

## Vinil Pivalat-ko-Maleik Anhidrit Kopolimerinin Sentezi ve Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Ahmet OKUDAN\*, Onur ŞENGÖZ

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA

okudan1@gmail.com.tr

**Öz:** Bu çalışmada, Maleik Anhidrit (MA) ve vinil Pivalat (VP)'ın birbirleri ile reaksiyona girebilme yeteneğinin ve kopolimer yapısındaki dizilimlerinin belirlenebilmesi için VP-ko-MA kopolimeri farklı besleme oranlarında çalışılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen VP-ko-MA kopolimer yapısının aydınlatılabilmesi için kızılötesi (FT-IR) ve nükleer manyetik rezonans spektroskopilerinden (<sup>1</sup>H-NMR) ve jel geçirgenlik kromatografisinden yararlanılmıştır. Ayrıca sentezlemiş olan VP-ko-MA kopolimerinin volumetrik olarak asit sayıları, titrimetrik yöntemle Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) değerleri bulunmuştur. Kopolimer bileşimindeki monomerlerin mol fraksiyonlarının FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yardımıyla tayini yapılmış olup Fineman-Ross ve Kelen-Tüdos metotları yardımıyla da VP-ko-MA kopolimerinin reaktivite oranları belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kopolimer, Maleik Anhidrit, Vinil Pivalat, Reaktivite oranı

### Determination of Reactivity Ratios and Synthesis of Vinyl Pivalate-co-Maleic Anhydride Copolymer

**Abstract:** In this study, VP-ko-MA copolymer was synthesized by studying at different feed ratios to determine the order of the copolymer structure and the ability to react with Vinyl Pivalate (VP) of maleic anhydride (MA). The structures of the synthesized VP-co-MA copolymers were elucidated by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and gel permeation chromatography. In addition, Cohesive Energy Density (KEY) values with titrimetric method and acid numbers as volumetric of the synthesized VP-co-MA copolymers were determined. The mole fractions of the monomers in the copolymer composition were determined by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and the reactivity ratios of VP-co-MA copolymer were determined by Fineman-Ross and Kelen-Tudos methods.

**Keywords:** Copolymer, Maleic Anhydride, Vinyl Pivalate, Reactivity ratio

#### 1. Giriş

Polimerler, tekrarlanan küçük ve basit birimlerden oluşmuş büyük yapıli moleküllerdir. Polimer molekülü içerisinde tekrarlanan küçük ve basit kimyasal birimin polimer zincirindeki dizilimi ve istiflenmesi polimerin özelliklerine dolayısıyla da kullanım alanına oldukça fazla etki etmektedir. Çeşitli fonksiyonel gruplar

içeren polimerlerin sentezi ile ilgili çalışmaların, son yıllarda hızla çeşitlenerek arttığı görülmektedir (Ciardelli ve ark., 1989; Rzaev ve ark., 2002; Scott ve ark., 2006; Ezio ve ark., 1996; Okudan ve Karasakal, 2013). Şimdilerde birçok uygulamada polimerik malzemeler metallerin yerini almaktadır. Polimerler düşük yoğunluğa sahip olmalarının yanında,

düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanıma ve esnekliğe, düşük işleme maliyetine v.b. önemli teknolojik özelliklere sahip materyallerdir. Bu özellikleri kullanılan malzemeye kazandırmaları nedeniyle polimerler, medikalden endüstriye, teknolojiye tarıma günlük hayatın her alanında çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmuşlardır. Bir polimerin farklı fonksiyonel gruplar içermesi onun kullanım alanının genişlemesi sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Farklı fonksiyonel gruplar içeren polimerler günümüzde; su vb. kirliliğinin kontrol edilebilmesinde, anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, uzay teknolojisindeki araştırmalarda, yapay organ yapımında, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımlarında, kontakt lens yapımında, ilaç endüstrisinde vb. çok geniş bir aralıkta kullanılmaktadır.

Polimerlerin kopolimerlerinin hazırlanması onların kullanılabilirliğinin artmasında çok büyük önem arz etmektedir. Kopolimerizasyon reaksiyonları, polimerlerin uygulanabilirliğinin artmasında uzun yıllardır süregelen çalışmaların esasını oluşturmuştur. Yapısında çeşitli fonksiyonel grupların bulunduğu kopolimerler, günümüzde pek çok araştırma grubu tarafından çalışılmaktadır (Rzaev ve ark., 2004; Göksel ve ark., 1997; Wu ve ark., 2006; Boztuğ ve ark., 2004; Turner ve ark., 2013; Tanihara ve ark., 1999; Lyoo ve ark.,

