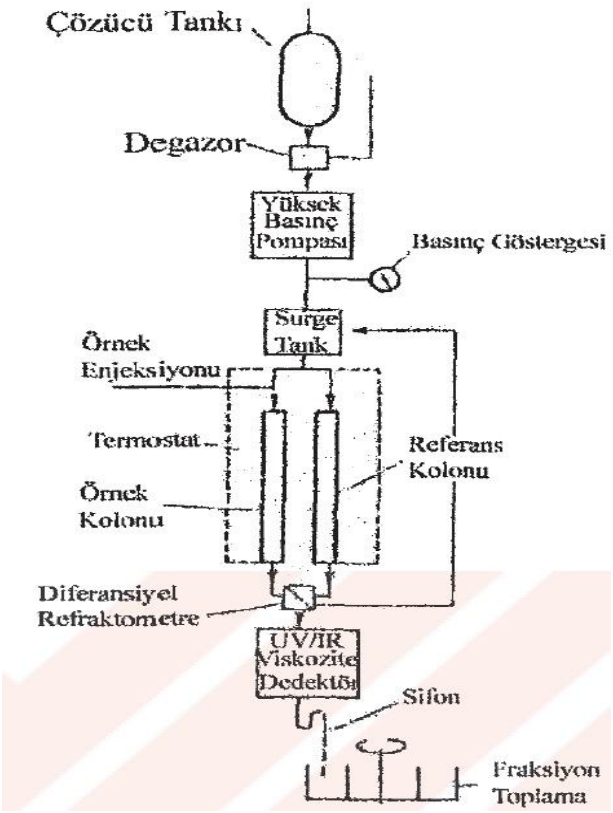
X_1,X_2: Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

Key değerleri sentezlediğimiz tüm ko-polimer, ter polimer ve modifiye polimerler için belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.19'da gösterilmiştir.

3.11. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak da bilinen, Jel Geçirgenlik Kromatografisi, polimer moleküllerinifraksiyonlarına ayrıştıran bir kromatografik yöntemdir. Bu yöntem polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde hızlı ve kesin sonuç almak için kullanılır(Bayrak S., 2012). Ayırma yüksek gözenekli bir materyalle doldurulan kolon üzerinden yapılır. Polimer moleküllerin molekül büyüklüğüne göre ayırma yapılır. Ayırmada moleküllerin hidrodinamik hacimleri esas alınır(Moore, J.C., 1981). Küçük moleküller kolondaki gözeneklere takılırken büyük moleküller bundan etkilenmeden yol alırlar. Böylece yüksek molekül ağırlığına sahip olan polimer molekülleri öncelikle ayrılmış olur.

Kolon dolgu maddeleri farklı şekilde elde edilebilirler. Bunlardan en çok kullanılanı çözücü ile şişirilmiş ve divinilbenzenle çapraz bağlanmış polistirenin kısmen katı partikülleri veya cam, silika gibi değişik gözeneklere sahip katı taneciklerdir. Eluanttaki polimer fraksiyonlarının belirlenmesi refraktif indeks veya spektroskopik dedektörlerle (UV veya IR) yapılır. GPC ile yakından ilişkili olan jel filtrasyon kromatografisi (GFC) sulu çözeltilerdeki doğal polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. GFC kolonları genellikle çapraz bağlı dekstranlar ya da poliakrilamitler gibi hidrofilik jellerle doldurulur. GPC'de olduğu gibi, GFC kolonlarında da ayırma işlemi moleküler eleme ile gerçekleşir. Ancak adsorbsiyon, iyon değiştirmede önemli rol oynar (Kaya E., 2004).



Şekil 3.1. GPC'nin şematik gösterimi

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik seyreltik polimer çözeltisine karşı GPC sinyali grafiğe geçirilir. Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarını belirlemek için kromatogram aynı sıcaklık ve çözücüde ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir referans kromatogram ile karşılaştırılır. Kalibrasyon yöntemlerinden en yaygın 2 tanesi;

1-)*Birincil yöntem olarak bilinen monodispers standart polimerlerin kullanıldığı yöntem*; hetorejenlik indeksi 1,1 ve daha küçük olan, değişik molekül ağırlığındaki standart polimer çözeltileri kalibrasyon için kullanılır. Analizi yapılan örnek için aynı koşullarda elde edilmiş kromatogramlar ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak molekül ağırlığı dağılımı bulunur. Bu yöntemin en önemli dez avantajı standart olarak kullanılabilecek çok az sayıda monodisper polimer bulunmasıdır.

2-)*İkincil kalibrasyon olarak bilinen evrensel kalibrasyon yöntemi*; bu yöntemde polimerler için kullanılabilecek bir kalibrasyon eğrisi tanımlanır. Burada polimer çözeltisinin kolon dolgu maddesiyle hiçbir etkileşime maruz kalmadan ve dolayısıyla ayırmanın sadece moleküllerin boyutlarına göre olduğu varsayımları üzerine oluşturulmuştur. Herhangi bir standart polimer kullanılarak hazırlanabilecek bu grafik evrenseldir(Kaya E., 2004).

3.12. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

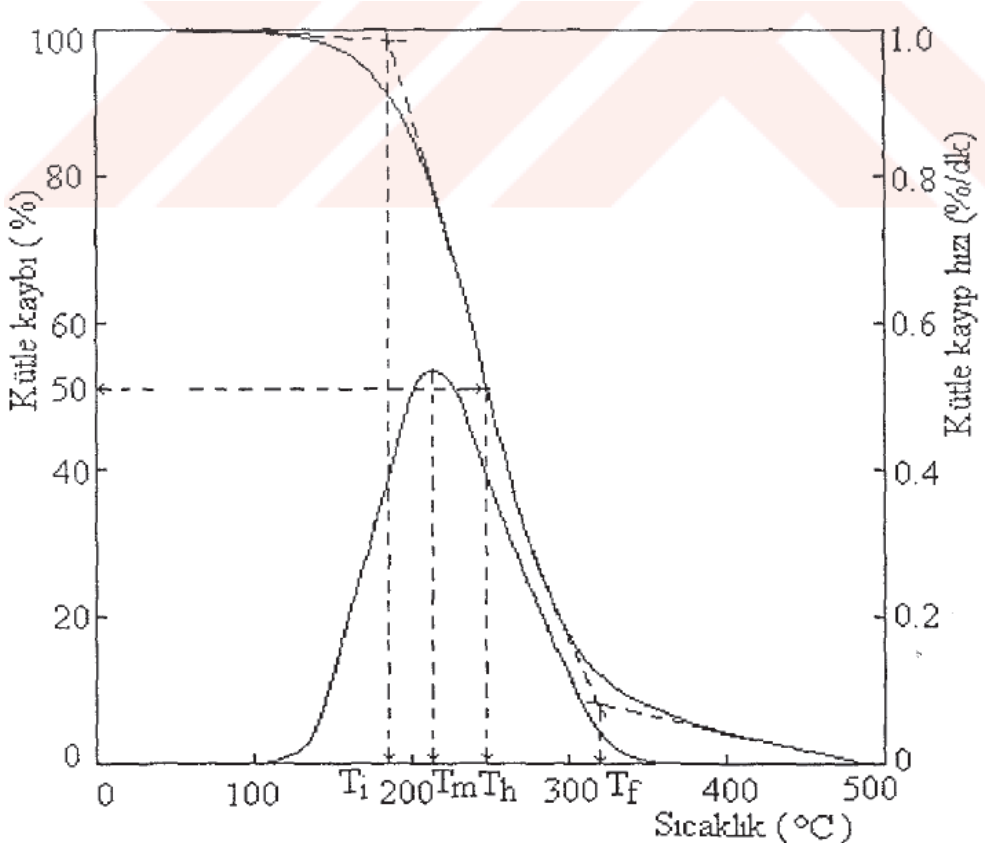
Polimerler yüksek molekül ağırlığına sahip makro bileşiklerdir ve yapılarındaki fonksiyonel grupların özelliklerine göre farklı özellikler göstererek ısıya karşı olan tepkileri de farklı olmaktadır. Her bir polimerin ısısal bozunmaya uğramadan dayanabileceği sıcaklıklar birbirlerinden farklıdır ve bu sıcaklığa termal bozunma sıcaklığı denir. Polimerlerin uygulama alanlarında yüksek sıcaklıklara karşı maruz kaldıkları için onların ısıya karşı davranışlarını önceden tahmin etmek bakımından polimerlerin termal kararlılıklarının bilinmesi çok önemlidir.

Isısal analiz, bir maddenin ısıya maruz kalması sonucu fiziksel bir özelliğini ya da onun tepkime ürünlerini sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir grup tekniği içine alan kapsamlı bir terimdir. Kademeli olarak sıcaklığın arttırılması sonucu madde de oluşan değişikliklere veya değişikliklerin ölçüm tekniklerine göre ısısal analiz yöntemleri çok çeşitli isimler alır. Termal kararlılığın belirlenmesinde genellikle TGA kullanılır. TGA'da ısıtılan bir maddenin ısısal olarak bozunmasıyla meydana gelen kütle kaybını zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir ısısal analiz tekniğidir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belli bir hızla ısıtılan maddenin kütle kaybını kaydeden termogravimetreye dinamik termogravimetrri (TG); kütle kayıp hızını kaydeden termogravimetreye Türevsel termogravimetri (DTG) denir (Basan 1999). Referans maddesine göre ısıtılan madde de ısı değişimi oluyorsa ölçüm tekniğine göre ısısal analiz tekniği sıcaklık farkı kaydedilirse diferansiyel termal analiz

(DTA), ısı değişim hızı kaydedilirse diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) adını alır. Isıtılan madde de uçucu bir madde kaybı meydana geliyorsa ve bunu tayin eden ısısal analiz tekniğine ısısal uçuculuk analiz (TVA) denir.

Çoğu kez bir sistem hakkında sadece bir ısısal analiz yöntemleri yetersiz kalır. Bu nedenle, birden fazla analiz tekniği kullanımı gerekmektedir. Örneğin; DTA veya DSC'nin TGA ile birlikte kullanılması oldukça yaygındır. Eğer oluşan uçucu maddeler varsa bunların tayini ve analizinin yapılması da problemin ortadan kalmasına yardımcı olacaktır. Ayrıca günümüzde aynı koşullarda ısıtılan tek bir örnekten birkaç tür termogram elde edilebilen ısısal analiz aletleri de vardır. Örneğin DTA ve TG termogramları bazı aletler tarafından aynı anda alınabilmektedir (Zengin H.B., 1999).

Genellikle birlikte kaydedilen TGA ve DTG eğrilerinden polimerlerin ısısal kararlılıklarını karşılaştırmada kullanılan ısısal bozunma tepkimesinin çeşitli aşamalarını karakterize eden bozunma başlangıç sıcaklığı T_i, Maksimum hız sıcaklığı T_{max}, yarı ömür sıcaklığı T_h bozunma sonu sıcaklığı T_f kolaylıkla elde edilebilir(Basan, 1999).



Şekil 3.2. TG ve DTG eğrileri ve ısısal bozunma sıcaklıkları

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kopolimerlerin Sentezi

Bu çalışmada sentezlenen ko- ve ter- polimer türleri için ayrı ayrı konsantrasyon, çözücü, süre, sıcaklık ve başlangıç monomer miktarının verime olan etkisi araştırılmıştır.Ko- ve ter- polimerler için optimum şart belirlenmiştir.

Ayrıca, ko- polimerlerin reaktivite oranlarını belirleyebilmek için de %10'dan %50'ye kadar olan besleme oranlarında deneyler yapılmıştır.

4.1.1. Poli(FM-ko-MA) polimerinin Sentezi

Bu ko- polimer türünün sentezi için optimasyon çalışmaları yapılmış, bunun için çizelge 4.1'de görüldüğü üzere farklı mol fraksiyonlarında bölüm 3.3.1'deki şartlar altında FM-ko-MA polimerleri sentezlenmiştir.

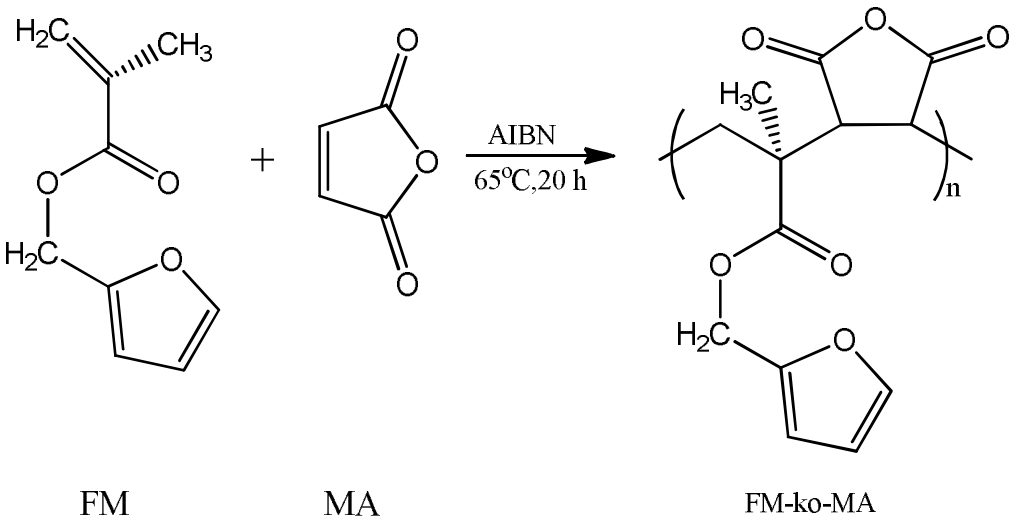
Çizelge 4.1. Poli(FM-ko-MA) polimerinin farklı besleme oranlarındaki verimleri

Deney	**Maleik anhidrit (mol)**	**Furfuril Metakrilat (mol)**	**Başlatıcı (mol)**	**Sıcaklık (^oC)**	**Süre (h)**	**Verim (%)**	**Çözücü**
%10FM-%90MA	$23,35x10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$25,95 \times 10^{-5}$	65	20	18,5	2-Bütanon
%20FM-%80MA	$20,8 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	26×10^{-5}	65	20	26	2-Bütanon
%30FM-%70MA	$12,1 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	$17,3 \times 10^{-5}$	65	20	42,5	2-Bütanon
*%40FM %60MA	*$7,8 \times 10^{-3}$*	*$5,2 \times 10^{-3}$*	*13×10^{-5}*	*65*	20	*43,2*	*2-Bütanon*
%40FM-%60MA	$7,8 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	13×10^{-5}	65	20	32,1	Dioksan
%50FM-%50MA	0,01 mol	0,01 mol	2×10^{-4}	65	20	32,9	2-Bütanon
%60FM-%40MA	$6,47 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-3}$	$16,2 \times 10^{-5}$	65	20	36	2-Bütanon
%70FM-%30MA	$4,2 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-3}$	$13,9 \times 10^{-5}$	65	20	-	2-Bütanon
%80FM-%20MA	$2,4 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$11,7 \times 10^{-5}$	65	20	-	2-Bütanon
%90FM-%10MA	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-3}$	$10,8 \times 10^{-5}$	65	20	-	2-Bütanon

*Optimum deney şartları %40FM-ko-%60MA polimerine aittir

Çizelge 4.1 incelendiğinde en verimli monomer besleme oranının %40FM-%60MA olduğu görülmektedir. Bu kopolimerleşme deneyi aynı şartlar altında; fakat

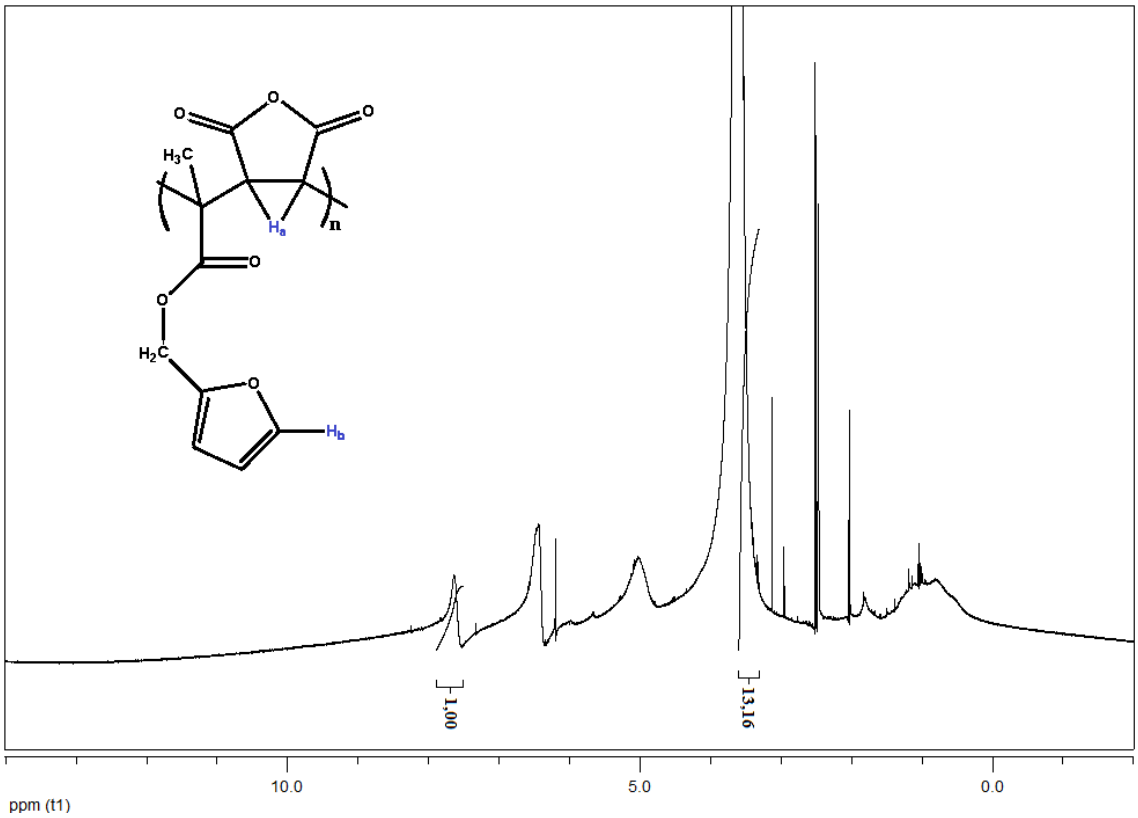
çözücü olarak 1,4-dioksan ortamında dagerçekleştirilmiş, verim %32 olarak daha az bulunmuştur. Bunun dışında %70, %80 ve %90 Furfuril Metakrilat alınarak daha konsantre besleme oranında kopolimer türleri de sentezlenmiştir; fakat daha çöktürme işlemi başlamadan bir jel formunun oluştuğu, polimerizasyona Furan halkasının C_2 ve C_5 konumlarının olefinik yapısından dolayı polimerizasyona dâhil olduğu gözlenmiştir(Sastre ve ark. 1997). Sonuç olarak yapılan sentezlerden %40FM-%60MA besleme oranı ile çalışıldığında en iyi verim %43,2 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Poli(FM-ko-MA) kopolimerinin sentezi

4.1.2. Poli(FM-ko-MA) Polimerinin Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Bu ko- polimer türü için öncelikle FM'den %10'dan %50'ye kadar ki besleme oranlarında olan polimerler %10'un altında dönüşecek şekilde 2-Bütanon içerisinde, 65°C sıcaklıkta ve AIBN başlatıcısı ortamında 15 dk'lık süre içerisinde sentezlenmiştir. Çizelge 4.2'de FM-ko-MA polimerlerinin başlangıç ve kopolimerlerdeki mol fraksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 4.2. FM-MA kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

%10FM-%90MA oranında çalışılan ve yukarıda anlatıldığı şekilde sentezlenen kopolimerin d-DMSO çözücüsü içerisinde ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre Maleik Anhidrit'ten gelen 3,5 ppm deki Metin(-CH) grubu protonları integrasyonu $2H_a$: 13,16 ve Furfuril Metakrilat'tan gelen 7,6 ppm dekiMetin(-O-CH=) grubu protonu integrasyonu H_b: 1,00olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer içerisindeki % monomer miktarları tayin edilmiştir.

$$\%MA = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = \%86,8$$

$$\%FM = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = \%13,2$$

Çizelge 4.2. Monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranı

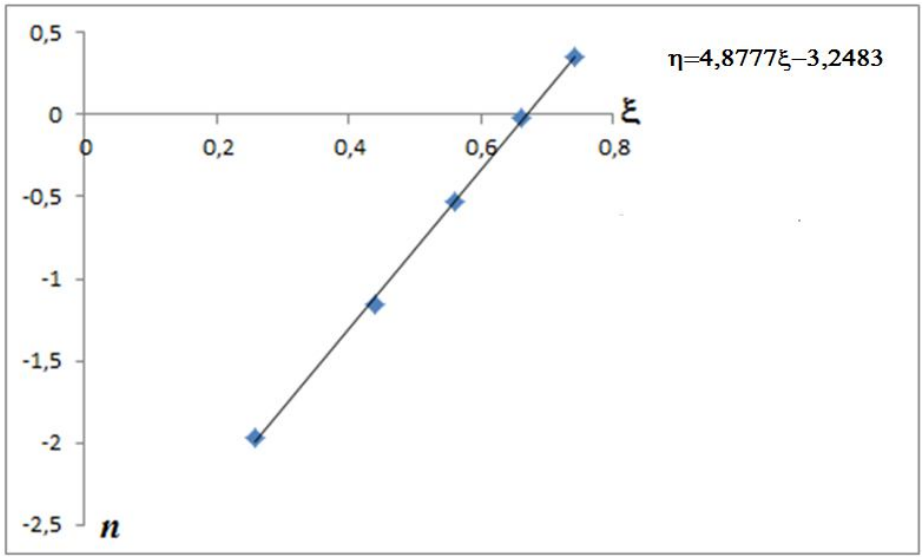
Deney	Başlangıç monomer bileşimleri (%)		Dönüşüm (%)	Kopolimer Bileşimleri (%)	
	FM(M_1)	MA(M_2)		FM(m_1)	MA(m_2)
1	10	90	7,7	13,2	86,8
2	20	80	8,3	25,4	74,6
3	30	70	6,2	38,1	61,9
4	40	60	10,3	49,4	50,6
5	50	50	9,6	59,7	40,3

Çizelge 4.2'deki kopolimerlerin bileşim oranları ^{1}H-NMR Spektroskopisi yardımıyla farklı her besleme oranı için ayrı ayrı elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler yardımıyla K-T ve F-R parametreleri hesaplanarak reaktivite oranları belirlenmiştir.

Çizelge4.3. (FM-MA) kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

No:	**$F=M_1/M_2$**	**$f=m_1/m_2$**	**$G=F(f-1)/f$**	**$H=F^2/f$**	***n*=G/(*a*+H)**	**ξ=H/(*a*+H)**
1	0,111	0,152	-0,619	0,081	-1,965	0,257
2	0,250	0,340	-0,485	0,184	-1,160	0,440
3	0,428	0,616	-0,266	0,297	-0,531	0,559
4	0,667	0,976	-0,016	0,456	-0,023	0,651
5	1,000	1,481	0,324	0,675	0,357	0,742

K-T yöntemine göre reaktivite oranının hesaplanması; çizelge 4.3'de hesaplanmış parametrelerden olan *n*'ye karşılık ξ değerleri ile elde edilen grafik $n=(r_1+r_2/a)\,\xi - r_2/a$denklemine göre lineer bir grafiktir. Bu grafiğe göre **ξ=0** değerine karşın y eksenini kesen $(-r_2/a)$ değeri elde edilmiş, grafik eğiminin alınmasıyla da (r_1+r_2/a)değeri elde edilerek reaktivite oranları $r_{1(FM)}$ ve $r_{2(MA)}$ bulunmuştur.



Şekil 4.3. K-T yöntemine göre FM-MA kopolimer sistemi için reaktivite oranlarının belirlenmesi

Şekil 4.3'de elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta; yani ξ**=0** ise ***n***= -3,2381 olur. Buradanr_2 ,

$-r_2/a=-3,2483$

$r_2 = 0,234x3,2381$

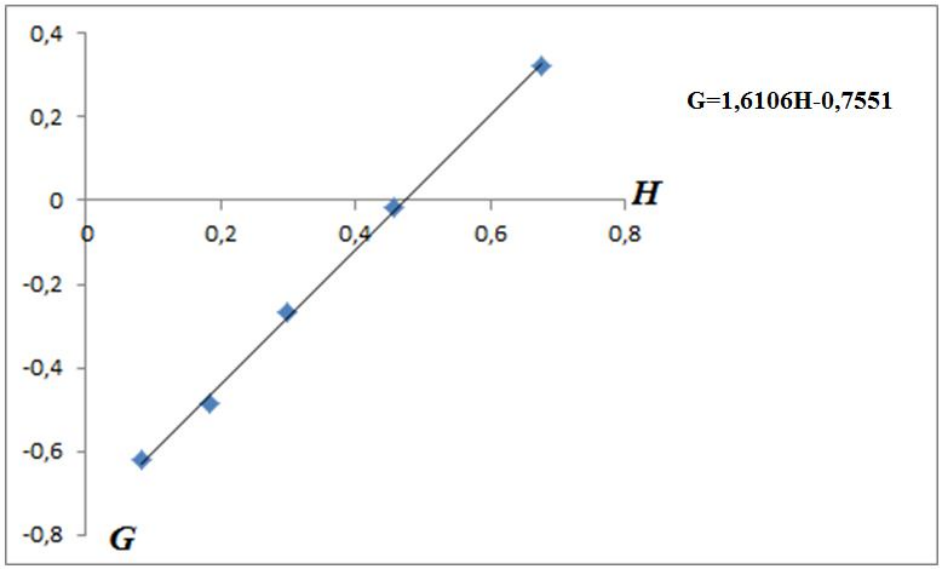
$r_2 = 0,7577$bulunur.

Şekil 4.3'deki doğrunun eğimi (r_1+r_2/a) değerine eşittir ve 4,8414'tür. Buradan r_1;

$r_1+3,2381=4,8414$

$r_1= 1,6033$ bulunur.

F-R yöntemine göre reaktivite oranlarının hesaplanması; çizelge 4.9'da hesaplanmış parametrelerden olan G'ye karşılık H değerleri ile elde edilen grafik; $G=r_1H-r_2$ denklemine göre lineer bir grafiktir. Bu grafiğe göre H=0 değeri için r_2(MA), grafiğin eğimi de doğrudan r_1(FM) değerini verecektir.



Şekil 4.4.F-R yöntemine göre FM-MA kopolimer sistemi için reaktivite oranlarının belirlenmesi

Şekil 4.4'de elde edilen doğrunun eğimi; $\mathbf{r_1 = 1,6106}$

H=0 değeri için de y eksenini kestiği noktadır; $\mathbf{r_2 = 0,7551}$

Hesaplanan reaktivite oranları çizelge 4.4'de verilmiştir.

Her iki yöntemle bulunan reaktivite oranı değerleri çizelge 4.4'ten de görüldüğü gibi birbirlerine çok yakındır.

Çizelge 4.4. FM-MA kopolimer sisteminin reaktivite oranları

Metot	r_1(FM)	r_2(MA)	$r_1 x r_2$
K-T	1,6033	0,7577	1,2148
F-R	1,6106	0,7551	1,2162

Çizelge 4.4 incelendiğinde FM-MA kopolimeri için $\mathbf{r_{1(FM)} > 1}$ ve $\mathbf{r_{2(MA)} < 1}$ olduğundan kopolimerizasyon esnasında ortamda bulunan FM^* ve MA^* aktif türleri FM monomerine katılma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Bu da polimerizasyonun ilk anlarında kopolimer bileşiminde FM birimlerinin baskın olduğunu reaksiyon sonlarına doğru MA miktarının arttığını göstermektedir.

4.1.3 Poli(VP-ko-MA) Polimerinin Sentezi

Bu ko- polimer türü içinde optimasyonu çalışmaları yapılmış, çizelge 4.2'de görüldüğü gibi farklı mol fraksiyonlarında bölüm 3.3.2'deki şartlar altında VP-ko-MA polimerleri sentezlenmiştir.

Çizelge 4.5. Poli(VP-ko-MA) polimerinin farklı besleme oranlarındaki verimleri

Deney	Maleik Anhidrit (mol)	Vinil Pivalat (mol)	Başlatıcı (mol)	Sıcaklık (^oC)	Süre (h)	Ürün (g)	Verim (%)
%10VP-%90MA	$48,6x10^{-3}$	$5,4x10^{-3}$	$54x10^{-5}$	65	20	1,1	20,2
%20VP-%80MA	$21,6x10^{-3}$	$5,4x10^{-3}$	$27x10^{-5}$	65	20	0,9387	33,5
%30VP-%70MA	$12,6x10^{-3}$	$5,4x10^{-3}$	$18,4x10^{-5}$	65	20	0,8153	42
%40VP-%60MA	$7,8x10^{-3}$	$5,4x10^{-3}$	$13,2x10^{-5}$	65	20	0,8003	54,8
**%50VP-%50MA*	0,01	0,01	$2x10^{-4}$	65	20	1,4026	62
%60VP-%40MA	$7,2x10^{-3}$	$10,8x10^{-3}$	$18x10^{-5}$	65	20	0,5858	28
%70VP-%30MA	$2,3x10^{-3}$	$5,4x10^{-3}$	$7,7x10^{-5}$	65	20	0,2036	22
%80VP-%20MA	$1,4x10^{-3}$	$5,4x10^{-3}$	$6,8x10^{-5}$	65	20	0,0754	9,1
%90VP-%10MA	$1,2x10^{-3}$	$10,8x10^{-3}$	$6,8x10^{-5}$	65	20	0,0380	2,3

*Optimum deney şartları %50VM-ko-%50MA polimerine aittir.

Çizelge 4.5 incelendiğinde en iyi verimin monomerlerin besleme oranının %50VP-%50MA olduğu deney için olduğu görülmektedir. Çizelgedeki deneylerin tümü 2-bütanon ile yapılmıştır. Çizelgeden görüldüğü gibi MA miktarının %50 besleme oranının altında ya da üstünde çalışıldığında reaksiyon veriminin düştüğü görülmektedir.

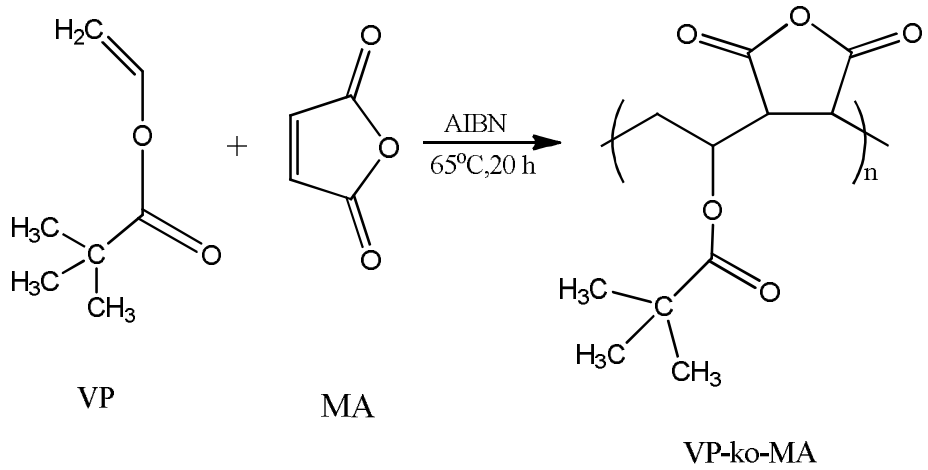
Konsantrasyonun polimerizasyona olan etkisini incelemek için Poli(%30VP-%70MA) kopolimer deneyleri faklı konsantrasyonlarda çalışılmış ve çizelge 4.6'daki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. Poli(VP-MA) kopolimer sentezine konsantrasyonun etkisi

Deney	Maleik anhidrit (mol)	Vinil Pivalat (mol)	Başlatıcı (mol)	Sıcaklık (°C)	Süresi (h)	Ürün (g)	Verim (%)	Çözücü
%30VP-%60MA	$12,6x10^{-3}$	$5,4x10^{-3}$	$18,4x10^{-5}$	65	20	1,4720	42,0	2-Bütanon **0,70 M**
%30VP-%60MA	$12,6x10^{-3}$	$5,4x10^{-3}$	$18,4x10^{-5}$	65	20	1,8857	53,8	2-Bütanon **1,00 M**
%30VP-%70MA	$21,6x10^{-3}$	$10,8x10^{-3}$	$32,4x10^{-5}$	65	20	2,2221	63,4	2-Bütanon **1,30 M**
%30VP-%70MA	$21,6x10^{-3}$	$10,8x10^{-3}$	$32,4x10^{-5}$	65	20	2,7122	77,4	2-Bütanon **1,63 M**
%30VP-%70MA	$21,6x10^{-3}$	$10,8x10^{-3}$	$32,4x10^{-5}$	65	20	2,9418	84,0	Dioksan **1,63 M**
%30VP-%70MA	$21,6x10^{-3}$	$10,8x10^{-3}$	$32,4x10^{-5}$	65	20	-	-	Dioksan **2,00 M**

Çizelge 4.6 incelendiğinde 2-Bütanon içerisinde gerçekleştirilen kopolimerizasyonda en iyi verim elde edildiği deney sistemi 1,63 M konsantrasyondaki deney sistemidir. Bunun yanında 2,0 M konsantrasyonda çalışılmıştır; fakat çökmenin gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bunun nedeninin ortam konsantrasyonunun çok yoğun olması ve VP monomerindeki t-bütil grubunun sterik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

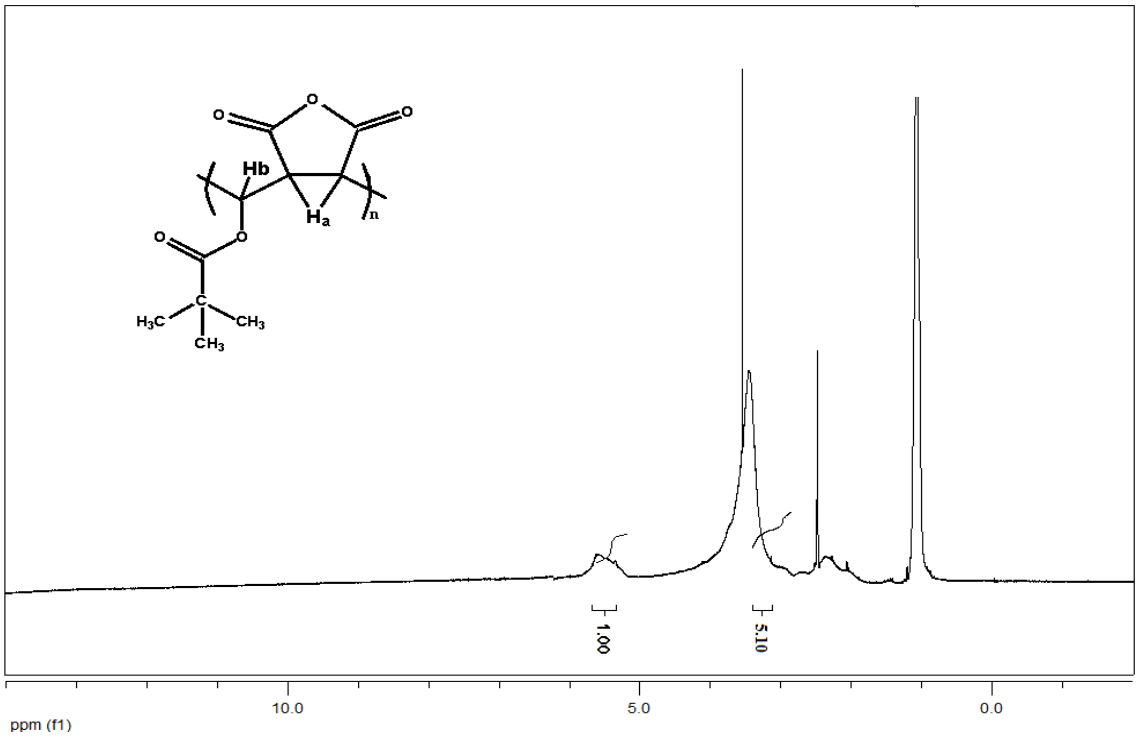
VP-ko-MA polimerinin sentezi çizelge 4.3'de görüldüğü üzere 1,63 M konsantrasyonda ve çözücü olarak Dioksan içerisinde gerçekleştirilmiş, verimin daha da arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.5. Poli(VP-ko-MA) kopolimerinin sentezi

4.1.4. Poli(VP-ko-MA) Polimerinin Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Bu ko- polimer türü için de öncelikle %10'dan %50'ye kadar ki besleme oranlarında olan polimerler %10'un altında dönüşecek şekilde 2-Bütanon içerisinde, 65±1 ^{o}C sıcaklıkta ve AIBN başlatıcısı ortamında 10 dk'lık süre içerisinde sentezlenmiştir. Çizelge 4.7'de VP-ko-MA polimerlerinin başlangıç ve kopolimerlerdeki mol fraksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 4.6. VP-MA kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu integrasyonu

%10VP-%90MA oranında çalışılan ve yukarıda anlatıldığı gibi sentezlenen kopolimerlerin d-DMSO çözücüsü içerisinde ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Şekil 4.6'daki bu spektruma göre MA'dan gelen 3,5 ppm deki Metin(-CH) grubu protonları integrasyonu 2H_a: 5,1 ve VP'den gelen 5,4 ppm dekiMetin (-O-CH) grubu protonları integrasyonuH_b: 1,0 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır.

$$\%MA = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = \%71,9$$

$$\%VP = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = \%28,1.$$

Çizelge 4.7. Monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranı

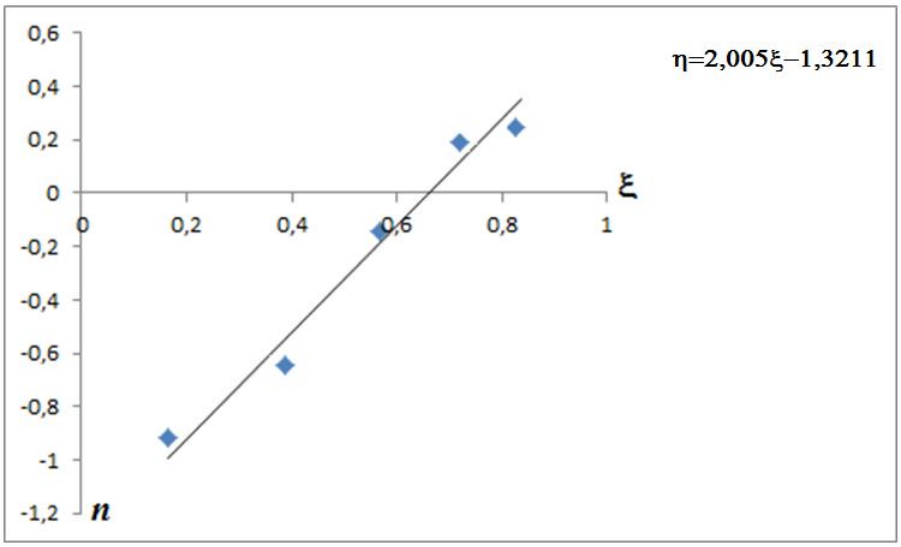
Deney	Başlangıç monomer bileşimleri (%)		Dönüşüm (%)	Kopolimer Bileşimleri (%)	
	VP(M_1)	MA(M_2)		VP(m_1)	MA(m_2)
1	10	90	6,1	28,1	71,9
2	20	80	5,9	35,8	64,2
3	30	70	7,7	47,3	52,7
4	40	60	9,1	56,9	43,1
5	50	50	9,5	55,6	44,4

Çizelge 4.7'deki kopolimerlerin bileşim oranları ^{1}H-NMR Spektroskopisi yardımıyla farklı her besleme oranı için ayrı ayrı elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler yardımıyla K-T ve F-R parametreleri hesaplanarak reaktivite oranları elde edilmiştir.

Çizelge4.8. (VP-MA) kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

No:	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
1	0,111	0,39	-0,172	0,031	-0,915	0,165
2	0,250	0,56	-0,196	0,112	-0,729	0,416
3	0,428	0,89	-0,053	0,208	-0,145	0,569
4	0,667	1,32	0,162	0,340	0,326	0,684
5	1,000	1,25	0,200	0,800	0,209	0,835

K-T yöntemine göre reaktivite oranının hesaplanması; çizelge 4.8'de hesaplanmış parametrelerden olan η'ye karşılık ξ değerleri ile elde edilen grafik $\eta=(r_1+r_2/\alpha)\,\xi-r_2/\alpha$ denklemine göre lineer bir grafiktir. Bu grafiğe göre $\xi=0$ değerine karşın y eksenini kesen $(-r_2/\alpha)$ değeri elde edilmiş, grafik eğiminin alınmasıyla da (r_1+r_2/α) değeri elde edilerek reaktivite oranları $r_{1(VP)}$ ve $r_{2(MA)}$ bulunmuştur.



Şekil 4.7.F-R yöntemine göre VP-MA kopolimer sistemi için reaktivite oranlarının belirlenmesi

Şekil 4.7'de elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta; yani **ξ=0** ise ***n***= -1,3211 olur. Buradan r_2;

$-r_2/a=-1,3211$

$r_2 = 0,157x3,2381$

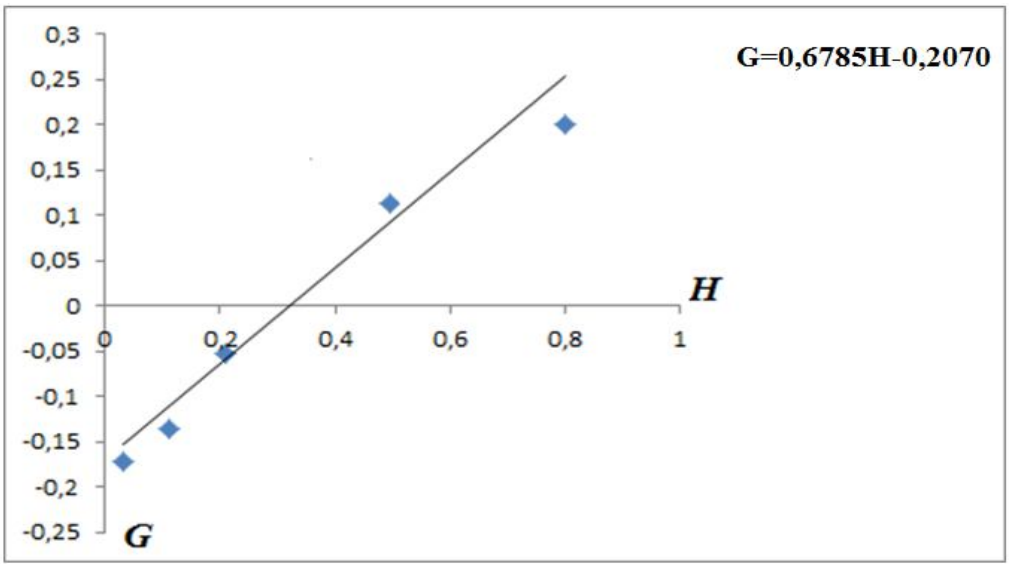
$r_2 = 0,2087$olarak bulunur.

Şekil 4.7'daki doğrunun eğimi **(r_1+r_2/a)** değerine eşittir ve 2,005'tir. Buradan r_1;

$\mathbf{r_1}+1,3211=2,005$

$\mathbf{r_1}= 0,6839$ olarak bulunur.

F-R yöntemine göre reaktivite oranlarının hesaplanması; çizelge 4.8'de hesaplanmış parametrelerden olan G'ye karşılık H değerleri ile elde edilen grafik; **$G=r_1H-r_2$** denklemine göre lineer bir grafiktir. Bu grafiğe göre H=0 değeri için $\mathbf{r_2}$(MA), grafiğin eğimi de doğrudan $\mathbf{r_1}$(VP) değerini verecektir.



Şekil 4.8.F-R yöntemine göre FM-MA kopolimer sistemi için reaktivite oranlarının belirlenmesi

Şekil 4.8'de elde edilen doğrunun eğimi; $\mathbf{r_1 = 0,6785}$

H=0 değeri için de y eksenini kestiği noktadır; $\mathbf{r_2 = 0,2070}$

Hesaplanan reaktivite oranları çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu çizelgeye göre her iki yöntemle bulunan reaktivite oranı değerleri çok yakındır.

Çizelge 4.9. FM-MA kopolimer sisteminin reaktivite oranları

Metot	**r_1(VP)**	**r_2(MA)**	**$r_1 x r_2$**
K-T	0,6839	0,2087	0,1427
F-R	0,6785	0,2070	0,1404

VP-MA kopolimeri için de $\mathbf{r_{(VP)}} < 1$ ve $\mathbf{r_{(MA)}} < 1$ olduğundan VP^* aktif türü MA monomerini, MA^* aktif türü ise VPmonomerini tercih ederek polimer zincirinde her iki türün alternatif kopolimer eğiliminde olduğunu göstermektedir.$r_1$ve r_2 değerleri 0'a yaklaştıkça alternatif kopolimer ihtimali artmaktadır.

4.2. Terpolimerlerin Sentezi

4.2.1. Ter(FM-MA-NTBA) Polimerinin Sentezi

Ter(FM-MA-NTBA) polimer türünün sentezi başlangıçta sırayla, 1:2:1 monomer mol oranlarında yapıldı, fakat elde edilen ter-polimer verimleri oldukça düşük olmuştur. Bu sorunu gidermek için öncelikle konsantrasyon çalışması yapıldı ve farklı bir çözücüde çalışılmıştır. Takiben Maleik Anhidrit miktarı her bir deneyde diğer monomerlere göre iki kat olacak miktarda alınmış ve diğer monomer türlerinin oranları değiştirilerek verime olan etkisi araştırılmıştır.

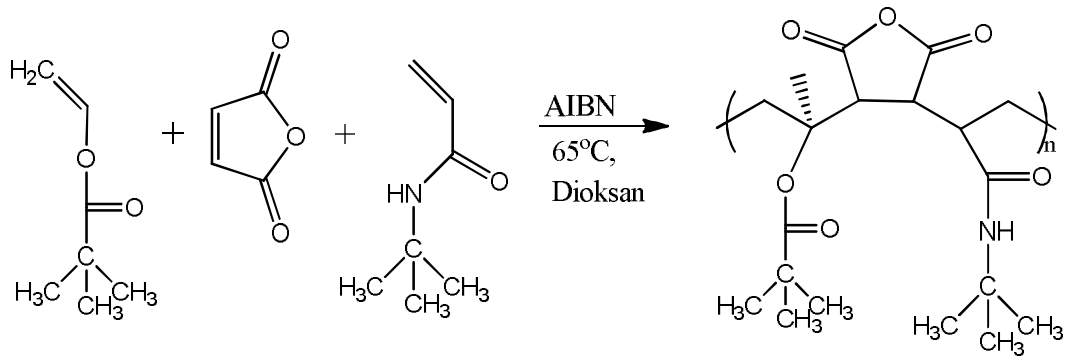
Elde edilen deney sonuçları Çizelge 4.10da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Ter(FM-MA-NTBA) reaksiyon şartları

Deney	MA (mol)	FM (mol)	NTBA (mol)	Başlatıcı (mol)	Sıcaklık (^oC)	Süre (h)	Ürün (g)	Verim (%)	Çözücü
1	0,02	0,01	0,01	$2x10^{-4}$	65	6	0,2115	8,6	2-Bütanon 0,5 M
2	0,02	0,01	0,01	$2,0x10^{-4}$	65	20	0,2781	11,3	2-Bütanon 0,5 M
3	0,02	0,01	0,01	$2,0x10^{-4}$	65	20	0,3534	14,6	Dioksan 0,5 M
4	0,02	0,005	0,01	$3,5x10^{-4}$	65	20	0,7283	17,8	Dioksan 1,0 M
5	0,02	0,01	0,005	$3,5x10^{-4}$	65	20	1,1513	27,3	Dioksan 1,0 M

Çizelge 4.10 incelendiğinde1 ve 2 numaralı deneyler 0,5 M konsantrasyonda 2-Bütanon içerisinde belirtilen şartlar altında gerçekleştirilmiştir, 20 saat reaksiyon süresinde veriminin daha iyi olduğu görülmektedir. 2 numaralı deney şartlarında çözücü olarak 1,4-Dioksan ile çalışılmışve 3 numaralı deney için daha iyi sonuçlar elde edilmiş, verimin daha da arttığı gözlenmiştir.

