

ANHİDRİT GRUBU İÇEREN POLİMERLERİN MODİFİKASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Roshan RAHİMİAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 HAZİRAN 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 TEMMUZ 1992

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Oya GALİOĞLU ATICI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet AKAR
Doç.Dr. Naciye TALINLI

TEMMUZ 1992

ÖNSÖZ

Polimerler büyük ticari öneme sahip maddelerdir. Çözünürlük, viskozite, mekanik gerilim gibi fiziksel özellikleri değiştirilerek kullanılabilirliği daha da artırılabilir. Günümüzde polimerlere istenen fiziksel özellikler sağlanması için birçok araştırma yapılmaktadır.

Bu çalışmadaki amaç kopolimerden yeni maddeler geliştirmek üzere kopolimer üzerindeki anhidrit fonksiyonel gruplardan polimeri modifiye ettikten sonra modifikasyon reaktifini kontrollü olarak hidroliz etmektir.

Çalışma konumu veren, gerekli ön bilgileri kazanmamı sağlayan ve her hususta yardımcı olan Hocam Doç.Dr. Oya (GALİOĞLU) ATICI'ya , tezimi Organik Kimya Ana Bilim Dalı'ndan almamda yardımcı olan Prof.Dr. Ahmet AKAR'a, IR çalışmalarımda yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. Ayşegül(ACUNER) TUNCA' ve Araş. Gör. Okan SİRKECİOĞLU'na, ayrıca çalışmalarımda bana anlayışla yardımcı olan Araş.Gör. Özkan SEZER'e ve tüm Ana Bilim Dalı elemanlarına, tezi özenle daktilo eden Zeynep KILIÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm yaşamım boyunca hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan, beni her zaman destekleyen, bulunduğum yere gelmemi sağlayan aileme de teşekkür ederim.

HAZİRAN, 1992

Roshan RAHİMIAN

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM.....	4
2.1. Maleik Anhidrit Monomeri.....	4
2.1.1. Maleik Anhidridin Reaksiyonları.....	5
2.1.1.1. Karbonil Grubu Reaksiyonları.....	5
2.1.1.2. Çift Bağ Reaksiyonları.....	9
2.2. Maleik Anhidrit Polimerizasyonu.....	10
2.2.1. Homopolimerizasyon.....	10
2.2.2. Kopolimerizasyon.....	12
2.2.2.1. Kopolimerizasyon Parametreleri.....	12
2.2.2.2. Rastgele Kopolimerizasyon	14
2.2.2.3. Alternatif Kopolimerizasyon.....	16
2.2.3. Graft Kopolimerizasyon.....	19
2.3. Polimer Modifikasyonu.....	20
2.3.1. Polimer Reaksiyonları.....	20
2.3.2. Reaksiyon Şartlarının Seçimi.....	23
2.3.3. Polimerin İzolasyonu.....	23
2.3.4. Polimerin Saflaştırılması ve Kurutulması.....	24
2.3.5. Polimerin Karakterizasyonu.....	25
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
3.2. Polimerlerin Sentezi.....	27
3.1.1. Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimerinin Sentezi (PolİSMAN).....	27
3.1.2. Stiren-Maleik Anhidrit-Divinilbenzen Terpolimerinin Sentezi(PolİSMANOVİB)..	27

3.2. Modifiye Polimerlerin Sentezi.....	27
3.2.1. Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimerle- rinin Modifikasyonları.....	27
3.2.1.1. Salisilik Asit İle Modifikasyon....	28
3.2.1.2. 2-Fenil Etanol ile Modifikasyon....	28
3.2.1.3. Eugenol ile Modifikasyon.....	28
3.2.1.4. Parasetamol ile Modifikasyon.....	29
3.2.2. Stiren-Maleik Anhidrit-Divinil Benzen Terpolimerinin Modifikasyonları.....	29
3.3. Blank Deneyler.....	29
3.4. Hidroliz Deneyleri.....	29
3.4.1. Polimerlerin Hidrolizi.....	29
3.4.2. Modifiye Polimerlerin Hidrolizi.....	30
3.5. Maleik Anhidrit Tayini.....	30
3.6. Viskozite Tayini.....	31
BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ...	33
4.1. Polimerlerin Sentezi ve Hidrolizi.....	33
4.2. Polimerlerin Modifikasyonu.....	42
4.3. Modifiye Polimerlerin Hidrolizi.....	61
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	71

ÖZET

Çok fonksiyonlu monomerlerden olan maleik anhidrit, etilen, stiren, vinil klorür, vinil asetat gibi vinil monomerleri ile kolayca kopolimer oluşturur. Anhidrit fonksiyonel grubu polimere hidrofiliklik, yapışabilirlik, boyanabilirlik, ısıya dayanabilirlik ve hidroksil içeren bileşiklerle, amonyakla, amin bileşikleriyle reaksiyon verebilirlik sağlar.

Bu çalışmada maleik anhidrit stiren (Polisman) ve maleik anhidrit-stiren-divinilbenzen terpolimeri (Polismandvb) ilaç, koku ve antioksidant özelliklere sahip salisilik asit, 2-fenil etanol, eugenol ve parasetamol gibi reaktiflerle modifiye edildi. Ayrıca reaktif bileşiklerin hidroliz yöntemi ile polimerden kontrollü salınması incelendi.

Kopolimer ve terpolimer 80°C'de dibenzoyl peroksit serbest radikal başlatıcı ile ve maksimum iki saatte ortalama % 95 verimle elde edildiler. Polismandvb terpolimerinin çeşitli çözücülerde çözünmemesi, aseton ve dioksan da şişmesi onun, biyolojik kullanılabilir bir polimer olan, polisman ile reaksiyonların nasıl yapılacağına karar verilmesine yardımcı oldu. Polisman ve Polismandvb'nin hidroksil grubu içeren salisilik asit, 2-fenil etanol, eugenol ve parasetamol ile esterleştirme reaksiyonu, çözücü olarak gl.asetik asit, aseton ve dioksan alınarak, der. H₂SO₄ katalizörü ile 50-90°C gibi değişik reaksiyon sıcaklıklarında ve 24-96 saat sürelerle gerçekleştirildi. Reaksiyonlar sonucunda oluşan polimerlerin IR spektrumundaki anhidrit grubuna ait 1860-1780 ve 1220 cm⁻¹'deki pikler azaldı, asit veya estere ait 1720 ve 1180 cm⁻¹'deki pikler oluştu. NMR spektrumunda ise reaktiflere uygun pikler ortaya çıktı. Analitik yöntem ve IR spektrumu yardımı ile uzayan reaksiyon süresinde yükselen dönüşüm belirlendi. Sıcaklık yükselmesi ve uzayan reaksiyon sürelerinde daha az verim ile modifiye polimer elde edildi. Aynı zamanda molekül ağırlıklarında, azalma görüldü. Elde edilen modifiye polimerlerin yumuşama noktası ve çeşitli çözücülerde çözünürlükleri değişti. Modifiye polimerlerin der. H₂SO₄ damlatılmış suda 24,48, ve 72 saat gibi değişik sürelerde 50-90°C sıcaklıklarda hidroliz edildiğinde uzayan süre ve yükselen sıcaklıkta tamamen hidroliz olduğu belirlendi.

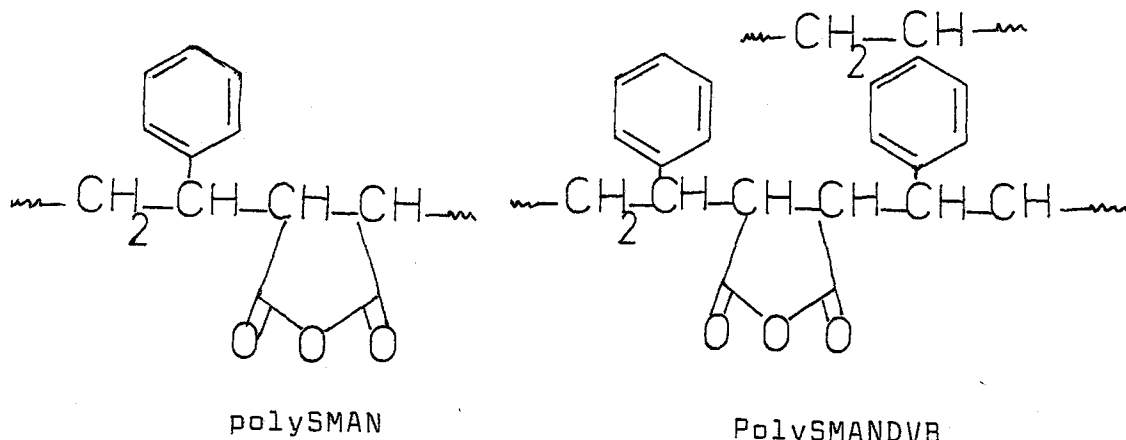
MODIFICATION OF MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMERS

SUMMARY

Maleic anhydride copolymers such as maleic anhydride/ethylen, methyl vinyl ether, styrene and vinyl chloride are available commercially. An anhydride groups containing copolymers may be reacted with hydroxyl compounds and ammonia or amine to yield the esters, amide, ammonium or amine salts. The modified copolymers have completely different properties, such as solubility, swelling and may find further applications.

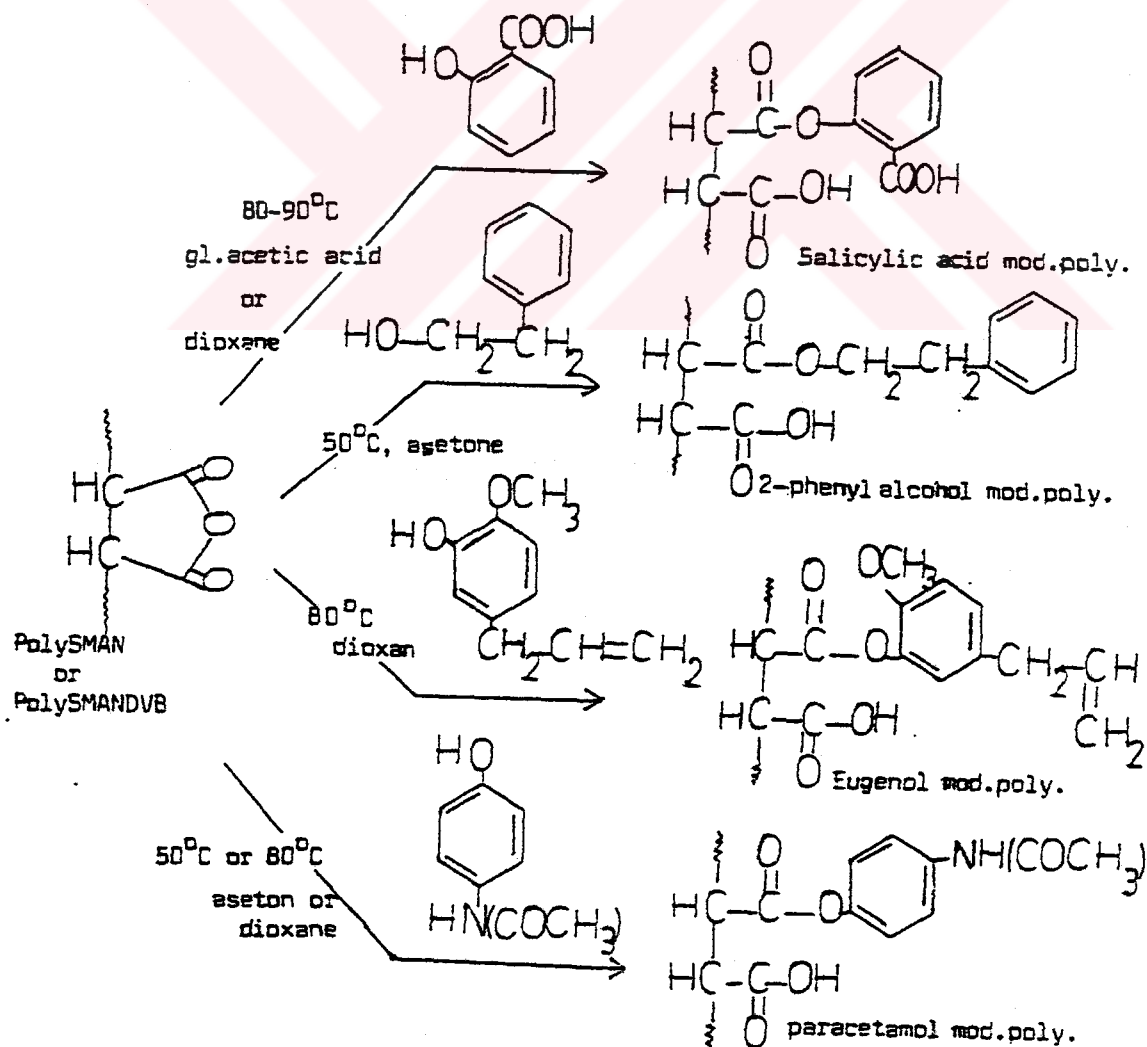
In this study maleic anhydride-styrene and maleic anhydride-styrene-divinyl benzen copolymers were modified with salicylic acid, 2-phenyl ethanol, eugenol and paracetamol. The modified polymers maybe used as a controlled release system for salicylic acid, 2-phenyl ethanol, eugenol and paracetamol.

Both maleicanhydride-styrene (PolySMAN) and maleic anhydride styrene-divinyl benzen (PolySMANDVB) copolymers were prepared by using dibenzoylperoxide (DBPO) as free radical initiator at 80°C. The ratio of styrene to maleic anhydride was about 1:1.



The purified polySMAN was soluble in dioxane, acetone and insoluble in aromatic and chlorinated hydrocarbons, but polySMANDVB swelling in dioxane and acetone. The intrinsic viscosity of polySMAN was approximately 0.28 dl/g. in a 1% acetone solution at 25°C. The polySMAN and the polySMANDVB had softening temperature of 190-280°C and 280-300°C respectively. The infrared spectra of polymeric films cast from acetone or dioxane solution indicated the absorptions bands of anhydride carbonyl group at 1860, 1780 cm^{-1} , anhydride C-O at 1220 cm^{-1} and aromatic ring at 1630-700 cm^{-1} .

The simplest esterification reaction of both polystyrene-maleic anhydride and poly styrene-maleic anhydride-divinylbenzen were readily occurred with salicylic acid, 2-phenyl ethanol, eugenol and paracetamol in gl. acetic acid, acetone or dioxane solution at 50-90°C in various time such as 24, 48, 72, 96 hours.



The resulting modified polySMAN and polySMANDVB had a structure and properties different from the original polymers. Softening point and solubility of the modified polymers were shown in the following Table (reaction time : 48 hr.).

Polymers ¹	S.P. (°C)	Solubility ²						
		Alcoh.	Acet.	Chl.	Eth.	Toluen	Dioxan	gl.ace.acid
PolySMAN								
-Sa	220-280	S ^h	S	i	i	i	S	S ^h
- F	160-270	S	S	i	i	i	S ^h	S ^h
- E	-	SW ^h	SW	i	i	i	SW	SW ^h
- P	-	SL ^h	i	i	i	i	i	SL.
Poly- SMANDVB								
- Sa	270-295	SW	SW	i	i	i	SW ^h	SW
- F	120-270	i	SW	i	i	i	SW	SW
- E	-	SW ^h	i	i	i	i	SW ^h	SW ^h
- P	-	SWL ^h	i	i	i	i	SW ^h	SW

1)- Sa: Salicylic acid, F: 2-Phenyl ethanol,

E: Eugenol, P: Paracetamol

2)- S: Soluble S^h: soluble hot SL^h: Slightly soluble hot.

SW: Swelling SW^h: Swelling hot

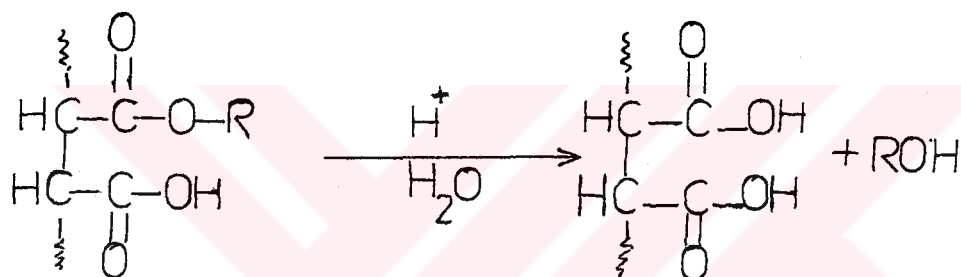
SWL^h: Slightly swelling hot i: Insoluble

The softening points of polymers were generally not sharp and were often accompanied by decomposition.

In addition other data had also determined such as solution viscosities, average molecular weight, content of maleic anhydride.

The composition of modified copolymer was estimated from the IR spectra. All the copolymers revealed similar characteristic peaks. The acid or ester >C=O and anhydride >C=O of modified copolymers was appeared as two peaks at 1720 and 1860 or 1760 cm^{-1} respectively. Degradation of modified copolymers in reaction medium was exhibited time from 24 to 96 hours. ^1H NMR spectrum of modified copolymers was also shown characteristic peaks.

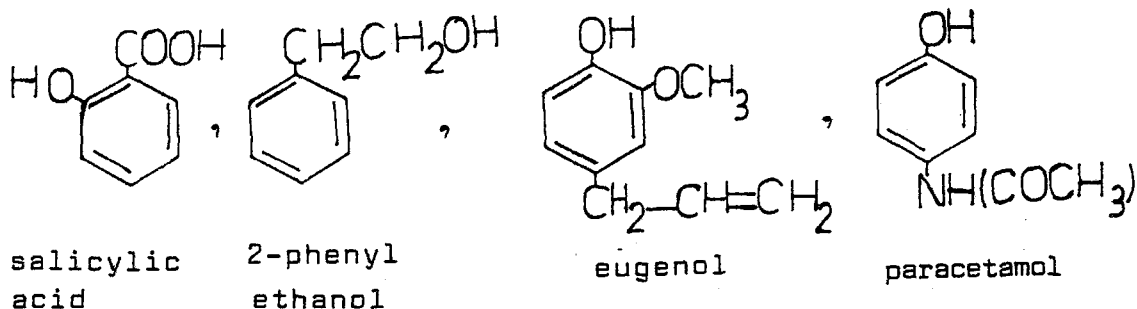
Modified polymer were shown that chemical release control, i.e, hydrolytic properties of various bands was an effective means of controlling release of functional compounds.



Modified polySMAN
or PolySMANDVB

PolySMA or PolySMA DVB

ROH:



Hydrolyze reactions were occurred, in various times such as 24,48,72 hours at 50-90°C with conc. H_2SO_4 . In high temperatures, polymer degradation were determined. Hydrolytic behaviour of modified polymers shown in the following table (reaction temperature: 90°C, reaction time: 48 hr.).

Modified Polymer	ROH (%)	Hydrolyzed Polimer (%)
PolySMAN		
- Salisilic asit	2.5	86.5
- 2-phenyl ethanol	6.25	92
- Eugenol ¹	0.64	87.5
- Paracetamol	24.2	60.4
PolySMANDVB		
- Salisilic asit	2.6	85.5
- 2-phenyl ethanol	10.8	80.95
- Eugenol ²	12	83.75
- Paracetamol ²	17	66

1) reaction temperature : 50 °C

2) reaction time : 72 hr.

The modified polySMAN and polySMANDVB hydrolysis reaction time and the temperature were very important. Increasing modified polySMAN hydrolysis temperature and time was caused the expected increase in the yield of the reactant. Higher hydrolysis temperatures were caused thermal degradation. Longer hydrolysis heating time

and temperature of the modified polySMANDVB were decreased to yield of reactant. . . Polymers had similar solubilities.

PolySMAN and polySMANDVB esters of antioxidant, perfume and pharmaceutical alcohols were synthesized using salicylic acid, 2-phenyl ethanol, eugenol and paracetamol in the presence of acidic solution. The hydrolytic behavior of polymeric esters and their copolymers with acidic H_2O to liberate antioxidants, perfume and pharmaceutical alcohols was structure-dependent, thereby affording chemical release control.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sentetik polimerik maddeler, ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmiş, içinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında çeşitli amaçlarla kullanılmak üzere, endüstriyel ölçülerde yapılmıştır. Sentetik polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler ancak 1925-1935 yıllarında bulunabilmiştir. Polimer sentezinin ve onun üzerinde yapılan çeşitli modifikasyonların bilimsel olarak incelenmesinden önce insanoğlu doğal polimerleri, örneğin hayvan derisini ve elyaflarını kullanılmak halle getirmek üzere, işliyordu. Diğer bir deyişle polimer modifikasyonu yapıyorlar ve böylece doğal elyafın kullanma ve uygulama alanını genişletmiş oluyorlardı [1].

Bilim adamları, ilk önce polimer modifikasyonu sayılabilecek kopolimerizasyon, graft kopolimerizasyon ve polimerleri karıştırma yöntemlerini geliştirdiler. Bu işlemler polimer üzerinde değişiklikler oluşturdu ve polimere yeni özellikler kazandırdı [2]. Kopolimerizasyonda kullanılan en önemli çok fonksiyonlu monomerlerden biri, maleik anhidrittir. Maleik anhidridi en çok üreten ülke A.B.D'dir. Maleik anhidrit ve türevleri en çok reçine üretiminde kullanılmaktadır. Örneğin 1978'te Amerika'da üretilen maleik anhidridin % 68'i doymamış poliestere reçineleri ve kopolimerlerin üretiminde kullanıldı [3]. Maleik anhidritten zor koşullarda ve düşük molekül ağırlıklı polimer elde edilir, halbuki maleik anhidrit özellikleri vinil ve allil türevleri ile çok kolay kopolimerize olur ve elde edilen kopolimerin polarite, sertlik, T_g gibi fiziksel özelliklerinde değişiklik

oluşur, ayrıca polimere bir fonksiyel grup eklenir. Bu fonksiyonel grup (anhidrit grubu) yapıştırıcılık, boyanabilirlik, darbeye ve ısıya dayanıklılık gibi özelliklerini değiştirerek, polimerin istenen yerlerde kullanılabilmesini sağlar. Örneğin, stiren kopolimerinin ısıya dayanıklılığını arttırmak için en önemli yol, stiren monomerini maleik anhidrit ile kopolimerize etmektir.