1999). Sentezlenecek olan bir kopolimerdeki bileşimin önceden bilinmesi açısından reaktivite oranı önemlidir. Birbirleriyle polimerizasyon reaksiyonuna giren iki farklı monomerin birbirleri ile reaksiyona girebilme yeteneği olan reaktivite oranları onların polimer zincirindeki dizilimlerini doğrudan etkilemektedir. Polimer zincirindeki monomer dizilimleri rastgele bir şekilde olabileceği gibi blok veya ardışık bir düzende olabilmektedir. Monomerlerin polimer zincirinde nasıl dizileceklerini o polimerizasyon reaksiyonuna giren monomerlerin birbirlerine olan reaksiyona girme eğilimleri belirlemektedir. Bu durum, bir monomerin reaksiyona gireceği monomere karşı reaktivite oranının bilinmesi, oluşacak kopolimer zincir yapısının nasıl olacağını bilinebilmesini sağladığı gibi istenilen özellikte bir polimer sentezleyebilmek içinde araştırmacılara bir öngörü imkanı sağlamaktadır. Böylelikle istenilen özelliklere sahip kopolimerler kolaylıkla sentezlenebilmektedir.

Bu çalışmada, yapıştırıcı kompozitlerin hazırlanmasında, petrol-su karışımlarının ayrılmasında, metal korozyonunun önlenmesinde mikro elektronikte rezist olarak kullanılabilen, ilaçların kontrollü salınımlarında kullanılabilen Maleik Anhidrit'in Vinil Pivalatla reaksiyonundan VP-ko-MA kopolimerleri sentezlenecek ve sentezlerde kullanılan monomerlerin birbirlerine karşı

olan reaktivite oranları belirlenecektir. Bu sayede sentezlenen VP-ko-MA kopolimerindeki monomer dizilimleri de aydınlatılacak olup onların kullanım alanlarına ışık tutulmaya çalışılacaktır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Kimyasal

Deneylerde kullanılan maleik anhidrit, vinil pivalat, 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN), potasyum hidroksit, hidrojen klorür, Sigma-Aldrich firmasından; kloroform, metanol, aseton, 2-bütanon, dioksan, dietil eter, hekzan, tetra hidrofuran, dimetil formamid, anilin Merck firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmışlardır.

### 2.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

<sup>1</sup>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, reflective Index Dector-GPC

### 2.3. VP-Ko-MA Kopolimerinin Sentezi ve Reaktivite Oranının Belirlenmesi

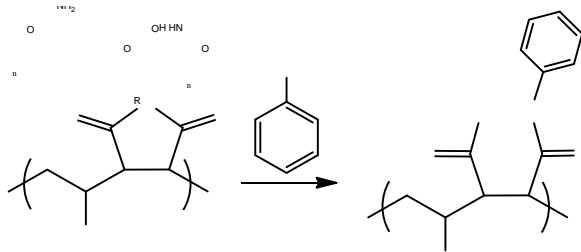
VP-ko-MA kopolimerinin sentezi ve reaktivite oranının belirlenmesi için ise vinil pivalat monomeri 3.38 mmol'de sabit tutularak, maleik anhidrit monomeri ise 3.38 mmol'den 30.42 mmol'e kadar farklı miktarlarda alınmış ve VP-ko-MA kopolimerleri farklı besleme oranlarında sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle, geri soğutucu altında termometre ve azot tüpüne ilişik gaz çubuğunun bağlı olduğu 3 boyunlu bir balon içerisine 20 ml 1.4-Dioksan,  $32.4 \times 10^{-2}$  mmol 2,2'-azobisisobütironitril radikalik başlatıcısı ve her bir sentez için gerekli miktarlarda monomerler oda sıcaklığında ilave edilmiş ve balon içerisinde çözümleri sağlanmıştır. Tamamen çözünme gerçekleştikten sonra, 30 dk boyunca azot gazı geçirilerek ortam oksijenden arındırılmıştır. Ardından düzenek, sıcaklığı  $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 'a ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirilmiş ve polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Polimerizasyon 15 dakika sonunda tamamlanmıştır. Çözücü, evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmış ve aşırı dietil eter içerisine damla damla konsantre polimer çözeltisinin ilavesiyle çöktürme işlemi yapılmış ve çökelek süzme ortamdan alınmıştır. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çökelek eterle yıkanarak saflaştırılmış ve yarım saat açık havada kurutulduktan sonra  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki

vakumlu etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutması yapılmıştır.

Elde edilen kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi yardımıyla mol fraksiyonları tayin edildikten sonra Fineman-Ross (F-R) ve Kelen-Tüdos (K-T) metotları kullanılarak VP-ko-MA kopolimerinin reaktivite oranları hesap edilmiştir.

#### 2.4. VP-Ko-MA Kopolimerinin Asit Sayısının Tayini

Polimer içerisindeki anhidrit gruplarının belirlenmesi anilin kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anilin, anhidrit birimleriyle birebir olarak etkileşerek monoanilid ve karboksilik asit oluşturmaktadır. Oluşan karboksilik asit sodyum hidroksit ile titre edilerek tayin gerçekleştirilmiştir.



