

**BAZI MALEİK ANHİDRİT
KOPOLİMERLERİNİN ESTER VE
KARBOKSİLAT TUZ
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SİVAS**

**BAZI MALEİK ANHİDRİT KOPOLİMERLERİNİN
ESTER VE KARBOKSİLAT TUZ TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÜMİT M. KOÇYİĞİT**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. HACI BAYRAM ZENGİN**

SİVAS

2010

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 24.09.2008 tarihli ve 9 sayılı karara göre C.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'nce hazırlanan ve yayınlanan ‘‘ Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu’’ adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Bu proje Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel araştırma Projeleri Komisyonu tarafından F-268 numaralı Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI MALEİK ANHİDRİD KOPOLİMERLERİNİN ESTER VE
KARBOKSİLAT TUZ TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

ÜMİT M. KOÇYİĞİT

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. H. Bayram ZENGİN

Polimer ve türevlerinin günlük hayatımızda hemen hemen her yerde kullanılabilmesinin nedeni, çok çeşitli özelliklerde polimerlerin sentezlenebilmesidir. En az bunun kadar önemli diğer bir nedeni ise, elde edilen bir polimerin yetersiz bulunan bir özelliğinin kimyasal modifikasyonla veya karışımlarının hazırlanmasıyla değiştirilebilmesidir.

Uygulama alanlarına göre ısısal özellikleri istenilen yönde değiştirilebilen polimerlerin sentezlenmesi üzerine son zamanlarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. İstenilen özelliklerde polimer elde edilmesi ya da özelliklerin daha iyi hale getirilmesinin bir yöntemi de kopolimerin modifiye edilmesidir. Kopolimer üzerindeki aktif merkez üzerinden süreç yürütülmektedir.

Bu çalışmada kopolimer üzerindeki aktif merkezler alkoller ve bazla etkileştirilerek ısısal özellikleri değiştirilmeye çalışılmıştır. Bunun için maleik anhidrit stiren kopolimeri ve maleik anhidrit vinil asetat kopolimeri sentezlenerek elde edilmiş ve bu kopolimerlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterize edilen kopolimerler farklı alkollerle esterleştirme tepkimesine sokularak kopolimerlerin monoesterleri elde edilmiştir. Elde edilen bu monoesterlerde karakterize edilmiştir. Son aşamada kopolimerlerin monoesterleri bazla etkileştirilerek karboksilat tuzu içeren kopolimerler elde edilmiş ve elde edilen kopolimerlerde karakterize edilerek elde edilen

kopolimerlerin ısısıl özellikleri karşılaştırılmıştır. Karakterizasyon için Termogravimetrik Analiz (TGA), Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanıldı.

Bu çalışma sonucunda TGA eğrilerine bakıldığında karboksilat türlerin TGA eğrileri hem orijinal kopolimere göre hem de ester türevlerine göre ısıya karşı daha dayanıklı olduğu ortaya çıkmıştır. Eğer ester türevlerinin kullanım yerlerine göre dayanıksız olarak görülüyorsa bunları dayanıklı hale getirmek için karboksilat türevlerini oluşturmak gerekir.

Anahtar Kelimeler: Maleik Anhidrit, Maleik Anhidrit Stiren, Vinil asetat, Esterleşme

ABSTRACT

GRADUATE THESIS

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ESTER AND
CARBOXYL SALT BY INTERACTIVATING SOME OF MALEIC
ANHYRIDE COPOLYMER WITH ALCOHOL AND BASE

ÜMİT M. KOÇYİĞİT

CUMHURİYET UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

Department of Chemistry

Supervisor

Yrd. Doç. Dr. H. Bayram ZENGİN

Recently many researches have been done about conjunction of polymers whose temperature qualities can be changed positively according to the application fields. One of the methods which used for obtaining polymer with demanded qualities or for making these qualities beter is modifying the copolymer. This process is performed on the active center of the copolymer. In this study we tried to change the temperature qualities of the active centers on the copolymer by interacting them with alcohol and base. For this purpose maleic anhydride strien copolymer and maleic anhydride vnilyacetate copolymer have been conjoined. The characterization of these copolymers has been done. The characterization copolymers esterificated with different alcohol and by the way monoesters of the copolymers have been obtained. Then, they have been characterized, too. At the last process copolymers, containing ammonium carboxly salt have been gained by the interacting copolymers' monoesters with base. Then, these copolymers have been characterized. The temperature qualities of the gained copolymers have been compared. For characterization we have used IR and TGA.

At the end of this research when looking at the TGA graphics it is found out that the carboxly derivatives are more resistant to tempetature than both the original copolymer and ester derivatives. If it is understood that ester derivatives are irresistant according to their usage fields it is essential to form carboxyl derivatives in order to maket hem more resistant.

Keywords

Maleic anhydride, Maleic anhydride strien, Esterification, , Vnilyacetate

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında; danıőmanım olan ve çalıőmalarım sırasında bana destek olarak yol gösteren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. H. Bayram ZENGİN' e ve Yüksek Lisans eğitimi sürecinde desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen tüm hocalarıma teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim...

Ayrıca bana maddi ve manevi destek veren aileme en içten duygularımla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	2
2.TEMEL KAVRAMLAR ve ADLANDIRMA.....	4
2.1 Basamaklı Polimerleşme.....	7
2.2 Zincir Polimerleşmesi.....	8
2.2.1 Serbest radikal zincir polimerleşmesinin kinetiği.....	9
2.3 Maleik Anhidrit ve Kopolimerleşme.....	17
2.3.1 Kopolimer.....	17
2.4 Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Oluşumu.....	19
2.4.1 Maleik anhidrit-stiren kopolimeri.....	19
2.4.2 Maleik anhidrit-vinil asetat kopolimeri.....	21
2.4.3 Kopolimerlerin Modifikasyonu.....	23
3. FTIR SPEKTROSKOPİSİ.....	25
4. ISISAL ANALİZ TEKNİKLERİ.....	27
4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	27

4.2. Termogravimetri ile ısısal bozunma kinetiği.....	29
5. KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR VE DENEYSEL TEKNİK	32
5.1. Deneyin Yapıldığı Yer ve Tarih.....	32
5.2. Kimyasallar.....	32
5.3. Örneklerin Eldesi.....	34
5.3.1 Maleik anhidrit-stiren kopolimeri sentezi.....	34
5.3.2. Maleik anhidrit-vinil asetat kopolimeri sentezi.....	35
5.3.3. Maleik Anhidrit Stiren n-propil ester eldesi.....	35
5.3.4. Maleik Anhidrit Stiren n-butil ester eldesi.....	35
5.3.5. Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-propil ester eldesi.....	36
5.3.6. Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-butil ester eldesi.....	36
5.3.7. Maleik Anhidrit Stiren n-propil karboksilat tuzu eldesi.....	36
5.3.8. Maleik Anhidrit Stiren n-butil karboksilat tuzu eldesi.....	37
5.3.9. Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-propil karboksilat tuzu eldesi.....	37
5.3.10. Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-butil karboksilat tuzu eldesi.....	37
5.4. Elde Edilen Örneklerin Karakterizasyonu.....	37
5.4.1.Kopolimer ve türevlerinin çözünürlükleri.....	37
5.4.2.Kopolimer ve türevlerinin spektroskopik analizi.....	38
5.4.3. Elde Edilen Örneklerin Isısal Analizi.....	38
6. BULGULAR.....	39
6.1 Çözünürlük bulguları.....	39
6.2. Maleik Anhidrit Kopolimer ve Türevlerinin Spektroskopik Analizi.....	40
6.3. Maleik Anhidrit Kopolimer ve Türevlerinin TG analizi.....	46
7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	60
8. KAYNAKLAR.....	67

ÖZGEÇMİŞ.....	70
---------------	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4. 1. TGA ve DTG eğrileri ve ısıl bozunma sıcaklıkları.....	28
Şekil 6. 1. MA-ST kopolimerinin, n-propil alkol esteri ve n-bütül alkol.....	42
Şekil 6. 2. MA-VA kopolimerinin, n-propil alkol esteri ve n-bütül alkol.....	43
Şekil 6. 3. MA-ST kopolimerinin, n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül.....	44
Şekil 6. 4. MA-VA kopolimerinin, n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül.....	45
Şekil 6. 5. – MA-ST, – MA-ST bütül esteri, –MA-ST propil esteri TGA....	47
Şekil 6. 6. – MA-VA, – MA-VA propil ester, – MA-VA bütül ester TGA eğrileri.....	48
Şekil 6. 7. – MA-ST, – MA-ST n-bütül karboksilat tuzu, –MA-ST n-propil karboksilat tuzu TGA eğrileri.	49
Şekil 6. 8. – MA-VA, –MA-VA n-bütül karboksilat tuzu, –MA-VA n- propil .	50
Şekil 6. 9. – MA-ST, – MA- ST n-propil ester, – MA- ST n-bütül ester, – MA- ST n-propil tuz, –MA- ST n- bütül tuzu TGA eğrileri.....	51
Şekil 6. 10. – MA-VA, – MA-VA n-propil ester, – MA-VA n- bütül ester, – MA-VA n- propil tuz, –MA-VA n- bütül tuzu TGA eğrileri.....	52
Şekil 6. 11. MA-VA n-bütül karboksilat tuzunun Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	53
Şekil 6. 12. MA-VA n-propil karboksilat tuzunun Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	53
Şekil 6. 13. MA-VA n-bütül ester kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.	54
Şekil 6. 14. MA-ST n-bütül ester kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	54
Şekil 6. 15. MA-VA vinil asetat kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	55

Şekil 6. 16. MA-ST kopolimerinin Freeman – Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	55
Şekil 6. 17. MA-ST n-propil ester kopolimerinin Freeman – Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	56
Şekil 6. 18. MA-ST n-bütül karboksilat tuzunun Freeman – Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	56
Şekil 6. 19. MA – ST n-propil karboksilat tuzunun Freeman – Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 6. 1. Maleik anhidrit kopolimerlerinin değişik çözücülerdeki çözünürlükleri, renkleri.....	39
Çizelge 6. 2. Kopolimer ve türevlerinin Fremann – Carroll yöntemiyle hesaplanan kinetik parametreleri.....	58
Çizelge 6. 3. Kopolimerler ve türevlerinin TGA verileri.....	58

ŞEMALAR DİZİNİ

- Şema 1.** Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinden türetilen ester ve karboksilat tuzu kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları 65
- Şema 2.** Maleik anhidrit-vinil asetat kopolimerlerinden türetilen ester ve karboksilat tuzu kopolimerlerinin tepkime mekanizmalar66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

MA	: Maleik anhidrit
MA-ST	: Maleik anhidrit strien
MA-VA	: Maleik anhidrit vinil asetat
DMF	: Dimetilformamid
T	: Toluen
SH	: Siklohekzan
THF	: Tetrahidrofuran
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared
TGA	: Termogravimetrik analiz
n	: Tepkime derecesi
E_a	: Aktifleşme enerjisi
ΔH	: Entalpi değişimi
T_i	: Tepkime başlama sıcaklığı
T_f	: Tepkime sonlanma sıcaklığı
T_h	: Yarı ömür sıcaklığı
T_m	: Maksimum hız sıcaklığı
R_m	: Maksimum hız
C_m	: Maksimum hızda geriye kalan madde miktarı
Cor	: Korelasyon katsayısı
İTG	: İzotermal Termogravimetri

1. GİRİŞ

Son yıllarda; plastik, naylon, poliester, gibi daha çok genel isimlerle karşımıza çıkan polimerler günlük yaşamda kullanılan malzemelerin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadırlar. Polimerlerin yüksek molekül kütlesine sahip olmaları, onları diğer malzemelerden ayıran özelliklerin başında gelmektedir. Bu özelliklerden dolayı polimerler yüksek viskozite, camsı geçiş sıcaklığı, elastikiyet gibi plastik özellikler ile ısıl özelliklere sahiptirler ve bu özellikler polimerlerin kullanım yerlerini belirleyen faktörlerdir. Polimerlere özgü bu özellikler, polimer molekülünü oluşturan değişik sayıda tekrarlanan birimlerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar (Hazer, 1993).

Polimer ve türevlerinin günlük hayatımızda hemen hemen her yerde kullanılabilmesinin esas nedeni, çok çeşitli özelliklerde polimerlerin sentezlenebilmesidir. En az bunun kadar önemli diğer bir nedeni ise, elde edilen bir polimerin yetersiz bulunan bir özelliğinin kimyasal modifikasyonla veya karışımlarının hazırlanmasıyla değiştirilebilmesidir. Kimyasal modifikasyonla polimer özelliklerindeki iyileştirmelerinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisi kopolimer, özellikle de aşırı kopolimeri hazırlamaktır. Diğerisi ise, bir polimerin ana zincirine değişik özelliklerde fonksiyonel gruplar takmaktır.

Gerek aşırı kopolimeri hazırlama yoluyla gerekse fonksiyonel grupların takılması yoluyla bir polimerin özelliklerinin geliştirilmesinde en önemli husus, her şeyden önce o polimerin bünyesinde bir karboksil, ester veya anhidrit gibi bir reaktif grubun bulunması gerekir. Çünkü aşılama veya fonksiyonel grupların polimer bünyesine sokulması bu reaktif gruplar üzerinden yapılır (Koning ve Ark., 1993).

Modifiye ve fonksiyonel grup takılmış polimerlerin sentezlenebilmesi aşırı kopolimer üretiminde ve polimer alaşımlarının hazırlanmasında yeni olanaklar sağlar. Maleik anhidrit ile vinil ve allil monomerlerinin verdikleri kopolimerler bu grup içinde bulunan reaktif kopolimerleridir (Nie ve Ark., 1994).

Polimerlerin elde edilmesi ve elde edilen polimerlerin başka tepkimeler için de kullanılması, polimer molekülünü oluşturan monomerlerin yapısında bulunan aktif gruplara bağlıdır. Mevcut polimerden, çeşitli polimerleşme yöntemleri kullanılarak yeni polimerlerin elde edilmesi ise polimerlerde bulunan reaktif birimlere bağlıdır. Bu reaktif birimler polimerleşme sırasında kullanılan monomerlerin özelliği ile sağlanabilir. Bu tür monomere fonksiyonel monomerler denir. Örneğin, monomerlerdeki anhidrit, hidroksil, karboksil ve amin gibi fonksiyonel grupların varlığı, o monomerlerin oluşturduğu polimerlere de belli bir fonksiyonellik kazandırır.

Polimer kimyasında ve teknolojisinde bir polimerin istenen özelliklere sahip olması için, ana zincirde veya yan gruplarda bulunan ve kullanım yerinde yetersiz davranış gösteren birimlerin kimyasal bir tepkimeyle istenilen özellikleri gösterecek şekilde değiştirilmesi kimyasal modifikasyon olarak bilinir. Bu tip modifikasyon tepkimelerinin oluşturulması için polimerin ana zincirinde veya yan gruplarında kolayca tepkimeye girebilecek grupların olması gerekir. Maleik anhidrit kopolimerinde bulunan anhidrid halkası bu tip reaktif birimler içinde bu amaçla en çok kullanılan birimlerden birisidir.

Poliester, polimerlerin bir kategorisi veya daha özel olarak ana bağları içinde ester fonksiyonel grupları içeren yoğunlaşma polimerleridir. Poliesterlerin çok geniş kullanım alanları vardır. Poliesterler, oldukça iyi mekanik özelliklere sahip olması ve nispeten ucuz olmaları gibi avantajlarından dolayı dayanıklı malzeme olarak kullanılan malzemeler arasında en başta gelmektedir. Ancak poliesterlerin en önemli kullanım alanı lif haline gelebilmeleri nedeniyle suni elyaf sanayidir. Poliesterler çoğunlukla, otomotiv sanayide olduğu gibi, karışımlardaki ana madde olarak kullanılmaktadır (Martuscelli ve ark., 1996). Yüksek sıcaklığa dayanıklı poliesterlerin üstün mekanik ve elektrik özellikleri bulunmaktadır. Bu tür poliesterlerin diğer kullanım alanları; dayanıklı eşya yapımı, mobilya, elektrik ve endüstrisidir (Baysal, 1994).

1.1. Çalışmanın Amacı

Günümüzün en çok üretilen ve en geniş alanda kullanılan modern endüstriyel malzemeleri metaller ve polimerik malzemelerdir. Yüksek teknolojik uygulamalarda, çoğu zaman polimerik malzemeler metallerin yerini almaya başlamıştır. Polimerler ve türevlerinin bu kadar çok kullanım alanı bulmalarının nedeni, düşük yoğunluğa sahip olmalarının yanında düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanıma ve esnekliğe, düşük işleme maliyetine v.b. önemli teknolojik özelliklere sahip olmalarıdır.

Ancak geniş uygulama alanı olan bazı polimerlerin zayıflıklarından birisi ısıya ve ışınlara karşı dayanıksız olmalarıdır. Polimerlerin bu sakıncalarını gidermek için onların kopolimerlerinin hazırlanması uzun süren çalışmaların esasını oluşturmuştur (Zengin, 2006).

Maleik anhidrit birimi içeren kopolimerlerin sentezlenmesi ve değişik özelliklerinin incelenmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bunun nedeni bu tür kopolimerlerin hazırlanması ile bir polimerin özelliklerinin istenen yönde değiştirilmesidir. Buda ana zincir de bulunan reaktif maleik anhidrid birimlerinin sayesinde olur. Bu çalışma, ilk önce maleik anhidrit-stiren, maleik anhidrit-vinil asetat kopolimerlerinin alkollerle etkileştirilerek kopolimerlerde bulunan anhidrit gruplarının açılması ile elde edilen kopolimerlerin mono esterlerinin karakterizasyonunun yapılması, kopolimerlerin mono esterlerinin de bazla tepkimesi sonucunda karboksilat tuzu türevlerinin eldesi, karakterizasyonu ve elde edilen ürünlerin ısıl kararlılıklarının incelenmiştir. Bunun yanı sıra, en çok kullanılan çözücülerdeki çözünürlükleri incelenmiştir. Bu çalışma ile kopolimer zincirine sertlik veren maleik anhidrit halkasının çeşitli alkollerle açılarak esterleşmesi sayesinde elde edilen kopolimerin plastik özelliğinin geliştirilmesi beklenmektedir.

2.TEMEL KAVRAMLAR ve ADLANDIRMA

Polimerler, uzun düz zincirler, yan dallara sahip zincirler halinde ağ şeklinde kimyasal bağlarla bağlanmış çok sayıda aynı ya da farklı atomik grupların az çok düzenli bir şekilde tekrarlanması ile oluşan bileşiklerdir. Bileşime göre polimerler, organik inorganik veya hetero organik polimerler olarak sınıflandırılabilirler. Şimdiye kadar en çok incelenen polimerler organik polimerlerdir. Bu nedenle polimer yapısının temel düzenini incelemek için en iyi materyaller bunlardır (Saçak, 2009)

En basit organik polimerler, etilenin polimerleşme ürünü olan polietilendir. Etilen kolaylıkla katılma tepkimesine girebilen bir hidro karbondur. İki etilen molekülü bir bütün molekülü vermek üzere birleşebilir.



Başlangıç maddesi olan etilene monomer denir ve elde edilen bütün ise bir dimerdir. Eğer üç molekül etilen birleşirse trimer, dört molekül etilen birleşirse tetramer elde edilir. Eğer n molekül birimi birleşirse polimer meydana gelir.



Tekrarlanan atomik grupların her biri monomerik artıktır ve ‘monomerik birim’ birim olarak adlandırılır. Çok sayıda tekrarlanan birimlerin birleşmesi ile meydana gelen dev moleküllere ‘makromolekül ‘ veya polimerik zincir denir. Polimerin tekrarlanan birimi genellikle hemen hemen monomere eşittir. Örneğin poli(vinil klorür) ün tekrarlanan birimi $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ dir. Monomer vinil klorür ise $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ’dür.

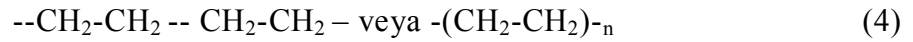
Zincirdeki tekrarlanan birim sayısı polimerleşme derecesi olarak adlandırılır ve DP ile gösterilir. Polimerleşme derecesi ile monomerik birimin mol kütlelerinin çarpımı polimerin molekül kütlelerine eşittir (Saçak, 2009)

$$M_{A_{\text{pol.}}} = DP M_{A_m} \quad (3)$$

Polimerleşme derecesi birkaç birimden 5000–10000 ya da daha çok olmak üzere geniş bir aralıkta değişebilir. Küçük polimerleşme dereceli

polimerlere ‘oligomer’ denirken yüksek polimerleşme dereceli polimerlere yüksek polimerler denir. Yüksek polimerler 10^4 - 10^6 mertebesinde çok büyük molekül kütesine sahip büyük makromoleküllü bileşiklerdir. Oligomerler ise 500-6000 molekül küteleli polimerlerdir (Saçak, 2009).

Eğer bir polimerin molekül kütesi çok büyük ise onun zincir uçları yada uç grupları dikkate alınmadan sadece birkaç birimi hatta yalnız tekrarlanan birimi gösterilerek yazılır. Örneğin etilenin polimerleşme ürününün formülü şu şekilde gösterilebilir.



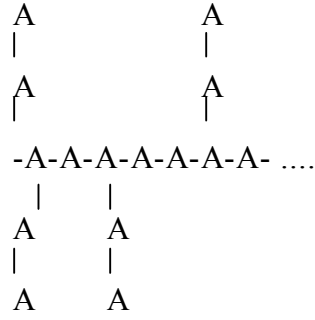
Bir polimerin adı genellikle ona poli ön adı eklenerek monomerin adından türetilir. Örneğin etilenin polimerleşme ürünü poli(etilen) olarak bilinir. Buna benzer olarak stiren polimerleşme ürünü poli(stiren) metil metakrilatın polimerleşme ürünü poli(metil metakrilat) tır.

Makromolekül aynı ve farklı kimyasal yapıya sahip monomerlerden meydana gelebilir. Aynı monomerlerden meydana gelen polimerlere “homo polimer” denir. Ana zincirinde birkaç çeşit monomerik birim içeren polimerik bileşikler ise kopolimer olarak bilinir. Monomerik birimler birbirleri ile doğrusal dallanmış yada üç boyutlu çapraz bağlı yapıda polimerler vermek üzere birleşebilirler (Saçak, 2009).