Daha sonra, polimerdeki fonksiyonel grupları uygun maddelerle kimyasal reaksiyona sokarak, polimeri modifiye etmeye yönelindi. Bu yöntemde elde edilen reaktif polimerler, çeşitli kimyasal reaksiyonlarda, biokimya, biyoloji ve tıp alanında kullanılabildi. Örneğin ilaç sanayiinde düşük konsantrasyonda asetilen salisilik asit (aspirin) kullanılması gereken durumlarda aspirin yerine polivinil alkolün (PVA) aspirin ile esterleşmiş polimerik ürününü kullanmak daha uygun oldu. Aspirin bağlanmış PVA'dan tekrar geri kazanılan aspirin, daha uzun süreli ateş düşürücü ve analgesik aktiviteli idi [1]. Maleik anhidrit ile elde edilen kopolimerler, örneğin divinileter-maleik anhidrit kopolimeri fizyolojik özelliklere sahiptir [2]. Ayrıca akrilik asit-maleik anhidrit metakrilik asit-maleik anhidrit gibi kopolimerler kontrollü salınım reaktifidirler. Stiren-maleik anhidrit, kopolimerleri ise ilaç sanayii ve paketleme maddelerinde kaplama maddesi ve dispers edici olarak, deterjan ve yağ katkı maddesi olarak ve yavaş salınım formülasyonlarında kullanılır. Konu ile ilgili örnekler çoğaltılabilir.

Bu çalışmanın amacı stiren-maleik anhidrit kopolimeri (PoliSMAN) ve stiren-maleik anhidrit divinilbenzen terpolimerini (PoliSMANDVB) üretilen üzerindeki anhidrit grubundan yararlanarak; tıbbi antiseptik ve dezenfektan olarak kullanılan ve ilaç ve parfüm hazırlamasında

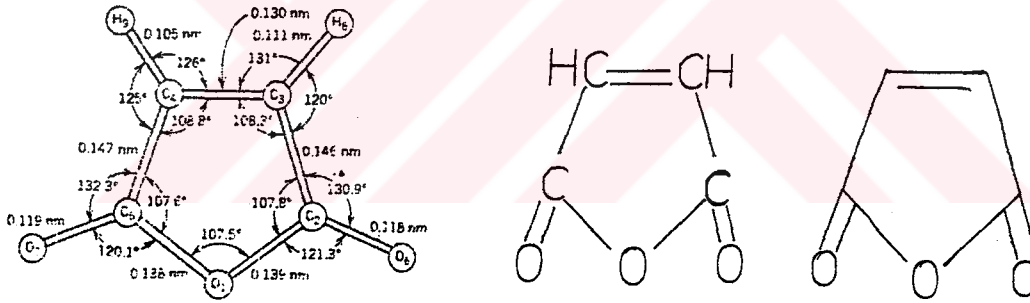
aramadde olan salisilik asit, dişmacunu, ağız yıkama maddesi ve oral anestezi ve gıda da , soyafasulye yağı, kayısı yağı ve limon cinsi koku yağlarında antioksidant olarak kullanılan Eugenol, yüzey aktif reaktifi olarak kullanılabileceğı iddia edilen ve mantar öldürücü ve bakteriyostatik özellikleri sahip 2-fenil etanol ve formosetikte kimyasal araürün, hidrojen peroksit stabilizörü ve ilaç niteliğinde olan parasetamol ile modifiye etmek, böylece erime noktası, çözünürlük gibi fiziksel özelliklerini değıştirmektedir. Ayrıca esterleşerek modifiye edilen polimerik ürünlerin hidroliz reaksiyonu ile kontrollü olarak salisilik asit, 2-feniletanol, eugenol ve parasetamollerin geri kazanabilirliğini incelemektir.



BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

2.1. Maleik Anhidrit Momomeri

Maleik anhidrit(MAN, cisbutendion veya furandion anhidrit) alkid reçinesi, yüzey kaplama, yapıştırıcı, kaydırıcı katkı, plastikleştirici, kopolimerler ve tarıma ait kimyasallar için en önemli çok fonksiyonlu monomerlerden biridir [2]. KARBOKSİLLİ ASİT TÜREVİ OLAN maleik anhidrit ve bileşikleri hakkında çok sayıda makale ve patent mevcuttur.



Maleik Anhidrit(MAN)

Maleik anhidrit erime noktası 52.8°C , kaynama noktası 202°C olan, 25°C de aseton, benzen, toluen, dioksan ve kloroformda çözünen, keskin ve acı kokulu, beyaz renkli, nem kapıcı bir katıdır. Ortorombik iğneler formunda olan maleik anhidrit halkasındaki oksijen atomu halka planaritesinden çok az meyilli ($0.03\text{\AA}$), hemen hemen planar bir maddedir. Maleik anhidrit

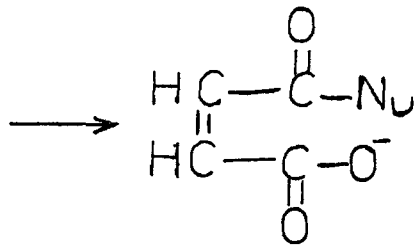
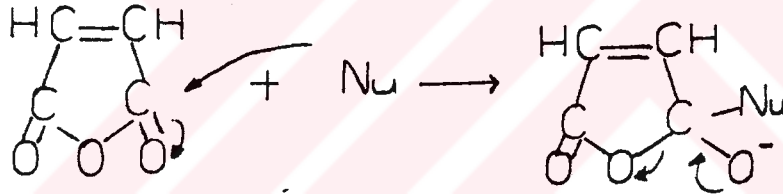
depolandığında hidroliz olur. Saf numune elde etmek için, damıtma, sublimasyon ve kristalizasyon, ile saf-
laştırmak gerekir. Kloroform ve aromatik çözücüler,
tekrar kristalizasyon için yeterlidir.

2.1.1. Maleik Anhidrit Reaksiyonları

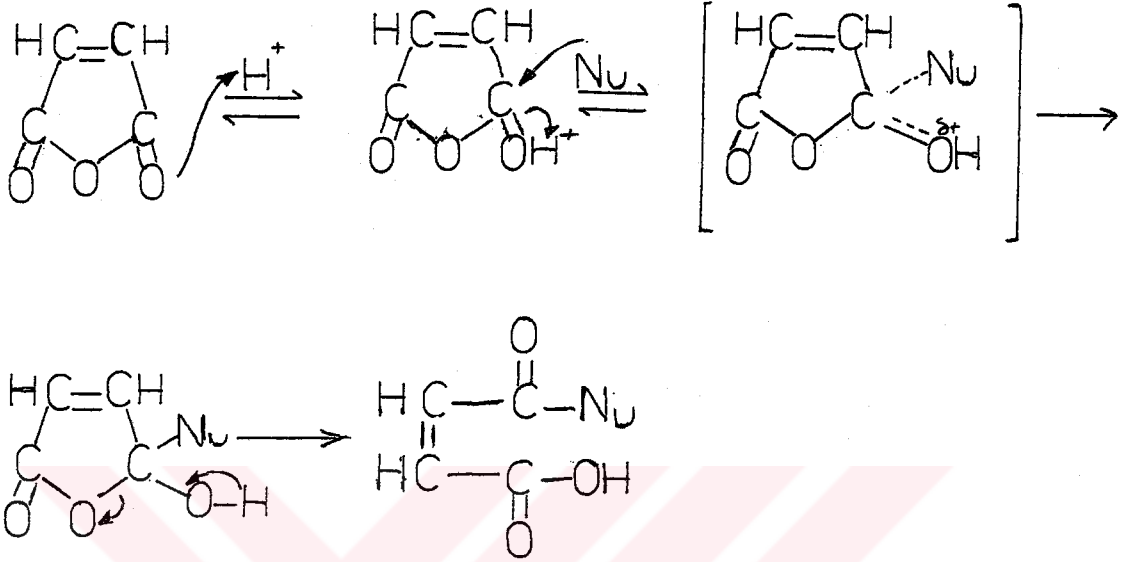
Maleik anhidrit molekülünde bulunan konjuge >C=O
ve >C=C< bağları, ayrı ayrı veya birlikte çeşitli
kimyasal reaksiyonlar verebilir. Maleik anhidrit hal-
ka açılması ile ve çift bağı ile polimerizasyon reaksi-
yonlarına yatkın olduğundan, kimyasının çok iyi anlaşıl-
ması gerekir.

2.1.1.1. Karbonil Grubu Reaksiyonları

Konjuge karbonil grubunun elektron çekici kabili-
yeti nükleofilin hücumuna neden olur [4].

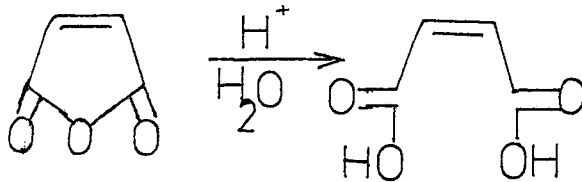


Eğer reaksiyon ortamında H^+ iyonları mevcut ise
iyonlar karbonil grubu oksijenine atak eder ve böy-
lece karbonil grubuna nükleofilin atağı daha kolay olur.
Asidik katalizör olarak derişik H_2SO_4 , HCl , P-toluen
sulfonik asit ve dietil eterdeki BF_3 gibi lewis asitleri
kullanılabilir.



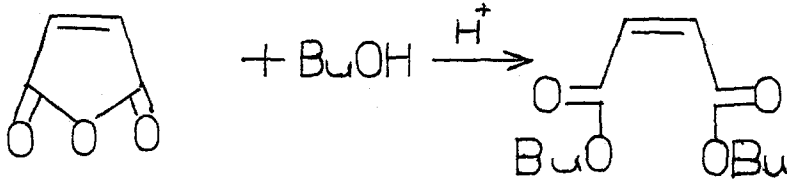
Sodyum asetat gibi zayıf bir bazın veya piridin gibi daha aktif bir bazın katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda vardır [5].

Nükleofilin su olduğu Hidroliz Reaksiyonu, oda sıcaklığında katalizörsüz, asit veya bazik katalizör ile maleik asit vermek üzere gerçekleşebilir [3,5].

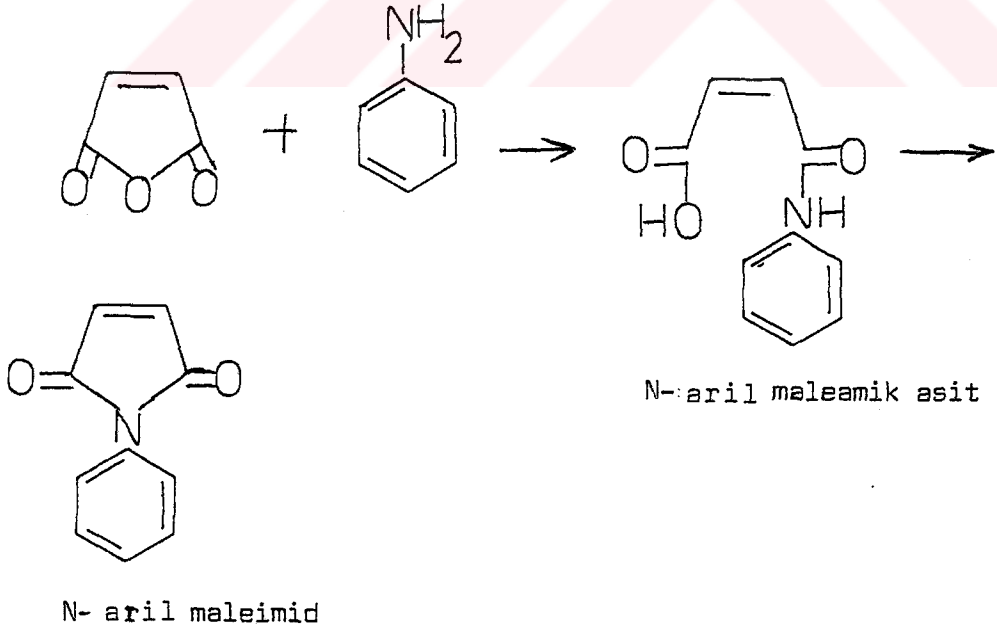


Ayrıca tungsten katalizörü ve hidrojen peroksit ile birlikte reaksiyon vererek hidritlenir ve tartarik asit verir.

Nükleofilin alkol olduğu Esterleşme Reaksiyonu genellikle sülfirik asit ve toluensulfonik asit gibi minerallerle katalizlenebilir [3].

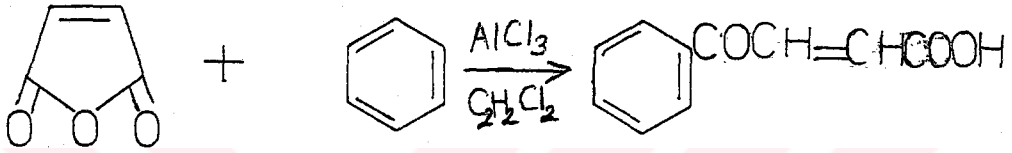


Maleik anhidrit ve sıvı amonyak, primer ve sekonder aminler Amidleşme Reaksiyonu sonunda mono veya diaminler verirler. Primer aminler ve anhidrit, amik asit verebilir [3,6].



Burada maleimidin oluşumu, reaksiyon koşullarına ve amik aside bağlıdır. Maleimid direkt olarak maleik anhidrit ve amonyaktan metal oksit katalizörlerle oluşabilir.

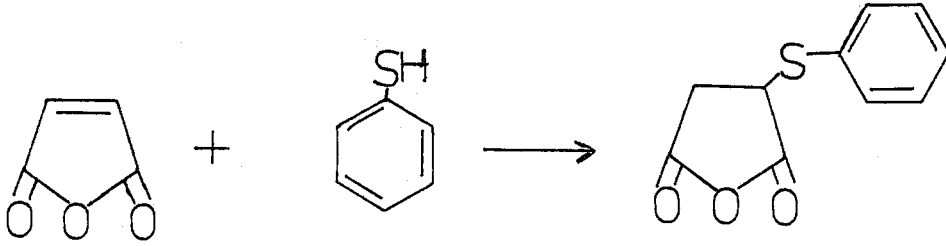
Maleik anhidrit çok iyi açılasyon reaktifidir. Amin ile doğrudan doğruya, fenollerle ve aromatik bileşiklerle Friedl-Crafts Reaksiyonu koşullarında reaksiyon verir. Örneğin maleik anhidrit alüminyum klorür varlığında aromatik hidrokarbonlarla reaksiyon vererek, β -aroil akrilik asit oluşturur. Reaksiyonda genellikle çözücü olarak klorlanmış hidrokarbonlar kullanılır [3,7].



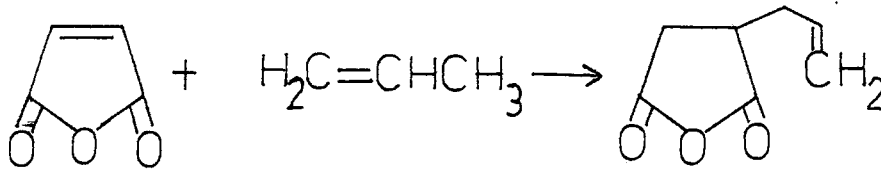
Çeşitli aroanometalik reaktiflerin maleik anhidridin karbonil grubuna nükleofilik katılması sonunda Grignard Reaksiyonu gerçekleşir [3]. Diğer taraftan etilenik fonksiyona halojen katılması gereken Halojenlenme Reaksiyonu koşullarında dihalosuksinik anhidrit elde edilememiş, maleil klorür veya yarı ester formunda furmaroil hidrojen elde edilmiştir. Piridin çözücüsündeki tionil klorür veya bromür ise maleik anhidrit ile dihalomaleik anhidrit oluşturur. Ayrıca maleik anhidrit termal olarak sıvı fazda Dekarboksile olur ve reaksiyon koşullarına göre karbondioksit, karbonmonoksit etilen ve/veya asetilene dönüşür.

2.1.1.2. Çift Bağ Reaksiyonları

Karbonil grubunun elektron çekme kapasitesi β -karbon atomunu Nükleofilik Reaksiyonlara oldukça etkili yapar. Genellikle bazik koşullarında alkol, amonyak, amin, tiol, hatta fosfit ve fosfinler nükleofil olarak kararlı katılma bileşikleri verir [3].



Çift bağın elektron eksikliği su halojen, aromatik hidrokarbon, fenol ve kükürttrioksit gibi çeşitli maddelerin Elektrofilik Reaksiyon vermesine sebep olur. Maleik anhidrit olefinik bir birleşik ile ve α, β doymamış veya komşu aromatik rezonansin aktiflediği C-H bağına sahip aromatik bir bileşik ile bir allil grubunun katıldığı, Alkilasyon Reaksiyonunda verebilir. Bu reaksiyonlar genellikle yüksek sıcaklık ve basınçta yapılabilmektedir.

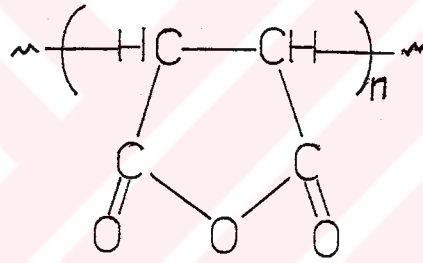


Dienler 2-naftol ve allilhidrokarbonlarla Diels-Alder Katılması verirler. Peroksit katalizör kullanarak Serbest Radikal Reaksiyon, gama ışınlar (^{60}Co), serbest radikal başlatıcılar ve UV ışınları ile Homopolimerizasyon, çeşitli komonomerlerle Kopolimerizasyon gerçekleştirirler.

2.2. Maleik Anhidrit Polimerizasyonu

2.2.1. Homopolimerizasyon

Elektron alıcı çift bağ maleik anhidridin katılma polimerizasyon reaksiyonları vermesine sağlar [2].



Poli maleik anhidrit (PolimAN)

Maleik anhidrit homopolimerizasyonu benzoilperoksit (BPO), dibenzoilperoksit (DBPO), lauril peroksit (LPO), ve azobisisobutironitril (AIBN) gibi değişik radikal başlatıcılarla gerçekleşebilir. Maleik anhidrit radikal polimerizasyon verimi, kompleksleştirici reaktif ZnCl_2 veya açılasyon reaktifi ilave edilerek ve sıcaklık yardımı ile yükseltilebilir. Maleik anhidridin Alfery-Price "e" değeri (Sayfa 13) yüksek olduğundan reaktivitesi düşüktür, bu nedenle vinil monomerlerin polimerleştiği koşullardan daha zor koşullarda polimerleşir [8]. Maleik anhidridin polimerizasyonda

bazen (örneğin Toulou gözetisinde BPD ile 70°C'de) karbondioksit açığa çıktığı ve polimerde siklopentanon halkaları oluştuğu tespit edilmiştir [9].

Başlatıcı olarak γ ve UV ışınları kullanarak da maleik anhidridin homopolimerizasyonu sağlanabilir.

γ ışını için ^{60}Co kaynağı kullanılabilir [2]. Çeşitli aromatik gözetilerde fotopolimerizasyona hassas benzofenodan, aromatik atık içeren oligomerler oluşmuştur.

Maleik anhidrit piridin, trietilamin, imidazol ve vinil piridin ile iyonik olarak polimerize olabilir. Piridin ile oluşan maleik anhidrit polimerin ^{13}C NMR ile incelendiğinde % 5 mol den az vinilen-keton grupları veya suksinik anhidrit atıklarından oluşturduğu görünmüştür. Trifenil fosfin, etildifenil fosfin veya tributilfosfin ile polimerizasyon yapıldığında CO_2 açığa çıkar. İyonik tip polimerizasyonların ticari olarak önemi yoktur.

Maleik anhidrit ısı, basınç, şok dalgaları ve katalizörler, poli(4-vinil piridin), poli(4-vinilpiridin-ko-stiren) gibi polimerlerle veya elektrokimyasal olarak polimerleştirilebilir.

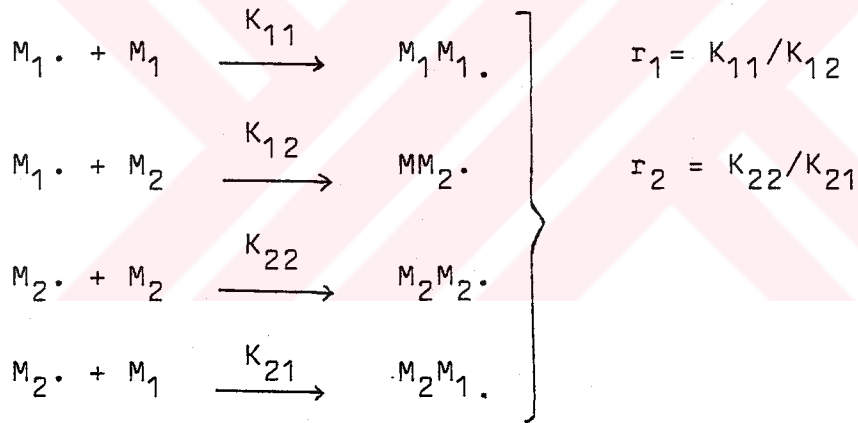
Maleik anhidrit homopolimeri, deterjan katkısı, ağır metallerin şelatlarını oluşturarak uzaklaştırıcı, kaynama noktasını düzenleyici, korrozyon önleyici reaktif olarak kullanılır.

2.2.2. Kopolimerizasyon

2.2.2.1. Kopolimerizasyon Parametreleri

Reaktivite oranları, kopolimerin kopolimerizasyonu zincirdeki polimerlerin sıralamasını, monomer oranlarının belirlenebilmesini ve istenilen formasyonu elde etmekte kullanılır. Bir polimerin rastgele mi yoksa alternatif mi olduğunu anlamak için reaktivite oranlarına bakılır [2,10].

Polimerizasyon reaksiyonunun ilerleme aşamalarına bakılarak reaktivite oranları aşağıda gösterildiği gibi bulunabilir.