Polimer örneğindeki asit sayısı değeri eşitlik 2.1 yardımıyla hesaplanabilmektedir (Okudan 1998; Ekberov ve Basan, 1995).

$$A.S.(mg_{KOH}/g) = [56,1(V_1N_1 - V_2N_2)] / m \quad (2.1)$$

- $N_1$ : KOH çözeltinin normalitesi
- $V_1$ : İlave edilen KOH hacmi (ml)
- $N_2$ : HCl çözeltisinin normalitesi
- $V_2$ : Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi (ml)
- $m$ : Numune miktarı (g)
- A.S: Asit sayısı

#### 2.5. VP-Ko-MA Kopolimerinin Molekül Ağırlıklarının Tayini

Kopolimerlerin molekül ağırlıkları (ağırlıkça ve sayıca) ve polidispersite indeksleri Perkin Elmer UHPLC flexar, reflective Index Dector-GPC ile tayin edildi. Analiz, akış hızı 1 ml/dk THF kolonunda  $35^\circ\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleştirildi ve polistiren ile kalibre edilerek belirlenen analiz sonuçları Çizelge 6'da verilmiştir

#### 2.6. VP-Ko-MA Kopolimerinin Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) Değerinin Belirlenmesi

Sentezlenen polimerin KEY değeri o polimerin hangi çözücülerde çözünebileceğine ışık tutar. Öyleki, polimer için belirlenen KEY değerinin 2 değer kadar fark olan çözücülerde çözünmesi gerçekleşmektedir.

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

VP-ko-MA kopolimerinin kohezif enerji yoğunluğu (KEY) değerinin belirlenmesi için KEY değeri  $9.71 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  olan aseton içerisinde polimer örneğinden iki adet çözelti hazırlanmıştır.

Bu hazırlanan çözeltilerden biri KEY değeri 7.4 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olan hekzan ile, diğeri de KEY değeri 23.4 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> olan su ile bulanıklık gözleninceye kadar titre edilmiştir. Hekzan ile yapılan titrasyonla polimer örneğinin alt sınır KEY değeri, su ile yapılan titrasyonla da üst sınır değeri bulunmuştur. Bulunan bu alt ve üst sınır değerlerinin ortalamasıyla da polimer örneklerinin KEY değerleri hesaplanmıştır.

$$\delta_{\text{kar}} = \frac{\delta_1 \cdot X_1 \cdot V_1 + \delta_2 \cdot X_2 \cdot V_2}{X_1 V_1 + X_2 V_2} \quad (2.2)$$

$\delta_K$ : Karışımın çözünürlük parametresi.

$\delta_1$ : Çözücünün çözünürlük parametresi.

$\delta_2$ : Çöktürücünün çözünürlük parametresi.

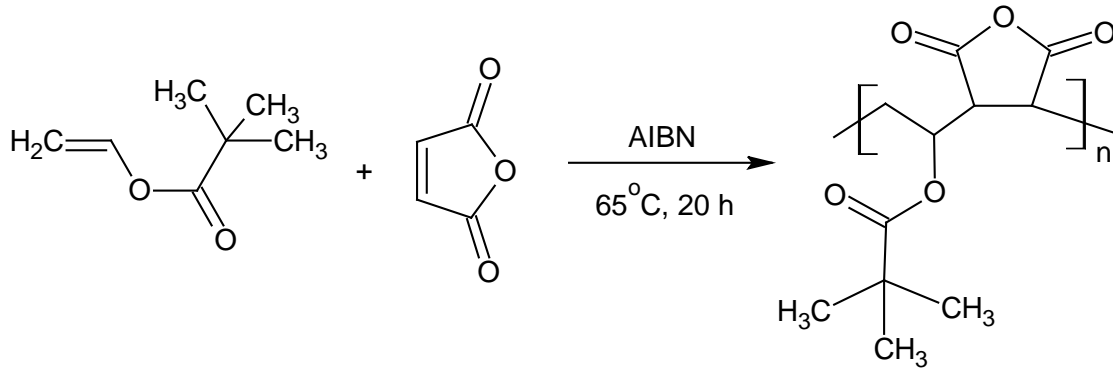
$V_1, V_2$ : Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri.

$X_1, X_2$ : Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. VP-Ko-MA Kopolimerinin Sentezi

VP-ko-MA kopolimerini oluşturan monomerlerin reaktivite oranlarının belirlenebilmesi için farklı besleme oranlarında reaksiyonlar, polimerizasyon oranı % 10'u aşmayacak şekilde 15 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen VP-ko-MA kopolimerini oluşturan monomerlerin reaktivite oranlarını belirleyebilmek için % 10'dan % 50'ye kadar farklı besleme oranlarında deneyler yapılmıştır.



Şekil 1. Poli(VP-ko-MA) kopolimerinin sentezi

Poli (VP-ko-MA) kopolimerinin sentezi şematik olarak Şekil 1'de görüldüğü gibidir. Sentezlenen VP-ko-MA kopolimerinin asit sayısı tayini için 0.1 g 10 ml kopolimer numunesi 1,4-dioksan da

çözünmüş ve üzerine 10 ml anilin ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra da üzerine 20 ml etil alkol:su karışımı 1:1 oranında olacak şekilde ilave edilmiş ve fenolftalein

indikatörü eşliğinde 0.1 N KOH çözeltisiyle serbest karboksilik asit uçları titre edilmiş ve asit sayıları bulunmuştur.