Bunların dışında NTBA ve FM monomerlerin oranları değiştirilerek 4. ve 5. deneyler yapılmış ve çizelge 4.10'dan görüldüğü üzere % 27.3 verime ulaşılmıştır. Ter(FM-MA-NTBA) türü polimerin optimum sentez şartı; 1,4-Dioksan kullanılarak, 1.0 M konsantrasyon, 20 saat süre, 65^oC sıcaklık, $3,5x10^{-4}$ mol başlatıcı miktarı ve FM(1):MA(2):NTBA(0,5) monomer oranları olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak Sterik engeli olan NTBA miktarı arttıkça verimin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.9. Ter(FM-MA-NTBA) polimeri sentez reaksiyonu

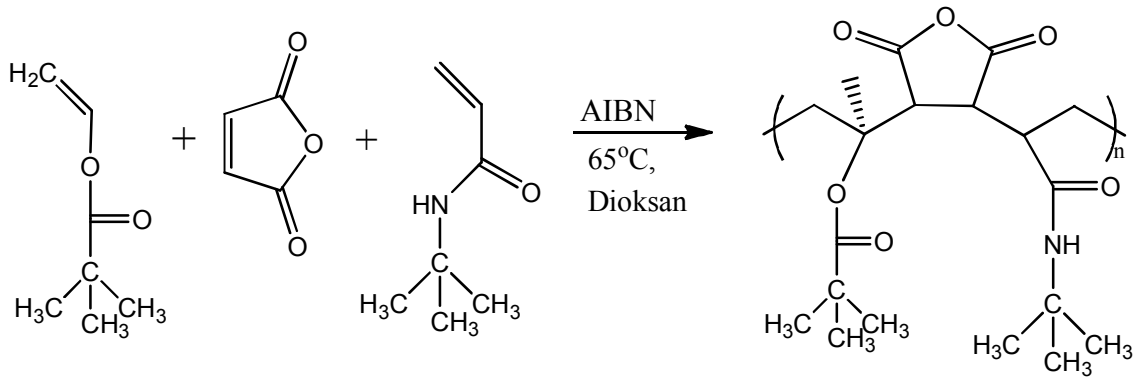
4.2.2. Ter(VP-MA-NTBA) Polimerinin Sentezi

Ter(VP-MA-NTBA) polimer türünün sentezi için de başlangıçta sırasıyla, 1:2:1 monomer mol oranlarındasentezler yapıldı, fakat elde edilen ter-polimer verimleri oldukça düşük olmuştur. Bu sorunu gidermek için Ter(FM-MA-NTBA) polimer türü için yapılan çalışmalar bu sentez için de gerçekleştirilerekkonsantrasyon çalışması, yapıldı, çözücü farklandırılmasıve Maleik Anhidrit miktarı sabit tutulup diğer monomer türlerinin oranları değiştirilmesi çalışmaları yapılarak verime olan etkisi araştırıldı.Elde edilen deney sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Ter(VP-MA-NTBA) reaksiyon şartları

Deney	MA (mol)	VP (mol)	NTBA (mol)	Başlatıcı (mol)	Sıcaklık (^oC)	Süre (h)	Ürün (g)	Verim (%)	Çözücü
1	0,01	0,005	0,005	$2x10^{-4}$	65	6	0,0838	3,5	2-Bütanon *0,5 M*
2	0,01	0,005	0,005	$2x10^{-4}$	65	20	0,3503	14,3	2-Bütanon *0,5 M*
3	0,01	0,005	0,005	$2x10^{-4}$	65	20	0,4189	17,1	Dioksan *0,5 M*
4	0,01	0,005	0,005	$2x10^{-4}$	65	20	0,6786	27,7	Dioksan *0,75 M*
5	0,01	0,005	0,005	$2x10^{-4}$	65	20	0,8746	35,7	Dioksan *1,0 M*
6	0,02	0,005	0,01	$3,5x10^{-4}$	65	20	0,6663	27,2	Dioksan *1,0 M*
7	0,02	0,01	0,005	$3,5x10^{-4}$	65	20	2,0236	50,8	Dioksan *1,0 M*

Çizelge 4.11 incelendiği zaman 1 numaralı deney ile 2 numaralı deney arasında değişen tek değişen farklı zamandırve reaksiyon süresinin artırılması ile verimde artış olduğu görülmektedir. Bunun devamında 2 numaralı deneydeki şartlar sabit olmak üzere dioksan çözücü ortamında gerçekleştirilmiş ve 3 numaralı deneyde sentezlenen ter-polimer türünün dioksan çözücüsü içerisinde daha iyi polimerize olduğu gözlenmiştir. Konsantrasyonun polimerizasyona olan etkisini incelemek amacıyla 3, 4 ve 5 numaralı deneyler tabloda verilen şartlar altında gerçekleştirilmiş, görüldüğü üzere 5 numaralı deney şartlarındaki 1,0 M konsantrasyonun en iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Bunun yanında NTBA ve VP monomerlerinin oranları değiştirilerek 6 ve 7 numaralı deney sistemleri çalışılmış ve NTBA monomeri miktarının azalmasıyla verimin daha da arttığı görülmektedir.



Şekil 4.10. Ter(VP-MA-NTBA) polimeri sentez reaksiyonu

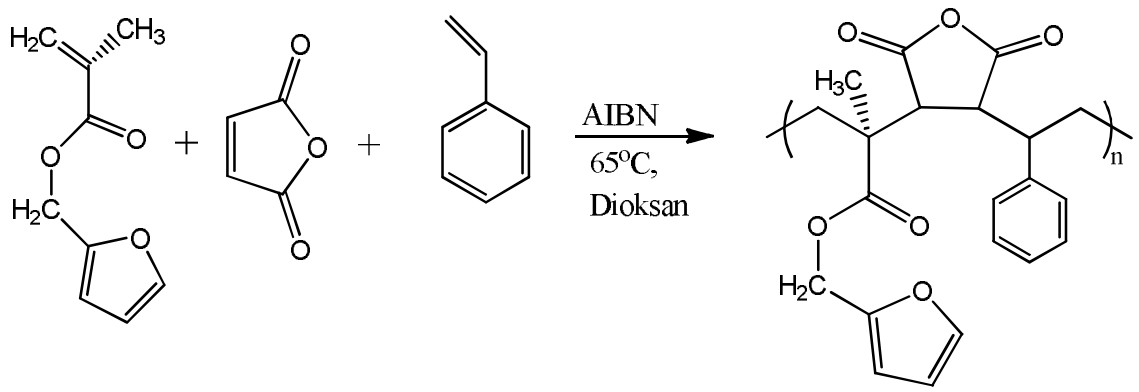
4.2.3. Ter(FM-MA-Str) Polimerinin Sentezi

Ter(FM-MA-Str) polimerinin sentezi diğer ter polimerler için de belirlenen 1.0 M konsantrasyonunda ve farklı monomer miktarlarında gerçekleştirilmiş ve deneysel çalışma şartları çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Ter(FM-MA-Str) polimerinin reaksiyon şartları

Deney	MA (mol)	FM (mol)	Str (mol)	Başlatıcı (mol)	Sıcaklık (^oC)	Süre (h)	Ürün (g)	Verim (%)	Çözücü
1	0,02	0,01	0,01	$2,0x10^{-4}$	65	20	2,8068	60,1	Dioksan *1,0 M*
2	0,02	0,005	0,01	$3,5x10^{-4}$	65	20	2,0356	53,1	Dioksan *1,0 M*
3	0,02	0,01	0,005	$3,5x10^{-4}$	65	20	1,2928	31,2	Dioksan *1,0 M*
4	0,02	0,01	0,01	$2,0x10^{-4}$	65	20	Jelleşme	-	Dioksan *1,5 M*

Çizelge 4.12'yi incelediğimizde 1 numaralı deney sisteminin en verimli şartlara sahip olduğunu görülmektedir. Str ve FM monomer miktarlarının 2 ve 3 numaralı deney sistemindeki gibi azalmasıyla verimlerinin de azaldığı açıkça görülmektedir. Bunun dışında 1,0 M üstündeki konsantrasyonlarda çalışmalar yapılmış; fakat ilerleyen reaksiyon sürelerinde çözünmez bir jel formun oluştuğu gözlenmiştir.Konsantrasyon artışıyla reaksiyon ortamının viskozitenin artması ve dolayısıyla zincirlerin sonlanamamasının jel oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla 1.0 M konsantrasyon ve monomer mol fraksiyonlarının FM(1):MA(2):Str(1) olduğu 1 numaralı deney sisteminin optimum şart olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11. Ter(FM-MA-Str) polimeri sentez reaksiyonu

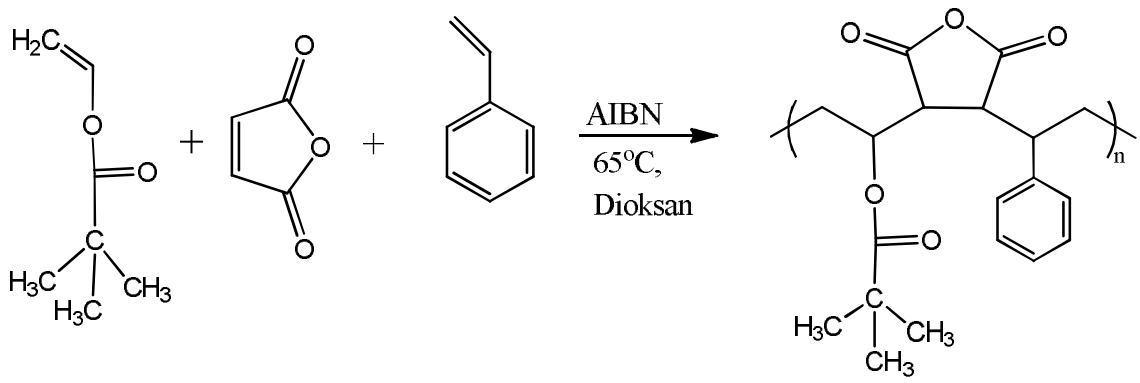
4.2.4. Ter(VP-MA-Str) Polimerinin Sentezi

Ter(VP-MA-Str) polimer türünün sentezi de 1,0 M konsantrasyonunda monomer türlerinin farklı mol fraksiyonlarında gerçekleştirilmiş ve deneysel çalışma şartları çizelge 4.13'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Ter(VP-MA-Str) polimerinin reaksiyon şartları

Deney	MA (mol)	VP (mol)	Str (mol)	Başlatıcı (mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Madde (g)	Verim (%)	Çözücü
1	0,02	0,01	0,01	$2{,}0\text{x}10^{-4}$	65	20	3,2894	74	Dioksan ***1,0 M***
2	0,02	0,005	0,01	$3{,}5\text{x}10^{-4}$	65	20	3,8278	86	Dioksan ***1,0 M***
3	0,02	0,01	0,005	$3{,}5\text{x}10^{-4}$	65	20	2,4448	55	Dioksan ***1,0 M***

Çizelge 4.13'ü incelediğimizde 2 numaralı deneyde(VP:MA:Str)(1:2:0,5) en yüksek verimin elde edildiği görülmektedir. MA'nın diğer monomerlere göre fazla miktarda alınmasında reaksiyon veriminin arttığı görülmektedir. Yine çizelgeden görüldüğü gibi VP miktarının azalmasıyla reaksiyon verimi artarken, Str miktarının azalmasıyla veriminde azaldığı açıkça görülmektedir. Bunun nedeninin VP monomerindeki t-bütil grubundan kaynaklanan sterik etki olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.12. Ter(VP-MA-Str) polimeri sentez reaksiyonu

4.3. Ko- ve Ter- Polimer Türleri İçin Asit Sayısı Tayini

Ko- ve Ter- polimer türleri için her bir numuneden 0,1 g 10 mL 1,4-Dioksan içerisinde çözünmüş ve üzerine 10 mL Anilin ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra da üzerine 20 mL Etil alkol-Su 1:1 oranında olacak şekilde ilave edilmiş ve fenolftalein indikatörü eşliğinde 0,1 N NaOH çözeltisiyle serbest karboksilik asit uçları titre edilmiştir. Denklem 3.1'in yardımıyla asit sayıları hesap edilmiştir (Ekberov ve Basan 1995, Martuscelli 1996).

$$\%COOH = \frac{(V1-V2).f.X.100}{m} \qquad (3.1)$$

Ko- ve ter- polimerlerdeki Maleik Anhidrit miktarı aşağıdaki formülden bulunmuştur.

$$MA(\%) = \frac{AS\ x\ 98}{2\ x\ 561}$$

AS: Asit Sayısı

MA: Maleik Anhidrit

Çizelge 4.14. Sentezlenen co- ve ter- polimerin asit sayıları ve% MA miktarları

Polimer	*Asit Sayısı(mg)*	*MA(%)*
FM-MA	683,5	59,7
FM-MA-NTBA	486,6	45,2
FM-MA-Str	673,2	58,8
VP-MA	688,1	60,1
VP-MA-NTBA	591,9	51,7
VP-MA-Str	598,8	52,3

Çizelge 4.14'de anilin kullanılarak ko- ve ter- polimer türleri için bulunan asit sayıları görülmektedir. Çizelgede Maleik Anhidrit'in polimer içerisindeki % bileşimi görülmektedir. Bu sonuçların doğruluğunu ölçmek için FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumlarından da faydalanılmıştır. Elde edilen değerler çizelge 4.15' te verilmiştir.

FT-IR spektroskopisi yardımıyla FM-MA kopolimerinde bulunan %FM ve %MA miktarlarının tayini için Furfuril Metakrilat'ın 1730 cm^{-1}ve Maleik Anhidrit'in 1777 cm^{-1}deki karbonil piklerinden faydalanılmış ve aşağıdaki denklem yardımıyla kopolimer içerisinde bulunan %FM ve %MA miktarları tayin edilmiştir (Şekil 4.17).

$$\% \text{ FM} = \frac{\Delta Am_1 1730 / M_1}{\Delta Am_1 1730 / M_1 + \Delta Am_2 1777 / M_2} x100 = \%34{,}8$$

$$\% \text{ MA} = \frac{\Delta Am_1 1777 / M_2}{\Delta Am_1 1730 / M_1 + \Delta Am_2 1777 / M_2} x100 = \%65{,}2$$

FT-IR spektroskopisi yardımıyla VP-MA kopolimerinde bulunan %VP ve %MA miktarlarının tayini için Vinil Pivalat'ın 1730 cm^{-1}ve Maleik Anhidrit'in 1775 cm^{-1}deki karbonil piklerinin integrasyonu alınmış ve aşağıdaki denklem yardımıyla kopolimer içerisinde bulunan %monomer miktarları tayin edilmiştir (Şekil 4.18).

$$\% \text{ VP} = \frac{\Delta Am_1 1730 / M_1}{\Delta Am_1 1730 / M_1 + \Delta Am_2 1775 / M_2} x100 = \%37{,}7$$

$$\% \text{ MA} = \frac{\Delta Am_2 1775 / M_2}{\Delta Am_1 1730 / M_1 + \Delta Am_2 1775 / M_2} x100 = \%62{,}3$$

FT-IR spektroskopisi yardımıyla FM-MA-NTBA terpolimerinde bulunan %FM, %MA ve %NTBA miktarlarının tayini için Furfuril Metakrilat'ın 1730 cm^{-1}, Maleik Anhidrit'in 1782 cm^{-1} ve NTBA'nın 1674 cm^{-1}deki karbonil piklerin integrasyonu alınmış ve aşağıdaki denklem yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.19).

$$\% \text{ FM} = \frac{\Delta Am_1 1730 / M_1}{\Delta Am_1 1730 / M_1 + \Delta Am_2 1782 / M_2 + \Delta Am_3 1674 / M_3} x100 = \%33$$

$$\% \text{ MA} = \frac{\Delta Am21782 / M2}{\Delta Am_1 1730 / M_1 + \Delta Am_2 1782 / M_2 + \Delta Am_3 1674 / M_3} x100 = \%44$$

$$\% \text{ NTBA} = \frac{\Delta Am_3 1674 / M_3}{\Delta Am_1 1730 / M_1 + \Delta Am_2 1782 / M_2 + \Delta Am_3 1674 / M_3} x100 = \%23$$

FT-IR spektroskopisi yardımıyla VP-MA-NTBA terpolimerinde bulunan %VP,%MA ve %NTBA miktarlarının tayini için Vinil Pivalat'ın 1736 cm^{-1}, Maleik Anhidrit'in 1782 cm^{-1} ve NTBA'nın 1670 cm^{-1}deki karbonil piklerin karbonil piklerinin integrasyonu alınmış ve aşağıdaki denklem yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.20).

$$\% \text{ VP} = \frac{\Delta Am_1 1736 / M_1}{\Delta Am_1 1736 / M_1 + \Delta Am_2 1782 / M_2 + \Delta Am_3 1670 / M_3} x100 = \%28{,}1$$

$$\% \text{ MA} = \frac{\Delta Am_2 1782 / M_2}{\Delta Am_1 1736 / M_1 + \Delta Am_2 1782 / M_2 + \Delta Am_3 1670 / M_3} x100 = \%51{,}3$$

$$\% \text{ NTBA} = \frac{\Delta Am_3 1670 / M_3}{\Delta Am_1 1736 / M_1 + \Delta Am_2 1782 / M_2 + \Delta Am_3 1670 / M_3} x100 = \%20{,}6$$

FT-IR spektroskopisi yardımıyla FM-MA-Str terpolimerinde bulunan %FM, %MA ve %Str miktarlarının tayini için Furfuril Metakrilat'ın 1729 cm^{-1}, Maleik Anhidrit'in 1780 cm^{-1} ve Stiren'in 704 cm^{-1}deki piklerinin integrasyonu alınmış ve aşağıdaki denklem yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.21).

$$\% \text{ FM} = \frac{\Delta Am_1 1729 / M_1}{\Delta Am_1 1729 / M_1 + \Delta Am_2 1780 / M_2 + \Delta Am_3 704 / M_3} x100 = \%12$$

$$\% \text{ MA} = \frac{\Delta Am_2 1780 / M_2}{\Delta Am_1 1729 / M_1 + \Delta Am_2 1780 / M_2 + \Delta Am_3 704 / M_3} x100 = \%63$$

$$\% \text{ Str} = \frac{\Delta Am_3 704 / M_3}{\Delta Am_1 1729 / M_1 + \Delta Am_2 1780 / M_2 + \Delta Am_3 704 / M_3} x100 = \%25$$

FT-IR spektroskopisi yardımıyla VP-MA-Str terpolimerinde bulunan %VP, %MA ve %Str miktarlarının tayini için Vinil Pivalat'ın 1732 cm^{-1}, Maleik Anhidrit'in 1775 cm^{-1} ve Stiren'in 704 cm^{-1}deki piklerinin integrasyonu alınmış ve aşağıdaki denklem yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır.

$$\text{VP} = \frac{\Delta Am_1 1732 /_{M_1}}{\Delta Am_1 1732 /_{M_1} + \Delta Am_2 1775 /_{M_2} + \Delta Am_3 704 /_{M_3}} x100 = \%22$$

$$\%\ \text{MA} = \frac{\Delta Am_2 1775 /_{M_2}}{\Delta Am_1 1732 /_{M_1} + \Delta Am_2 1775 /_{M_2} + \Delta Am_3 704 /_{M_3}} x100 = \%54$$

$$\%\ \text{Str} = \frac{\Delta Am_3 704 /_{M_3}}{\Delta Am_1 1732 /_{M_1} + \Delta Am_2 1775 /_{M_2} + \Delta Am_3 704 /_{M_3}} x100 = \%24$$

^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla FM-MA kopolimerinde bulunan %FM ve %MA miktarlarının tayini için MA'dan gelen 3,4 ppm deki Metin (–CH) grubu protonları integrasyonu $2H_a$: 2,89 ve FM'den gelen 7,6 ppm deki Metin grubu (–O–CH=) protonları integrasyonu H_b:1,0 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır(Şekil 4.29).

$$\%\text{FM} = \frac{H_b}{H_a + H_b} = \frac{1,0}{1,4+1,0} x100 = \%40,9$$

$$\%\text{MA} = \frac{H_a}{H_a + H_b} = \frac{1,4}{1,4+1,0} x100 = \%59,1$$

^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla VP-MA kopolimerinde bulunan %VP ve %MA miktarlarının tayini için MA'dan gelen 3,3 ppm deki Metin (–CH) grubu protonları integrasyonu $2H_a$: 2,81 ve VP'den gelen 5,2 ppm dekiMetin (–O–CH) grubu protonu integrasyonu H_b:1,0 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.30).

$$\%\text{VP} = \frac{H_b}{H_a + H_b} = \frac{1,0}{1,4+1,0} x100 = \%41,6$$

$$\%\text{MA} = \frac{H_a}{H_a + H_b} = \frac{1,4}{1,4+1,0} x100 = \%58,4$$

^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla FM-MA-NTBAterpolimerinde bulunan %FM, %MA ve %NTBA miktarlarının tayini için MA'dan gelen 3,4 ppm deki Metin (–CH) grubu protonları integrasyonu $2H_a$: 3,55; FM'den gelen 7,6 ppm deki Metin grubu (–O–CH=) protonları integrasyonu H_b: 1,0 ve NTBA'dan gelen 1,2 ppm deki ter-bütil grubu [(-$C(CH_3)_3$] protonları integrasyonu 9Hc: 8,12 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.31).

$$\%FM = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,0}{1,8+1,0+0,9} x100 = \%27,2$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,8}{1,8+1,0+0,9} x100 = \%48,3$$

$$\%NTBA = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{0,9}{1,8+1,0+0,9} x100 = \%24,5$$

^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla VP-MA-NTBA terpolimerinde bulunan %VP, %MA ve %NTBA miktarlarının tayini için MA'dan gelen 3,3 ppm deki Metin (–CH) grubu protonları integrasyonu $2H_a$: 4,24; VP'den gelen 5,2 ppm deki Metin grubu (–O–CH) protonları integrasyonu H_b: 1,0 ve NTBA'dan gelen 1,2 ppm deki ter-bütil grubu [(-$C(CH_3)$] protonları integrasyonu 9Hc: 7,2 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.32).

$$\%VP = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{1,0}{2,1+1,0+0,8} x100 = \%25,5$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{2,1}{2,1+1,0+0,8} x100 = \%54,1$$

$$\%NTBA = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c} x100 = \frac{0,8}{1,8+1,0+0,9} x100 = \%20,4$$

^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla FM-MA-Str terpolimerinde bulunan %FM, %MA ve %Str miktarlarının tayini için MA'dan gelen 3,5 ppm deki Metin (–CH) grubu protonları integrasyonu $2H_a$: 6,34; FM'den gelen 7,6 ppm deki Metin grubu (–O–CH=) protonları integrasyonu H_b: 1,0 ve Stiren'den gelen*7,1–7,3*ppm aralığındaki aromatik

Fenil halkasındaki 5Hc: 5,74 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.34).

$$\%FM = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c}x100 = \frac{1,0}{3,2+1,0+1,2}x100 = \%18,8$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c}x100 = \frac{3,2}{3,2+1,0+1,2}x100 = \%59,6$$

$$\%Str = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c}x100 = \frac{1,2}{3,2+1,0+1,2}x100 = \%21,6$$

^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla VP-MA-Str terpolimerinde bulunan %VP, %MA ve %Str miktarlarının tayini için MA'dan gelen 3,3 ppm deki Metin (–CH) grubu protonları integrasyonu $2H_a$: 6,35; VP'den gelen 5,2 ppm deki Metin grubu (–O–CH) protonları integrasyonu H_b: 1,0 ve Stiren'den gelen*7,1–7,3*ppm aralığındakiaromatik Fenil halkasındaki 5Hc: 8,03 olarak bulunmuş ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla terpolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır (Şekil 4.34).

$$\%VP = \frac{H_b}{H_a+H_b+H_c}x100 = \frac{1,0}{3,2+1,0+1,6}x100 = \%17,3$$

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a+H_b+H_c}x100 = \frac{3,2}{3,2+1,0+1,6}x100 = \%54,9$$

$$\%Str = \frac{H_c}{H_a+H_b+H_c}x100 = \frac{1,6}{3,2+1,0+1,6}x100 = \%27,8$$

Yukarıda anlatıldığı gibitüm ko- ve ter- polimerlerin %MA miktarları FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi yardımıyla hesaplanmış ve çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Sentezlenen co- ve ter- polimerin %MA miktarları

	MA(%)	***MA(%)***	***MA(%)***
Deney	***Asit Sayısı***	***^{1}H-NMR***	***FT-IR***
FM-MA	59,7	59,1	65,2
FM-MA-NTBA	45,2	48,3	44,0
FM-MA-Str	58,8	59,6	63,0
VP-MA	60,1	58,4	62,3
VP-MA-NTBA	51,7	54,1	51,3
VP-MA-Str	52,3	54,9	54,0

Çizelge 4.15'de görüldüğü üzere ko- ve ter- polimer türlerinde bulunan %MA miktarı sonuçları Asit sayılarının yanında ^{1}H-NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile birbirlerine oldukça yakınlık göstermektedir.

Ko- ve ter- polimer türlerinin Üre, PEG ve 8-HQ ile olan modifikasyon ürünlerinin de asit sayıları yukarıda bahsedildiği gibi belirlenmiştir. Böylece modifye olan maleik anhidrit miktarı belirlenmiştir. Bunun için Ko- ve Ter- polimer türleri için her bir numuneden 0,1'er g alınarak 10 mL Dioksan içerisinde çözünmüş üzerine 20 mL Etil alkol-Su 1:1 oranında olacak şekilde ilave edilmiş ve fenolftalein indikatörü eşliğinde 0,1 N NaOH çözeltisiyle serbest karboksilik asit uçları titre edilmiştir.

Polimerlerin asit sayısı değerinden modifiye ürünlerin asit sayısı değeri farkı alınarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla modifikasyon oranı değerlerleri hesaplanmış ve Elde edilen veriler çizelge 4.16'da özetlenmiştir.

$$\text{Modifikasyon Oranı} = \frac{AS_{polimer} - \text{AS}_{\text{modifiye}}}{AS_{polimer}} \text{x} 100$$

Çizelge 4.16. Modifiye edilmiş co- ve ter- polimerin asit sayıları ile modifikasyon oranları

Deney	*Polimer* [a]	*ÜRE* [b]		*PEG* [c]		*8-HQ* [d]	
	(mg)	*(mg)*	*%*	*(mg)*	*%*	*(mg)*	*%*
%40FM-%60MA	683,5	202,9	70,3	277,2	60,2	287,0	58,0
FM-MA-NTBA 1: 2:0, 5	486,6	218,0	55,2	169,3	65,2	242,8	50,1
FM-MA-Str 1: 2:0,01	673,2	210,3	68,8	257,0	61,8	318,4	52,7
%30VP-%70MA	688,1	235,0	65,8	307,7	55,2	305,5	55,6
VP-MA-NTBA 1:2:0,5	591,9	238,5	59,7	234,8	60,4	356,9	39,7
VP-MA-Str 1: 2:0,5	598,8	255,7	62,3	221,4	63,0	316,7	47,1

[a] Sentezlenen ko- ve ter- polimerlerin asit sayıları
[b] Ko -ve ter polimerlerin ÜRE ile modifikasyon ürünlerinin asit sayıları ve % modifikasyon miktarları
[c]Ko -ve ter polimerlerin PEG ile modifikasyon ürünlerinin asit sayıları ve % modifikasyon miktarları
[d]Ko -ve ter polimerlerin 8-HQ ile modifikasyon ürünlerinin asit sayıları ve % modifikasyon miktarları

Çizelge 4.16 incelendiğinde ko- ve ter- polimer türlerinin asit sayıları ve bu polimerlerin Üre, PEG_{400} ve 8-HQ reaktifleriyle olan kimyasal modifikasyonlarının asit sayıları ve yüzde olarakmodifikasyon oranları görülmektedir. Çizelgede genel olarak kopolimer türleri için terpolimerlere göre asit sayılarının daha yüksek olduğu ve dolayısıyla modifikasyon oranı yüzdelerinin yüksek olduğu görülmektedir. NTBA ihtiva eden terpolimer türlerinde ise NTBA'dan gelen ter-bütil grubundan olsa gerek ki hem asit sayılarının hem de modifikasyon oranı yüzdelerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Stiren içeren terpolimer türlerinde ise kopolimer türleri kadar olmasa da NTBA'nın olduğu terpolimerlerinden asit sayılarının ve modifikasyon oranı yüzdelerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Sonuç olarak Furfuril Metakrilat ve Vinil Pivalat monomerlerinin Maleik anhidritle olan kopolimer ürünlerinde en yüksek asit sayısı ve modifikasyon oranı yüzdesine, terpolimer türlerinde ise NTBA içeren ürünlerin ter-bütil grubundan kaynaklanan sterik etkisinden dolayı daha az asit sayısı ve modifikayon oranı yüzdesine sahip oldu düşünülmektedir.

Sentezlenen tüm ko- ve ter- polimerler için kullanılan modifikasyonların hepsi %50'nin üzerinde gerçekleşmiştir. En iyi modifikasyon oranı sırasıyla Üre>PEG>8HQ şeklinde olmuştur.

4.4. Ko- ve Ter- Polimer Türleri için Viskozite Katsayılarıve Molekül Ağırlıkları Tayini

Viskozimetrik ölçüm yapılacak polimer numunelerin 1 g/dL konsantrasyonunda olacak şekilde aseton içerisindeki çözeltileri hazırlanmış ve 0,5'er mL'lik seyreltmeler yapılarak akış süreleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Önceki bölümde anlatılan viskozimetrik ölçümü konusundaki 3.3 denklemi yardımıyla her bir çözeltinin spesifik viskozite değerleri hesaplanmıştır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \qquad (3.3)$$

η_{sp} /Coranının derişime(C) karsı grafiği çizilmiş ve oluşan doğrunun dikey ekseni kesim noktasından Limit viskozite sayısı $[\eta]=[\eta_{sp}/c]_{c->o}$bulunmuştur.

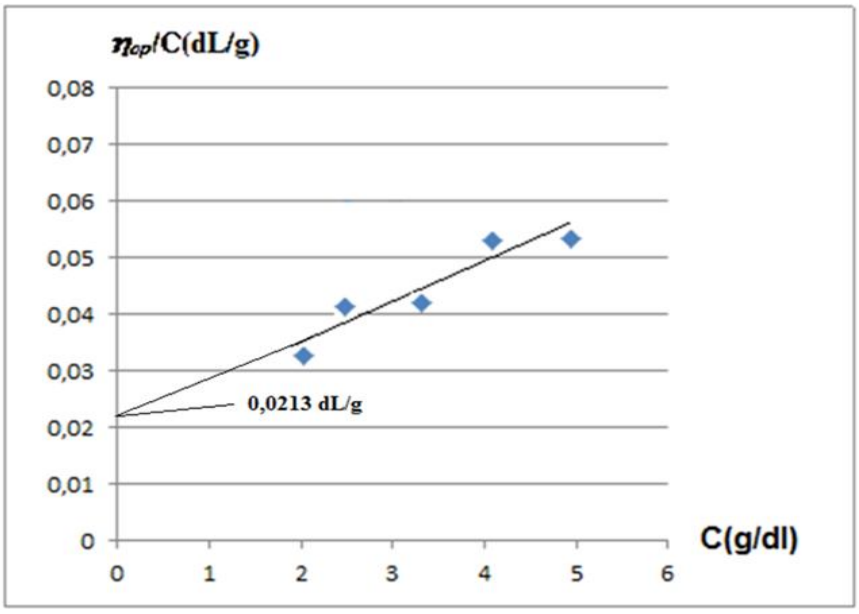
$$\eta_{sp}/C = [\eta]+k^{l}[\eta^{2}]C \qquad (3.4)$$

Poli(FM-ko-MA) polimerinin Spesifik viskozite değerinin hesaplanması için 1,5 mL aseton içerisinde 0,075 g polimer örneği çözülmüştür. Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak bu çözeltinin akış süresi tayin edilmiş ve 0,5'er mL'lik seyreltmelerle bu işlem 4 kez yapılmıştır ve aşağıdaki tabloda bu değerler gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. FM-MA kopolimer çözeltilerinin akış süreleri ve Nispi viskoziteleri

no	C(g/dL)	t(sn)	η_{sp}	η_{sp}/C(dL/g)
1	5,00	8,44	0,3270	0,06540
2	3,75	7,90	0,2441	0,06456
3	3,00	7,60	0,1949	0,06496
4	2,50	7,30	0,1478	0,05912
5	2,14	7,07	0,1116	0,05215

Çizelge 4.17'deki tabloda FM-MA kopolimerinin 5 farklı konsantrasyondaki çözeltilerinin akış süreleri ve Nispi viskozite değerleri elde edilmiştir. Bu değerler denklem 3.4'e göre FM-MA kopolimerinin Limit viskozite değeri hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. FM-MA kopolimerinin η_{sp}/C'ye karşı C grafiği

Şekil 4.13'te FM-MA kopolimerinin η_{sp}/C'ye karşı C grafiği elde edilmiştir. Konsantrasyon limitinin sıfır olduğu yerde olduğu FM-MA kopolimerinin Limit viskozitedeğeri 0,0213 dL/g olarak bulunmuş, diğer ko- ve ter- polimer türleri için de aynı şekilde ölçümler yapılarakhesaplanan viskozite değerleri ve Jel Geçirgenlik Kromatogradisi (GPC) ile elde edilen sonuçlar çizelge 4.18'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. Sentezlenen co- ve ter- polimerin viskozite değerleri

Polimer	**Limit Viskozite[η] (dL/g)**	**M_w (g/mol)**	**M_n (g/mol)**	**Dispersite (M_w/M_n)**
FM-MA	0,0213	1542,3	616,9	2,5
FM-MA-NTBA	0,0381	2170,6	1808,8	1,2
FM-MA-Str	0,1750	8345,3	3408,4	2,4
VP-MA	0,0958	3945,2	2818,0	1,4
VP-MA-NTBA	0,0270	1767,8	1473,2	1,2
VP-MA-Str	0,1370	5925,7	3485,7	1,7

Çizelge 4.18'de görüldüğü üzere ko- ve ter- polimer türlerinin Limit Viskozite değerleri, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile elde edilen ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları ve Hetorejenlik İndeksi olan Dispersite katsayıları verilmiştir. Kopolimer türleri incelendiğinde VP-MA kopolimerinin Limit Viskozite değerlerinin (0,0958 dL/g), FM-MA kopolimerininkinden fazla olduğu görülmektedir.

Yani aynı konsantrasyonda hazırlanmış olan çözeltilerinin akmaya karşı gösterecekleri direnç VP-MA kopolimerinde daha yüksek olmaktadır ve buna bağlı olarak molekül ağırlığının da daha yüksek olması beklenir. GPC ile yapılan analizler sonucu çizelgede de görüldüğü üzere VP-MA kopolimerinin molekül ağırlığının FM-MA kopolimerinden daha yüksek çıkması Limit Viskozite değerlerinin uyumluluğunu göstermektedir.

FM-MA-NTBA terpolimeri için NTBA monomerinin yapıya dahil olmasıyla Limit Viskozite değerinde artış ve buna bağlı olarak da molekül ağırlığında bir artış ve FM-MA-Str terpolimeri için de Stiren monomerinin yapıya katılması sonucu daha yüksek bir Limit Viskozite değeri ve buna bağlı olarak yüksek bir molekül ağırlığı sonucu elde edilmiştir.

VP-MA-NTBA terpolimeri için NTBA monomerinin yapıya katılmasıyla Limit Viskozite değerinde bir azalma meydana gelirken VP-MA-Str terpolimerinde Stiren monomeri Limit Viskozite değerini arttırmaya yönelik bir katkıda bulunmuştur. Buna paralel olarak VP-MA-NTBA terpolimerinin molekül ağırlığı azalırken VP-MA-Str terpolimerinin molekül ağırlığı uyumlu bir şekilde artmaktadır.

NTBA monomerinin kopolimer türlerine katılmasıyla oluşan terpolimerde; FM-MA-NTBA terpolimerinin Limit Viskozite değeri ve buna bağlı Molekül ağırlığı artarken; VP-MA-NTBA terpolimerinde tam tersi bir durum söz konusu olmaktadır. Bunun nedeninin hem NTBA'da hem de VP'deki ter-bütil grubunun sağladığı sterik etkinin artmasına bağlı olarak Limit Viskozite değerinde ve molekül ağırlığında bir azalma olduğu görülmektedir.

Polidispersite bir başka deyişle hetorejenlik indeksi ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranı olarak tanımlanır.Hetorejenlik indeksi 1,0 olan polimerlerin molekül ağırlığına ideal molekül ağırlığı denir ve o polimerdeki bütün zincir uzunlukları birbirlerine eşittir.Ko- ve ter- polimer türlerinin GPC ile elde edilmiş Polidispersite katsayıları çizelge 4.18'de verilmiştir. Kopolimer türleri incelendiğinde VP-MA kopolimerin dispersite katsayısının(1,4) FM-MA kopolimerinin dispersite katsayısından(2,5) daha düşük olduğu ve burada FM-MA kopolimerinin polimer zincir uzunluklarının diğer polimer türlerine göre birbirlerine daha yakın olduğu görülmektedir. Terpolimer türlerinden NTBA olanlarda ise dispersite katsayılarının eşit çıktığı(1,2) ve tüm polimer sistemlerinde en iyi sonuca sahip olduğu görülmektedir. Stiren içeren terpolimer türlerinde ise FM-MA-Str terpolimerinin dispersitesi 2,4 çıkarken, VP-MA-Str terpolimerinin dispersitesi 1,7 çıkmıştır. Sonuçta

Kopolimer türlerine Str monomerinin katılmasıyla dispersite katsayısı yükselirken, NTBA monomerinin katılmasıyla da dispersite katsayısının düştüğü görülmektedir.

4.5. Ko- ve Ter- Polimer Türleri İçin KEY değerlerinin Belirlenmesi

KEY değeri 9,71 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan aseton içerisinde polimer örneklerinin her birinden ikişer tane çözeltiler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözeltilerden biri KEY değeri 7,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$ olan Hegzan ile titre edilirken, diğeri de KEY değer 23,4$(cal/cm^3)^{1/2}$ olan Su ile bulanıklık gözleninceye kadar titre edilmiştir. Eşitlik 3.1'in yardımıyla Hegzan ile yapılan titrasyonla polimer örneğinin alt sınır KEY değerini, Su ile yapılan titrasyonla da üst sınır değeri bulunmuştur. Bulunan bu alt ve üst sınır değerlerinin ortalamasıyla da polimer örneklerinin KEY değerleri hesaplanmıştır.

VP-ko-MA polimerinin KEY değerinin hesaplanması: 0,05 g polimer numunesi 5 mL aseton içerisinde çözülmüş ve bu çözeltiden iki tane hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden biri Hegzan ile titrasyon yapılırken, diğeri de su ile titrasyon edilmiştir.

Hegzan ile yapılan titrasyon için, 10 mL sarfiyat yapılmıştır ve bu bizi alt sınır KEY değerine götürür (δ_{alt})

$d_{aseton}= m_{aseton}/ V_{aseton}$

$m_{aseton}=0,79x5 = 3,95$ g

$n_{aseton}= 0,068$ mol

$d_{hegzan}=m_{hegzan}/ V_{hegzan}$

$m_{hegzan}=0,661x10 = 6,61$ g

$n_{hegzan}=0,0767$ mol

$n_{toplam}=0,0680+0,0767= 0,1447$ mol

$X_{aseton}= n_{aston}/ (n_{aseton}+n_{hegzan}) =0,0680/(0,0680+0,0767)$

$X_{aseton}= 0,4689$

$X_{hegzan}=1-0,4689=0,5301$

$V_{aston}=MA_{aseton}/ d_{aseton}=58,08/0,79=73,52$ cm^3

$V_{hegzan}=MA_{Hegzan}/ d_{hegzan}=86,18/0,661= 130,38$ cm^3

Hesaplanmış olan bu parametreler 1.3 denkleminde uygulanırsa VP-ko-MA polimerinin alt sınır KEY değerini hesaplamış oluruz.

$$\delta_{alt} = \frac{9,71 \text{ x } 0,4699 \text{ x } 73,52 + 7,24 \text{ x } 0,5301 \text{ x } 130,38}{0,4699 \text{ x } 73,52 + 0,5301 \text{ x } 130,38}$$

$\delta_{alt} = 8,06 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

Su ile yapılan titrasyon için de, 1,2 mL sarfiyat yapılmıştır ve bu bizi üst sınır KEY değerine götürür ($\delta_{üst}$).

$d_{aseton} = m_{aseton} / V_{aseton}$

$m_{aseton} = 0,79 \text{x} 5 = 3,95$ g

$n_{aseton} = 0,068$ mol

$d_{su} = m_{su} / V_{su}$

$m_{su} = 1,0 \text{x} 1,2 = 1,20$ g

$n_{su} = 0,0667$ mol

$n_{toplam} = 0,0680 + 0,0667 = 0,1347$ mol

$X_{aseton} = n_{aston} / (n_{aseton} + n_{su}) = 0,0680 / (0,0680 + 0,0667)$

$X_{aseton} = 0,505$

$X_{su} = 1 - 0,505 = 0,495$

$V_{aston} = MA_{aseton} / d_{aseton} = 58,08 / 0,79 = 73,52 \text{ cm}^3$

$V_{su} = MA_{su} / d_{su} = 18 / 1 = 18 \text{ cm}^3$

Hesaplanmış olan bu parametreler 1.3 denkleminde uygulanırsa VP-ko-MA polimerinin üst sınır KEY değerini hesaplamış oluruz.

$$\delta_{üst} = \frac{9,71 \text{ x } 0,505 \text{ x } 73,52 + 23,4 \text{ x } 0,495 \text{ x } 18}{0,505 \text{ x } 73,52 + 0,495 \text{ x } 18}$$

$\delta_{üst} = 12,36 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

Buradan VP-ko-MA polimerinin KEY değeri;

$\delta_{polimer} = (\delta_{alt} + \delta_{üst}) / 2$

$\delta_{polimer} = 10,21 \text{(cal/cm}^3)^{1/2}$ olarak belirlenir.

Diğer polimer türleri için de aynı şekilde hesaplamalar yapılmış ve çizelge 4.19'da bulunan bu KEY değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Sentezlenen co- ve ter- polimerlerin KEY değerleri

Polimer	KEY(δ)(cal/cm^3)$^{1/2}$
VP-MA	10,21
FM-MA	10,81
VP-MA-NTBA	11,02
FM-MA-NTBA	11,07
VP-MA-Str	10,22
FM-MA-Str	10,58

Çizelge 4.19'daki polimer türlerinin KEY değerlerinin doğruluğunu incelemek amacıyla polimerlere çözünme testi uygulanmış ve sonuçlar çizelge 4.20'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Polimer türlerinin çözünürlük testi

Deney	Eter (7,4)	THF (9,1)	Aseton (9,7)	Dioksan (10)	DMF (12)	Metanol (14,5)
VP-MA	-	+	+	+	+	-
FM-MA	-	+	+	+	+	-
VP-MA-NTBA	-	+	+	+	+	-
FM-MA-NTBA	-	+	+	+	+	-
VP-MA-Str	-	+	+	+	+	-
FM-MA-Str	-	+	+	+	+	-

Çizelge 4.20 incelendiğinde deneysel olarak polimerlerin elde edilen KEY değerlerinin 10,21-11,14 (cal/cm^3)$^{1/2}$ arasında olduğu ve key değeri 9,1-12 (cal/cm^3)$^{1/2}$aralığındaki THF, Aseton, Dioksan ve DMF çözücüler içerisinde polimer türlerinin çözünmesi, hesaplanan KEY değerlerinin uygunluk içinde olduğu sonucunugöstermektedir.

