

Y.G. YÜKSEK LİSANS KURULU
DOKÜMANIZASYON BİRLİĞİ

**BAZI MALEİK ANHİDRİT TERPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**ALİ BOZTUĞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI
1995**

39998

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI MALEİK ANHİDRİT TERPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ BOZTUĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Satılmış Basan
(Danışman Adı)

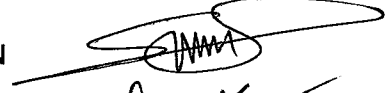
Kimya Müh.- Prof.Dr.
(Bölümü - Ünvanı)

(İmzası)

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Satılmış BASAN



Üye: Yrd.Doç.Dr. Erdener KARADAĞ



Üye: Yrd.Doç.Dr. Dursun SARAYDIN

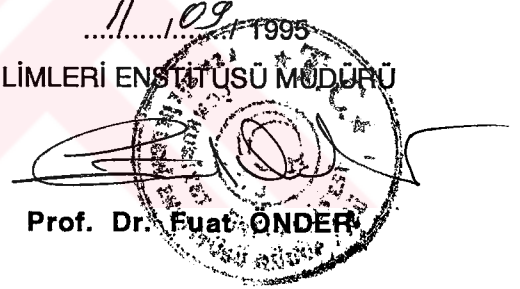


ONAY

Yukarıda imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

11.10.1995
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Fuat ÖNDER



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senetosunun 05. 01. 1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30. 12. 1993 tarihinde C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan "Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Klavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****Bazı Maleik Anhidrit Terpolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu**

Ali BOZTUĞ

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Satılmış BASAN

Bu çalışmada, metil metakrilat (MMA), vinil asetat (VA), allil propiyonat (AP), stiren (S) ve maleik anhidrit (MA) monomerlerinden AZBN başlatıcılı serbest radikal zincir polimerleşmesine göre, MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen terpolimerlerin FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik piklerle karakterizasyonu yapılmıştır.

Daha sonra, elde edilen bu terpolimerlerin molekül büyüklükleri hakkında bilgi elde etmek amacıyla viskozimetrik analizleri yapılmıştır. Bulunan Limit Viskozite Sayılarına göre terpolimerlerin molekül büyüklükleri MMA-S-MA<VA-S-MA<AP-S-MA şeklinde sıralandığı bulunmuştur.

Terpolimerlerin asetondaki çözeltilerinden döküm yoluyla elde edilen film halindeki örneklerin termomekanik analizi için her bir terpolimerin çekme testinde 25, 35, 55 ve 75 °C sabit sıcaklıklarda 50 g dk⁻¹ yükleme hızında 200 g'a kadar örnek film üzerine yük uygulanmış ve aynı yükleme hızıyla film üzerinden yük kaldırılarak gerilim-uzama eğrileri kaydedilmiştir. Her bir terpolimerin sabit sıcaklıklarda kaydedilen gerilim-uzama eğrilerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, elastik modülü değerlerinin sıcaklık artışıyla azaldığı, mekanik ve termodinamik tersinmezlik ile kalıcı akmanın en çok MMA-S-MA terpolimerinde olduğu görülmüştür. Diğer iki terpolimerde ise özellikle 25 °C de mekanik ve termodinamik tersinirlik gözlenmiştir.

Ayrıca, film halindeki her bir terpolimerin çekme modunda, 25 g dk⁻¹ yükleme ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında gerilim-uzama eğrileri kaydedilmiştir. Yapılan bu termomekanik analiz sonucunda terpolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) , elastik modül değerleri, deformasyon olmadan taşınabilecek yük miktarları, deformasyon olmadan uzama miktarları, kopmadaki gerilim , kopmadaki uzama ve ısıl genişleme katsayısı gibi mekanik özellikleri saptanmıştır. Tg değerlerinin MMA-S-MA<VA-S-