VP-ko-MA kopolimerindeki maleik anhidrit miktarı ise aşağıdaki formülden bulunmuştur.

$$MA(\%) = \frac{AS \times 98}{2 \times 561} \quad (3.1)$$

AS: Asit Sayısı

MA: Maleik Anhidrit

**Çizelge 1.** VP-ko-MA kopolimerinin asit sayısı ve % MA miktarı

Polimer	Asit Sayısı (mg <sub>KOH</sub> /g)	MA (%)
VP-MA	688.1	60.1

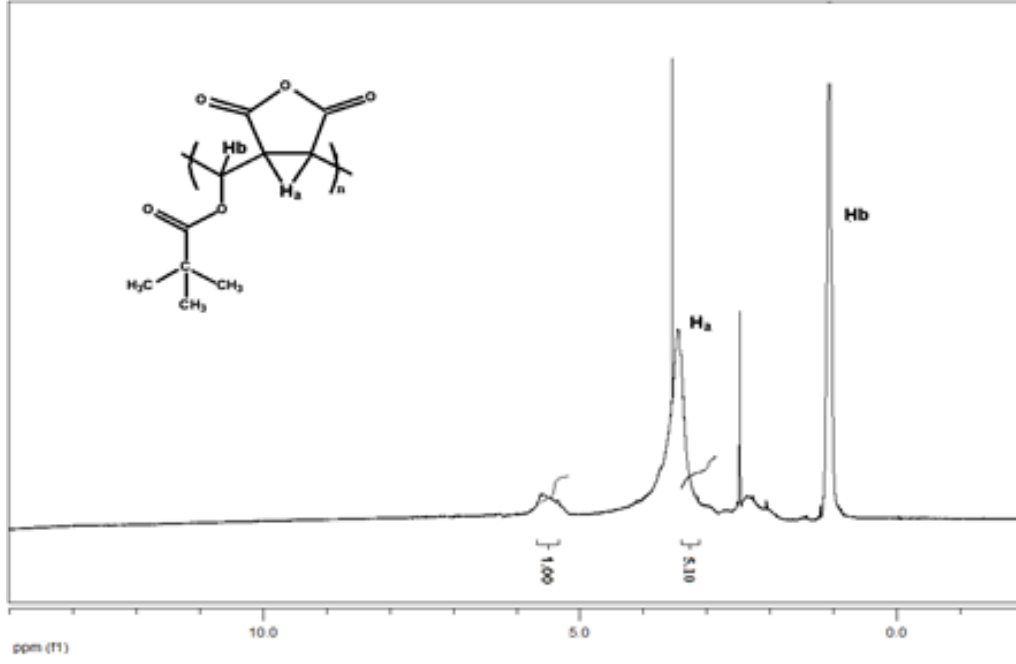
Çizelge 1’de anilin kullanılarak VP-ko-MA kopolimeri için bulunan asit sayısı ve maleik anhidrit’in polimer içerisindeki % bileşimi görülmektedir. Volumetrik yolla bulunan % MA miktarının doğruluğunu belirlemek için FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları yardımıyla da kopolimer bileşimindeki % MA miktarı ayrıca belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2’de verilmiştir.

FT-IR spektroskopisi yardımıyla VP-MA kopolimerinde bulunan %VP ve %MA miktarlarının tayini için vinil pivalat’ın 1729 cm<sup>-1</sup> ve maleik anhidrit’in 1779 cm<sup>-1</sup>’deki karbonil piklerinin integrasyonu alınmış ve kopolimer içerisinde bulunan % monomer miktarları tayin edilmiştir (Şekil 5).

$$\% VP = \frac{\Delta Am_{1730}/M_1}{\Delta Am_{1730}/M_1 + \Delta Am_{1775}/M_2} \times 100 = \% 37.7$$

$$\% MA = \frac{\Delta Am_{1775}/M_2}{\Delta Am_{1730}/M_1 + \Delta Am_{1775}/M_2} \times 100 = \% 62.3$$

Farklı besleme oranlarında sentezlenen VP-ko-MA kopolimerlerinin <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yardımıyla da mol fraksiyonları spektrumundaki bazı <sup>1</sup>H-NMR piklerinin yardımıyla belirlenmiştir. %10VP-%90MA besleme oranında yapılan polimerizasyon sonucu elde edilen VP-ko-MA kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. VP-MA kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu integrasyonu

% 10 VP - % 90 MA ile % 50 VP - % 50 MA oranlarında çalışılan ve Bölüm 2.3'de anlatıldığı gibi sentezlenen kopolimerlerin *d*-DMSO çözücüsü içerisinde <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınmıştır. Şekil 2'deki % 10 VP - % 90 MA VP-ko-MA kopolimeri spektrumuna göre MA'dan gelen 3.5 ppm deki metin (-CH) grubu protonları integrasyonu 2H<sub>a</sub>: 5.1 ve VP'den gelen 5.4 ppm deki metin (-O-CH) grubu protonları integrasyonu H<sub>b</sub>: 1.0 olarak bulunmuş ve kopolimer içerisindeki % monomer miktarları hesaplanmıştır.