Doğrusal polimerler yüksek derecede asimetrik makromoleküllerdir. Bir monomerin A kadar artığını gösterirsek doğrusal bir polimerin formülü şu şekilde yazılabilir.



Dallanmış polimer sayısı ve uzunluğu geniş bir aralıkta değişen yan dallara sahip uzun zincirlerdir. Genellikle ana zincir, ana iskelet veya sadece zincir olarak anılır yan dallar ise yan zincir olarak adlandırılır.



Çapraz bağlı polimerler veya üç boyutlu polimerler kimyasal çapraz bağlarla üç boyutlu bir ağ yapı şeklinde kenetlenmiş uzun zincirlerden meydana gelir. Kopolimerlerde doğrusal dallanmış çapraz bağlı olabilir.

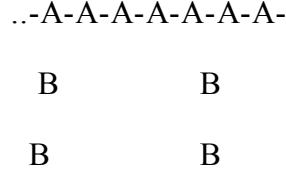
Bazen üç boyutlu polimerler yanlış olarak üç boyutlu molekül olarak adlandırılır. Genellikle bir molekül deyince bağımsız olarak var olabilen temel kimyasal özelliklere sahip bir madenin en küçük taneciği anlaşılır. Bir molekül tamamen kimyasal bağlarla bağlanmış aynı veya farklı atomların birleşmesi ile meydana gelmiştir ve daima aynı büyüklüktedir. Doğrusal dallanmış polimerlerde molekül kavramı kullanılabilir ancak asla ölçülmeyecek kadar çok büyük bir tanecik anlamında kullanılır. Üç boyutlu polimer de ise tüm moleküller birbirlerine kimyasal olarak bağlanmışlardır. Bu yüzden birbirlerinden bağımsız olarak bulunmazlar. Eğer biz “üç boyutlu molekül” terimini kullanırsak bölgesel olarak üç boyutlu bağımsız olarak bulunan herhangi bir parçasına “molekül” terimini uygulayamayız. Bu nedenle uzaysal ağ yapılarda “molekül” kavramı fiziksel anlamını kaybeder. Bir ağ yapı uzayda çok sayıda atomun düzensiz bir kimyasal birleşme ile oluşur (Saçak, 2009).

Kopolimer moleküllerinde, monomer artıkları ana zincirde olasılık yasalarına göre gelişi güzel ya da düzenli olarak sıralanabilirler. Önceki grup polimerlere istatistiksel (düzensiz) kopolimerler, sonrakilere ise regular (düzenli) kopolimerlerde denir.

Her bir türün birimlerinin oldukça uzun devamlı zincirler (blok) meydana getiren doğrusal polimerlere blok kopolimerler denir (Saçak, 2009).

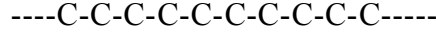


Ana zincirlerinde bir tür yan dallarında başka bir tür monomer içeren dallanmış kopolimerlere “aşı kopolimeri “ denir.



Bütün polimerler ana zincirlerinin yapısına göre homo zincirli veya hetero zincirli polimer gruplarından birine girer.

Homo zincirli polimerlerin ana zincirleri karbon, sülfür, fosfor gibi aynı tür atomların birleşimi ile meydana gelir. Eğer makromoleküllerin ana zinciri sadece karbon atomlarından ibaretse bileşik karbon zincir polimeri olur.



2.1. Basamaklı Polimerleşme

Basamaklı polimerleşmenin zincir polimerleşmesinden farkı zincir büyümesinin başlatıcı molekülü gibi belli bir molekülden başlamamasıdır. Diğer bir farkı ise serbest radikal, anyon veya katyon yerine farklı monomerlerde bulunan fonksiyonel grupların aktif merkezleri oluşturmasıdır. Zincir polimerleşmesinde aktif merkezler her defasında bir monomer kattığı halde, basamaklı polimerleşmede monomerler istatistik olarak birbiri ile birleşerek oligomerleri oluştururlar. Oligomerler ise diğer oligomerler ya da monomerler ile birleşerek küçük makromolekülleri; bunlar ise gene monomerler veya oligomerlerle birleşerek daha büyük makromolekülleri oluştururlar. Böylece, polimer küçük veya büyük zincir parçacıklarının eklenmesiyle büyür. Basamaklı polimerleşmede monomer veya oligomerler birbirleriyle birleşirken, genellikle H₂O, HCl gibi ufak moleküller ayrılır (Bağda, 1976).

Zincir polimerleşme tepkimelerinde monomerden ufak bir molekül ayrılmadığı için zincir polimerlerinin tekrarlanan birimleri monomerler ile aynıdır, fakat yapıları farklıdır. Basamak polimerleşmede ise hem tekrarlanan

birimlerin iki farklı monomerden oluşması hem de aralarından küçük bir molekülün çıkması nedeniyle monomer ile tekrarlanan birimin kimyasal yapısı ve bileşimi birbirinden farklıdır.

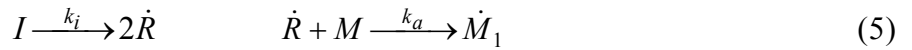
Poli(amidik asit)ler amid bağları ile birbirine bağlı temel moleküllerden oluşurlar. Poli(amidik asit) sentezleri birçok bakımdan poliesterlerin sentezine benzer. Aradaki tek fark, alkoldeki –OH grubu yerine aminde –NH₂ fonksiyonel grubunun bulunmasıdır. Poli(amidik asit) türevi olan polimidler, aromatik dikarboksilik asitlerin yada türevlerinin aminler ile tepkimelerinden elde edilen halkalı yapıda yüksek sıcaklıklara dayanıklı polimerlerdir (Bağda, 1976).

2.2 Zincir Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesi π bağına içeren monomerler arasında gerçekleşir. Genel olarak zincir polimerleşmesi monomerin çift bağının açılması ile oluşan serbest radikal, anyon ve katyon gibi aktif merkezler üzerinden yürüyen bir zincir mekanizmasına göre oluşur. Bu nedenle, oluşan polimer molekülündeki tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimleri ile monomerin kimyasal bileşimi aynıdır.

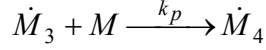
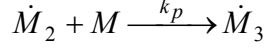
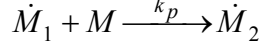
Serbest radikal zincir polimerleşmesi başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürüyen bir zincir tepkimesidir.

Başlama basamağı:

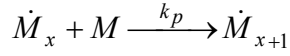


Burada I başlatıcı molekülünü, \dot{R} ondan oluşan radikali, \dot{M}_1 bir monomer katmış radikali göstermektedir. Başlama basamağında serbest radikal anyon veya katyon gibi zincir tepkimesini yürütecek bir aktif merkez oluşur. Bu nedenle, başlama basamağı diğer basamaklara göre daha büyük enerji gerektirdiği için oluşma hızı düşüktür. Aktif merkezler başlatıcı, yüksek enerjili ışınlar, hızlı tanecikler, ısı ve ışık gibi herhangi bir dış etki ile oluşturulur.

Büyüme basamağı:

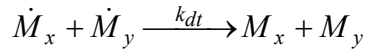
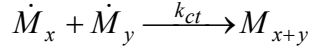


.....



Büyüme basamağında serbest radikal her defasında bir monomer katarak radikalik özelliğini zincir sonuna aktararak polimer zincirini uzatır. Büyüme basamağı tepkimeleri serbest radikaller arasında olduğu için nispeten az enerji gerektirir ve çok hızlı yürür.

Sonlanma basamağı: Serbest radikal zincir polimerleşme tepkimesi birleşme ile sonlanma ve ayrı ayrı sonlanma olmak üzere iki farklı mekanizmaya göre sonlanır.



Birleşme ile sonlanmada farklı sayıda monomer katmış iki radikal birleşerek daha büyük bir polimer molekülü meydana getirirler. Ayrı ayrı sonlanmada ise farklı sayıda monomer katmış iki radikalden birisinden diğerine bir hidrojen aktarımı ile radikalik özelliği kaybolmuş iki polimer molekülü oluşur. Bunlardan birinin ucunda çift bağ bulunur.

2.2.1 Serbest radikal zincir polimerleşmesinin kinetiği

Radikal polimerleşmede hız ve ortalama polimerleşme derecesi formüllerini çıkarmak için polimerleşme zamanı mümkün olan elementer aşamaları dikkate alan kinetik eşitlikleri çıkarmak gerekir.

Serbest radikal zincir polimerleşme tepkimesinin hızını veren eşitlikleri elde etmek için, polimerleşme sırasında olan tüm basit tepkimeleri içeren bir kinetik tepkime mekanizmasının düzenlenmesi gerekmektedir. Serbest radikal zincir polimerleşmesi için tipik bir tepkime mekanizması aşağıda verilmiştir.

1. Başlama basamağı:

a) Başlatıcı katılımıyla olan zincir polimerleşmesinde serbest radikallerin oluşması



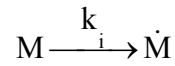
şeklinde olur. f verimle bozunan başlatıcının harcanma hızı ve radikalın oluşum hızı da

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (7)$$

$$V_i = \frac{d[\dot{R}]}{dt} = -2 \frac{d[I]}{dt} = 2fk_d [I] \quad (8)$$

eşitlikleri ile verilir.

b) Başlatıcı olmadan serbest radikalın oluşması durumunda ise



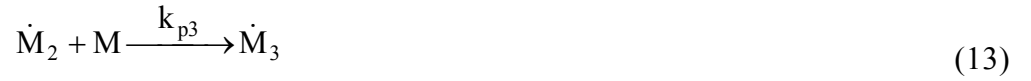
başlama tepkimesinin hızı

$$V_i = k_i [M] \quad (9)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitliklerde, k_d ve k_i başlatıcılı ve başlatıcısız başlama tepkimesinin hız sabiti; $[I]$ ve $[M]$ sırasıyla başlatıcı ve monomerin derişimleridir (Saçak, 2009)

2. Büyüme basamağı:

Bu aşamada monomer molekülleri aktif merkezler olan radikallere ardışık olarak katılmaya devam ederler.



.....



Bu durumda, büyüme basamağındaki basit tepkimelerin hızları monomer derişiminin zamanla değişimi ile belirlenir ve büyüme basamağı için

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p1} [\dot{M}] [M] \quad (15)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p2} [\dot{M}_1] [M] \quad (16)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p3} [\dot{M}_2] [M] \quad (17)$$

.....

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{pn} [\dot{M}_{n-1}] [M] \quad (18)$$

eşitlikleri yazılır. Burada, k_{p1} , k_{p2} , k_{p3} ve k_{pn} , büyüme basamağındaki basit katılma tepkimelerinin hız sabitleri, $[\dot{M}]$, $[\dot{M}_2]$, $[\dot{M}_3]$, ve $[\dot{M}_{n-1}]$ ise büyümekte olan radikallerin derişimleridir. Görüldüğü gibi başlatıcıdan oluşan \dot{R} ile monomer arasındaki ilk \dot{M} radikalini meydana getiren tepkimenin hızı büyüme basamağına dahil edilmemiştir. Çünkü, bu tepkimede monomer katan

\dot{R} radikalinin kimyasal yapısı büyüme basamağında monomer katan polimerik radikalın kimyasal yapısından farklıdır. Ayrıca, bu radikalın harcadığı monomer miktarı büyüme basamağında harcanan monomer miktarının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Hız sabitleri de bu nedenle büyüme basamağında yer alan elementel tepkimelerin hız sabitlerinden farklı bir şekilde olarak k_a ile verilmiştir (Saçak, 2009)

3. Sonlanma basamağı:

a) Bu aşamada sonlanma farklı uzunluktaki makroradikallerin birbirlerine katılması ile



olur ve hız eşitliği

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{tc} [\dot{M}_n] [\dot{M}_m] \quad (20)$$

şeklinde yazılır

b) Yada, makroradikallerden birinin diğerinden hidrojen atomu koparması ile olur.



ve hız eşitliği

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{td} [\dot{M}_n] [\dot{M}_m] \quad (22)$$

şeklinde yazılır.

4. Zincir transfer tepkimeleri:

a) Başlatıcıya zincir transferi olur.

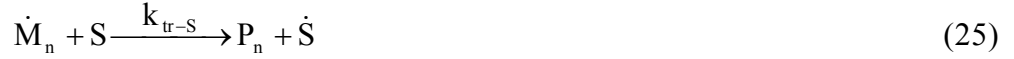


ve hız eşitliği

$$\frac{d[\dot{M}_n]}{dt} = k_{tr-I} [\dot{M}_n] [I] \quad (24)$$

şeklinde yazılır.

b) Çözücüye zincir transferi yapılıır.



ve hız eşitliği

$$\frac{d[\dot{M}_n]}{dt} = k_{tr-S} [\dot{M}_n] [S] \quad (26)$$

şeklinde yazılır.

c) Monomere zincir transferi yapılıır.



ve hız eşitliği

$$\frac{d[\dot{M}_n]}{dt} = k_{tr-M} [\dot{M}_n] [M] \quad (28)$$

şeklinde yazılır.

d) Polimer molekülüne zincir transferi yapılıır.



ve hız eşitliği

$$\frac{d[\dot{M}_n]}{dt} = k_{tr-P} [\dot{M}_n] [P_m] \quad (30)$$

şeklinde yazılır.

a) Genel hız eşitliği

Yukarıda verilen tepkime mekanizması ve hız eşitlikleri dikkate alınarak serbest radikal zincir tepkimesinin kinetiğini incelemek için deneysel olarak da doğrulanan şu basitleştirici varsayımları da kabul etmek gerekir (Saçak, 2009).

1. Zincir polimerleşme tepkimesi kinetik alanda gerçekleşir. Yani, hem tepkimenin genel hızı hem de basit tepkimelerin hızları sadece ortamdaki taneciklerin birbirleri ile kimyasal etkileşmeleri ile belirlenir.

Bu durum, sadece polimerleşmenin başlangıcındaki monomerin polimere dönüşüm oranlarının düşük olması durumunda gerçekleşir. Dönüşüm oranı yükseldikçe ortamın viskozitesi artar ve polimerleşme de kinetik alandan difüzyon alanına geçer. Çünkü bu sırada tepkime hızı hem taneciklerin kimyasal etkileşmeleri ile hem de taneciklerin difüzyon sabitleri ile belirlenir. Bu nedenle de ileride elde edilecek kinetik eşitlikler sadece küçük dönüşüm dereceleri için doğru sonuçlar verirler (Saçak, 2009).

2. Polimerleşme süreci içinde sistemdeki aktif merkezlerin derişimleri zamanla artarak belli bir değere ulaşır ve bu derişimde sabit kalır. Başka bir deyişle, aktif merkezlerin oluşma hızı ile harcanma hızı birbirine eşit olur ve bir denge kurulur, yani

$$\frac{d[M]}{dt} = 0 \quad (31)$$

olur.

Aktif merkezler başlama basamağında meydana geldiklerinden ve sonlanma basamağında kaybolduklarından dolayı radikal derişimlerinin zamanla değişimi, bu iki basamaktaki basit tepkimelerin hızlarının farkına eşit olacaktır. Bu fark sıfır olduğu zaman bir denge kurulur. Buna " *kararlı haller ilkesi* " denir

$$\frac{d[M]}{dt} = V_i - V_t = 0 \quad (32)$$

Buradan da kolaylıkla

$$V_i = V_t \quad (33)$$

olduğu görülebilir.

(33) eşitliği, sistemdeki aktif merkezlerin derişimlerine göre ifade edilen *kararlı haller ilkesi* olarak bilinir. Aktif merkezlerin derişimlerinin her en farklı

nedenlerle değişebileceğini de dikkate almak gerekir. Ancak, her defasında da sistemdeki aktif merkezlerin değişen derişimlerine uygun yeni dengeler kurulur (Basan, 1999).

Bu nedenle, zincir polimerleşmesi sırasında oluşan dengeye "yarı denge" yada "yarı kararlı hal" de denebilir (Basan, 1999).

3. Yukarıda verilen tepkime mekanizmasında yer alan $\dot{M}_1, \dot{M}_2, \dot{M}_3, \dots, \dot{M}_n$ radikallerinin monomer molekülleri ile birleşebilme yetenekleri onların uzunluklarından bağımsız olup birbirlerinin aynıdır. Bu nedenle, büyüme basamağındaki tüm basit tepkimeleri aynı hız sabiti ile karakterize edilebilirler

4. Monomer sadece büyüme basamağında harcanır. Yani, başlama ve zincir transfer tepkimelerinde monomer harcanması büyüme basamağına göre çok azdır ve bu nedenle onların dikkate alınmaması gerekir.

5. Zincir transfer tepkimeleri sonucu meydana gelen radikallerin kinetik zinciri devam ettirebilme yetenekleri önceki radikallerin yeteneklerine eşit veya ondan büyüktür. Başka bir deyişle, zincir transfer tepkimeleri polimerleşme tepkimesinin hızına dikkate değer bir etki yapamazlar.

Zincir polimerleşme tepkimesinin genel hızı olarak, monomer harcayan tüm basit tepkimelerin hızlarının toplamı kabul edilmektedir." Monomerlerin sadece büyüme basamağında harcanır " şeklindeki 4. varsayım dikkate alınarak,

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = k_{p1}[\dot{M}]_1[M] + k_{p2}[\dot{M}]_2[M] + k_{p3}[\dot{M}]_3[M] + \dots + k_{pn}[\dot{M}]_n[M] \quad (34)$$

eşitliği yazılabilir. 3. varsayımı dikkate alınarak da farklı uzunluklardaki radikallerin büyüme basamağında verdikleri basit tepkimeler aynı hız sabiti ile karakterize edilerek genel hız eşitliği,

$$-\frac{d[M]}{dt} = V = k_p [\dot{M}] [M] \quad (35)$$

k_p polimerleşme tepkimesinin genel hız sabiti ; $[\dot{M}]$, aktif merkezlerin genel derişimidir. (35) eşitliğinde bulunan $[\dot{M}]$ denel olarak zor belirlenen bir büyüklüktür ve bu nedenle onun yerine denel olarak kolay belirlenen

büyükliklerin yazılması gerekir. Bu amaçla, yarı denge hali olan (33) eşitliği kullanılır.

(35) ve (36) eşitlikleri kullanılarak sonlanma tepkimesinin hızını veren eşitlik

$$V_i = V_t = k_{tc}[\dot{M}_n][\dot{M}_m] + k_{td}[\dot{M}_n][\dot{M}_m] = (k_{tc} + k_{td})[\dot{M}_n][\dot{M}_m] \quad (36)$$

olarak elde edilir. Ayrıca, $k_{tc} + k_{td} = k_t$ yazılarak 3. varsayımın da dikkate alınmasıyla

$$V_i = k_t[\dot{M}]^2 = 2fk_d[I] \quad (37)$$

eşitliği elde edilir ve buradan radikal derişimi çekilerek

$$[\dot{M}] = \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}} \quad (38)$$

Bu radikal değeri (35) eşitliğindeki yerine yerleştirilirse

$$V = k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}} [M] \quad (39)$$

eşitliği elde edilir. Eğer, $2fk_d = k_i$ olarak alınırsa genel hız eşitliğine son şekli verilmiş olur.

$$V = k_p \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} [M][I]^{1/2} \quad (40)$$

Başlatıcı olmadan monomerin aktif merkez yani radikal haline gelmesi halinde ise,

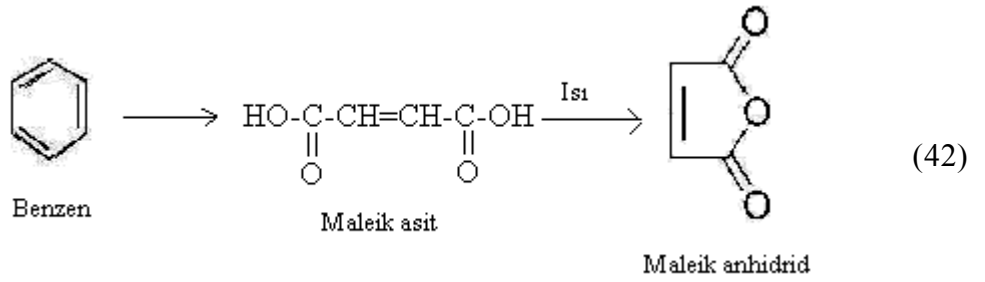
$$V = k_p \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} [M]^2 \quad (41)$$

Buna göre, başlatıcı katılımı ile zincir polimerleşmesinin genel hızı monomer derişimi ve başlatıcı derişiminin karekökü ile doğru orantılıdır. Başlatıcısız zincir polimerleşmesinin hızı ise monomer derişiminin karesi ile doğru orantılıdır (Basan, 1999).

2.3. Maleik Anhidrit ve Kopolimerleşme

Maleik anhidrit (2,5-furandion veya toksilik anhidrid) doymamış poliester üretiminde kullanılan bir girdidir. Benzenden elde edilen maleik asit ısıtılırsa aşağıdaki tepkimeye uygun olarak maleik anhidride dönüşür.

Maleik anhidrit, ftalik anhidrit üretiminde de bir yan üründür (yaklaşık %6). Maleik anhidrit ayrıca bütülen veya krotonaldehitin buhar fazı yükseltgenmesiyle de sentezlenebilir (Rzaev, 1984).



Çok yönlü olan maddelerin maleik anhidrit ile birleşmesi ile çok sayıda yeni maddeler sentezlenmiştir. Maleik anhidridin sahip olduğu fonksiyonel grupların verdiği birçok tepkime vardır.

Maleik anhidrit dikarboksil anhidritlerinin bütün özelliklerine sahiptir.

Çift bağa sahip olan maleik anhidrid olefinlerin tüm tepkime yeteneklerine sahiptir.

Çift bağ ile birlikte karbonil grupları maleik anhidride dienofil özelliğini verir.

Maleik anhidritte bulunan çift bağlar sayesinde oluşan tepkimeler literatürde çok geniş bir şekilde almaktadır (Rzaev, 1984).

2.3.1 Kopolimer

Genel anlamda birden fazla monomer (tekrarlanan) birim içeren polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler; blok, alternatif (sıralı) ve rastgele kopolimer yapısında olabilirler. Kopolimerleşme ucuz ve nispeten kolay bir yolla bolca üretilen bir polimerin belli bir kullanım yeri için yetersiz olan özellik veya özelliklerini iyileştirmek amacıyla polimerlere uygulanan kimyasal

modifikasyon yöntemlerindedir. Bu yüzden kopolimerlerin uygulama alanları oldukça geniştir. Kopolimerleştirme yoluyla elde edilen polimerlerde aranan özelliklerin başlıcaları; ısıya karşı dayanıklılık, esneklik, saydamlık, çözücülere dayanıklılık gibi temel özelliklerdir. Bu özellikler ancak, tepkimeye sokulan iki bileşenin uygun biçimde seçilmesiyle sağlanır (Boztuğ, 1999).