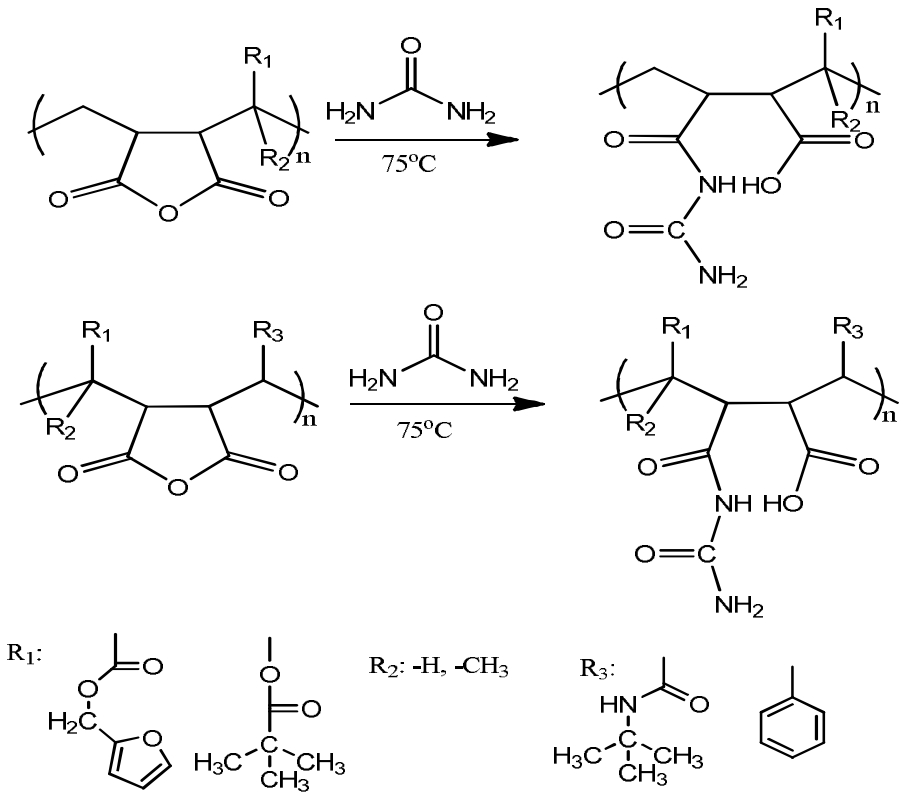
4.6. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin Üre ile Modifikasyonu

Üre modifikasyonları bölüm 3'te anlatıldığı gibi 30 mL Dioksan içerisinde 75^{o}C sıcaklıkta çizelge 4.21'de belirtilen miktarlar alınarak sentezlenmiş, dietil eter içerisinde çöktürülüp 25^{o}C sıcaklıkta gece boyu vakumlu etüv içerisinde kurutması yapılmıştır. Elde edilen veriler çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Ko- ve Ter- polimerlerin Üre ile modifikasyon ürünlerinin Verimleri ve Asit sayıları

Deney	Polimer (g)	Üre (g)	Polimer Asit Sayısı (mg)	Modifiye Ürün Asit Sayısı (mg)	Modifikasyon Oranı (MO) (%)
FM-MA	2	1	683,5	202,9	70,3
FM-MA-NTBA	2	1	486,6	218,0	55,2
FM-MA-Str	2	1	673,2	210,3	68,8
VP-MA	2	1	688,1	235,0	65,8
VP-MA-NTBA	2	1	591,9	238,5	59,7
VP-MA-Str	2	1	598,8	255,7	62,3

Çizelge 4.21 incelendiğinde kopolimer türlerineÜre bağlanmasının terpolimer türlerine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Kopolimer türlerine NTBA monomerinin dahil olmasıyla oluşan terpolimer ürünlerinde Üre bağlanmasının daha az olduğu, Stiren monomerinin dahil olmasıyla oluşan terpolimer ürünlerinde yine Üre bağlanmasının az olduğu fakat; NTBA'nın olduğu terpolimerlerine nazaran daha fazla Üre bağlanmasının gerçekleştiği görülmektedir. Bunun nedeninin NTBA'nın ter-bütil grubunun sterik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.14.Üre modifikasyon reaksiyonu

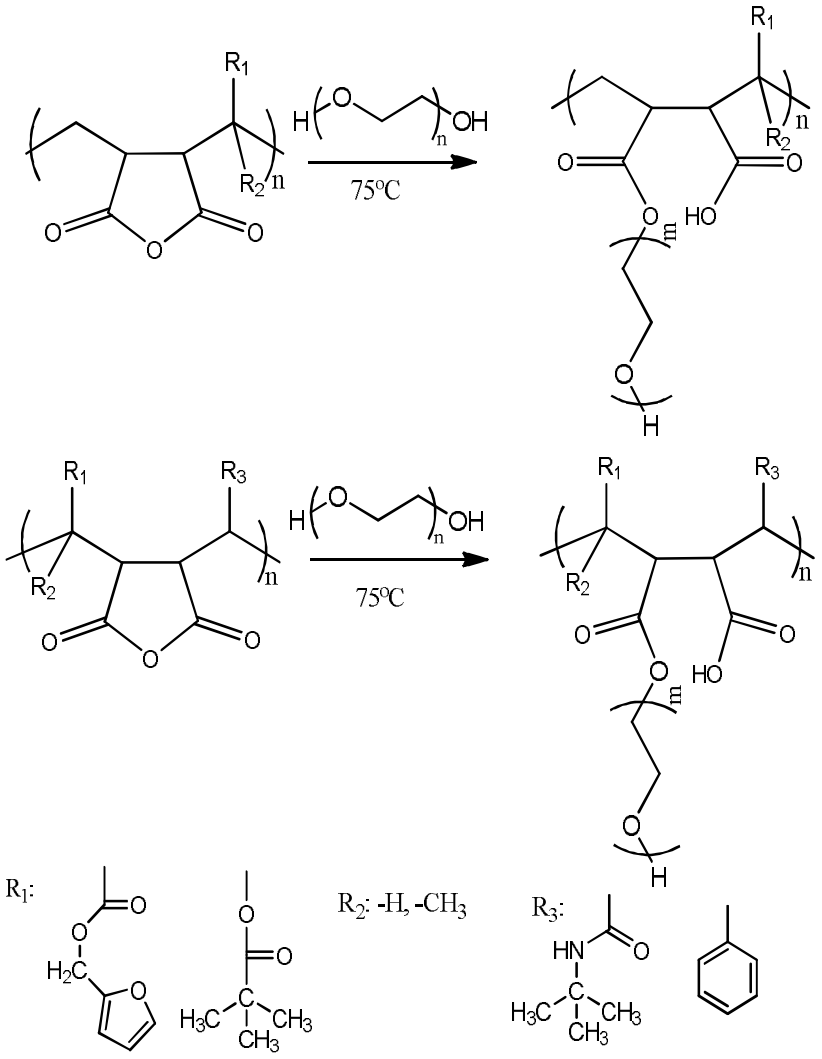
4.7. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin PEG ile Modifikasyonu

PEG modifikasyonları bölüm 3'te anlatıldığı gibi 20 mL DMSO içerisinde katalitik miktarda HCl, 80^{o}C sıcaklıkta ve çizelge 4.22'da belirtilen miktarlar alınarak sentezlenmiş, dietil eter/etanol karışında çöktürülerek süzülmüş ve 40^{o}C sıcaklıkta vakumlu etüvde gece boyu kurutulmuştur. Elde edilen veriler çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Ko- ve Ter- polimerlerin PEG ile modifikasyon ürünlerinin Verimleri ve Asit sayıları

Deney	Polimer (g)	PEG (g)	Polimer Asit Sayısı (mg)	Modifiye Ürün Asit Sayısı (mg)	Modifikasyon Oranı (MO) (%)
FM-MA	1	0,5	683,5	277,2	60,2
FM-MA-NTBA	1	0,5	486,6	169,3	65,2
FM-MA-Str	1	0,5	673,2	257,0	61,8
VP-MA	1	0,5	688,1	307,7	55,2
VP-MA-NTBA	1	0,5	591,9	234,8	60,4
VP-MA-Str	1	0,5	598,8	221,4	63,0

Çizelge 4.22 incelendiğinde Furfuril Metakrilat polimer türlerinden FM-MA-NTBAterpolimerinde PEG bağlanmasının daha yüksek olduğu görülmektedir. NTBA monomerinin FM-MA kopolimerine dahil olmasıyla oluşan FM-MA-NTBA terpolimerinde PEG'in bağlanmasının NTBA'dan gelen –N-H grubu ile PEG'in –OH grubunun H-bağı yaparak Maleik Anhidrit'e daha fazla PEG bağlanmasını sağladığı düşünülmektedir. FM-MA kopolimerine Stiren monomerinin katılmasıyla oluşan FM-MA-Str terpolimerinde ise PEG bağlanmasının FM-MA kopolimerine bağlanan miktara neredeyse yakın olduğu görülmektedir. Vinil Pivalat polimer türlerinde ise Furfurfuril Metakrilat polimer türleri de incelendiğinde benzer şekilde PEG bağlanmalarının aynı şekilde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. PEG_{400} modifikasyon reaksiyonu

4.8.Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin 8-HQ ile Modifikasyonu

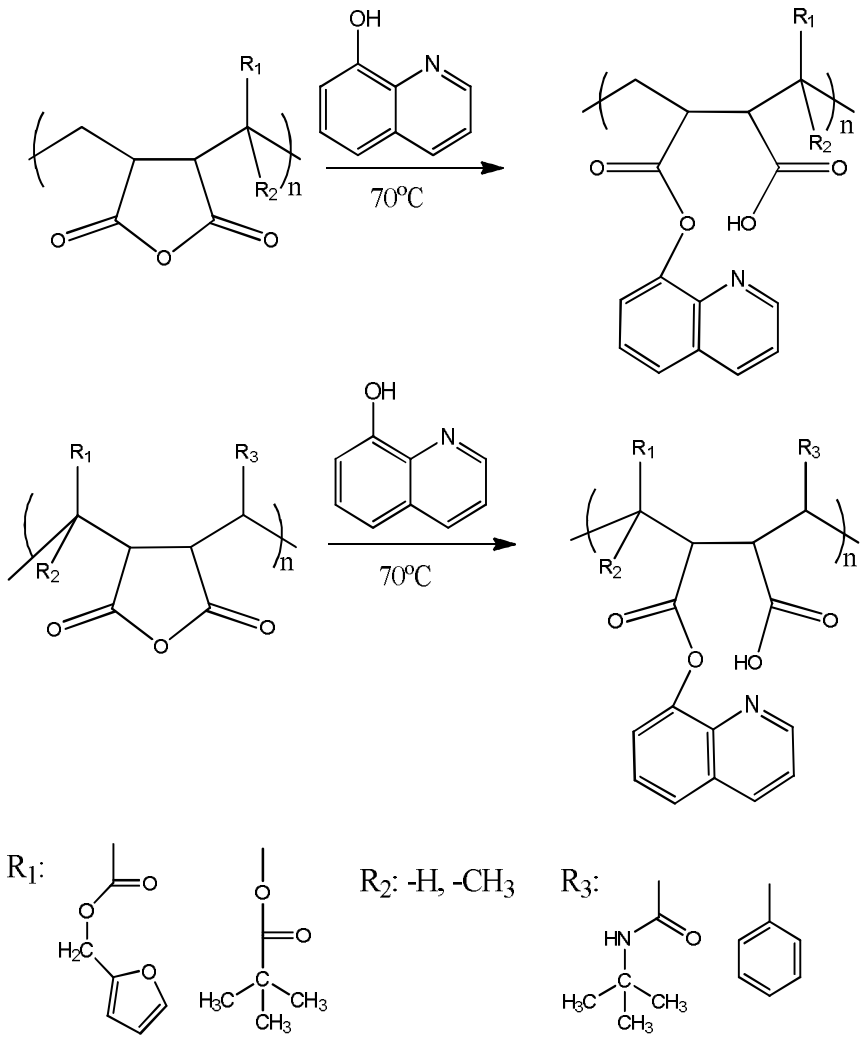
8-Hidroksikinolin(8-HQ) modifikasyonu bölüm 3'te anlatıldığı gibi 15 mL Dioksan içerisinde, katalitik miktarda H_2SO_4, 70°C sıcaklık ve çizelge 4.23'te belirtilen miktarlar alınarak sentezlenmiş, dietil eter ile çöktürülerek süzülmüş ve 40°C sıcaklıkta vakum altında gece boyu kurutulmuştur. Elde edilen veriler çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Ko- ve Ter- polimerlerin 8-HQ ile modifikasyon ürünlerinin Verimleri ve Asit Sayıları

Deney	Polimer (g)	8-HQ (g)	Polimer Asit Sayısı (mg)	Modifiye Ürün Asit Sayısı (mg)	Modifikasyon Oranı (MO) (%)
FM-MA	1	0,5	683,5	287,0	58,0
FM-MA-NTBA	1	0,5	486,6	242,8	50,1
FM-MA-Str	1	0,5	673,2	318,4	52,7
VP-MA	1	0,5	688,1	305,5	55,6
VP-MA-NTBA	1	0,5	591,9	356,9	39,7
VP-MA-Str	1	0,5	598,8	316,7	47,1

Çizelge 4.23 incelendiğinde kopolimer türlerine 8-HQ bağlanmasının daha fazla olduğu görülmektedir. Kopolimer türlerine NTBA monomerinin dahil olmasıyla oluşan terpolimer türlerinde ise 8-HQ bağlanmasının kopolimerlere göre daha az olduğu ve Stiren monomerinin dahil olmasıyla oluşan terpolimer türlerinde de 8-HQ bağlanmasının daha az olduğu fakat; NTBA'nın olduğu terpolimerlerine nazaran daha fazla 8-HQ bağlanmasının gerçekleştiği görülmektedir. Bunun nedeninin NTBA'nın ter-bütil grubundan kaynaklanan sterik etki olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak tüm modifikasyonlar incelendiğinde kopolimer türlerine bağlanan modifikatör miktarlarının daha fazla olduğu ve kopolimer türlerine üçüncü bir monomer katılmasıyla oluşan terpolimer türlerinde ise bağlanan modifikatör miktarının daha az oluğu ve bu bağlanmaların sterik etkiden dolayı azaldığı görülmektedir.

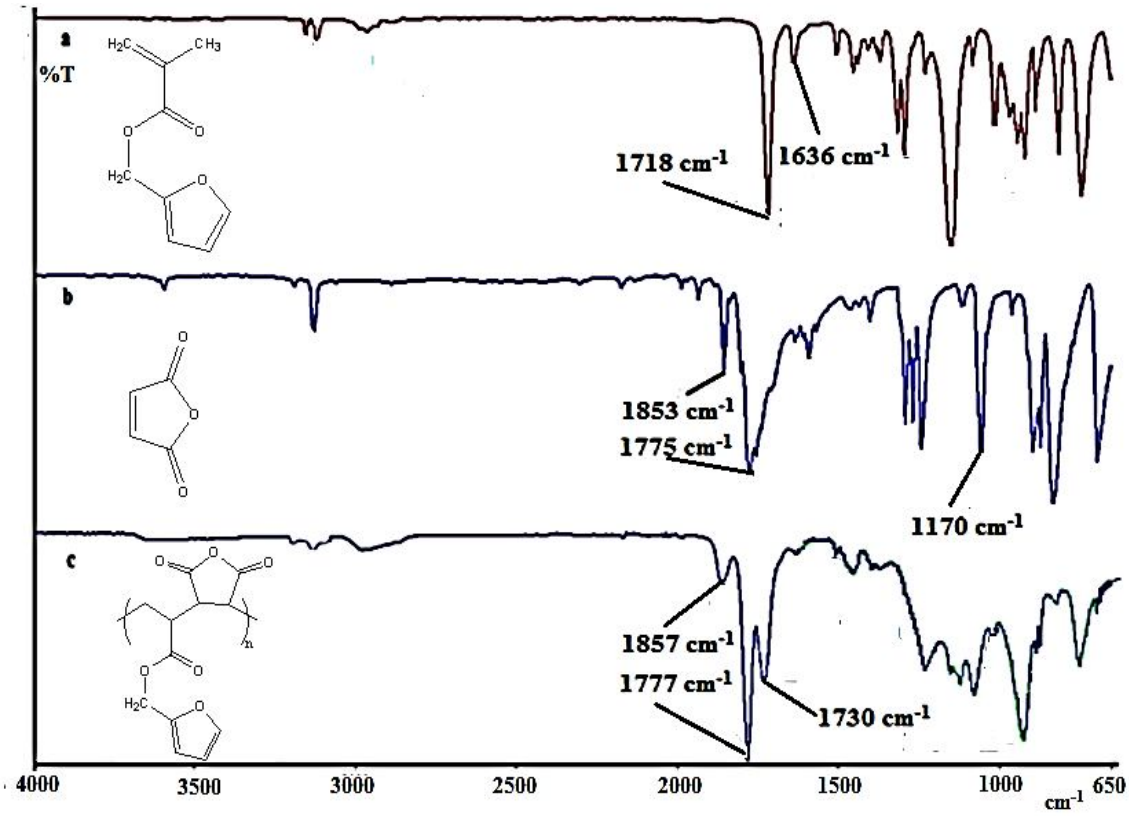


Şekil 4.16. 8-Hidroksikinolin modifikasyonu reaksiyonu

4.9. Ko- ve Ter- Polimer Türlerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

4.9.1. FT-IR ile Karakterizasyon

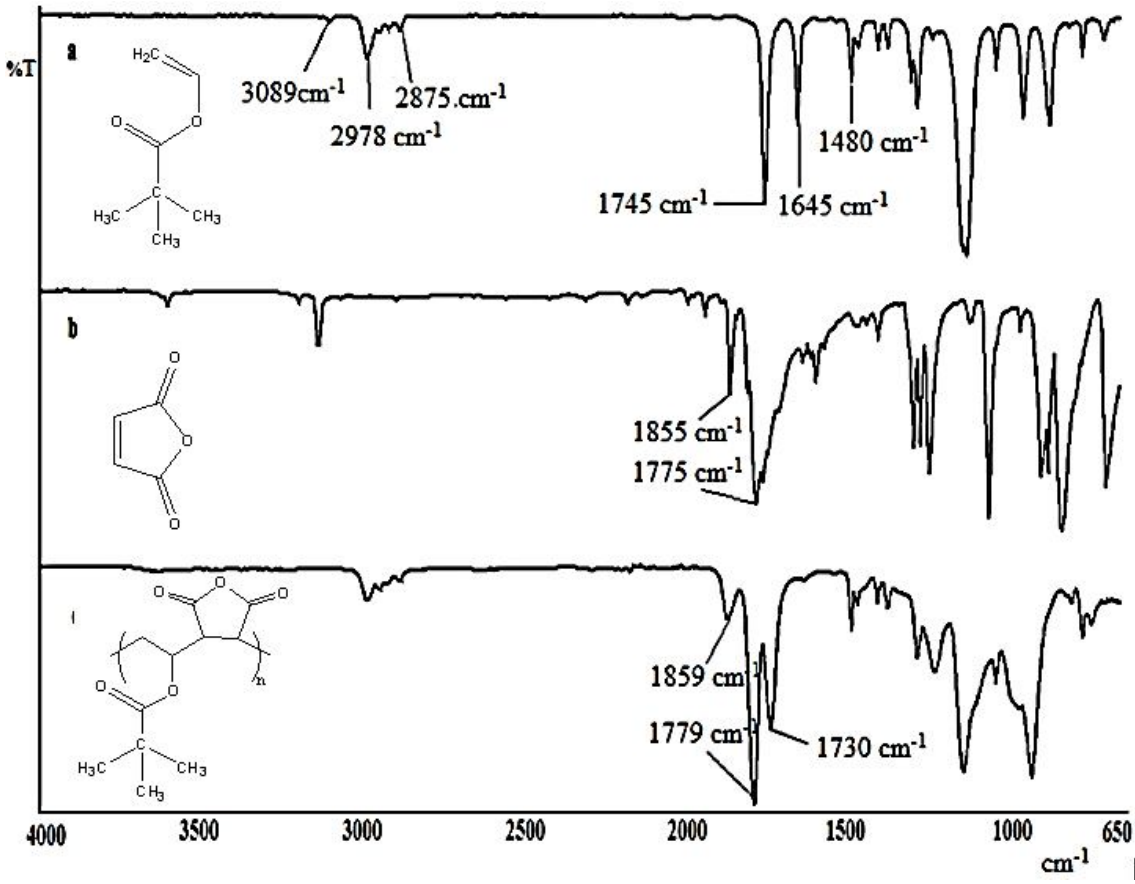
Sentezlenmiş olan ko- ve ter- türü polimerleri FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiş, ko- ve ter- polimer türlerinin molar fraksiyonları hesaplanmıştır. Sonuçlar çizelge 5.8'de verilmiştir.



Şekil 4.17.FM-MA kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: FM monomeri, b: MA monomeri, c: FM-MA kopolimeri)

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi Furfuril Metakrilat'a ait olan spektrumda**(a)**; 3152 cm^{-1} ve 3122 cm^{-1} de(Furan halkası =C-H), 2950-2800 cm^{-1}de (CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilmesi), 1718 cm^{-1}de (Ester karboniliC=O), 1636 cm^{-1}de (Olefinik bağ, C=C), 1501 cm^{-1} ve 1013 cm^{-1}de (Furan halkası) pikleri görülmektedir (Singha ve ark., 2006). Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda**(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1}de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1}de (–C-O-C–gerilmesi) pikleri görülmektedir(Rzaev ve ark.,2002). FM-MA kopolimerine ait olan spektrumda**(c)**; Maleik Anhidrit'e ait olan 1857 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1} de kuvvetli karbonil

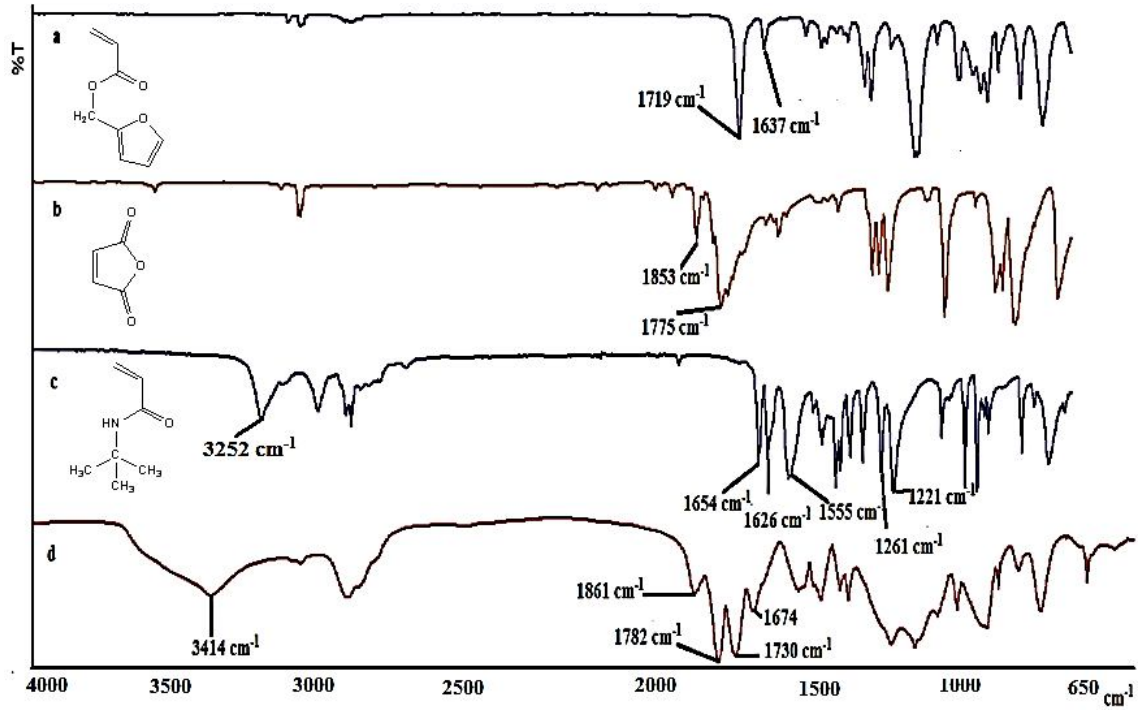
(C=O) pikleri, Furfuril Metakrilat'a ait olan 1730 cm^{-1} de ester karbonili (C=O) pikinin görülmesi ve ayrıca 1600-1650 cm^{-1}aralığında bulunan monomerlere ait olefinik piklerin **c** spektrumunda kaybolması monomerlerden Poli(FM-ko-MA) kopolimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.18. VP-MA kopolimerinin FT-IR spektrumu (a: VP monomeri, b: MA monomeri, c: VP-MA Kopolimeri)

Şekil 4.18'te görüldüğü gibi Vinil Pivalat'a ait olan spektrumda**(a)**; 2976 -2860 cm^{-1}aralığında (CH_3 ve CH_2 gruplarına ait C-H gerilmesi), 1749 cm^{-1} de (ester karbonili C=O), 1645 cm^{-1} de (C=C olefinik bağı), 1480 cm^{-1} de (CH_3'ün asimetrik gerilmesi), 1456 cm^{-1} de (CH_3'ün simetrik gerilmesi) pikleri görülmektedir (Sebe ve Jebrane, 2008). Maleik anhidrite ait olan spektrumda**(b)**; 1853 cm-^{1} de ve 1775 cm^{-1} de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1} de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark.,2002). Kopolimere ait olan spektrumda**(c)**; Maleik Anhidrit'e ait olan1859cm^{-1} ve 1779 cm^{-1} de kuvvetli karbonil (C=O) pikleri, Vinil Pivalat'a ait olan 1730 cm^{-1} de ester karbonili (C=O) pikinin bulunması ve ayrıca 1600-1650 cm^{-1}aralığında bulunan monomerlere ait olefinik

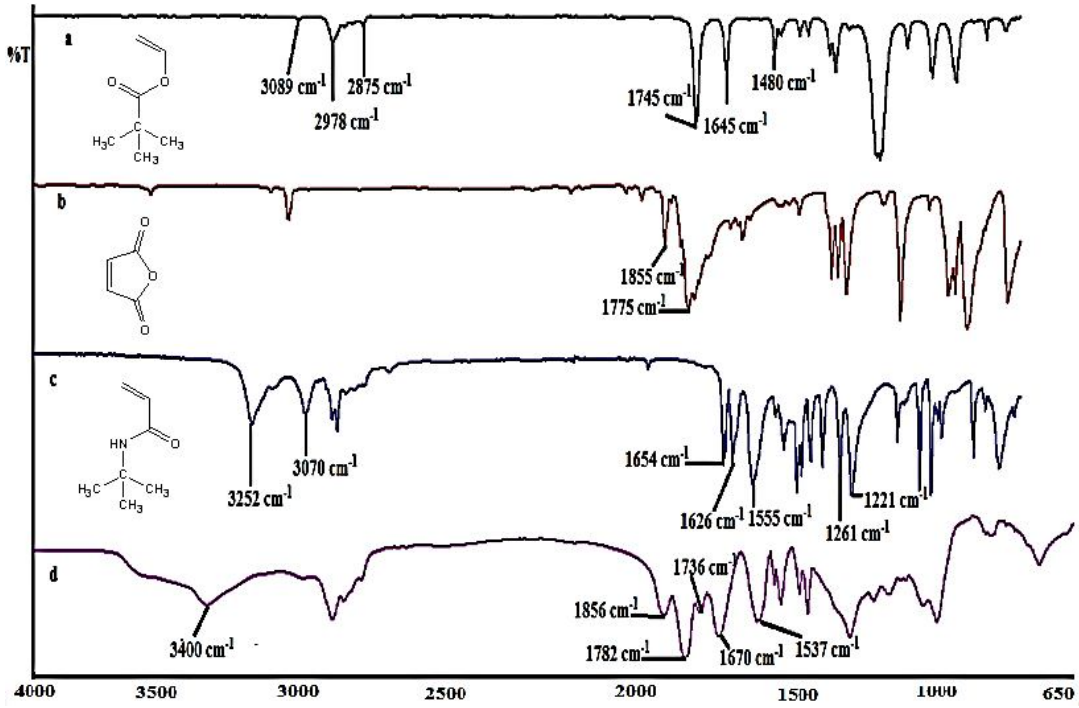
piklerin **c** spektrumunda kaybolması monomerlerden Poli(VP-ko-MA) kopolimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.19. FM-MA-NTBAterpolimerinin FT-IR spektrumu (a: FM monomeri, b: MA monomeri, c: NTBA monomeri, d: FM-MA-NTBA terpolimeri)

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi Furfuril Metakrilat'a ait olan spektrumda**(a)**; 3152 cm^{-1} ve 3122 cm^{-1} de(Furan halkası =C-H), 2950-2800 cm^{-1} de (CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilmesi), 1718 cm^{-1} de (Ester karbonili C=O), 1636 cm^{-1} de (Olefinik bağ, C=C), 1501 cm^{-1} ve 1013 cm^{-1} de (Furan halkası) pikleri görülmektedir (Singha ve ark., 2006). Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda**(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1} de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). N-ter-Bütil Akrilamit'e ait olan spektrumda**(c)**; 3252 cm^{-1}de sekonder amit,-NH-), 2973 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} de (CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilmesi), 1654 cm^{-1} de (Amit karbonili gerilmesi, -HN-C=O), 1626 cm^{-1} de (Olefinik bağ, C=C), 1555 cm^{-1}de (Amit II, -N-H), 1261 cm^{-1} de (Amit III, -C-N), 1221 cm^{-1} de (t-Bütil grubu,-$C(CH_3)_3$) pikleri görülmektedir (Caykara ve ark., 2009). FM-MA-NTBA terpolimerine ait olan spektrumda**(d)**; 3450-3100 cm^{-1} aralığında (sekonder amit,N-H), MaleikAnhidrit'e ait olan 1857 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1} de kuvvetli karbonil (C=O) pikleri, Furfuril Metakrilat'aait olan 1730 cm^{-1} de ester karbonili(C=O) piki ve N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1674 cm^{-1} de amit karbonili pikinin

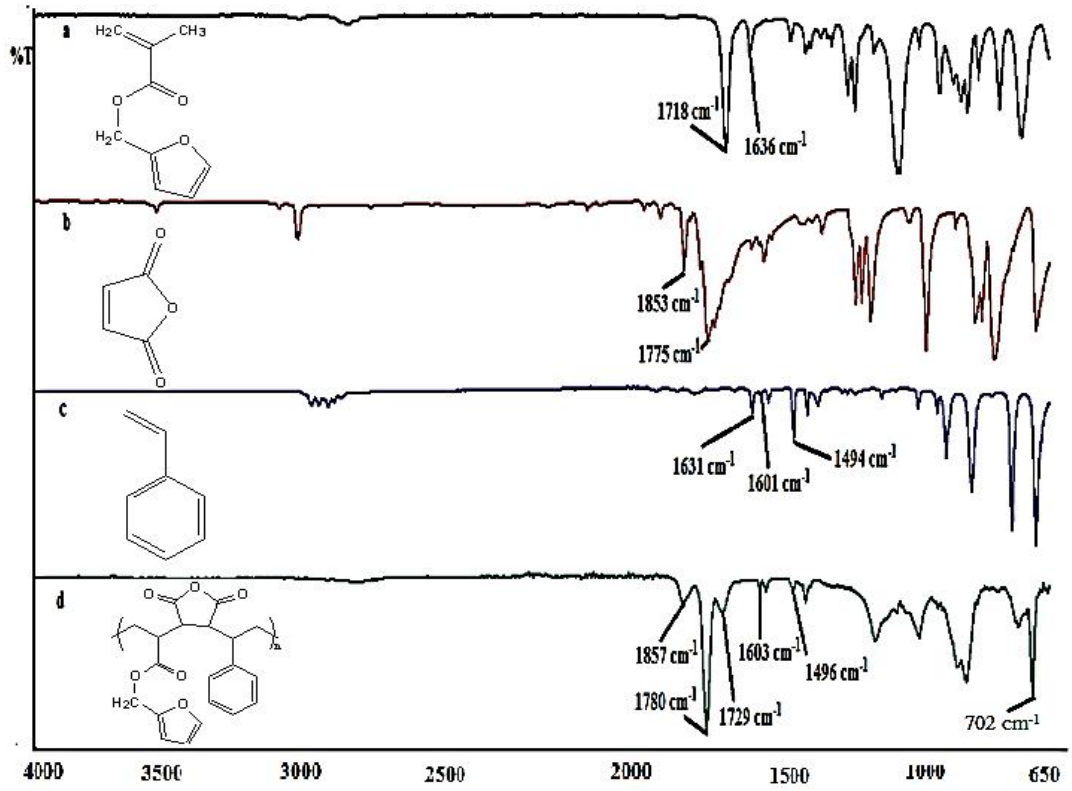
ortaya çıkmasının yanında 1600-1650 cm^{-1} aralığından ki monomerlere ait olan olefinik bağların **d** spektrumunda kaybolması monomerlerden Ter(FM-MA-NTBA) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.20. VP-MA-NTBAterpolimerinin FT-IR spektrumu (a: VP monomeri, b: MA monomeri, c: NTBA monomeri, d: VP-MA-NTBA terpolimeri)

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi Vinil Pivalat'a ait olan spektrumda**(a)**; 2860 cm^{-1}-2976 cm^{-1}aralığında (CH_3 ve CH_2 gruplarına ait C-H gerilmesi), 1749 cm^{-1} de (ester karbonili C=O), 1645 cm^{-1} de (olefinik bağı,C=C), 1480 cm^{-1} de (CH_3'ün asimetrik gerilmesi), 1456 cm^{-1} de (CH_3'ün simetrik gerilmesi) pikleri görülmektedir (Sebe ve ark., 2008). Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda**(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1} de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir(Rzaev ve ark. 2002). N-ter-Bütil Akrilamit'e ait olan spektrumda**(c)**; 3252 cm^{-1}de (sekonderamit,-NH), 2973 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} de (CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilmesi), 1654 cm^{-1} de (Amit karbonili gerilmesi, -HN-C=O), 1626 cm^{-1} de (Olefinik bağ, C=C), 1555 cm^{-1}de (Amit II, -N-H), 1261 cm^{-1} de (Amit III,C-N), 1221 cm^{-1} de (t-Bütil grubu,-$C(CH_3)_3$) pikleri görülmektedir (Caykara ve ark., 2009). VP-MA-NTBA terpolimerine ait olan spektrumda**(d)**; 3400-3100 cm^{-1}aralığında (sekonder amit,N-H), Maleik anhidrite ait olan 1856cm^{-1} ve 1782 cm^{-1} de kuvvetli

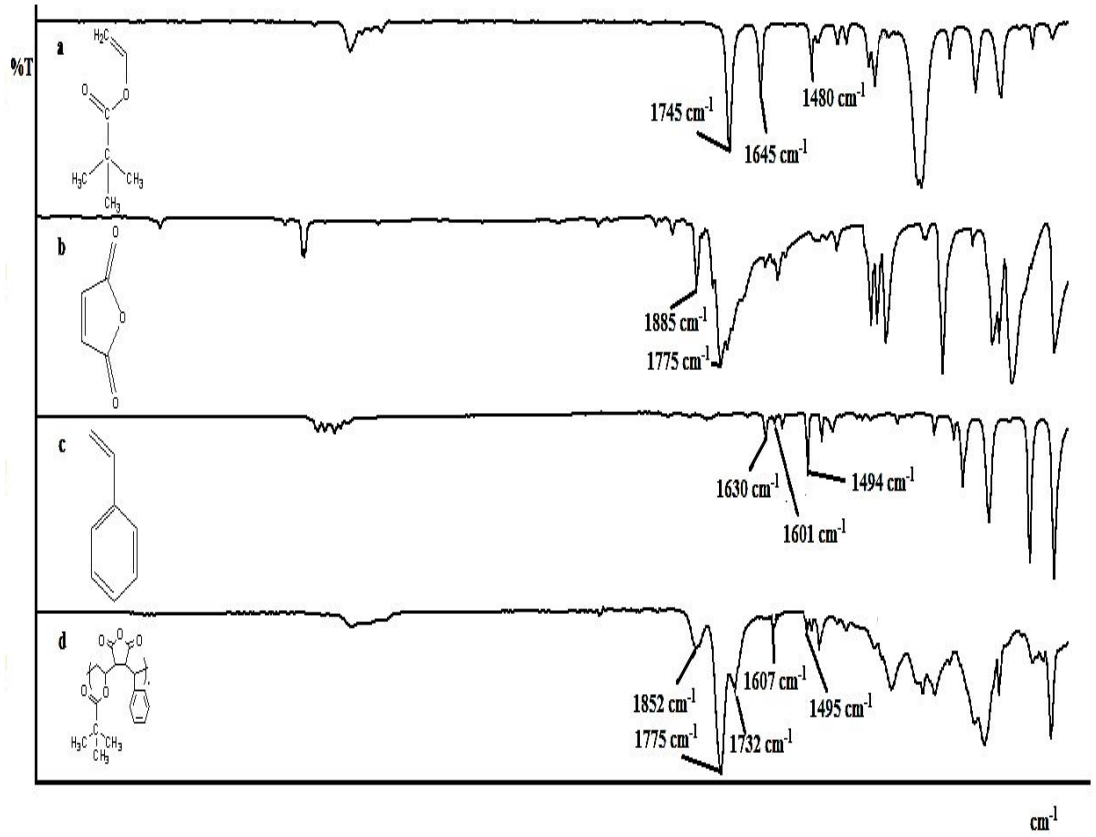
karbonil (C=O) pikleri, Vinil Pivalat'a ait olan 1736 cm^{-1} de ester karbonili (C=O) piki ve N-ter-Bütil Akrilamit'e ait 1670cm^{-1} de amit karbonili pikinin ortaya çıkmasının yanında 1600-1650 cm^{-1} aralığından ki monomerlere ait olan olefinik bağların **d** spektrumunda kaybolması monomerlerden Ter(VP-MA-NTBA) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.21. FM-MA-Strterpolimerinin FT-IR spektrumu (a: FM monomeri, b: MA monomeri, c: Str monomeri, d: FM-MA-Strterpolimeri)

Şekil 4.21'de görüldüğü gibi Furfuril Metakrilat'a ait olan spektrumda**(a)**; 3152 cm^{-1} ve 3122 cm^{-1} de(Furan halkası =C-H), 2950-2800 cm^{-1} de (CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilmesi), 1718 cm^{-1} de (Ester karbonili C=O), 1636 cm^{-1} de (Olefinik bağ, C=C), 1501 cm^{-1} ve 1013 cm^{-1} de (Furan halkası, $-C_4H_3O$) pikleri görülmektedir (Singha ve ark., 2006). Maleik Anhidrit'e ait olan spektrumda**(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1} de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002). Stiren'e ait olan spektrumda**(c)**; 1631 cm^{-1} de (Vinil olefinik bağ, C=C), 1601 cm^{-1} de (Aromatik C=C çift bağ), 1494 cm^{-1} de (Aromatik C-H gerilmesi) pikleri görülmektedir (Elsabe ve ark., 2009). FM-MA-Str terpolimerine ait olan spektrumda**(d)**; Maleik anhidrite ait olan 1857 cm^{-1} ve

1780 cm^{-1} de kuvvetli karbonil (C=O) pikleri, Furfuril Metakrilat'a ait olan 1729 cm^{-1} de ester karbonili (C=O) piki ve Stiren'e ait 1603 cm^{-1} ve 1496 cm^{-1}deki karakteristik piklerinin ortaya çıkmasının yanında 1600-1650 cm^{-1}aralığından ki monomerlere ait olan olefinik bağların **d** spektrumunda kaybolması monomerlerden Ter(FM-MA-Str) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.

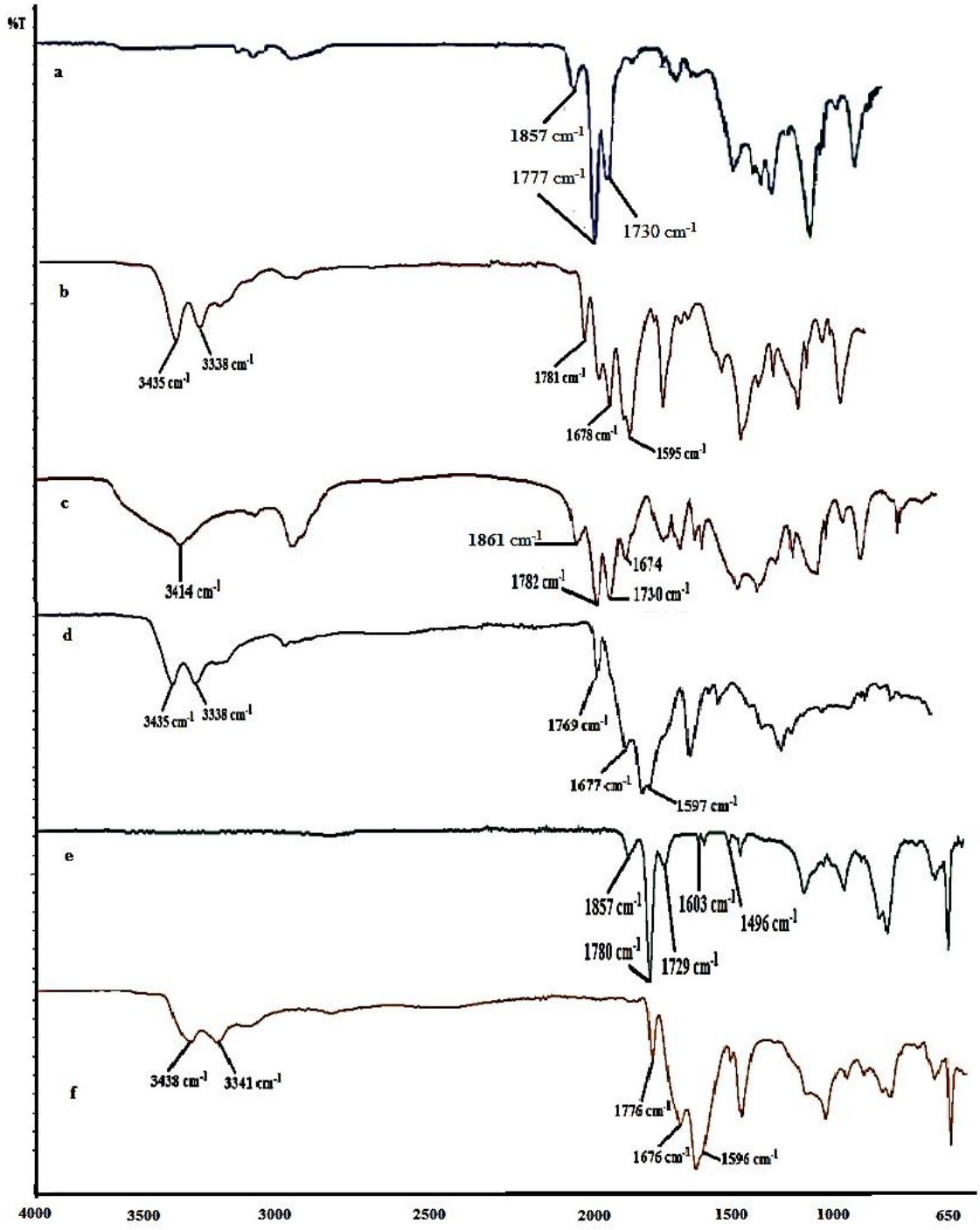


Şekil 4.12. VP-MA-Str terpolimerinin FT-IR spektrumu (a: VP monomeri, b: MA monomeri, c: Str monomeri, d: VP-MA-Str terpolimeri)

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi Vinil Pivalat'a ait olan spektrumda**(a)**; 2976-2860 cm^{-1}de (CH_3 ve CH_2 gruplarına ait C-H gerilmesi), 1749 cm^{-1} de (ester karbonili C=O), 1645 cm^{-1} de (C=C olefinik bağı), 1480 cm^{-1} de (CH_3'ün asimetrik gerilmesi), 1456 cm^{-1} de (CH_3'ün simetrik gerilmesi) pikleri görülmektedir (Sebe ve ark., 2008). MaleikAnhidrit'e ait olan spektrumda**(b)**; 1853 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} de (siklo yapıdaki C=O grubunun asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1170 cm^{-1} de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir (Rzaev ve ark., 2002).Stiren'e ait olan spektrumda**(c)**; 1631 cm^{-1} de (Vinil olefinik bağ, C=C), 1601 cm^{-1} de (Aromatik C=C çift bağ), 1494 cm^{-1} de (Aromatik C-H gerilmesi) pikleri görülmektedir (Elsabee ve ark., 2009).VP-MA-Str

terpolimerine ait olan spektrumda**(d)**; Maleik Anhidrit'e ait olan 1852 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} de kuvvetli karbonil (C=O) pikleri, Vinil Pivalat'a ait olan 1732 cm^{-1} de ester karbonili (C=O) piki ve Stiren'e ait 1607 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1}deki karakteristik piklerinin ortaya çıkmasının yanında 1600-1650 cm^{-1}aralığından ki monomerlere ait olan olefinik bağların **d** spektrumunda kaybolması monomerlerden Ter(VP-MA-Str) polimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır.

Ter- ve ko- polimer türlerinin Üre ile modifikasyonunun FT-IR spektroskopisi;

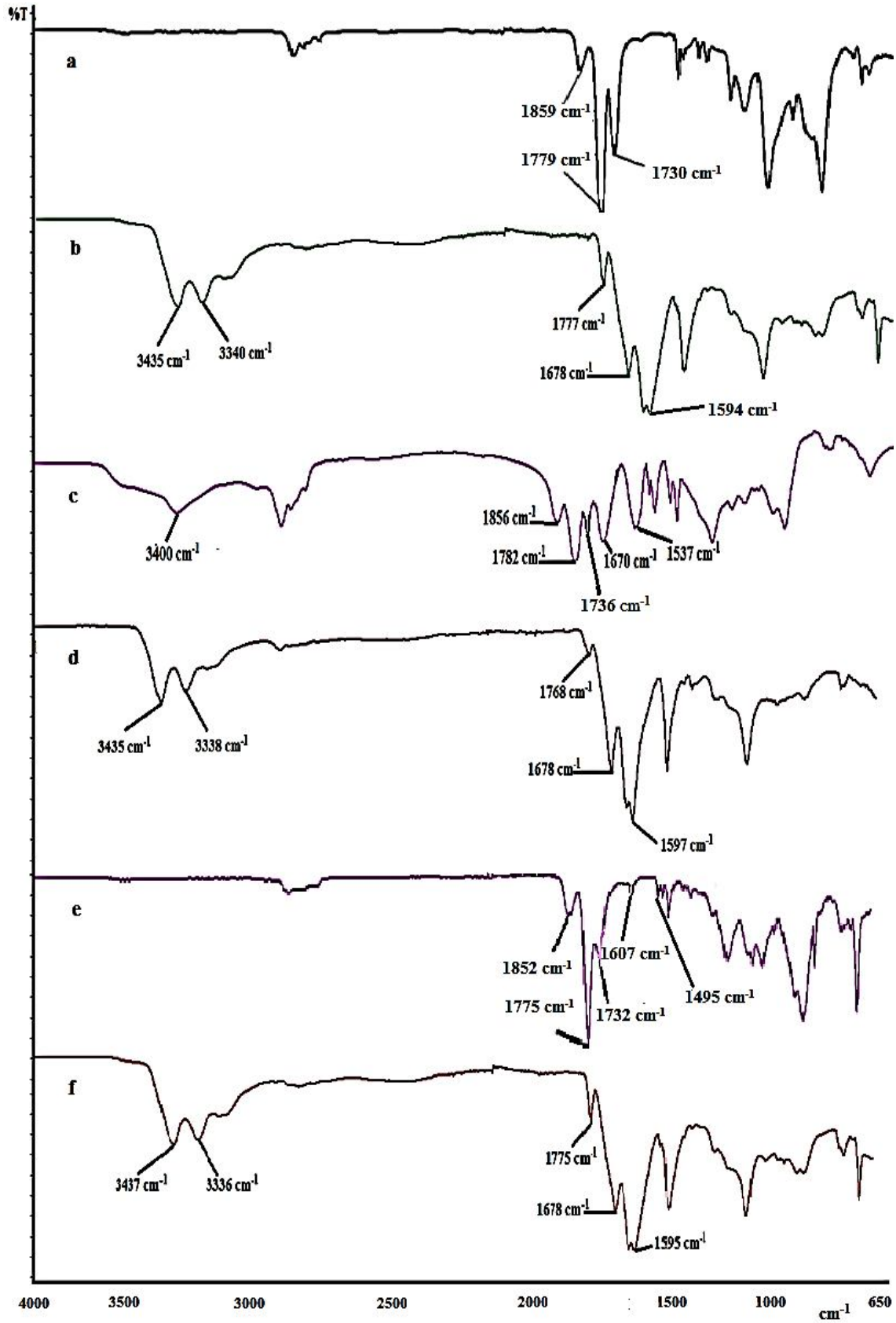


Şekil 4.23. Furfuril Metakrilat polimer türlerinin Üre ile modifikasyonları(**a**: FM-MA kopolimeri; **b**: FM-MA mod. ÜRE, **c**: FM-MA-NTBA terpolimeri; **d**: FM-MA-NTBA mod. ÜRE; **e**: FM-MA-Str terpolimeri, **f**: FM-MA-Str mod. ÜRE

Şekil 4.23'te görüldüğü üzere FM-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(a)**; Maleik Anhidrit'ten gelen 1857 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA modifiye Üre'ye ait spektrumda **(b)**; 1857 cm^{-1} de kaybolması ve 1777 cm^{-}

[1]deki pik şiddetinin azalmasına karşın 3450-3100 cm^{-1}de (N-H) gerilmesi, 1678 cm^{-1} de (Amit I, -NH-C=O), 1555 cm^{-1} de (Amit II, N-H gerilmesi) piklerinin meydana gelmesi FM-MA polimerinin Üre ile modifiye olduğunu göstermektedir. (FM-MA-NTBA) terpolimerine ait olan spektrumda **(c)**; 1861 cm^{-1} ve 1782 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA-NTBA modifiye Üre'ye ait olan spektrumda **(d)**; 1861 cm^{-1} de kaybolması ve 1782 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 3450-3100 cm^{-1} de (N-H), 1677 cm^{-1} de (Amit I, C=O), 1557 cm^{-1} de (Amit II, N-H gerilmesi) piklerinin meydana gelmesi FM-MA-NTBA polimerinin Üre ile modifiye olduğunu göstermektedir. (FM-MA-Str) terpolimerine ait olan spektrumda **(e)**; 1857 cm^{-1} ve 1780 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA-Str modifiye Üre'ye ait olan spektrumda **(f)**; 1857 cm^{-1} de kaybolması ve 1780 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 3450-3100 cm^{-1} de (Amit I, N-H) gerilmesi, 1676 cm^{-1} de (Amit karbonili, C=O), 1556 cm^{-1} de (Amit II, N-H gerilmesi) piklerinin meydana gelmesi FM-MA-Str polimerinin Üre ile modifiye olduğunu göstermektedir.

Zengin H. B., 1999, yapmış olduğu çalışmada maleik anhidrit kopolimerlerinin amidik asit türevlerine ait IR spektrumlarında 1804 cm^{-1} ve 1855 cm^{-1}deki maleik anhidrit piklerinin kaybolması, 3750-2500 cm^{-1} aralığındaki pik genişliğinin artması, N-H ve –OH bağ gerilmelerinin gözlenmesi ile amidik asit oluştuğu sonucunu ortaya koymuştur.