$$\%MA = \frac{H_a}{H_a + H_b} = \frac{2,55}{2,55 + 1} = \%71.9$$

$$\%VP = \frac{H_b}{H_a + H_b} = \frac{1}{2,55 + 1} = \%28.1$$

Volumetrik olarak ve ayrıca FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yardımıyla hesaplanan VP-ko-MA kopolimerindeki %MA miktarı sonuçları Çizelge 2'de

görüldüğü gibidir. Çizelge 2'de % 30 VP - % 70 MA besleme oranında çalışıldığında farklı yöntemlere göre belirlenen % MA miktarları görülmektedir.

Çizelge 2. VP-ko-MA kopolimerin %MA miktarları

	MA(%)	MA(%)	MA(%)
Deney	Asit Sayısı	<sup>1</sup> H-NMR	FT-IR
VP-MA	60.1	58.4	62.3

Çizelge 2'de görüldüğü üzere; % 30 VP - % 70 MA besleme oranında çalışıldığında, VP-ko-MA kopolimeri bileşiminde bulunan %MA miktarı her üç yöntem için yakın sonuçlar vermiştir. <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile hem volumetrik olarak hesaplanan değerler arasında çok az miktarda farklılıklar vardır. Sentezlenen VP-

ko-MA kopolimerinde % 60 civarında Maleik Anhidrit, % 40 civarında ise Vinil Pivalat olduğu görülmektedir.

Çizelge 3’de farklı besleme oranlarında çalışıldığında  $^1\text{H-NMR}$

spektrumları yardımıyla belirlenen kopolimer bileşimindeki VP ve MA monomer oranları görülmektedir.

**Çizelge 3.** Farklı monomer besleme oranları ve kopolimer bileşimleri

Deney	Başlangıç monomer bileşimleri (%)		Dönüşüm (%)	Kopolimer Bileşimleri (%)	
	VP(M <sub>1</sub> )	MA(M <sub>2</sub> )		VP(m <sub>1</sub> )	MA(m <sub>2</sub> )
1	10	90	6,1	28.1	71.9
2	20	80	6,6	35.8	64.2
3	30	70	7,5	41.6	58.4
4	40	60	9,1	56.9	43.1
5	50	50	9,5	55.6	44.4

Çizelge 3’deki kopolimerlerin bileşim oranları  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi yardımıyla farklı her besleme oranı için ayrı ayrı elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler yardımıyla da Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri ile belirlenmiştir (Çizelge 6).

VP-ko-MA kopolimerinin molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.** VP-ko-MA kopolimerin molekül ağırlığı değerleri

Polimer	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	Dispersite (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
VP-MA	3945.2	2818.0	1.4

Çizelge 4’de VP-ko-MA kopolimerinin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile elde edilen ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ve hetorejenlik indeksi değerleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre polimer yapısında bulunan zincirlerin uzunluklarının birbirinden bir miktar farklı uzunlukta olabileceği görülmektedir.

Sentezlenen VP-ko-MA kopolimerinin KEY değeri, öncelikle alt sınır KEY değeri ( $\delta_{\text{alt}}$ ) ve üst sınır KEY değeri ( $\delta_{\text{üst}}$ ) sırasıyla hekzan ve su kullanılarak her iki deneyde de bulanıklık gözleninceye kadar titre edilmesi ile eşitlik 2.2’in yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu alt ve üst sınır değerlerinin



ortalamasıyla da VP-ko-MA kopolimerinin KEY değeri hesaplanmıştır.

Hekzan kullanılarak alt sınır KEY değeri ( $\delta_{alt}$ ),

$$\delta_{alt} = 8.06 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2},$$

Su kullanılarak üst sınır KEY değeri ( $\delta_{üst}$ );

$$\delta_{üst} = 12.36 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \text{ olarak belirlendi.}$$

Buradan VP-ko-MA polimerinin KEY değeri;

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

$$\delta_{polimer} = 10.21 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \text{ olarak}$$

bulunmuştur.

Belirlenen KEY değerlerinin doğruluğunu incelemek amacıyla sentezlenen VP-ko-MA kopolimeri için çözünme testi uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 5’de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.** Polimer türlerinin çözünürlük testi

Deney	Di Etil Eter	THF	Aseton	Dioksan	DMF	Metanol
	(7,4)	(9,1)	(9,7)	(10)	(12)	(14,5)
<b>VP-ko-MA</b>	-	+	+	+	+	-

Çizelge 5 incelendiğinde; deneysel olarak belirlenen VP-ko-MA kopolimerinin KEY değerleri 10.21  $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$  olduğu ve KEY değerleri 9.1-12  $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$  aralığında olan THF, aseton, dioksan ve DMF çözücülerde çözüldüğü, fakat çözücü ile çözünen arasındaki farkın 2’den daha fazla olduğu çözücülerde ise çözünmenin gerçekleşmediği görülmektedir. VP-ko-MA kopolimeri ile çözücü ve arasındaki KEY değeri farkı 2’den fazla olan çözücülerde VP-ko-MA kopolimerinin çözünmemesi hesaplanan

KEY değerlerinin doğruluğunu göstermektedir.