Elektron alıcı bir radikal ile elektron verici bir monomerin ya da elektron verici bir radikal ile elektron alıcı bir monomer arasındaki karşılıklı etkileşimler radikal-monomer tepkimesinin aktivasyon enerjisini azaltıcı yönde işlemesi ile açıklanmıştır (Baysal, 1994). Bu tür kopolimer sistemlerinde yaygın olarak kullanılan kompleksleştirici maleik anhidrittir. Maleik anhidrit ile kopolimerleşme tepkimesine giren monomerler bu yük transfer kompleksleri oluşumu üzerinden kopolimer oluştururlar. Bu şekilde birçok, maleik anhidrit içeren kopolimerler (Mamedova ve ark., 1987; Mormann; Schmalz, 1994; Hagberg, 1994; McNeill ve ark, 1992; Xiaofang ve ark. , 1988) sentezlenmiş ve değişik amaçlarla kullanılmıştır. Bu kopolimerlerdeki maleik anhidrit polimerleşme sırasında monomer gibi davranarak polimer zincirine dahil olur. Böyle elde edilen kopolimer anhidrit grupları üzerinden başka grupların aşılması veya anhidrit gruplarının başka gruplara dönüştürülmesi mümkündür (Cohen; Minsk, 1959; Dine-Hart; Wright, 1967; Mathisen; Sung, 1987; Angola ve ark., 1988; Varma ve ark., 1989; Koning ve ark., 1993; Uhrich ve ark-, 1996; Rzaev ve ark., 1996; Koyama ve ark., 1997).

Ayrıca maleik anhidrit, birçok ticari polimerle tepkimeye girerek onların kullanım özelliklerinde değişiklikler yapmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda, polimer ana zincirine maleik anhidrit birimlerinin eklenmesine çapraz bağlanmanın eşlik ettiğini göstermiştir (Kurbanova ve ark., 1996).

2.4. Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Oluşumu

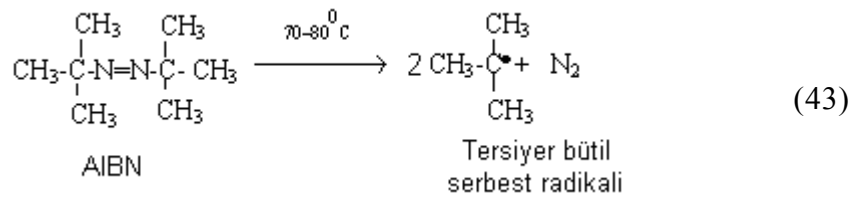
2.4.1. Maleik anhidrit-stiren kopolimeri

Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin oluşmasında zincirin büyümesi Azoizobutironitril (AIBN) ile başlangıçta oluşturulan aktif merkezlerle maleik anhidrit-stiren kompleksinin oluşması ve bu oluşan komplekslerin zincir büyüme aşamasında birbirleriyle bağlanarak makro radikalleri oluşturmaları ve son olarak zincir sonlanma tepkimesiyle kopolimer makromolekülünün meydana gelmesiyle gerçekleşir. Bu nedenle oluşan kopolimerde farklı monomerik birimlerin belli bir düzen içinde sıralanmasıyla ardışık kopolimerler elde edilir.

Bu polimerin kopolimerleşme mekanizması, AIBN'in ısısal parçalanmasıyla serbest radikallerin oluşması, elektron alıcı-elektron verici olan maleik anhidrit ve stirenin kompleks oluşturması zincirin büyümesi ve iki aktif merkezin birleşmesiyle oluşan sonlanma aşamalarından oluşmaktadır (Basan, 1999).

Serbest radikallerin oluşması

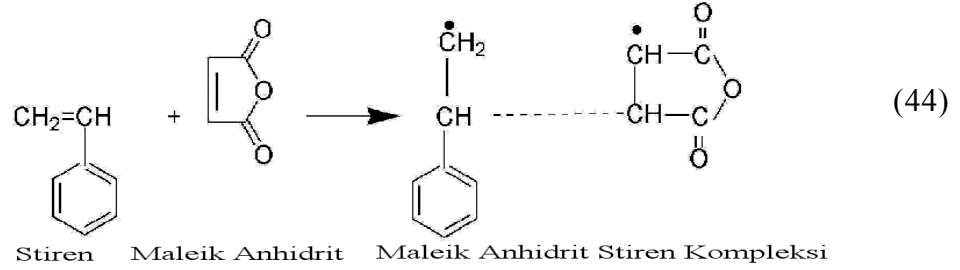
Serbest radikallerin oluşması AIBN'in ısısal parçalanması ile gerçekleşir.



AIBN, ısı etkisiyle yukarıda görüldüğü gibi parçalanarak iki mol radikal oluşturur.

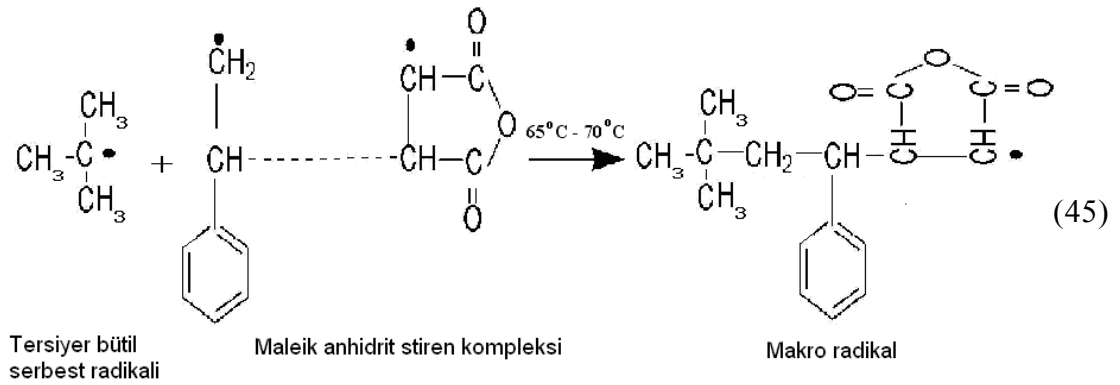
Kompleks oluşumu

Bu aşamada maleik anhidrit, stiren ile etkileşerek aşağıda görüldüğü gibi maleik anhidrit... Stiren kompleksini oluşturur.



Zincir büyümesi

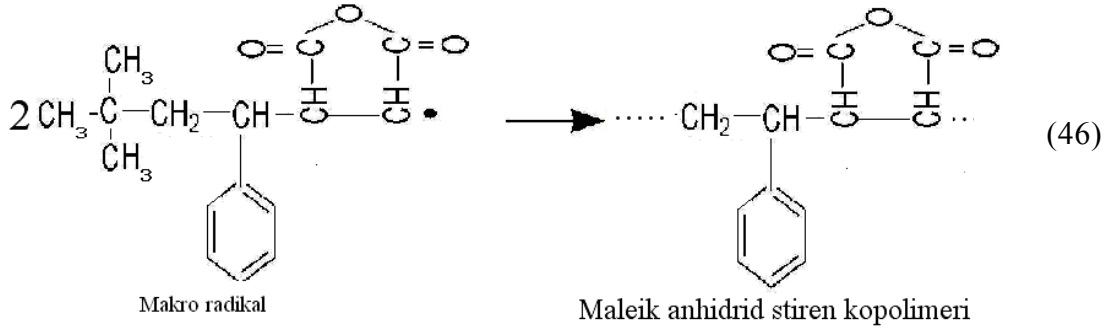
Zincir büyümesi aşamasında ise, daha önceki basamaklarda oluşan serbest radikal ile maleik anhidrit... Stiren kompleksi aşağıda verilen tepkimede görüldüğü gibi etkileşir. Buna göre, maleik anhidrit... stiren kompleksi birimlerinden oluşan makroradikaller meydana gelir.



Bu şekilde oluşan makroradikallerin ardışık olarak maleik anhidrit... stiren kompleksine katılmasıyla zamanla daha büyük makroradikaller oluşur ve böylece zincir büyümesi sağlanır.

Zincir sonlanması

Zincir sonlanması makroradikallerin birbirine bağlanması sonucu gerçekleşir. Aynı ya da farklı uzunluktaki makroradikallerin birer elektronlarını ortaklaşa kullanarak bağ yaparlar. Böylece, zincir uçlarının birbirleriyle birleşerek radikalik özelliğinin kaybedilmesiyle maleik anhidrit-stiren kopolimeri meydana gelir.

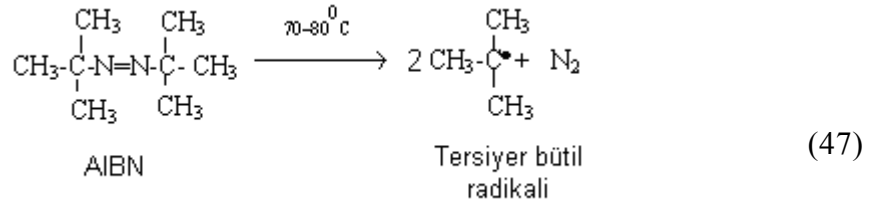


Zincir sonlanması aşamasında oluşan kopolimer molekülünün iki ucunda bulunan başlatıcı arttığı polimer zincirinin tamamen oluşmasından sonra ayrıldığı bilinmektedir (Saçak, 2009)

2.4.2 Maleik anhidrit-vinil asetat kopolimeri

a) Serbest radikallerin oluşması

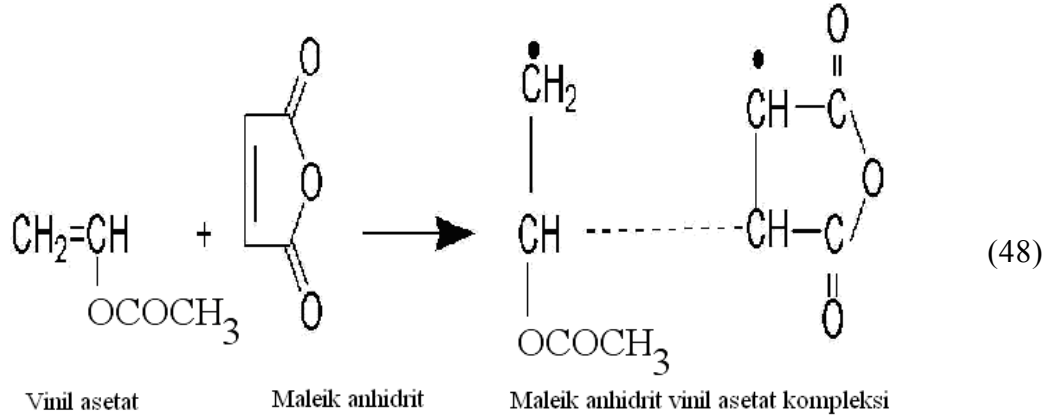
Serbest radikallerin oluşması AIBN'in ısısal parçalanması ile gerçekleşir (Zengin, 1999)



AIBN, ısı etkisiyle yukarıda görüldüğü gibi parçalanarak iki radikal oluşturur.

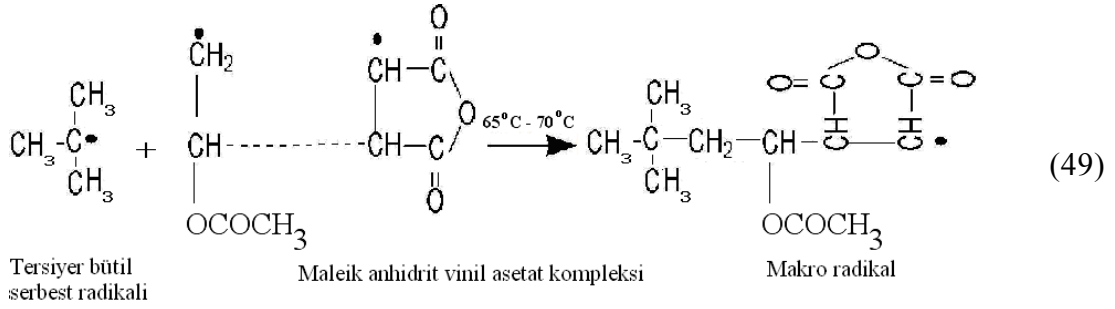
b) Kompleks oluşumu

Bu aşamada maleik anhidrit, vinil asetat ile etkileşerek aşağıda görüldüğü gibi maleik anhidrit... vinil asetat kompleksini oluşturur (Zengin, 1999)



Zincir büyümesi

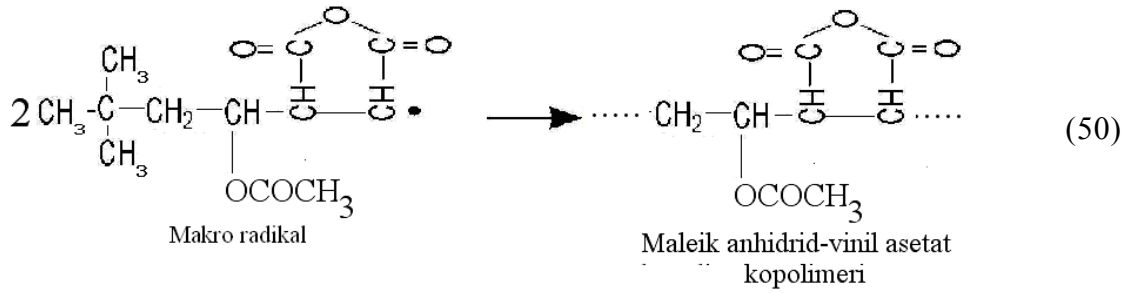
Zincir büyümesi aşamasında ise, daha önceki basamaklarda oluşan serbest radikal ile maleik anhidrit... vinil asetat kompleksi aşağıda verilen tepkimede görüldüğü gibi etkileşir. Buna göre, maleik anhidrit... vinil asetat kompleksi birimlerinden oluşan makroradikaller meydana gelir (Zengin, 1999).



Bu şekilde oluşan makroradikallerin ardışık olarak maleik anhidrit... vinil asetat kompleksine katılmasıyla zamanla daha büyük makroradikaller oluşur ve böylece zincir büyümesi sağlanır.

Zincir sonlanması

Zincir sonlanması makroradikallerin birbirine bağlanması sonucu gerçekleşir. Aynı ya da farklı uzunluktaki makroradikallerin birer elektronlarını ortaklaşa kullanarak bağ yaparlar. Böylece, zincir uçlarının birbirleriyle birleşerek radikalik özelliğinin kaybedilmesiyle maleik anhidrit-stiren kopolimeri meydana gelir (Zengin, 1999)



Zincir sonlanması aşamasında oluşan kopolimer molekülünün iki ucunda bulunan başlatıcı arttığı polimer zincirinin tamamen oluşmasından sonra ayrıldığı bilinmektedir (Zengin, 1999)

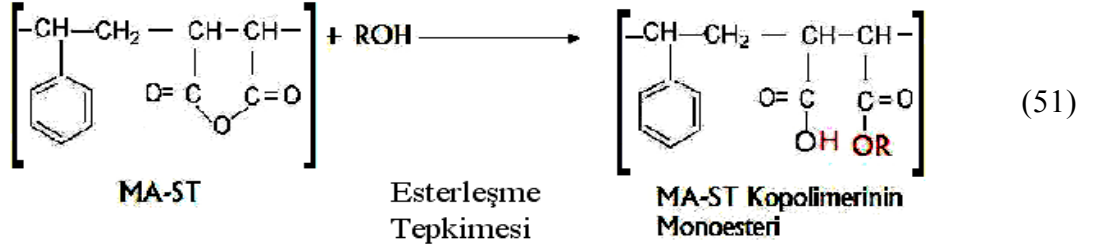
2.4.3 Kopolimerlerin Modifikasyonu

Polimer kimyasında ve teknolojisinde bir polimerin istenen özelliklere sahip olması için, ana zincirde veya yan gruplarda bulunan ve kullanım yerinde yetersiz davranışlar gösteren birimlerin kimyasal bir tepkime ile istenen özellikleri gösterecek şekilde değiştirilmesi kimyasal modifikasyon olarak bilinir. Hidroliz, asidoliz, aminoliz, esterleşme ve halka açılması bu tip kimyasal modifikasyon örnekleridir (Tager, 1984; Basan, 1999). Bu tip modifikasyon tepkimelerinin oluşturulması için polimerlerin ana zincirinde veya yan gruplarında kolayca tepkimeye girebilecek grupların olması gerekir. Maleik anhidrit kopolimerlerinde bulunan anhidrit halkası bu tip reaktif birimler içinde bu amaçla kullanılan birimlerinden birisidir.

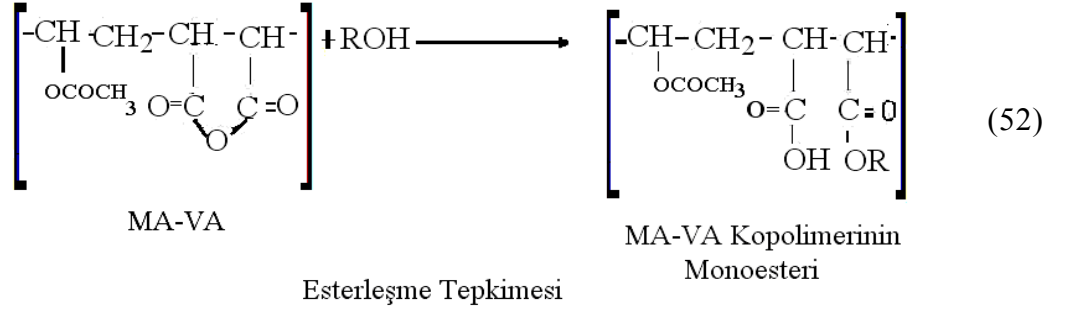
Daha önce anhidrit halkası üzerinden yapılan modifikasyonlar çok başarılı sonuçlar vermiştir. Katalizörüz ortamda 150 °C de (El Safty ve ark., 1990) ve kopolimerdeki maleik anhidrid birimlerinin alkolle olan etkileşmesi (Nie ve Narayan, 1994) sonucunda değişik ester türevleri elde edilmiştir. Örneğin, anhidrit halkasının imidleştirilmesiyle maleik anhidrit-stiren kopolimerinin ısıl kararlılığında önemli bir iyileşme sağlanmıştır (Zengin, 1999).

Bu çalışmada, modifikasyonu yapılan Maleik Anhidrit Stiren (MA-ST), Maleik Anhidrit Vinil Asetat (MA-VA) kopolimerleri n-propil alkol, n-bütül alkol ile etkileştirilerek kopolimerlerin ester türevleri elde edilmiştir.

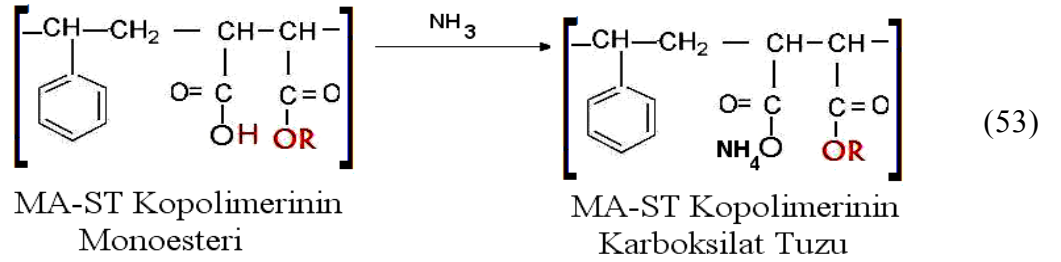
a) Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinin alkollerle etkileşme ürünü olan mono esterlerin tepkimesi;



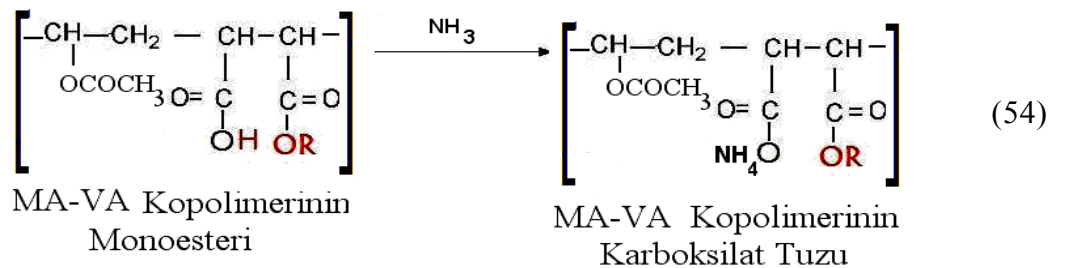
b) Maleik anhidrit-vinil asetat kopolimerlerinin alkollerle etkileşme ürünü olan mono esterlerin tepkimesi;



Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinin bazla etkileşme ürünü olan karboksilat tuzu türevinin tepkimesi;



Maleik anhidrit-vinil asetat kopolimerlerinin bazla etkileşme ürünü olan karboksilat tuzu türevinin tepkimesi;



3. FTIR SPEKTROSKOPİSİ

Birçok molekülün titreşim enerjisi elektromanyetik spektrumun Infrared Spektroskopisi bölgesinde kalır. Spektroskopik analiz amacıyla en çok kullanılan moleküler titreşimlerin çoğu IR bölgesindeki 2.5-1.6 mm arasında kalır. IR spektrumundaki bir absorpsiyon pikinin konumu genellikle dalga boyunun tersi olan dalga sayısı ile ifade edilir. Buna göre IR spektrumunun en çok kullanılan aralığı $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ arasındadır (Zengin, 1999).

Polimerlerde bulunan fonksiyonel gruplar onların karakteristik özelliği olan belli bir titreşim frekansına sahiptir. Fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları ile belirlenebilmesi IR spektrumunu hızlı basit ve en çok kullanılabilen bir araç haline getirmiştir.