$M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ sırası ile M_1 ve M_2 monomerlerinden oluşmuş radikalleri göstermektedir. Formülden reaktivite oranlarının monomer ve komonomerin birbiri ile veya kendi kendisine katılma eğilimlerinin bir ölçüsü olduğunu anlaşılmaktadır. Maleik anhidrit ve maleik anhidrit ile kopolimerizasyona giren monomer çiftlerinin bir kaç tanesinin reaktivite oranları Tablo 2.1'de görülmektedir. Tablolarda verilen reaktivite oranları, sıcaklık ve basınç gibi reaksiyon koşullarına bağlıdır.

TABLO: 2.1. MAN(M₁)-M₂ Reaktivite Oranları [11].

M ₂	r ₁	r ₂	Sıcaklık (°C)
Asetik asit, vinilesteri	0.055	0.003	75
Asetik asit, allil esteri	0.18	0.03	60
Akrilamid	0	0.56	
Akrilik asit	0.3	0.25	70
Akrilonitril	0	6	60
Butilvinileter	0.045	0	50
Metil metakrilat	0.03	3.5	60
Stiren	0.018	0.074	50
	0	0.042	80
α-metil stiren	0,27	0.005	60

Serbest radikal kopolimerizasyondaki r₁ ve r₂ değerleri hakkında önceden bir fikir yürütebilmeye olanak sağlayan ve Alfery-Price tarafından geliştirilmiş başka bir teori Q-e şemasıdır. Bu teoriye göre Q monomerin ve kopolimerizasyondaki radikalın rezonans kararlılığını veya reaktivitesini e, monomerin ve kopolimerizasyondaki radikallerinin polaritesini gösterir. r₁ ve r₂ aşağıda gösterildiği gibi hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= K_{11}/K_{12} = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1-e_2)] \\ r_2 &= K_{22}/K_{21} = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2-e_1)] \end{aligned} \right\} r_1 r_2 = \exp -(e_1-e_2)^2$$

r₁r₂=1 olduğunda ideal rastgele polimerler elde edilir.
r₁r₂ ≤ 0 ise alternatif kopolimerizasyon eğilimi artacak, r₁=r₂=0 olduğunda alternatif kopolimer elde

edecektir. Daha yüksek Q değeri büyüyen rezonans kararlılığını veya reaktivitesini ve daha yüksek e değeri vinil monomerdeki, sübstitüentin elektron çekme gücünü göstermektedir.

Radikal başlatıcılı kopolimerizasyonda elde edilen polimerlerin çoğu rastgeledir. Alternatif polimerizasyon ilerleme kademesinde elektron veren ve alan monomerler reaksiyona girerek, oluşur. Radikal başlatıcılı alternatif kopolimerizasyonun açıklaması, Alfrey-Price

Q - e kavramına, veya ilerleme kademesinde Charge-transfer kompleksi oluşup oluşmadığına dayanan iki değişik teori ile yapılır. Maleik anhidrit, $Q=0.23$, $e=2.25$ ve stiren $Q=1$, $e=-0.8$ değerine sahiptir, ki bu da stirenin maleik anhidrit ile kopolimerizasyona girebileceğini gösterir. Olefinler, vinileterler, vinil esterler, alil monomerler ve dienler gibi monomerler de stiren gibi negatif e değerine sahip olduklarından maleik anhidrit ile alternatif kopolimer verirler.

Maleik anhidrit terpolimerlerinin kopolimer bileşimi ve monomer karışımı arasındaki bağlantıyı açıklamak için trigonal diagramlar ve eşitlikler geliştirilmiştir.

2.2.2.2. Restgele Kopolimerizasyon

Maleik anhidridin komonomer ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşan polimerlerin çoğu rastgele kopolimerdir. Reaktivite oranları maleik anhidridin vinil monomerlerle kolaylıkla reaksiyona girdiğini göstermektedir. (Tablo 2.1). Maleik anhidrit, polimerizasyon reaksiyona girmiş olan önemli monomerler, stiren gibi vinil sübstitüe aromatik monomerler, vinil halojenürler,

vinil esterler, akrilik asit, akrilik ve metakrilik esterler, akrilik amidler, olefinler, akrilonitril, akrolein, allil, vinil ketonlar ve vinil sulfonik gibi vinil monomerlerdir [2]. Oluşan polimerler hidrofobik, yapışkanlık ve diğer polimerlere bağlanabilme ve çapraz bağ oluşturabilme özelliklerine sahiptirler.

Maleik anhidrit, vinil süstitüe monomerlerle, kopolimerizasyonu, serbest radikal başlatıcılar, γ ışınlar ile basınç etkisinde yapılır. Değişik kopolimerizasyon yöntemlerin kinetiği ve kopolimerizasyona etkileyen etkenler üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

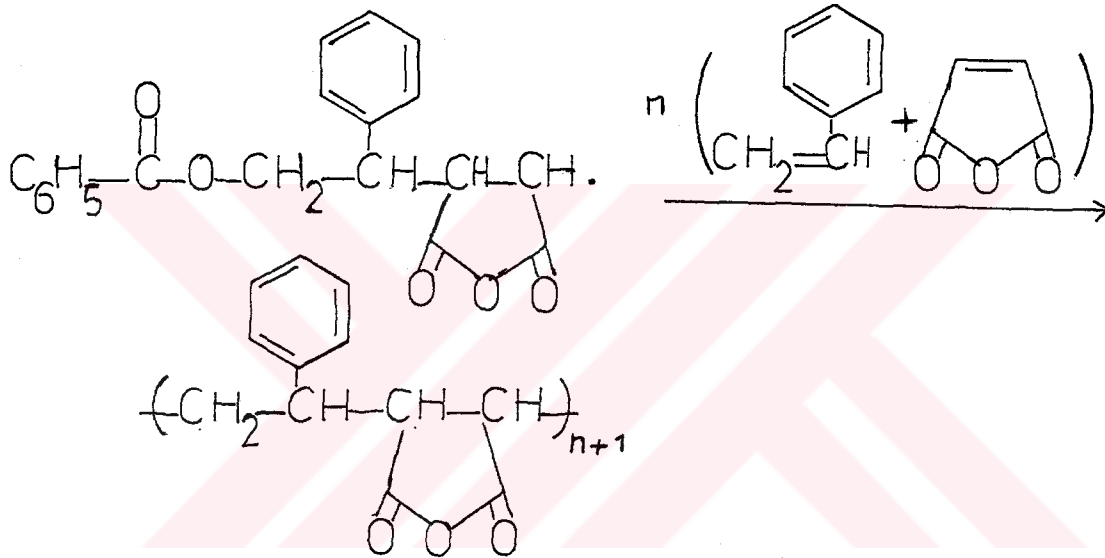
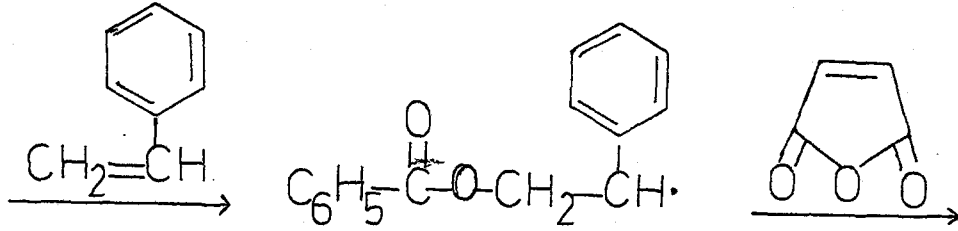
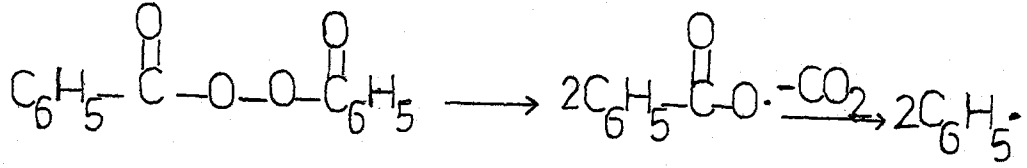
Literatürde sadece maleik anhidrit-stiren monomer çiftlerinin vinil monomerleriyle ve maleik anhidrit-vinil asetat monomer çiftlerinin esterlerle radikal başlatıcılar varlığında terpolimerizasyon reaksiyonlarına rastlanmıştır. Rastgele terpolimerizasyon maleik anhidridin homopolimerizasyon eğiliminin daha az, elektron veren monomerler ile 1:1 alternatif kopolimer verme eğilimi daha çok olmasından dolayı zordur. Stiren veya olefin içeren terpolimerizasyon reaksiyonlarında hekzadien, diallileter, divinilbenzen ve α , β -doymamış asitlerin esterleri gibi çapraz bağlı polimerler elde etmek için kullanılır. Maleik anhidrit-vinil asetat, akrilatlar ve vinilkolürürlerle terpolimerizasyona girdiğinde, oluşan terpolimerlerdeki maleik anhidridin polimere yapışkanlık, kararlılık ve viskozite özellikleri sağlandığı görülmüştür.

2.2.2.3. Alternatif Kopolimerizasyon

Alternatif kopolimerizasyonda maleikanhidrit elektron alıcı monomer olarak, elektron verici alkil ve halojen sübstitüe monomerlerle 1:1 oranda ışınlama, serbest radikal veya iyonik başlatıcılarla elde edilir [2]. Elektron veren monomerler olarak allyl eter, aril, siklik ve siklik olmayan vinil eterler, vinil ester, siklik ve uzun zincirli olefinler ve vinil aromatik monomerler olabilir. Vinil eter ve vinil esterlerden vinil asetal monomerler hızlandırıcı olarak alüminyum bileşikleri kullanılarak termal veya kendiliğinden polimerize olabilirler veya etil, isobutil ve fenil vinil sulfit, α -metilen stiren gibi monomerler normal sıcaklıkta başlatıcı olmadan polimerleşirler, 1-metil vinil eter, 1-hepten, 2-metil-1 buten gibi optikçe aktif monomerler, maleik anhidrit ile kopolimerizasyon sonucu optikçe aktif kopolimerler oluşturur. Maleik anhidridin divinil eter ile polimerizasyonu sonucunda çözünbilir kopolimer elde edilir.

Siklik ve uzun zincirli olefinler (konjuge ve konjuge olmayan siklodienler dahil) daha yavaş polimerize olurlar. Dioksan ve THF gibi polar çözücülerde radikal oluşumu daha fazla, dolayısı ile polimerizasyon daha iyi olur. Basınç altında yürüyen reaksiyonlarda basınç arttıkça molekül ağırlığının arttığı belirlenmiştir.

Vinil aromatik-maleik anhidrit kopolimerleri hakkında çok sayıda patent mevcuttur. Örneğin stiren ve maleik anhidrit DBPO veya BPO gibi başlatıcılarla alternatif kopolimer elde etmenin en iyi örneklerinden biridir. DBPO ile reaksiyon şu şekilde yürür:



Polistiren maleik anhidrit (PolisMAN)

Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir, ve başlatıcı ve sıcaklık ile reaksiyon kontrol edilebilir. Fazla miktarda stiren kullanmış ise bir miktar polistiren oluşur. Polistiren peroksit oluşumu reaksiyonu hızlandırır.[12]Çözücü, stiren ve MAN'dan hidrojen absorpsiyonunun başlama kademesinde rolü vardır. Kopolimerizasyon reaksiyonunda iyi çözücülerde viskoz bir kopolimer çözeltisi zayıf çözücülerde ince toz haline gelen kopolimer elde edilir. 80°C de stiren maleik anhidrit kopolimeri alternatifidir 80°C üzerinde daha çok rastgele olmaya başlar. Stiren maleik anhidrit

kopolimerleri aromatik gözücülerde göktürmeyle ticari olarak elde edilir [13]. Stiren-MAN kopolimerizasyon hızı sistem heterojenleşince ve ayrıca maleik asit etkisi ile artar. Düşük molekül ağırlıklı polimer, P-Cymen ve alkil merkaptan gibi zincir düzelticiler katarak elde edilir.

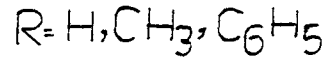
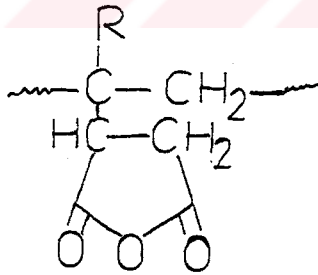
S-MAN çifti benzen ve asetonunda 3 saat, civa-kuvartz ampulları ile fotokimyasal olarak polimerize edilebilmiştir. Naftalen, siklo hekzan, dihidrofuran ve dimetil-alının gibi elektron verenler kopolimerizasyon hızı, aktivasyon enerjisi, molekül ağırlığı ve kopolimer bileşimi üzerinde önemli etkileri olabilir. Büyük sayıda α , β süstitüe stiren monomerlerinin MAN ile verdiği alternatif kopolimerler mevcuttur. Ayrıca vinil aromatik monomerler olarak, akrilik ve vinil heterosiklik monomerler MAN ile kopolimerize olurlar. Akrilik monomerler olarak, 4-akrilamido-4 metil-2-pentranon, d-valin gibi akrilamid, metakrilamid ve türevlerini, vinil heterosiklik monomer olarak N-etil-2-vinil karbazol, N-vinilpirrioidinon, sayılabiliriz. N-vinil monomerler MAN ile 65°C da AIBN radikalik başlatıcı ile monomer karışımı oranı ne olursa olsun alternatif polimerler verir.

Maleik anhidrit kopolimerleri ARCO ve MONSANTO firmaları tarafından değişik adlarla üretilir. Bu firmalar maleik anhidrit kopolimerlerini değişik maleik anhidrit/komonomer oranlarında veya değişik maleik anhidrit türevleri içeren kopolimerler şeklinde üretirler. Bu kopolimerlerin en önemlileri Stiren-MAN kopolimeri SMAN [14] ve etilen MAN kopolimerleri EMAN'dır. MAN kopolimerlerinin genel olarak otomotiv, optik ve tıp, ev eşyası kağıt ve tekstil sanayiinde, ambalajlama maddeleri deterjan ve yağ katkı maddesi ve yavaş geri kazanma formülasyonları gibi yerlerde kullanılır.

2.2.5. Graft Kopolimerizasyonu

Maleik anhidrit veya maleik anhidrit kopolimerlerinin doymuş ve doymamış polimerlerle graft yapması, polarite, boyanabilme, hidrofiliklik gibi fizikokimyasal özellikleri geliştirmek için yapılır [2]. Asılı anhidrit gruplar, ısı dayanıklılığını artırmak ve çapraz bağ yapma fonksiyonu sağlayan özellikler vermek için kullanılabilir. Plastik kimyasında maleik anhidridin grafting, vulkanizasyon, oksijene dayanıklı maddeler elde etmek için yapılır. Maleik anhidridin grafting için Diels-Alder, serbenst radikal ve ene reaksiyonları tekniği araştırılmıştır.

Maleik anhidrit ve maleik anhidrit-stiren karışımı polistiren, polietilen, polipropilen, polivinil klorid ile serbest radikal, iyonik radyasyon başlama teknikleri ile, graft yapılır. Stiren varlığı grafting kolaylaştırır. Polistiren, polietilen ve polipropilen ile oluşturduğu polimer aşağıdaki yapıya sahiptir.



Termal ve peroksit başlatıcılarla, maleik anhidrit doğal veya sentetik plastiğe (poli isopren) graft olur. Başlama mekanizmasına bağlı olarak polimer iki yapıya sahip olabilir.

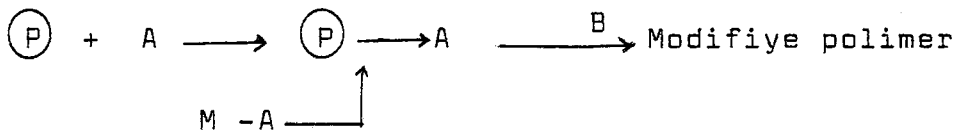
Maleik anhidrit ile graft olmuş polipropilenin sertliği uzanma ve çekme gerilimleri artar. Mangezyum oksit, diaminler ve metal içeren çapraz bağlı polimerlere kolaylıkla vulkanize olur. Bu çapraz bağlı maddeler, yüksek sıcaklıkta yumuşarlar ve termal olarak kararlıdırlar [15]. Maleik anhidrit grafting'i naylon-6 ile polipropilenin dağılabirliğini sağlar.

2.3. Polimer Modifikasyonu

Modifikasyon ortama dışardan bazı bileşikler karıştırarak ve ortamdan bazı bileşikler ayrılarak fiziksel şekilde veya polimer üzerinde reaksiyonlar yaparak kimyasal şekilde, polimer özelliklerinin istenen yönde değiştirilmesidir [1]. Polimer modifikasyonu hızla yayılan bir bilim dalıdır. Modifikasyon kimya, biyokimya, fizik, tıp, biyoloji ve mühendislik gibi bilim dallarını birbirine bağlar. Polimer modifikasyonu bilimlerimizi en iyi şekilde uygulamamızı sağlar.

2.3.1. Polimerlerin Reaksiyonu

Modifiye polimer, ya düşük molekül ağırlıklı (A) reaktifinin polimere bağlanmasıyla ya da (A) fonksiyonel grubuna sahip (M-A) monomerinin polimerizasyonu ile oluşan (P-A) reaktif polimerine, polimerizasyona girmeyen fonksiyonel gruba sahip (B) bileşiğinin bağlanması ile oluşturulur [16].



Bu suretle oluşan yeni polimer, hücüm eden bile-
řiğin kimyasal özelliđi ve polimerin fiziksel özellik-
lerinin bir kombinasyonuna sahip olan yeni bir maddedir.

Polimerlerin reaksiyonu başlıca üç ana gruba ayrı-
lır[17].

- a)- Polimer zincirindeki uç grupların reaksiyonla-
rı,
- b)- Polimer zinciri üzerinde oluşan reaksiyonlar
- c)- Polimer zincirindeki yan grupların reaksiyon-
ları,

Uç ve yan gruplar, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CH}-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2$
 CH_2 , $-\text{C}-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ gibi
bilinen bütün organik fonksiyonel gruplar olabilir.
Uç grupların reaksiyonları, blok kopolimer yapmak,
molekül ağırlığını artırmak, polimerin fiziksel özelli-
ğini değiştirmek gibi amaçlar için kullanılır.

Polimerin yan grupların reaksiyonu trans esterleş-
me, hidroliz, asetal oluşumu, aktif hidrojen içeren
bileşiklerin bağlanması, ısıtılarak ladder polimer
eldesi, nitrolama, etilen oksitle reaksiyon, klorasetik
asid ile reaksiyon, asetillenme veya elektrofilik
süstitüsyon reaksiyonları olabilir.

Zincir iskeleti üzerindeki fonksiyonel grupların
sayısı daha azdır. ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{Si}-\text{O}$ gibi).
Bu gruplara hidrojenlenme, polimerleşme ve çeşitli
modifikasyonlar uygulanmaktadır.

Doğal veya sentetik makromoleküllerin reaksiyonla-
rı, basit organik bileşiklerin reaksiyonlarından daha

farklıdır. Eğer A ve B gibi düşük molekül ağırlıklı bileşik reaksiyona girerse C ürününe ilaveten genellikle D yan ürünü de oluşur.



Ayrıca reaksiyon karışımında, hala reaksiyona girmemiş A veya B ihtiva eder. Esas ürün C, damıtma, süzme, kristalizasyon veya kimyasal yollarla, yan ürün ve reaksiyona girmemiş reaktantlardan ayrılabilir.

Eğer A bileşiği polimere bağlı ise reaksiyon, polimer üzerinde oluşur ve D yan ürününde polimere bağlanmış olabilir. Dolayısıyla, düşük molekül ağırlıklı benzerlerinin reaksiyonlarındaki gibi ayrılamazlar.



Polimere bağlı A grubunun sayısı (n) 1 ile DP_n arasında bir değere sahiptir. Eğer $x=z=0$ ve $y=n$ olursa reaksiyon % 100 gerçekleşmiş ve yan ürün oluşmamıştır. (İdeal durum). Gerçekte bu ender rastlanan durumdur. Bazen, dönüşüm yüzdesinin düşük olması istenebilir. Polivinil asetatdan polivinil alkol eldesi buna en güzel örnektir.

Organik reaksiyonlara göre benzeri polimerik reaksiyonlarının farklılıklarını şöyle sıralayabiliriz.

- 1- Polimerlerin reaksiyonları çoğu kez daha yavaştır.
- 2- Dönüşümün % 100 gerçekleşmesi zordur. Ürün, yan ürün ve dönüşmeyen grup polimerlere bağlı kalır.

3- Reaksiyonun ilerleyişi sırasında çözünürlük sorunu ortaya çıkabilir.

4- Bazen polimer degradasyona uğrayarak DP_n -de düşme olabilir.

2.3.2. Reaksiyon Şartlarının Seçimi

Polimer bileşiğın üzerinde belli bir reaksiyon gerçekleştirmeden önce ilk olarak, düşük moleköl ağırlıklı, model üzerinde reaksiyon incelemek her zaman yararlıdır[13]. Model olarak seçilen bileşikte, tekrarlanan grup, yapı ve reaktif grup bakımından aynı olmalıdır. Böyle bir model bileşik ile yapılan deneyler optimum reaksiyon koşullarının tespitinde ve beklenen yan ürünlerin tayininde yardımcı olur. Aynı zamanda reaksiyon sonunda oluşan model bileşiğın verdiği ürün üzerinde, fonksiyonel grup tayini, UV, IR,...vs. referans spektrumları, piroliz, gaz kromatografisi gibi analitik incelemeler ve çözünürlük denemeleri yapılabilir. Burada elde edilen bilgiler polimerdeki reaksiyon için geçerli olmayabilirsede, çözücü reaksiyon sıcaklığı reaksiyon işlemleri ve saflaştırma işlemleri için yol göstericidir.