MA<AP-S-MA şeklinde olduğu bulunarak yukarıda sayılan çeşitli mekanik özelliklerinin Tg değerleriyle uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Yine girme modunda, 1 g sabit yük altında ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında girme-sıcaklık eğrileri kaydedilmiş ve bu eğrilerden deformasyon sıcaklığı, maksimum girme miktarı ve maksimum girme sıcaklığı bulunmuştur. Bu değerlerin de diğer modlarda kaydedilen gerilim-uzama eğrilerinden elde edilen termomekanik değerlere paralel bir davranış gösterdiği anlaşılmıştır. Her bir terpolimerin bulunan termomekanik özelliklerindeki değişmeler, terpolimer örneklerinin molekül kütlesi, tekrarlanan birimlerin dizilişi, termodinamik segment büyüklüğü ve ana zincire bağlı yan grupların büyüklüğü ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Termogravimetrik analizde her bir terpolimerin 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 25 mL dk⁻¹ dinamik azot atmosferinde termogramları kaydedilerek bu termogramlardan terpolimerlerin tepkime başlangıç sıcaklığı , maksimum hız sıcaklığı, yarı ömür sıcaklığı ve tepkime sonu sıcaklıkları bulunmuştur. Bu değerlere göre terpolimerlerin ısıl kararlılıklarının MMA-S-MA<VA-S-MA<AP-S-MA şeklinde değiştiği gözlenmiştir. Her terpolimerde S-MA birimlerinin aynı olması nedeniyle termomekanik davranışlarda olduğu gibi ısıl kararlılık değişiminde de terpolimer zincirlerinde bulunan MMA, VA ve AP birimlerinin etkili olduğu kanısına varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER : Terpolimer, Camsı Geçiş Sıcaklığı , Maleik Anhidrit , Elastik Modül , Girme , Gerilim-uzama

SUMMARY

M.sc. Thesis

**Synthesis and Characterization
Terpolymers of Some Maleic Anhydride**

Ali BOZTUĞ

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Satılmış BASAN

In this study, MMA-S-MA,VA-S-MA and AP-S-MA terpolymers have been synthesized from methyl methacrylate (MMA), vinyl acetate (VA), allyl propionate (AP), styrene (S) and maleic anhydride (MA) monomers according to free radical polymerization with AZBN initiator. The characterization of terpolymers have been done with characteristic peak observed in FTIR.

The viscometric analysis of solutions of terpolymers have been also done to obtained information about molar mass of terpolymers. The change of molecular size of terpolymers have been found in manner of MMA-S-MA<VA-S-MA<AP-S-MA according to limit viscosity number of polymers.

For thermomechanic analysis of terpolymers, The stress-strain curves of terpolymers have been recorded by loading on film samples of terpolymers in 50 g min⁻¹ of loading rate up to 200 g and unloading in same loading rate in elongation mode at 25, 35, 55 and 75 °C. From investigation of effect of temperature on stress-strain curves, it has been found a decrease in the elastic modulus values of terpolymers with temperature. It has been observed more mechanic and thermodynamic irreversibility and permanent flood in MMA-S-MA than VA-S-MA, AP-S-MA terpolymers.

Furthermore, the stress-strain curves of film samples of terpolymers have been recorded in 25 g min⁻¹ of loading rate and 10 °C min⁻¹ of heating rate in elongation mode. Glass transition temperatures (T_g) , elastic modulus, load and strain values

IV

without deformation, stress and strain at break point and thermal expansion coefficient of terpolymers have been determined with thermomechanic analysis of the stress-strain curves. It has been observed a change at T_g values and other thermomechanic parameters according to MMA-S-MA<VA-S-MA<AP-S-MA series.

Penetration-temperature curves of terpolymers film samples have been recorded in 10 °C min⁻¹ of heating rate under 1 g fixed load in penetration mode and deformation temperatures, maximum penetration and its temperatures have been determined from these curves. It has been understood the changings of these parameters have been also shown a parallel behavior as other termomechanic parameter obtained from the curves recorded in other modes. The changes in this termomechanic parameter have been try to explained with molar mass, series of repeating units, lenght of thermodynamic segment, size of side groups of terpolymers.