Son zamanlarda yeni bir infrared spektrumu alma yöntemi daha geliştirilmiştir. Tüm frekans aralığını özellikle $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ aralığını kapsayan ışın yada IR de olduğu gibi yine iki demetle ayrılır yada demetlerden biri diğerine göre daha uzun bir yoldan geçirilir. İki demetin meydana getirdiği etkileşme özelliklerinin bilşimi, demetteki her bir dalga boyunun oluşturduğu tüm etkileşim özelliklerinin toplamı olur. İki yol arasındaki farkın sistematik olarak değiştirilmesi ile belli bir sinyal meydana getirmek için optik yol farkıyla değişen etkileşme özellikleri de değişir. Bu özellik “interfrogram” olarak bilinir ve gerçek bir IR spektrumuna benzemez. Bununla beraber, iyi bir bilgisayar ve yazılımı ile interfrogram’ın Fourier dönüşümü yapılır ve IR spektrumlarına benzer şekilde dalga sayısına karşı çizilmiş absorpsiyon veya %T grafikleri elde edilir (Zengin, 1999).

Geleneksel IR yöntemine göre, Fourier dönüşümlü infrared’ın (FTIR) birçok üstünlüğü vardır. Yarık ve prizmaya yada gratinge bağıllık olmadığı için, tüm spektrum sadece birkaç saniyede ölçülür. FTIR’la duyarlılığı artırmaksızın yüksek ayırım elde etmek daha kolaydır. FTIR ile özellikle küçük miktardaki örneklerin incelenmesi mümkündür. Birçok tarama bir biri ardına yapılabildiği için, FTIR bir kromatografadan çıkan çözeltinin veya bir ısısal analiz cihazından çıkan gazların spektrumunu almak için çok uygundur. Geleneksel IR

yönteminde bir tarama birkaç dakika alır ve bu nedenle örneğin önce toplanması gerekir. Son olarak bilgisayarda verilen dijital olarak elde edilmesi, bir karışımın bileşenlerine ayrılmasını, ya da saf bileşenin spektrumunun karışım spektrumundan çıkarılarak karışım içindeki bir bileşenin spektrumunu elde etme imkânını sağlar. Alete bağlı bilgisayar hafızasına o ana kadar bilinen madde spektrumları yüklenerek verilerin örneğin belli bir yüzde ile hangi madde olduğu da FTIR' ile saptanabilir.

4. İSİSAL ANALİZ TEKNİKLERİ

Günümüzde yapılan araştırmalarda laboratuarlarda üretilen ve geliştirilen malzemelerin, teknolojik olarak kullanım alanları ve insanlara yararlarının incelenmesi çalışmalarını oldukça yaygın bir şekilde sürdürülmektedir. Polimer endüstrisinde de bu tür çalışmalar da aynı şekilde devam etmektedir.

Laboratuvar koşullarında, bu türden çalışmalar listesinin en üst sıralarında, sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak malzemelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki değişikliklerin ölçülmesi temeline dayanan ısısal analiz teknikleri gelmektedir. Bu teknikler; termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termomekanik analiz (TMA) teknikleridir. Bu tür teknikler, yeni malzemelerin kullanım alanları ve kullanım sırasında gösterdikleri davranışların incelenmesi, bu malzemelerin halen kullanımda olan aynı türden malzemelere olan üstünlüklerinin araştırılması amacıyla bilim adamları tarafından kullanılmaktadır.

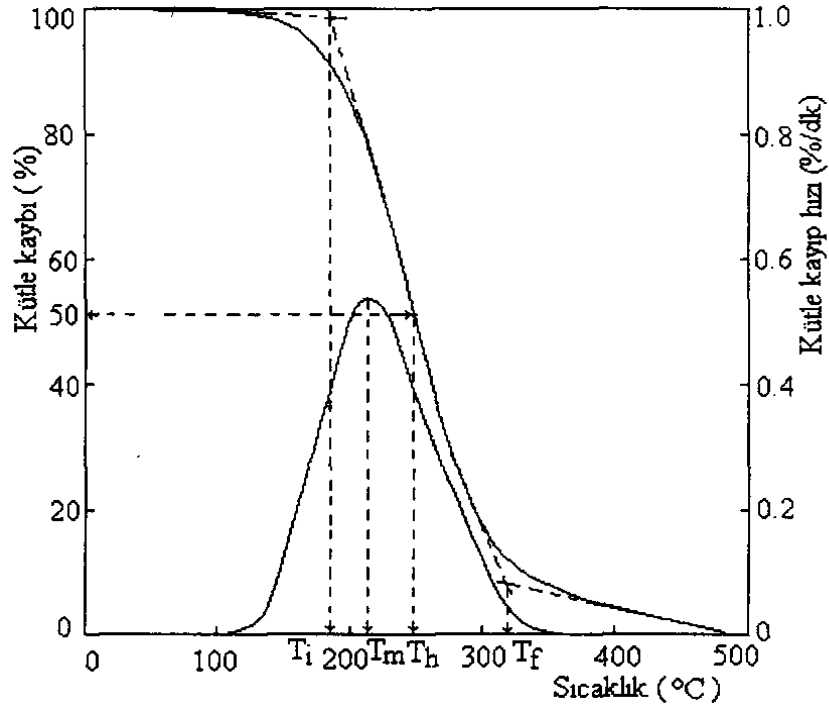
Kullanımının kolay olması ve birçok malzeme hakkında oldukça fazla bilginin elde edilmesi, ısısal analiz tekniklerinin tüm bilim adamları tarafından kabul görmesi ve bu tekniklerin daha da geliştirilmesine imkan sağlamıştır. İsisal analiz tekniklerinde, aletten alınan verilerin elle alınması yerine bilgisayar donanımının kullanılması, yeni ölçüm tekniklerinin geliştirilmesi, hassasiyetinin artırılması gibi özelliklerin de kullanılması ile dikkate değer ilerlemeler olmuş ve sonuçta bu tekniklerin teknolojide kullanım alanları anlamı bir şekilde artmıştır.

4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, belli bir ısıtma hızında veya sabit bir sıcaklıkta ısıtılan bir maddede meydana gelen kütle kaybının sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülerek kaydedilmesi temeline dayanır. Belli bir ısıtma ısıtılan bir maddede meydana gelen kütle kaybının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülerek kaydedilmesi ile dinamik termogravimetri (TGA) eğrileri, sabit bir sıcaklıkta ısıtılan bir maddede meydana gelen kütle kaybının zamanın bir

fonksiyonu olarak ölçülerek kaydedilmesi ile de izotermal termogarvimetri (İTG) eğrileri elde edilir.

Isı etkisiyle bir maddede meydana gelen bu değişiklikler, bir malzemenin ısısal kararlılığı ve / veya bileşimi hakkında bilgi sağlayıcı değişikliklerdir ve yaygın olarak, örneğin orijinal ağırlığındaki kayıpların yüzdesi şeklinde sıcaklığa karşı direkt olarak kaydedilir. Şekil 4-1 de görüldüğü gibi eğrilerden tepkime başlangıç sıcaklığı, T_i , tepkime yarı ömür sıcaklığı, T_h , tepkime sonu sıcaklığı, T_f , maksimum hız, R_{mak} , ve maksimum hızdaki sıcaklık, T_{mak} , gibi ısısal kararlılıkların nitel olarak karşılaştırılmasında kullanılan ısısal kararlılık kriterleri elde edilmektedir. Ayrıca, ısısal bozunma tepkimesinin aktifleşme enerjisi, E_A , ve tepkime derecesi, n , ve frekans faktörü, A , gibi kinetik parametreleri hesaplanabilmektedir.



Şekil 4. 1. TG ve DTG eğrileri ve ısısal bozunma sıcaklıkları

TGA eğrileri, daha önceden elde edilmiş uygun standartlarla karşılaştırmak yoluyla polimerlerin genel tiplerini belirlemek amacıyla kullanılır. Bundan başka bazı kimyasal maddelerin yada tıp ilaçlarının saklanma koşullarının belirlenmesi için de TGA termogramlarından yararlanılabilir.

Örnek olarak, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ maddelerine ait kütle kayıp basamakları belirlenir ve bundan hareketle ara ürün olan hidratların ya da susuz bileşiklerin hazırlanması için gerekli sıcaklık ve çevre atmosferi gibi koşullar belirlenebilir. Ayrıca TGA' da DSC gibi kalite kontrol işlemlerinde kullanılmaktadır.

4.2. Termogravimetri ile Isısal Bozunma Kinetiği

Termogravimetrimin en önemli uygulamalarından biri de ısıtılan maddenin, ısısal bozunma kinetiğinin incelenmesidir.

TGA ve İTG de elde edilen bir termogram genel anlamda

$$W = f(T \text{ veya } t) \quad (4-1)$$

Kütlenin sıcaklığa karşı fonksiyonunun grafiğidir. Her defasında aynı başlangıç kütlesiyle deneye başlanmasının güçlüğü nedeniyle, W kütlesi, mg yerine % olarak kaydedilir. O zaman bu genel fonksiyonunu derişimin sıcaklığa karşı fonksiyonu olarak yazmak mümkündür.

$$C = f(T \text{ veya } t) \quad (4-2)$$

DTG de kaydedilen ise TG veya İTG termogramının birinci türevidir. O halde onun genel fonksiyonları da,

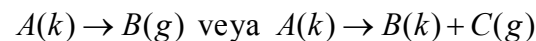
$$\frac{dW}{dt} = f(T \text{ veya } t) \quad (4-3)$$

$$\frac{dC}{dt} = f(T \text{ veya } t) \quad (4-4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, herhangi bir sıcaklık veya zamandaki W kütlesi ile %C dönüşümü oranı arasındaki bağıntı aşağıdaki şekildedir.

$$C = \frac{W_o - W}{W_o} 100 = \left(1 - \frac{W}{W_o} \right) 100 \quad (4-5)$$

Bu durum göz önüne alınarak



Şeklindeki genel bir ısısal bozunma tepkimesi için kütle kayıp hızı,

$$\frac{dW}{dt} = k'W^n \quad (4-6)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikteki k'ısısal bozunma tepkimesinin hız sabiti n tepkime derecesidir. Bundan sonra verilecek eşitlikler % dönüşüm oranına göre verilecektir. Bu nedenle,

$$\frac{dC}{dt} = k'W_o^{n-1}(1-C)^n \quad (4-7)$$

eşitliği yazılır. Bu eşitlikle k' ve W_o değerleri tepkime boyunca sabittir ancak n değişebilir. Bu nedenle, meydana gelecek denel hata çok küçük olacağı varsayılarak

$k = k'W_o^{n-1}$ yazılarak Eşitlik (4-7) şu şekilde yazılır.

$$\frac{dC}{dt} = k(1-C)^n \quad (4-8)$$

Bilindiği gibi genel bir hız eşitliğindeki k hız sabitinin değeri Arrhenius eşitliği ile şu şekilde verilmiştir.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4-9)$$

Bu değer Eşitlik (4-8) de yerine konursa, ısısal bozunma tepkimesinin en genel diferansiyel hız eşitliği elde edilir.

$$\frac{dC}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-C)^n \quad (4-10)$$

Bu eşitlik termogramların kinetik analizinde kullanılan tüm integral ve diferansiyel kinetik analiz yöntemlerinin temel eşitliğidir. Bu amaçla kullanılan bir çok kinetik analiz yöntemi vardır (Nishizaki 1980, Flynn and Waal 1966). Bu çalışmada diferansiyel analiz yöntemlerinin en kullanışlı olan Freeman – Carroll yöntemi kullanılmıştır (Freeman – Carroll 1958).

Genellikle diğer kinetik analiz yöntemlerinde ve Freeman – Carroll yönteminde (4-10) eşitliğinin logaritmik şekli kullanılır.

$$\ln \frac{dC}{dt} = \ln A + n \ln(1-C) - \frac{E_a}{RT} \quad (4-11)$$

Freeman-Carroll yönteminde (4-11) eşitliğinin kullanılabilmesi için termogram üzerindeki iki farklı nokta için yazılması ve birbirinden çıkarılması gerekir.

$$\left[\ln \left(\frac{dC}{dt} \right)_2 - \ln \left(\frac{dC}{dt} \right)_1 \right] = n [\ln(1-C)_2 - \ln(1-C)_1] - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4-12)$$

Bu fark alma sırasında her bir durumda da $\ln A$ değerleri aynı olduğu için birbirini götürmüştür. Bu eşitliğin her iki tarafında bulunan fark halindeki terimleri kısaltarak eşitliğin her iki tarafı $\Delta \ln(1-C)$ terimine bölünürse Freeman-Carroll eşitliği elde edilir.

$$\frac{\Delta \ln \frac{dC}{dt}}{\Delta \ln(1-C)} = n - \frac{E_a}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-C)} \quad (4-13)$$

Bu eşitlikten görüldüğü gibi, $[\Delta \ln(dC/dt) / \Delta \ln(1-C)]$ değerlerinin $[\Delta(1-T) / \Delta \ln(1-C)]$ değerlerine karşı çizilen doğrunun dik eksenini kesim noktası ısısal bozunma tepkimesinin tepkime derecesi, n 'yi ve eğim de E_a/R değerini verir. Buradan da ısısal bozunma tepkimesinin aktifleşme enerjisi hesaplanır. Sonra, elde edilen bu değerler (4-11) eşitliğinde yerine konularak her bir veri çifti için A frekans faktörü hesaplanır ve ortalaması alınır.

5. KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR VE DENEYSEL TEKNİK

5.1. Deneyin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu çalışmada kullanılan kopolimerler, Cumhuriyet Üniversitesi (SİVAS) Polimer Araştırma Laboratuvarında 20 Temmuz–20 Ağustos 2009 tarihleri arasında sentezlenmiştir. Aynı tarihlerde spektroskopik analiz Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümünde, ısısal analiz çalışmaları ise Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (KİMAL) yapılmıştır. Bu çalışmaya Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından maddi destek sağlanmıştır.

5.2. Kimyasallar

1. Maleik anhidrit

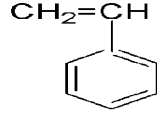
En büyük özelliği, kendisi polimerleşmediği halde radikal zincir polimerleşmesinde yük transfer kompleks oluşturucu olarak davranmasıdır. Maleik anhidrit ile kopolimerleşme tepkimesine giren monomerler bu yük transfer kompleksleri üzerinden kopolimer oluştururlar.

Bu çalışmada kullanılan Maleik anhidrit, Merck Marka tarafından üretilen kimyasaldır.



2. Stiren (ST)

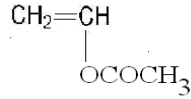
Stiren monomerinin yapısında C=C bağından dolayı radikal zincir polimerleşmesi yapabilir. Homopolimerleşme ve kopolimerleşme tepkimelerinde yer alır. En tanınmış homopolimeri polistiren, en tanınmış kopolimeri poli(stiren-butadien) (PS), en tanınmış terpolimeri ise akrilonitril-butadien-stiren (ABS) terpolimeridir.



Bu çalışmada kullanılan Stiren, Merck Marka tarafından üretilen kimyasaldır.

3.Vinil asetat (VA)

Vinil asetat monomeri, vinil grubundaki C=C bağından dolayı radikal zincir polimerleşmesi yapabilir. Homopolimerleşme ve kopolimerleşme tepkimelerinde yer alır. En tanınmış homopolimeri poli(vinil asetat) en tanınmış kopolimeri poli(vinil klorür-vinil asetat)'tır.



Bu çalışmada kullanılan Vinil asetat, Merck Marka tarafından üretilen kimyasaldır.

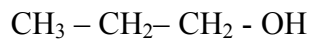
4.n-Bütül alkol

Bu çalışmada kullanılan Bütül alkol %99 saflıkta olup, Merck tarafından üretilen kimyasaldır.



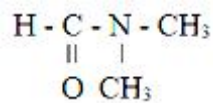
5.n-Propil alkol

Bu çalışmada kullanılan Propil alkol %99 saflıkta olup, Merck tarafından üretilen kimyasaldır.



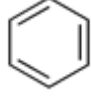
6.DMF

Bu çalışmada kullanılan DMF, Merck tarafından üretilen kimyasaldır.



7. Benzen

Bu çalışmada kullanılan Benzen, Merck tarafından üretilen kimyasaldır.



8. Sodyum Hidroksit (NaOH)

Bu çalışmada kullanılan Sodyum Hidroksit, Merck tarafından kimyasaldır.

9. Amonyak (NH₃)

Bu çalışmada kullanılan Amonyak, Merck tarafından üretilen kimyasaldır.

5.3. Örneklerin Eldesi

5.3.1 Maleik anhidrit-stiren kopolimeri sentezi

Maleik anhidrit-stiren kopolimeri elde etmek için geri soğutucu ve termometre takılabilen bir bolan alınıp içine 20 g maleik anhidrit ve 20 ml de yeni damıtılmış stiren konulmuş ve bunların üzerine 0,2 g AIBN ve 250 ml de benzen ilave edilmiştir. Elektrikli ısıtıcı üzerine konulan bolunun içine birde karıştırıcı yerleştirilmiştir. Isıtma işlemi çözeltinin kaynamasına kadar devam ettirilmiştir. Bu üçlü karışım AIBN' nin radikalleşme sıcaklığına kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Karışım içinde zaman zaman N₂ gazı çıkışı gözlemlenmiştir.

Isıtma işlemi maleik anhidrit-stiren kopolimerinin çökmeye başladığı 65°C' ye kadar devam ettirilmiş ve noktadan itibaren üzerine çözücü ilave edilerek bulunduğu kaptan alınıp kopolimer Buhner hunisinden süzülerek açık havada kurutulmuştur (Atıcı ve Diğ., 2000).

5.3.2. Maleik anhidrit-vinil asetat kopolimeri sentezi

Maleik anhidrit vinil asetat kopolimeri elde etmek için kurutulmuş uzun bir deney tüpüne 19.6 g maleik anhidrid, 26.8 ml vinil asetat (1:1) ve 0.9 g da AIBN konularak ve üzerine çözücü olarak bütil asetat eklenmiştir. Deney sıcaklığı olan 70⁰ C sıcaklıktaki su banyosunda deney tüpü iki saat bekletilmiş ve oluşan kopolimerden dolayı çözeltinin viskozitesi zamanla artmıştır. 2 saat bekledikten sonra tüp su banyosundan çıkarılarak soğumaya bırakılmıştır. Tüp içeriği yeterince soğuduktan sonra bir beherin içine boşaltılarak propanol ile çöktürülmüş ve maleik anhidrit-vinil asetat kopolimeri hekzan ile bir defa yıkanarak kurutulmuştur.

5.3.3. Maleik Anhidrit Stiren n-propil ester eldesi

Maleik anhidrit stiren (MA-ST) kopolimerinden 2 gram alınarak üzerine 35 ml DMF ilave edilerek sıcak su banyosunda 1 saat bekletilerek kopolimerin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışıma (1:4) oranında 100ml n-propil alkol ilave edilerek etkileşmesi için sıcak su banyosunda bekletilmiş ve 12 saat sıcak su banyosunda bekledikten sonra süzme işleme ile çökelek alınmıştır (Gamal ve diğ., 2007). Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hekzan ile yıkanmış ve açık havada kurutulmuştur.

5.3.4. Maleik Anhidrit Stiren n-butil ester eldesi

Maleik anhidrit stiren (MA-ST) kopolimerinden 2 gram alınarak üzerine 35 ml DMF ilave edilerek sıcak su banyosunda 1 saat bekletilerek kopolimerin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışıma (1:4) oranında 100ml n-butil alkol ilave edilerek etkileşmesi için sıcak su banyosunda bekletilmiş ve 12 saat sıcak su banyosunda bekledikten sonra süzme işleme ile çökelek alınmıştır (Gamal ve diğ., 2007). Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hekzan ile yıkanmıştır..

5.3.5. Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-propil ester eldesi

Maleik anhidrit vinil asetat (MA-VA) kopolimerinden 2 gram alınarak üzerine 35 ml DMF ilave edilerek sıcak su banyosunda 1 saat bekletilerek kopolimerin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışıma (1:4) oranında 100ml n-propil alkol ilave edilerek etkileşmesi için sıcak su banyosunda bekletilmiş ve 12 saat sıcak su banyosunda bekledikten sonra süzme işleme ile çökelek alınmıştır (Gamal ve diğ., 2007). Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hegzan ile yıkanmıştır.

5.3.6. Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-butil ester eldesi

Maleik anhidrit vinil asetat (MA-VA) kopolimerinden 2 gram alınarak üzerine 35 ml DMF ilave edilerek sıcak su banyosunda 1 saat bekletilerek kopolimerin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışıma (1:4) oranında 100ml n-butil alkol ilave edilerek etkileşmesi için sıcak su banyosunda bekletilmiş ve 12 saat sıcak su banyosunda bekledikten sonra süzme işleme ile çökelek alınmıştır (Gamal ve diğ., 2007). Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hegzan ile yıkanmıştır.

5.3.7. Maleik Anhidrit Stiren n-propil karboksilat tuzu eldesi

Maleik Anhidrit Stiren n-propil esteri yeteri kadar benzende çözülmüştür. 3 gram kopolimer esteri ve 6 ml % 90 'lık amonyak (oran olarak 4:1, NH₃:MA) karışımı kopolimer tam çözüne kadar ilave edilmiş ve 1 saat kadar sıcak su banyosunda bekletildikten sonra çökelek karışımdan alınmıştır (V. P. Lesnyak ve diğ., 2006). Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hegzan ile yıkanmıştır.

5.3.8. Maleik Anhidrit Stiren n-butil karboksilat tuzu eldesi

Maleik Anhidrit Stiren n-butil esteri yeteri kadar benzende çözülmüştür. 3 gram kopolimer esteri ve 6 ml % 90 'lık amonyak (oran olarak 4:1, NH₃:MA) karışımı kopolimer tam çözüne kadar ilave edilmiş ve 1 saat kadar sıcak su banyosunda bekletildikten sonra çökelek karışımdan alınmıştır (V. P. Lesnyak ve diğ., 2006). Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hegzan ile yıkanmıştır.

5.3.9. Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-propil karboksilat tuzu eldesi

Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-propil esteri yeteri kadar benzende çözülmüştür. 3 gram kopolimer esteri ve 6 ml % 90 'lık amonyak (oran olarak 4:1, NH₃:MA) karışımı kopolimer tam çözüne kadar ilave edilmiş ve 1 saat kadar sıcak su banyosunda bekletildikten sonra çökelek karışımdan alınmıştır (V. P. Lesnyak ve diğ., 2006). Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hegzan ile yıkanmıştır.