2.3.3. Polimerin İzolasyonu

Polimer çözünmeyerek reaksiyon kaşırımından ayrılırsa izole edilmesi kolaydır[13]. Bu durumda polimerik ürün, süzme veya santrifuj ile ayrılabilir. Polimer çözünmüş olarak reaksiyon karışımında kalırsa, ya çözücü monomer fazlası ve diğer buharlaşabilen safsızlıklar düşük basınçta damıtma ile uzaklaştırılır veya polimer çözünmediği bir çözücü ile çöktürölür. Böylece polimeri geri kazanmak olasıdır. Bu metodların ilki ender olarak uygulanabilir, çünkü polimer başlatıcı artıkları, reaksiyona girmemiş monomer ve çözücü

ihativa eden, reçine şeklinde elde edilir. Çöktürücü ile polimeri geri kazanmak daha çok kullanılan metottur. Çöktürücü monomer, çözücü başlatıcı, ek maddeler, oligomerler gibi istenmeyen maddeleri çözmeli, polimeri çözmemeli ve onu yağimsı ve reçine şeklinde değil tabaka veya kütle şeklinde çöktürmelidir.

2.3.4. Polimerin Saflaştırılması ve Kurutması

Damıtma, sublileşme, kristalizasyon gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin ayrılması uygun olan teknikler polimerik bileşikler için uygun değildir[13]. Bazı durumlarda uygun çözücülerle sıcak veya soğuk ekstraksiyon, veya buhar damıtması ile safsızlıkları uzaklaştırmak mümkündür. Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin suda çözünen polimerlerden ayrılması, diyaliz veya elektrodializ yöntemleri ile mümkündür.

Safılaştırmak için tekrar çöktürme yöntemine başvurulabiliriz, en fazla % 5 polimer içeren çözeltiliye karılaştırarak çöktürücü fazlası ilave edilir. Bu işlem gerekirse değişik çözücü ve çöktürücü orantılarıyla, dağılmış safsızlıklar tamamen ayrılana kadar tekrarlanabilir.

Polimerlerin kurutulması, bazı polimerlerin çözücü veya çöktürücüyü adsorblama eğiliminden dolayı zor olur. Bunun için 2 veya 3 gün yüksek vakumda kurutmak gerekir. polimerin en iyi şekilde kurutulması çok iyi toz haline getirilmesi ile mümkündür. Bu nedenle dondurularak kurutma tekniğinin kurutmada önemli bir yeri vardır. Bazı durumlarda dondurularak kurutmak ve spray çöktürücüler birlikte kullanılmaktadır.

2.3.5. Polimerlerin Karakterizasyonu

Düşük molekül ağırlıklı bileşiğin karakterize etmek için elemental analiz, refraktif indeks, erime noktası, kaynama noktası gibi fiziksel ve kimyasal veriler yeterlidir[13]. Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin bazı karakteristik özellikleri aynı ise onların aynı olduğunu düşünebiliriz.

Makromolekülleri karakterize etmek daha zordur. Moleküller arası yüksek güç nedeni ile, polimerler dekompose olmadan buharlaştırılmazlar, bu nedenle kaynama noktaları yoktur. Kristalize polimerin kaynama noktası genellikle tek değildir. Bazen yumuşama veya sinterleşme görülebilir ve erime dekompozisyon ile birleşebilir. Elemental analize ilaveten diğer veriler çözünürlük, çözelti viskozitesi, ortalama molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı ve kristalizasyon gibi veriler tesbit edilmelidir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Toluen(Teknik, sodyum teli çekildi ve fraksiyonlu damıtma ile saflaştırıldı).

Dioksan(Merck, sodyumteli çekildi)

Aseton(Teknik, normal damıtma ile saflaştırıldı)

Glasial Asetik Asit(Merck)

Maleik Anhidrit

Stiren

Salisilik asit(Merck)

2-Feniletanol (Fluka)

Eugenol

Parasetamol

Metanol (Merck)

KULLANILAN ALETLER

FTIR Spektrometresi (Jasco FTIR-5300)

¹H NMR Spektrometresi(Bruker-200 MHz)

Erime Noktası(W.BUCHI)

Mekanik karıştırıcı (IKA-WERK RW 20)

Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı (Kermanlar RCA)

3.1. Polimerlerin Sentezi

3.1.1. Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimerinin Sentezi (Polisman)

Karıştırıcı, Termometre ve geri soğutucu takılmış 250 ml.'lik üç boyunlu bir balona 100 ml. Toluen 5 ml. (0.043 mol) stiren, 4.9 gr.(0.049 mol) maleik anhidrit ve 0.052 gr. dibenzoil peroksit katılarak , reaksiyon 80°C de 2 saat sürdürülür. Reaksiyon süresinin sonunda çöken kopolimer süzülür, alkol ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur.

3.1.2. Stiren-Maleik-Anhidrit-Divinil Benzen Terpolimerinin Sentezi (PolisMANDVB)

Karıştırıcı, termometre, ve gerisoğutucu takılmış 250 ml.'lik üç boyunlu bir balona 100 ml. Toluen, 5ml. (0.043 mol) stiren, 0.25 ml. (0.00175 mol) divinil benzen, 4.9 gr. (0.049 mol) maleik anhidrit ve 0.05 gr. dibenzoil peroksit katılarak, reaksiyon 80°C de 2 saat sürdürülür. Reaksiyon süresinin sonunda çöken terpolimerler süzülür aseton ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur.

3.2. Modifiye Polimerlerin Sentezi

3.2.1. Stiren-Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Modifikasyonları

3.2.1.1. Salisilik Asit İle Modifikasyon

1.5 gr. kopolimer, 1.5gr (0.01 mol) salisilik asid 65 ml. asetik asid (veya dioksan) bir kaç damla derişik sülfirik asid, gerisoğutucu ve termometre takılmış iki boyunlu dibi yuvarlak bir balona alınır. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 95°C da 24 saat ısıtılır. Reaksiyon başladığından bir süre sonra kopolimer çözünür. Reaksiyon sonunda su (veya toluen) ile çöktürme işleminin yapılması. Çöken kopolimer szlp alkol(veya su+alkol) ile yıkanır, vakum etvn-de kurutulur.

3.2.1.2. 2-Fenil Etanol İle Modifikasyon

Gerisoğutucu ve termometre takılmış dibi yuvarlak iki boyunlu bir balona, 1.5 gr. kopolimer 2ml. (0.0167 mol) 2-feniletanol, 50ml. aseton ve bir kaç damla derişik sülfirik asit katılır. Manyetik ısıtıcı üzerinde 24 saat 50°C sıcaklıkta reaksiyon sürdürülür. Reaksiyon sonunda toluen ile çöktürülen kopolimer szlp, eter ile yıkanır, vakum etüvünde kurutulur.

3.2.1.3. Eugenol İle Modifikasyon

Geri soğutucu ve termometre takılmış dibi yuvarlak iki boyunlu bir balona, 1.5 gr. kopolimer, 2ml. (0.0129 mol) Eugenol 50ml. dioksan ve bir kaç damla sülfirik asit katılır. Manyetik ısıtıcı üzerinde 24 saat 80°C sıcaklıkta reaksiyon sürdürülür. Reaksiyon sonunda Toluen ile çöktürülen modifiye kopolimer süzülür, eter ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur.

3.2.1.4. Parasetamol İle Modifikasyon

Geri soğutucu ve termometre takılmış dibi yuvarlak iki boyunlu bir balona 1.5 gr. kopolimer 2.3 gr.(0.015 mol) parasetamol 50ml. dioksan veya aseton ve bir kaç damla sülfirik asid katılır. Manyetik ısıtıcı üzerinde 48 saat 80 veya 50°C sıcaklıkta reaksiyon sürdürülür. Reaksiyon sonunda Toluen ile çöktürülen kopolimer süzülür, alkol ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur.

3.2.2. Stiren-Maleik Anhidrit-Divinilbenzen Terpolimerinin Modifikasyonları

Stiren-Maleik Anhidrit-Divinil benzen tepolimeri 3.2.1. bölümünde anlatılan genel yollar izlenerek, salisilik asid, 2-fenil etanol, Eugenol ve parasetamol ile reaksiyona sokulur, saflaştırılır ve vakumda kurutulur.

3.3. Blank Deneyler

"Bölüm 3.2. Modifiye Polimerlerin Sentezi" ndeki reaksiyonlar, reaktif maddeler (salisilik asit, 2-fenil etanol, eugenol ve parasetamol) hariç diğer maddeler aynen alınarak, aynı reaksiyon koşullarında ve aynı işlemler yapılarak, aynen tekrarlanır.

3.4. Hidroliz Deneyleri

3.4.1. Polimerlerin Hidrolizi

Geri soğutucu takılmış 100 ml.'lik bir balona 0.5 gr. stiren-maleik anhidrit kopolimeri (veya stiren maleik anhidrit-divinil benzen terpolimeri) 50 ml. su ve bir kaç damla sülfirik asid katılır. Hidroliz

95°C sıcaklıkta gerçekleşir. Hidroliz süresi sonunda polimer süzülür ve vakum etüvünde kurutulur.

3.4.2. Modifiye Polimerlerinin Hidrolizi

Geri soğutucu takılmış 100 ml.'lik bir erlene belirli miktarda modifiye stiren-maleik anhidrit kopolimeri veya modifiye stiren-maleik anhidrit -divinil benzen terpolimeri 50ml. su ve bir kaç damla sülfirik asit katılır. Hidroliz süresi sonunda polimer süzülür, eter ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur.

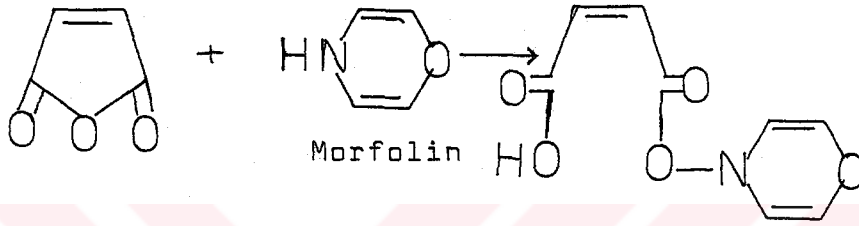
Sulu faz NaCl ile doyurulur, eter ile ekstraksiyon yapılır, elde edilen eterli faz Na_2SO_4 ile kurutulur, rotary evaporünde eter uçurulur. Ele geçen ürün analiz edilir.

3.5. Maleik Anhidrit Tayini

Asit anhidritler kolaylıkla, asidik ve bazik katalizörler varlığında karboksilli asitlerle hidroliz olurlar. Bu nedenle anhidrit tayini için en basit yaklaşım standart alkali çözelti veya sodyum metoksit çözeltisi kullanarak susuz ortamda titrasyon ile anhidrit örneğinin hidrolizidir [18]. Örneğin asit anhidritler, dimetil formamid(benzen veya butil amin) daki sodyum metoksi ile metilen mavisi son noktasında titre edilir. Titrimetrik işlemler sırasında numunede mevcut olan serbest asit de titre edilerek sonuçlar düzeltilmelidir.

Diğer bir yöntem anhidridin kondensasyon reaksiyonudur. Bu çalışmada da kullanılmış olan kondensasyon reaksiyonunda anhidrit, anilin veya bazı sübstitüe anilinlerle yarı amid, yarı asit olan ürün oluşturulur.

Ortamda aşırı anilin mevcutsa azda olsa asit ile reaksiyona girerek sonucu değiştirir. Bu etkileşim bir amin türevi olan "morfolin" kullanarak en aza indirilir [18,19]. Morfolin fazlası standart metanolik asit klorür ile geri titre edilir. Titrasyon işleminde kullanılan morfolin gözeltisi de titre edilerek sonuçlar düzeltmelidir.



UYGULAMA

4.5m-equiv. anhidrit içeren polimer 250ml. erlene konur ve 10ml. saf metanol gözeltisindeki 0.5 N morfolin ilave edilir. Erlenin ağzı kapatılır ve karıştırılır. Bir süre oda sıcaklığında bekledikten sonra, 4-5 damla indikatör karışımından (125 ml. metanol gözeltisindeki 0.1gr bromkresol ve 1 gr. metil kırmızısı karışımı) ilave edilir. Fazla morfolin 0.5 N HCl ile geri titre edilir. Aynı miktarda morfolin aynı koşullarda blank olarak titre edilir. Anhidrit miktarı aşağıda gösterilen şekilde hesaplanır.

1 mol morfolin = 1 mol anhidrit = 1 mol HCl

S₁: Sarfedilen 0.5 N HCl miktarı (ml.)

S₂: Blank titrasyonda sarf edilen 0.5 N HCl miktarı (ml.)

$$\frac{(S_2 - S_1) \times 0.5 \times 98}{1000} = \text{Anhidrit miktarı (gr.)}$$

3.6. Viskozite Tayini

Polimerlerin viskozitesini tayin etmek için 0.25gr. polimer 25ml. asetonda çözündü ve Oswald Viskosite metresi ile çözeltilerin ve çözücünün akış süreleri tayin edildi.

t: Çözeltinin akış süresi (sn.)

t₀: Çözücünün akış süresi (sn.)

c: 1 gr./dl

Daha sonra aşağıdaki formüllerden yararlanarak spesifik viskozite, (η_{sp}), intrinsek viskozite ($[\eta]$) ve sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) hesaplanır [10,20].

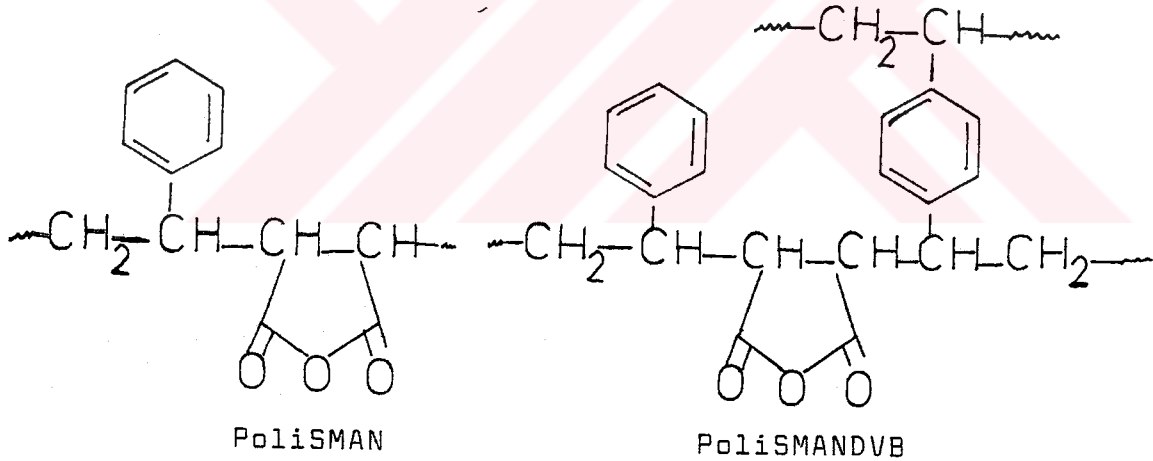
$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad [\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + (0.28 \times \eta_{sp})}$$

$$[\eta] = 8.69 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.75} \quad (\text{aseton})$$

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Polimerlerin Sentezi ve Hidrolizi

Maleik anhidrit ve stiren monomerlerinin uygun koşullarda polimerizasyonu, stiren, maleik anhidrit kopolimerini (PolisMAN) verir [13]. Monomerleri 1:1 oranında alarak deneyleri 80°C sıcaklıkta sürdürerek % 100 alternatif kopolimer elde edilmeye çalışılmıştır. Bu monomerlere ilaveten ortama stiren, maleik anhidrit, divinil benzen= 40:40:1 olacak şekilde divinil benzen katılması ile çapraz bağlı stiren maleik anhidrit divinil benzen terpolimeri (PolisMANDVB) elde edilmiştir.



Elde edilen her iki polimerde vakum etüvünde iyice kurulduktan sonra toz haline getirebilen beyaz renkli maddelerdir, ve % 95-100 gibi yüksek verimlerle elde edilmişlerdir.

TABLO: 4.1. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

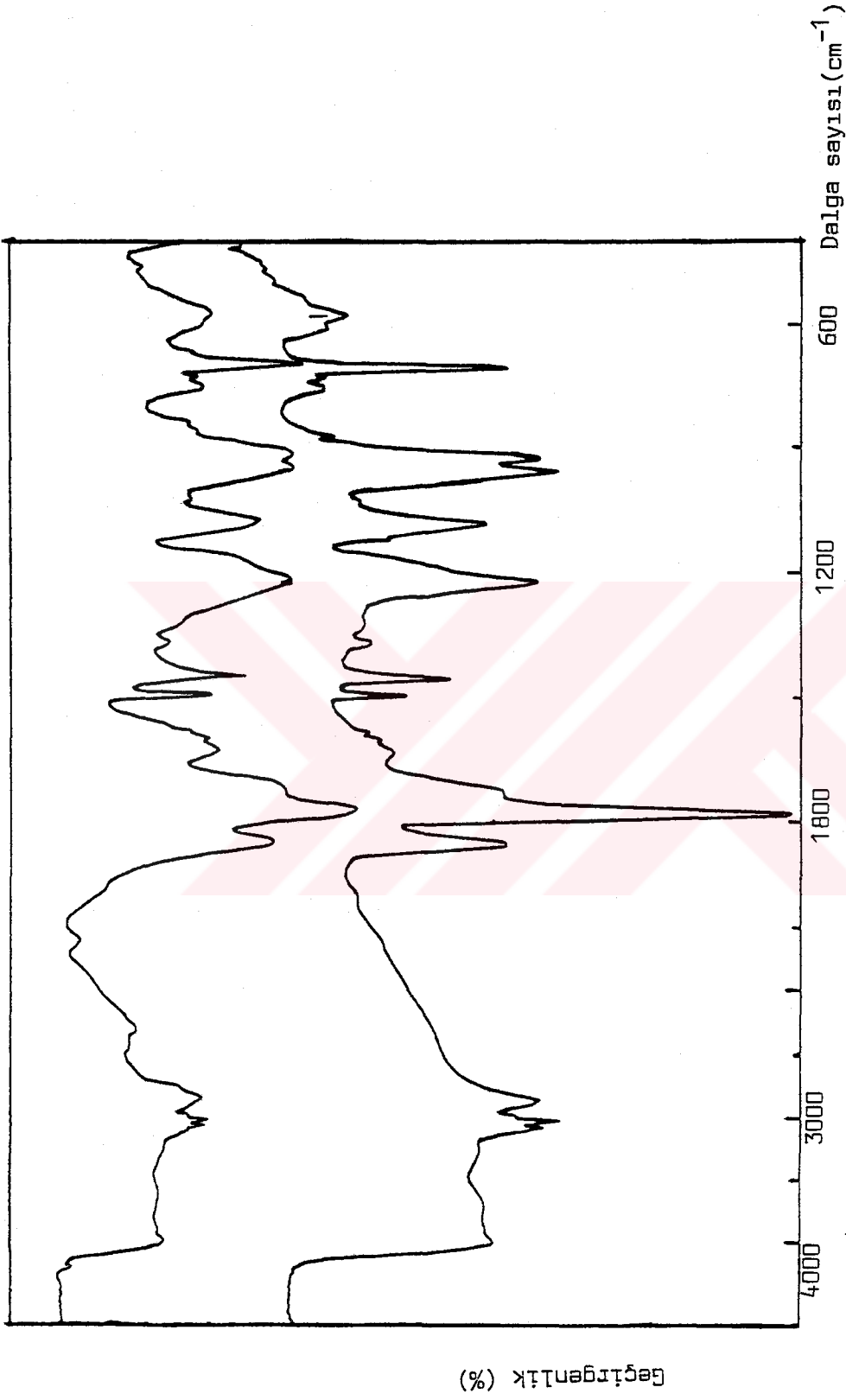
Polimer	S.P. (°C)	Çözünürlük						
		Alkol	Aseton	Eter	Kloroform	Toluen	Dioksen	Asetik- asit
PolİSMAN	190-280	S ^h	S	i	i	i	S	S ^h
PolİSMANDVB	230-300	i	S	i	i	i	Ş	i

S: Soğukta çözünür S^h: sıcakta çözünür

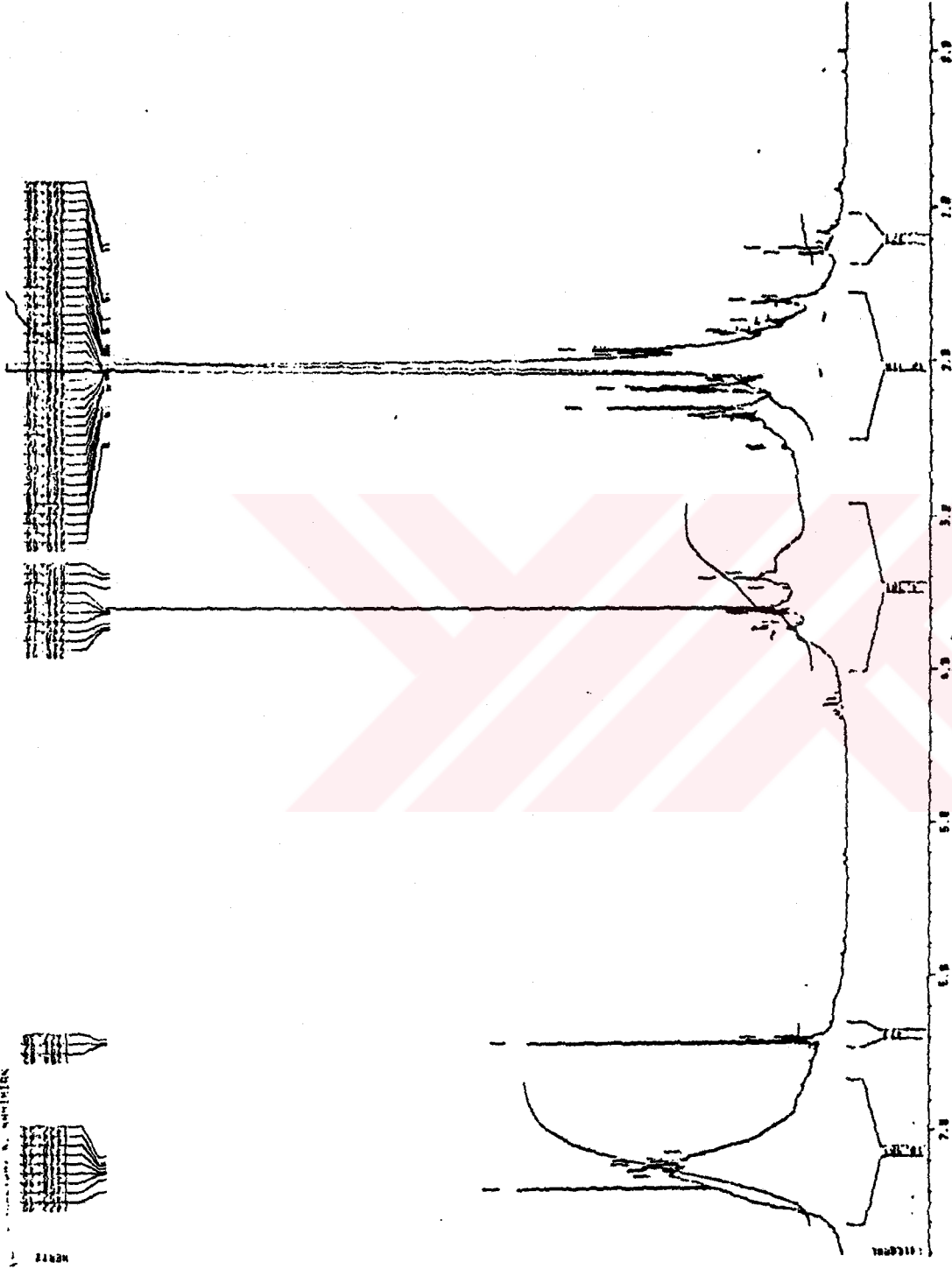
Ş: Soğukta şişer i : Çözünmez

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi poliSMAN aseton, alkol, dioksen gibi organik çözücülerde çözünmekte oysa PoliSMAN-DVB aseton ve alkolde çözünmemekte ve dioksanda şişmektedir. PolİSMANDVB'nin bazı çözeltilerde çözünmemesi onun poliSMAN polimerine göre daha kolay saflaştırılmasına ve PoliSMAN polimeri ile reaksiyonların nasıl yapılacağına karar vermesine, yardımcı oldu. PoliSMAN'nın 25°C'de 0.25 gr. numunenin 25 ml. asetonla çözülmesi ile elde edilen çözeltisinin intrinsik viskozitesi 0.28 dl/gr ortalama sayıca molekül ağırlığı ise 22000'dir. PolİSMANDVB aseton ve dioksen de şiştiği için akış süresi tespit edilememiştir.