Thermogram of terpolymers have been recorded in 10 °C min⁻¹ of heating rate at 25 mL min⁻¹ of nitrogen flowing and initial degradation temperatures, maximum rate temperatures, half life temperatures and final degradation temperatures of thermal degradation reaction of the terpolymers have been obtained from thermogravimetric analysis of the terpolymers according to this thermogravimetric parameter, series of thermal stability of the terpolymers have been found like MMA-S-MA<VA-S-MA<for every terpolymer having S-MA units, it is concluded the MMA,VA and AP unit affected thermal stability of terpolymers.

KEY WORDS : Terpolymer, Glass Transition Temperature, Maleic Anhydride, Elastic Modul, Penetration, Stress-strain

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tez çalışmamı yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Satılmış BASAN'a ve Bakü Devlet Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr Oktay Ekberov HÜMMETOĞLU'na teşekkür ederim.

Tezin yazım aşamasında, bilgisayar kullanımında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Dursun Saraydın'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdener Karadağ'a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında yardım eden arkadaşım Arş. Gör. H. Bayram ZENGİN' e teşekkür ederim. Madde ve malzeme sağlanmasında yardımlarını gördüğüm Kimya Bölümü teknisyeni arkadaşım Ali İhsan Küçükemre' ye teşekkür ederim.

Tez süresince bana her türlü desteği veren sevgili eşim Mehtap Boztuğ'a, ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
SUMMARY	III
TEŞEKKÜR	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X

	Sayfa no
1. GİRİŞ	1
1.1. POLİMERLERİN SENTEZİ	3
1.1.1. Polimerleşme	3
1.1.2. Zincir polimerleşmesi	4
1.1.2.1. Serbest radikal zincir polimerleşmesi	5
1.1.2.2. İyonik zincir polimerleşmesi	8
1.1.3. Basamaklı polimerleşme	9
1.1.4. Kopolimerleşme ve terpolimerleşme	9
1.2. POLİMERLERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ	12
1.2.1. Mekanik özellikleri	12
1.2.1.1. Viskoelastisite	14
1.2.1.1.1. Elastik deformasyon	15
1.2.1.1.2. Viskoz deformasyon	17
1.2.1.2. Gerilim uzama eğrileri	18
1.2.1.2.1. Gerilim uzama eğrilerine sıcaklığın etkisi	20
1.2.2. Isısal özellikler	20
1.3. POLİMERLERDE CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞI (T _g)	22
1.4. KULLANILAN MONOMERLER VE TERPOLİMERLEŞME MEKANİZMALARI	26
1.4.1. Kullanılan monomerler	26
1.4.1.1. Metil metakrilat	26
1.4.1.2. Vinil asetat	26
1.4.1.3 Stiren	27
1.4.1.4 Maleik anhidrit	27
1.4.1.5. Allil propiyonat	28