5.3.10. Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-butil karboksilat tuzu eldesi

Maleik Anhidrit Vinil Asetat n-butil esteri yeteri kadar benzende çözülmüştür. 3 gram kopolimer esteri ve 6 ml % 90 'lık amonyak (oran olarak 4:1, NH₃:MA) karışımı kopolimer tam çözüne kadar ilave edilmiş ve 1 saat kadar sıcak su banyosunda bekletildikten sonra çökelek karışımdan alınmıştır (V. P. Lesnyak ve diğ., 2006). Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hegzan ile yıkanmıştır.

5.4. Elde Edilen Örneklerin Karakterizasyonu

5.4.1.Kopolimer ve türevlerinin çözünürlükleri

Bu çalışmada sentezlenen tüm kopolimer ve türevlerinin çözücülere araştırılmıştır. Bu amaçla sentezlenen her örnekten 5 mg alınarak 20 ml Dimetilformamid (DMF), Tetrahidrofur (THF), aseton (A), toluen (T),

sikloheksanon (SH) ve su içine konulmuş ve oda sıcaklığında çözünüp çözünmedikleri kontrol edilmiştir.

5.4.2.Kopolimer ve türevlerinin spektroskopik analizi

Bilinmeyen bileşiklerin yapılarını saptamak ve bilinen bileşiklerin bağlanma özelliklerini araştırmak için daha çok spektroskopiden yararlanır. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için; sentezlenen bütün örneklerden 2 mg alınarak 100 mg KBr ile agat havanda iyice karıştırılarak öğütülmüştür. Daha sonra preslenerek Unicam Marka Mattson 1000 Model bir FTIR Spektrofotometresinde FTIR spektrumları alınmıştır.

5.4.3. Elde Edilen Örneklerin Isısal Analizi

Termogravimetrik Analiz (TGA) : Belli bir ısıtma hızında ısıtılan maddede meydana gelen kütle kaybının sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülerek kaydedilmesidir. Isısal analiz sentezlenen türevlerin ısısal kararlılığı ya da bileşimi hakkında bilgi sağlayıcı değişikliklerin takip etmek için kullanılmıştır.

Bu çalışmada her bir örnekten yaklaşık 10 mg tartılmış ve 10 °C/dk ısıtma hızında 25 cm³/dk akış hızında dinamik azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C ye kadar ısıtılarak Shimadzu Marka TA-50 Model bir Termogravimetri (TGA) Cihazında kaydedilmiştir. Elde edilen termogramların Freeman-Carroll yöntemine göre kinetik analizi yapılmıştır.

6. BULGULAR

6.1 Çözünürlük bulguları

Yeni sentezlenen bir kimyasal maddenin kimyasal yapısının anlaşılabilmesi yapılan analizlerin çoğu çözelti halinde iken yapılır. Özellikle polimerlerin değişik uygulamalarında polimerlerin çoğunlukla bir çözücü içinde çözünmesi gerekir. Bu nedenle yeni elde edilen herhangi bir polimerin hangi çözücülerde çözündüklerinin önceden bilinmesi yararlıdır. Bu nedenle elde edilen ürünlerin Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF), toluen (T) ve su gibi yaygın olarak kullanılan çözücülerde çözünüp çözünmediklerine bakılmış ve elde edilen bulgular Çizelge 6.1 de verilmiştir. Ayrıca aynı çizelgede, sentezlenen her polimer örneğinin renkleri de belirtilmiştir.

Çizelge 6. 1. Maleik anhidrit kopolimerlerinin değişik çözücülerdeki çözünürlükleri, renkleri.

Polimerler	THF	A	SH	DMF	T	Su	Renk
MA-ST	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-ST Propil alkol Ester	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-ST Bütil alkol Ester	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-VA	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-VA Propil alkol Ester	+	+	+	+	-	-	A.Sarı
MA-VA Bütil alkol Ester	+	+	+	+	-	-	A.Sarı
MA-ST Propil alkol Karboksilat Tuzu	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-ST Bütil alkol Karboksilat Tuzu	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-VA Propil alkol Karboksilat Tuzu	+	+	+	+	-	-	A.sarı
MA-VA Bütil alkol Karboksilat Tuzu	+	+	+	+	-	-	A.sarı

(+) : polimer çözünüyor

(-) : polimer çözünmüyor

Maleik Anhidrit Stiren kopolimerinin beyaz renkte olduğu ve Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF) de çözünebildiği halde Toluen (T) ve Su da çözümediği anlaşılmıştır. Maleik Anhidrit Stiren kopolimerinin alkollerle etkileşmesi sonucu sentezlenen MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütil ester türevlerinin hem renklerinin hemde çözünlüklerinin orijinal kopolimerlerle aynı olduğu gözlenmiştir. Kopolimerlerin ester türevlerinin amonyak ile etkileşmesi sonucu oluşan MA-ST n-propil karboksilat tuzu ve MA-ST n-bütil karboksilat tuzu türevlerinininde orijinal kopolimer ve ester türevlerinde olduğu gibi Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF) de çözünebildiği halde Toluen (T) ve Su da çözümediği ve beyaz renklerde oldukları anlaşılmıştır.

Maleik Anhidrit Vinil Asetat kopolimerinin beyaz renkte olduğu ve Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF) de çözünebildiği halde Toluen (T) ve Su da çözümediği anlaşılmıştır. Maleik Anhidrit Vinil Asetat kopolimerinin alkollerle etkileşmesi sonucu sentezlenen MA-VA n-propil ester ve MA-VA n-bütil ester türevlerinin renklerinin açık sarı renk almasına karşın çözünlüklerinin orijinal kopolimerlerle aynı olduğu gözlenmiştir. Kopolimerlerin ester türevlerinin amonyak ile etkileşmesi sonucu oluşan MA-VA n-propil karboksilat tuzu ve MA-VA n-bütil karboksilat tuzu türevlerinininde orijinal kopolimer ve ester türevlerinde olduğu gibi Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF) de çözünebildiği halde Toluen (T) ve Su da çözümediği ve ester türevlerinde olduğu gibi açık sarı renklerde oldukları anlaşılmıştır.

Sonuç olarak MA-ST ve MA-VA kopolimerlerinin, bu kopolimerlerin ester türevlerinin ve karboksilat tuzu türevlerinin aynı tür çözücülerde gözlenen çözünlüklerinde bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

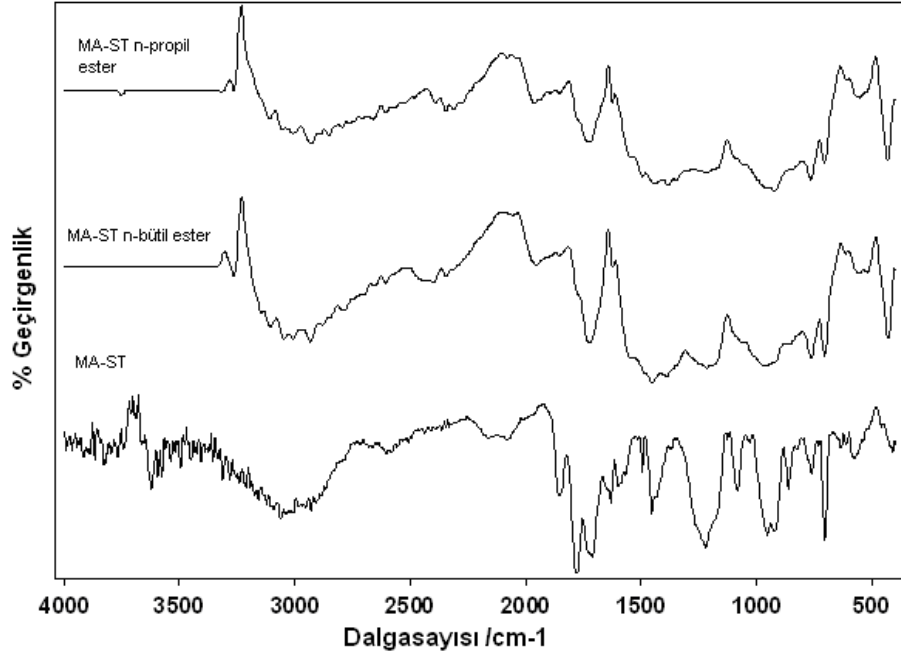
6.2. Maleik Anhidrit Kopolimer ve Türevlerinin Spektroskopik

Analizi

Elde edilen Maleik Anhidrit Stiren ve Maleik Anhidrit Vinil asetat kopolimerlerinin ve türevlerinin kimyasal yapısını aydınlatılabilmek amacıyla FTIR spektrumları alınmıştır. Kıyaslamamanın kolay yapılabilmesi için MA-ST'nin ester türevleri Şekil 6.1 de, MA-VA'nın ester türevleri Şekil 6.2 de, MA-ST'nin karboksilat tuz türevleri bir arada Şekil 6.3 de, MA-VA'nın karboksilat tuz türevleri ise bir arada Şekil 6.4 de gösterilmiştir.

3400-3500 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin molekül içi hidrojen bağının, 2950-3000 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin alifatik CH_3 ve CH_2 yapılarının, 1855 cm^{-1} 'de anhidrit halkasının; 1780 cm^{-1} 'de, 1732 cm^{-1} 'de, 1220 cm^{-1} 'de ve 1050 cm^{-1} 'de ester gruplarının; 1640 cm^{-1} 'de, 910 cm^{-1} 'de benzen halkasının varlığını gösteren pikler vardır (McNeill ve ark., 1992; Caze, Joucheux, 1975; Williams,; 1987).

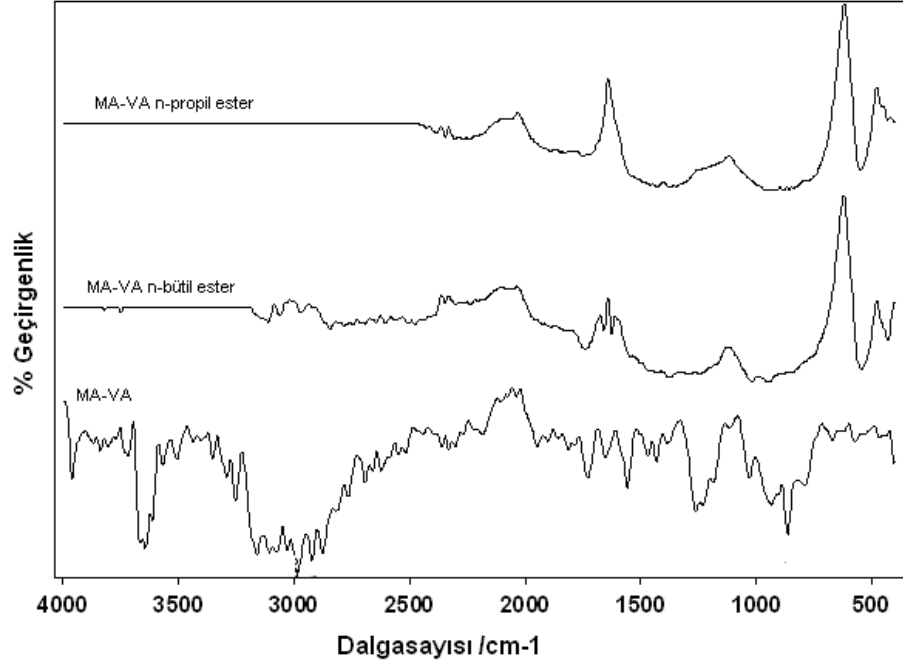
Tüm şekillerde verilen Maleik Anhidrit kopolimerine ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} 'de iki ayrı pik görülmektedir. IR atlaslarında, spektroskopi kitaplarında verilen korelasyon tablolarında ve literatürde verilen bilgiler ile kıyaslandığında kolaylıkla bu piklerin anhidrid pikleri olduğu sonucuna varılmaktadır. Aynı zamanda kopolimerlerin ester türevlerinde ve karboksilat tuzu türevlerinde bu piklerin kaybolduğu görülmüştür. Buda anhidrid halkasının açıldığını göstermektedir.



Şekil 6. 1. MA-ST kopolimerinin, n-propil alkol esteri ve n-bütül alkol esterlerinin FTIR spektrumları

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimeri için spektrum incelenmiş; 3400-3500 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin molekül içi hidrojen bağının, 2950-3000 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin alifatik CH_3 ve CH_2 yapılarının, 1855 cm^{-1} 'de anhidrit halkasının; 1640 cm^{-1} 'de, 910 cm^{-1} 'de benzen halkasının varlığını gösteren piklerin olduğu gözlenmiştir.

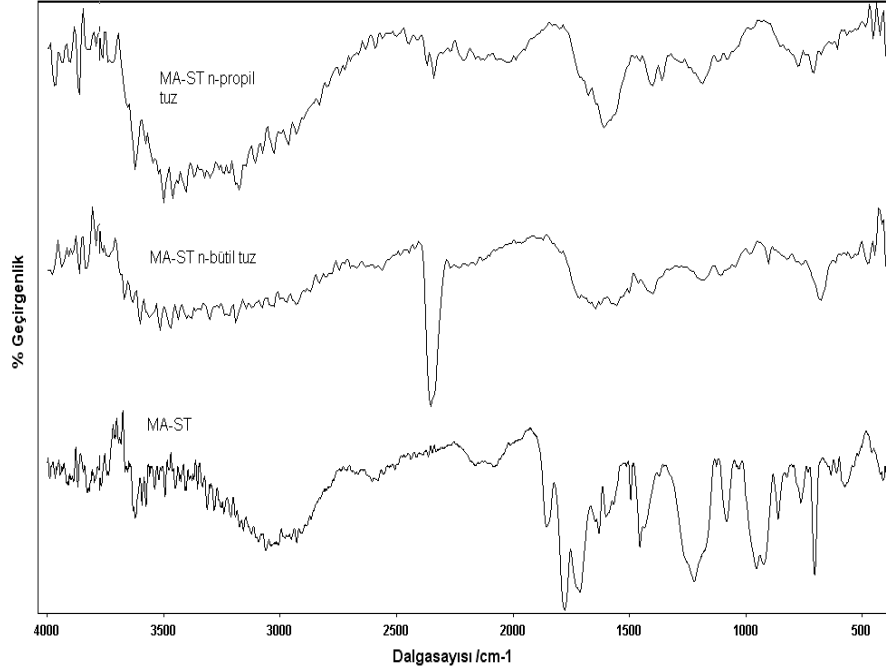
Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin n-propil alkol ve n-bütül alkol ile etkileşmesi sonucu oluşan MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütül esterde anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} 'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.



Şekil 6. 2. MA-VA kopolimerinin, n-propil alkol esteri ve n-bütül alkol

Esterlerinin IR spektrumları

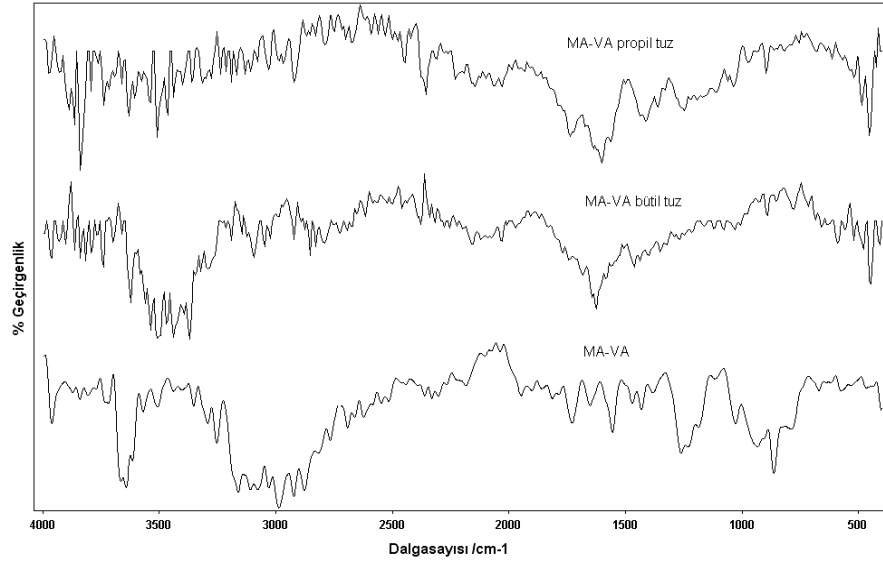
Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimeri için spektrum incelenmiş; 3400–3500 cm⁻¹'de gözlenen piklerin molekül içi hidrojen bağının, 2950–3000 cm⁻¹'de gözlenen piklerin alifatik CH₃ ve CH₂ yapılarının, 1855 cm⁻¹'de anhidrit halkasının olduğunu ve Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimerinin n-propil alkol ve n-bütül alkol ile etkileşmesi sonucu oluşan MA-VA n-propil ester ve MA-VA n-bütül esterde anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm⁻¹'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.



Şekil 6. 3. MA-ST kopolimerinin, n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül karboksilat tuzu IR spektrumları

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimeri için spektrum incelenmiş; 3400–3500 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin molekül içi hidrojen bağının, 2950–3000 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin alifatik CH_3 ve CH_2 yapılarının, 1855 cm^{-1} 'de anhidrit halkasının; 1640 cm^{-1} 'de, 910 cm^{-1} 'de benzen halkasının varlığını gösteren piklerin olduğu gözlenmiştir.

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin ester türevleri MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütül esterin amonyak ile etkileşmesi sonucu sentezlenen karboksilat tuzu türevleri n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül karboksilat tuzunda anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} 'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.



Şekil 6. 4. MA-VA kopolimerinin, n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül

Karboksilat tuzu IR spektrumları

Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimeri için spektrum incelenmiş; 3400–3500 cm⁻¹'de gözlenen piklerin molekül içi hidrojen bağının, 2950–3000 cm⁻¹'de gözlenen piklerin alifatik CH₃ ve CH₂ yapılarının, 1855 cm⁻¹'de anhidrit halkasının varlığını gösteren piklerin olduğu gözlenmiştir.

Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimerinin ester türevleri MA-VA n-propil ester ve MA-VA n-bütül esterin amonyak ile etkileşmesi sonucu sentezlenen karboksilat tuzu türevleri n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül karboksilat tuzunda anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm⁻¹'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.

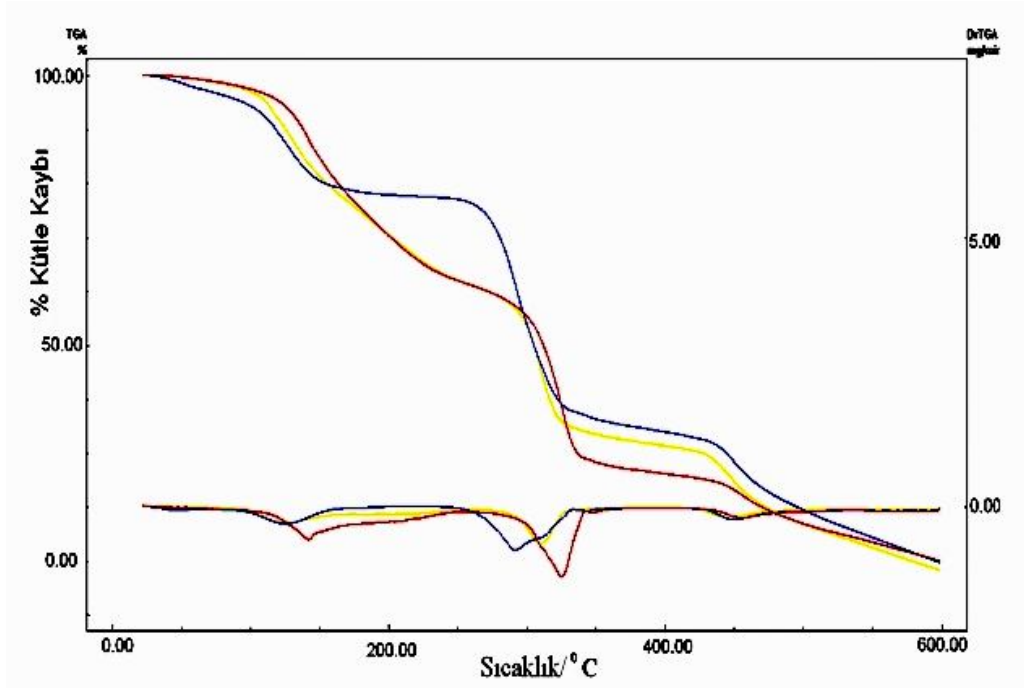
6.3. Maleik Anhidrid Kopolimer ve Türevlerinin TGA analizi

MA-ST, MA-VA ester türevlerinin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 6,5 ve Şekil 6.6 'da verilmiştir. MA-ST, MA-VA karboksilat tuz türevlerinin TGA eğrileri ise Şekil 6,7 ve Şekil 6,8 de verilmiştir. Ayrıca MA-ST ve MA-VA tüm türevlerinin TGA eğrileri Şekil 6,9 ve Şekil 6,10'da daha kolay kıyas yapılabilmesi için bir arada sunulmuştur.

Maleik anhidrid kopolimerlerinin ısıl kararlılıklarını birbiri ile nitel olarak kıyaslayabilmek için, termogramlardan tepkime başlama sıcaklığı(Ti), yarı ömür sıcaklığı (Th), tepkime sonlanma sıcaklığı (Tf), maksimum hız (Rm) ve maksimum hızda geriye kalan madde miktarı (Cm) gibi ısıl analiz kriterleri elde edilmiş ve edilen bulgular Çizelge 6. 3. de verilmiştir.

Ayrıca maleik anhidrid kopolimerlerinin ısıl kararlılıklarının nicel olarak karşılaştırılabilmesi için de şekillerde verilen her termogramın Freeman Carroll yönetimine göre kinetik analizi yapılmış ve her bir örneğin ısıl bozunma tepkimelerine ait kinetik parametrelerin bulunabilmesi için $[\Delta \ln(dC/dt)/\Delta \ln(1-C)]$ değerlerinin $[\Delta(1-T)/\Delta \ln(1-C)]$ değerlerine karşı grafikleri çizilmiş ve Şekil 6,11 , Şekil 6,12 , Şekil 6,13 , Şekil 6,14 , Şekil 6, 15 , Şekil 6,16 , Şekil 6,17 de verilmiştir.