PoliSMAN'nın asetonla elde edilen filminden ve PolİSMANDVB polimerinin KBr ile hazırlanan diskinden elde edilen IR spektrogramları Şekil 4.1'de görünmektedir. PoliSMAN ve PolİSMANDVB'yi karakterize eden pikler 1860, 1780 cm^{-1} de anhidrite ait C=O 1220 cm^{-1} de anhidrite ait C-O pikleri dir. 1630 ve 700 cm^{-1} 'de görülen pikler stiren varlığını göstermektedir [21].



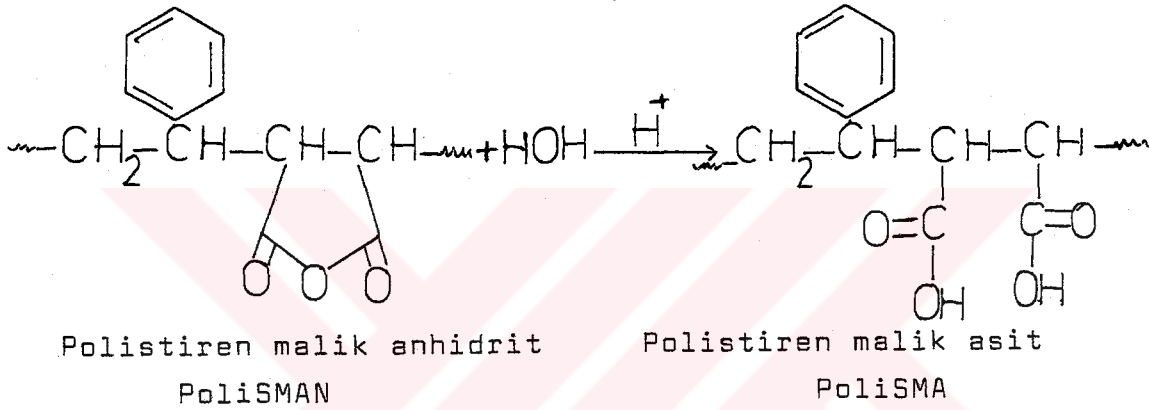
ŞEKİL: 4.1. (a) POLİSMAN[Asetonda Filim], (b) POLİSMANDVB [KBr disk] Polimerlerine Ait IR Spektrogramları



ŞEKİL: 4.2. POLİSMAN'ın $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ÇÖZELTİSİNDE ELDE EDİLEN ^1H NMR SPEKTROGRAMI

PolisMAN'ın $(CD_3)_2CO$ çözeçtisinde alınan 1H NMR spektrogramı Şekil 4.2'de görölmektedir. δ (ppm) olarak 6,3-7.6 da Ar-H, 3.1-3.9'da $-CH-Ar$, 1.1-2.6'da $-CH_2-$ ve anhidrit grubunun bağlı olduğu $-CH-$ gruplarını göstermektedir [22].

PolisMAN ve PolisMANDVB hidroliz olunca anhidrit grubu karboksilli aside dönüşür ve sonuçta polimerin görünüşü ve çözünürlüğü gibi fiziksel özelliklerinde değişiklikler oluşur. Aşağıda PolisMAN'ın hidroliz denklemi görönmektedir. PolisMANDVB'de aynı şekilde davranır.



Polimerlerin hidrolizi değişik sülfirik asit katalizörü ile değişik sürelerde $95^\circ C$ de yapıldı Tablo 4.2' de hidroliz sonunda elde edilen polimerlerin fiziksel özellikleri görönmektedir.

Tabloda göröldüğü gibi hidroliz süresi arttıkça reaksiyonlar sonunda elde edilen polimerlerin çözünürlüklerinde farklılıklar oluştu. Dioksan da çözünen PolisMAN uzayan hidroliz süresinde dioksanda çözünmedi, kloroformda çözünmeyen polisMAN sıcakta şişti ve glasial asetik asitte sıcakta çözünürken daha zor çözünmeye başladı. PolisMANDVB hidroliz olunca, alkol, kloroform ve asetik

TABLO: 4.2. Hidroliz Polimerlerinin Fiziksel Özellikleri

Polimer	Süre (Saat)	Hidroliz polimer (%)	S.P. (°C)	Alkol	Aseton	Eter	Kloroform	Toluen	Diksan	Asetik Asit
PolisMAN	1	74		S ^h	S	i	i	i	S ^h	S ^h
	2	78	240-260	Sl.	i	i	S ^h	i	i	S
	4	76	230-270	Sl.	i	i	S ^h	i	i	S
PolisMADVB	1	93.93		i	S	i	S	i	S	S
	2	93.31		i	S	i	S	i	S	S
	3	93.34	215-388	i	S	i	S	i	S	S

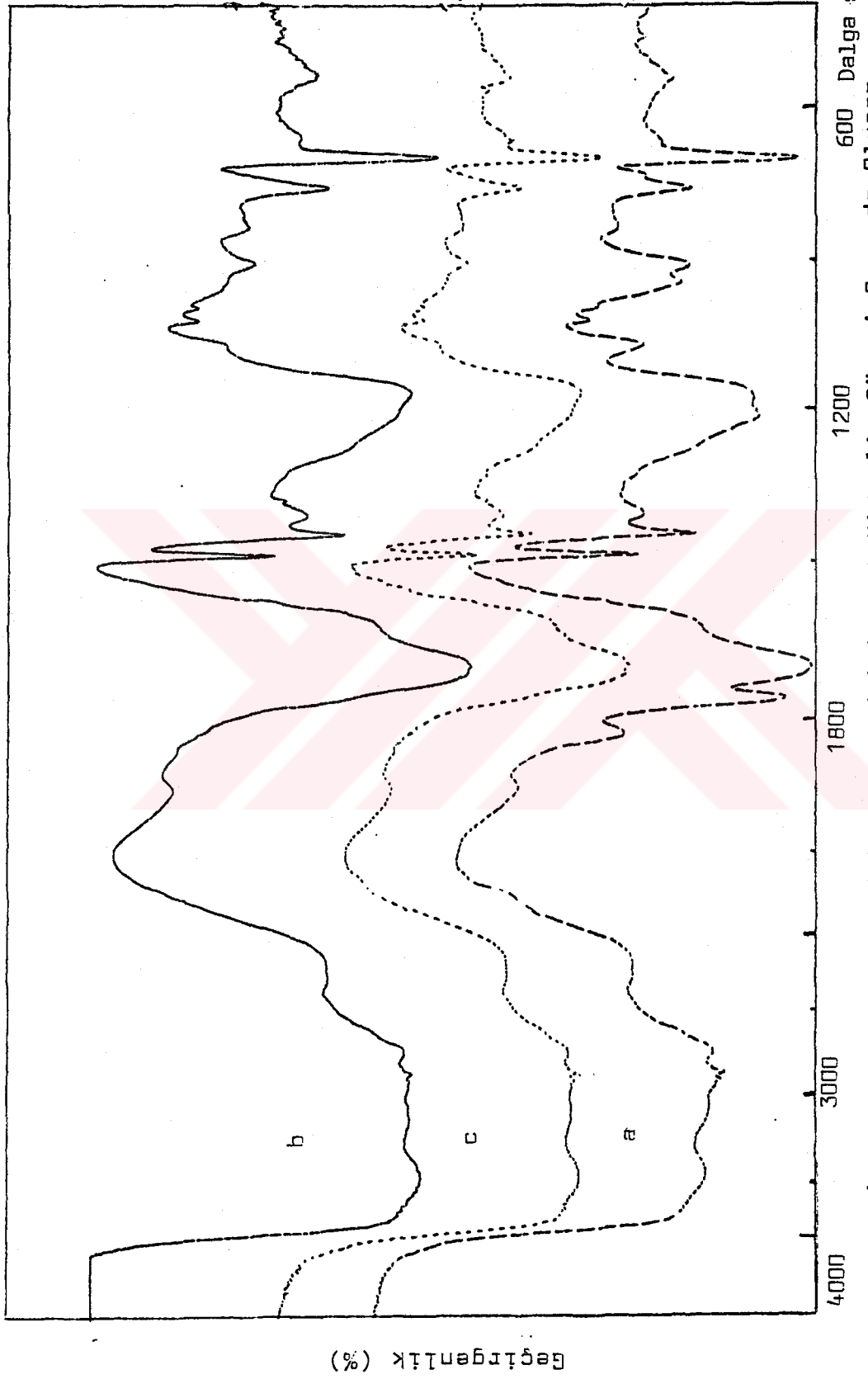
i: sıcakta, soğukta çözünmez

S^h: sıcakta çözünür

S: soğukta çözünür

S^h: sıcakta şişer

S: soğukta şişer



ŞEKİL: 4.3. (a) 1 Saat (b) 2 Saat, (c) 4 Saat Hidroliz Süresi Sonunda Oluşan Polisman'lerin IR Spektrumları.

asitte şişti. Tablo 4.2 incelendiğinde hidroliz sonunda kopolimerde sırasıyla % 26, 22 ve 24 terpolimerde ise % 6.07, % 6.69 ve % 10.66 gibi kayıpları mevcuttur. Bu kayıplar hidroliz reaksiyonlarının yüksek sıcaklıklarda yürütülmesinden dolayı olabilir.

Hidroliz olmuş Polisman polimerlerinin KBr ile hazırlanan disklerden elde edilen spektrumlar Şekil 4.3' de görülmektedir. Burada maleik anhidrit varlığını gösteren 1860, 1780 ve 1220 cm^{-1} 'deki piklerde azalma olmuş ve 1720 cm^{-1} karboksilli aside ait $\text{C}=\text{O}$ ve 1180 cm^{-1} 'de karboksilli aside ait $\text{C}-\text{O}$ pikleri ortaya çıkmıştır.

Maleik anhidrit yüzdesi, morfolin metodu ile Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi analitik olarak belirlenmeye çalışıldı. Bu metod ile yaklaşık sonuçlar elde edildi. Bu nedenle polimerdeki maleik anhidrit miktarı IR spektromgramları yardımı ile de hesaplanmaya çalışıldı. IR spektroskopisi maddenin kantitatif ve kalitatif incelemesi çok kullanılan bir yöntemdir. Kantitatif tayinde kopolimerdeki karakteristik pik veren grup reaksiyon sonrasında azalıyorsa, reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası absorbans oranlarındaki değişme yardımıyla reaksiyona girmiş grup miktarı hesaplanabilir. Bu amaçla 0.0003 gr. numune, 0.1 gr KBr olacak şekilde hazırlanan KBr diskleri hazırlandı.(Şekil 4.4). Karşılaştırması için IR spektrumlarındaki anhidrite ait 1860, 1760 ve 1220 cm^{-1} 'deki absorbsiyon bantları ve asit veya ester varlığını gösteren 1720 1180 cm^{-1} deki absorbsiyon bantları seçildi. Karşılaştırma FTIR cihazı yardımı ile piklerin alan veya derinliklerinin oranları olarak yazıldı.

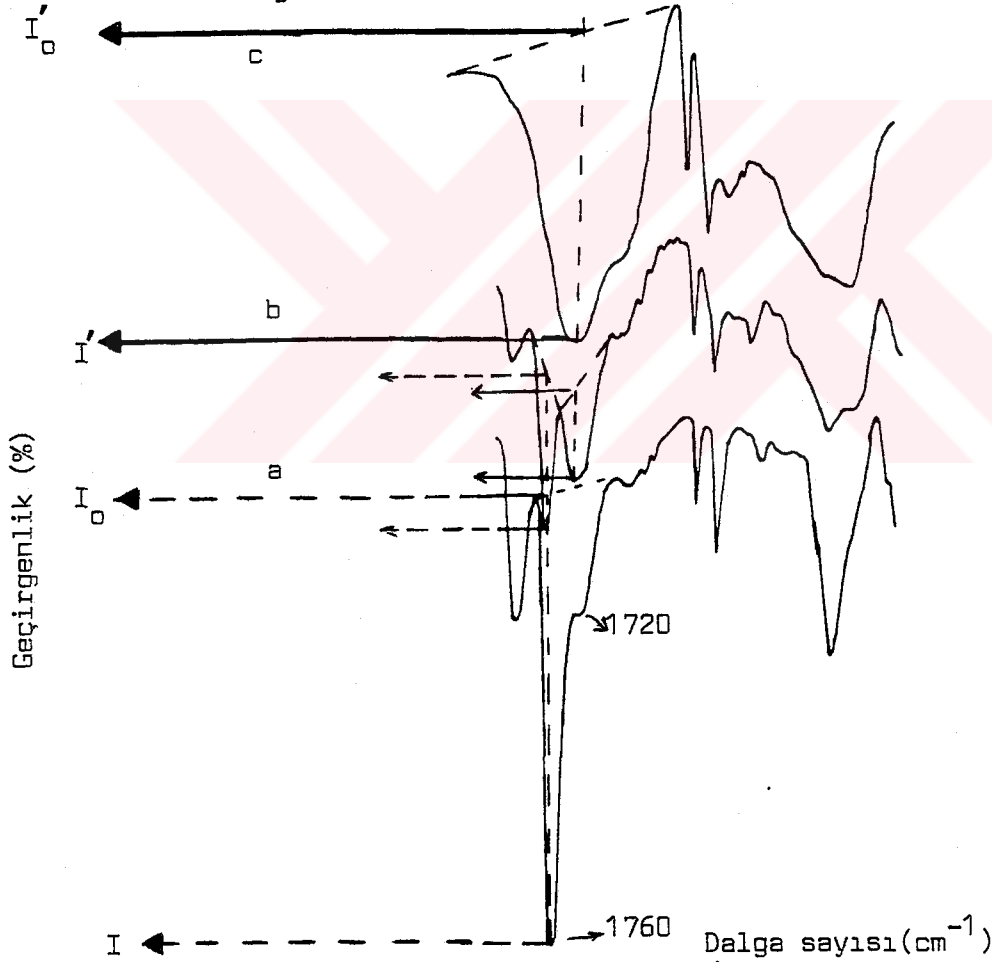
FTIR cihazının yaptığı hesaplama, istenilen piklerin derinlikleri Şekil 4.4'te gösterildiği gibi ölçülerek,

aşağıdaki formül yardımı ile de hesaplandı.

$$\text{Absorbans} = A = \log \frac{I_0}{I}$$

I_0 : Seçilen pikin başlangıç ve bitiş noktaları bir doğru ile birleştirdiğinden, pikin minimum noktasından bu doğruya dik çıkıldığında dik'in onu kestiği noktadaki geçirgenlik değeridir.

I : Seçilen pikin minimum noktasındaki geçirgenlik değeridir.



ŞEKİL: 4.4. Kantitatif Analiz İçin Hazırlanan

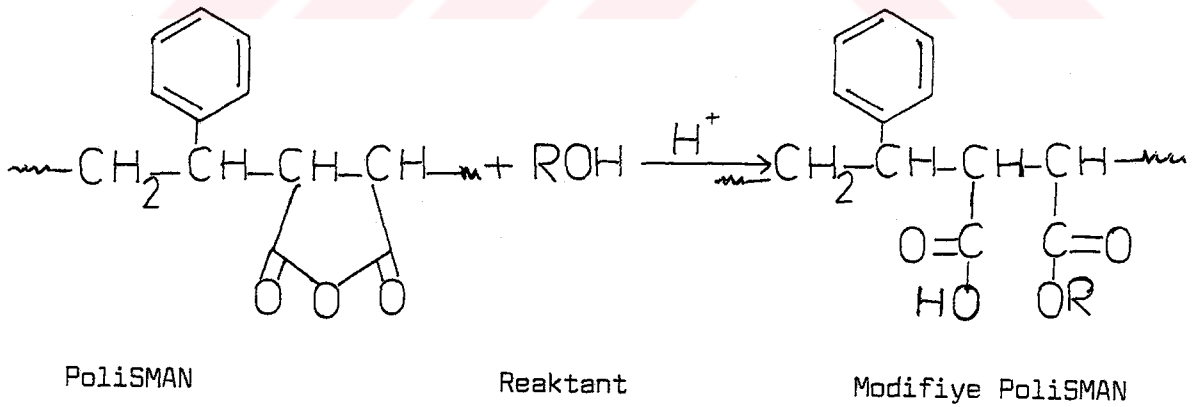
a- Hidroliz olmamış b- Yarı hidroliz olmuş, c- Tam hidroliz olmuş Polisman IR Spektrogramlar.

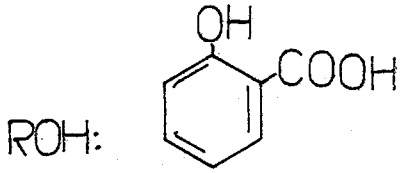
Bu hesaplama yöntemi kullanıldığında anhidrit ve asit karbonile ait 1760 ve 1720 cm^{-1} deki absorban bantları göz önüne alındı ve daha sonra, elde edilen A_{1760}/A_{1720} oranları hesaplayarak, polimerdeki anhidrit miktarı belirlendi.

Tüm bu sonuçlar 95°C 'de ve H_2SO_4 katalizörü ile poliSMAN'ın bir saat sonunda çok az hidroliz uğradığını göstermektedir. Benzer sonuçlar poliSMANDVB'nin bir saat sonunda anhidrit grubunun kaybolduğunu göstermektedir.

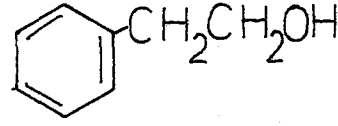
4.2. Polimerlerin Modifikasyonu

Teorik bilgilere göre stiren-maleik anhidrit kopolimerinin (PoliSMAN) uygun bileşiklerle aşağıda gösterildiği gibi, reaksiyon vermesi beklenir. Stiren maleik anhidrit divinilbenzen terpolimerinin (poliSMANDVB) de benzeri şekilde anhidrit grubundan reaksiyon verir. Reaksiyona giren bileşikler olarak salisilik asit, 2-fenil etanol, eugenol ve parasetamol alınmıştır.

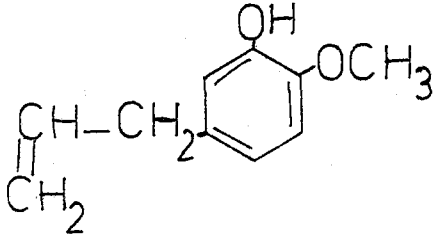




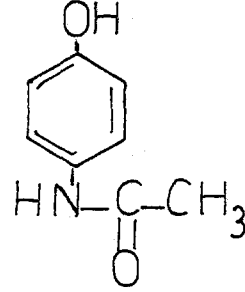
salisilik asit



2-Fenil etanol



Eugenol



Parasetamol

Esterleşme reaksiyonlarında, çözücü seçimi önemlidir. Kullanılan çözücü, polimeri çok iyi çözünmeli veya şişirmeli, reaktantı çözünmeli, reaksiyon sıcaklığına uygun olarak bir kaynama noktasına sahip olmalı, polimer veya reaktant ile reaksiyon vermemelidir. En uygun çözücüler gl. asetik asit, aseton ve dioksan idi ve katalizör olarak der. H_2SO_4 kullanıldı. Her bir modifikasyon reaksiyonu sonunda reaksiyona girmemiş reaktifleri uzaklaştırmak için elde edilen modifiye polimer eter veya alkol ile yıkandı. Esterleşme reaksiyonunun yapıldığı reaksiyon koşullarında polimerin reaksiyona girip girmediğini anlamak için ortam reaktant ilave etmeden Blank deneyleri yapıldı. Blank deneylerde polimerlerinin çok az hidroliz olduğu belirlendi.