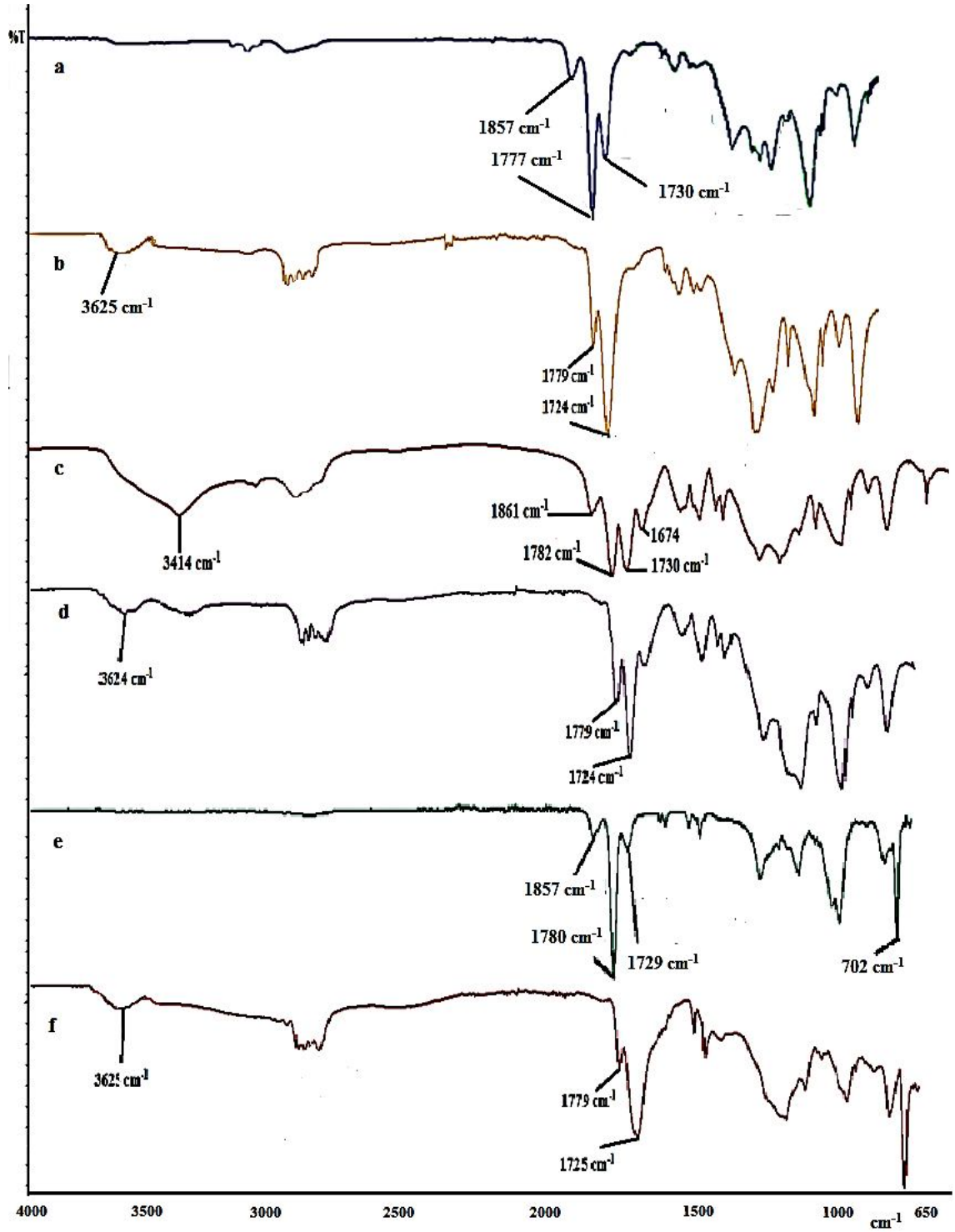


Şekil 4.24. Vinil Pivalat polimer türlerinin Üre ile modifikasyonları(**a**: VP-MA kopolimeri; **b**: VP-MA mod. ÜRE, **c**: VP-MA-NTBA terpolimeri; **d**: VP-MA-NTBA mod. ÜRE; **e**: VP-MA-Str terpolimeri, **f**: VP-MA-Str mod. ÜRE

Şekil 4.24'te görüldüğü üzere VP-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(a)**; Maleik Anhidrit'ten gelen 1859 cm^{-1} ve 1779 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA modifiye Üre'ye ait spektrumda **(b)**; 1859 cm^{-1} de kaybolması ve 1779 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 3450-3100 cm^{-1} de (N-H gerilmesi), 1678 cm^{-1} de (Amit I, C=O), 1557 cm^{-1} de (Amit II, N-H gerilmesi) piklerinin meydana gelmesi FM-MA polimerinin Üre ile modifiye olduğunu göstermektedir. (VP-MA-NTBA) terpolimerine ait olan spektrumda **(c)**; 1856 cm^{-1} ve 1782 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA-NTBA modifiye Üre'ye ait olan spektrumda **(d)**; 1856 cm^{-1} de kaybolması ve 1782 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 3450-3100 cm^{-1} de (N-H gerilmesi), 1678 cm^{-1} de (Amit karbonili, C=O), 1537 cm^{-1} de (Amit II, N-H gerilmesi) piklerinin meydana gelmesi VP-MA-NTBA polimerinin Üre ile modifiye olduğunu göstermektedir. (VP-MA-Str) terpolimerine ait olan spektrumda **(e)**; 1852 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA-Str modifiye Üre'ye ait olan spektrumda **(f)**; 1852 cm^{-1} de kaybolması ve 1775 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 3450-3100 cm^{-1} de (N-H) gerilmesi, 1678 cm^{-1} de (Amit karbonili, C=O), 1595 cm^{-1} de (Amit II, N-H gerilmesi) piklerinin meydana gelmesi VP-MA-Str terpolimerinin Üre ile modifiye olduğunu göstermektedir.

Zengin H. B., 1999, yapmış olduğu çalışmada maleik anhidrit kopolimerlerinin amidik asit türevlerine ait IR spektrumlarında 1804 cm^{-1} ve 1855 cm^{-1}deki maleik anhidrit piklerinin kaybolması, 3750-2500 cm^{-1} aralığındaki pik genişliğinin artması, N-H ve –OH bağ gerilmelerinin gözlenmesi ile amidik asit oluştuğu sonucunu ortaya koymuştur

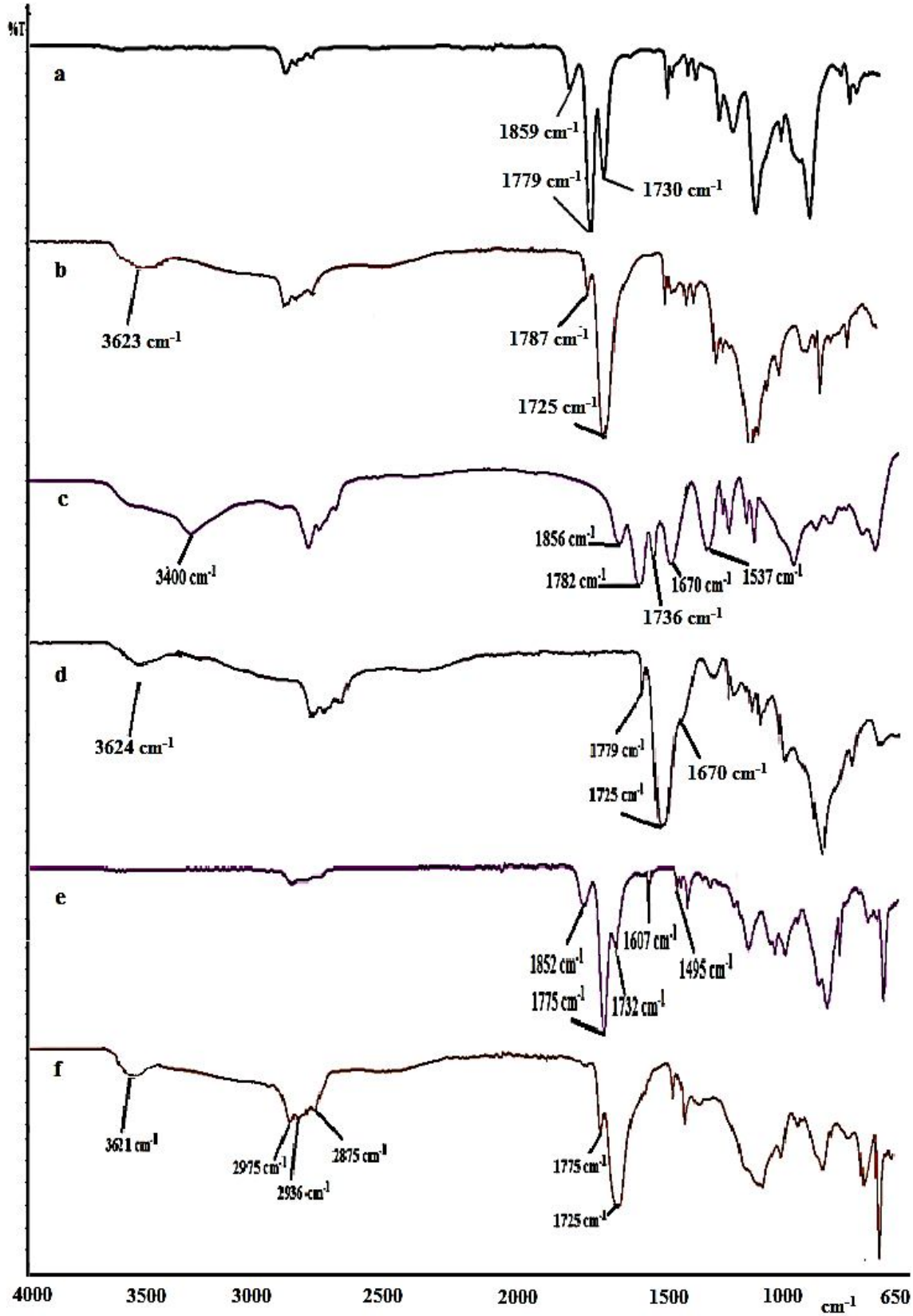
<u>Ter- ve ko- polimer türlerinin PEG ile modifikasyonunun FT-IR spektroskopisi;</u>



Şekil 4.25. Furfuril Metakrilat polimer türlerinin PEG ile modifikasyonları(**a**: FM-MA kopolimeri; **b**: FM-MA mod. PEG, **c**: FM-MA-NTBA terpolimeri; **d**: FM-MA-NTBA mod. PEG; **e**: FM-MA-Str terpolimeri, **f**: FM-MA-Str mod. PEG)

Şekil 4.25'te görüldüğü üzere FM-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(a)**; Maleik Anhidrit'ten gelen 1857 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA modifiye PEG'e ait spektrumda **(b)**; 1857 cm^{-1} de kaybolması ve 1777 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşınPEG'den gelen 2980-2800 cm^{-1}aralığındaki(C-H gerilmesi) pik yoğunluğunun artmasıyla birlikte 3600 cm^{-1}de (-O-H gerilmesi) PEG'den gelen yayvan pikinin meydana gelmesi FM-MA polimerinin PEGile modifiye olduğunu göstermektedir. (FM-MA-NTBA) terpolimerine ait olan spektrumda **(c)**; 1861 cm^{-1} ve 1782 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA-NTBA modifiye PEG'e ait olan spektrumda **(d)**; 1861 cm^{-1} de kaybolması ve 1782 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşınPEG'den gelen 2980-2800 cm^{-1}aralığındaki(C-H gerilmesi) pik yoğunluğunun artmasıyla birlikte 3600 cm^{-1}de (-O-H gerilmesi) PEG'den gelen yayvan pikin meydana gelmesi FM-MA-NTBA polimerinin PEG ile modifiye olduğunu göstermektedir. (FM-MA-Str) terpolimerine ait olan spektrumda **(e)**; 1857 cm^{-1} ve 1780 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA-Str modifiye PEG'e ait olan spektrumda **(f)**; 1857 cm^{-1} de kaybolması ve 1780 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın PEG'den gelen 2980-2800 cm^{-1}aralığındaki(C-H gerilmesi) pik yoğunluğunun artmasıyla birlikte 3600 cm^{-1}de (-O-H gerilmesi) PEG'den gelen yayvan pikin piklerinin meydana gelmesi FM-MA-Str polimerinin PEG ile modifiye olduğunu göstermektedir.

Çolak B.,2009, yapmış olduğu çalışmada farklı molekül ağırlığındaki PEG modifikasyonları gerçekleştirmiş ve elde ettiği spetrumlarda 1849cm^{-1} 1781 cm^{-1} anhidrit piklerinin kaybolduğunu ve 1720, 1724, 1722 (sırasıyla PEG_{400}, PEG_{4000} ve PEG_{6000}) asit karbonili oluşumunu gözlemlemiştir.

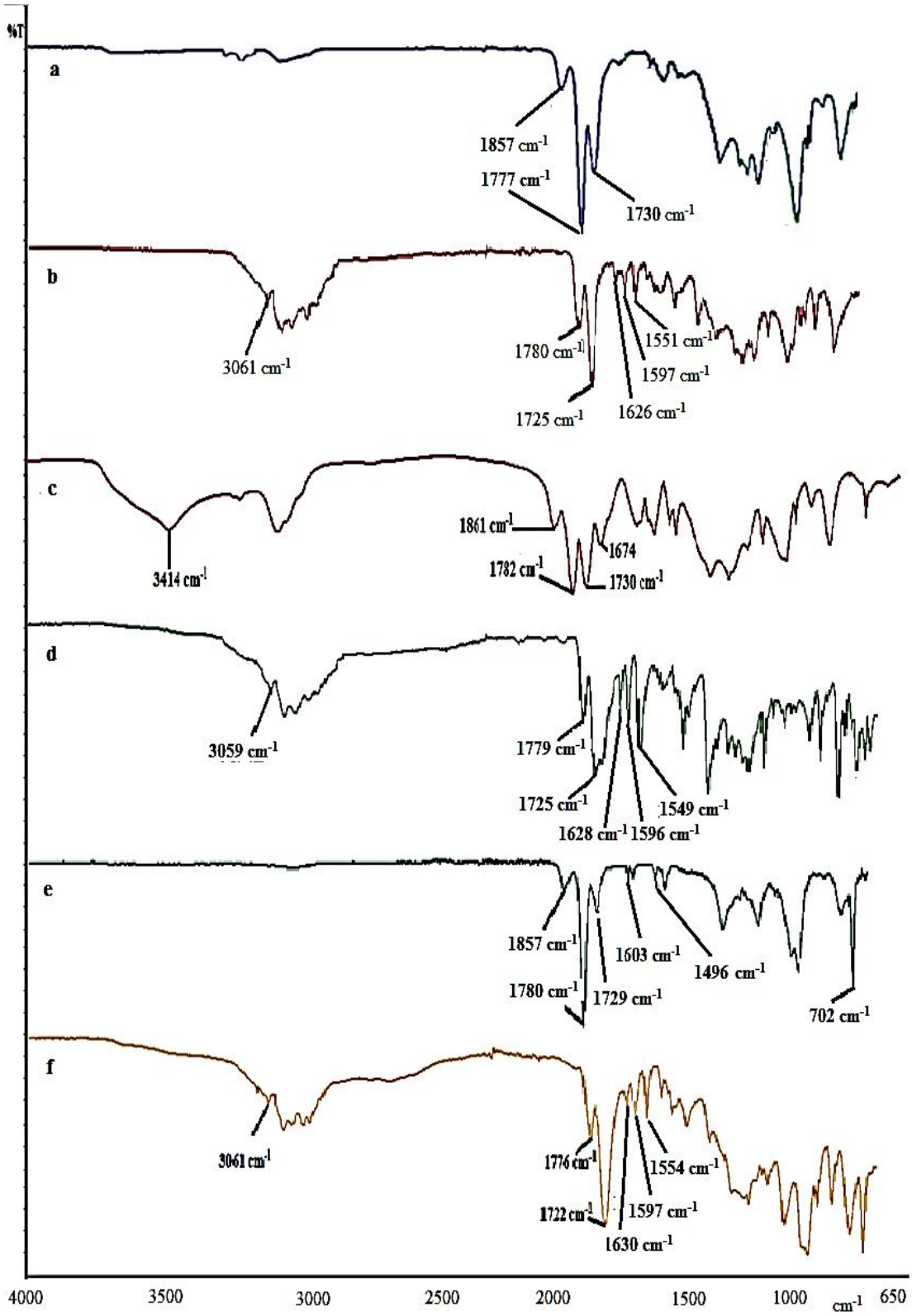


Şekil 4.26. Vinil Pivalat polimer türlerinin PEG ile modifikasyonları(**a**: VP-MA kopolimeri; **b**: VP-MA mod. PEG, **c**: VP-MA-NTBA terpolimeri; **d**: VP-MA-NTBA mod. PEG; **e**: VP-MA-Str terpolimeri, **f**: VP-MA-Str mod. PEG)

Şekil 4.26'da görüldüğü üzere VP-MA kopolimerine ait olan spektrumda **(a)**; Maleik Anhidrit'ten gelen 1859 cm^{-1} ve 1779 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA modifiye PEG'e ait spektrumda **(b)**; 1859 cm^{-1} de kaybolması ve 1779 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşınPEG'den gelen 2980-2800 cm^{-1}aralığındaki(C-H gerilmesi) pik yoğunluğunun artmasıyla birlikte 3600 cm^{-1}de (-O-H gerilmesi) PEG'den gelen yayvan pikinin meydana gelmesi VP-MA polimerinin PEGile modifiye olduğunu göstermektedir. (VP-MA-NTBA) terpolimerine ait olan spektrumda **(c)**; 1856 cm^{-1} ve 1782 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA-NTBA modifiye PEG'e ait olan spektrumda **(d)**; 1856 cm^{-1} de kaybolması ve 1782 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşınPEG'den gelen 2980-2800 cm^{-1}aralığındaki(C-H gerilmesi) pik yoğunluğunun artmasıyla birlikte 3600 cm^{-1}de (-O-H gerilmesi) PEG'den gelen yayvan pikin meydana gelmesi VP-MA-NTBA polimerinin PEG ile modifiye olduğunu göstermektedir. (VP-MA-Str) terpolimerine ait olan spektrumda **(e)**; 1852 cm^{-1} ve 1775 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA-Str modifiye PEG'e ait olan spektrumda **(f)**; 1852 cm^{-1} de kaybolması ve 1775 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın PEG'den gelen 2980-2800 cm^{-1}aralığındaki(C-H gerilmesi) pik yoğunluğunun artmasıyla birlikte 3600 cm^{-1}de (-O-H gerilmesi) PEG'den gelen yayvan pikin piklerinin meydana gelmesi VP-MA-Str polimerinin PEG ile modifiye olduğunu göstermektedir.

Çolak B.,2009, yapmış olduğu çalışmada farklı molekül ağırlığındaki PEG modifikasyonları gerçekleştirmiş ve elde ettiği spetrumlarda 1849cm^{-1} 1781 cm^{-1} anhidrit piklerinin kaybolduğunu ve 1720, 1724, 1722 (sırasıyla PEG_{400}, PEG_{4000} ve PEG_{6000}) asit karbonili oluşumunu gözlemlemiştir.

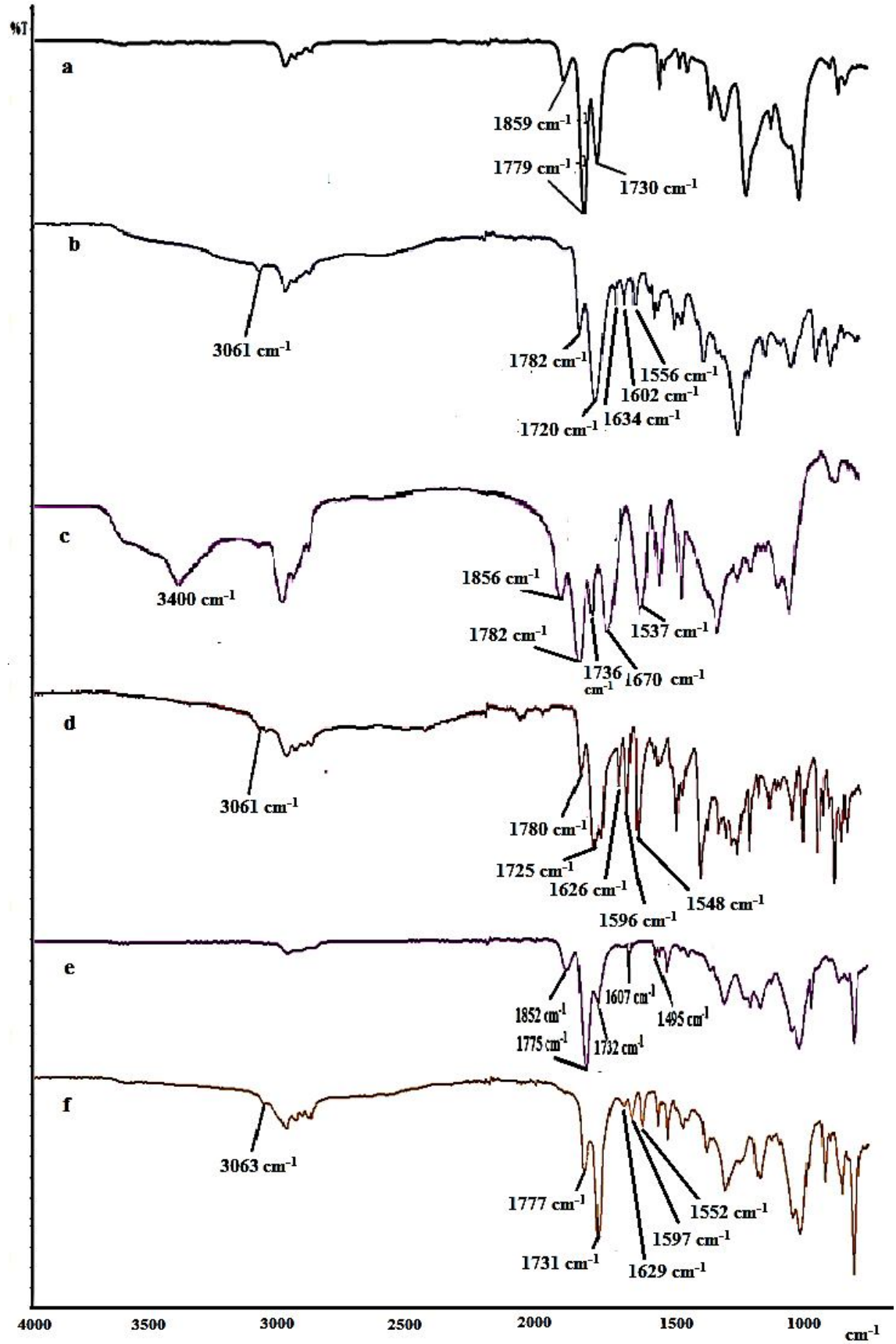
Ter- ve ko- polimer türlerinin 8-HQ ile modifikasyonunun FT-IR spektroskopisi;



Şekil 4.27. Furfuril Metakrilat polimer türlerinin 8-HQ ile modifikasyonları(**a**: FM-MA kopolimeri; **b**: FM-MA mod. 8-HQ, **c**: FM-MA-NTBA terpolimeri; **d**: FM-MA-NTBA mod. 8-HQ; **e**: FM-MA-Str terpolimeri, **f**: FM-MA-Str mod. 8-HQ)

Şekil 4.27'de görüldüğü gibi Furfuril Metakrilat polimer türlerinin 8-HQ ile olan modifikasyonlarının spektrumları belirtilmiştir. FM-MA kopolimerine ait olan spektrumda (a); Maleik Anhidrit'ten gelen 1857 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA modifiye 8-HQ'a ait olan spektrumda (b); Maleik Anhidrit'ten gelen 1857 cm^{-1} deki pikin kaybolması ve 1777 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 8-HQ'den gelen 3061 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi,1626 cm^{-1} de -C=N gerilmesi,1597 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi ve 1551 cm^{-1} de C-N gerilmesi pikleri ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla FM-MA kopolimerinin 8-HQ ile modifiye olduğu sonucunu göstermektedir. (FM-MA-NTBA) terpolimerine ait olan spektrumda **(c)**; Maleik Anhidrit'ten gelen 1861 cm^{-1} ve 1782 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA-NTBA modifiye 8-HQ'a ait olan spektrumda **(d)**; Maleik Anhidrit'ten gelen 1861 cm^{-1} deki pikin kaybolması ve 1782 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 8-HQ'den gelen 3059 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi,1628 cm^{-1} de -C=N gerilmesi,1596 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi ve 1549 cm^{-1} de C-N gerilmesi pikleri ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla FM-MA-NTBA terpolimerinin 8-HQ ile modifiye olduğu sonucunu göstermektedir. (FM-MA-Str) terpolimerine ait olan spektrumda (e); Maleik Anhidrit'ten gelen 1857 cm^{-1} de ve 1780 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin FM-MA-Str modifiye 8-HQ'a ait olan spektrumda (f); Maleik Anhidrit'ten gelen 1857 cm^{-1} de kaybolması ve 1780 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 8-HQ'den gelen 3061 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi,1630 cm^{-1} de -C=N gerilmesi,1597 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi ve 1554 cm^{-1} de C-N gerilmesi pikleri ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla FM-MA-Str terpolimerinin 8-HQ ile modifiye olduğu sonucunu göstermektedir.

Mosalam M., 2011, yapmış olduğu çalışmada 8-Hidroksikinolin Metakrilat monomerini sentezlemiş ve elde etmiş olduğu IR spektrumunda 1599 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi, 1624 cm^{-1} de C=N gerilmesi ve 3046 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi piklerini ortaya koymuştur.

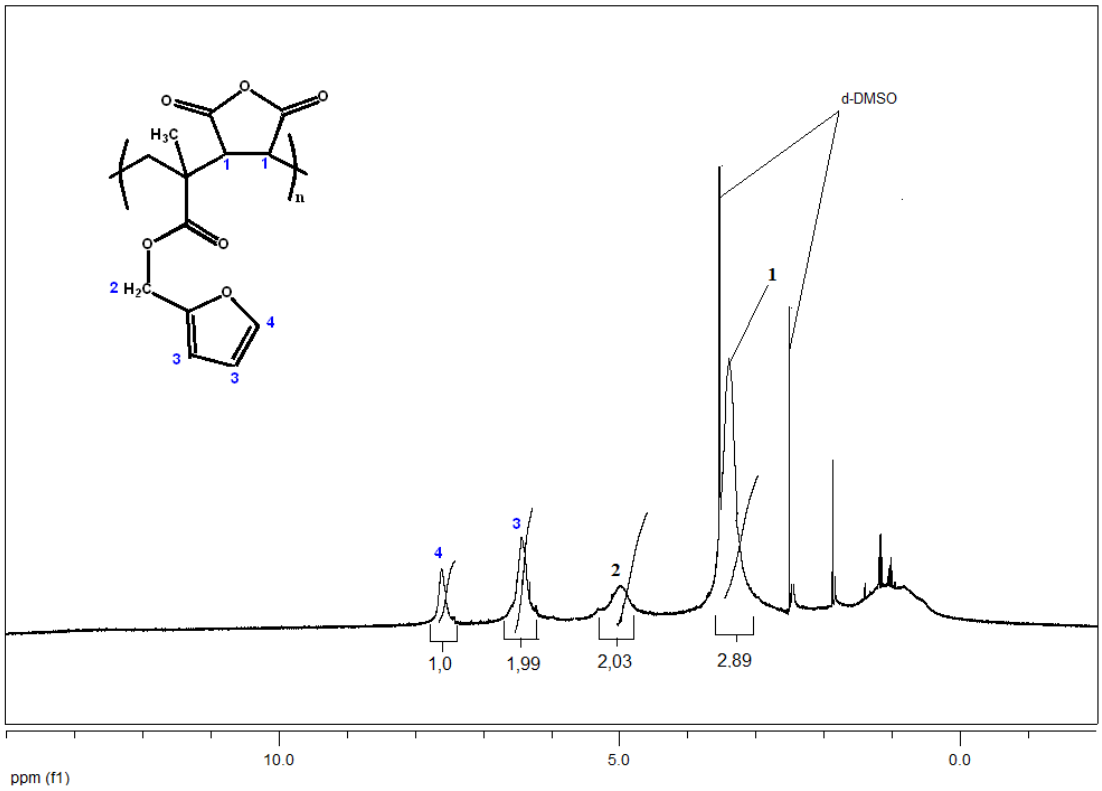


Şekil 4.28. VinilPivalat polimer türlerinin 8-HQ ile modifikasyonları(**a**: VP-MA kopolimeri; **b**: VP-MA mod. 8-HQ, **c**: VP-MA-NTBA terpolimeri; **d**: VP-MA-NTBA mod. 8-HQ; **e**: VP-MA-Str terpolimeri, **f**: VP-MA-Str mod. 8-HQ)

Şekil 4.28'de görüldüğü gibi Vinil Pivalat polimer türlerinin 8-HQ ile olan modifikasyonlarının spektrumları belirtilmiştir. VP-MA kopolimerine ait olan spektrumda (a); Maleik Anhidrit'ten gelen 1859 cm^{-1} ve 1779 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA modifiye 8-HQ'a ait olan spektrumda (b); Maleik Anhidrit'ten gelen 1859 cm^{-1} deki pikin kaybolması ve 1779 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 8-HQ'den gelen 3061 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi,1634 cm^{-1} de -C=N gerilmesi,1602 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi ve 1556 cm^{-1} de C-N gerilmesi pikleri ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla VP-MA kopolimerinin 8-HQ ile modifiye olduğu sonucunu göstermektedir. (VP-MA-NTBA) terpolimerine ait olan spektrumda **(c)**; Maleik Anhidrit'ten gelen 1856 cm^{-1} ve 1782 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA-NTBA modifiye 8-HQ'a ait olan spektrumda **(d)**; Maleik Anhidrit'ten gelen 1856 cm^{-1} deki pikin kaybolması ve 1782 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 8-HQ'den gelen 3061 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi,1626 cm^{-1} de -C=N gerilmesi,1596 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi ve 1548 cm^{-1} de C-N gerilmesi pikleri ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla VP-MA-NTBA terpolimerinin 8-HQ ile modifiye olduğu sonucunu göstermektedir. (VP-MA-Str) terpolimerine ait olan spektrumda (e); Maleik Anhidrit'ten gelen 1852 cm^{-1} de ve 1775 cm^{-1} deki kuvvetli karbonil piklerinin VP-MA-Str modifiye 8-HQ'a ait olan spektrumda (f); Maleik Anhidrit'ten gelen 1852 cm^{-1} de kaybolması ve 1775 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalmasına karşın 8-HQ'den gelen 3063 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi,1629 cm^{-1} de -C=N gerilmesi,1597 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi ve 1552 cm^{-1} de C-N gerilmesi pikleri ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla VP-MA-Str terpolimerinin 8-HQ ile modifiye olduğu sonucunu göstermektedir

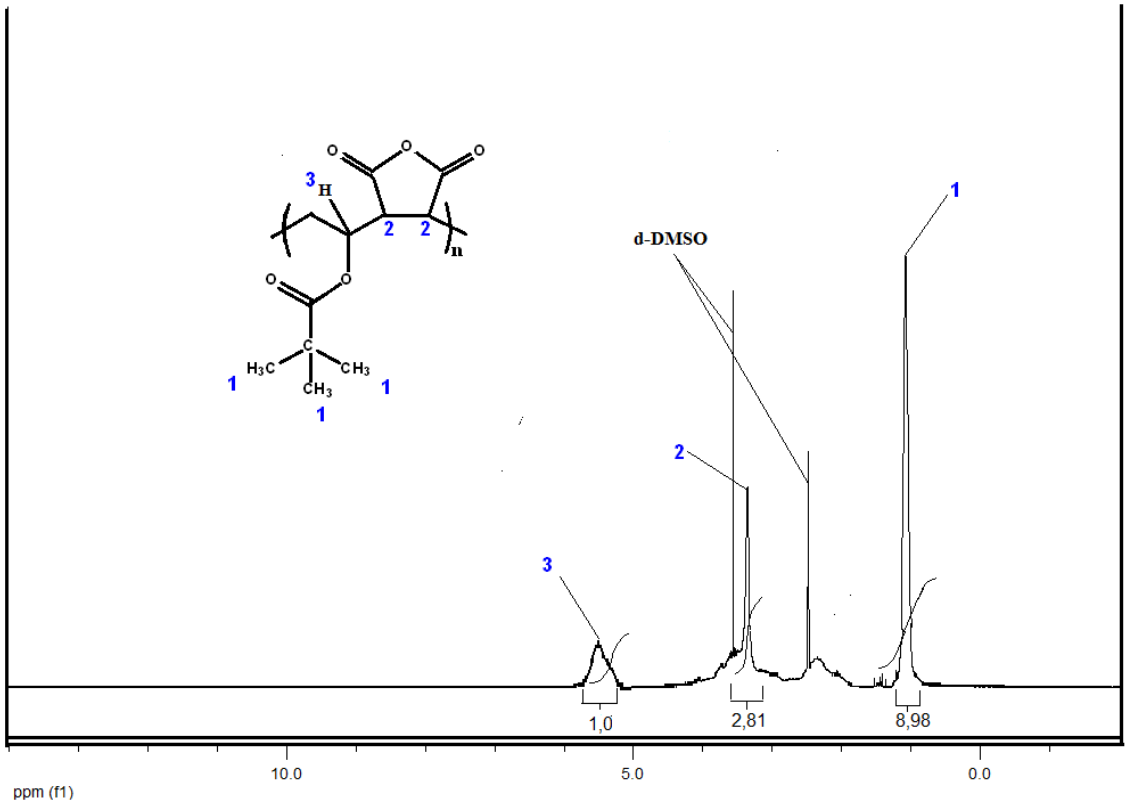
Mosalam M., 2011, yapmış olduğu çalışmada 8-Hidroksikinolin Metakrilat monomerini sentezlemiş ve elde etmiş olduğu IR spektrumunda 1599 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesi, 1624 cm^{-1} de C=N gerilmesi ve 3046 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmesi piklerini ortaya koymuştur.

4.9.2. ^{1}H-NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyon



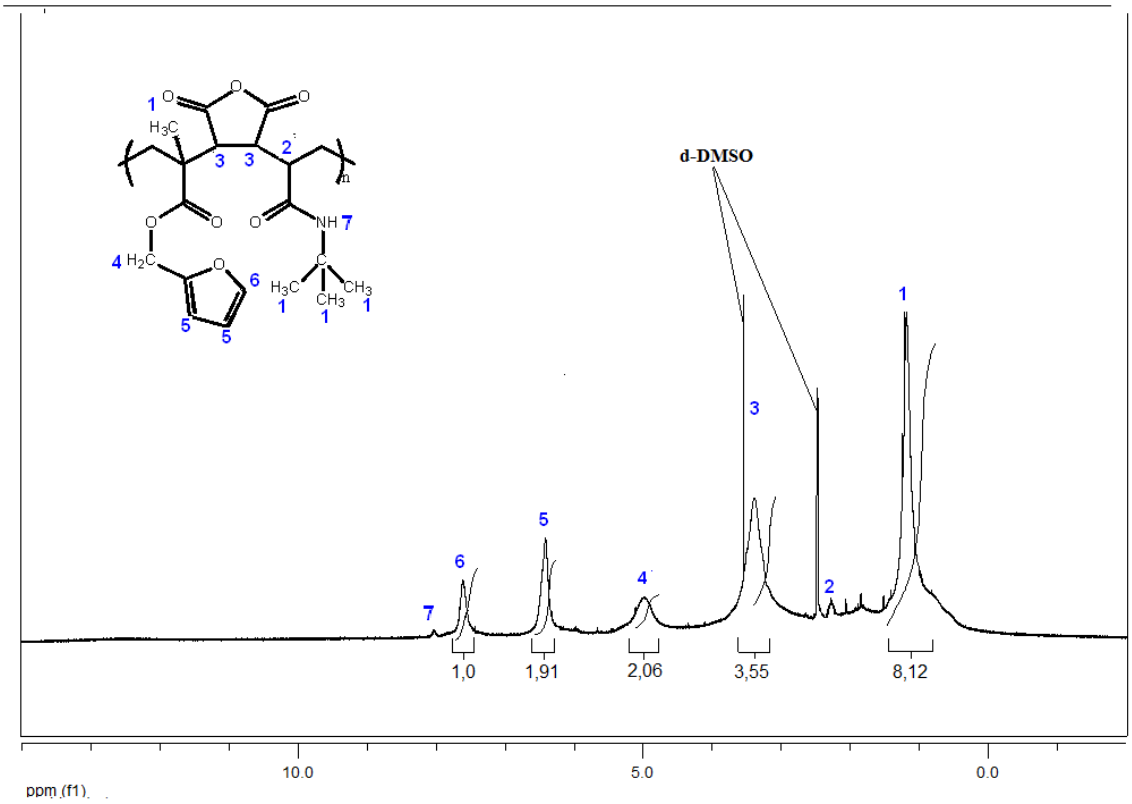
Şekil 4.29. Poli(FM-MA) kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.29'da görüldüğü üzere FM-MA kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; 0–2 ppm aralığında Furfuril Metakrilat'tan gelen ana zincir üzerindeki Metil($-CH_3$) ve Metilen($-CH_2$) grubu;*3,4*ppm(**1**) de MaleikAnhidrit'ten gelen Metin(–CH) grupları; *4,9* ppm(**2**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Metilen($-O-CH_2$) grubu; *6,4* ppm(**3**) de Furfuril Metakrilat'ın Furan halkasından gelen Metin (–CH=CH–) grupları;*7,6*ppm(**4**) de Furan halkasından gelen Metin(–O-CH=) grubu protonlarına aittir (Wei ve ark., 2010 ve Singha ve ark. 2006).



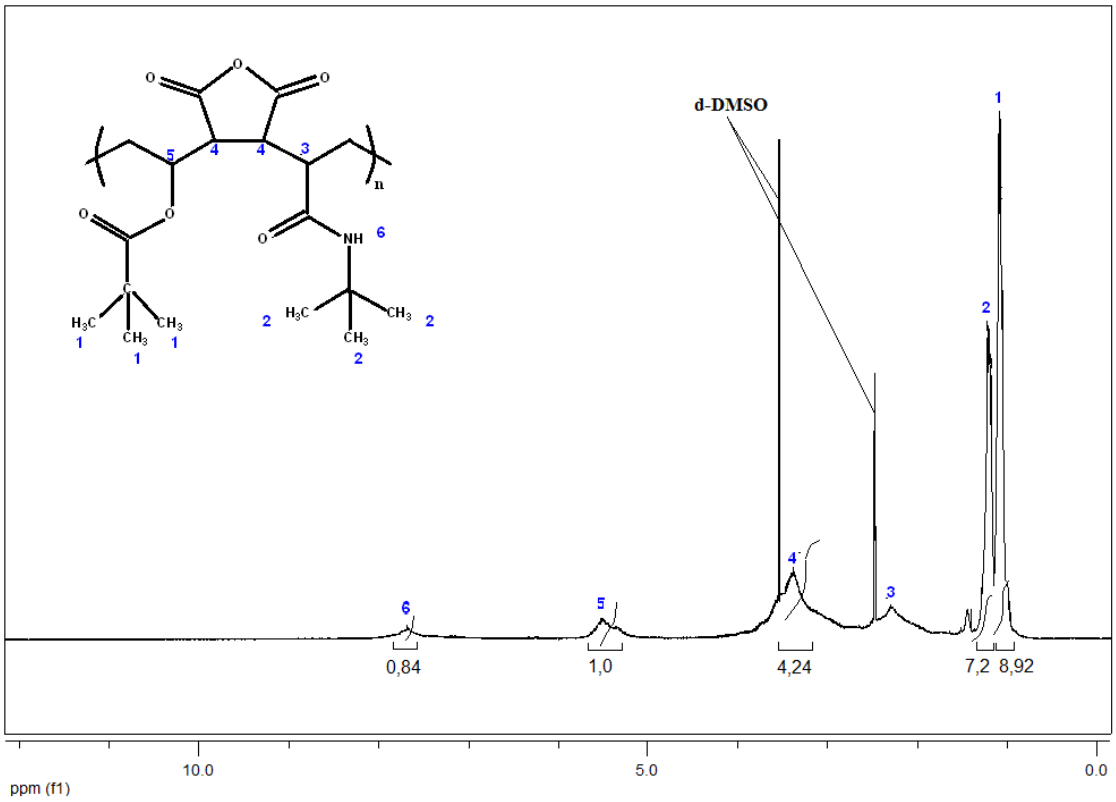
Şekil 4.30. Poli(VP-MA) kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.30'da görüldüğü üzere VP-MA kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *1,1* ppm(**1**) de Vinil Pivalat'tan gelen ter-Bütil [-$(CH_3)_3C$] grubu;*1,1-2,3* ppm aralığında Vinil Pivalat'tan gelen Metilen(-CH_2) grubu; *3,3* ppm(**2**) de Maleik anhidritten gelen Metin(–CH) grupları; *5,2*ppm(**3**) de Vinil Pivalat'tan gelen ana zincir üzerindeki Metin(–O-CH) grubu protonlarına aittir (Bunck ve ark., 2011).



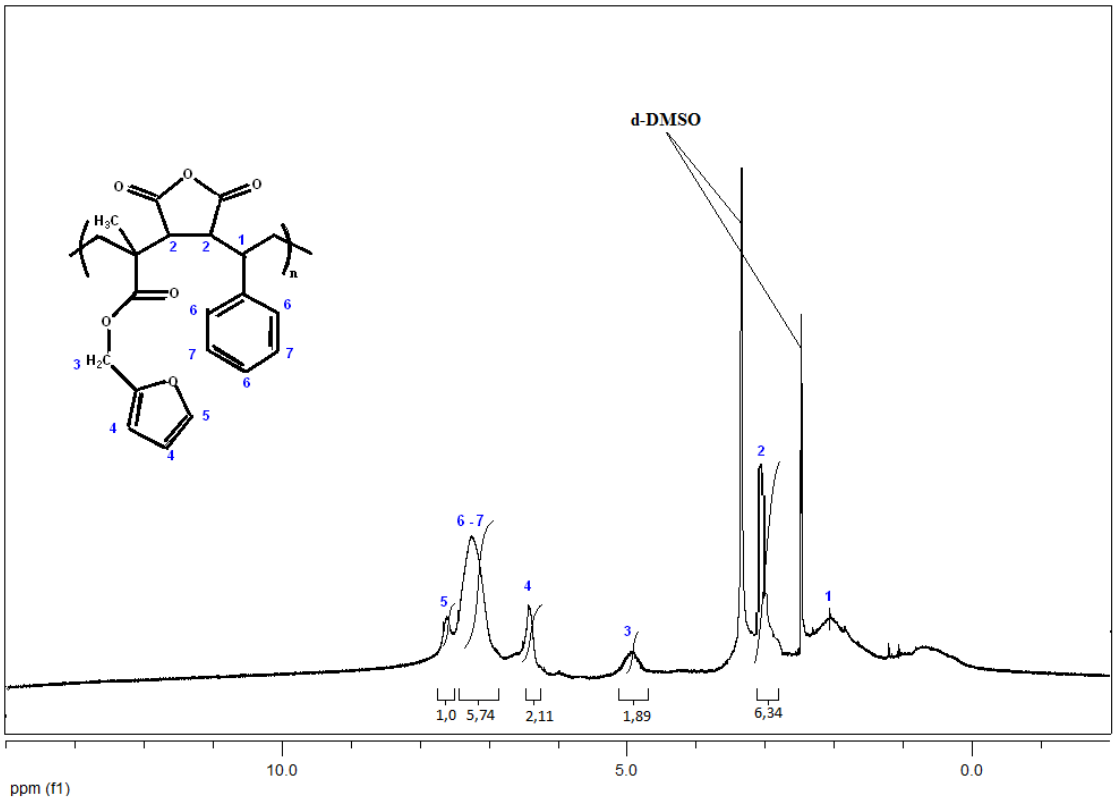
Şekil 4.31. Ter(FM-MA-NTBA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.31'de görüldüğü üzere Ter(FM-MA-NTBA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre;0–2 ppm aralığında Furfuril Metakrilat ve NTBA'dan gelen ana zincir üzerindeki Metil(–CH_3) ve Metilen(–CH_2) grubu;*1,2*ppm(**1**) de NTBA'dan gelen ter-Bütil [–$(CH_3)_3C$] grubu;*2,3*ppm(**2**) de NTBA'dan gelen amit karboniline bağlı Metin(–CH) grubu; *3,4*ppm(**3**) de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(–CH) grupları;*5,1*ppm(**4**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Metilen(–O–CH_2) grubu;*6,4*ppm(**5**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Metin(–CH=CH–) grupları; *7,6*ppm(**6**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Metin(–O-CH=) grubu; *8,1*ppm(**7**) de NTBA'dan gelen (–NH) grubu protonlarına aittir (Wei ve ark., 2010; Singha ve ark. 2006; Rzaev ve ark. 2002).



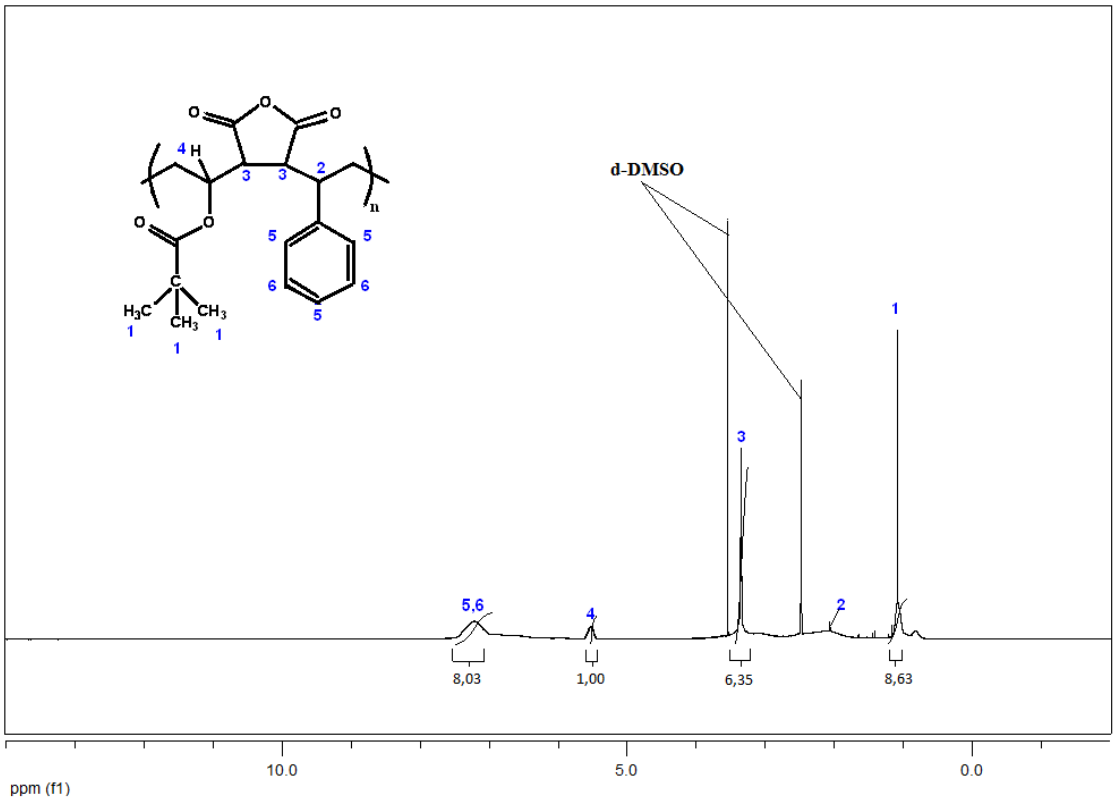
Şekil 4.32. Ter(VP-MA-NTBA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.32'de görüldüğü üzere Ter(VP-MA-NTBA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre;0–2 ppm aralığında Vinil Pivalat ve NTBA'dan gelen ana zincir üzerindeki Metilen(–CH_2) grubu;*1,1*ppm(**1**) de Vinil Pivalat'tan gelen ter-Bütil [(–$(CH_3)_3C$] grubu; 1,2 ppm(**2**) de NTBA'dan gelen ter-Bütil (–$(CH_3)_3C$) grubu; *2,3*ppm(**3**) de NTBA'dan gelen amit karboniline bağlı Metin(–CH) grubu; *3,3*ppm(**4**) de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(–CH) grupları;*5,2*ppm(**5**) de Vinil Pivalat'tan gelen Metin (–O-CH) grubu; *7,7*ppm(**6**) de NTBA'dan gelen–NH grubu protonlarına aittir (Bunck ve ark., 2011; Rzaev ve ark. 2002).