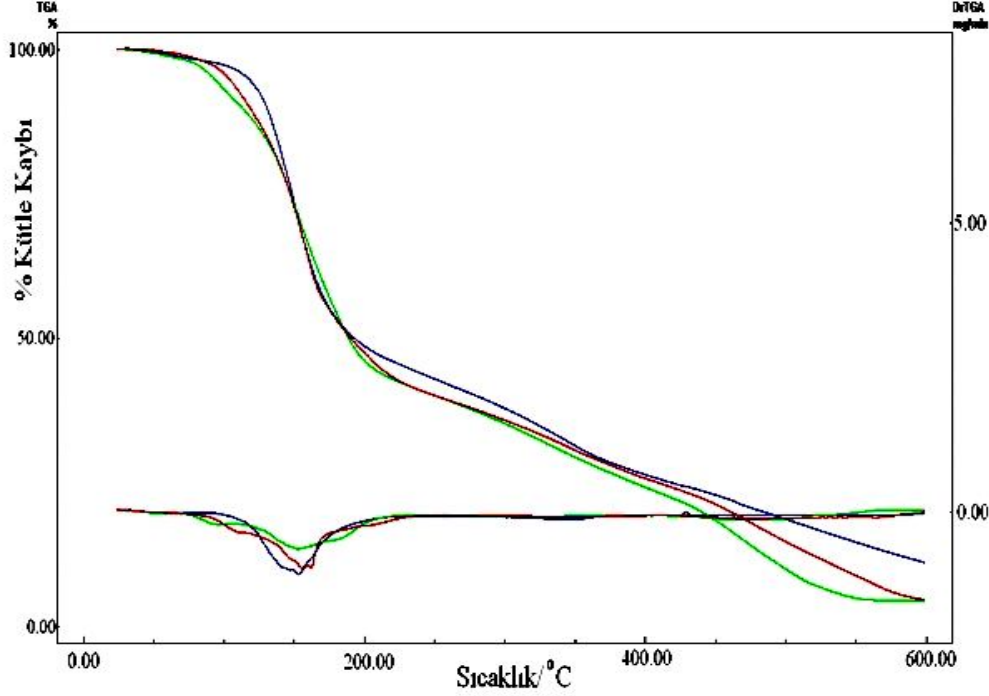
Şekil 6. 18., Şekil 6. 19. da gösterilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen doğrunun dik eksenini kesim noktası ısıl bozunma tepkimelerinin tepkime dereceleri, n; eğim den ise E_a/R oranları bulunmuştur. Buradan da ısıl bozunma tepkimesinin aktifleşme enerjisi E_a hesaplanmıştır. Elde edilen tüm kinetik parametreler Çizelge 6. 2. de sunulmuştur.



Şekil 6. 5. — MA-ST, — MA-ST bütül esterli, —MA-ST propil esterli TGA eğrileri.

Bu çalışmada Maleik Anhidrit Stiren kopolimerinin ve ester türevlerinden her birinden 10 mg tartılmış ve 10 °C/dk ısıtma hızında 25 cm³/dk akış hızında dinamik azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C ye kadar ısıtılarak TGA eğrisi elde edilmiş ve bu eğriler incelenmiştir. Buna göre mavi renk ile MA-ST'nin, sarı renk ile MA-ST bütül esterinin ve kırmızı renk ile MA-ST propil esterinin TGA eğrileridir. Burada 200 °C'den önceki bozunma adımı polimerde bulunan çözücü ve uçucu gruplardan (H₂O ,CO₂, C₆H₆ ..) kaynaklanmaktadır (Sroog, 1991).

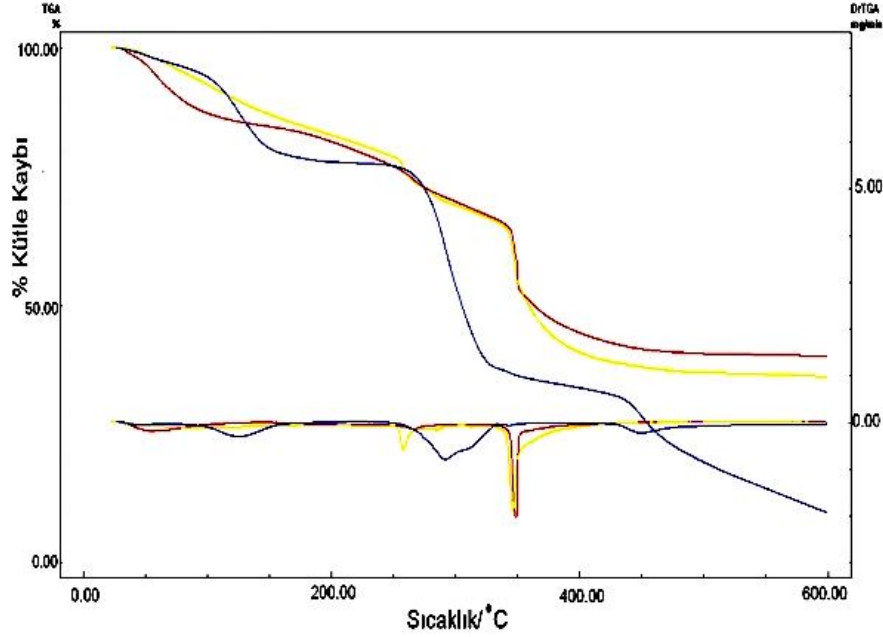
200 °C'den sonraki ikinci adımdaki bozunma polimerin degradasyon bozunma adımıdır. Bu adımda polimer ısıl olarak parçalanmıştır. Kopolimer ve türevlerinin tepkime başlama sıcaklıkları (Ti) incelendiğinde; MA-ST 342 °C, MA-ST propil esterinin 336 °C, MA-ST bütül esterinin 330 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-ST kopolimerinin ısıl kararlılığının ester türevlerine göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. 6. — MA-VA, — MA-VA propil ester, — MA-VA bütül ester TGA eğrileri.

Bu çalışmada Maleik Anhidrit Vinil Asetat kopolimerinin kopolimerinin ve ester türevlerinden her birinden 10 mg tartılmış ve 10 °C/dk ısıtma hızında 25 cm³/dk akış hızında dinamik azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C ye kadar ısıtılarak TGA eğrisi elde edilmiş ve bu eğriler incelenmiştir. Buna göre mavi renk ile MA-VA'nin, yeşil renk ile MA-VA bütül esterinin ve kırmızı renk ile MA-VA propil esterinin TGA eğrileridir. Burada 200 °C'den önceki bozunma adımı polimerde bulunan çözücü ve uçucu gruplardan (H₂O ,CO₂, C₆H₆..) kaynaklanmaktadır (Sroog, 1991).

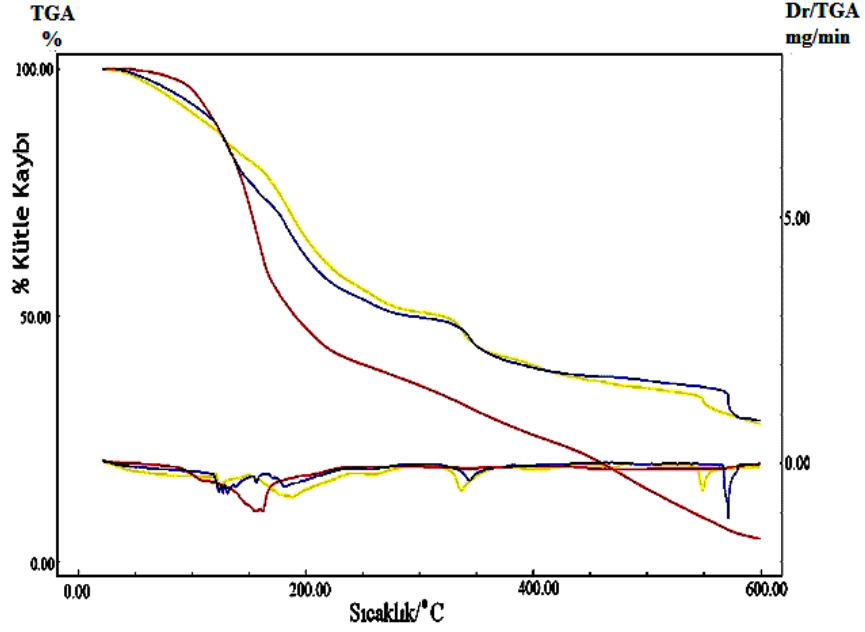
200 °C'den sonraki ikinci adımdaki bozunma polimerin degradasyon bozunma adımıdır. Bu adımda polimer ısıl olarak parçalanmıştır. Kopolimer ve türevlerinin tepkime başlama sıcaklıkları (Ti) incelendiğinde; MA-VA 237 °C, MA-VA propil esterinin 218 °C, MA-VA bütül esterinin 204 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-VA kopolimerinin ısıl kararlılığının ester türevlerine göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. 7. — MA-ST, — MA-ST n-bütül karboksilat tuzu, —MA-ST n-propil karboksilat tuzu TGA eğrileri.

Bu çalışmada Maleik Anhidrit Stiren kopolimerinin ve karboksilat tuzu türevlerinin her birinden 10 mg tartılmış ve 10 °C/dk ısıtma hızında 25 cm³/dk akış hızında dinamik azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C ye kadar ısıtılarak TGA eğrisi elde edilmiş ve bu eğriler incelenmiştir. Buna göre mavi renk ile MA-ST'nin, sarı renk ile MA-ST n-propil karboksilat tuzu ve kırmızı renk ile MA-ST n-bütül karboksilat tuzu TGA eğrileridir. Burada 200 °C'den önceki bozunma adımı polimerde bulunan çözücü ve uçucu gruplardan (H₂O , CO₂, C₆H₆ ..) kaynaklanmaktadır (Sroog, 1991).

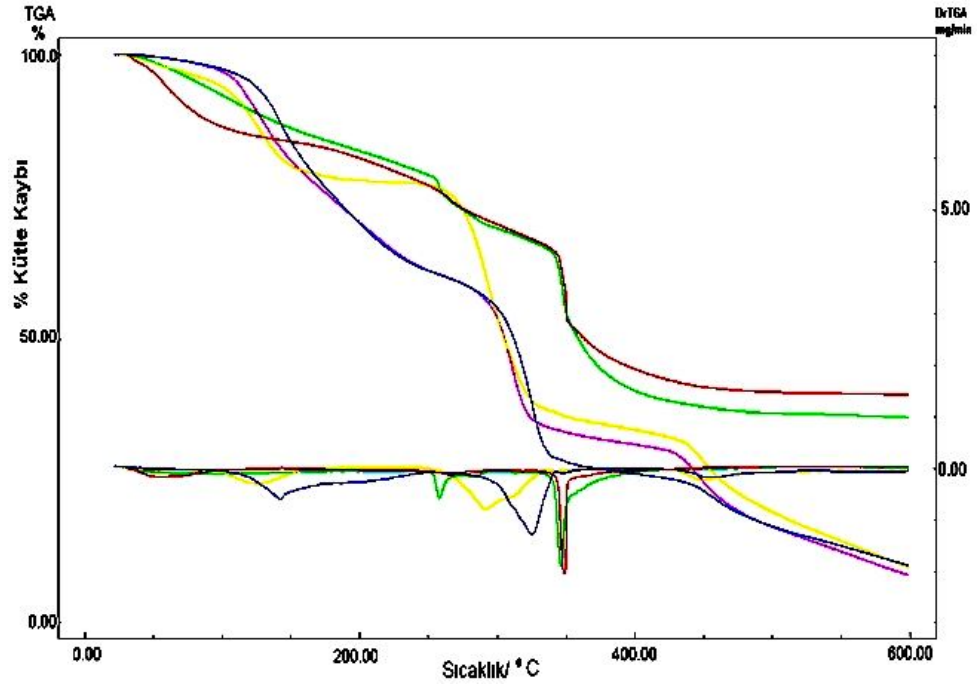
200 °C'den sonraki ikinci adımdaki bozunma polimerin degradasyon bozunma adımıdır. Bu adımda polimer ısısal olarak parçalanmıştır. Kopolimer ve türevlerinin tepkime başlama sıcaklıkları (Ti) incelendiğinde; MA-ST 342 °C, MA-ST n-propil karboksilat tuzu 347 °C, MA-ST n-bütül karboksilat tuzu 361 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-ST kopolimerinin ısısal kararlılığının karboksilat tuzu türevlerine göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. 8. — MA-VA, — MA-VA n-bütül karboksilat tuzu, — MA-VA n- propil karboksilat tuzu TGA eğrileri.

Bu çalışmada Maleik Anhidrit Vinil Asetat kopolimerinin ve karboksilat tuzu türevlerinin her birinden 10 mg tartılmış ve 10 °C/dk ısıtma hızında 25 cm³/dk akış hızında dinamik azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C ye kadar ısıtılarak TGA eğrisi elde edilmiş ve bu eğriler incelenmiştir. Buna göre kırmızı renk ile MA-VA'nin, sarı renk ile MA-VA n-bütül karboksilat tuzu ve mavi renk ile MA-VA n-propil karboksilat tuzu TGA eğrileridir. Burada 200 °C'den önceki bozunma adımı polimerde bulunan çözücü ve uçucu gruplardan (H₂O , CO₂, C₆H₆ ..) kaynaklanmaktadır (Sroog, 1991).

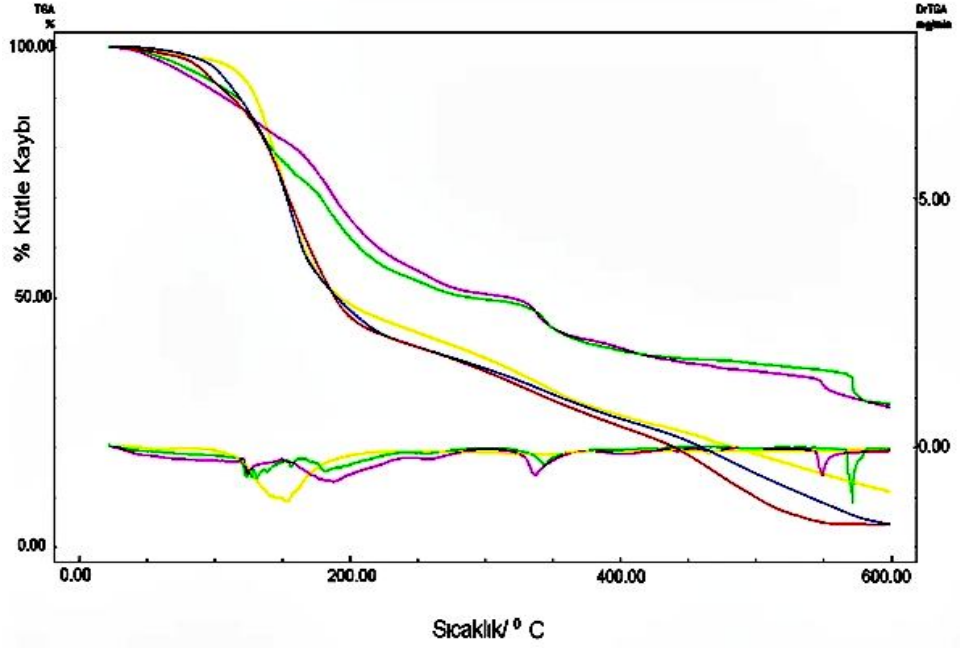
200 °C'den sonraki ikinci adımdaki bozunma polimerin degradasyon bozunma adımıdır. Bu adımda polimer ısısal olarak parçalanmıştır. Kopolimer ve türevlerinin tepkime başlama sıcaklıkları (Ti) incelendiğinde; MA-VA 237 °C, MA-VA n-propil karboksilat tuzu 265 °C, MA-VA n-bütül karboksilat tuzu 282 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-VA kopolimerinin ısısal kararlılığının karboksilat tuzu türevlerine göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. 9. — MA-ST, — MA- ST n-propil ester, — MA- ST n-bütül ester, — MA- ST n-propil tuz, —MA- ST n- bütül tuzu TGA eğrileri.

Sonuç olarak MA-ST kopolimeri, kopolimerin ester ve karboksilat tuzu türevlerinin bir arada bulunduğu TGA eğrileri incelendiğinde; 200 °C'den önceki bozunma adımı polimerde bulunan çözücü ve uçucu gruplardan (H₂O ,CO₂, C₆H₆..) kaynaklanmaktadır (Sroog, 1991).

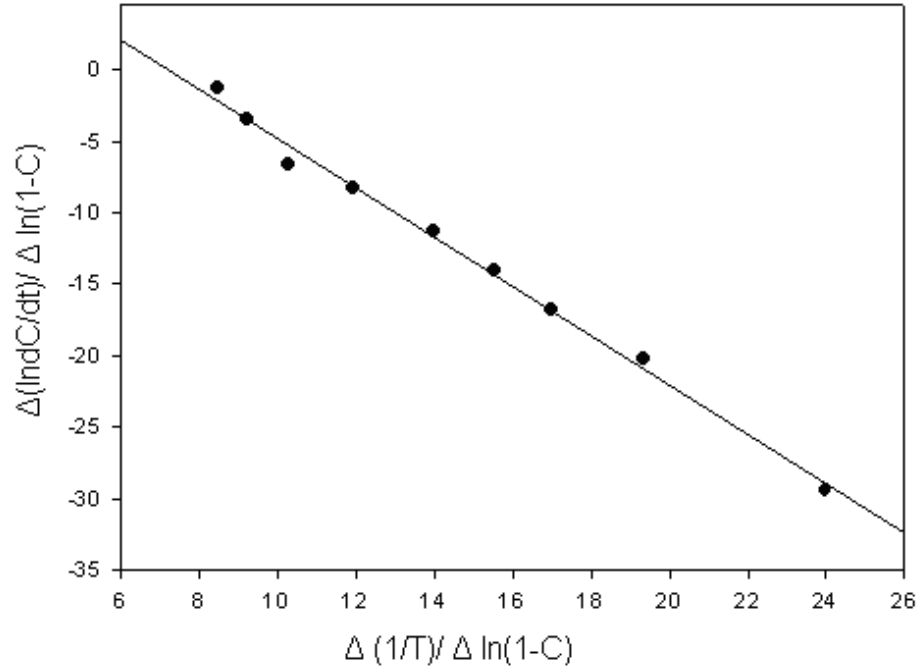
200 °C'den sonraki ikinci adımdaki bozunma polimerin degradasyon bozunma adımıdır. Bu adımda polimer ısısal olarak parçalanmıştır. Kopolimer ve türevlerinin tepkime başlama sıcaklıkları (Ti) incelendiğinde; MA-ST 342 °C, MA-ST propil esterinin 336 °C, MA-ST bütül esterinin 330 °C MA-ST n-propil karboksilat tuzu 347 °C, MA-ST n-bütül karboksilat tuzu 361 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-ST kopolimerinin ısısal kararlılığının ester türevlerine göre daha yüksek olduğu buna karşın karboksilat tuzu türevlerine göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır.



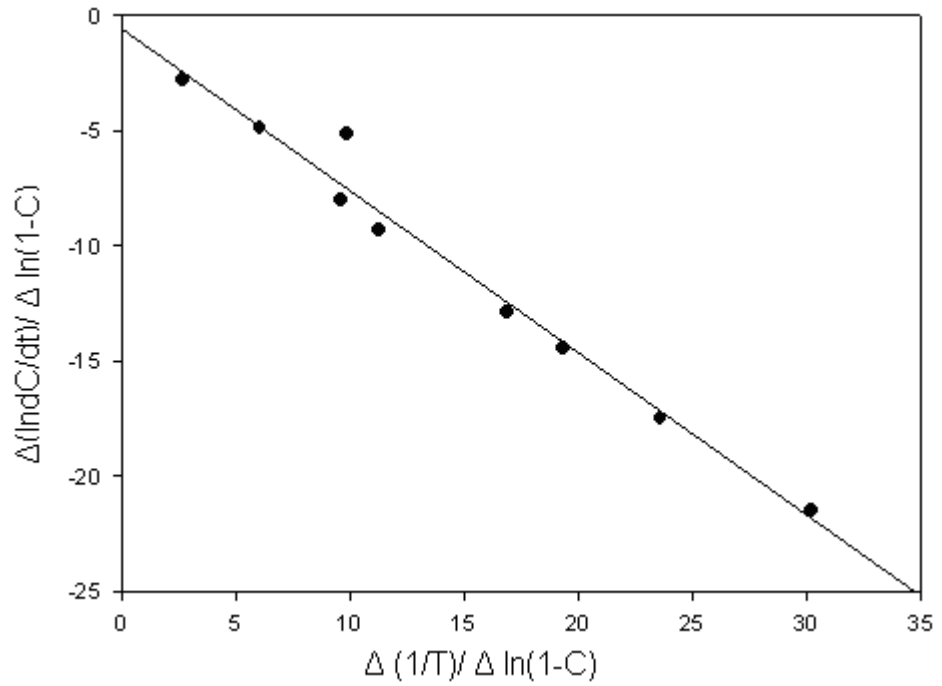
Şekil 6. 10. — MA-VA, — MA-VA n-propil ester, — MA-VA n- bütül ester, — MA-VA n- propil tuz, —MA-VA n- bütül tuzu TGA eğrileri.

Sonuç olarak MA-VA kopolimeri, kopolimerin ester ve karboksilat tuzu türevlerinin bir arada bulunduğu TGA eğrilesi incelendiğinde; 200 °C'den önceki bozunma adımı polimerde bulunan çözücü ve uçucu gruplardan (H₂O ,CO₂, C₆H₆..) kaynaklanmaktadır (Sroog, 1991).