Hem PolİSMAN ve hem polİSMANDVB'nin salisilik asit ile modifikasyonlarında gl. asetik asit veya dioksan çözücüler ve katalizör olarak der. H_2SO_4 kullanıldı. Reaksiyonlar $80-90^{\circ}C$ da yapıldı. 24 saatlik deneylerin sonucunda elde edilen modifiye polimerlerin fiziksel özellikleri Tablo 4.3'te görülmektedir. Daha yüksek verim elde edilebileceği düşüncesi ile katalizör olarak fosforik asit de

TABLO: 4.3. Salisilik Asit ile 80-90°C'de, 24 Saat Reaksiyon Süresi Sonunda Oluşan Modifiye Polimerin Özellikleri

Polimer	Çözücü	Modifiye(1) polimer %	S.P. (°C)	Çözünürlük					Diksan	Asetik asit
				Alkol	Aseton	Eter	Kloroform	Toluen		
Poli- SMANDVB	Asetikasit	72	220-280	S ^h	S	i	i	Ş ^h	S ^h	S ^h
	Diksan	74	295-308	S ^h	S	Ş	i	i	S	S
Poli- SMANDVB	Asetikasit	45.8	270-290	Ş	Ş	i	i	i	Ş ^h	Ş
	Diksan	60	295-315	Ş	Ş	i	i	i	Ş	Ş

S: Soğukta çözünür
S^h: Sıcakta çözünür
Ş : Soğukta şişer
Ş^h: Sıcakta şişer
i : Çözünmez

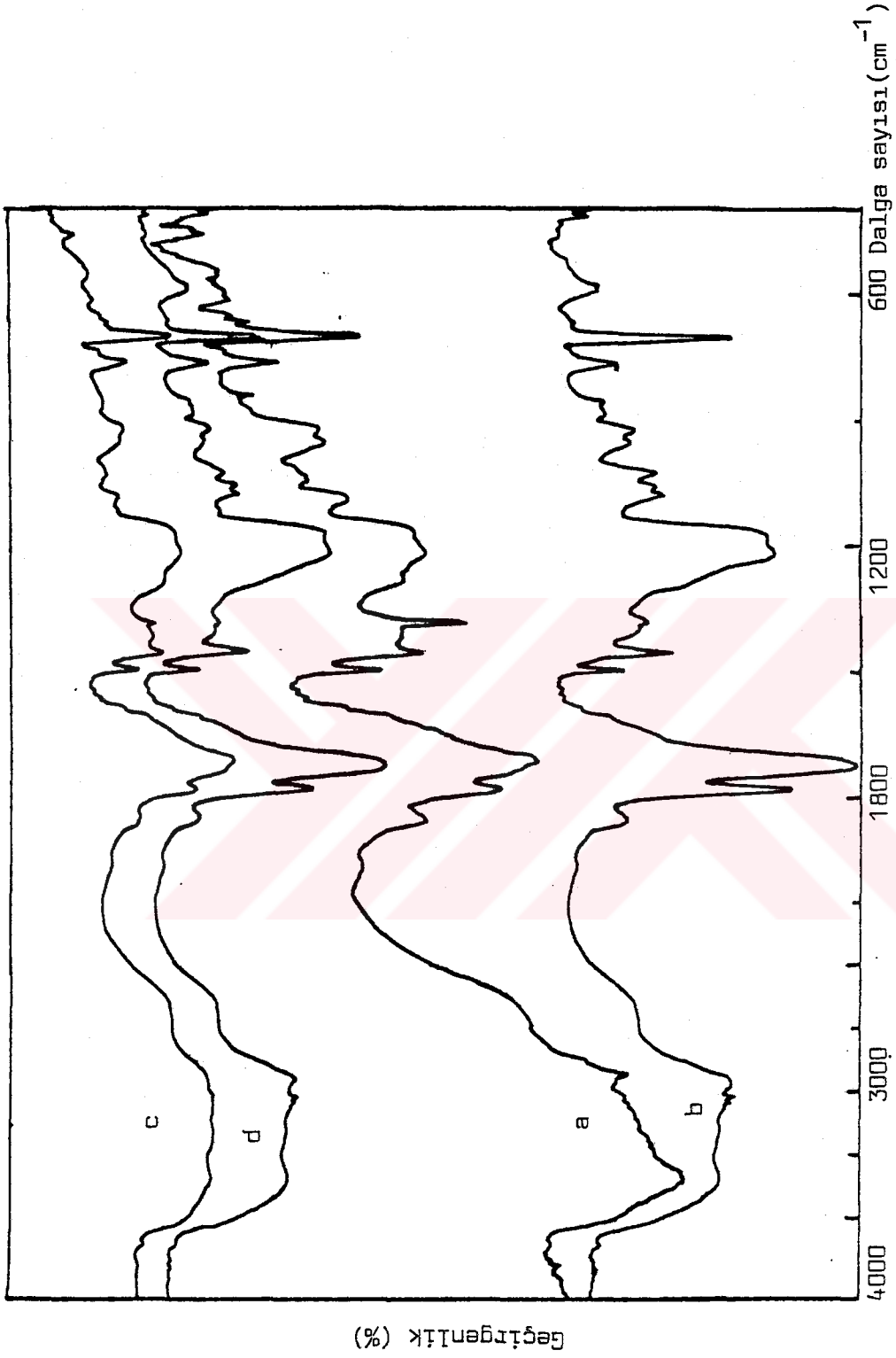
(1) A: Teorik olarak elde edilmesi gereken modifiye polimer (gr) [Polimer (gr) + polimerle reaksiyona girebilecek reaktant(gr)].
B: Elde edilen modifiye polimer(gr)

$$\text{Modifiye Polimer(\%)} : \frac{B}{A} \times 100$$

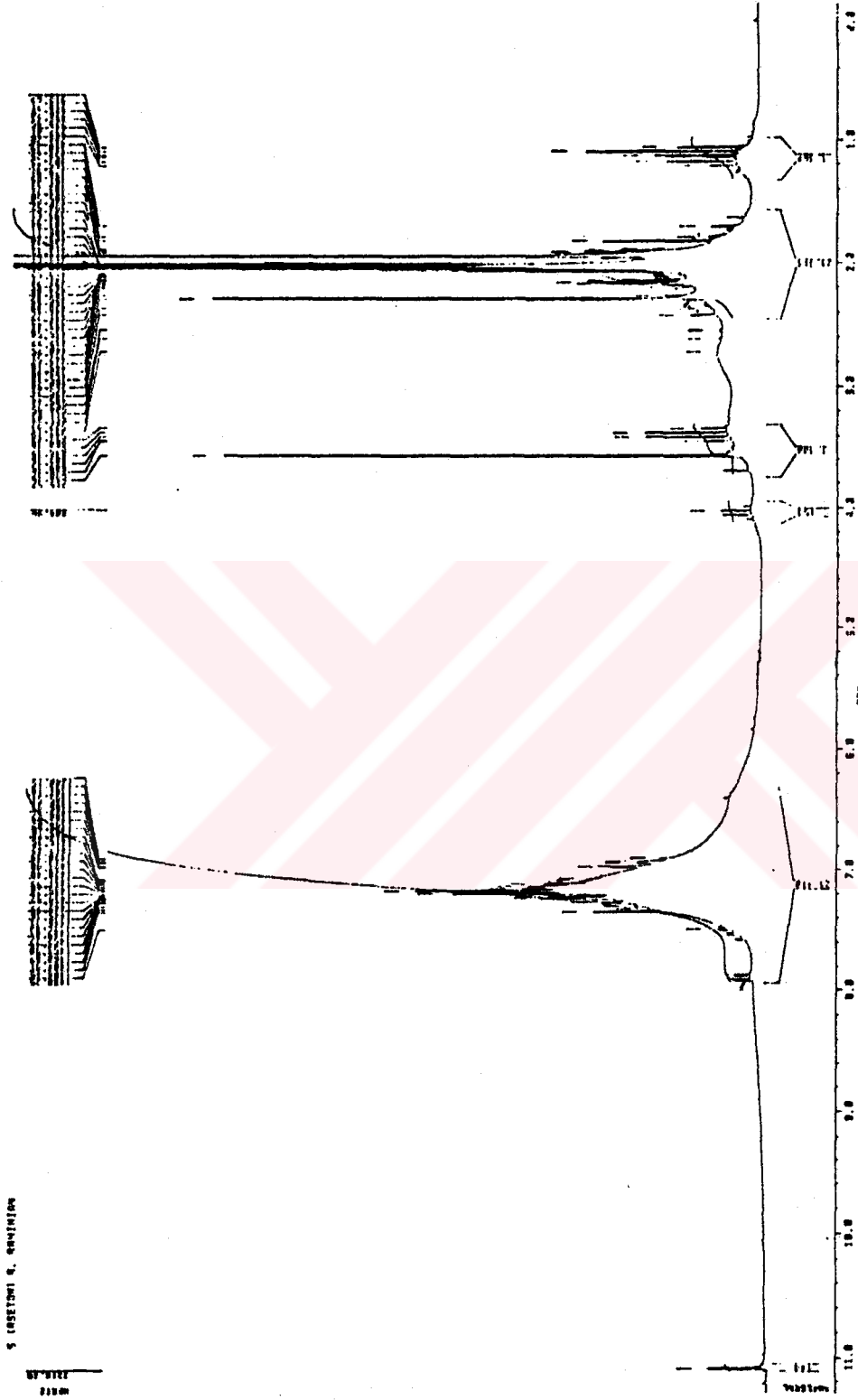
kullanıldı [23]. Fosforik asit katalizör olarak kullanıldığında ancak 48 saatlik reaksiyon süresi sonunda der. H_2SO_4 katalizörü ile 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen dönüşüme ulaşılabilmektedir. Dolayısıyla sonraki tüm deneyler der. H_2SO_4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çözünürlük değerlerine bakıldığında , çözücü olarak dioksan kullanılan poliSMAN-salisilik asit modifikasyonunda, elde edilen polimer eterde şişer, dioksan ve asetik, asitte çözünür, halbuki çözücü olarak asetik asit kullanarak yapılan deney sonucunda, elde edilen polimer eterde çözünmedi, sıcakta toluende şişti ve dioksan ve asetik asitte sıcakta çözündü. PoliSMANDVB ile yapılan deneylerden elde edilen polimerlerin çözünürlük değerlerinde büyük farklılık görünmedi. Tablo 4.1 ve 4.3 karşılaştırdığında ise poliSMANDVB alkolde çözünmez asetik asitte şişerken, modifiye poliSMANDVB'nin alkolde şiştiği, asetik asitte çözünmediği görülebilir. Salisilik asit ile modifikasyon poliSMAN'da yaklaşık % 25 poliSMANDVB ise yaklaşık % 50 polimer polimer kaybı reaksiyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesinden olabilir.

Aynı farklılıklar yumuşama noktalarında görülmüştür. Dioksan çözücüsü kullanılan deneylerden elde edilen modifiye kopolimer ve terpolimer daha yüksek sıcaklıklarda yumuşamaya başlar.



ŞEKİL: 4.5. Polisman'ın (a) Asetik Asit, (b) Dioksan ve Polisman'ın (c) Asetik Asit (d) Dioksan Çözümleri Kullanarak, Salisilik Asit ile Modifiye Polisman IR Spektrumları



ŞEKİL: 4.6. Asetik Asit Çözücüsü Kullanılarak Salisilik Asit İle Modifiye PolisMAN'ın ^1H NMR Spektrogramı.

Şekil 4.5'te dioksan veya asetik asit çözücülerini kullanarak elde edilen modifiye kopolimer ve terpolimerlerin IR spektrogramlarını görebiliriz. Burada belli miktarda numune ve KBr ile hazırlanan disklerden, alınan IR spektrumgramlarında karakteristik piklerinin birbirine oranı ile PoliSMAN'nin reaksiyonda asetik asit kullanıldığında % 25 ve dioksan çözücüsü kullanıldığında % 65 modifiye olduğunu göstermiştir. Şekil 4.6'deki ^1H NMR spektrogramında 11 δ (ppm) deki karboksilik -OH grubunun ortaya çıkması ve 6.3 - 7.6 δ (ppm)'deki Ar-H integralindeki artış, poliSMAN'ın salisilik asitle reaksiyona girdiğini göstermektedir.

PoliSMAN ve PoliSMANDVB'nin 2-feniletanol ile modifikasyonda çözücü olarak aseton, poliSMANDVB'de ise dioksan kullanıldı. 2-fenil etanol'un 24,48 ve 72 saatte 50°C'de elde edilen modifiye poliSMAN 'a ve 24 saatte 90°C'de elde edilen poliSMANDVB terpolimerlerine ait fiziksel özellikler Tablo 4.4'te görülmektedir.

Tablo da görüldüğü gibi poliSMAN'ın 24 ve 48'saatlik modifikasyon reaksiyonlarda, poliSMAN'dan farklı olarak alkol de soğukta çözünürken, 72 saatlik deneyde dioksanda sıcakta çözünmektedir. 72 saatlik deney sonucunda elde edilen modifiye kopolimer, daha düşük sıcaklıkta yumuşama ya başlamış ve ortalama sayıca molekül ağırlığı 10600'e düşmüştür, yani polimer yaklaşık % 50 degrede olmuştur.

Şekil 4.7'deki 2-feniletanol modifiye polimerlerinin IR spektrumlarından hesap yapıldığında reaksiyon süresi uzaldıkça anhidrit miktarı azaldığı, üç günlük deney sonunda hale % 23 anhidrit kaldığı belirlenmiştir.

TABLO: 4.4. 50°C'da 2-fenol Etanol ile Modifiye Polimerin Fiziksel Özellikleri

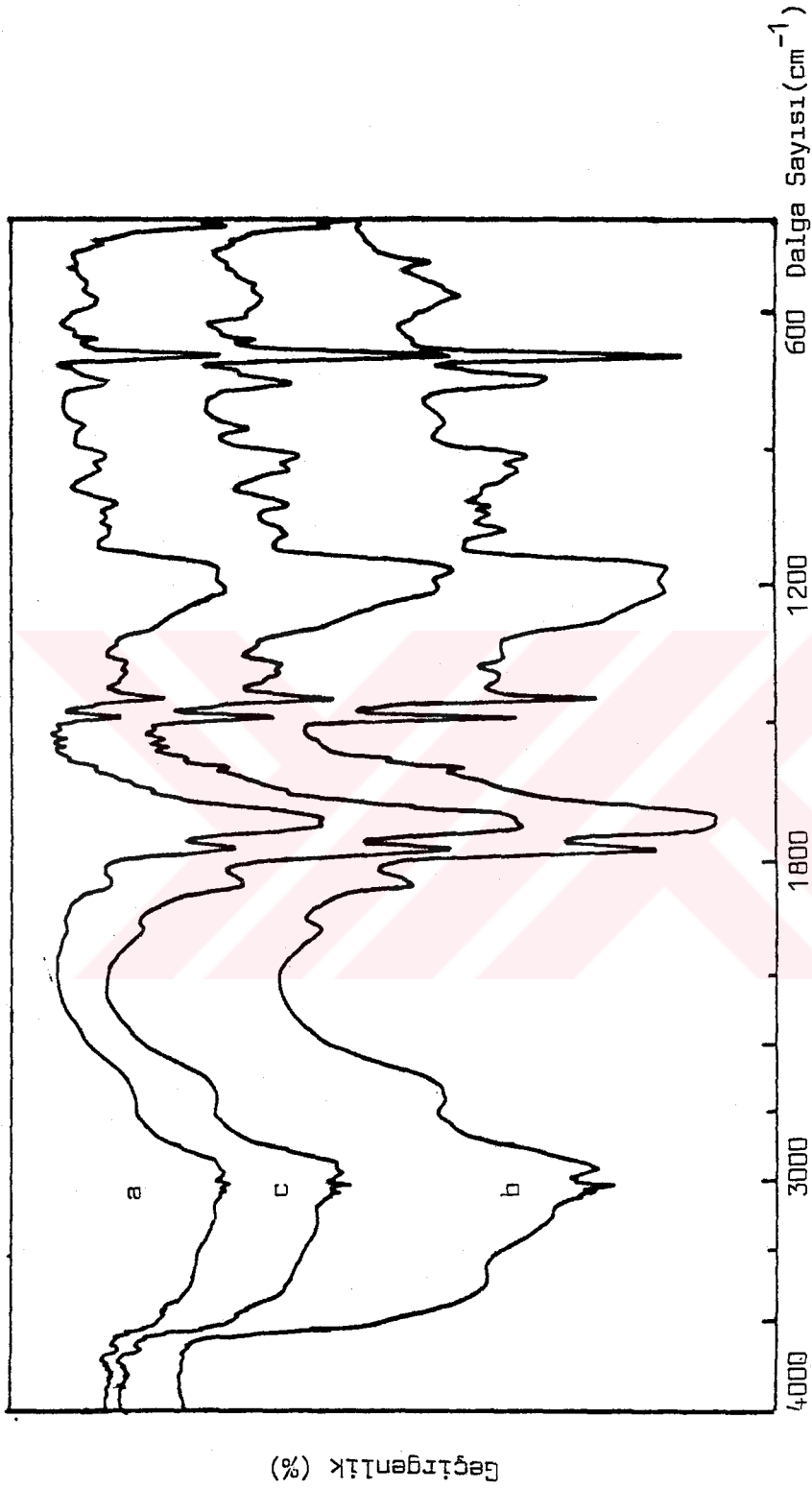
Polimer	Modifiye(1) Süre Polimer(%) (saat)	S.P. (°C)	Çözünürlük					Asetik asit
			Alkol	Aseton	Kloroform	Eter	Toluen	
POLISMAN	50	24	200-280	S	S	i	i	S
	54	48	-	S	S	i	i	S
	38	72	160-270	S	S	i	i	S ^h
POLISMANDVB	71	24	120-270	i	Ş	i	i	Ş

S : Soğukta çözünür
S^h : Sıcakta çözünür
Ş : Soğukta şişer
i : Çözünmez

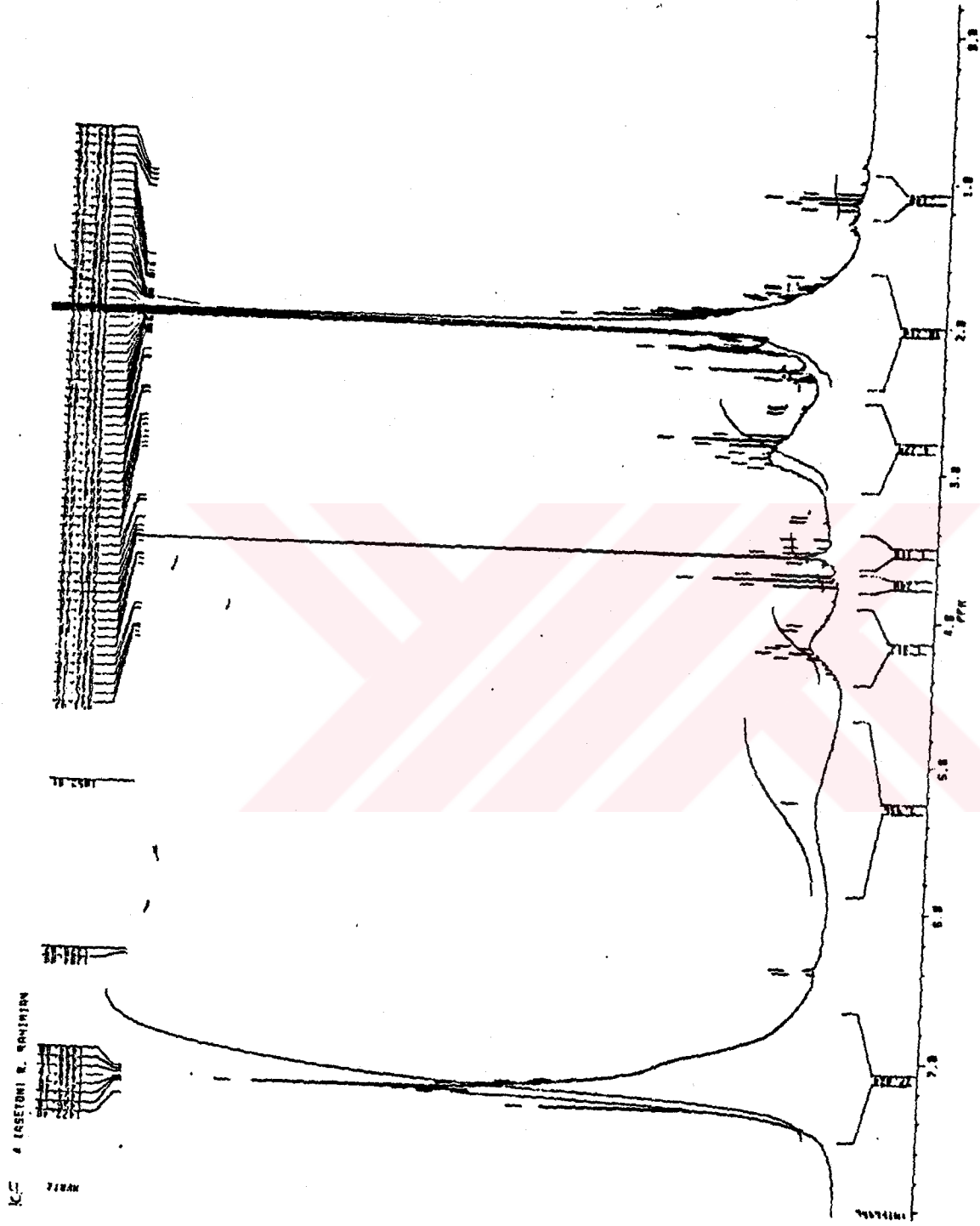
(1) A: Teorik olarak elde edilmesi gereken modifiye polimer(gr) [Polimer(gr)+
polimerle reaksiyona girebilecek reaktant(gr)]

B: Elde edilen modifiye polimer (gr)

Modifiye Polimer(%) : $\frac{B}{A} \times 100$



ŞEKİL: 4.7. POLİSMAN'IN (a) 24 SAATLİK, (b) 48 SAATLİK, (c) 72 SAATLİK SÜRELER
SONUNDA ELDE EDİLEN 2-FENİLETANOL İLE MODİFİYE POLİSMAN'IN IR SPEKTROGRAMI.