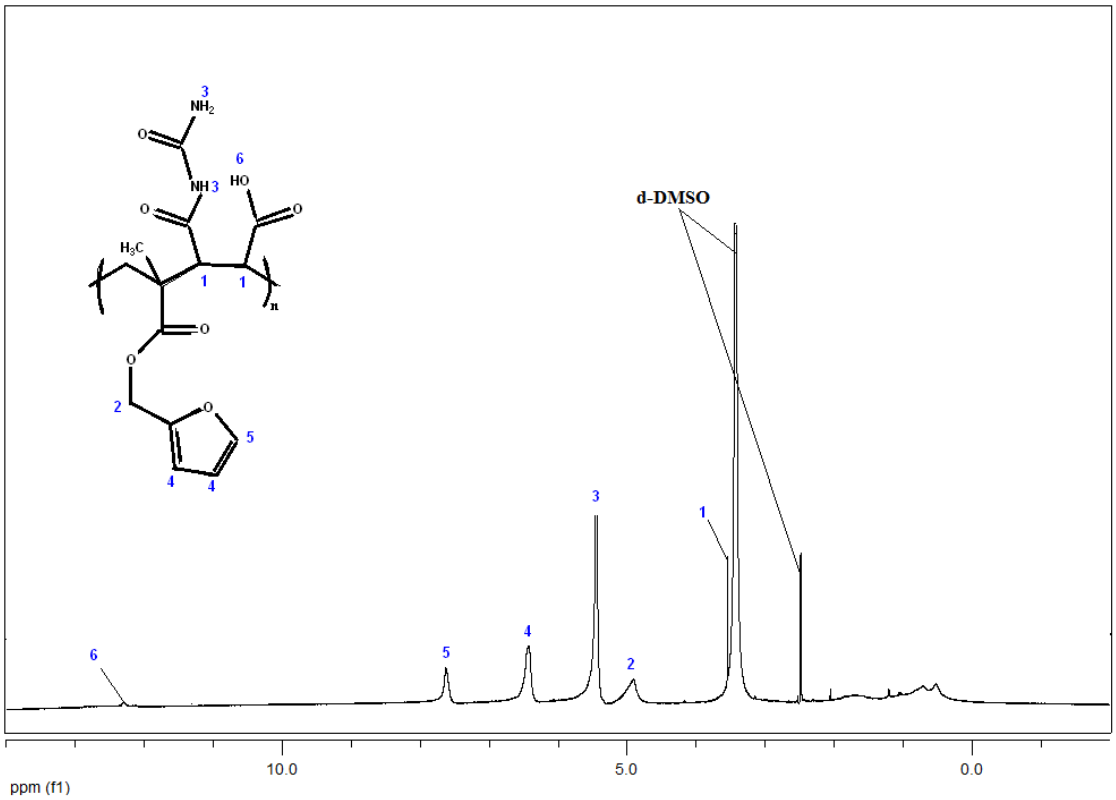
Şekil 4.33. Ter(FM-MA-Str) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.33'de görüldüğü üzere Ter(FM-MA-Str) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; 0-2,0 ppm de Furfuril Metakrilat ve Stiren'den gelen Metil ve Metilen grupları (CH_3 ve CH_2),*2,1*ppm(**1**) de Stiren'den gelen Fenil halkasının bağlı olduğu ana zincir üzerindeki Metin(–CH) grubu;*3,5*ppm(**2**) de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(–CH)grupları; *4,9*ppm(**3**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Metilen(–O-CH_2) grubu; *6,4* ppm(**4**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Furan halkasındaki Metin(–CH=CH–) grupları;*7,1–7,3*ppm(**6-7**) aralığında Stiren'den gelen aromatik Fenil halkasındaki Metin(–CH) grupları; *7,6*ppm(**5**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Metin(–O-CH=)grubu protonlarına aittir (Wei ve ark., 2010; Singha ve ark. 2006; Elsabee ve ark., 2009).



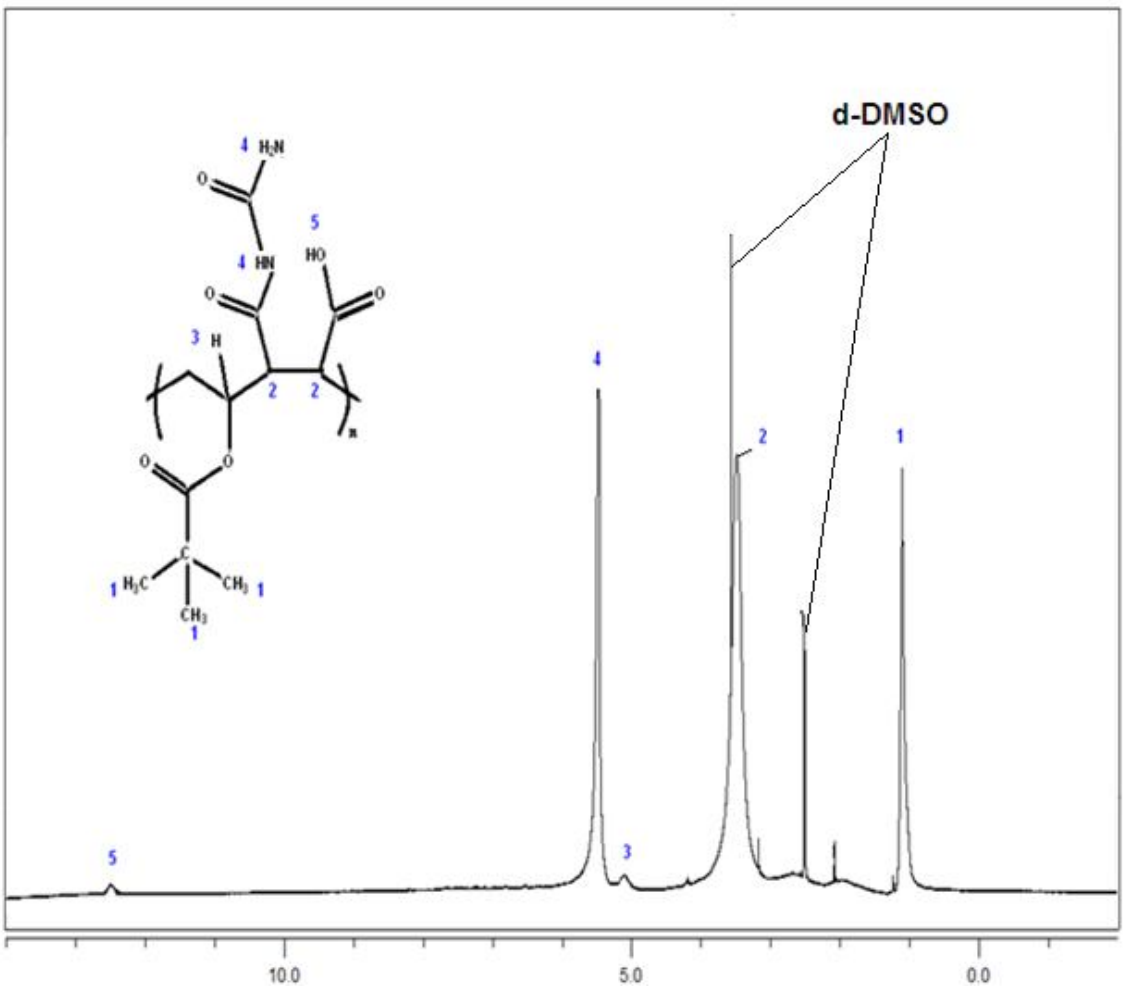
Şekil 4.34. Ter(VP-MA-Str) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.34'de görüldüğü üzere Ter(VP-MA-Str) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre;1,2-2,0 ppm de Vinil Pivalat ve Stiren'den gelen Metil ve Metilen grupları (CH_3 ve CH_2);*1,1*ppm(**1**) de Vinil Pivalat'tan gelenter-Bütil [–$CH_3)_3$C]grubu;*2,1*ppm(**2**) de Stiren'den gelen Fenil halkasına bağlı Metin(–CH) grubu; *3,3*ppm(**3**) de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(–CH) grupları; *5,2*ppm(**4**) de Vinil Pivalat'tan gelen –O–CH grubu;*7,1–7,3*ppm(**5-6**) aralığındaStiren'den gelen aromatik Fenil halkasındaki Metin(–CH) grupları protonlarına aittir(Bunck ve ark., 2011; Elsabee ve ark., 2009).



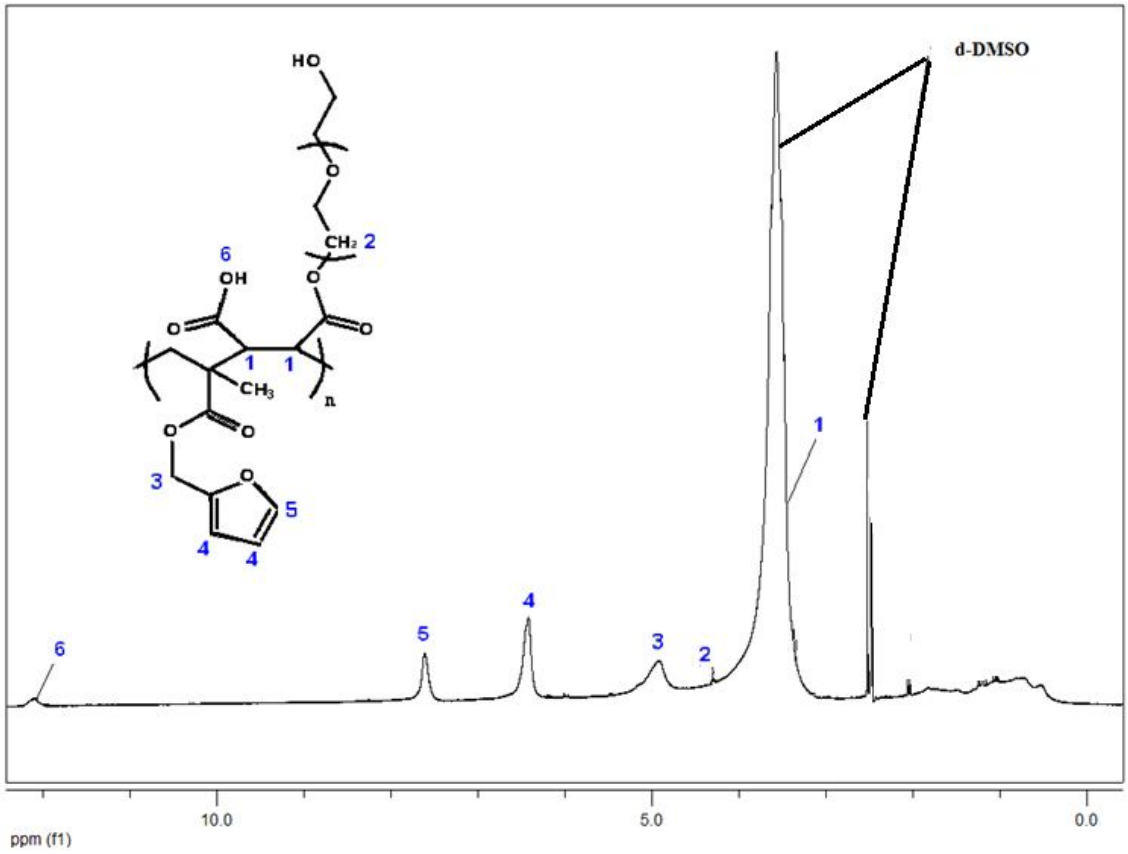
Şekil 4.35. Poli(FM-ko-MA) modifiye Üre'nin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.35'de görüldüğü üzere FM-MA kopolimerinin Üre ile olan modifikasyonunun ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre;0–2 ppm aralığında Furfuril Metakrilat'tan gelen ana zincir üzerindeki Metil(–CH_3) ve Metilen(–CH_2) grubu;*3,5*ppm(**1**) de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(–CH) grupları; *4,9*ppm(**2**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Furan halkasındaki (Metilen–O-CH_2) grubu;*5,4*ppm(**3**) de Üre'nin bağlanmasıyla oluşan Amit(–NH–CO–NH_2) grubu;*6,4*ppm(**4**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Furan halkasındaki Metin(–CH=CH–) grupları; *7,6*ppm(**5**) de Furan halkasındaki Metin(–O-CH=) grubu; *12,1*ppm(**6**) de Maleik Anhidrit'ten gelen karboksil(–COOH) grubu protonlarına aittir.



Şekil 4.36. Poli(VP-ko-MA) modifiye Üre'nin ^{1}H-NMR spektrumu

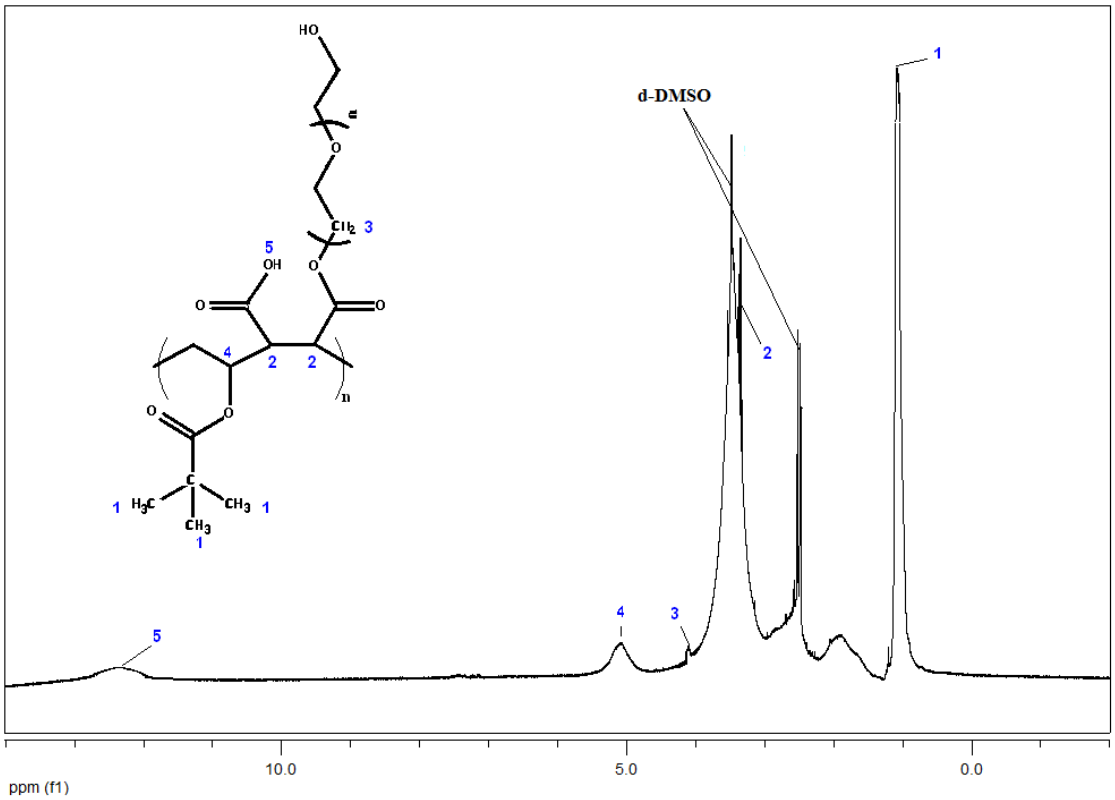
Şekil 4.36'da görüldüğü üzere VP-MA kopolimerinin Üre ile olan modifikasyonunun ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *1,1* ppm(1) de Vinil Pivalat'tan gelen ter-Bütil [$-CH_3)_3C$] grubu;*1,1-2,3* ppm aralığında Vinil Pivalat'tan gelen Metilen($-CH_2$) grubu;*3,5*ppm(**2**) de Maleik anhidritten gelen Metin(–CH) grupları;*5,1* ppm(3) de Vinil Pivalat'tan gelenMetin(–O-CH grubu); *5,5*ppm(**4**) de Üre'den gelen amit(–NH–CO–NH_2) grubu;*12,4* ppm(**5**) de Maleik Anhidrit'ten gelen karboksil(–COOH) grubu protonlarına aittir.



Şekil 4.37. Poli(FM-ko-MA) modifiye PEG'in ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.37'de görüldüğü üzere FM-MA kopolimerinin PEG ile olan modifikasyonunun ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; 0-2 ppm arasında Furfuril Metakrilat'tan gelen Metil(–CH_3) ve Metilen(–CH_2) grupları; *3,4* ppm(**1**) de Maleik anhidritten gelen Metin(–CH) grupları;*4,3* ppm(**2**) de PEG'den gelen Metilen(–C=OOCH_2)grubu;*4,9* ppm(**3**) deFurfuril Metakrilat'tan gelen Furan halkasındaki Metilen(–O-CH_2) grubu; *6,4*ppm(**4**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Furan halkasındaki Metin(–CH=CH–) gruplarına; *7,6* ppm(**5**) de Furan halkasındaki Metin(–O-CH=) grubu, *12,2* ppm(**6**) de Maleik Anhidrit'ten gelen karboksil(–COOH) grubu protonlarına aittir.

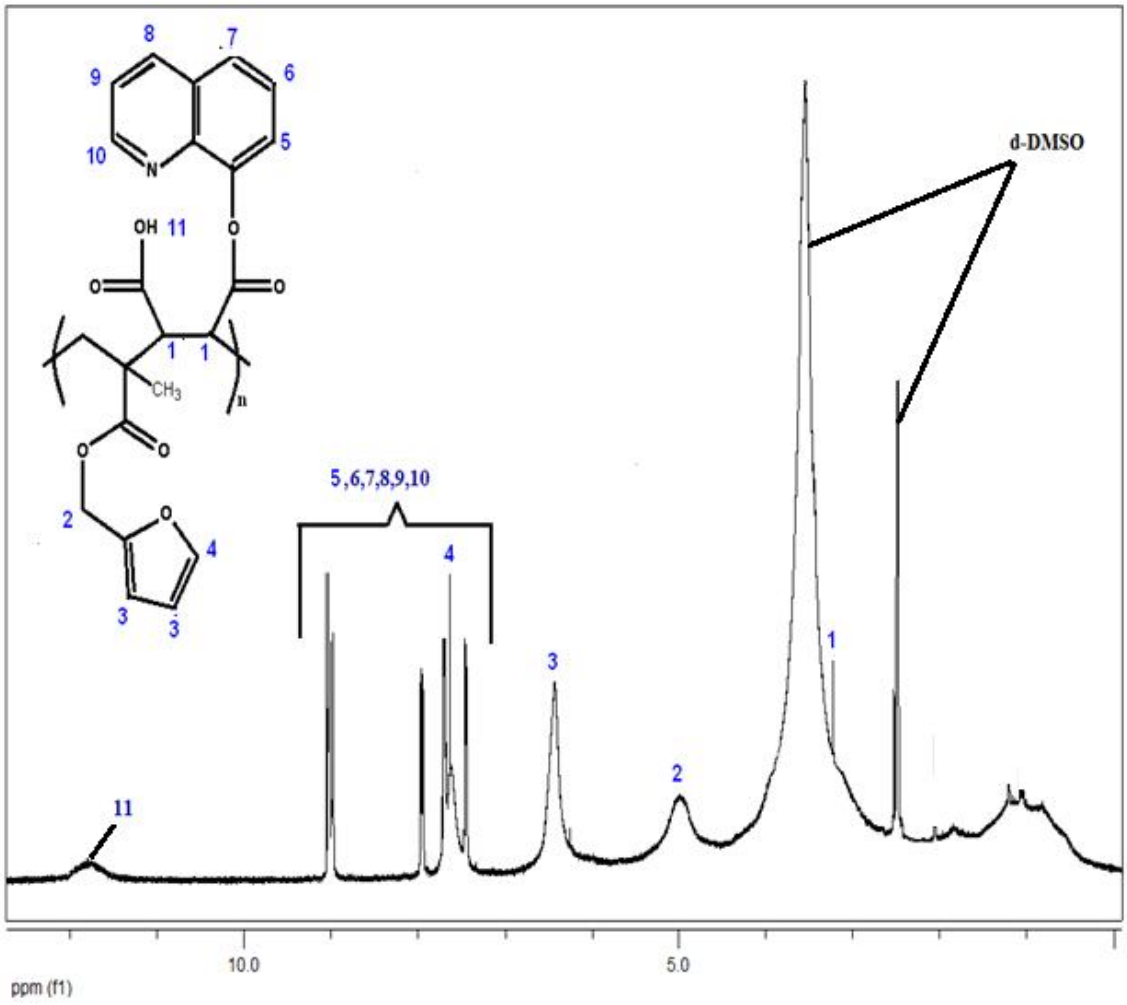
Guoqiang Qian ve arkadaşları Poli(NVP-ko-MA)'nın PEG ile olan modifikasyonu sonucu elde ettikleri ürünün ^{1}H-NMR'ı spektrumu değerlerini; *3,4–3,7* ppm de PEG'den gelen –CH_2–O–CH_2– ve*4,2* ppm de –C=OOCH_2–olarak bulmuşlardır. Dolayısıyla şekil 4.34'eaki Poli(FM-ko-MA) modifiye PEG ürününün ^{1}H-NMR spektrumu verilerini doğrulamaktadır.



Şekil 4.38. Poli(VP-ko-MA) modifiye PEG'in ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.38'de görüldüğü üzere VP-MA kopolimerinin PEG ile olan modifikasyonunun ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre;*1,1* ppm(**1**) de Vinil Pivalat'tan gelen ter-Bütil [$(–CH_3)_3C$] grubu;*1,1-2,3* ppm aralığında Vinil Pivalat'tan gelen Metilen($-CH_2$) grubu;*3,5* ppm(**2**) de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(–CH) grubu; *4,5* ppm(**3**) de PEG'den gelen Metilen ($–C=OOCH_2$) grubu; 5,1 ppm(**4**) de Vinil Pivalat'tan gelen ana zincir üzerindeki Metin (–CH) grubu; 12,4 ppm(**5**) de Maleik Anhidrit'ten gelen –COOH grubu protonlarına aittir.

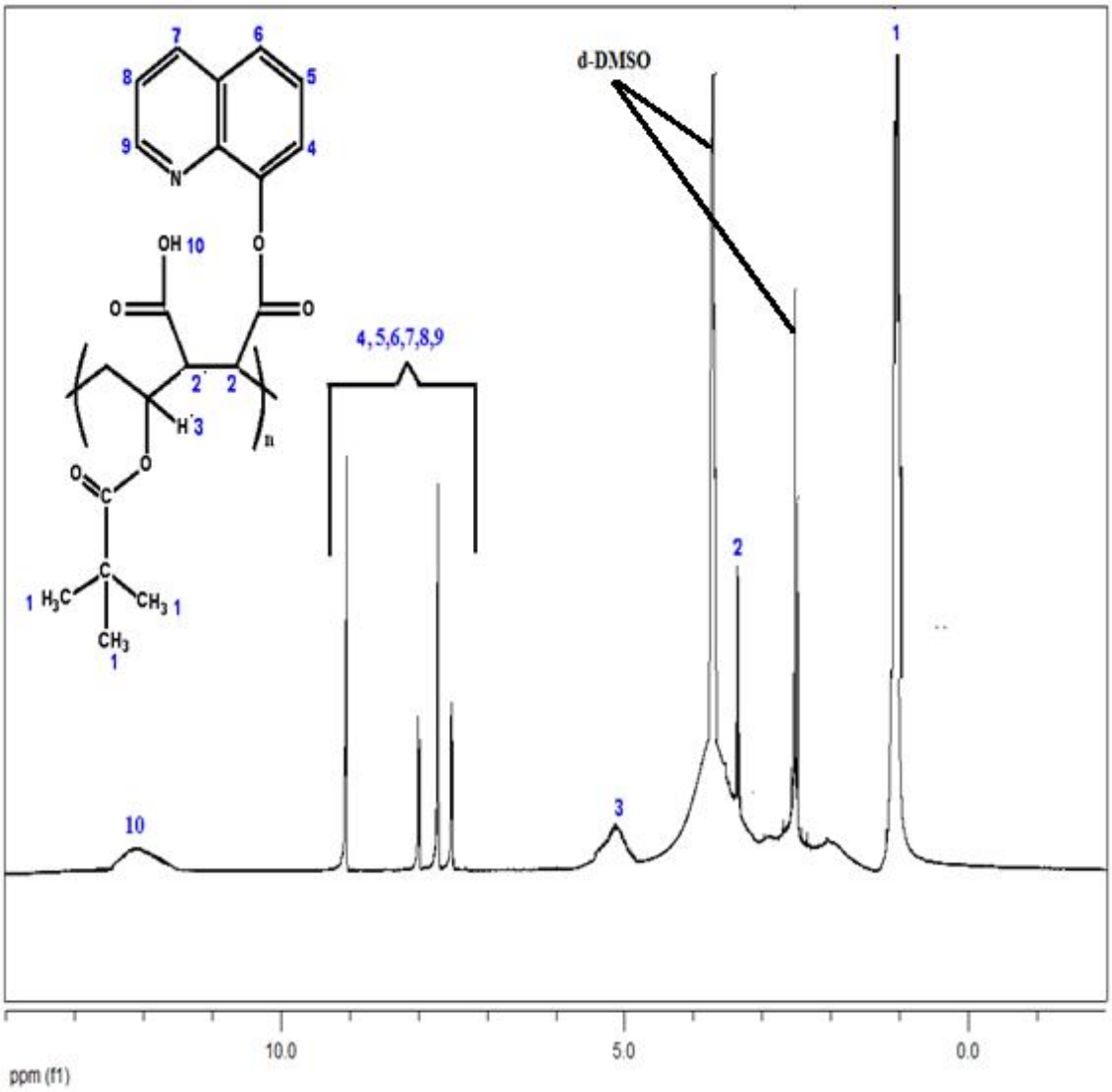
Guoqiang Qian ve arkadaşları Poli(NVP-ko-MA)'nın PEG ile olan modifikasyonu sonucu elde ettikleri ürünün ^{1}H-NMR'ı spektrumu değerlerini; *3,4–3,7* ppm de PEG'den gelen $–CH_2–O–CH_2–$ ve*4,2* ppm de $–C=OOCH_2–$olarak bulmuşlardır. Dolayısıyla şekil 4.34'eaki Poli(FM-ko-MA) modifiye PEG ürününün ^{1}H-NMR spektrumu verilerini doğrulamaktadır.



Şekil 4.39. Poli(FM-ko-MA) modifiye 8-HQ'nun ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.39'da görüldüğü üzere FM-MA kopolimerinin 8-HQ ile olan modifikasyonunun ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; *0-2* ppm arasında Furfuril Metakrilat'tan gelen Metil(–CH_3) ve Metilen(–CH_2) grupları; *3,4* ppm(**1**) de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(–CH) grupları; *4,9* ppm(**2**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Metilen(–O–CH_2) grubu; *6,4* ppm(**3**) de Furfuril Metakrilat'tan gelen Furan halkasındaki Metin(–CH=CH–) grupları;*7,6* ppm(**4**) de Furfuril Metakrilat'tan gelenMetin(–O–CH=) grubu, *7,4–9,1* ppm(**5,6,7,8,9,10**) aralığında 8–Hidroksikinolin'den gelen aromatik Metin(–CH) grupları ve 12,4 ppm(**11**) de Maleik Anhidrit'ten gelen karboksil(–COOH) grubu protonlarına aittir.

Mosalam, 2011, yapmış olduğu çalışmada 8-Hidroksikinolin Metakrilat monomerinin ^{1}H-NMR'ı spektrumunda 8,86-7,75 ppm aralığında 8-Hidroksikinolin halkası protonlarını belirlemişledir.



Şekil 4.40. Poli(VP-ko-MA) modifiye 8-HQ'nun ^{1}H-NMR spektrumu

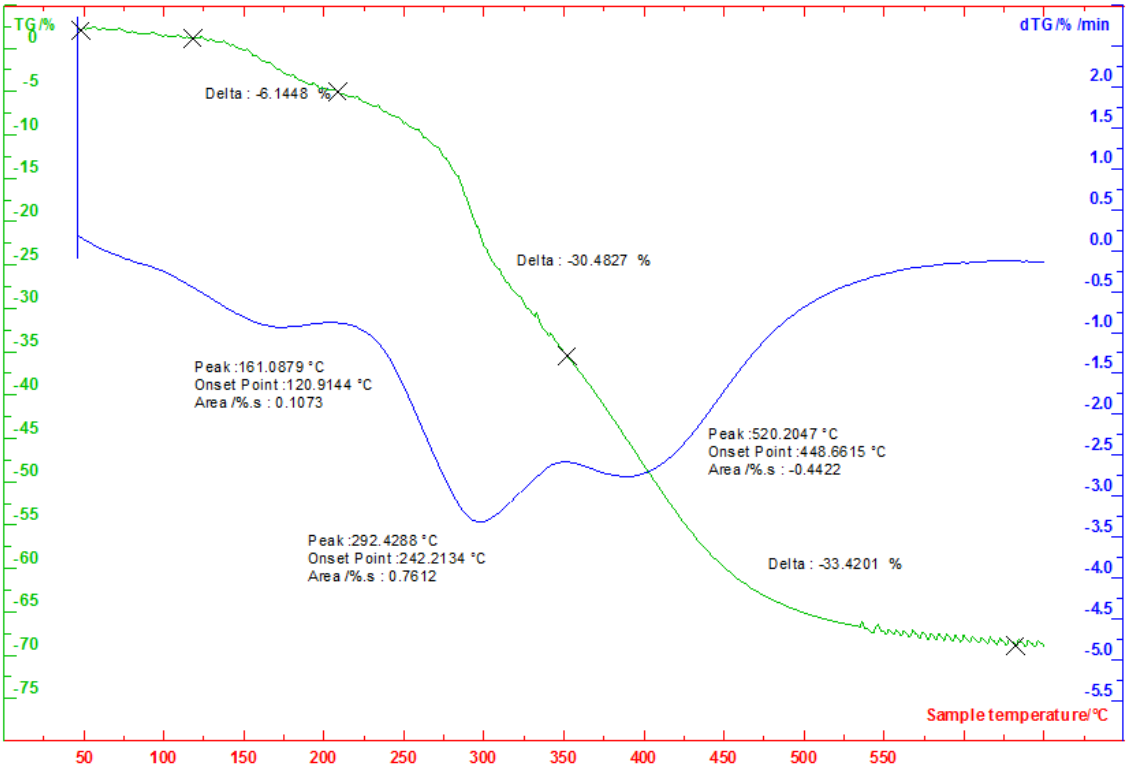
Şekil 4.40'da görüldüğü üzere VP-MA kopolimerinin 8-HQ ile olan modifikasyonunun ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre;*1,1* ppm(**1**) de Vinil Pivalat'tan gelen ter-Bütil [$(-CH_3)_3C$] grubu; *1,1-2,3* ppm aralığında Vinil Pivalat'tan gelen Metilen($-CH_2$) grubu; *3,5* ppm(**2**) de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(–CH) grubu;*5,1* ppm(**3**) de Vinil Pivalat'tan gelen ana zincir üzerindeki Metin (–CH) grubu; *7,4–9,1* ppm(4,**5,6,7,8,9**) aralığında 8–Hidroksikinolin'den gelen aromatik Metin(–CH) grupları ve *12,4* ppm(**10**) de Maleik Anhidrit'ten gelen karboksil(–COOH) grubu protonlarına aittir.

Mosalam, 2011, yapmış olduğu çalışmada 8-Hidroksikinolin Metakrilat monomerinin ^{1}H-NMR'ı spektrumunda 8,86-7,75 ppm aralığında 8-Hidroksikinolin halkası protonlarını belirlemişledir.

4.10. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

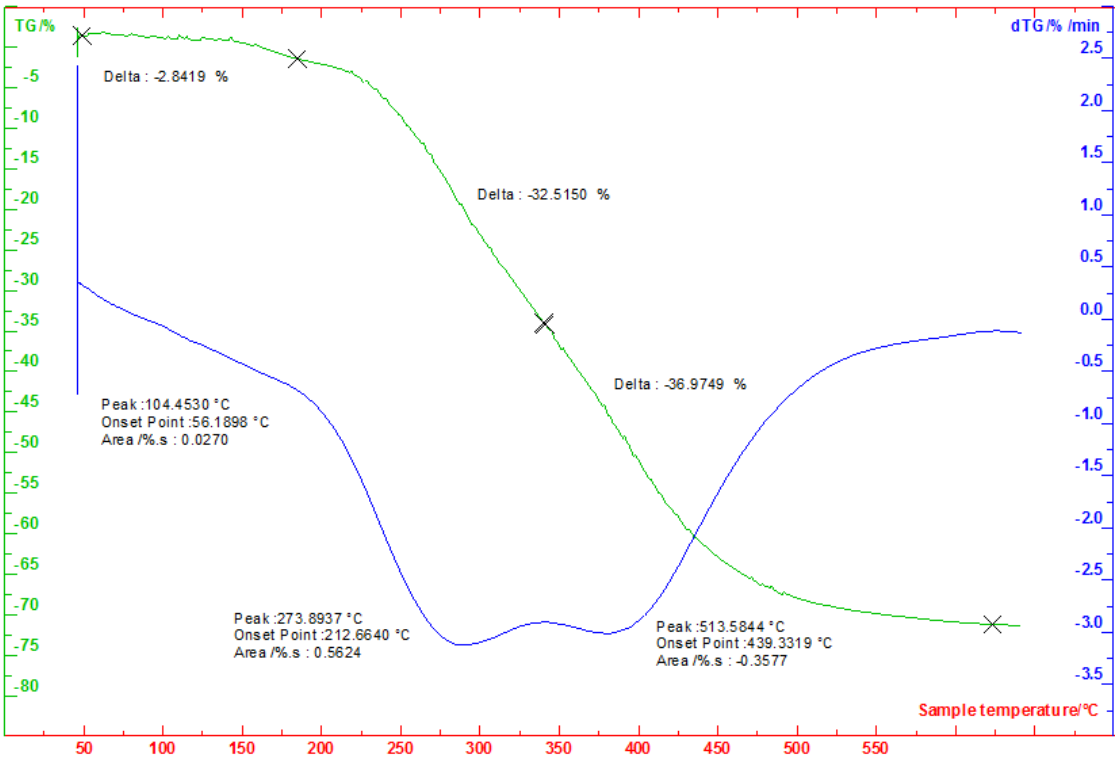
TGA analizi Furfuril Metakrilat polimer türleri için gerçekleştirilebilirken Vinil Pivalat polimer türleri için gerçekleştirilememiştir.

TGA analizleri için yaklaşık 10 mg polimer numunesi alınmış, 20 ^{o}C/dk ısıtması hızı ile argon gazından inert ortam sağlanarak gerçekleştirilmiştir.



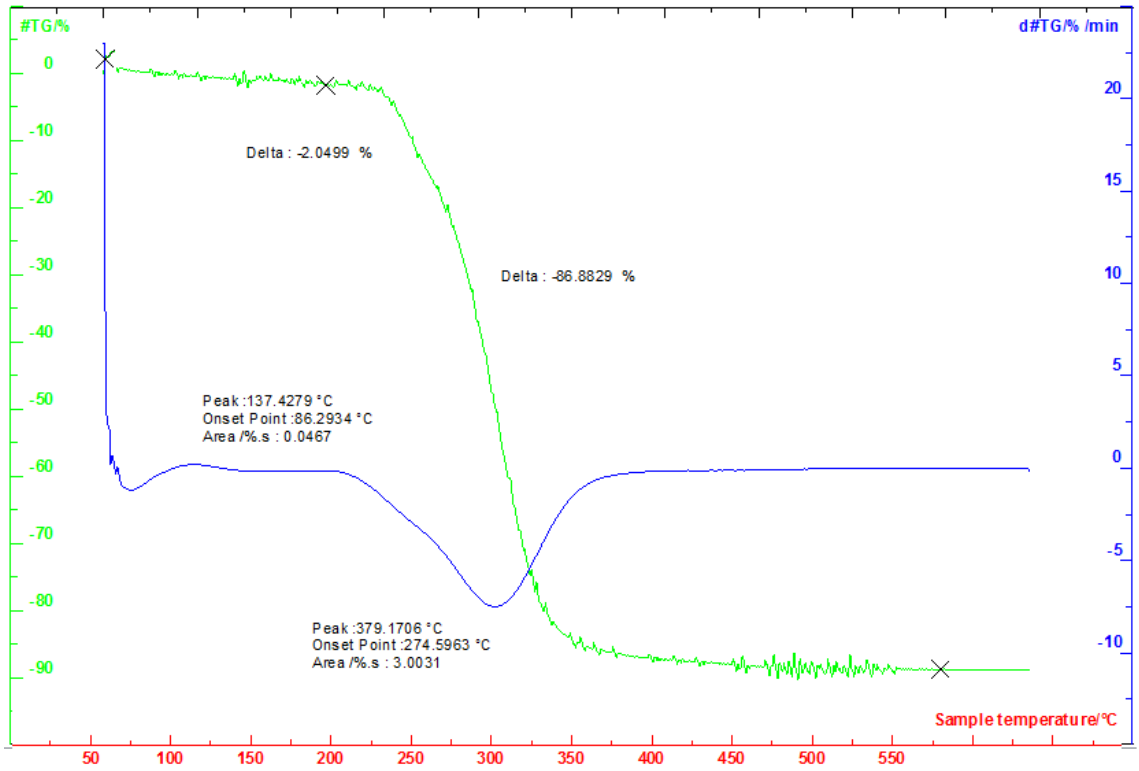
Şekil 4.41. FM-MA kopolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.41'de FM-MA kopolimerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Gravimetrik(dTG) analizleri grafiği yer almaktadır. Bu grafik incelendiği zaman 120,9 ^{o}C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 161,1 ^{o}C sıcaklığa kadar devam ettiği,bu bozunma sıcaklığı arasında bir %6,2'lik kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. Devamında 242,2 ^{o}C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 292,4 ^{o}C sıcaklığa kadar devam ettiğive bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %36,6 olduğu görülmektedir. Son bozunmaya başlama sıcaklığı 448,7 ^{o}C'de başlamakta, 520,2 ^{o}C sıcaklığa karşı devam etmekte ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının %70,0 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.42. FM-MA-NTBA terpolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.42'de FM-MA-NTBA terpolimerinin Termal Gravimetrik(TG) ve Diferansiyel Termal Gravimetrik(dTG) analizleri grafiği yer almaktadır. Bu grafik incelendiği zaman 56,2 ^{o}C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 104,4 ^{o}C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma sıcaklığı arasında bir %2,8'lik kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. Devamında 212,7 ^{o}C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 273,9 ^{o}C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %35,3 olduğu görülmektedir. Son bozunmaya başladığı sıcaklık 439,3^{o}C'de başlamakta, 513,6 ^{o}C sıcaklığa karşı devam etmekte ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının %72,3 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.43. FM-MA-Str terpolimerinin TGA eğrisi

Şekil 4.43'te FM-MA-Str terpolimerinin Termal Gravimetrik(TG) ve Diferansiyel Termal Gravimetrik(dTG) analizleri grafiği yer almaktadır. Bu grafik incelendiği zaman 86,3^{o}C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 137,4 ^{o}C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma sıcaklığı arasında bir %2,1'lik kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. Devamında 274,6^{o}C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 379,2^{o}C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %88,8 olduğu görülmektedir.

Furfuril Metakrilat polimer türlerinin termal bozunma eğrileri incelendiğinde birden fazla aşamalarda bozunmaların gerçekleştiği ve bu sıcaklıklardakibozunma yüzdeleri çizelge 4.24'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.24. Furfuril Metakrilat polimer türlerinin termal bozunma sıcaklıkları

Aşama	I. Aşama			II.Aşama			III.Aşama		
	T_b (^oC)	T_s (^oC)	Bozunma (%)	T_b (^oC)	T_s (^oC)	Bozunma (%)	T_b (^oC)	T_s (^oC)	Bozunma (%)
FM-MA	120,9	161,1	6,2	242,2	292,4	36,6	448,7	520,2	70,0
FM-MA-NTBA	56,2	104,4	2,8	212,7	273,9	35,3	439,3	513,6	72,3
FM-MA-Str	86,3	137,4	2,1	274,6	379,2	88,8	-	-	-

Çizelge 4.24 incelendiğinde Furfuril Metakrilat polimer türlerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) bozunma sıcaklık değerleri ve bozunma yüzdeleri görülmektedir. Bu bozunma sıcaklıkları belli bir sıcaklık aralığında genel olarak 3 aşamada ve kütle kayıplarıyla gerçekleşmektedir. FM-MA kopolimerinin bozunmaya başladığı sıcaklık incelendiğinde 1. aşamada 120,9-161,1^oC sıcaklık aralığında ve % 6,2'lik kütle kaybıyla gerçekleştiği görülmektedir. NTBA monomerinin FM-MA kopolimerine dahil olmasıyla oluşan terpolimerde gerçekleşen 1. aşamadaki bozunmanın 56,2-104,4^oC sıcaklık aralığında gerçekleştiği ve termal kararlılığın azaldığı görülmektedir. Stiren monomerinin FM-MA kopolimerine katılmasıyla oluşan terpolimerinde ise termal bozunma sıcaklığının 83,6-137,4^oC sıcaklık aralığında olduğu ve termal kararlılığın azaldığı; fakat FM-MA-NTBA terpolimerine göre biraz daha arttığı görülmektedir. 2. aşamadaki bozunmada ise Str monomerinin FM-MA monomerine katılmasıyla termal kararlılığın düşük sıcaklıklar için bir miktar arttığı ve bozunmanın 380^oC'da tamamlandığı; fakat NTBA monomerinin katılmasıyla termal kararlığın düşük sıcaklıklar için bir miktar azaldığı; fakat FM-MA-Str terpolimeri için 380 ^oC'da kütle kaybı %88,8 olurken, FM-MA-NTBA terpolimeri için %72,3'lük kütle kaybının 513 ^oC'da olduğu görülmektedir. 3.aşamadaki bozunmada da FM-MA kopolimeri termal kararlılığının FM-MA-NTBA terpolimerinden daha fazla olduğu görülmektedir.Sonuç olarak çizelge incelendiğinde FM-MA kopolimerinin termal kararlılığının her iki tür terpolimerlerinden de daha iyi olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada Maleik Anhidrit içeren ko- ve ter- polimer türleri sentezlenmiş; kopolimerlerin reaktivite oranları, asit sayıları, viskozite katsayıları ve Kohezif Enerji Yoğunluk değerleri tayin edilmiş; Üre, PEG ve 8-Hidroksikinolin reaktifleri ile modifiye edilmiş, ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.

Kopolimerlerin sentezinde Maleik Anhidrit'tenfarklı başlangıç mol fraksiyonları alınarak sentezler yapılmış ve çizelge 5.1'de bu deneylerden optimum şartlara sahip olan sistemler gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Kopolimer türlerin optimum deney şartları

Deney	Maleik anhidrit (mol)	FM/VP (mol)	Başlatıcı (mol)	Sıcaklık (^{o}C)	Süresi (h)	Ürün (g)	Verim (%)	Çözücü
%40FM %60MA	$7,8x10^{-3}$	$5,2x10^{-3}$	$13x10^{-5}$	65	20	0,7050	43,2	2-Bütanon 1,00 M
%30VP %70MA	$21,6x10^{-3}$	$10,8x10^{-3}$	$32,4x10^{-5}$	65	20	2,9418	84	Dioksan 1,63 M

Terpolimerlerin sentezinde literatürlerden faydalanılarak 1:2:1 oranı(MA:2) ile sentezler yapılmış; fakat diğer oranların da terpolimerizasyona karşı olan etkisini incelemek için birtakım araştırmalar yapılmış ve bu araştırmaların sonuçları Çizelge 5.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2. Terpolimerlerin optimum reaksiyon şartları

Polimer	FM/VP (mol)	MA (mol)	NTBA/STR (mol)	Verim (%)	Çözücü
FM-MA-NTBA	0,01	0,02	0,005	27,3	Dioksan; 1,0 M
VP-MA-NTBA	0,01	0,02	0,005	50,8	Dioksan; 1,0 M
FM-MA-STR	0,01	0,02	0,01	60,1	Dioksan; 1,0 M
VP-MA-STR	0,005	0,02	0,01	86,0	Dioksan; 1,0 M

* Tüm deneyler 65^{o}C sıcaklık ve 20 h sürede gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.2'de Terpolimer türlerin optimum sentez şartları verilmiştir. Bu polimer türlerinden FM-MA-NTBA ve VP-MA-NTBA polimerlerinde NTBA miktarının azalmasıyla verimin arttığıgözlenmiştir.Bunun nedenin NTBA'dan gelen sterik etkidenkaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında VP-MA-STR polimerinde de benzer sebeple VP'nın sterik etkisinden dolayı VP miktarının azalmasıyla verimin arttığı görülmüştür.

Kopolimer türlerinin %10'dan %50 ye kadar ki farklı başlangıç mol oranlarında sentezler yapılmış ve bu kopolimerlerin yapısındaki mol fraksiyonları ^{1}H-NMR yöntemiyle tayin edilmiştir. Fineman-Ross ve Kelen-Tüdos parametrelerinden faydalanılarak reaktivite oranları hesap edilmişve çizelge 5.3'te elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Kopolimer türlerinin K-T ve F-R yötemlerine göre reaktivite oranları

Metot	$\mathbf{r_{1(FM)}}$	$\mathbf{r_{2(MA)}}$	$\mathbf{r_{3(VP)}}$	$\mathbf{r_{4(MA)}}$
K-T	1,6033	0,7577	0,6839	0,2087
F-R	1,6106	0,7551	0,6785	0,2070

Çizelge 5.3 incelendiğinde FM-MA kopolimeri için $\mathbf{r_{1(FM)}}>1$ ve $\mathbf{r_{2(MA)}}<$ 1olduğundan kopolimerizasyon esnasında ortamda bulunan FM* ve MA* aktif türleriFM monomerine katılma eğiliminde olduğunu göstermektedir. VP-MA kopolimeri için de $\mathbf{r_{3(VP)}}< 1$ ve $\mathbf{r_{4(MA)}}< 1$ olduğundan VP* aktif türü MA monomerini, MA* aktif türü ise VPmonomerini tercih ederek alternatif kopolimer eğiliminde olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen ko- ve ter- polimer türlerinin asit sayıları tayin edilmiş, her bir polimer bileşimindeki %MA miktarları hesaplanmış ve ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopileriyle desteklenmiş ve sonuçları çizelge 5.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 5.4. Polimer türlerinin farklı yöntemlerle bünyesindeki %MA miktarı

	%MA miktarları		
Deney	***Asit Sayısı***	***^{1}H-NMR***	***FT-IR***
FM-MA	59,7	59,1	65,2
FM-MA-NTBA	45,2	48,3	44,0
FM-MA-Str	58,8	59,6	63,0
VP-MA	60,1	58,4	62,3
VP-MA-NTBA	51,7	54,1	51,3
VP-MA-Str	52,3	54,9	54,0

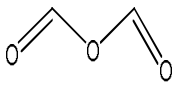
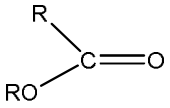
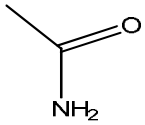
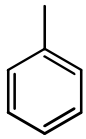
Ko- ve ter- polimer türlerinin Ubbelohde türü viskozimetresi kullanılarak Limit viskozite katsayılarıtayini, GPC ile Molükül ağırlığı ve Dispersite değerleri tayin edilmiş,elde edilen veriler çizelge 5.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 5.5. Ko- ve ter- polimer türlerinin viskozite ve KEY değerleri

Polimer	Limit Viskozite[η] (dL/g)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Dispersite (M_w/M_n)
FM-MA	0,0213	1542,3	616,9	2,5
FM-MA-NTBA	0,0381	2170,6	1808,8	1,2
FM-MA-Str	0,1750	8345,3	3408,4	2,4
VP-MA	0,0958	3945,2	2818,0	1,4
VP-MA-NTBA	0,0270	1767,8	1473,2	1,2
VP-MA-Str	0,1370	5925,7,	3485,7	1,7

Sentezlenen ko- ve ter- polimer türlerinin FT-IR spektroskopisi ile yapı tayinleri yapılmış, spesifik pikler çizelge 5.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 5.6. Maleik Anhidrit polimerlerinin FT-IR spektrumu değerleri

D E N E Y	**Anhidrit Kabonili** 		**Ester Karbonili** 		**Amit bantları** 			**Fenil halkası** 
	Asimetrik	Simetrik	FM	VP	Amit(1)	Amit(2)	Amit(3)	
FM-MA	**1857**	**1777**	**1730**	**–**	**–**	**–**	**–**	**–**
VP-MA	**1859**	**1779**	**–**	**1730**	**–**	**–**	**–**	**–**
FM-MA-NTBA	**1861**	**1782**	**1730**	**–**	**1674**	**1539**	**1261**	**–**
VP-MA-NTBA	**1856**	**1782**	**–**	**1730**	**1670**	**1537**	**1259**	**–**
FM-MA-Str	**1857**	**1780**	**1729**	**–**	**–**	**–**	**–**	**1603;1494;704**
VP-MA-Str	**1852**	**1775**	**–**	**1732**	**–**	**–**	**–**	**1607;1495;706**

Çizelge 5.6'da ko- ve ter- polimer türlerinin FT-IR spektrumları özetlenmiştir. Bu değerlere bakıldığında her bir monomere ait olan karakteristik pikleri ortaya çıkmış

ve 1600-1650 cm^{-1} aralığındaki monomerlerden kaynaklanan olefinik(C=C) yapısının kaybolduğu görülmekte ve tüm polimerizasyon türleri bu spektrum değerleriyle desteklenmektedir.