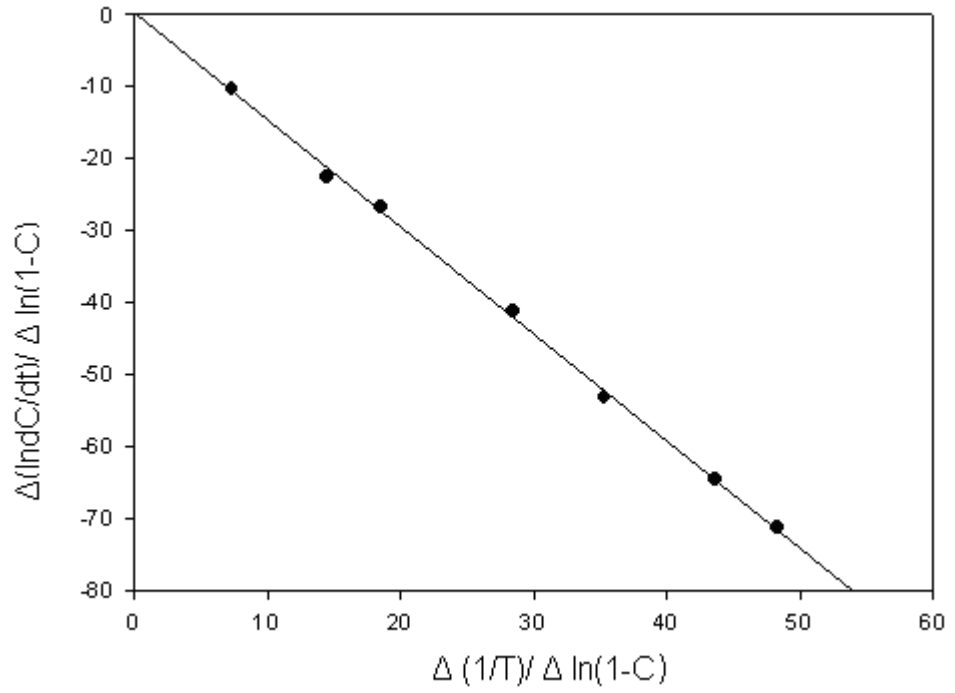
200 °C'den sonraki ikinci adımdaki bozunma polimerin degradasyon bozunma adımıdır. Bu adımda polimer ısısal olarak parçalanmıştır. Kopolimer ve türevlerinin tepkime başlama sıcaklıkları (Ti) incelendiğinde; MA-VA 237 °C, MA-VA propil esterinin 218 °C, MA-VA bütül esterinin 204 °C, MA-VA n-propil karboksilat tuzu 265 °C, MA-VA n-bütül karboksilat tuzu 282 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-VA kopolimerinin ısısal kararlılığının ester türevlerine göre daha yüksek olduğu buna karşın karboksilat tuzu türevlerinden daha düşük olduğu anlaşılmıştır.



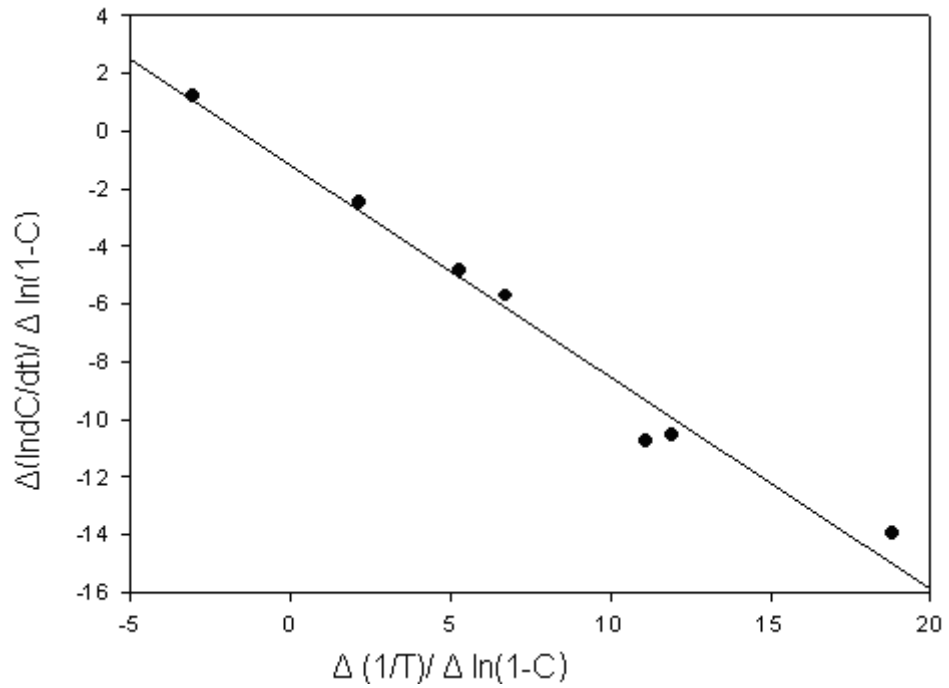
Şekil 6. 11. MA-VA n-bütül karboksilat tuzunun Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



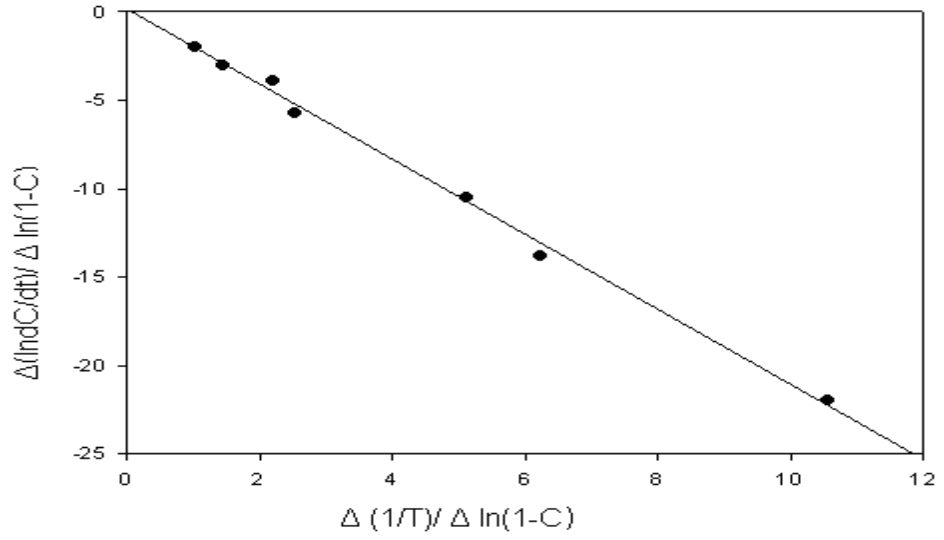
Şekil 6. 12. MA-VA n-propil karboksilat tuzunun Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



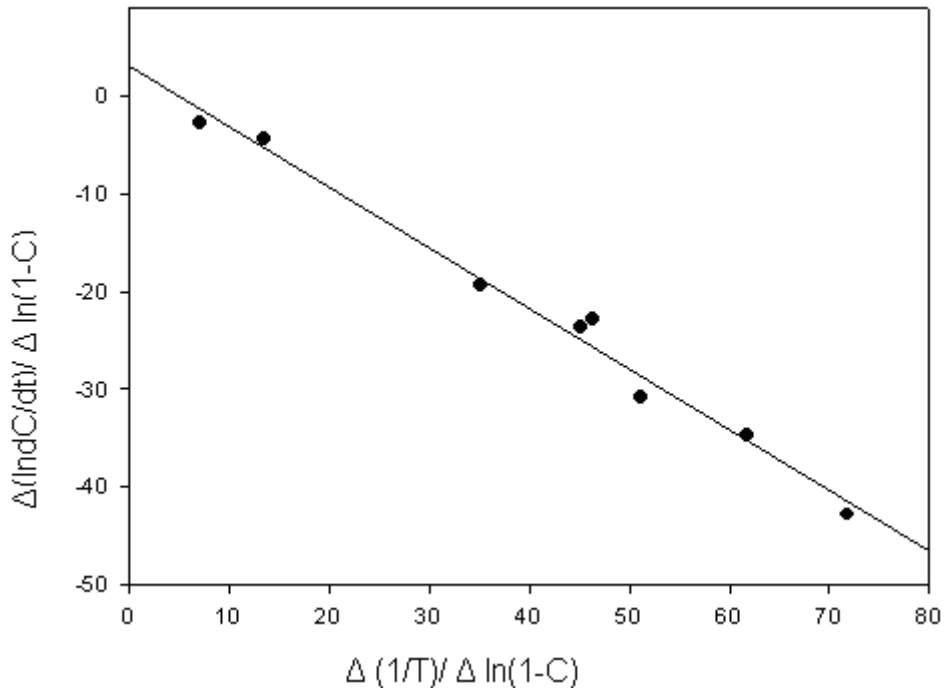
Şekil 6. 13. MA-VA n-bütül ester kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



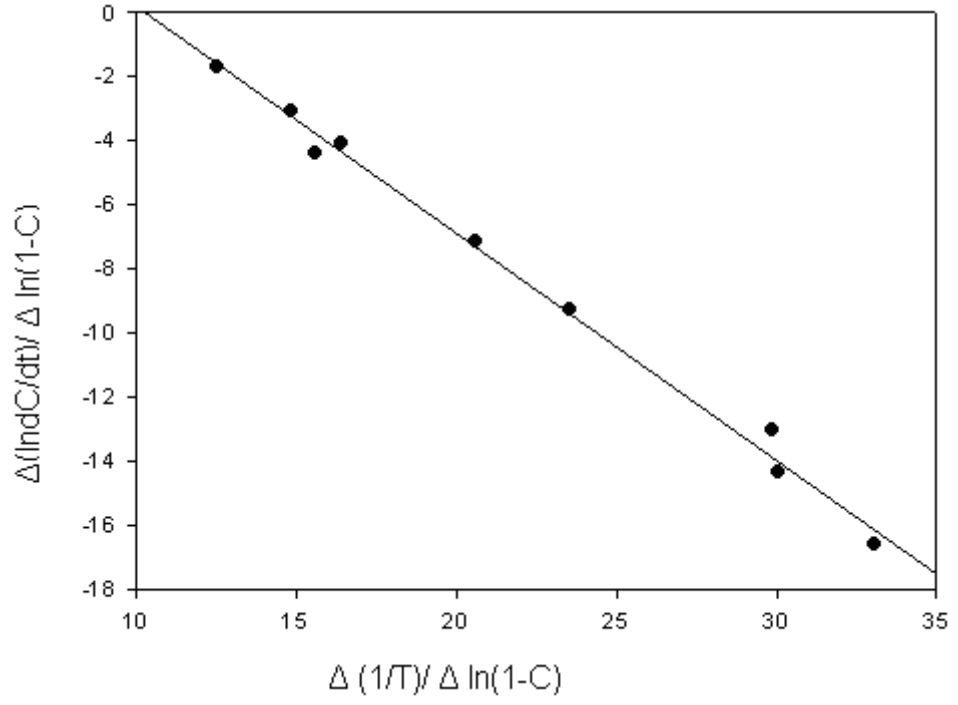
Şekil 6. 14. MA-ST n-bütül ester kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



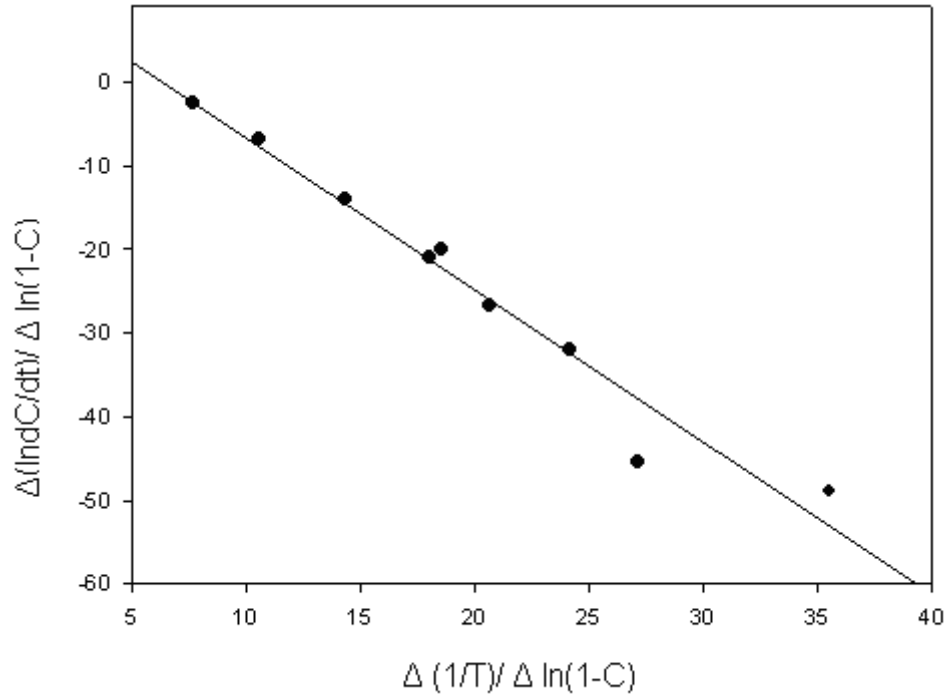
Şekil 6. 15. MA-VA vinil asetat kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



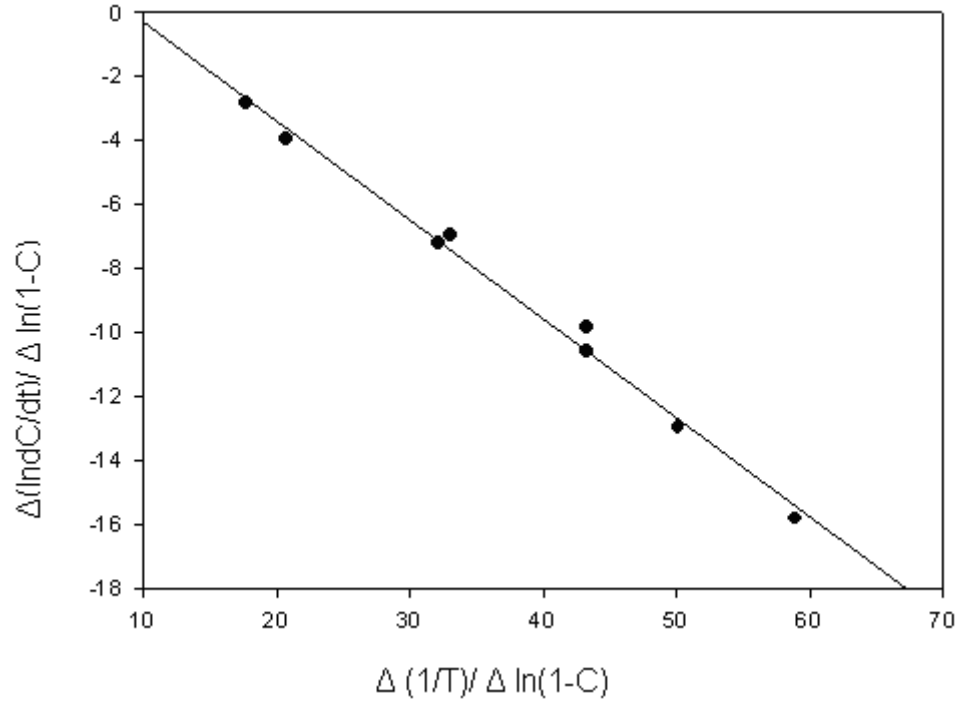
Şekil 6. 16. MA-ST kopolimerinin Freeman – Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 6. 17. MA-ST n-propil ester kopolimerinin Freeman – Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 6. 18. MA-ST n-bütül karboksilat tuzunun Freeman – Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 6. 19. MA – ST n-propil karboksilat tuzunun Freeman – Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

Çizelge 6. 2. Kopolimer ve türevlerinin Freeman – Carroll yöntemiyle hesaplanan kinetik parametreleri

	n	r	E / kJ mol⁻¹
MA-ST	2,4	0,9925	50,7
MA-ST n-propil Ester	0,6	0,9889	55,31
MA-ST n-bütül Ester	2,2	0,9915	60,52
MA-ST n-bütül Tuz	0	0,9985	301
MA-ST n-propil Tuz	0	0,9979	27
MA-VA	0,8	0,9910	183,02
MA-VA n-propil Ester	1,5	0,9688	132,8
MA-VA n-bütül Ester	0,1	0,9987	124,76
MA-VA n-bütül Tuz	1,96	0,9972	149,11
MA-VA n-propil Tuz	0,18	0,9945	61,73

Maleik Anhidrit Stiren kopolimeri, Maleik Anhidrit Vinil Asetat kopolimerlerinin ve türevlerinin kinetik parametreleri incelenmiştir. Buna göre tüm kopolimerlerin tepkime derecesi olan ‘n’ değerlerinin 0-2 aralığında çıkması teorik bilgilerle paralel olduğu sonucunu göstermiştir. Tüm kopolimerler için aktifleşme enerjileri hesaplanmıştır. Aktifleşme enerjisine göre kopolimer sıralandığında MA-ST n-propil tuz < MA-ST < MA-ST n-propil ester < MA-ST n-bütül ester < MA-VA n-propil tuz < MA-VA n-bütül ester < MA-VA propil ester < MA-VA n-bütül tuz < MA-VA < MA-ST n-bütül tuz olduğu bulunmuştur. Yapılan tüm işlemler için korelasyon katsayısı hesaplanmış ve bulunan tüm değerlerin bire çok yakın çıkması yapılan işlemlerin doğru olduğunu göstermiştir.

Çizelge 6. 3. Kopolimerler ve türevlerinin TGA verileri

	Ti/ °C	Tf/ °C	Th/ °C	Tm/ °C	Cm	Rm
MA-ST	342,2	273,17	303,88	290,48	61,76	0,81
MA-ST n-propil Ester	336,4	307,76	312,34	325,03	38,35	1,29
MA-ST n-bütül Ester	330,1	289,24	305,29	308,81	47,23	0,69
MA-ST n-propil Tuzu	347,7	277,95	358,87	345,48	59,74	1,93
MA-ST n-bütül Tuz	361,3	261,47	363,81	349,00	53,76	2,06
MA-VA	237,3	175,28	190,36	156,52	67,01	1,00
MA-VA n-propil Ester	218,5	194,12	186,84	153,7	70,4	0,66
MA-VA n-bütül Ester	204,8	172,26	192,48	153,10	69,63	1,11
MA-VA n-propil Tuz	265,6	229,41	282,02	130,43	84,57	0,62
MA-VA n-Bütül Tuz	282,3	242,47	308,11	187,54	70,46	0,70

Maleik Anhidrit Stiren kopolimeri, Maleik Anhidrit Vinil Asetat kopolimerlerinin ve türevlerinin TGA verileri incelenmiştir. Buna göre tepkimeye başlama sıcaklığına göre kopolimerler sıralandığında MA-ST n-propil ester < MA-ST < MA-VA n-bütül tuz < MA-ST n-bütül ester < MA-VA n-propil tuz < MA-ST n-bütül tuz < MA-VA propil ester < MA-VA < MA-VA n-bütül ester < MA-ST n-propil tuz şeklinde olduğu bulunmuştur.

Maksimum hızda geriye kalan madde miktarına kopolimer sıralandığında MA-ST n-propil ester < MA-ST n-bütül ester < MA-ST n-bütül tuz < MA-ST n-propil tuz < MA-ST < MA-VA < MA-VA n-bütül ester < MA-VA propil ester < MA-VA n-bütül tuz < MA-VA n-propil tuz şeklinde olduğu bulunmuştur.

7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Fiziksel analiz:

Maleik Anhidrit Stiren kopolimerinin beyaz renkte olduğu ve Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF) de çözünebildiği halde Toluen (T) ve Su da çözümediği anlaşılmıştır. MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütül ester türevlerinin hem renklerinin hemde çözünürlüklerinin orijinal kopolimerlerle aynı olduğu gözlenmiştir. MA-ST n-propil karboksilat tuzu ve MA-ST n-bütül karboksilat tuzu türevlerinininde orijinal kopolimer ve ester türevlerinde olduğu gibi Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF) de çözünebildiği halde Toluen (T) ve Su da çözümediği ve beyaz renklerde oldukları anlaşılmıştır.

Maleik Anhidrit Vinil Asetat kopolimerinin beyaz renkte olduğu ve Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF) de çözünebildiği halde Toluen (T) ve Su da çözümediği anlaşılmıştır. MA-VA n-propil ester ve MA-VA n-bütül ester türevlerinin renklerinin açık sarı renk almasına karşın çözünürlüklerinin orijinal kopolimerlerle aynı olduğu gözlenmiştir. MA-VA n-propil karboksilat tuzu ve MA-VA n-bütül karboksilat tuzu türevlerinininde orijinal kopolimer ve ester türevlerinde olduğu gibi Tetrahidrofuran (THF), aseton (A), sikloheksanon (SH), dimetilformamid (DMF) de çözünebildiği halde Toluen (T) ve Su da çözümediği ve ester türevlerinde olduğu gibi açık sarı renklerde oldukları anlaşılmıştır.

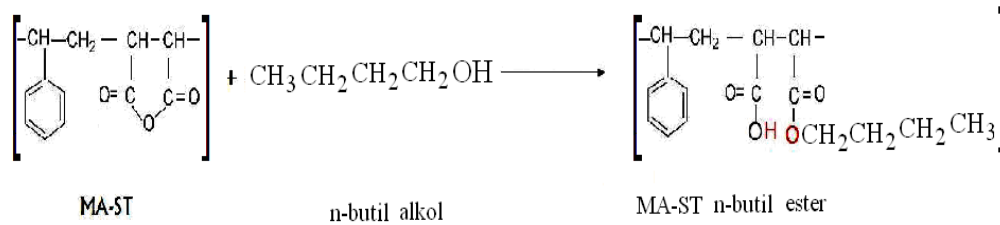
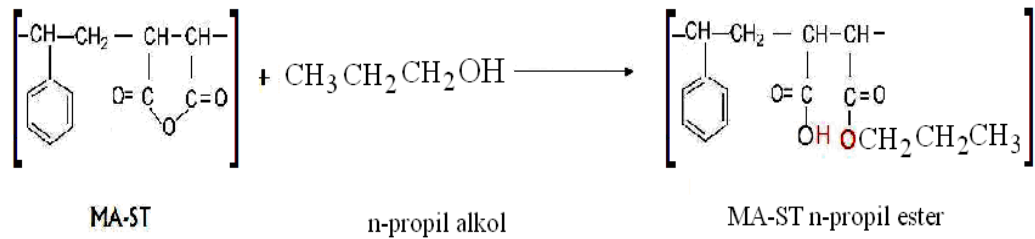
Sonuç olarak MA-ST ve MA-VA kopolimerlerinin, bu kopolimerlerin ester türevlerinin ve karboksilat tuzu türevlerinin aynı tür çözücülerde gözlenen çözünürlüklerinde bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Kimyasal analiz:

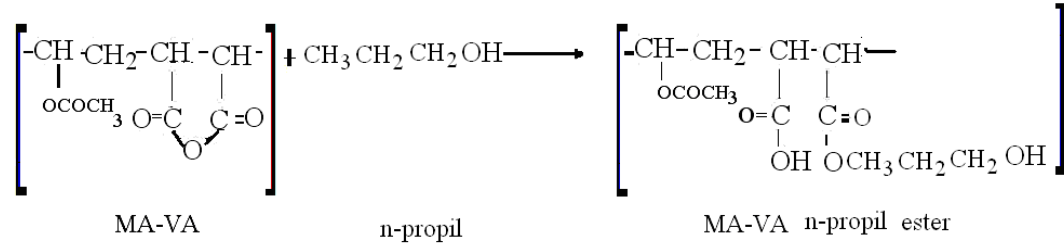
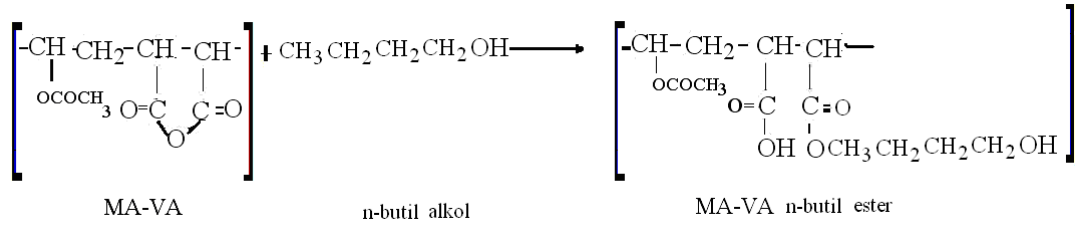
FTIR'ların yorumu; spektrumların değerlendirilmesi sonucu maleik anhidritin stiren ve vinil asetat ile kopolimerleştii polimerleşme tepkimelerinin maleik anhidritin ve içerdii çift bağlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır.