ŞEKİL: 4.8. 2-Fenil Etanol ile Modifiye Polisman'ın ^1H NMR Spektrogramı
(Reaksiyon süresi 48 saat)

Şekil 4.8'deki ^1H NMR spektrumunda 6.3- 7.6 δ (ppm) deki Ar-H 'daki aşırı artış ve 2.5 - 3.2 δ (ppm) de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ grubunun ortaya çıkması poliSMAN'ın 2-fenil etanol ile reaksiyonuna girdiğinin diğer bir belirtisidir. 48 ve 72 saatlik reaksiyon süreleri sonunda elde edilen modifiye poliSMAN polimerinin ayrı ayrı alınan ^1H HMR spektrogramları uzayan reaksiyon süresinde daha fazla reaktifin reaksiyona girdiğini açıkça gösterdi.

Eugenol ile yapılan modifikasyon reaksiyonunda çözücü olarak dioksan seçildi. PoliSMAN modifikasyonu 24 ve 48 saat sürelerde, poliSMANDVB modifikasyonu ise 48 saatte yapıldı. Elde edilen modifiye polimerlerin fiziksel özellikleri Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Modifikasyon sonunda elde edilen polimer pembe renkli ve eugenol kokuludur. Reaksiyon süresi uzadıkça modifiye polimerin verimini artmıştır. 24 saatlik deney sonunda elde edilen modifiye polimer, ana polimerden farklı olarak dioksanda sıcakta çözündü. 48 saatlik deney sonunda, elde edilen modifiye polimer ise asetonda soğukta, dioksan ve alkolde sıcaktı şişti. Bu polimerin çözünürlüğü 24 saatlik deney sonunda elde edilen polimere göre çözünürlüğü Tablo 4.5'te görüldüğü gibi de farklıdır. 24 saatlik modifiye polimer daha yüksek sıcaklıkta yumuşamaya başlar ve 48 günlük modifiye polimerlerde yumuşamagözlenmedi ancak 48 saat reaksiyon süresi sonunda da olduğu gibi 140°C 'de renk değişimi gözlemlendi. PoliSMANDVB'de de yumuşama gözlenmedi, 150°C 'de renk değişimi gözlemlendi.

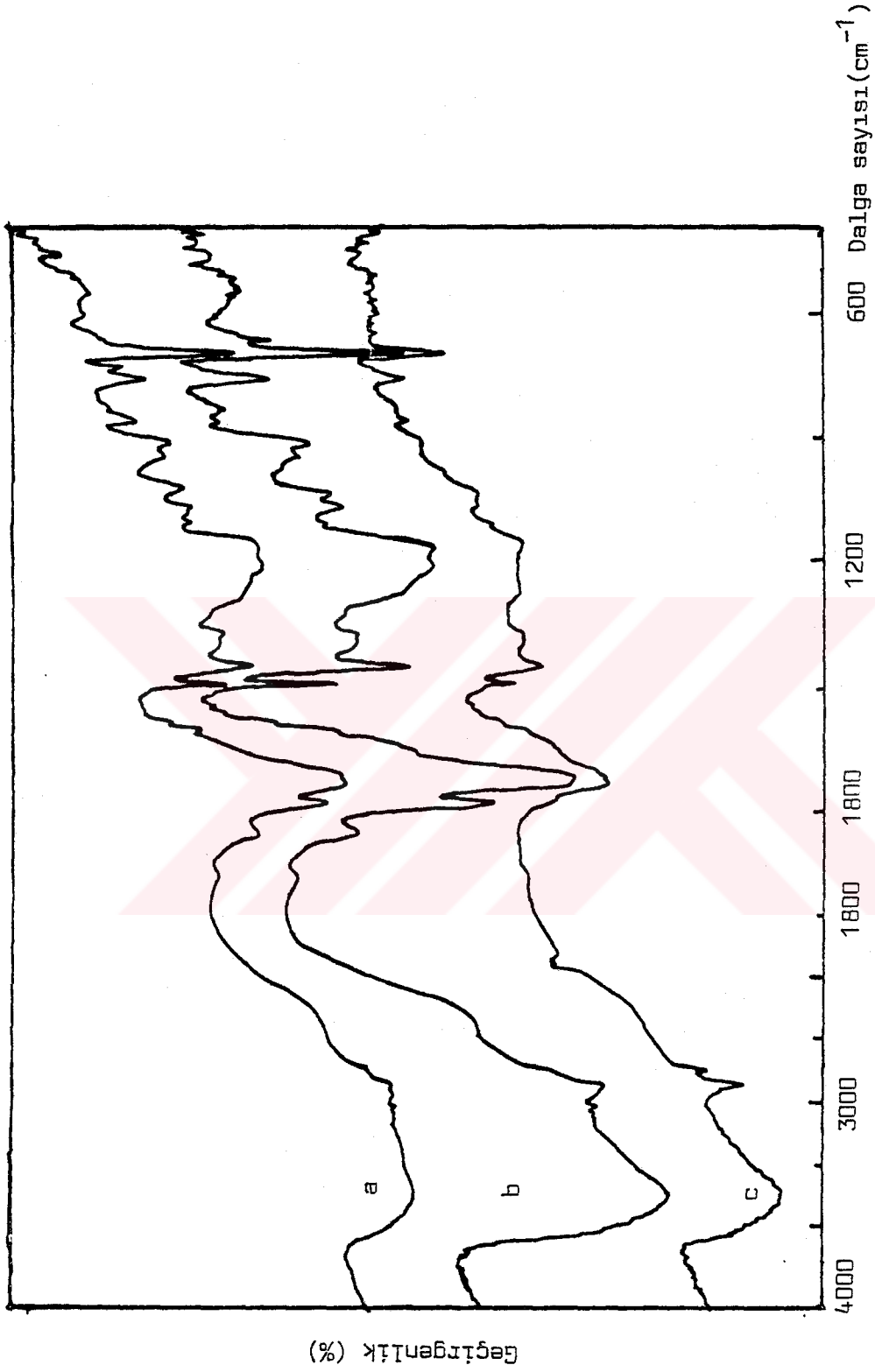
Şekil 4.9'da eugenol modifiye poliSMAN'ın ve poliSMANDVB'nin IR spektrumları görülmektedir. 48 saat sonunda hale % 38 maleik anhidrit mevcuttur. Şekil 4.10'daki aseton- d_6 çözeltisinde alınan ^{13}C NMR spektrogramı da

TABLO: 4.5. Dioksan Çözücüsünde 80°C'deEugenol ile Modifiye Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

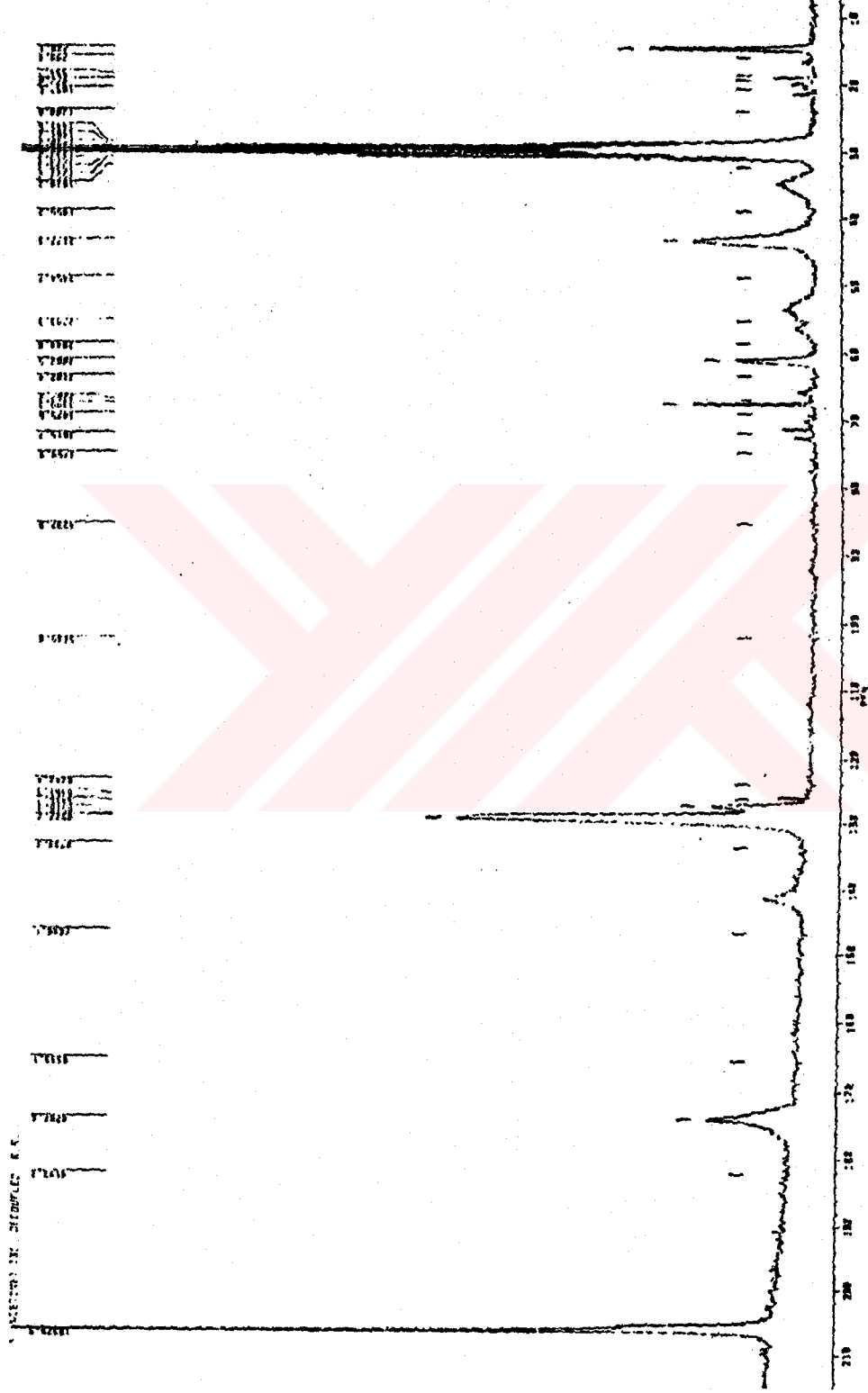
Polimer	Modifiye(1) Polimer(%)	Süre (saat)	S.P.(°C)	Alkol	Aseton	Çözünürlük Klorform	Eter	Toluen	Dioksan	Asetik asit
POLİSMAN	47	24	285-295	S ^h	S	i	i	i	S ^h	S ^h
	83	48		S ^h	Ş	i	i	i	S ^h	S ^h
POLİSMANDVB	56	48		S ^h	i	i	i	i	S ^h	S ^h

S : Soğukta çözünür
S^h : Sıcakta çözünür
Ş : Soğukta şişer
i : Çözünmez

(1) A: Teorik olarak elde edilmesi gereken modifiye polimer(gr) [Polimer (gr)+ Polimerle reaksiyona girebilecek reaktant(gr)].
B: Elde edilen modifiye polimer (gr)
Modifiye Polimer(%) : $\frac{B}{A} \times 100$



ŞEKİL: 4.9. Eugenol ile Modifiye (a) 24 Saatlik Polisman(b) 48 Saatlik Polisman,
(c) polismandvø'nin, IR Spektrumları



ŞEKİL: 4.10. Eugenol ile Modifiye Polisman 'in ^{13}C NMR Spektrogramı

206 ppm'de R-COOH, 174 ppm'de R-COOR', 126-141 ppm arasında, çeşitli Ar-C'lar, 86 ve 102 ppm'de çok zayıf-CH₂ ve -C- sinyalleri ve 13-74 ppm aralığında çeşitli -CH ve -CH₂ ler görülmektedir.

Parasetamol ile yapılan modifikasyonlarla 48 saatte aseton ve dioksan çözücüleri ile 50 ve 80°C sıcaklıklarda reaksiyon sürdürüldü. Dioksan çözücüsünde yürüleyen modifikasyon sonunda elde edilen modifiye polimerin çöktürülmesi, süzmesi, kurutması ve öğtülmesi daha kolay oldu. Polismandvb modifikasyonları sonrasındaki işlemler, tüm deneylerde olduğu gibi, kolay oldu. Tablo 4.6'da elde edilen modifiye polimerlerin fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Tabloda görüldüğü gibi aseton çözücüsü kullanarak elde edilen parasetamol ile modifiye poliSMAN, poliSMAN dan farklı olarak alkolde sıcakta çok az çözünmekte, asetonunda çözünmemekte ve dioksan çözücüsü kullanarak yapılan deneyde elde edilen modifiye polimer dioksanda çözünmemektedir. Dioksan çözücüsünde yürüyen reaksiyon sonunda elde edilen modifiye poliSMANDVB alkolde sıcakta çok az ve asetik asitle sıcakta çok şişerken, dioksanda hiç çözünmemekte, aseton çözücüsü kullanan deney sonunda, elde edilen modifiye poliSMANDVB ise alkolde soğukta şişmekte ve dioksan ve asetik asitte sıcakta şişmektedir. Farklılık reaksiyonların farklı sıcaklıklarda yürütülmesinden ve/veya polimerlerin dioksan ile sonlanmasından olabilir. 48 saat sonunda tüm koşullarda anhidritin tümü reaksiyona girmiştir. Şekil 4.11'deki parasetamol ile modifiye poliSMAN'a ve Şekil 4.12'deki parasetamol ile modifiye poliSMANDVB'a ait IR spektrogramlarında görülen 3325 cm⁻¹ deki keskin pik N-H st bağına 3150 cm⁻¹ deki pik asit-OH grubuna, 1650 cm⁻¹ deki pik amid C=O bağına, 1560 ve 1310 cm⁻¹ lerde NH ve CN bağına aittir. Şekil 4.13'de görülen ¹H NMR spektrogramında 7.1-7.6 ve 6.5-6.9 ppm pikler aromatik-H ve -NH gösteren piklerdir.

TABLO: 4.6. 48 Saatte Parasetamol İle Modifiye Polimerin Fiziksel Özellikleri

Polimer	Modifiye(1) Çözücü Polimer(%)	Sıcaklık(°C)	Çözünürlük					
			Alkol	Aseton	Kloroform	Eter	Toluen	Diksan
Polisman	80	Aseton	50	51 ^h	1	1	1	1
	94	Diksan	80	51 ^h	1	1	1	5
PolismandVB	92	Aseton	50	5	1	1	1	5 ^h
	95	Diksan	80	5 ^h	1	1	1	5 ^h

S: Soğukta çözünür (1) A: Teorik olarak elde edilmesi gereken modifiye polimer(gr)[Polimer(gr)+

51^h:Sıcakta az çözünür Polimerle reaksiyona girebilecek reaktant(gr)]

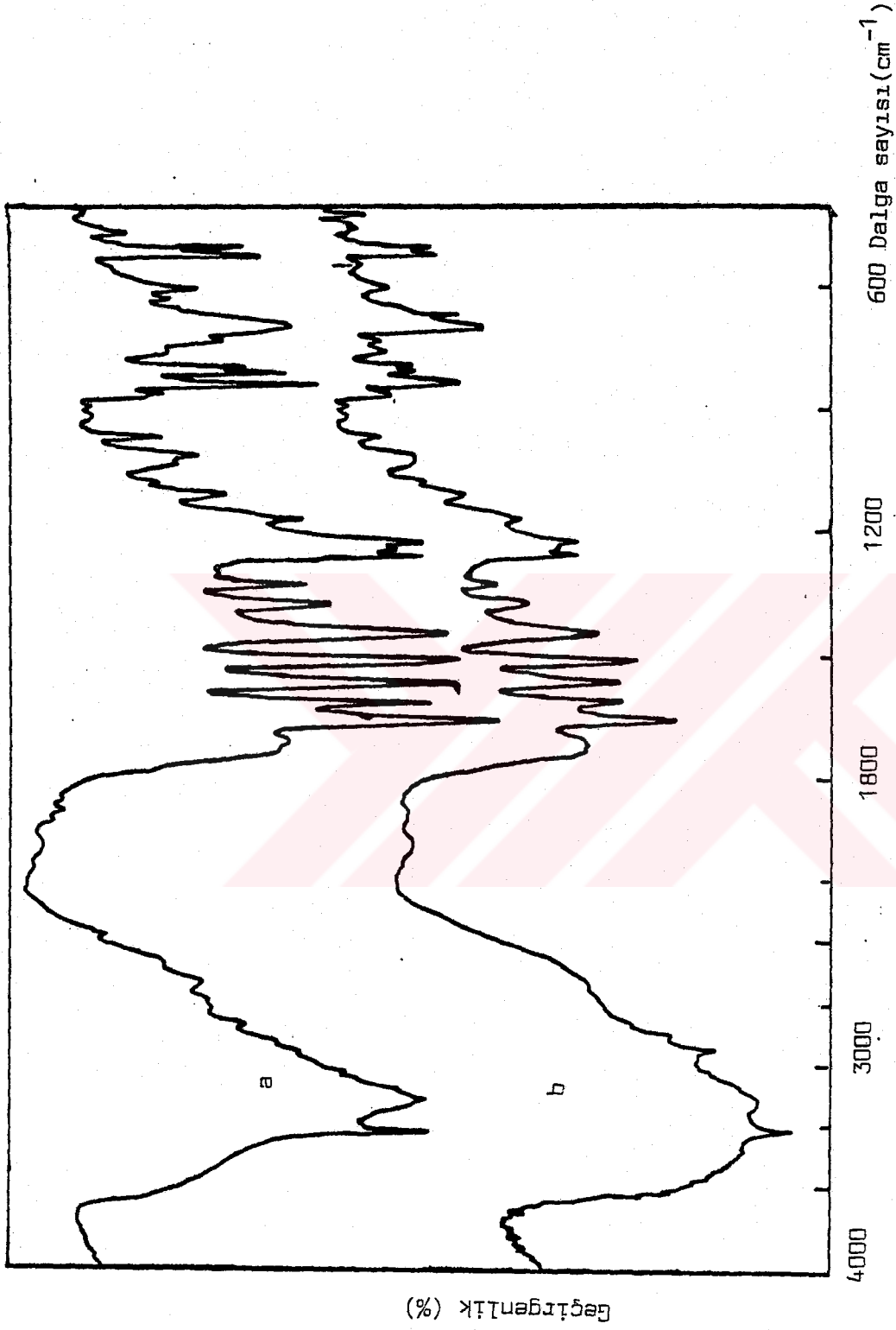
5^h:Sıcakta şişer B: Elde edilen modifiye polimer (gr)