Ko- ve ter- polimer türlerinin Üre, PEG ve 8-HQ ile olan modifikasyonlarının FT-IR spektrumları ile yapı tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Üre ile olan modifikasyonların sonucunda tüm ko- ve -ter polimer türlerinde Maleik Anhidrit'ten gelen 1855 cm^{-1} ve 1775cm^{-1} civarındaki asimetrik ve simetrik karbonil piklerinde şiddetli bir azalma meydana gelirken Üre'nin bağlanmasıyla 3450-3100 cm^{-1} aralığında primer ve sekonder amit -N-H gerilmesi, 1675 cm^{-1} civarında Amit I bandı(-CO-NH-NH_2), 1555 cm^{-1} civarında Amit II bandı(-N-H), 1261cm^{-1} civarında Amit III bandı(-C-N) pikleri ortaya çıkmıştır.

PEG ile olan modifikasyonların sonucunda tüm ko- ve ter- polimer türlerinde Maleik Anhidrit'ten gelen 1855 cm^{-1} ve 1775cm^{-1} civarındaki asimetrik ve simetrik karbonil piklerinde şiddetli bir azalma meydana gelirken PEG'in bağlanmasıyla 3600 cm^{-1} civarında yeni bir hidroksil(–OH) piki, 2975-2875 cm^{-1} aralığındaki –C-H gerilmesinde PEG'in katılmasıyla polimer türlerine nazaran ciddi bir artış meydana gelmektedir.

8-HQ ile olan modifikasyonların sonucunda tüm ko- ve ter- polimer türlerinde Maleik Anhidrit'ten gelen 1855 cm^{-1} ve 1775cm^{-1} civarındaki asimetrik ve simetrik karbonil piklerinde şiddetli bir azalma meydana gelirken 8-HQ'nun bağlanmasıyla 3061 cm^{-1} civarında Aromatik –C-H gerilmesi, 1630 cm^{-1} civarında –C=N gerilmesi ve 1597 cm^{-1} civarında aromatik karbon (C=C) gerilmesi piklerioртaya çıkmaktadır.

Ko- ve ter- polimer türleri için ^{1}H-NMR spektrumları alınarak karakterize edilmiş, polimer türlerinin monomer bileşimleri kantitatif olarak tayin edilmiştir.

FM-MA kopolimeri için ^{1}H-NMR verileri; 0-2 ppm aralığında Furfuril Metakrilat'ın Metil(-CH_3) ve Metilen(-CH_2) grubu; 2,4 ve 3,4 ppm de Maleik Anhidrit'ten gelen Metin(-CH) grubu; 4,9 ppm de Furfuril Metakrilat'tan gelen –OCH2 grubu; 6,4 ppm de Furan halkasındaki –CH=CH- grubu ve 7,6 ppm de Furan halkasındaki –O-CH= grubu protonlarına aittir.Furfuril Metakrilat'a ait olan 4,9; 6,4 ve 7,6 ppm deki protonların oranları teorik olarak sırasıyla 1:2:2'dir. Yapılan integrasyon sonucu 1,0: 1,99: 2,03 olarak bulunmuş ve bu da bize polimerizasyon sırasında Furan halkasının reaksiyona müdahil olmadığını göstermektedir. Bunun yanında Maleik Anhidrit'in 3,4 ppm ve Furfuril Metakrilat'ın 7,6 ppm deki gruplarının integrasyonu alınarak kopolimer mol fraksiyonları *%63,2* MA ve *%36,8* FM olarak hesaplanmıştır.

VP-MA kopolimeri için ^{1}H-NMR verileri; 1,1 ppm deVinil Pivalat'ın ter-Bütil -$(CH_3)_3C$ grubu 1,1-1,5 ppm aralığında Vinil Pivalat'ın Metilen(-CH_2) grubu,*2,3*ppm ve *3,3*ppm de Maleik Anhidrit'in Metin(–CH) grupları; *5,5*ppm de Vinil Pivalat'ın ana zincir üzerindeki Metin(–O-CH) grubu protonlarına aittir. Vinil Pivalat'a ait plan 1,1 ppm ve 5,5 ppm deki protonların oranı teorik olarak1:9'dur. Yapılan integrasyon sonucu 1:8,98 olarak bulunmuş ve bu da bize Vinil Pivalat'ı teyit etmektedir. Bunun yanında Vinil Pivalat'ın 5,5 ppm de ve Maleik Anhidrit'in 3,3 ppm deki grupların integrasyonu alınarak kopolimer mol fraksiyonları %58,4 MA ve %41,6 VP olarak hesaplanmıştır.

FM-MA-NTBA terpolimeri için ^{1}H-NMR verileri;*1,2* ppm de NTBA'nınter-Bütil(–$(CH_3)_3C$) grubu; *2,3*ppmde NTBA'nın amit karboniline bağlı Metin(–CH) grubu; *3,4* ppm de Maleik Anhidrit'in Metin(–CH) grupları; *5,1* ppmde Furfuril Metakrilat'ın Metilen(–O–CH_2) grubu; *6,4*ppm de Furfuril Metakrilat'ın Metin(–CH=CH–) grupları; *7,6*ppm de Furfuril Metakrilat'ın Metin (–O-CH=) grubu; *8,1*ppm de NTBA'nın gelen Amit karbonili(–CONH) protonlarına aittir.Furfuril Metakrilat'ın 7,6 ppm; Maleik Anhidrit'in 3,4 ppm ve NTBA'nın 1,2 ppm deki fonksiyonlarının integrasyonu sonucu proton oranları sırasıyla 1,0: 3,55: 8,12 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre FM-MA-NTBA terpolimerinin bileşimindeki mol fraksiyonları sırasıyla 27,2: 48,3: 24,5 olarak hesaplanmıştır.

FM-MA-NTBA terpolimeri için ^{1}H-NMR verileri;*1,1*ppmde NTBA'nın ter-Bütil(–$(CH_3)_3C$) grubuna; 1,2 ppm de Vinil Pivalat'ın ter-Bütil(–$(CH_3)_3C$) grubuna; *2,3*ppm de NTBA'nın amit karboniline bağlı Metin(–CH) grubuna; *3,3* ppmde Maleik Anhidrit'in Metin(–CH) gruplarına; *5,2* ppmde Vinil Pivalat'ın Metin(–O-CH) grubuna; *7,7* ppm de NTBA'nın –NH grubu protonlarına aittir.Vinil Pivalat'ın 5,2 ppm, Maleik Anhidrit'in 3,3 ppm ve NTBA'nın 1,2 ppm deki fonksiyonlarının integrasyonu sonucu proton oranları sırasıyla 1,0: 4,24: 8,92 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre VP-MA-NTBA terpolimerinin bileşimindeki mol fraksiyonları sırasıyla 25,5: 54,1: 20,4 olarak hesaplanmıştır.

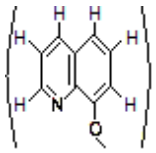
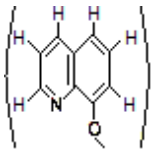
FM-MA-Str terpolimeri için ^{1}H-NMR verileri; *2,1*ppm de Stiren'in Fenil halkasına bağlı Metin(–CH) grubu; *3,5*ppm de Maleik Anhidrit'in Metin(–CH) grupları; *4,9*ppm de Furfuril Metakrilat'ın Metilen(–O-CH_2) grubu; *6,4* ppm de Furfuril Metakrilat'ın Furan halkasından Metin(–CH=CH–) grupları, *7,1–7,3*ppm aralığında Stiren'in aromatik Fenil halkasındaki Metin(–CH) grupları; *7,6*ppm de Furfuril Metakrilat'ın Metin(–O-CH=) grubu protonlarına aittir. Furfuril Metakrilat'ın 7,6 ppm, Maleik Anhidrit'in 3,5 ppm ve Stiren'in 7,1-7,3 ppm deki fonksiyonlarının integrasyonu

sonucu proton oranları sırasıyla 1: 6,34: 5,74 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre FM-MA-Str terpolimerinin bileşimindeki mol fraksiyonları sırasıyla 18,8: 59,6: 21,6 olarak hesaplanmıştır.

VP-MA-Str terpolimeri için ^{1}H-NMR verileri; *1,1*ppm de Vinil Pivalat'ın ter-Bütil ($-CH_3)_3C$) grubu; *2,1*ppm de Stiren'in Fenil halkasına bağlı Metin(–CH) grubu; *3,3*ppm de Maleik Anhidrit'in Metin(–CH) grupları; *5,5*ppm de Vinil Pivalat'ın Metin(–O–CH) grubu; *7,1–7,3*ppm aralığında Stiren'in aromatik Fenil halkasındaki Metin(–CH) grupları protonlarına aittir. Vinil Pivalat'ın 5,5 ppm, Maleik Anhidrit'in 3,3 ppm ve Stiren'in 7,1-7,3 ppm deki fonksiyonlarının integrasyonu sonucu proton oranları sırasıyla 1: 6,35: 8,03 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre VP-MA-Str terpolimerinin bileşimindeki mol fraksiyonları sırasıyla 17,3: 54,9: 27,8 olarak hesaplanmıştır.

Kopolimerlerin Üre, PEG ve 8-HQ ile olan modifikasyon ürünlerinin ^{1}H-NMR spektrumları alınmış ve elde edilen verilerde yeni pikler gözlenmiş, bu değerler çizelge 5.7'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.7. Modifiye kopolimer türlerinin ^{1}H-NMR verileri

Reaktifler	**FM-MA**	**VP-MA**
ÜRE	5,4 ppm(-NH-CO-NH_2), 12,1 ppm(-COOH)	5,5ppm(-NH-CO-NH_2) 12,4 ppm(-COOH)
PEG	4,3 ppm(-OCH_2); 12,2(COOH)	4,5ppm(-OCH_2); 12,2(COOH)
8-HQ	7,4-9,1 ppm; 12,4 ppm(COOH) 	7,4-9,1 ppm; 12,4 ppm(COOH) 

Çizelge 5.7'de görüldüğü üzere modifiye edilmiş kopolimerlerin ^{1}H-NMR spektrum verileri verilmiştir. Bölüm 4.10.2 konusunda bu kopolimerlerin Üre, PEG ve 8-HQ ile olan modifiyeli ürünlerin ^{1}H-NMR ile karakterizasyonları ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Ko- ve ter- polimer türlerinin mol fraksiyonları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopileri tayin edilmiş ve çizelge 5.8'de elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Çizelge 5.8. Polimer türlerinin ^{1}H-NMR ve FT-IR ile mol fraksiyonları

DENEY	FM - VP		MA		NTBA-STR	
	FT-IR	^{1}H-NMR	FT-IR	^{1}H-NMR	FT-IR	^{1}H-NMR
FM-MA	34,8	41,3	65,2	63,2	-	-
VP-MA	37,7	41,6	62,3	58,4	-	-
FM-MA-NTBA	33,0	27,2	44,0	48,3	23,0	24,5
VP-MA-NTBA	28,1	25,5	51,3	54,1	20,6	20,4
FM-MA-Str	12,0	18,8	63,0	59,6	25,0	21,6
VP-MA-Str	22,0	17,3	54,0	54,9	24,0	27,8

FM-MA kopolimerinin termal kararlılığnın terpolimerlere göre yüksek olduğu, NTBA ve Str monomerlerinin dahil olmasıyla oluşan FM-MA-NTBA ve FM-MA-Str terpolimerlerindeki termal karalılıklarının azaldığı sonucuna varılmıştır.

5.2Öneriler

Elde edilen ko- ve ter- polimerler yapılarındaki Maleik Anhidrit'ten dolayı sulardaki ağır metallerin giderilmesinde kullanılabilir ayrıca Maleik Anhidrit üzerinden yapılabilecek çeşitli modifikasyonlar sonucu istenilen özellikler kazandırılabilerek yeni uygulama alanları oluşturulabilir.

Sentezlenen ürünlerden PEG modifiyesine sahip olanlar, PEG'in açık ucu olan –OH grubu üzerinden ilaç etken maddeleriyle bağlanarak kontrollü salınımı incelenebilir. Ayrıca 8-HQ ile modifiye edilen polimerler antibakteriyel kaplama malzemeleri olarak biyomedikal alanda uygulama alanı edinilebilir.

6. KAYNAKLAR

Aksar S., 2006,3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat Homopolimerleri ve Akrilonitril ile Kopolimerinin Fiziksel ve Termodinamik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 30-55

Atıcı G. O, Akar A. ve Rahimian R., 2001, Modication of Poly(maleic anhydride-co-styrene)with Hydroxyl Containing Compounds, *Turk J Chem*, Vol. 25, 259-266

Aynacı, E., 2009, (aminometil)polistirene takılı schiff bazı ve o'nun Ni(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve β-galaktosidaz enziminin immobilizasyon özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, Ankara.

Badyal J. P. S., Tarducci C., Brewerb S. A. and Willisb C., 2005, Diels–Alder Chemistry at Furan Ring Functionalized Solid Surfaces ,*Chem. Commun*, Vol. 406, 406-408

Bağda, E., 1976, Polimer Kimyası, Institut für Grenzflöchen und bioverfahrenstechnik Stuttgart Almanya

Basan, S., 1999, Isısal Analiz Ders Notları, Sivas

Basan, S., 2001. Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.

Bayrak S., 2012, Maleik Anhidrit Kopolimeri ile Seramik Kompozitinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çorum, 61-87

Baysal, B., 1981, "Polimer Kimyası Polimerizasyon Reaksiyonları", ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Yayınevi, Ankara, 1-366

BoztuğA., Zengin H.B. ve Basan S., 2004, Thermomechanical and Thermogravimetric Analysis of Blends of poly (Vinyl Chloride) (PVC) with Maleic Anhydride–Allyl Propionate Copolymer, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 697, 61–64

Boztuğ A., 1995, Bazı Maleik Anhidrit Terpolimerlerinin Sentezi ve Krakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, 39-65

Bunck D. N., Sorenson G. P., Mahanthappa M. K., 2011, Cobalt-Mediated Radical Polymerization Routes to Poly(vinyl ester) Block Copolymers, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 49, 242–249

Cankara T., Yörük D. Ve Demirci S., 2009, Preparation and Characterization of Poly(N-tertbutylacrylamide-co-acrylamide) Ferrogel, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 112, 800–804

Caykara T., Demirel G. ve Özçetin G., 2005, pH/Temperature – Sensitive Imprinted Ionic Poly(N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide/maleic acid) Hydrogels for Bovine Serum Albumin, Macromol. Biosci., 5, 1032–1037

Chitanu G. C., Bacu E., Couture A., Grandclaudon P., Singurel G. ve Carpov A., 2002, Potential drug delivery systems from maleic anhydride copolymers and phenothiazine derivatives, *European Polymer Journal*, Vol. 38, 1509–1513

Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, P. and Valentini, G., 1989, Polymer effect on catalyses by macromolecules transition metal complexes, Journal of Macromoleculer Science-Chemistry, A26 (2-3):327-347.

Çelik S., 2011, Poli(4-Vinil Piridin) Homopolimeri, Maleik Anhidrit ve N-İzoporopil Akril Amit ile Kopolimer ve Terpolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 20-90

Çelik S., 2011, Poli(4-Vinil Piridin) Homopolimeri, Maleik Anhidrit ve N-İzopropil Akrilamit ile Kopolimeri ve Terpolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve

Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 44-74

Çolak B., 2009, Maleik Anhidrit Kopolimerinin Asetilsalisilik ile Kimyasal Modifikasyonu ve Kontrollü Salımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,35-64

Delibaş A., 2008, (Aril)oksikarbonil ve (Aril)Amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, KAYSERİ, s. 128

Ekberov, O.H., 1991, ‘’Production of polymers with special properties on the basis of copolymers allyl ethers and maleic anhydride polymers’’ I. Türkiye-Azerbaycan Polimer Sempozyumu

Ekberov, O.H., Basan, S., 1995. Polimer Kimyası Laboratuvarı (1.Baskı),Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No: 58, Sivas

Elsabee M. Z., Al-Sabagha A.M., Noor El-Dina M.R. ve Morsi R.E., 2009, Styrene-maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 65, 139–146

Erten, H., 1997. Siklohegzil ve Hidroksil Gruplu Akrilat Monomerinin ve bunun Homo ve Kopolimerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Evcin, A., 2012, http://www2.aku.edu.tr/, Polimer Kimysası, 14 s.

Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya, Çev. Tahsin UYAR, Güneş Kitapevi, I. Baskı, Ankara.

Fineman M., Ross S., Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization, Journal of Polymer.Science.Part A: 5(2), 259-262, 1950.

Göksel C., Hacıoğlu B. ve Akbulut U., 1997, Spontaneous Copolymerization of Maleic Anhydride andN-Vinylimidazole in 1,4-Dioxane. I. Charge TransferComplexation and Kinetics of the Copolymerization, *Journal of Polymer Science*, Vol. 35, 3735–3743

Günaydın, O., 2008, Elektroaktif ve Epoksi Fonksiyonel Grupları İçeren Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Fen Bilimleri Enstitüsü

Güven, Ş., 2005, 2-[(5-Metilizoksazol-3-İl)Amino]-2-Okso-Etil Metakrilatın Glisidil Metakrilat ve Etil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Huglin M. B., Goiti E. and Rego J. M., 2001, Some Observations on the Copolymerizastion of Styrene with Furfuryl Methacrylate, *Polymer*, Vol. 42, 10187-10193

Işık Y., 2006, Hepten-1-Maleik Anhidrit- Stiren Terpolimeri ve Epoksi Reçinesi Esnasında Yapıştırıcı Kompozitin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Sivas, 26-41

Jose, L. and Rajasekhoran, V.N., 1996, Catalyse-like activity of divinylbenzene (DVB)-cross linked polyakrilamide supported amino metal complexes, Europan Polymer Journal, 32 (12):1431-1435

Kaya E., 2004, Alkil ve Aril Yan Gruplu Metakrilat Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ve Polimerlerinin Bazı Ticari Polimerlerle Karışabilirliklerinin Termal İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimeri Enstitüsü*, Elazığ, 8-10

Kelen T., Tüdös F., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, J.Macromol.Sci.-Chem., A9(1), 1-27 , 1975.

Keskin B., 2009, Maleik AnhidritKopolimerininParasetamolileKimyasal ModifikasyonuveKontrollüSalımınınİncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 29-45

Kibarer G., Rzaev, Z. M. O. ve Akovalı G., 1994, Hema-Maleik Anhidrit-Stiren monomer sisteminde serbest radikalik kopolimerleşme tepkimeleri: ‘‘Kimya 94’’ X. Ulusal Kimya Kongresi, s. 634

Kurucu G., 2009, Maleik Anhidritin Ardışık Kopolimerlerinin Bor İçeren Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 17-67

Lyoo W. S., Han S. S., Kim J. H., Yoon W. S., Lee C. J., Kwon I. C., Lee J., Ji B. C., Han M. H., 1999, Bulk polymerization of vinyl pivalate using low-temperature azoinitiator and saponification for the preparation of poly(vinyl alcohol) microfibrils, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 271, 46–52

Macionga A., Maslifiska-Solich J., and. Baranowska I.1992, Studies on Co(II) and Mn(II) Complexes of Some Maleic Anhydride Copolymers, Reactive Polymers, Vol. 18, 159-166

Mandal B. M., Guha S., 2004, Dispersion Polymerization of Acrylamide III. Partial İsopropyl Ester of Poly(Vinyl Methyl Ether-alt-Maleic Anhydride) As a Stabilizer, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 271, 55–59

Mark, H. F., Mcketta, J. J. , Othmer, D. S., “Encyclopedia of Chemical Technology 19th ed”, Wiley interscience, New York, 1-793 (1991).

Martuscelli Ezio,Musto Pellegrino, Ragosta Giuseppe and Scarinizi Gennaro 'A polymer Network of unsaturate polyester and bismaleimide resin: 1.kineticks,mechanism and molecular structure' polymer vol.37 number 18 page 4025-4032,1996

Maurya, M.R., Kumar, A., Manikandan, P. and Chand, S., 2004, Synthesis and characterization and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group, Applied Catalyses, A:General, 277 (1-2):45-53.

Mazı H., 2006, Poli(Maleik anhidrit-alt-1-Hegzen)’in Sentezi, Karakterizasyonui Aşılanmış Poli(Etilen Oksit) Türevleri ve Kopolimer Matriksinin Üzerine İntervaz Enziminin İmmobilizasyonu, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 39-84

Moore J.C., 1981, In Liquid Chromatography of polymers and Related Materials, Part 3, Marcel Dekker, New York

Mosalam M. A., 2011, Thermal Behavior of 8-methacryloxy-Acrylonitrile Copolymers, İnternational Journal of Chemistry, Vol. 3, no:2

Nguyen T. L. U., Farrugıa B., Davıs T. P., Christopher B. K., Stenzel M. H., 2007, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 45, 3256–3272

Nurkeeva, Z.S., Khutoryanskiy, V.V., Mun, A.G., Sherbakova, M.V., Ivanschenko, A.T. and Aitkhozhina, N.A., 2004, Polycomplexes of poly(acrylic acid) with streptomycin sulfate and their antibacterial activity, Europan Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutic, 57 (2):245-249.

Popa M., Sunel V., Dumitriu C. L., Ciobanu A., IBunia., Popa A. A., 2005, Heterocyclic Compounds with Potential Biological Activity Coupled on Poly(Maleic Anhydride-alt-Vinyl Acetate), *Reactive & Functional Polymers*,Vol. 65, 367–380

Rzaev Z. M. O., Dincer S., Koseli V., Kesim H., Piskin E., 2002, Radical copolymerization of N-isopropylacrylamide with anhydrides of maleic and citraconic acids, *European Polymer Journal*, Vol. 38, 2143–2152

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

Saçak, M., 2002, Polimer Kimyası, Gazi Kitap Evi, 495s.

Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya (2.Baskı), Gazi Kitabevi, Ankara.

Sastre R., Lange J., J Rieumont. ve Davidenko N., 1997, Photoinitiated Bulk Polymerization of Furfuryl methacrylate. Experimental and Kinetic Modelling Results Obtained at Differenttemperatures , *Polymer*, Vol. 39, 39 No. 12, 2537-2542

Sebe g. ve Jebrane M., 2008, A new process for the esterification of wood by reaction with vinyl esters, *Carbohydrate Polymers*, 72, 657–663

Sherigara S.,Sanmathi C. S. ve Prasannakumar S., 2004, Terpolymerization of 2-Ethoxy Ethylmethacrylate, Styrene and Maleic Anhydride: Determination of the Reactivity Ratios, *Bull. Mater. Sci*., Vol. 27, No. 3, 243–249.

Singha N. K., Kavitha A. and Choudhury A., 2006, Controlled Radical Polymerization of Furfuryl Methacrylate, *Macromol. Symp*., Vol. 240, 232-237

Soykan, C and Özdemir, E., 2003, Free Radical Copolymerization of [(4-Isopropyl phenyl) Oxycarbonyl] Methyl Methacrylate with Acrylonitrile And Methyl Methacrylate, *J. of Appl. Polym. Sci*., 88(9), 2331-2338.

Stayton P. S., ve ark., 2006, pH-Responsive Poly(styrene-alt-maleic anhydride) Alkylamide Copolymers for Intracellular Drug Delivery, *Biomacromolecules*, Vol. 7, 2407-2414

Tanıhara M., Suzukı Y., Nıshımura Y., Suzukı K., Kakımaru Y. and Fukunushı Y., 1999, A Novel Microbial Infection-Responsive Drug Release System, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 88, No. 5

Turner C., Ovaskainena L., Irene R. M., Birkin N. A., Howdle S. M., Geddea U., LarsWågberg, 2013, Towards superhydrophobic coatings made by non-fluorinated polymers sprayed from a supercritical solution, *J. of Supercritical Fluids*, 77, 134–141

Varvara, S., Muresan, L., Popescu, I.C. and Maurin, G., 2004, Copper electrodeposition from sulfateelectrolytes in the presence of hydroxyehylated 2-buthane-1,4-diol, Hydrometallurgy, 75 (1,4):147-156

Wei H. L., Yang Z., Chen Y., Chu H. J., Zhu J., Li Z. C., 2010, Characterisation of N-vinyl-2-pyrrolidone-based hydrogels prepared by a Diels–Alder click reaction in water, European Polymer Journal, 46, 1032–1039

Wei H. L., Yang Z., Zheng L. M. and Shen Y. M., 2009, Thermosensitive Hydrogels Synthesized by Fast Diels–Alder Reaction in Water, *Polymer*, Vol. 50, 2836-2840

Wu Li Guang, Shen Jiang-nan, Chen Huan-lin, Gao Cong-jie, 2006, CO_2 Facilitated Transport Through an Acrylamide and Maleic Anhydride Copolymer Membrane, Desalination Vol. 193 313–320

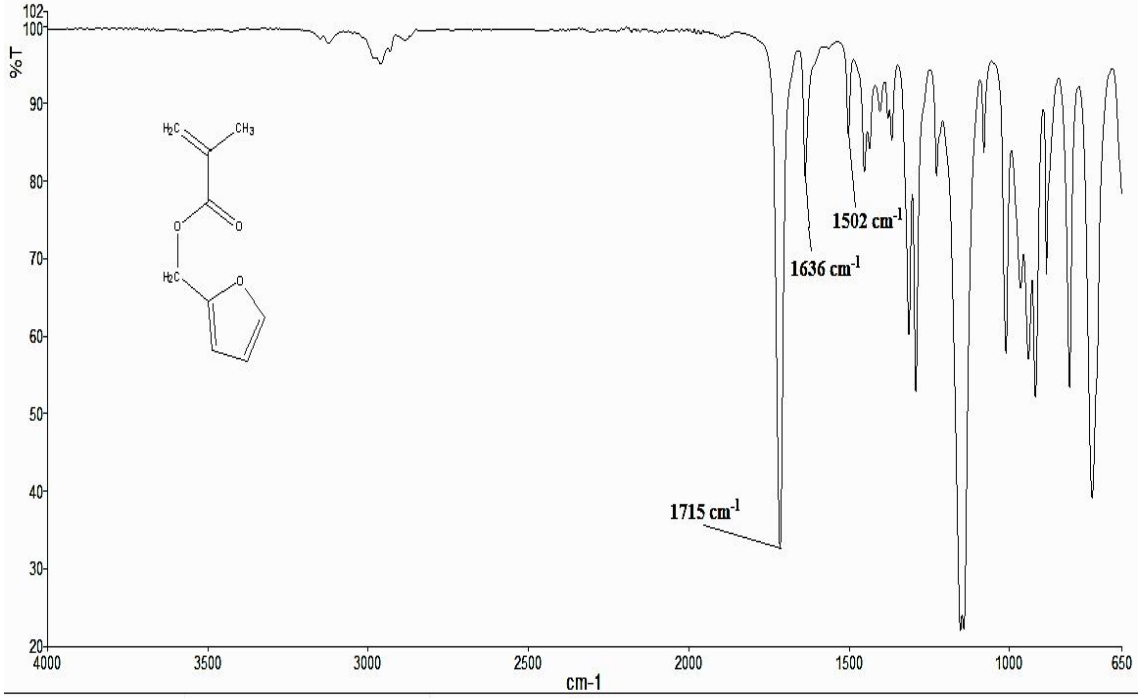
Yamada K., Nakano T., Okamoto Y., 1999, Free-Radical Copolymerization of Vinyl Esters Using Fluoroalcohols as Solvents: The Solvent Effect on the Monomer Reactivity Ratio, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan

Zengin H. B., 1999, Bazı Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Değişik Amit ve İmit Türevlerinin Sentezi ve Isısal Bozunması, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 52-145

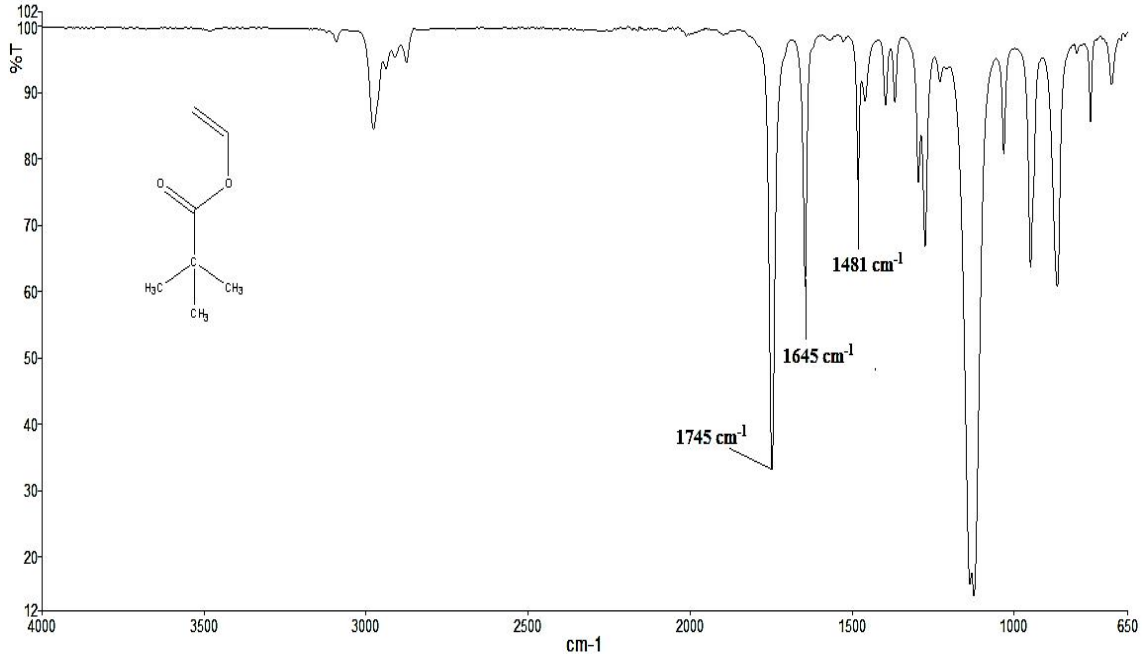
Zhou, P. ve Deng, Y., 1998. Preparation of Polymers and its applications: Maleic Anhydride, Chemical Journal of Chinese Universities

7. EKLER

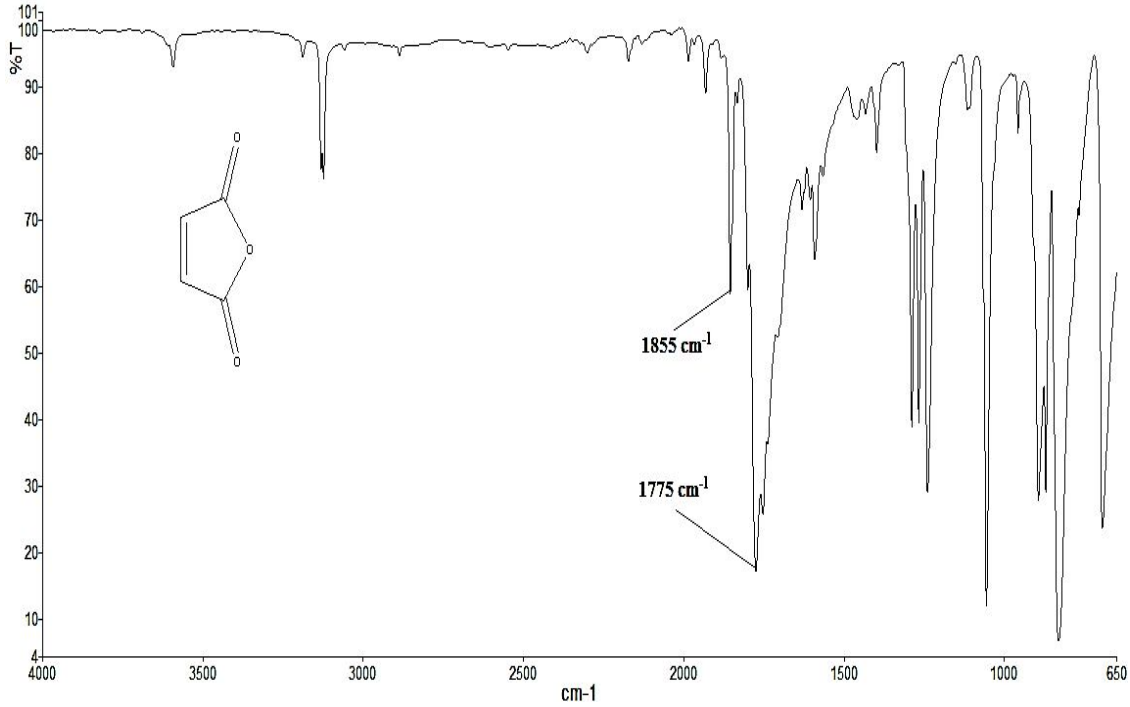
7.1. EK-1 FT-IR Spektrumları



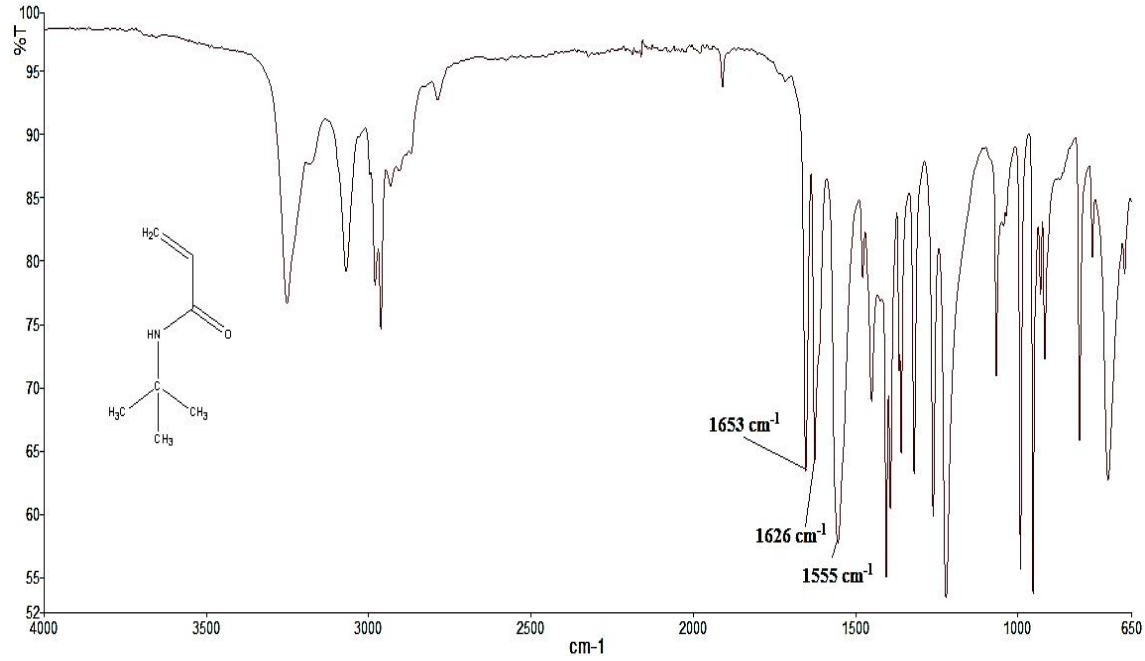
Şekil 7.1. Furfuril Metakrilat FT-IR spektrumu



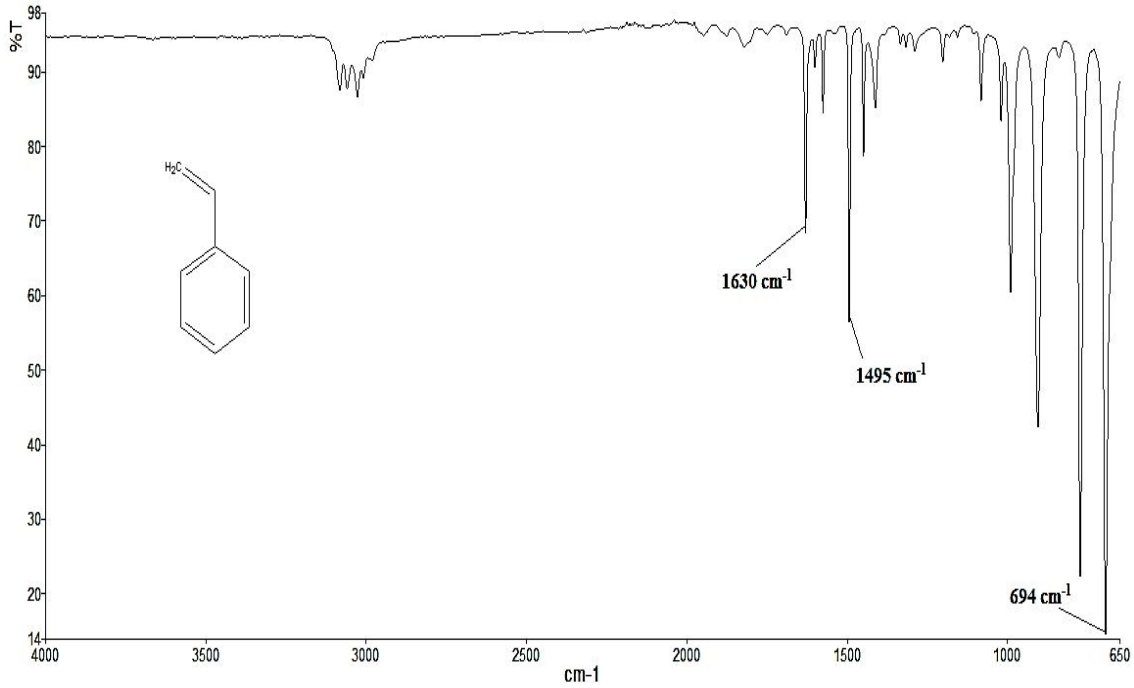
Şekil 7.2. Vinil Pilat FT-IR spektrumu



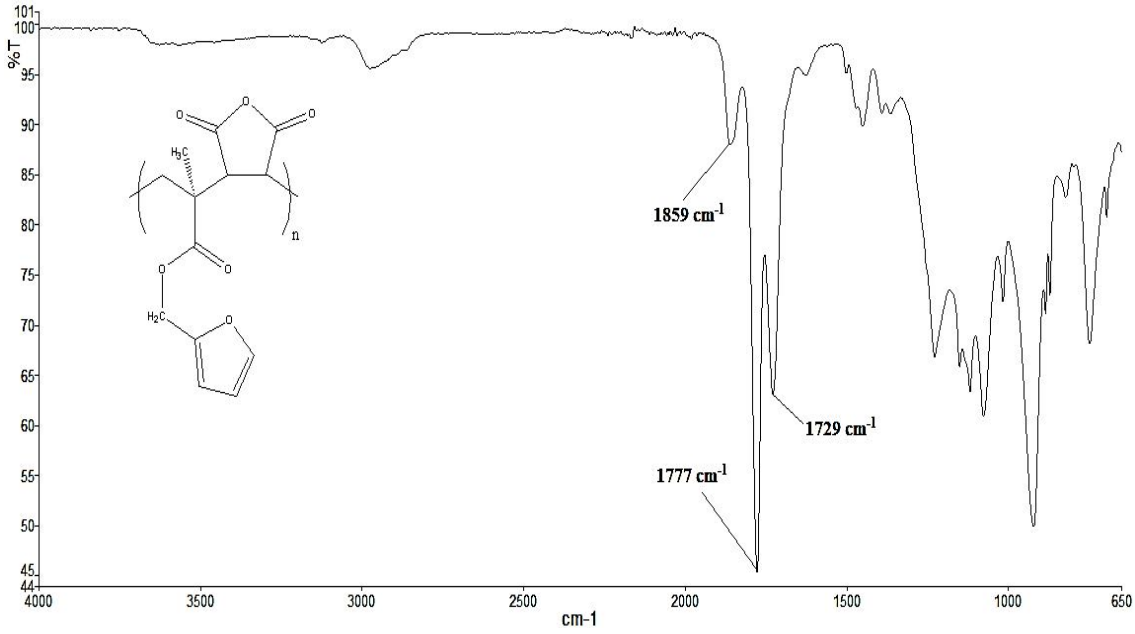
Şekil 7.3. Maleik Anhidrit FT-IR spektrumu



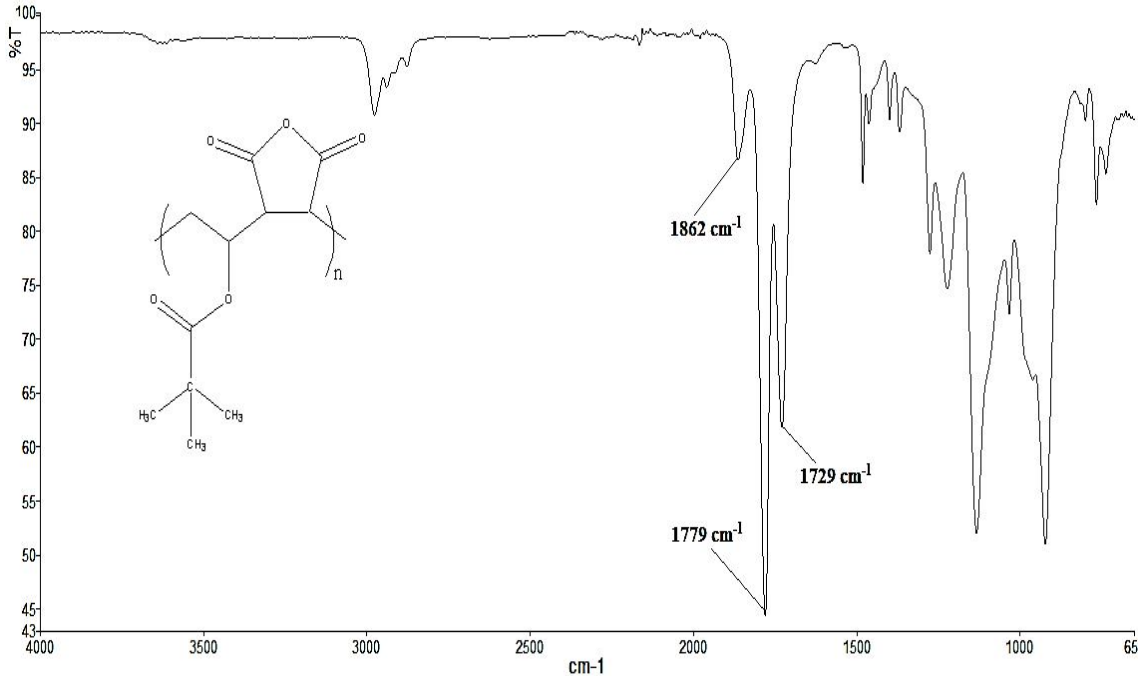
Şekil 7.4. N-ter-Bütil Akrilamit FT-IR spektrumu



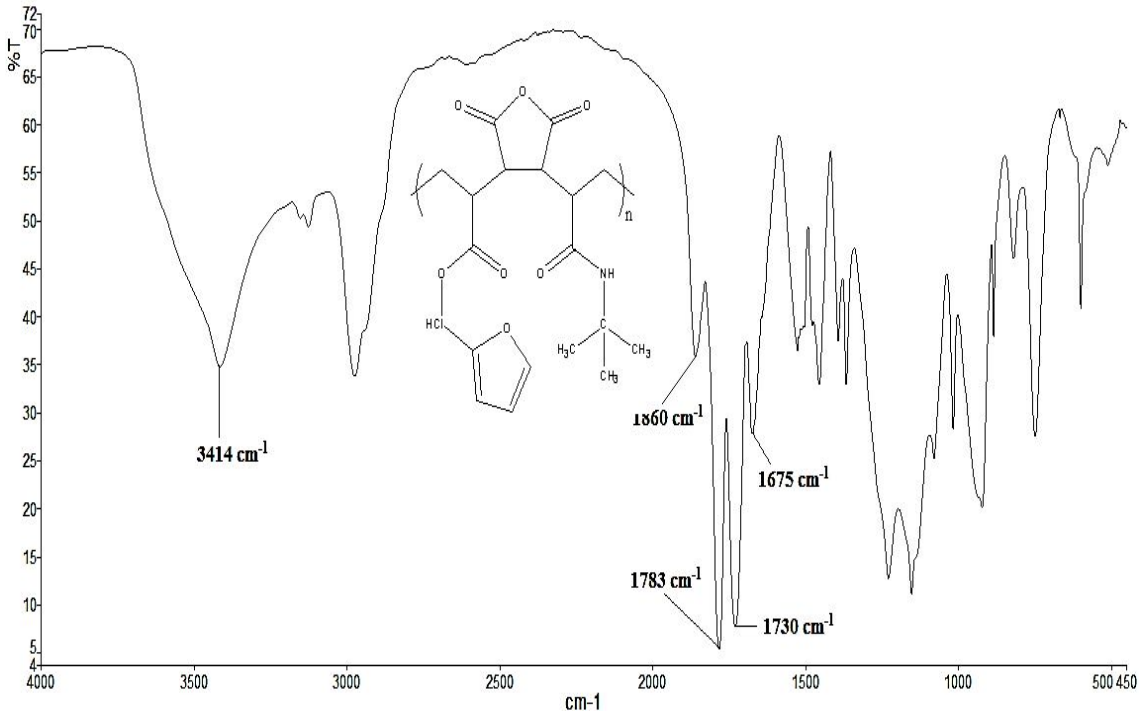
Şekil 7.5. Stiren FT-IR spektrumu



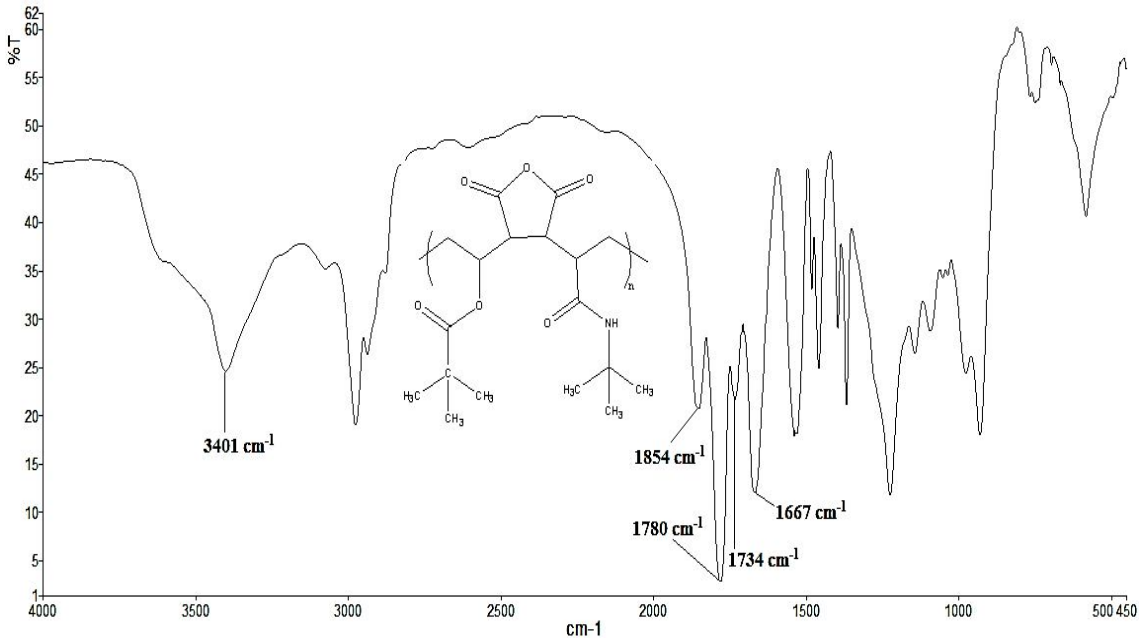
Şekil 7.6. Poli(FM-ko-MA) FT-IR spektrumu