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimeri için spektrum incelenmiş; 3400-3500 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin molekül içi hidrojen bağının, 2950-3000 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin alifatik CH_3 ve CH_2 yapılarının, 1855 cm^{-1} 'de anhidrit halkasının; 1640 cm^{-1} 'de, 910 cm^{-1} 'de benzen halkasının varlığını gösteren piklerin olduğu gözlenmiştir.

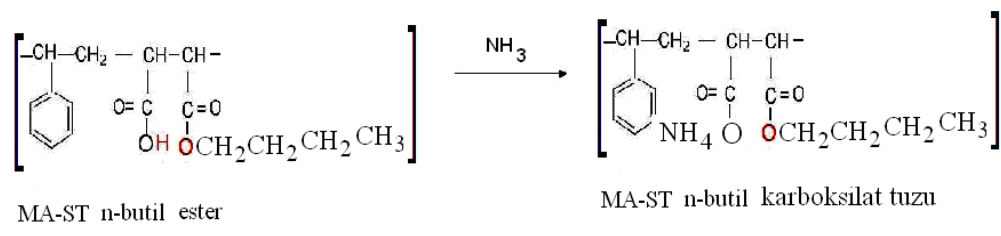
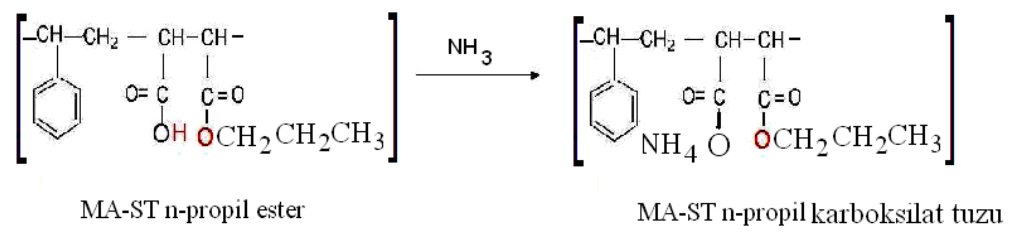
Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin n-propil alkol ve n-bütül alkol ile etkileşmesi sonucu oluşan MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütül esterde anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} 'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.



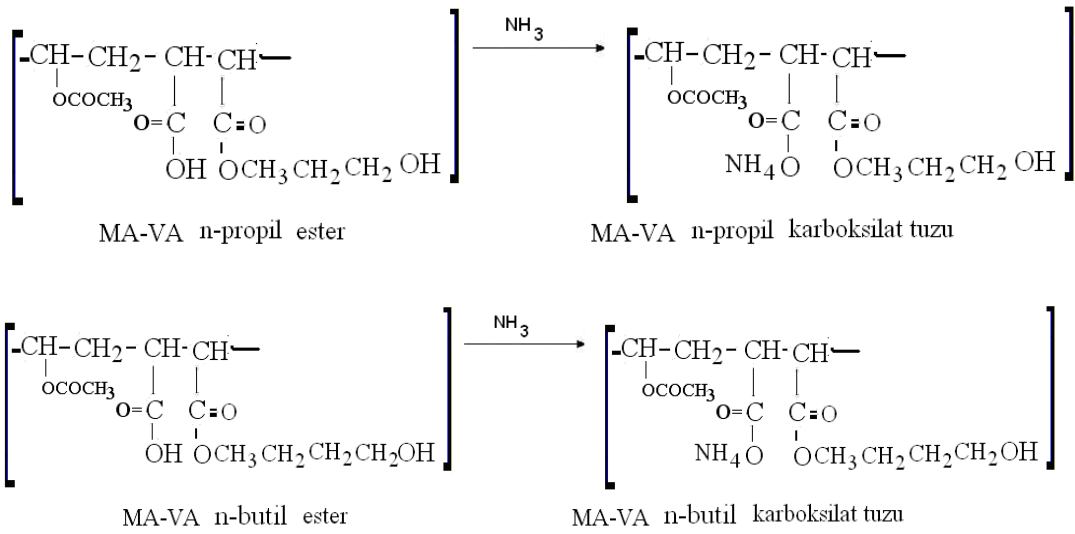
Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimeri için spektrum incelenmiş; 3400–3500 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin molekül içi hidrojen bağının, 2950-3000 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin alifatik CH_3 ve CH_2 yapılarının, 1855 cm^{-1} 'de anhidrit halkasının olduğunu ve Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimerinin n-propil alkol ve n-bütül alkol ile etkileşmesi sonucu oluşan MA-VA n-propil ester ve MA-VA n-bütül esterde anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} 'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.



Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin ester türevleri MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütil esterinin amonyak ile etkileşmesi sonucu sentezlenen karboksilat tuzu türevleri n-propil karboksilat tuzu ve n-bütil karboksilat tuzunda anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} 'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.



Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimerinin ester türevleri MA-VA n-propil ester ve MA-VA n-bütül esterin amonyak ile etkileşmesi sonucu sentezlenen karboksilat tuzu türevleri n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül karboksilat tuzunda anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} 'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.



1804-1855 cm^{-1} deki belirgin pik anhidrit halkasına ait piktir (Fleming, 1987). Bu pikin esterleşme tepkimelerinde ve karboksilat tuzlarında kaybolması anhidrit halkasının açıldığının en önemli göstergesidir.

TGA'ların yorumu;

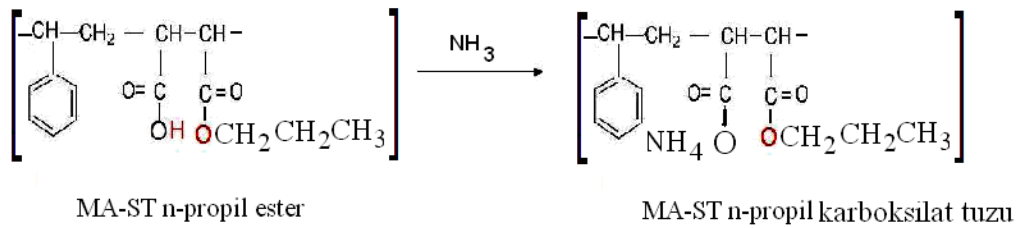
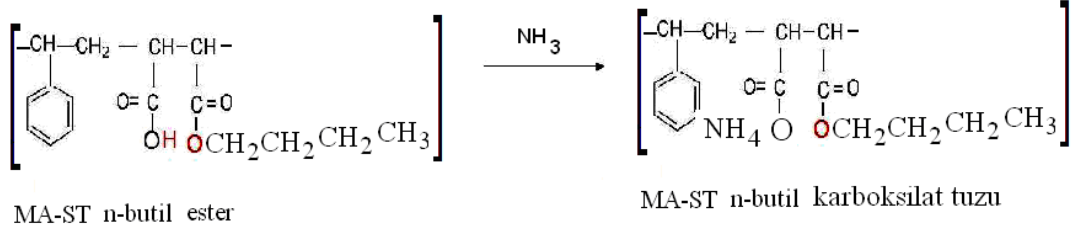
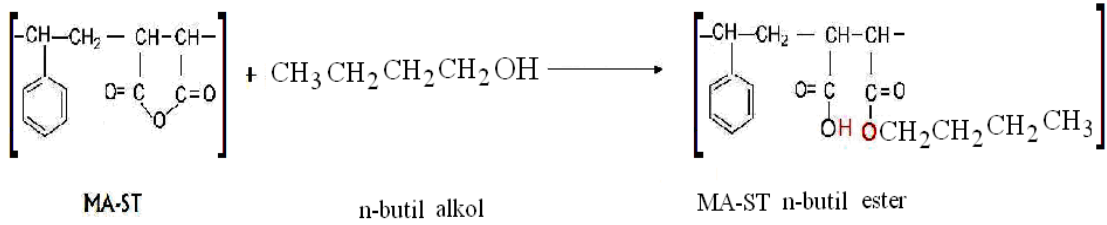
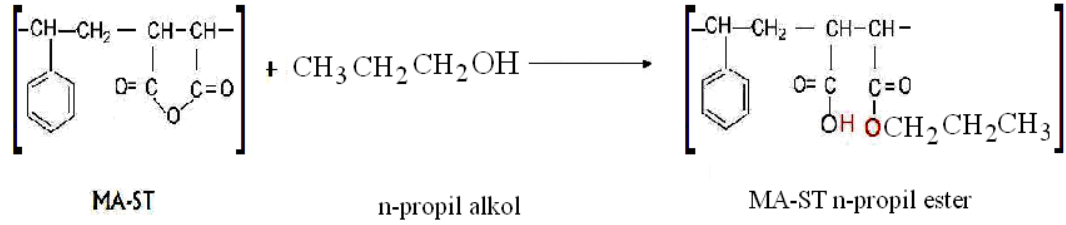
Daha önce yapılan çalışmalarda MA'in terpolimerleri alkollerde esterleşme türevleri sentezlenmişti (Boztuğ, 1999). Bu esterleşen türevlerin TG eğrilerine bakıldığında burada ester türevleri orijinal terpolimerlere göre ısıya karşı daha kararsız oldukları ortaya çıkmıştır. Esterleşme maleik anhidrit halkası üzerinde yürüdüğü için aynı durum MA kopolimerleri içinde geçerlidir. Yine kopolimerlerin ester türevlerinde orijinal kopolimere göre ısıya karşı daha az dayanıklıdır. Bizim burada yaptığımız çalışmada öncelikle orijinal kopolimere göre ısıya karşı daha dayanıklısı olan ester türevlerinin ısıya karşı

dayanıklılığını arttırması nihayetinde sentezlediğimiz kopolimerleri alkollerle türevlendirdik ve bunların ester türevlerini oluşturduk. Beklenildiği gibi ester türevlerin TGA eğrilerinde orijinal kopolimerlere göre ısıya karşı daha dayanıksız çıkmışlardır. Bu sorunu gidermek için yaptığımız çalışmada ester türevli kopolimerler çözücüde çözüp bunlara baz ilave ederek bunların karboksilat tuzlarını oluşturduk. Sonrasını TGA eğrilerinde bakıldığına karboksilat türlerin TGA eğrileri hem orijinal kopolimere göre hem de ester türevlerine göre ısıya karşı daha dayanıklı olduğu ortaya çıkmıştır.

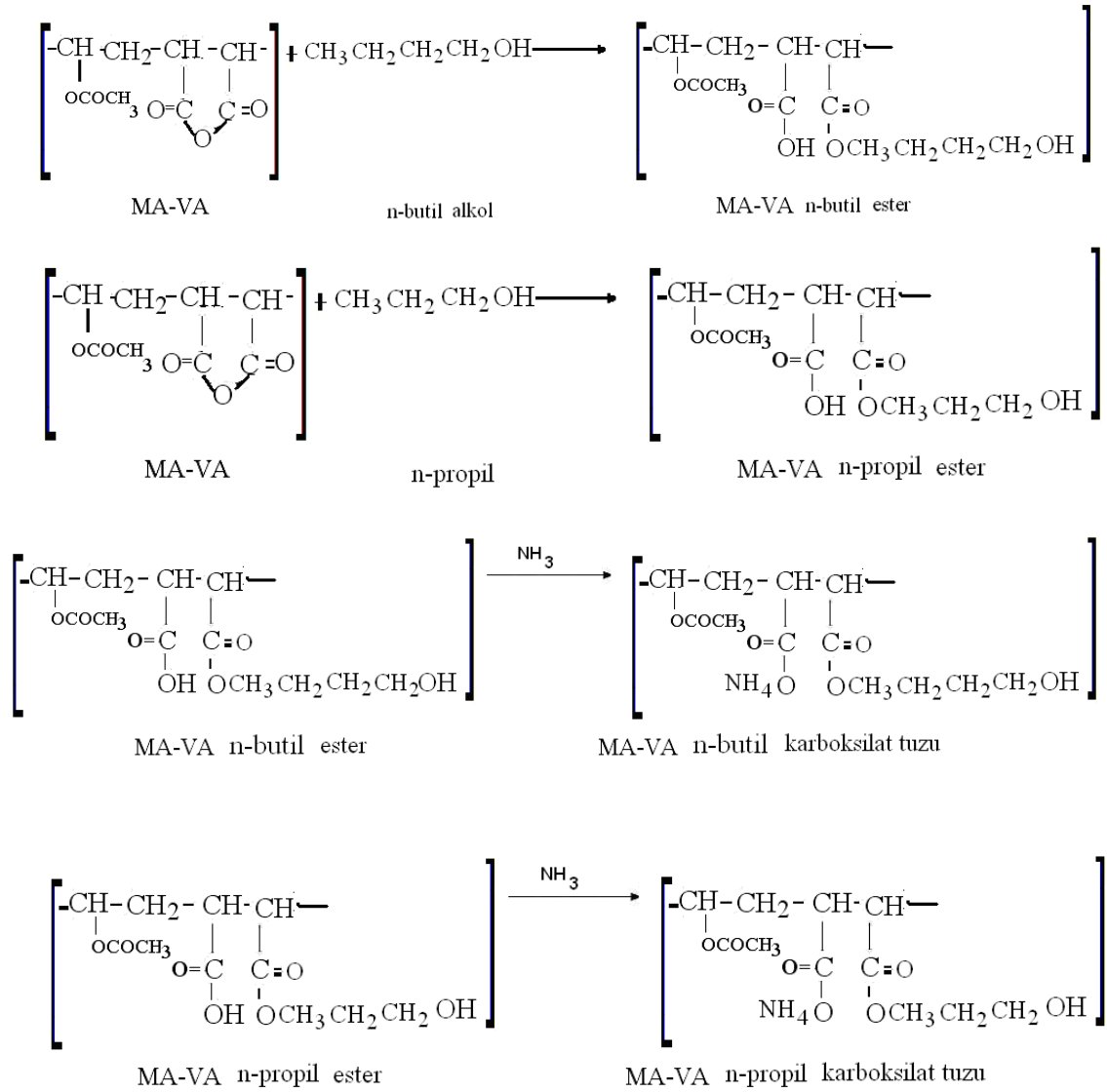
Sonuç olarak;

Eğer ester türevlerinin kullanım yerlerine göre dayanıksız olarak görülüyorsa bunları dayanıklı hale getirmek için karboksilat türevlerini oluşturmak gerekir. Karboksilat türevleri ısıya karşı daha dayanıklı olduğu sonucuna varılmıştır.

Şema 1. Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinden türetilen ester ve karboksilat tuzu kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları



Şema 2. Maleik anhidrit-vinil asetat kopolimerlerinden türetilen ester ve karboksilat tuzu kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları



8. KAYNAKLAR

- Angola, J.C.; Fujita, Y.; Sakai, T. And Inoue, T.,** 1988, Compatibilizer aided Toughening in Polymer Blends Consisting of Brittlr Polymer Particles Dispersed in a Ductile Polymer Matrix, *J. Of Polym. Sci, Part B: Polym. Physics*, 26, 807-816.
- Atıcı G. Oya, Akar A. And Rahımian R.,** “ Modification of Poly(Maleic anhydride-co-styrene) with Hydroxyl Containing Compounds”, *Turk J Chem* 25 (2001), 259-266. TÜBİTAK, 2000.
- Bağda Engin** “Polimer Kimyası” Institut Für Grenzflächen and Bioverfahrenstechnik Stuttgart Almanya, 1976.
- Basan, S.,** 1999, Polimer Kimyası, Sivas.
- Baysal, Bahattin;** 1994, Polimer Kimyası,2. Baskı, ODTÜ-Ankara.
- Boztuğ Ali.** Bazı maleik anhidrit terpolimerlerinin ester türevlerinde bilişimin ısıl ve termomekanik özelliklere etkisi. Doktora tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Sivas, 1999.
- Cohen, H.L. and Minsk, L.M.,** 1959, Reduction of Polymers Using Complex Metal Hydrides, *Journal of Organic Chemistry*, 24, 1404-1407.
- Dine Hart, R.A. and Wright, W.W.,** 1967, Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides, *Journal of Applied Polymer Science*, 11, 609-627.
- El-Safty, M.A.; Shaaban, A.E.; Moustafa, H.Y.;** 1990, Polyesterification of 1,4-di (carboxymethoxy) benzene with tetraethylene glycol, *Acta Polymerica*, 41, 9, 504-510.
- Fessenden R. J., Fessenden J. S., Uyar T.,** Organik Kimya, Güneş Kitabevi., Ankara,1992.
- FTIR atlası** “An infrared spectroscopy atlas fort he coatings industry (Federation of Societies for coatings Technologis)”
- Gamal R. Saad & Rania E. Morsi & Sayed Z. Mohammady & Maher Z. Elsabee,** *J Polym Res*, 15:115–123, 2008.A

- Hazer, Baki; 1993**, Polimer Teknolojisi, KTÜ Basımevi-Trabzon.
- Kaplan Can H., Doğan A. L., Rzaev Z. M. O., Uner A. H., Güner A.**
Synthesis and antitumor activity of poly(3,4-dihydro-2H-pyran-co-maleic anhydride-co-vinyl acetate); 96: 2352-2359,2004.
- Klempner, D. And Frish, K.C.;** Polymer Alloys III Blends, Blocks, Grafts and Interpenetrating Networks. Polymer Science and Technology, Vol. 20, Plenum. New York,1981
- Koning Cor.; Ikker Adreas; Rein Borggreve; Luc. Leemans and Martin Möller,** “Reactive Blending” of poly(styrene-co-maleic anhydride) with Poly(Phenylene oxide) by Addition of-amino-Polystyrene”, Polymer, 34-21-4410-4416
- Koyama, Emiko; Sanda, Fumio and Endo, Takeshi;** 1997, Polycondensations of hydroxycarboxylic acids derived from Optically Active Aminoalcohols and Acids Anhydrides-Syntheses of Functional Poly (ester-amide), *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 345-352.
- L, Nie and Ramani Narayan,** “Grafting cellulose acetate with styrene anhydride random copolymers improved dimensional stability of cellulose acetate”, *Journal of Applied Polymer Science* 54, 601-607, 1994.
- Mamedova, S.g.; Rasulov, N.S.H. and Rzaev, Z.M.,** 1987, Alternating Copolymerization of Maleic Anhydride with Allyl Chloroacetate, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 25, 711-717
- Martuscelli, Ezio; Musto, Pellegrino; Ragosta, Giuseppe and Scandizi, Gennaro;** 1996, A Polymer Network of Unsaturated Polyester and Bismaleimide resins: 1. Kinetics, mechanism and Molecular Structure, *Polymer*, 37,18, 4025-4032
- Mathisen, R. And Sung, C.S.P.,** 1987, Imidization Studies of Polyamic Acids by Dye Labeling Technique, *Polymer Prepr*, 28, 1, 82-83.

- McNeill, I.C.; Polischuk, A.Y. and Zaikov, G.E.**, 1992, Thermal Degradation Studies of Alternating Copolymers: Maleic anhydride- Vinyl acetate, *Polymer Degradation and Stability*, 37, 223-232.
- Narayan, R.;** In Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass., ACS Symp. Ser. 476, Rowell, R.M.; Schultz, T.P. and Narayan, R. Eds., Washington Dc, 1990, P.1. paper Sizing),Moscow:Lesn. Prom-st., 1983.
- Rzaev Z.M.**, “Maleik Anhidrid Kopolimeri” Baku, 1984.
- Saad G. R., Morsi R. E., Mohammady S. Z., Elsabee M. Z.** Dielectric relaxation of monoesters based poly(styrene-co-maleic anhdride) copolymer, 15: 115-123, 2007.
- Saçak M.**, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi., Ankara, 2006.
- Uhrich, K.E.; Larrier, D.R.; Laurencin, C.T. and Langer, R.**, 1996, In Vitro Degradation Characteristics of Poly (anhydride-imides) Containing Pyromellitylimidoalanine, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 34, 1261-1269.
- V. P. Lesnyak, D. I. Shiman, L. V. Gaponik, F. N. Kaputskii, A. I. Lamotkin, and Zh. V. Bondarenko.;** Copolymers of the C9 Hydrocarbon Fraction of Liquid Pyrolysis Products with Maleic Anhydride and Their Esterification Products as Additives to Paper Pulp., Belarus,2006
- Zengin H. B., Boztuğ A., Basan S.** Synthesis and comparative study of thermal stabilities of the imidization of some maleic anhydride copolymers, 101: 2250–2254, 2005.
- Zengin H. Bayram.** Bazı maleik anhidrit kopolimerlerinin değişik amid ve imid türevlerinin sentezi ve ısısız bozunması. Doktora tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Sivas, 1999.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Ümit M. KOÇYIĞIT
Doğum Yeri ve Tarihi	24.08.1983
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi Yıldızeli Meslek Yüksekokulu
E-Posta Adresi	ukocyigit@cumhuriyet.edu.tr

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Sivas Lisesi, 2001
Lisans	K.T.Ü Kimya Öğretmenliği, 2007
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2009
<u>İş Tecrübesi</u>	