5^h:Sıcakta çözünür

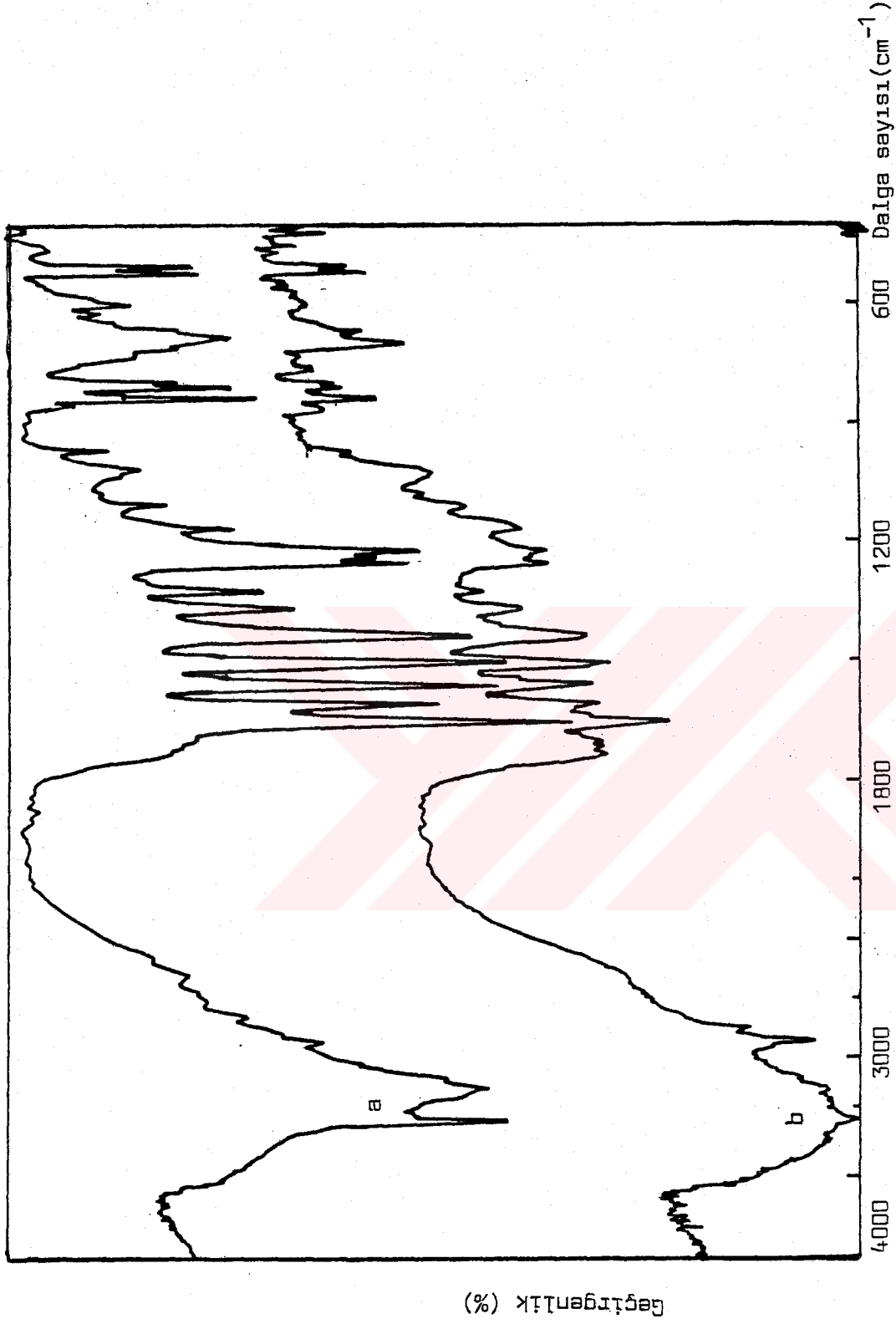
5 :Soğukta şişer

1 :Çözünme

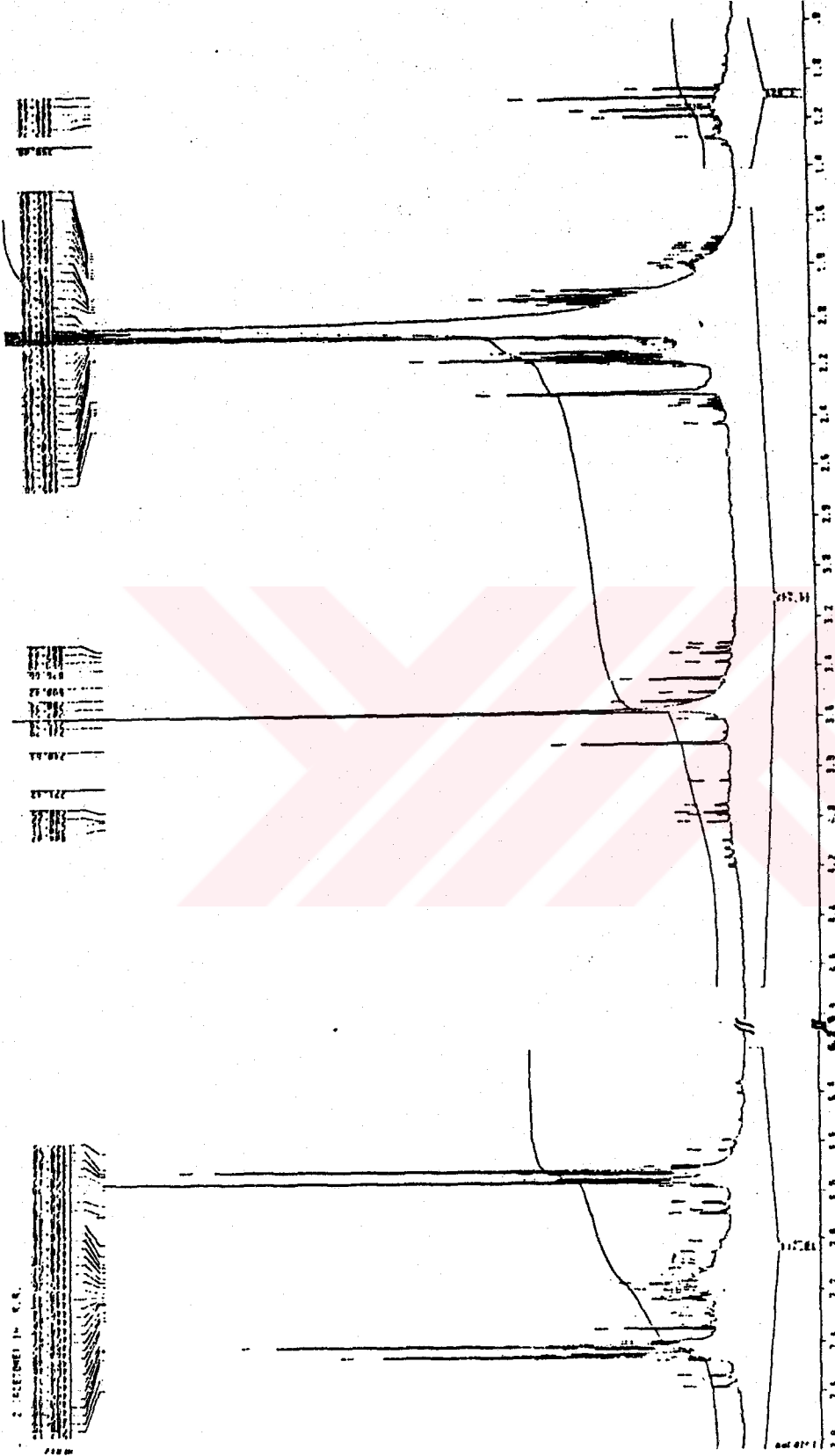
$$\text{Modifiye Polimer (\%)} = \frac{B}{A} \times 100$$



ŞEKİL: 4.11. Parasetamol ile (a) Dioksan Çözücüsünde (b) Aseton Çözüsünde Yapılan Deneylerden Elde Edilen Modifiye Polisman'lara Ait IR Spektrogramları



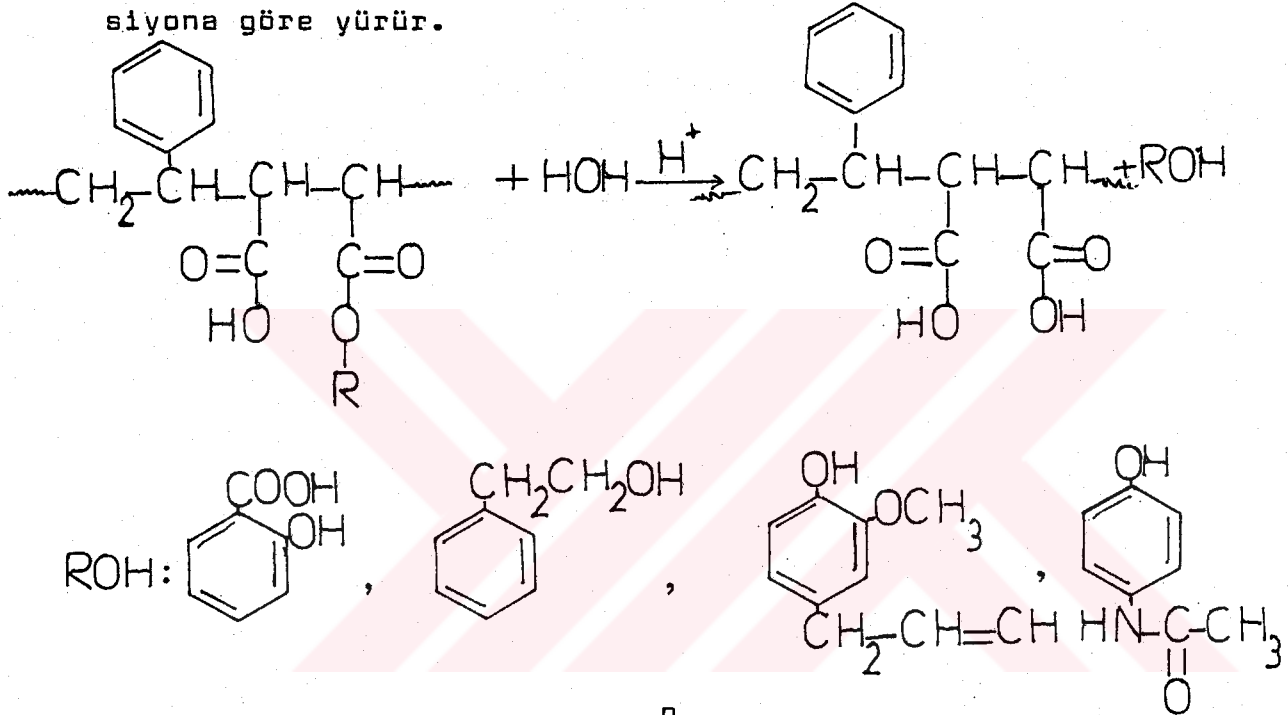
ŞEKİL: 4.12. Parasetamol ile (a) Dioksan Çözücüsünde (b) Aseton Çözücüsünde Yapılan Deneylerde Elde Edilen Modifiye PolisMANDVB'lere Ait IR Spektrogramları



ŞEKİL: 4.13. Parasetamol ile Modifiye Polistaman'ın ^1H NMR Spektrogramı.

4.3. Modifiye Polimerlerin Hidrolizi

Elde edilen modifiye polimerlerin derişik sülfirik asit kullanarak hidrolizleri sonucunda, salisilik asit, 2-fenil etanol, eugenol ve paresetanol geri kazanılmaya çalışıldı. Hidroliz reaksiyonları aşağıda gösterilen reaksiyona göre yürür.



Hidroliz deneyleri 50-90°C arasındaki sıcaklıklarda 24-96 saat arasındaki sürelerde, der. H₂SO₄ katalizörü ile ve çözücü olarak su alınmış koşullarda yapılmıştır. Hidroliz olmuş polimer ortamdan süzülerek ayrıldı. Hidroliz çözültisi eter ile ekstraksiyon yapılır ve daha sonra ele geçen eterli fazın eterinin uzaklaştırılmasıyla ele geçen reaktantlar IR spektrumu ile tanımlandı. Yalnız parasetamol hidroliz çözültisinin suyunun aşırısının ortamdan uzaklaştırılması sonunda, çöktürme ile geri kazanılmıştır. Hidroliz reaksiyonların neticeleri Tablo 4.7'de özetlenmiştir.

TABLO: 4.7. Modifiye Polisman ve Polismandvb 'nin Hidroliz Sonuçları⁽¹⁾

Modifiye Polimer	Hidroliz süresi (saat)	Hidroliz sıcaklığı (°C)	Hidroliz olmuş polimer %	Geri kazanılan reaktant (%)	Alkol	Aseton	Kloroform	Eter	Toluen	Diksan	Asetik asit
Polisman											
-Sa	24	90	86.71	1.4	S	i	i	i	i	S ^h	S ^h
	48	90	86.5	2.5	S ^h	S	i	i	i	S ^h	S ^h
	72	90	88.17	3.96	S ^h	S	i	i	i	i	i
- F	24	80	94.32	3.5	S ^h	S ^h	i	i	i	i	i
	48	80	92	6.25	Sl.	S	i	i	i	S ^h	S ^h
	72	80	96	4	Sl.	S	i	i	i	S ^h	S ^h
- E	48	75	87.5	0.64	S ^h	S	i	i	i	S	S ^h
	72	50	90.7	0.54	S	S	i	i	i	S	S ^h
	96	50	87	0.42	S	S	i	i	i	S	S
	24	90	70	25							
-P	36	90	48	41.5	S ^h	i	i	i	i	S ^h	S
	48	50	60.4	24.2	S ^h	i	i	i	i	S ^h	S
	72	50	45	42	S ^h	i	i	i	i	S ^h	S ^h

TABLO: 4.7. Modifiye PolisMAN ve PolisMANDVB 'nin Hidroliz sonuçları (Devamı) ⁽¹⁾

Modifiye Polimer	Hidroliz süresi (saat)	Hidroliz sıcaklığı (°C)	Hidroliz olmuş polimer (%)	Geri kazanılan reaktant (%)	Alkol	Aseton	Kloroform	Eter	Toluen	Dioksan	Asetik asit
PolisMANDVB											
-S	24	90	92.9	7	Ş	i	i	i	i	Ş ^h	Ş ^h
	48	90	85.5	2.6	Ş	i	i	i	i	Ş ^h	Ş ^h
-F	23	90	82.14	11.5	Ş	i	i	i	i	Ş ^h	Ş ^h
	48	90	80.95	10.8	Ş	i	i	i	i	Ş ^h	Ş ^h
	72	90	68.38	5	Ş	Ş	i	i	i	Ş	Ş
-E	24	90	86.8	1.64	Ş ^h	i	i	i	i	Ş ^h	Ş ^h
	72	50	83.75	12	Ş ^h	i	i	i	i	Ş ^h	Ş ^h
-P	36	90	67.5	21	Ş ^h	i	i	i	i	Ş ^h	Ş ^h
	72	50	66	17	Ş ^h	i	i	i	i	Ş ^h	Ş ^h

Ş: soğukta şığer Ş^h: sıcakta şığer i: görünmez (1) A: Modifiye polimer (gr) B: Hidroliz olan polimer (gr)

S: çözünür sl: soğukta az çözünür C: Geri kazanılan reaktant (gr)

Ş^h: Sıcakta çözünür

$$\text{Hidroliz olmuş polimer (\%)} : \frac{B}{A} \times 100$$

$$\text{Geri kazanılan reaktant (\%)} : \frac{C}{A} \times 100$$

Modifiye edici reaktantlar hidroliz sonunda polimerden tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, ele geçen polimer, Şekil 4.3.c'deki IR spektrumunu verir, ve aynı fiziksel özelliklere sahip olmuştur.

Salisilik asit ile modifiye olmuş poliSMAN polimerin hidrolizi 90°C sıcaklıkta, reaksiyon süresi arttıkça daha fazla salisilik asit geri kazanılmıştır, ve çözünürlük değerleri hidroliz olmuş polimere benzerlik göstermiştir. Elde edilen hidroliz olmuş polimerin verimi 24, 48 ve 72 saatlik reaksiyonlar sonunda aynıdır. Salisilik asit ile modifiye poliSMANDVB 90°C sıcaklıkta 24 saatlik hidroliz reaksiyonu sonunda, polimere bağlanmış olduğu salisilik asidin hemen hemen hepsi geri kazanılmıştır.

2-fenil etanol ile modifiye poliSMAN'ın 80°C da 72 saatlik reaksiyon sonunda ve poliSMANDVB'nin 90°C da 48 saatlik reaksiyon sonunda 2-fenil etanolün hemen hemen hepsi geri kazanılmıştır. Modifiye poliSMANDVB'nin 90°C da 72 saatlik reaksiyon sonunda polimer degradasyonu ve azalan salınım gözlenmiştir. Eugenol ile modifiye olmuş poliSMAN 'ın hidroliz sonuçlarına baktığında 50°C da 72 saatlik reaksiyon sonunda eugenolün hemen hemen hepsi geri kazanılmış, daha yüksek sıcaklıkta (75°C'da) 48 saatlik hidroliz reaksiyonu sonunda tüm eugenol geri kazanılmıştır. Eugenol ile modifiye poliSMANDVB, 50°C'da 72 saatlik hidroliz reaksiyonu sonucunda eugenolün yaklaşık hepsi kazanılmıştır.

Parasetamol ile modifiye olmuş poliSMAN'ın uzayan hidroliz süresinde polimer degradasyonuna uğradığı oldukça yüksek verimle parasetamolun geri kazanıldığı belirlenmiştir. Modifiye poliSMANDVB'de aynı davranışı göstermiştir.

TABLO: 4.8. 6 gr POLİSMAN ve POLİSMANDVB'den elde edilen modifiye POLİSMAN ve POLİSMANDVB'nin hidroliz sonuçları

Modifikasyon süresi(saat)	Modifikasyon Çözücüsü	Elde edilen Modifiye polimer(gr)	Hidroliz süresi (saat)	Hidroliz sıcaklığı (°C)	Tam Hidroliz olduğunda ele geçen reaktant(gr)	Geri kazanılan reaktant (gr)	Geri kazanılan Reaktant (%)
POLİSMAN -S							
24	Asetik asit	7.52	24	90	1.52	0.104	7
24	Dioksan	8.92	48	90	2.92	0.223	7.64
24	Dioksan	8.92	72	90	2.92	0.355	12.2
POLİSMAN -F							
72	Aseton	8.745	48	80	2.745	0.52	18.9
72	Aseton	8.745	72	80	2.745	0.34	12.3
POLİSMAN -E							
48	Dioksan	9.05	72	50	3.05	0.0213	1.6
48	Dioksan	9.05	96	50	3.05	0.0165	1.1

TABLO: 4.8. 6 gr POLİSMAN ve POLİSMANDVB'den elde edilen modifiye POLİSMAN ve POLİSMANDVB'nin hidroliz sonuçları

Modifikasyon süresi(saat)	Modifikasyon Çözücüsü	Elde edilen Modifiye polimer(gr)	Hidroliz süresi (saat)	Hidroliz sıcaklığı (°C)	Tam Hidroliz olduğu ele geçen reaktant(gr)	Geri kazanılan reaktant (gr)	Geri kazanılan Reaktant (%)
POLİSMAN -P							
48	Dioksan	7.465	24	90	1.465	1.428	99
48	Aseton	10.64	36	90	4.64	4.49	95
48	Dioksan	7.465	48	50	1.465	1.393	97
48	Aseton	10.64	72	50	4.64	4.49	97
POLİSMANDVB -S							
24	Dioksan	6.52	24	90	0.52	0.469	91
24	Dioksan	6.52	48	90	0.52	0.148	29
POLİSMANDVB -E							
48	Dioksan	6.1	72	50	0.1	0.1	100
POLİSMANDVB -P							
48	Aseton	7.7	36	90	1.7	1.617	95.5
48	Dioksan	8	72	50	2	1.387	69.3

Hidroliz sonuçlarının daha değişik bir açıdan değerlendirilmesi Tablo 4.8 'de gösterilmiştir. Tabloda 6 gr polimerden yola çıkılarak elde edilen modifiye polimerlerin tam hidroliz edilmesi sonunda teorik olarak geri kazanılması gereken (A) ve hidroliz reaksiyonu sonunda elde edilen (B) reaktantın miktarları, gram olarak gösterilmiştir.

$$\text{Geri kazanılan reaktan verimi(\%)} = \frac{B}{A} \times 100$$

Ayrıca 2 gr parasetamol ile modifiye PoliSMANDVB mide koşullarında PH=3, $36 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de, 4 saat süre ile hidroliz edilmiştir. PH=3 değeri der. HCl asit ile sağlanmıştır. Hidroliz sonunda, 1.3 gr hidroliz olmuş polimer 0.2 gr parasetamol elde edilmiştir. Teorik olarak 2 gr modifiye polimer 0.5 gr parasetamol içermektedir. Buna göre geri kazanılan parasetamolun verimi % 40'dir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Polimere yeni özellikler kazandırılarak daha geniş kullanım alanları sağlamak için yararlanılan yöntemlerden biri, polimer modifikasyonudur. Stiren-maleik anhidrit kopolimerleri ve stiren-maleik anhidrit-divinil benzen terpolimerindeki anhidrit grubunun verdiği esterleşme reaksiyonundan yararlanarak salisilik asit, eugenol, 2-fenil etanol ve parasetamol ile modifikasyonu organik moleküllerle kıyasla kolaylıkla elde edildi ve saflaştırıldı.

Modifikasyonda elde edilen polimerin, IR ve NMR spektrumları, çözünürlük değerleri ve yumuşama noktaları istenen reaksiyonların gerçekleştirdiğini ve polimere değişik fiziksel özellikler sağladığını gösterdi.

Modifiye olmuş polimerlerin hidroliz daha yüksek sıcaklıkta ve daha uzun hidroliz reaksiyon zamanında modifiye edici reaktiflerini daha çok saldırdığını gösterdi.

Tüm reaksiyonlarda gözlenen diğer bir sonuç, modifikasyon esnasında polimerlerin kayıpla geri kazanıldığıdır. Ana polimerin molekül ağırlığı dağılımının geniş olması ve küçük molekül ağırlıklı olanların çözeltiye geçerek bu sonucu oluşturduğu fikrinin, GPS ile desteklemesi için çalışmalar yapılabilirdi. Ayrıca yüksek reaksiyon ısılarında, polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı değeride düşmüştür. Düşük sıcaklıklarda degradasyon düşük olabilirdi.

KAYNAKLAR

- [1] CRRACHER, C.,E. ed. TSUDA, M.,ed., Modification of Polymers, ACS Symposium Series 121, American Chemical Society (1980).
- [2] MARK, F.H., BIKALES, M.N.,ed.,Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol. 9, 225-277, Second Edition WILEY-INTERSCIENCE (1987).
- [3] MARK, H.F.,ed.,MCKETTA,J.J.,ed., Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14, 770-793, (1991).
- [4] MORRISON, R., T.,BOYD, R.N., Organic Chemistry, Fifth Edition, (1987).
- [5] NOLLER, C.R., Chemistry of Organic Compounds, Third Edition, (1966).
- [6] CAVA, M.P.,DEANA, A., A., MUTH, K., MICHELL, M.J., N-Phenylmaleimide, Organic Synthesis, Coll. Vol.5, 944,(1973).
- [7] BARR, K.P.,DEAN,F.M.,MOCKSLY, H.R., Condensation Products of Maleic Anhydride with Phenols, J.Chem. Soc. 2425-30 (1959).
- [8] BEVINGTON, J.C.,JOHNSON, M., Eur.Polym. J.2,185(1966).
- [9] BRAUN, D, AZIZ EL SAYED, I.A., POMAKIS, J., Makromol Chem. 124, 249 (1969).
- [10] SEYMOUR, R.B., CRRACHER, C.E., Polymer Chemistry (1981).
- [11] BRANDR, J.,ed.,IMMERGUT, E.H.,ed., Polymer Hand Book, II. 227-II. 229, Second Edition, WILEY-INTERSCIENCE (1975).
- [12] CAPEK, I., JURANICOVA, V.,BARTON, J., Makromol Chem. 184, 1295 (1983).

- [13] BRAUN, D., CHERDON, H., KERNW, Techniques of Polymer Syntheses and Characterisation, John Wiley and Sons, (1972).
- [14] Monsanto Chemical Co., The Chemistry of Sripset Resins, Technical Bulletin No. 6475C.
- [15] MINDOURA, Y., UEDA, M., MIZUNUMA, S., OBA, M., J. Appl. Polym. Sci. 13(8), 1625 (1969).
- [16] KRAUS, M.R., PATCHORNIK, A., Polymeric Reagent J. Polym. Sci, Macromolecular reviews, Vol. 15, 55-106, (1980).
- [17] AKAR, A., Polimerlerin Katalizör Olarak Kullanımı, II. Ulusal Makromolekül Sempozyumu, Bildiriler 5-8(1985).
- [18] TIWARI, R.D., SHARAMA, J.P., Monographs in Organic Functional Group Analysis, Vol.3, 67-83. Pergamon Press, (1970).
- [19] OKAY, O., Porous Maleic Anhydride-Styrene-Divinylbenzen Copolymer Beads, J. Appl. Polym. Sci. Vol.34, 307-317 (1987).
- [20] ENDO, R., HINOKOMA, T., TAKEDA, M., J. Polym. Sci. Part A-2 6(4), 665 (1968).
- [21] GRASELLI, J.G., Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, CRC Press, (1973).
- [22] SILVERSTEIN, R., M. Bassler, G.C., Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fourth Edition, John Wiley and Sons, (1981).
- [23] MARK, H.F. ed. MCKETTA, J.J. ed., Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.12, 821, (1967)

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında İran-Tebriz de doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Tahran'da tamamladı. 1984 yılında Türkiye geldikten sonra, aynı yıl İ.T.Ü. Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Lisans öğrenimine başladı ve Eylül 1989'da mezun oldu. Aynı yıl başladığı Lisans Üstü çalışmalarını İ.T.Ü Fen ve Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Ana Bilim Dalında yaptı.