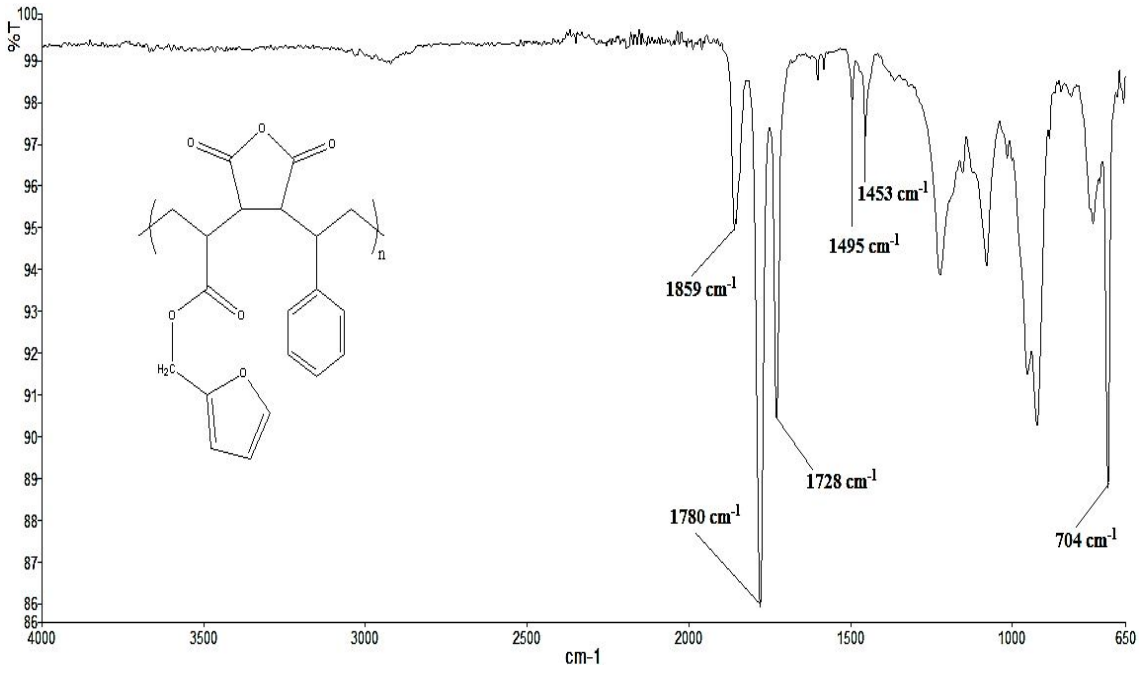
Şekil 7.7. Poli(VP-ko-MA) FT-IR spektrumu



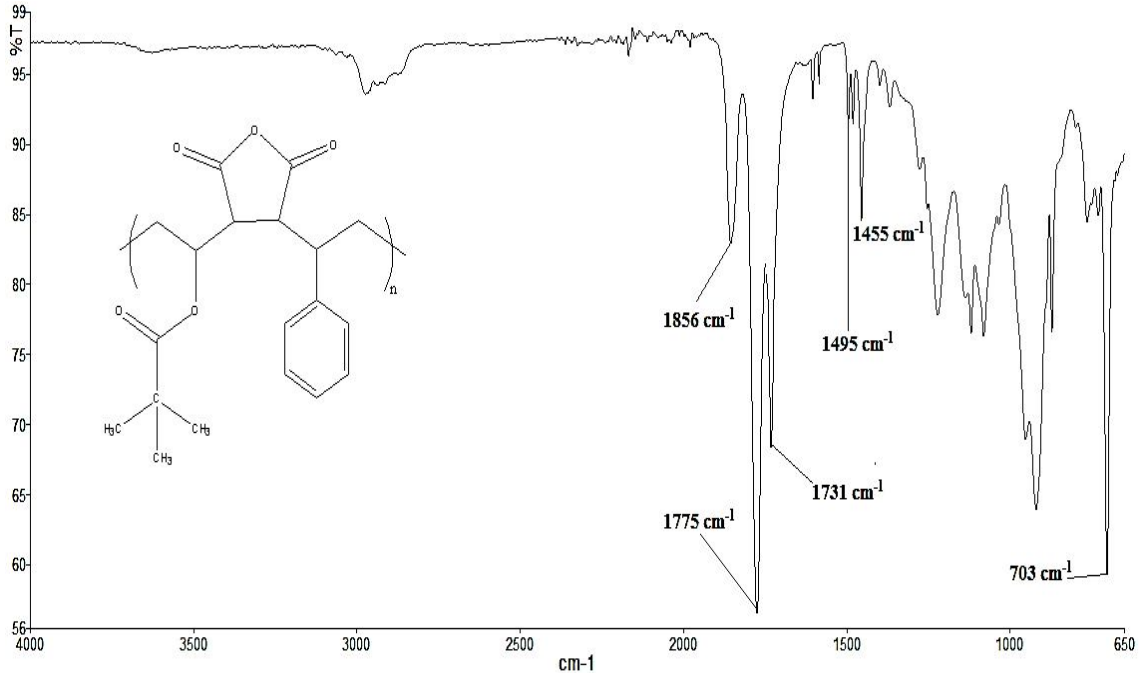
Şekil 7.8. Ter(FM-MA-NTBA) FT-IR spektrumu



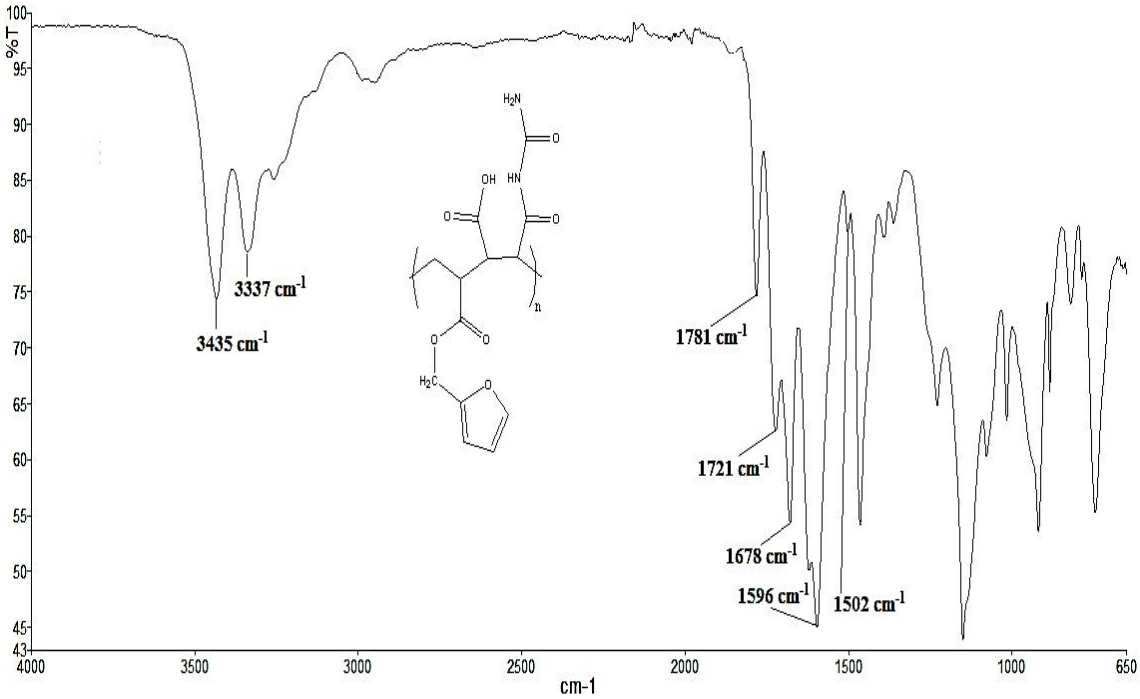
Şekil 7.9. Ter(VP-MA-NTBA) FT-IR spektrumu



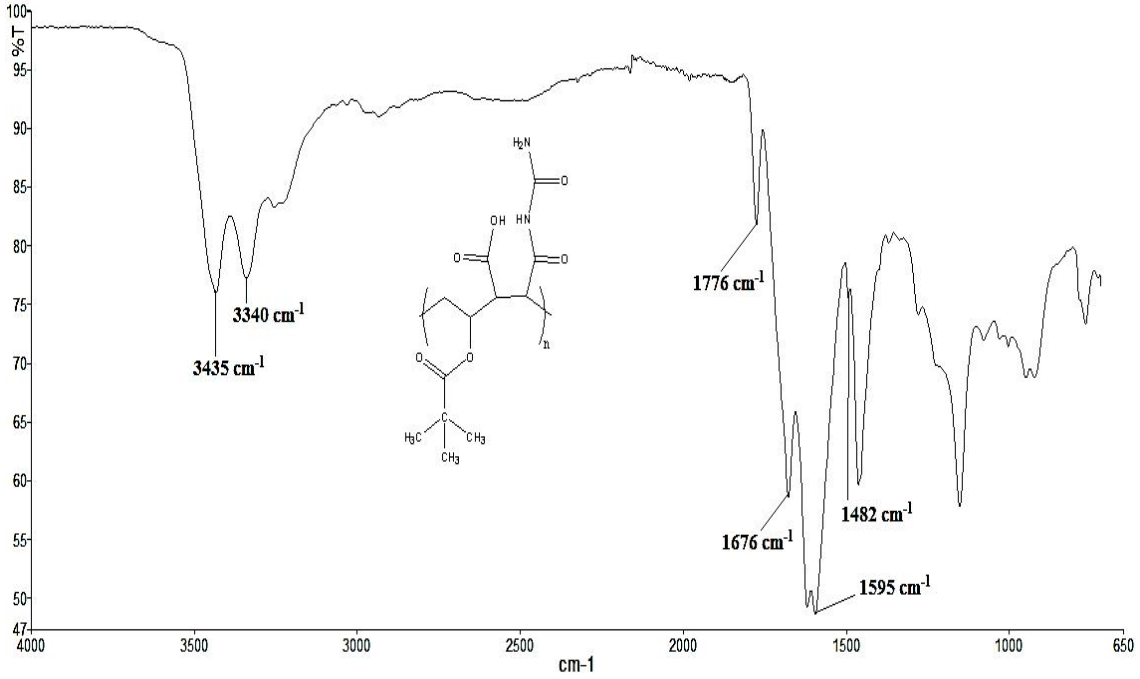
Şekil 7.10. Ter(FM-MA-Str) FT-IR spektrumu



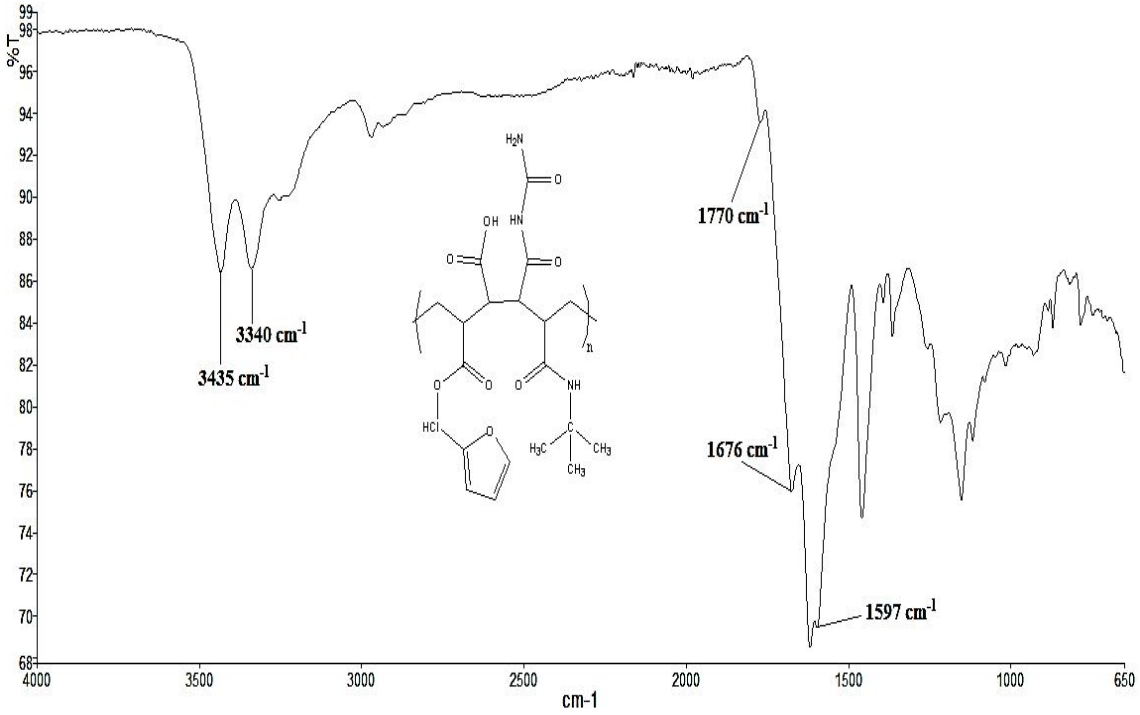
Şekil 7.11. Ter(VP-MA-Str) FT-IR spektrumu



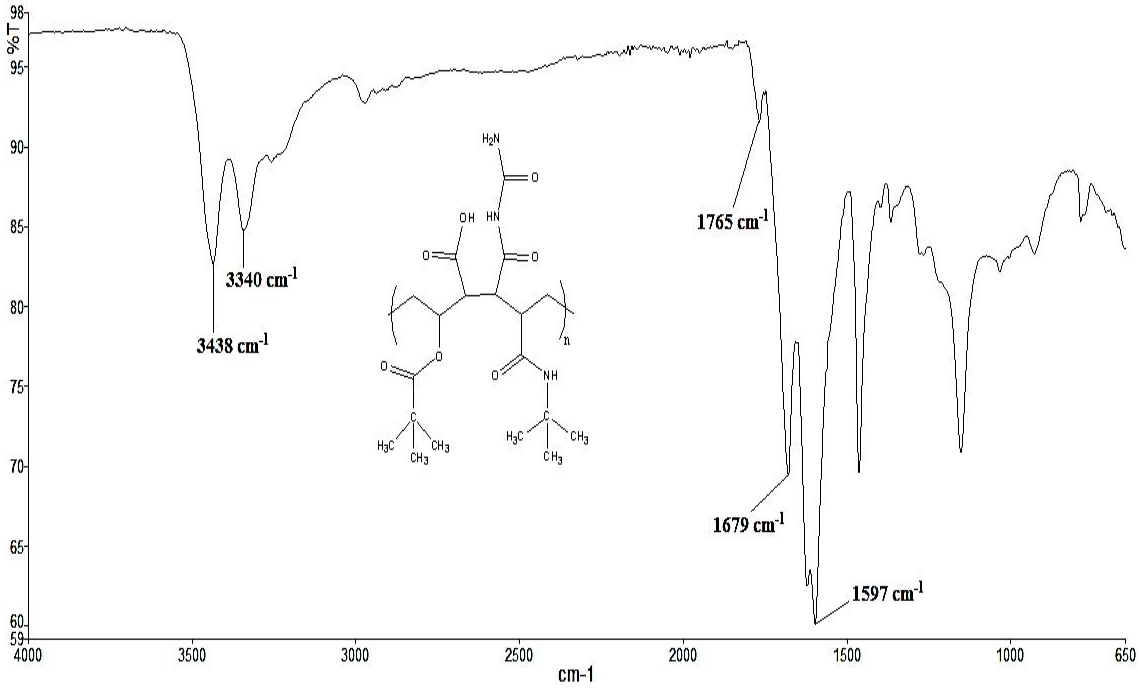
Şekil 7.12. Poli(FM-ko-MA) modifiye Üre FT-IR spektrumu



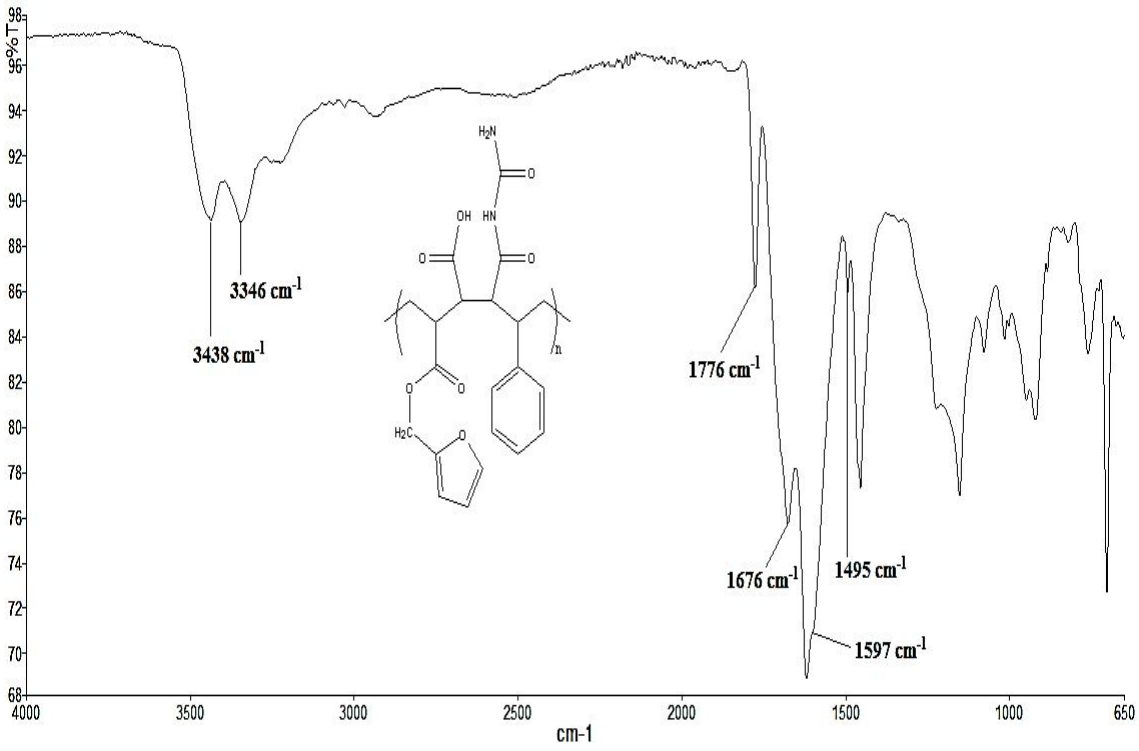
Şekil 7.13. Poli(VP-ko-MA) modifiye Üre FT-IR spektrumu



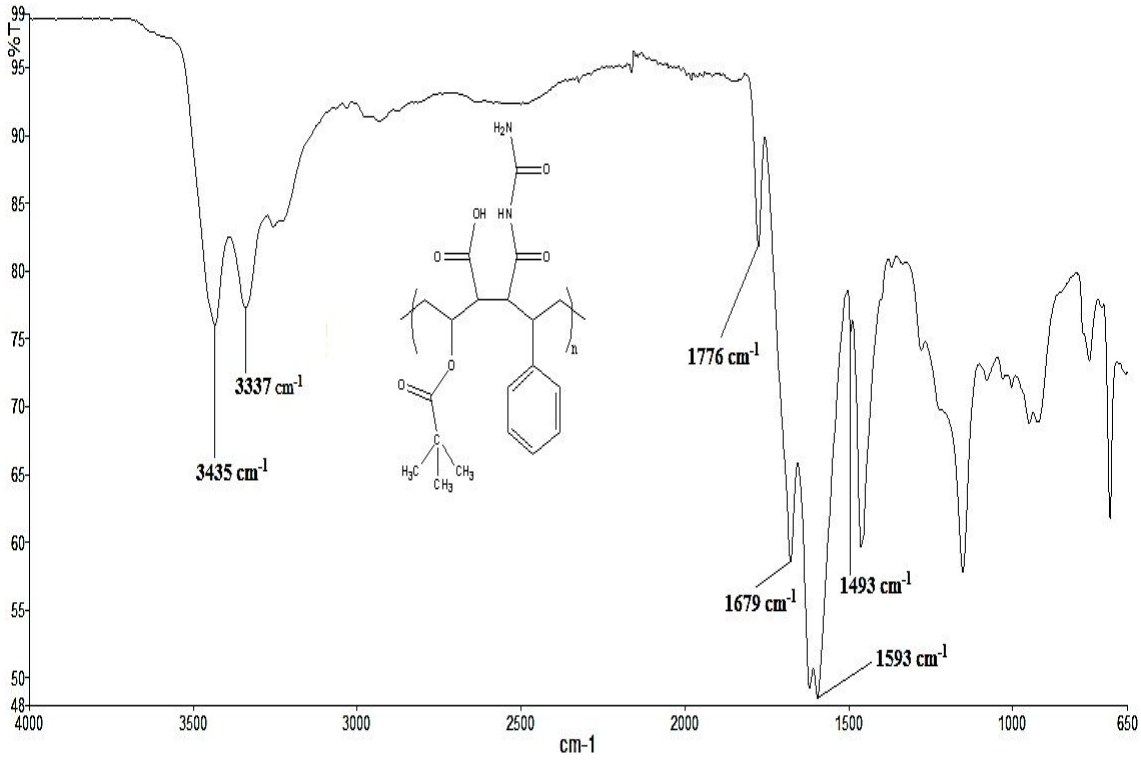
Şekil 7.14. Ter(FM-MA-NTBA) modifiye Üre FT-IR spektrumu



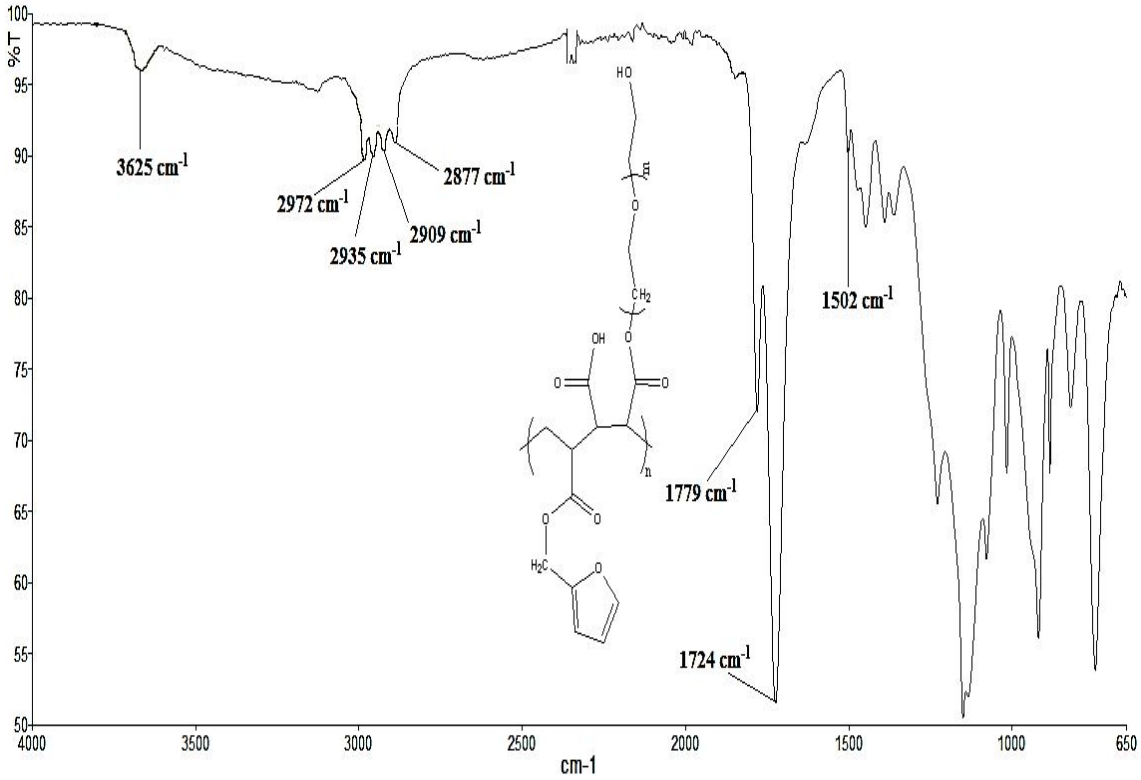
Şekil 7.15. Ter(VP-MA-NTBA) modifiye Üre FT-IR spektrumu



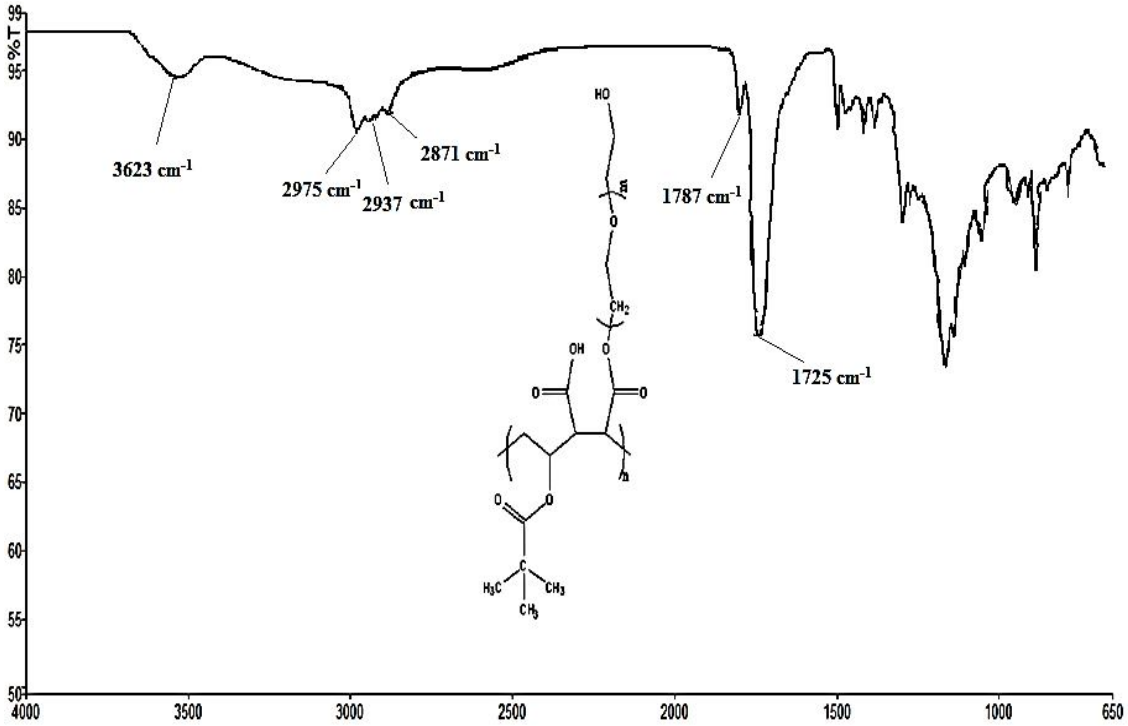
Şekil 7.16. Ter(FM-MA-Str) modifiye Üre FT-IR spektrumu



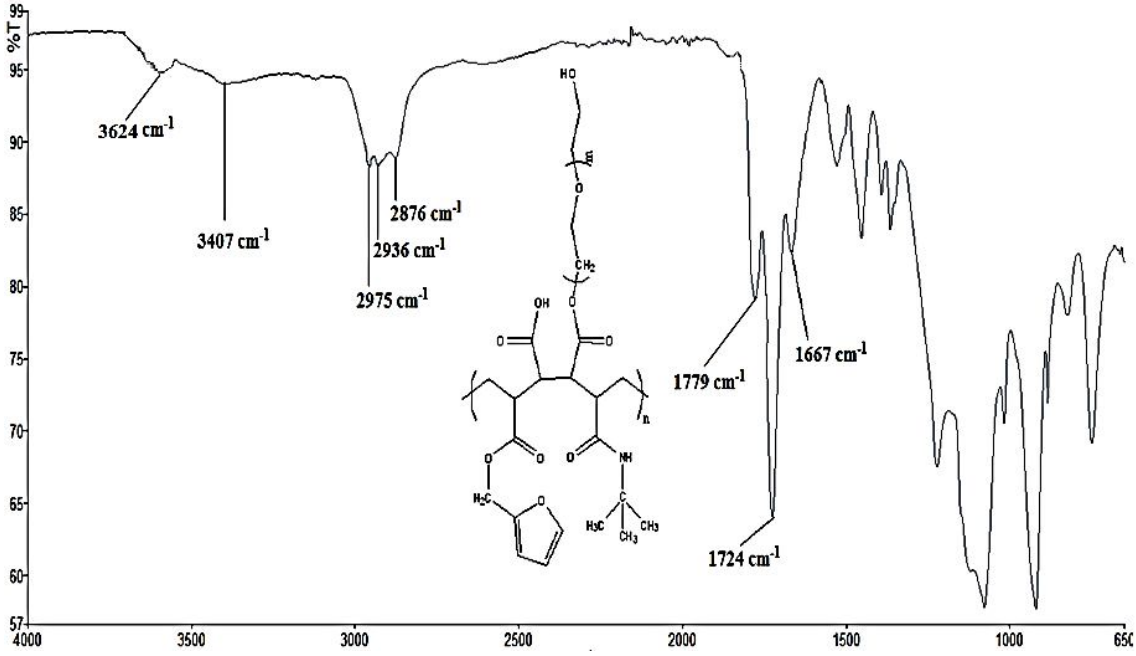
Şekil 7.17. Ter(VP-MA-Str) modifiye Üre FT-IR spektrumu



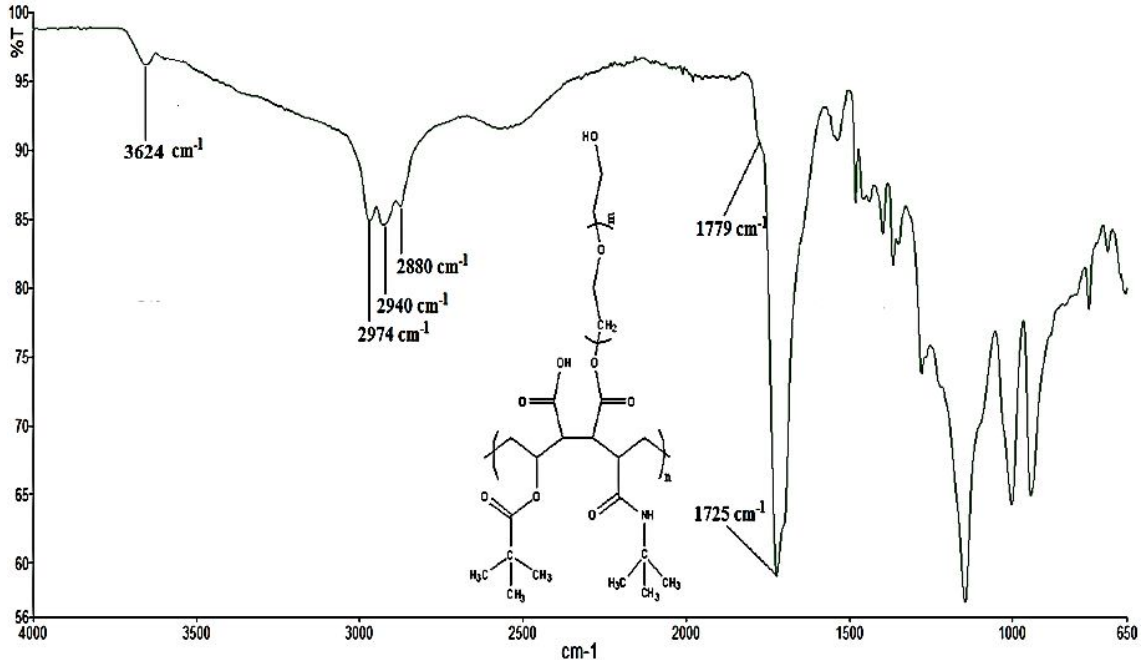
Şekil 7.18. Poli(FM-ko-MA) modifiye PEG FT-IR spektrumu



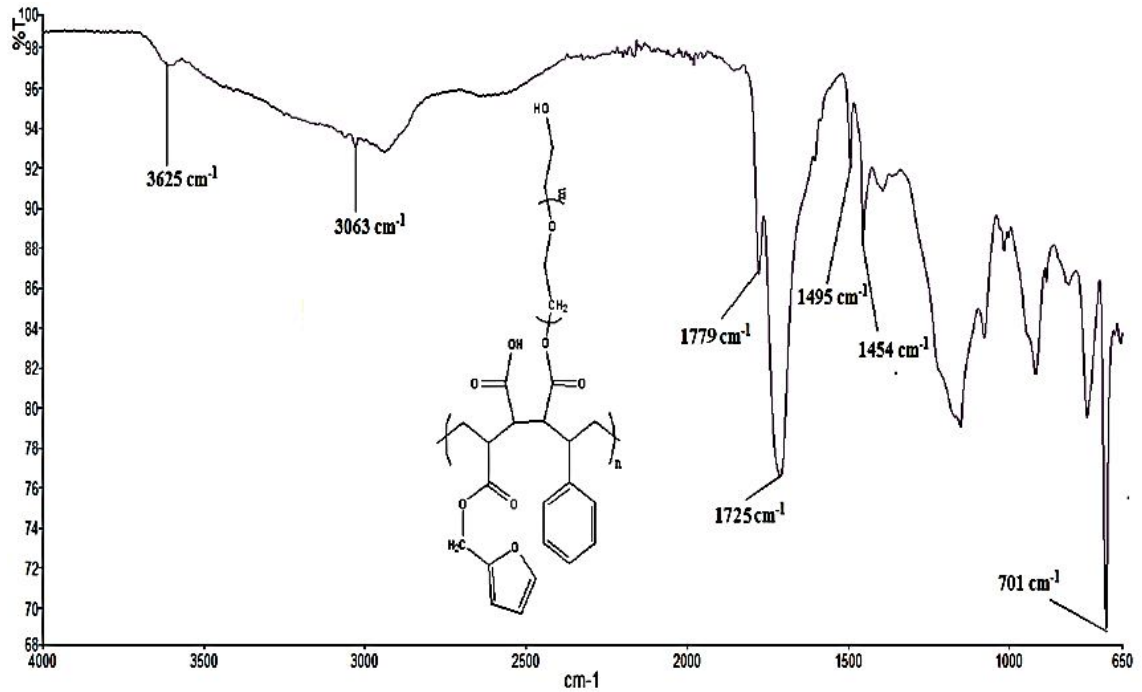
Şekil 7.19. Poli(VP-ko-MA) modifiye PEG FT-IR spektrumu



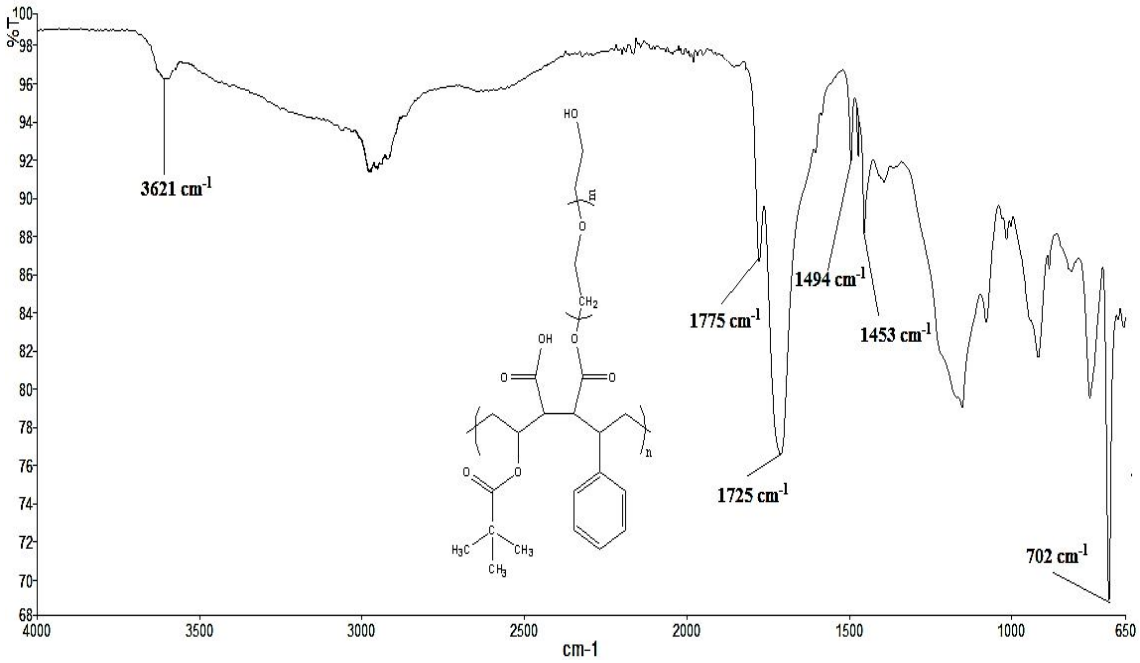
Şekil 7.20. Ter(FM-MA-NTBA) modifiye PEG FT-IR spektrumu



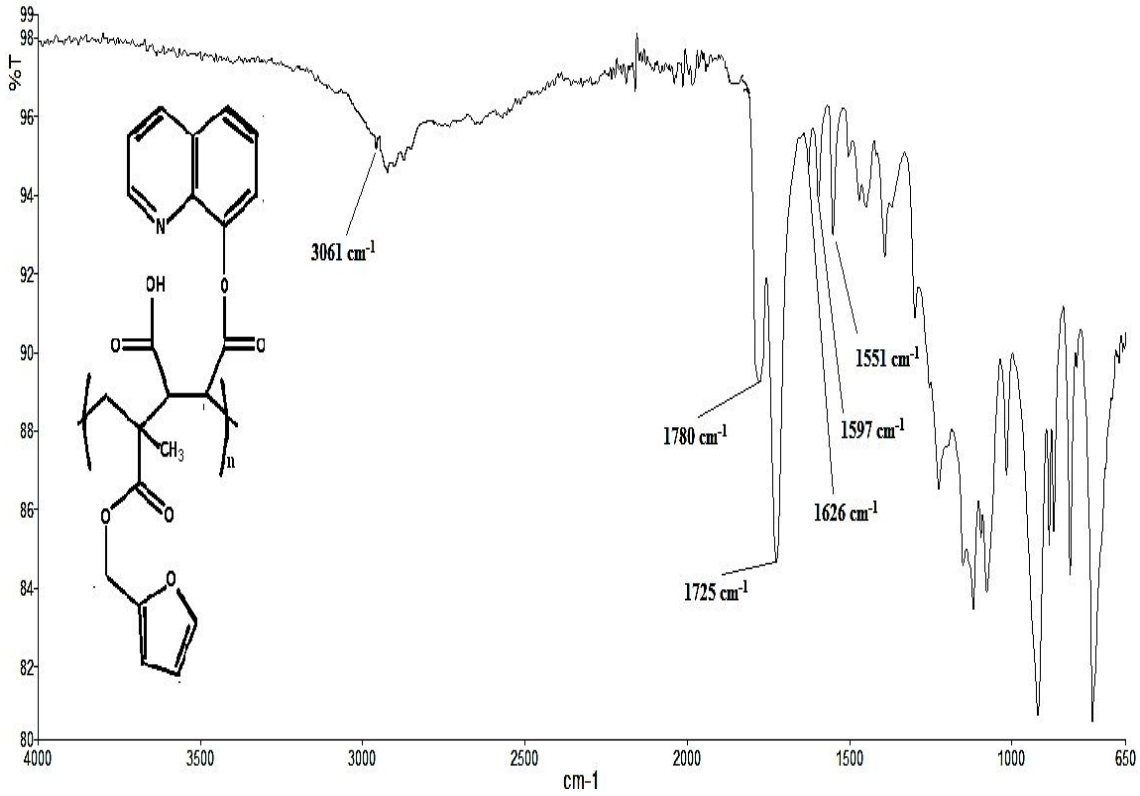
Şekil 7.21. Ter(VP-MA-NTBA) modifiye PEG FT-IR spektrumu



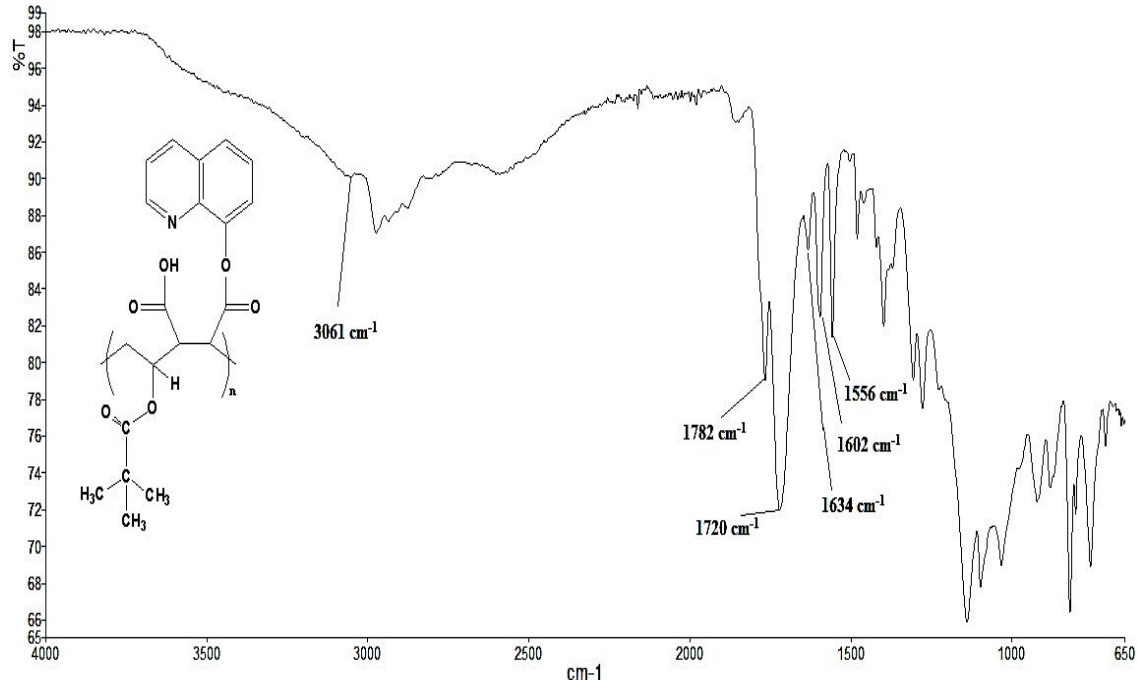
Şekil 7.22. Ter(FM-MA-Str) modifiye PEG FT-IR spektrumu



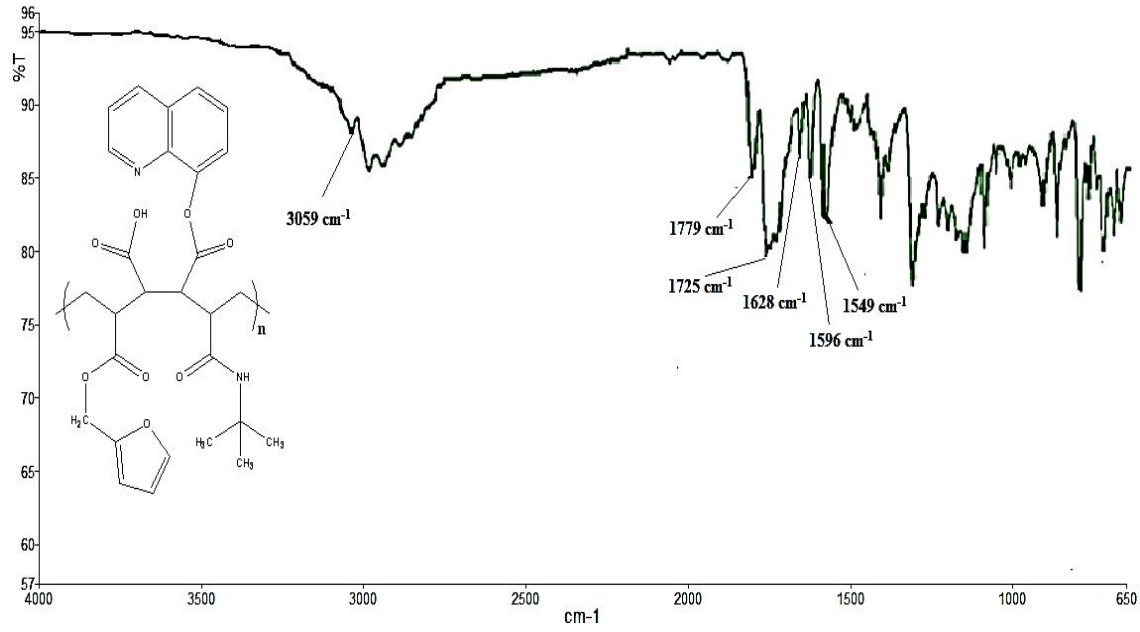
Şekil 7.23. Ter(VP-MA-Str) modifiye PEG FT-IR spektrumu



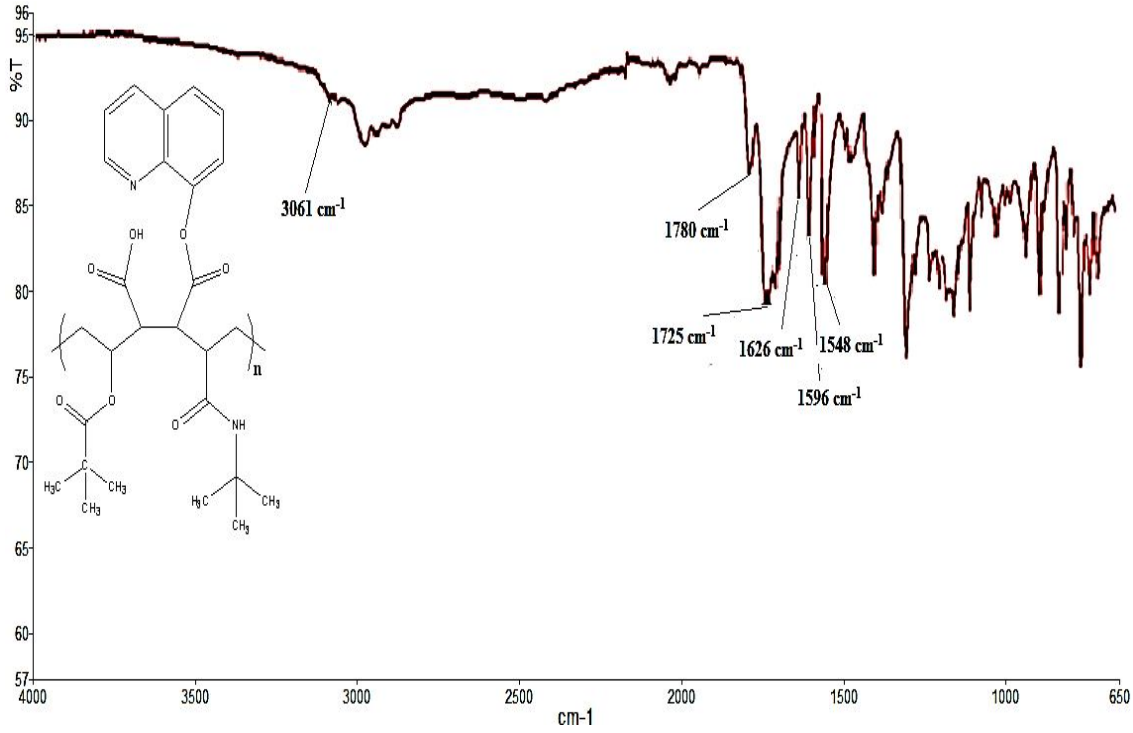
Şekil 7.24. Poli(FM-MA) modifiye 8-HQ FT-IR spektrumu



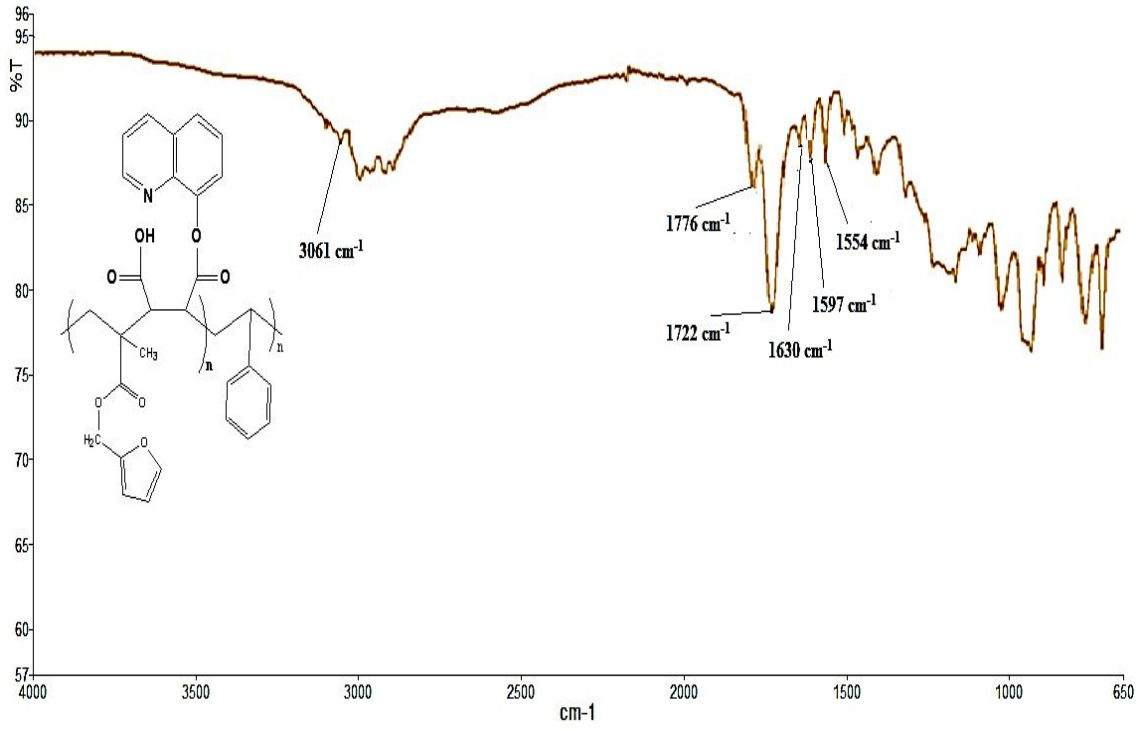
Şekil 7.25. Poli(VP-MA) modifiye 8-HQ FT-IR spektrumu