### 3.2. Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

$^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi yardımıyla farklı her besleme oranı için kopolimer bileşimleri ayrı ayrı elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler yardımıyla da Fineman - Ross ve Kelen-Tüdos parametreleri belirlenmiştir. Çizelge 6’da bu parametreler verilmiştir.

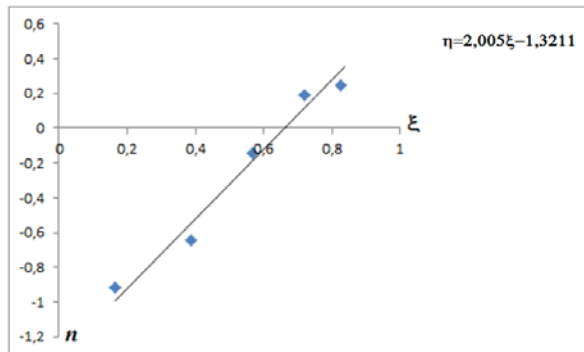
Çizelge 6. (VP-ko-MA) kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

No:	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$n=G/(a+H)$	$\xi=H/(a+H)$
1	0.111	0.39	-0.172	0.031	-0.915	0.165
2	0.250	0.56	-0.156	0.112	-0.729	0.416
3	0.428	0.89	-0.153	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

Belirlenen Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri kullanılarak VP-ko-MA kopolimerinin reaktivite oranları hesap edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 7’de verilmiştir.

### 3.2.1. Kelen-Tüdös Yöntemine Göre Reaktivite Oranının Hesaplanması

Çizelge 6’da hesaplanmış parametrelerden olan  $n$ ’ye karşılık  $\xi$  değerleri ile elde edilen grafik  $n=(r_1+r_2/a)\xi-r_2/a$  denklemine göre lineer bir grafikdir. Bu grafiğe göre  $\xi=0$  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  $r_{1(VP)}$  ve  $r_{2(MA)}$  bulunmuştur.



Şekil 3. K-T yöntemine göre VP-MA kopolimer sistemi için reaktivite oranlarının belirlenmesi

Şekil 3’de elde edilen doğrunun  $y$  eksenini kestiği nokta; yani  $\xi=0$  ise  $n=-1.3211$  olur. Buradan  $r_2$ ;

$$-r_2/a = -1.3211$$

$$r_2 = 0.157 \times 3.2381$$

$$r_{2(MA)} = 0.2087 \text{ olarak,}$$

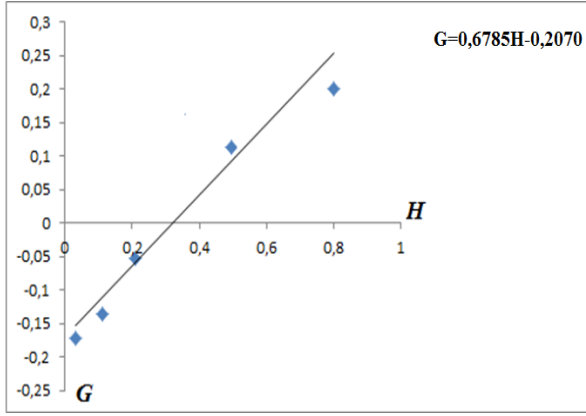
Şekil 3’deki doğrunun eğimi  $(r_1+r_2/a)$  değerine eşittir ve 2.005’dir. Buradan  $r_1$ ;

$$r_1 + 1.3211 = 2.005$$

$$r_{1(VP)} = 0.6839 \text{ olarak belirlendi.}$$

### 3.2.2. Fineman-Ross Yöntemine Göre Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Çizelge 6’da hesaplanmış parametrelerden olan  $G$ ’ye karşılık  $H$  değerleri ile elde edilen grafik;  $G=r_1H-r_2$  denklemine göre lineer bir grafikdir. Bu grafiğe göre  $H=0$  değeri için  $r_2(MA)$ , grafiğin eğimi de doğrudan  $r_1(VP)$  değerini verecektir.



Şekil 4. F-R yöntemine göre VP-MA kopolimer sistemi için reaktivite oranlarının belirlenmesi

Şekil 4’de elde edilen doğrunun eğimi;

$$r_{1(VP)} = 0.6785$$

H=0 değeri için de y eksenini kestiği noktadır;  $r_{2(MA)} = 0.2070$

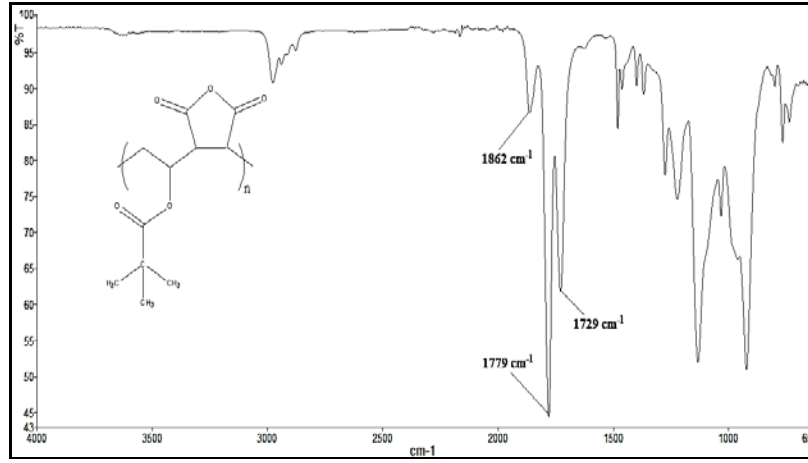
Hesaplanan reaktivite oranları Çizelge 7’de verilmiştir. Çizelge 7 incelendiğinde her iki yöntemle bulunan reaktivite oranı değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

**Çizelge 7.** VP-MA kopolimerinin Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemlerine göre belirlenen reaktivite oranları

Metot	$r_{1(VP)}$	$r_{2(MA)}$	$r_1 \times r_2$
K-T	0.6839	0.2087	0.1427
F-R	0.6785	0.2070	0.1404

Çizelge 7’de görüldüğü gibi Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemlerine göre belirlenen reaktivite oranları birbirine çok yakın değerler olup, belirlenen reaktivite oranlarının doğruluğuna katkı sağlamaktadır. Sentezlenen VP-ko-MA kopolimeri için her iki monomerin birbirine karşı reaktivite oranları 1’den düşük değerlerdedir. Özellikle maleik anhidrit için bulunan değer 0’a çok

yakındır. Bir monomerin reaktivite oranı 0’a ne kadar yakınsa kendi molekülüyle değil aksine diğer molekülle reaksiyon verme eğiliminin arttığı bilinmektedir. Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan monomerlerin reaktivite oranları ( $r_1$  ve  $r_2$  değerleri) 0’a yaklaştıkça oluşacak kopolimerde monomerlerin dizilimlerinin ardışık olma ihtimali çok yüksektir. Bulunan sonuçlar doğrultusunda sentezlenen VP-ko-MA kopolimeri için de böyle bir durum söz konusudur. Sentezlediğimiz VP-ko-MA kopolimeri için  $r_{(VP)} < 1$  ve  $r_{(MA)} < 1$  olduğundan VP\* aktif türü MA monomerini, MA\* aktif türü ise VP monomerini tercih ederek polimer zincirinde her iki türün alternatif kopolimer eğiliminde olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Poli(VP-ko-MA) FT-IR spektrumu

### 3.3. VP-Ko-MA Kopolimerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

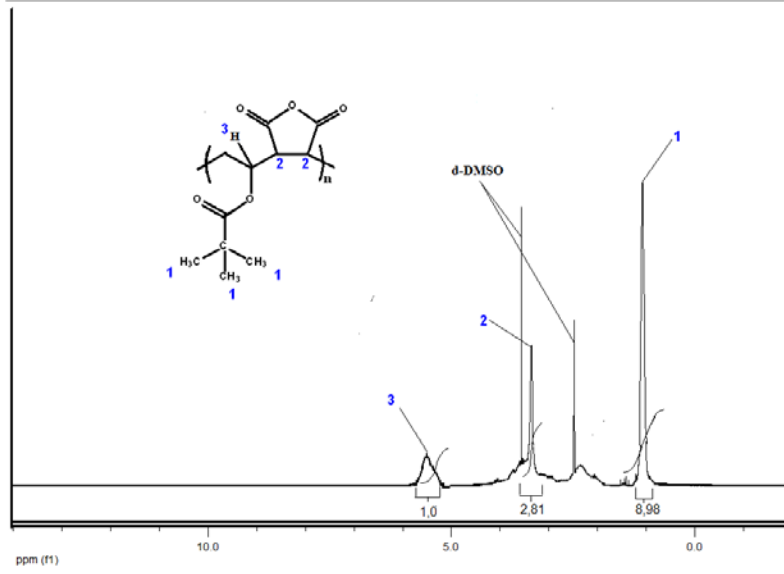
#### 3.3.1. FT-IR Spektroskopisi ile Karakterizasyon

VP-ko-MA kopolimeri FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. VP-ko-MA kopolimeri FT-IR spektrumu Şekil 5’de görülmektedir.