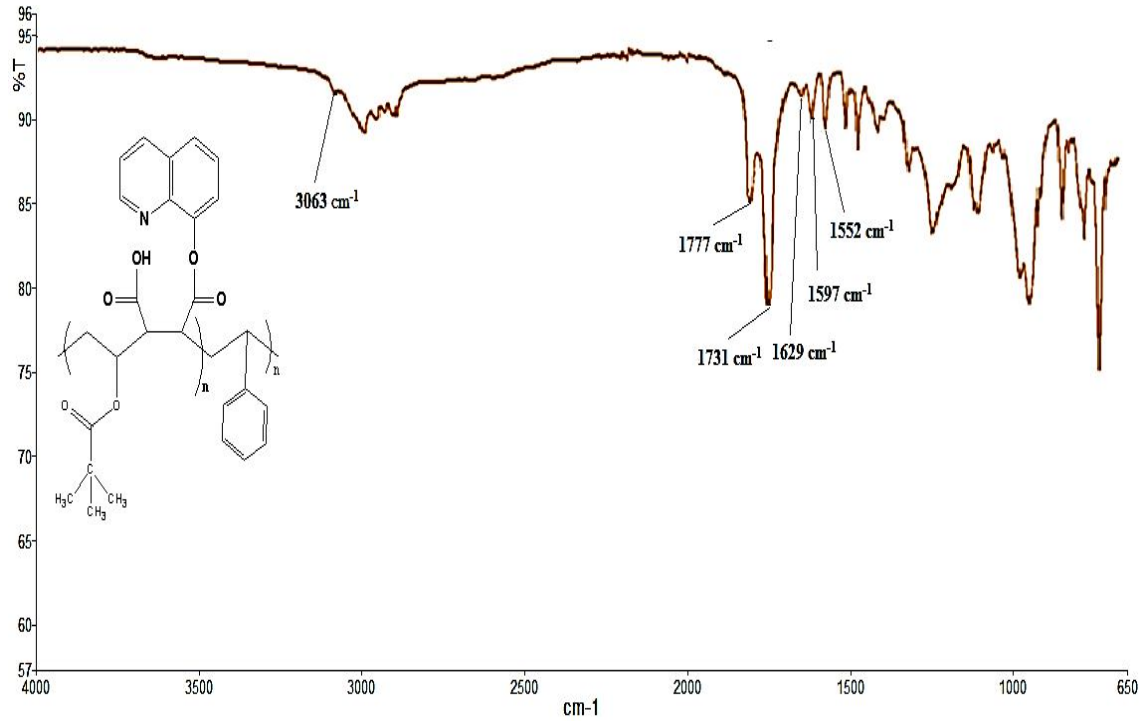
Şekil 7.26. Ter(FM-MA-NTBA) modifiye 8-HQ FT-IR spektrumu



Şekil 7.27. Ter(VP-MA-NTBA) modifiye 8-HQ FT-IR spektrumu

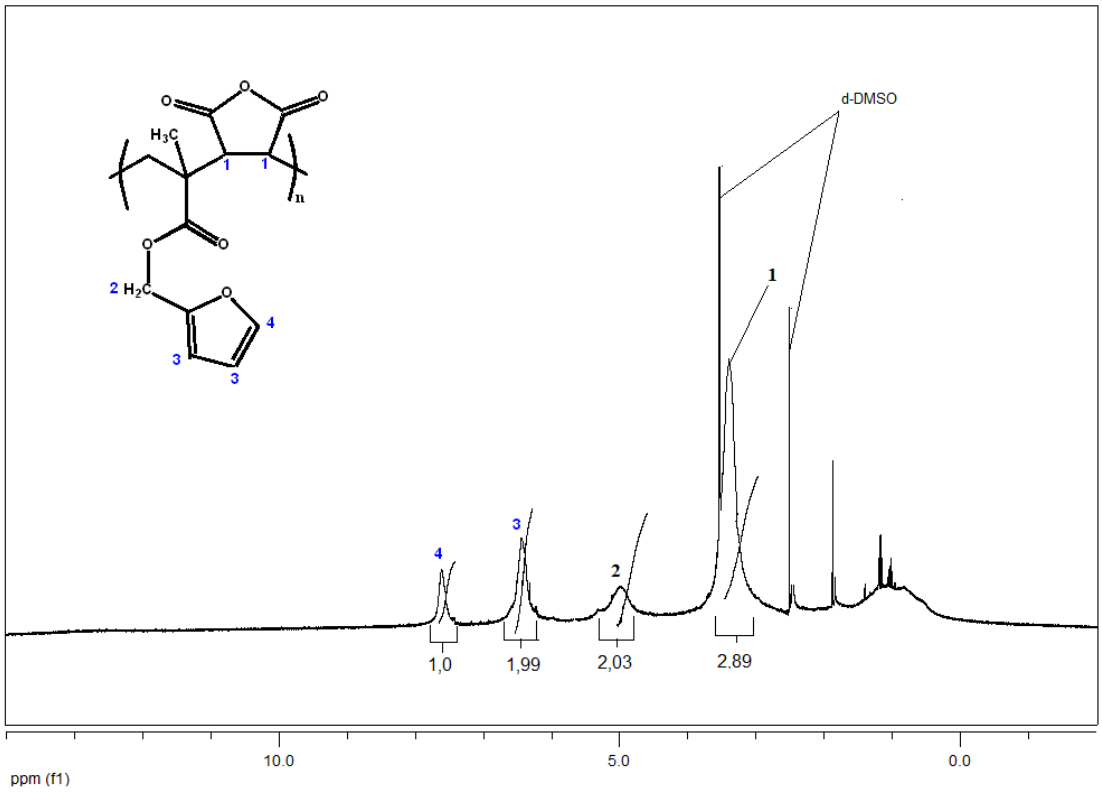


Şekil 7.28. Ter(FM-MA-Str) modifiye 8-HQ FT-IR spektrumu

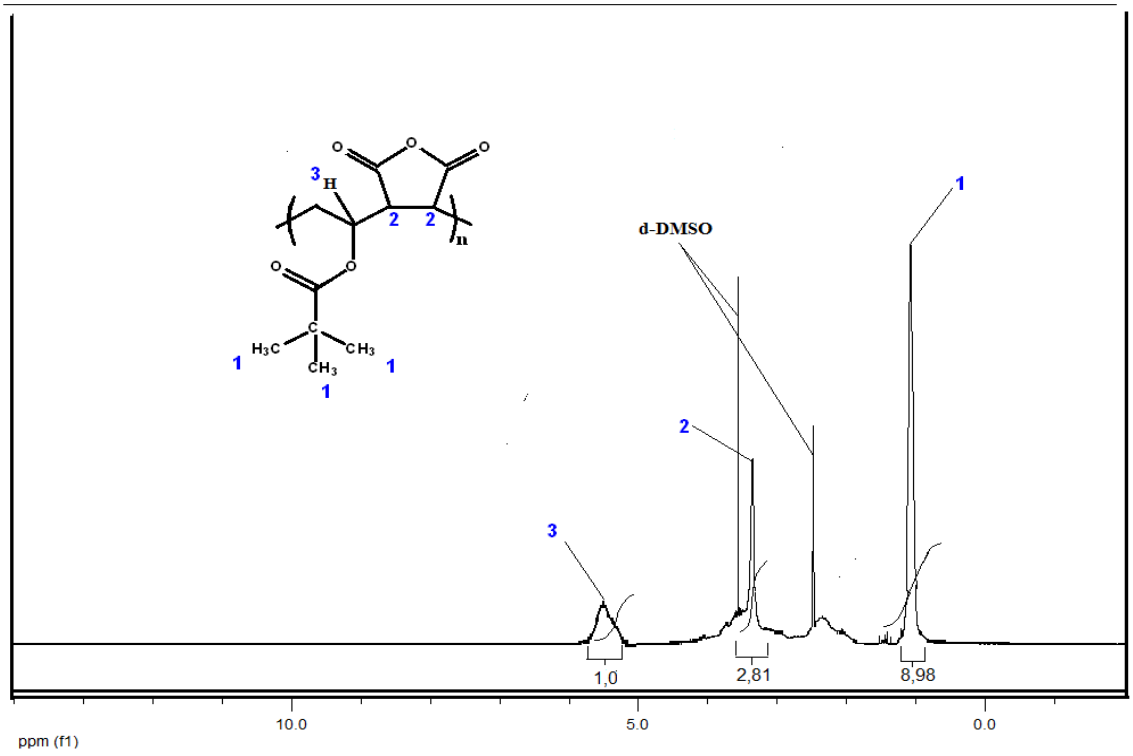


Şekil 7.29. Ter(VP-MA-Str) modifiye 8-HQ FT-IR spektrumu

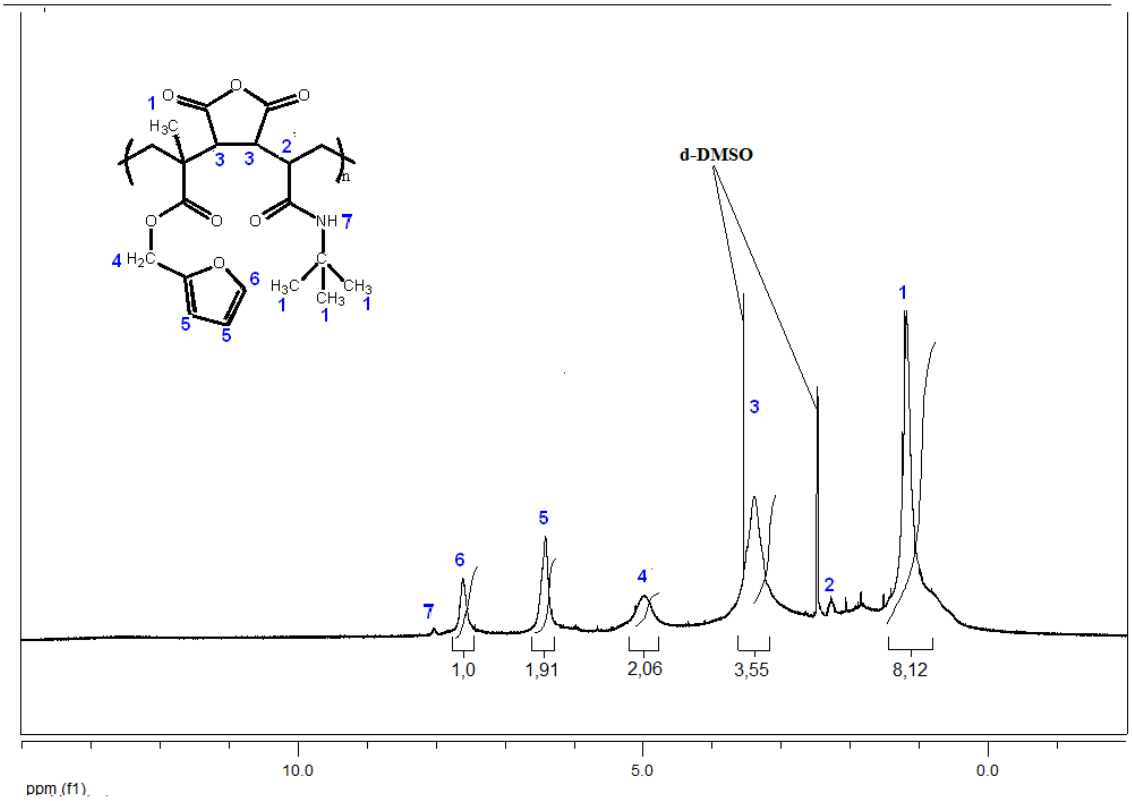
7.2. EK-2 ^{1}H-NMR Spektrumları



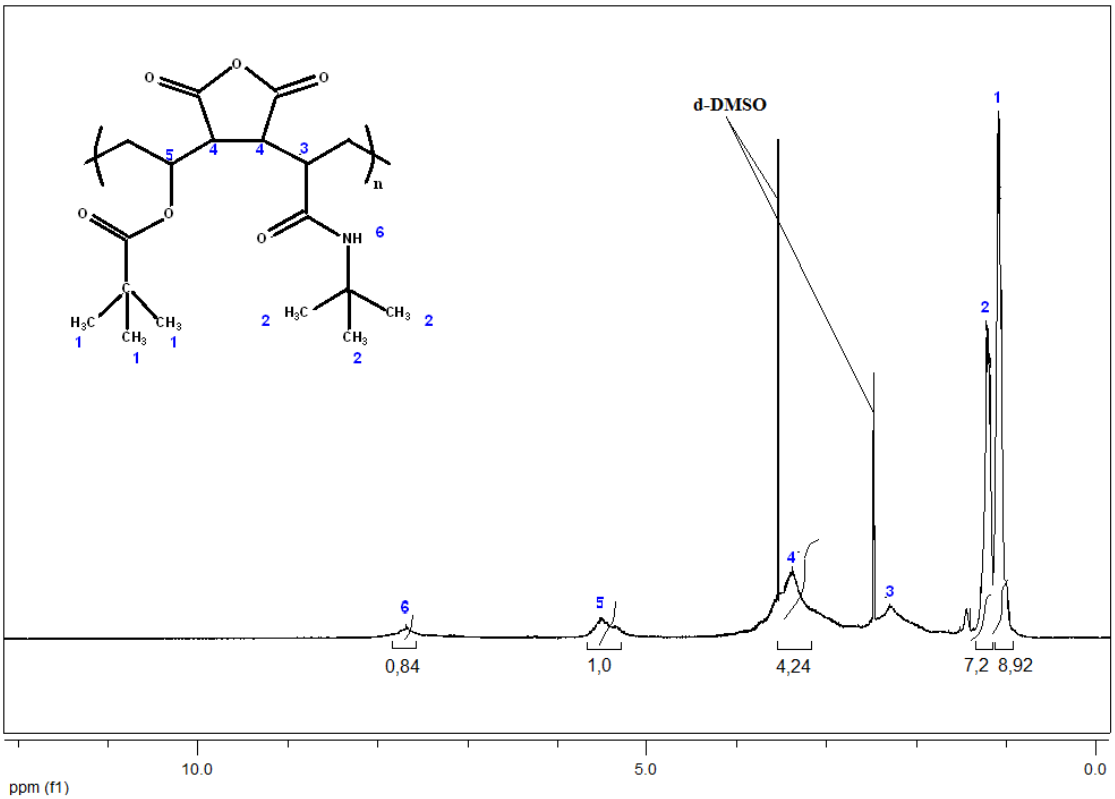
Şekil 7.30. Poli(FM-MA) kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



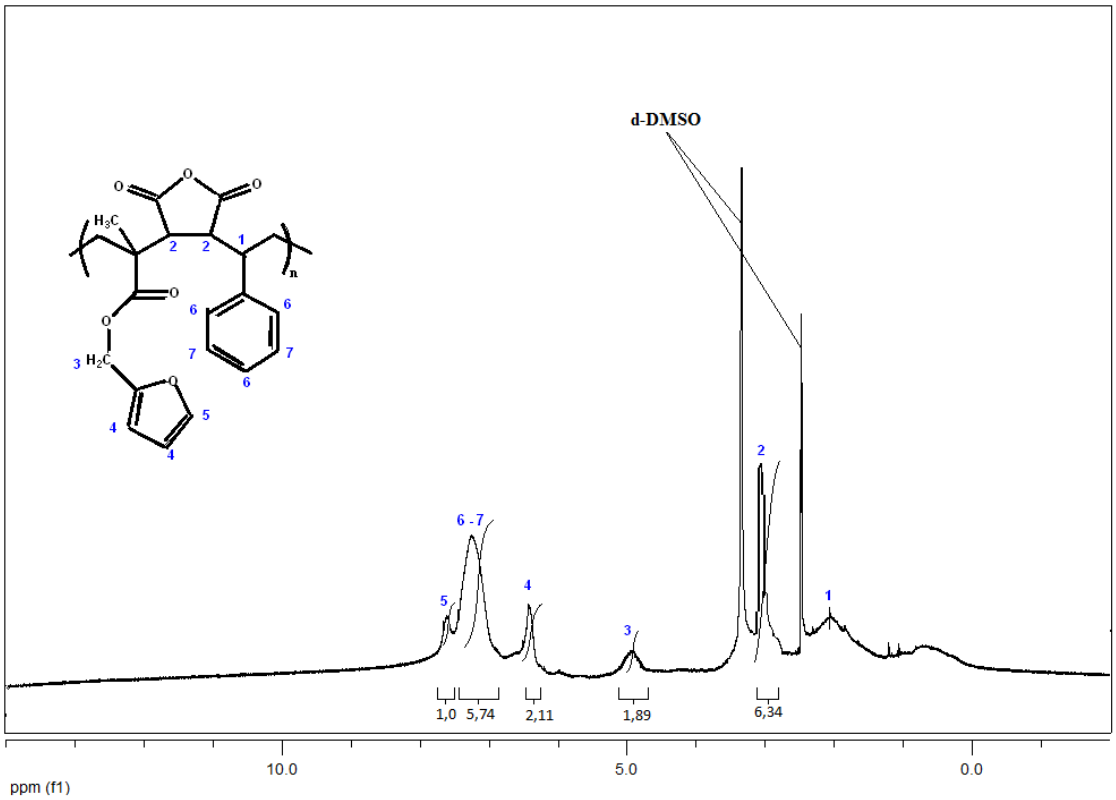
Şekil 7.31. Poli(VP-MA) kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



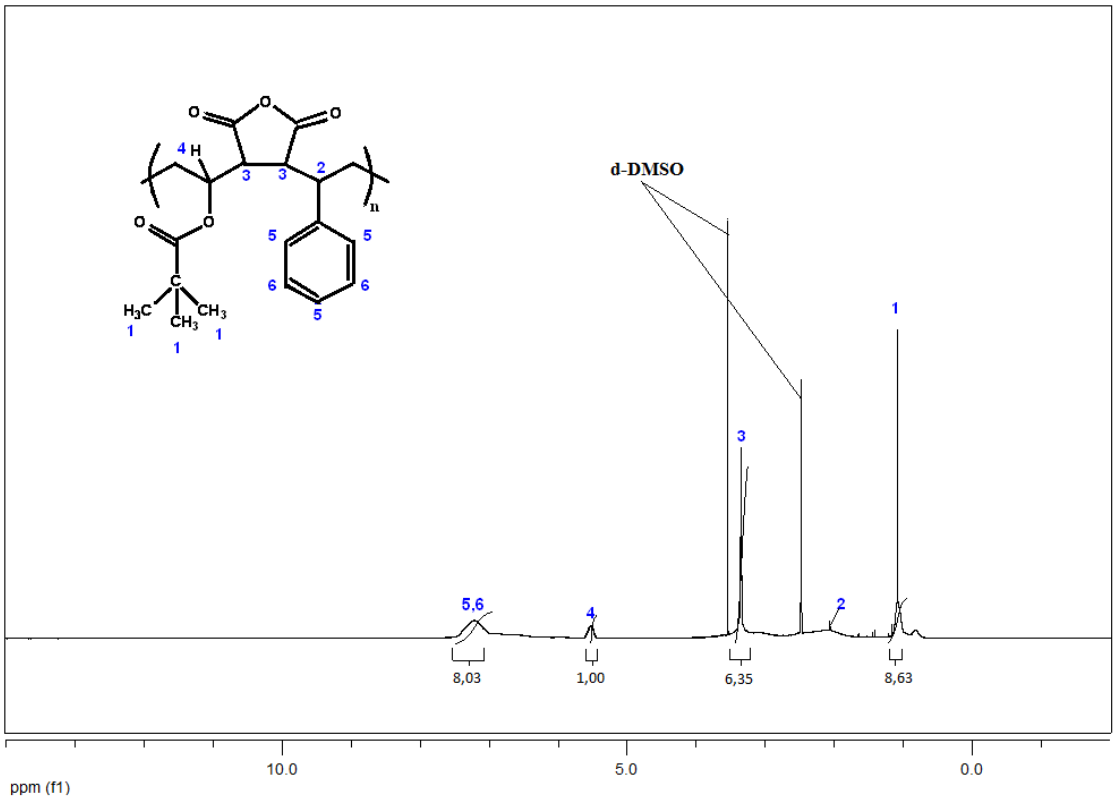
Şekil 7.32. Ter(FM-MA-NTBA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



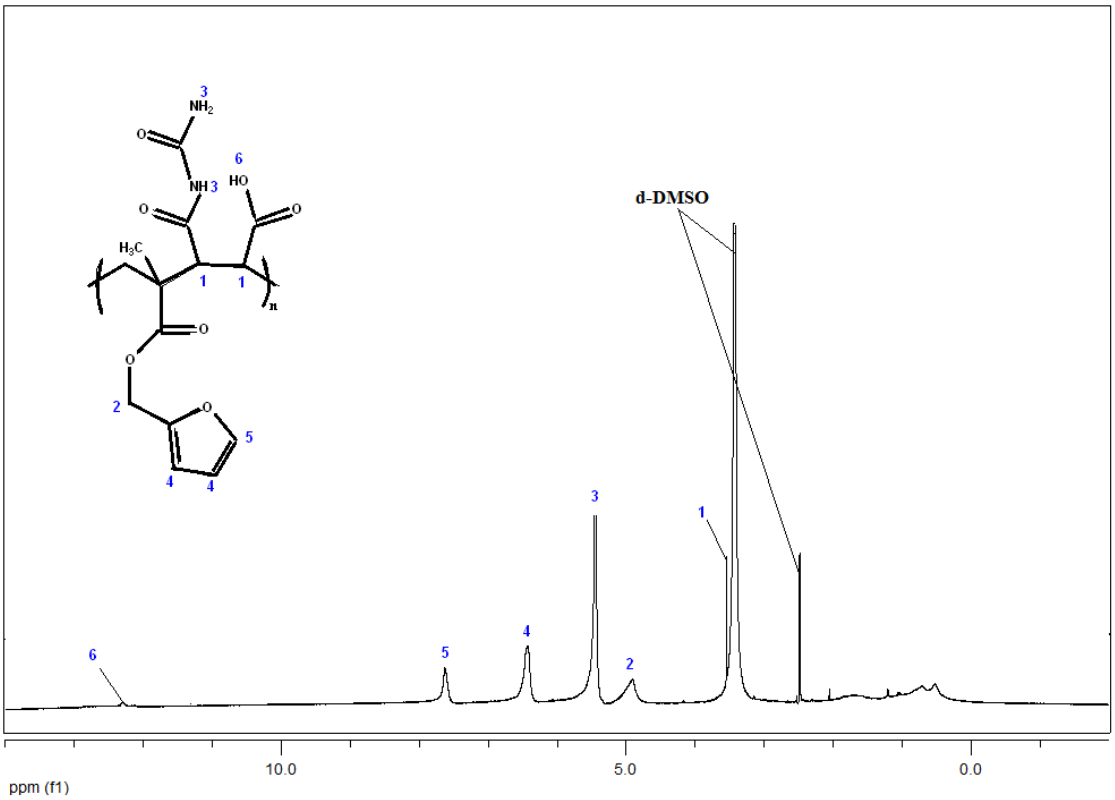
Şekil 7.33. Ter(VP-MA-NTBA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



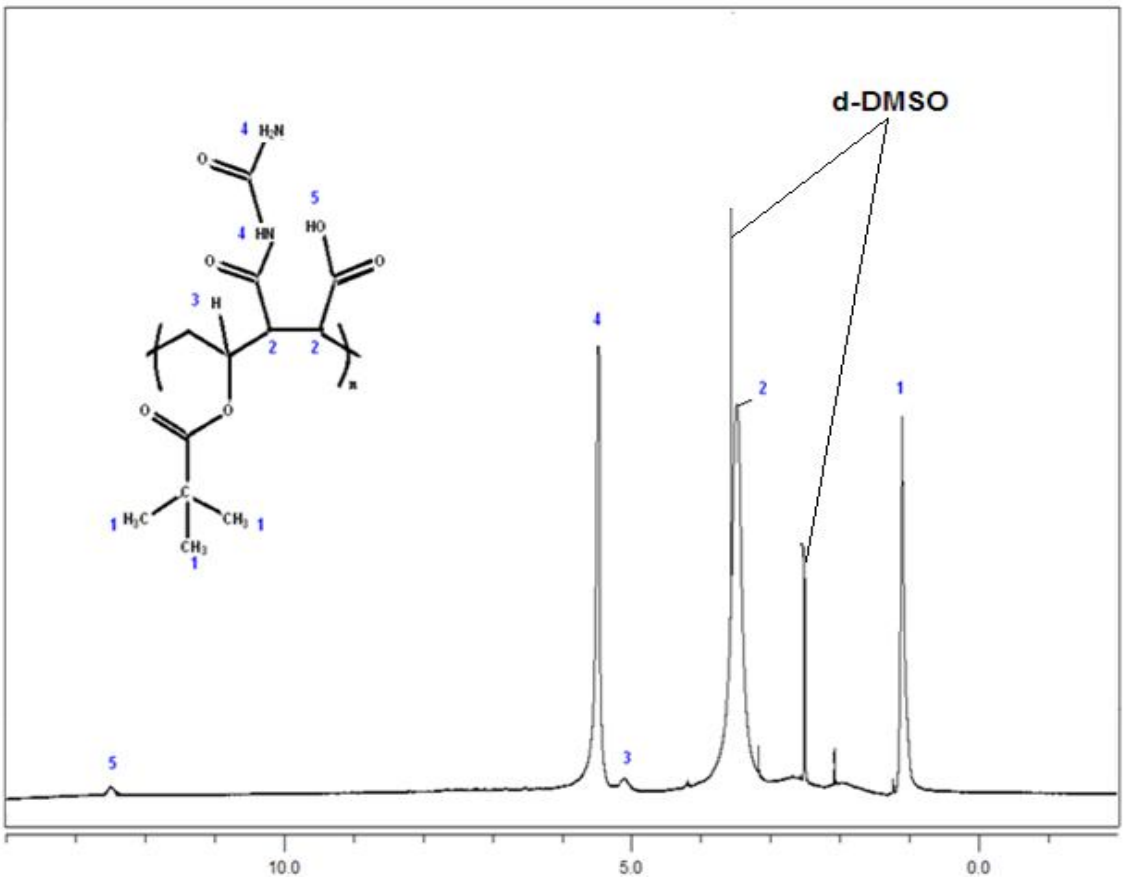
Şekil 7.34. Ter(FM-MA-Str) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



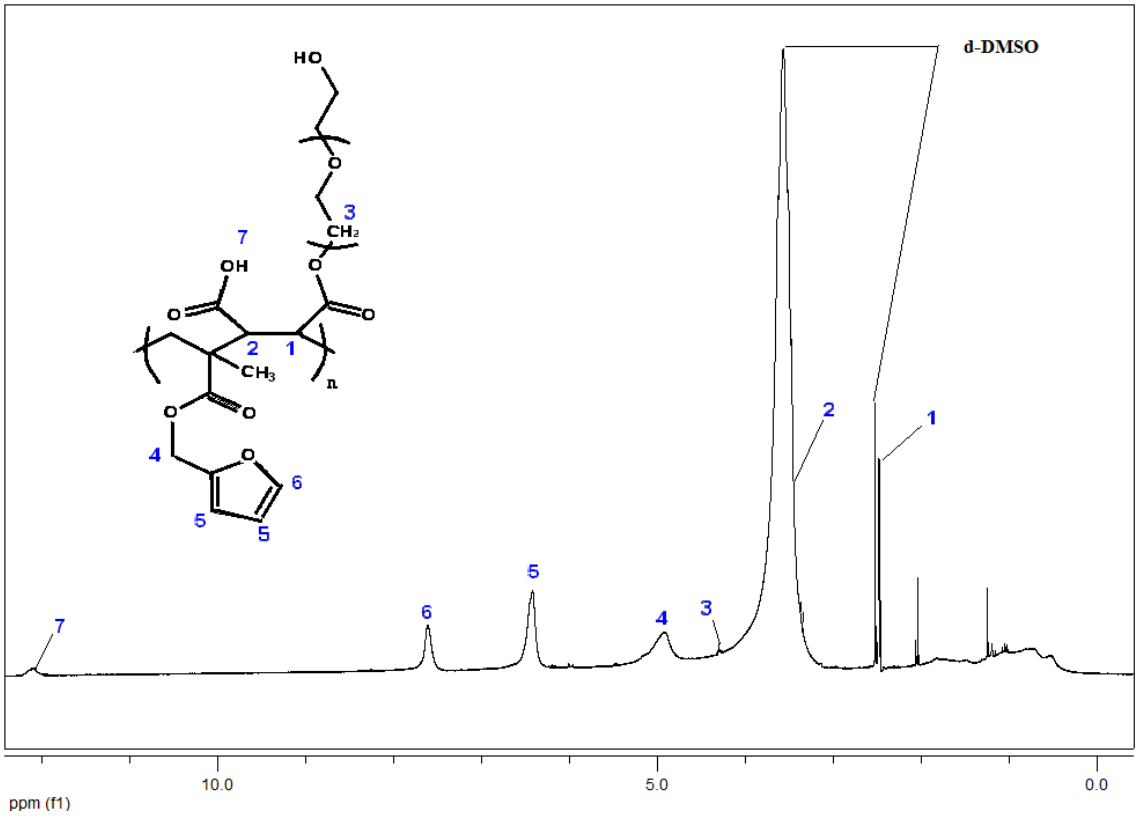
Şekil 7.35. Ter(VP-MA-Str) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



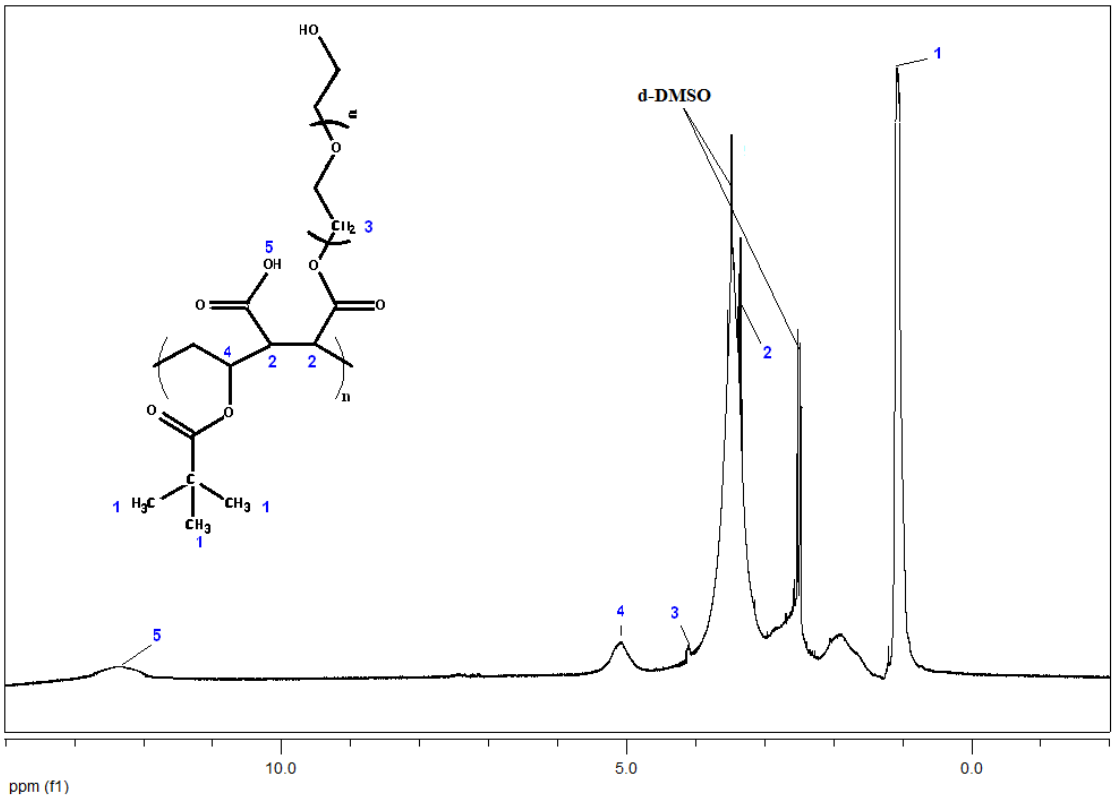
Şekil 7.36. Poli(FM-ko-MA) modifiye Üre'nin ^{1}H-NMR spektrumu



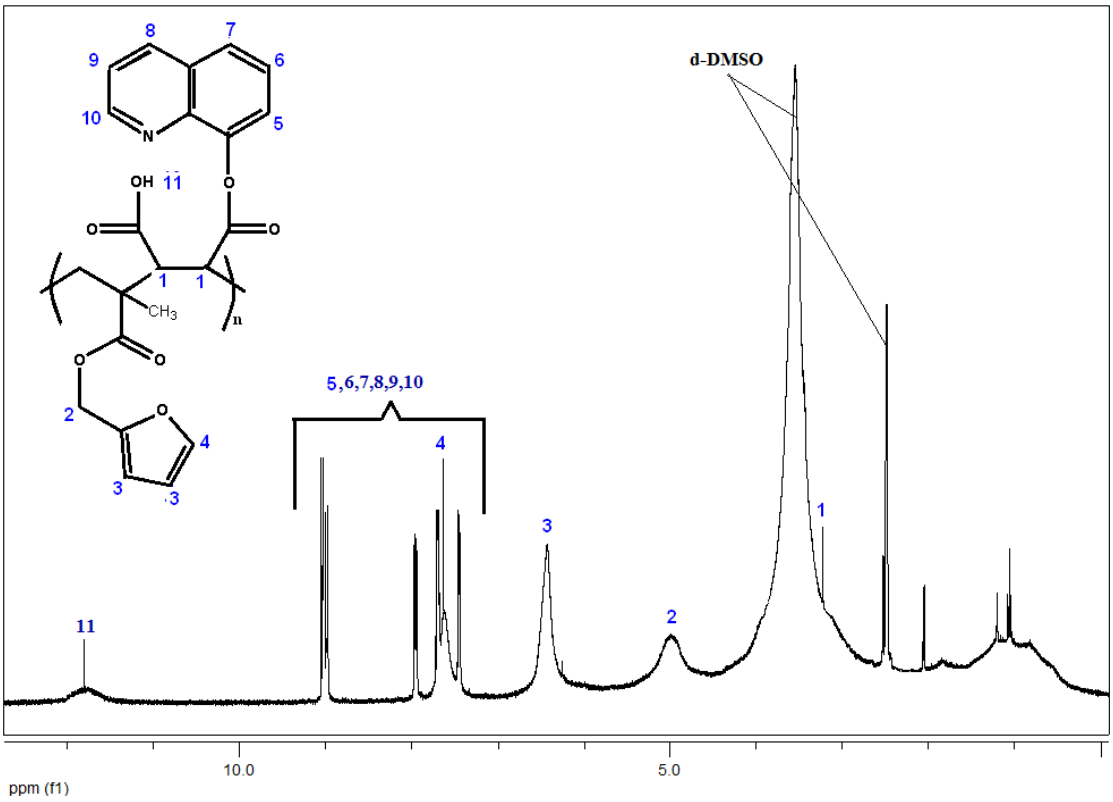
Şekil 7.37. Poli(VP-ko-MA) modifiye Üre'nin ^{1}H-NMR spektrumu



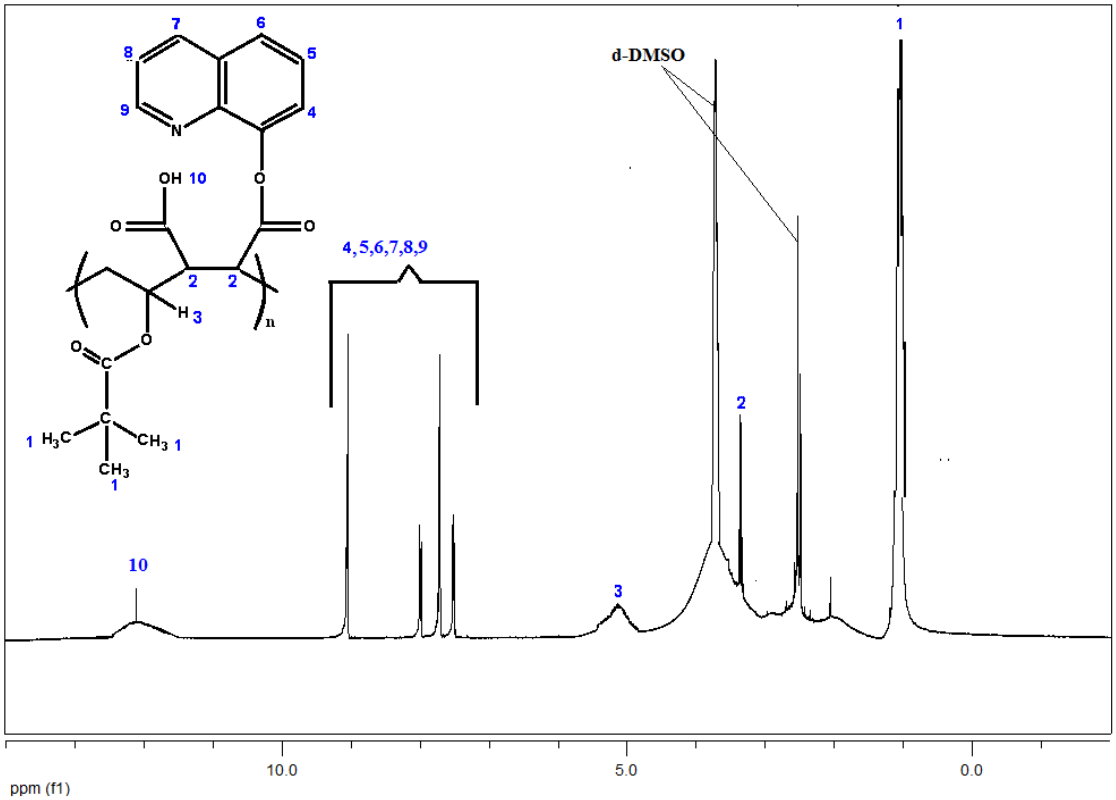
Şekil 7.38. Poli(FM-ko-MA) modifiye PEG'in ^{1}H-NMR spektrumu



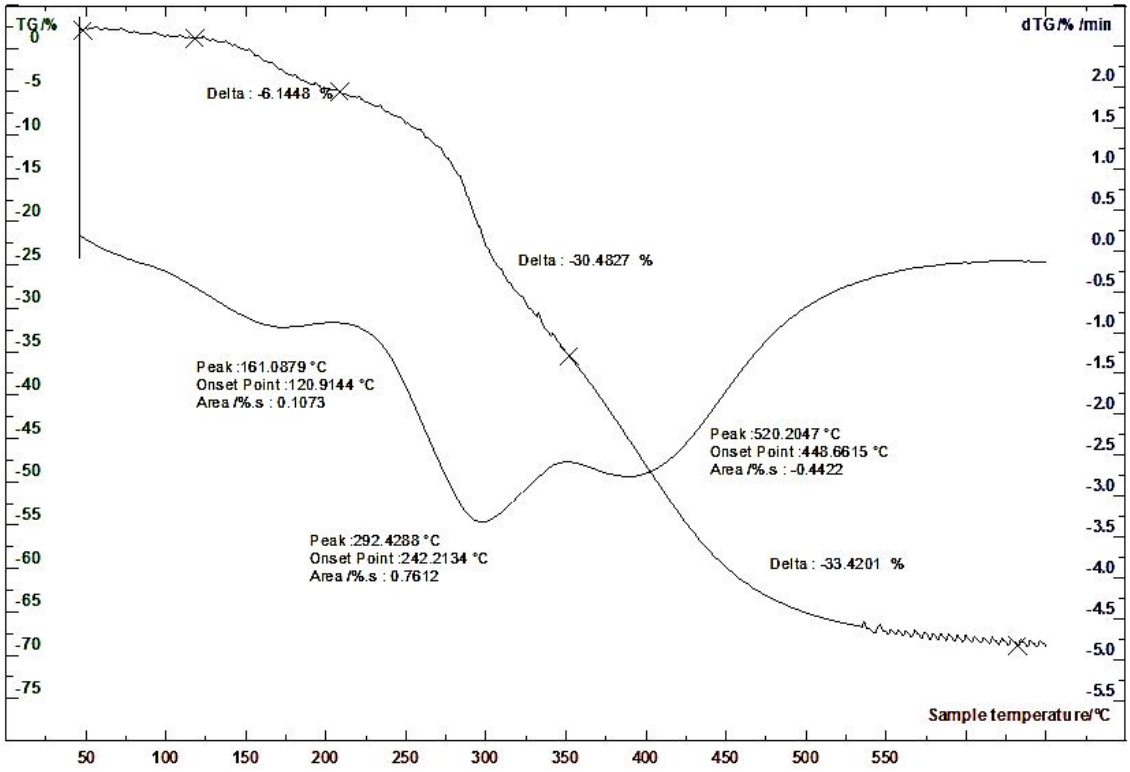
Şekil 7.39. Poli(VP-ko-MA) modifiye PEG'in ^{1}H-NMR spektrumu



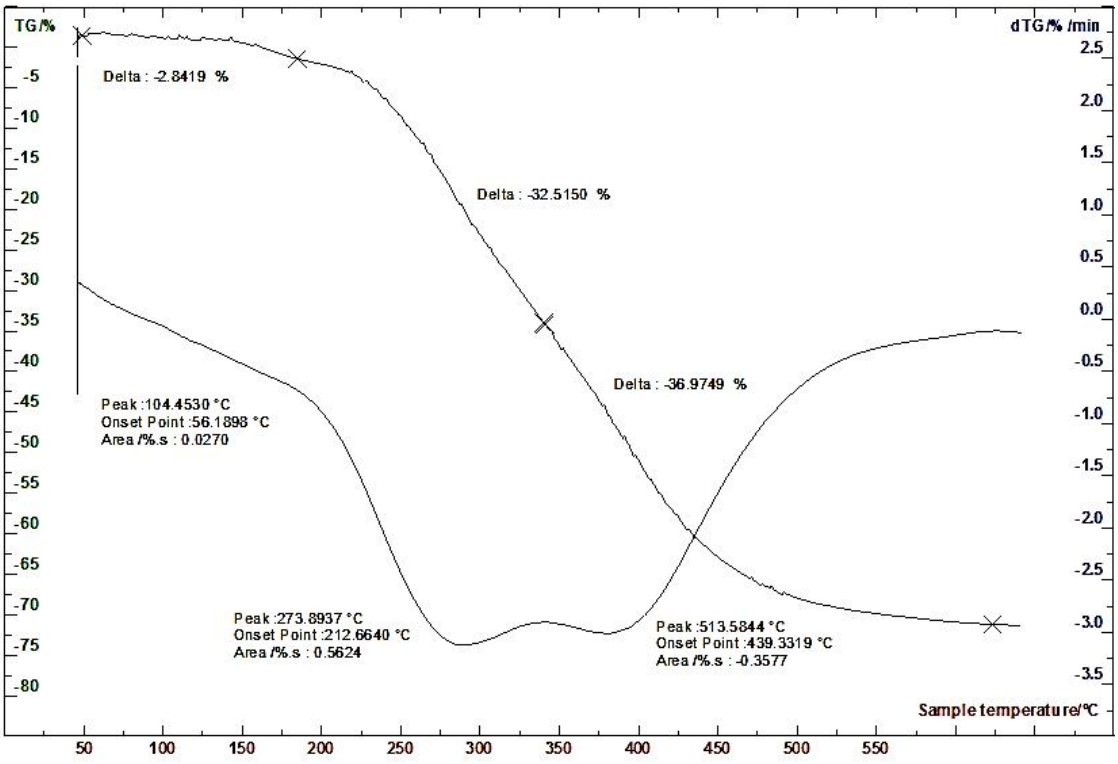
Şekil 7.40. Poli(FM-ko-MA) modifiye 8-HQ'nun ^{1}H-NMR spektrumu



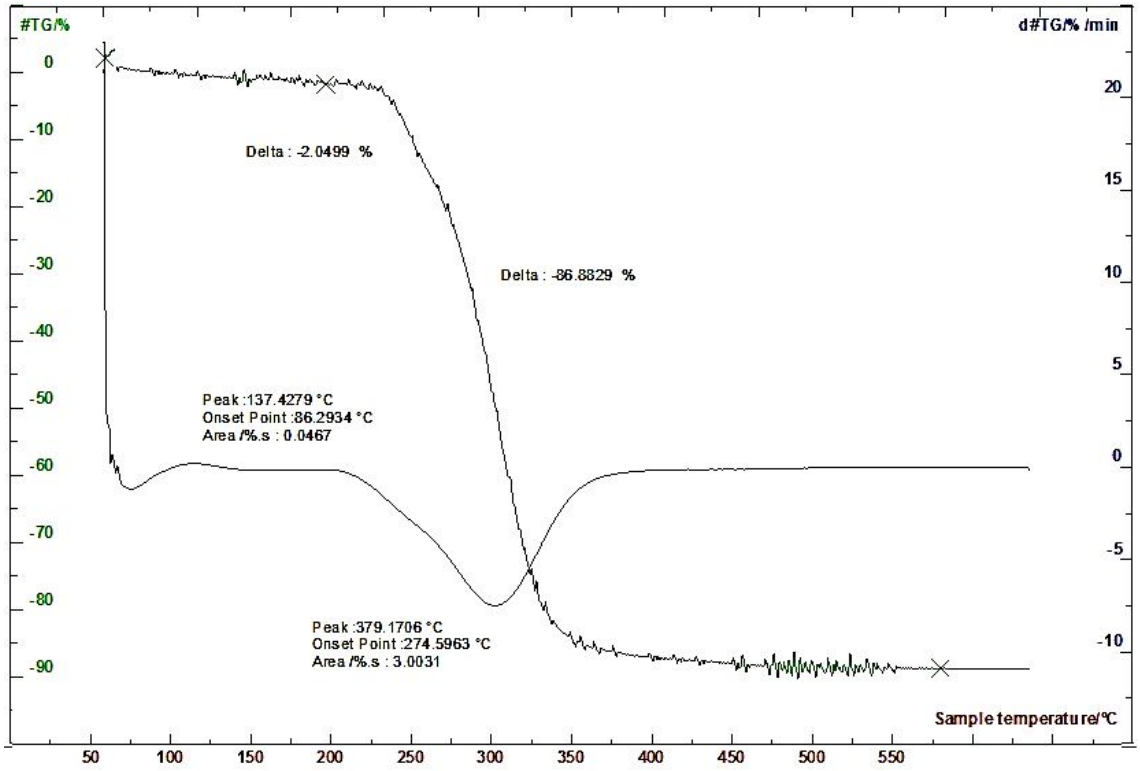
Şekil 7.41. Poli(VP-ko-MA) modifiye 8-HQ'nun^{1} H-NMR spektrumu



Şekil 7.42. FM-MA kopolimerinin TGA eğrisi



Şekil 7.43. FM-MA-NTBA terpolimerinin TGA eğrisi



Şekil 7.44. FM-MA-Str terpolimerinin TGA eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

AdıSoyadı : Onur ŞENGÖZ
Uyruğu : T.C.
DoğumYeriveTarihi : 01.01.1989
Telefon : 05065844461
e-mail : onursengoz@windowslive.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	BitirmeYılı
Lise	:	Salim Yılmaz Lisesi, Akdeniz, Mersin	2006
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Konya	2011
YüksekLisans	:	Selçuk Üniversitesi, Konya	2014

Yabancı Dil: İngilizce