Şekil 5’de görüldüğü gibi maleik anhidrit’e ait olan  $1862\text{ cm}^{-1}$  ve  $1779\text{ cm}^{-1}$ ’de kuvvetli karbonil (C=O) pikleri, vinil pivalat’a ait olan  $1729\text{ cm}^{-1}$ ’de ester karbonili (C=O) pikinin bulunması ve ayrıca 1600-

$1650\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunan monomere ait olefinik piklerin kaybolması monomerlerden VP-ko-MA kopolimerinin oluştuğu sonucunu doğrulamaktadır (Sebe ve Jebrane, 2008; Rzaev ve ark., 2002). Farklı besleme oranlarında çalışıldığında, polimerizasyonda kullanılan maleik anhidrit ve vinil pivalat miktarına bağlı olarak, maleik anhidrit’e ait olan  $1862\text{ cm}^{-1}$  ve  $1779\text{ cm}^{-1}$ ’de kuvvetli karbonil (C=O) piklerinin ve vinil pivalat’a ait  $1729\text{ cm}^{-1}$  de ester karbonili (C=O) pikinin şiddetinde farklılıklar olmaktadır.

### 3.3.2. <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopisi İle Karakterizasyon



Şekil 6. Poli (VP-MA) kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Şekil 6’da görüldüğü üzere VP-MA kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu spektruma göre; 1.1 ppm (1)’de vinil pivalat’tan gelen ter-bütül [- (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C] grubu; 1.1-2.3 ppm aralığında vinil pivalat’tan gelen metilen(-CH<sub>2</sub>) 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).

#### Teşekkür

Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’nce “Maleik Anhidrid İçeren Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Modifikasyonu” başlıklı 13201026 numaralı Yüksek Lisans Tez projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı ilgili kuruma teşekkürlerimizi sunarız.

#### Kaynaklar

Boztuğ A, Zengin HB, Basan S (2004). Thermomechanical and thermogravimetric analysis of blends of poly (Vinyl Chloride) (PVC) with maleic anhydride-allyl propionate copolymer. *Journal of Molecular Structure* 697: 61–64.

- Bunck DN, Sorenson GP, Mahanthappa MK (2011). Cobalt-mediated radical polymerization routes to poly(vinyl ester) block copolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 49: 242–249.
- Ciardelli F, Carlini C, Pertici P, Valentini G (1989). Polymer effect on catalyses by macromolecules transition metal complexes. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry* 26(2-3): 327–347.
- Ekberov OH, Basan S (1995). Polimer kimyası laboratuvarı (1. Baskı). *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları* No: 58, Sivas.
- Göksel C, Hacıoğlu B, Akbulut U (1997). Spontaneous copolymerization of maleic anhydride and n-vinylimidazole in 1,4-dioxane. I. charge transfer complexation and kinetics of the copolymerization. *Journal of Polymer Science* 35: 3735–3743.
- Guang WL, Jiang-nan, S, Huan-lin C, Cong-jie G (2006). CO<sub>2</sub> facilitated transport through an acrylamide and maleic anhydride copolymer membrane. *Desalination* 193: 313–320.
- Lyoo WS, Han SS, Kim JH, Yoon WS, Lee CJ, Kwon IC, Lee J, Ji BC, Han MH (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.
- Ezio M, Pellegrino M, Giuseppe R, Gennaro S (1996). A polymer network of unsaturated polyester and bismaleimide resin: 1. kinetics, mechanism and molecular structure. *Polymer* 37(18): 4025–4032.
- Okudan A (1998). Blok polistirenin katyonik katalizörler ortamında maleik anhidritle kimyasal modifikasyonun ve kullanım alanlarının incelenmesi. *Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Okudan A, Karasakal A (2013). The effect of H-bonding on radical copolymerization of maleic anhydride with N-tert-butylacrylamide and its characterization. *International Journal of Polymer Science* 1–9.
- Rzaev ZMO, Dincer S, Koseli V, Kesim H, Piskin E (2002). Radical copolymerization of N-isopropylacrylamide with anhydrides of maleic and citraconic acids. *European Polymer Journal* 38: 2143–2152.
- Rzaev ZMO, 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* 45: 5813–5828.

- Sebe G, Jebrane M (2008). A new process for the esterification of wood by reaction with vinyl esters. *Carbohydrate Polymers* 72: 657–663.
- Scott MH, El Sayed MEH, Pirie CM, Hoffman AS, Stayton PS (2006). pH-responsive poly(styrene-alt-maleic anhydride) alkylamide copolymers for intracellular drug delivery. *Biomacromolecules* 7: 2407–2414.
- Tanihara M, Suzuki Y, Nishimura Y, Suzuki K, Kakimaru Y, Fukunushi Y (1999). A novel microbial infection-responsive drug release system. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 88(5): 510–514.
- Turner C, Ovaskainen L, Irene RM, Birkin NA, Howdle SM, Geddea U, Lars W (2013). Towards superhydrophobic coatings made by non-fluorinated polymers sprayed from a supercritical solution. *The Journal of Supercritical Fluids* 77: 134–141.
- Wu LG, Shen JN, Chen HL, Gao Cong-jie (2006). CO<sub>2</sub> facilitated transport through an acrylamide and maleic anhydride copolymer membrane. *Desalination* 193: 313–320.