VII

1.4.2 Terpolimerleşme mekanizmaları	28
1.4.2.1 Metil metakrilat-stiren-maleik anhidrit	28
1.4.2.2. Allil propiyonat-stiren-maleik anhidrit	30
1.4.2.3. Vinil asetat-stiren-maleik anhidrit	33
2. KULLANILAN KİMYASALLAR VE DENEYSEL TEKNİK	35
2.1. Deneğin yapıldığı yer ve tarih	35
2.2. Kullanılan kimyasallar	35
2.3. Deneysel teknik	36
2.3.1. Örneklerin hazırlanması	36
2.3.2. Isısal işlemler	36
2.3.3. Spektrofotometrik işlemler	37
2.3.4 Viskozimetrik işlemler	37
2.3.5. Sentez deneyleri	37
3. DENEYSEL BULGULAR	39
3.1. Spektrofotometrik bulgular	39
3.1.1. Metil metakrilat monomerinin karakterizasyonu	39
3.1.2. Terpolimerlerin karakterizasyonu	40
3.2. Viskozimetrik bulgular	42
3.3. Termomekanik analiz bulguları	43
3.4. Termogravimetri ve DTA bulguları	62
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	65
5. KAYNAKLAR	69
6. ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.2.1 Ani elastikte gerilim-uzama eğrisi	13
Şekil 1.2.2 Kauçuksal elastikte gerilim-uzama eğrisi	13
Şekil 1.2.3 Akmada zincirlerin ağırlık merkezinin değişmesi	14
Şekil 1.2.4 Akmada gerilim-uzama eğrisi	14
Şekil 1.2.5 Akışkan durumun polimerler için genelleştirilmiş görünümü	15
Şekil 1.2.6 Polimerlerde gerilim-uzama eğrilerinden mekanik özelliklerin belirlenmesi	18
Şekil 1.2.7 Polimerlerde gerilim-uzama eğrileri	19
Şekil 1.2.8 Polimerlerde gerilim-uzama eğrilerine sıcaklığın etkisi	20
Şekil 1.3.1 Polimerlerin % uzama-sıcaklık eğrisi	23
Şekil 1.3.2 Polimerlerde hacimsel genişleme-sıcaklık eğrisi	24
Şekil 1.3.3 Polimerlerde girme-sıcaklık eğrisi	24
Şekil 3.1 Metilmetakrilat (MMA) monomerinin FTIR spektrumu	40
Şekil 3.2 Metilmetakrilat-stiren-maleik anhidrit (MMA-S-MA) terpolimerinin FTIR spektrumu	41
Şekil 3.3 Vinil asetat-stiren-maleik anhidrit (VA-S-MA) terpolimerinin FTIR spektrumu	41
Şekil 3.4 Allil propionat-stiren-maleik anhidrit (AP-S-MA) terpolimerinin FTIR spektrumu	42
Şekil 3.5 MMA-S-MA terpolimerinin 25 °C de gerilim-uzama eğrisi	44
Şekil 3.6 MMA-S-MA terpolimerinin 35 °C de gerilim-uzama eğrisi	44
Şekil 3.7 MMA-S-MA terpolimerinin 55 °C de gerilim-uzama eğrisi	45
Şekil 3.8 MMA-S-MA terpolimerinin 75 °C de gerilim-uzama eğrisi	45
Şekil 3.9 VA-S-MA terpolimerinin 25 °C de gerilim-uzama eğrisi	47
Şekil 3.10 VA-S-MA terpolimerinin 35 °C de gerilim-uzama eğrisi	47
Şekil 3.11 VA-S-MA terpolimerinin 55 °C de gerilim-uzama eğrisi	48
Şekil 3.12 VA-S-MA terpolimerinin 75 °C de gerilim-uzama eğrisi	48
Şekil 3.13 AP-S-MA terpolimerinin 25 °C de gerilim-uzama eğrisi	50
Şekil 3.14 AP-S-MA terpolimerinin 35 °C de gerilim-uzama eğrisi	50
Şekil 3.15 AP-S-MA terpolimerinin 55 °C de gerilim-uzama eğrisi	51
Şekil 3.16 AP-S-MA terpolimerinin 75 °C de gerilim-uzama eğrisi	51
Şekil 3.17 MMA-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisine sıcaklığın etkisi	52

Şekil 3.18 VA-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisine sıcaklığın etkisi	53
Şekil 3.19 AP-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisine sıcaklığın etkisi	53
Şekil 3.20 MMA-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisi	54
Şekil 3.21 VA-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisi	55
Şekil 3.22 AP-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisi	55
Şekil 3.23 Üç terpolimerin aynı ölçek üzerinde gerilim-uzama eğrisi	56
Şekil 3.24 Üç terpolimerin log (Elastik Modül)-sıcaklık eğrisi	58
Şekil 3.25 Üç terpolimerin % uzama-sıcaklık eğrisi	59
Şekil 3.26 Üç terpolimerin % uzama-zaman eğrisi	59
Şekil 3.27 Üç terpolimerin girme-sıcaklık eğrisi	61
Şekil 3.28 Üç terpolimerin girme-sıcaklık eğrisi	61
Şekil 3.29 Üç terpolimerin TG ve DTG termogramları	62
Şekil 3.30 Üç terpolimerin DTA eğrileri	64
Şekil 3.31. Üç terpolimerin DTA eğrilerinden Tg belirlenmesi eğrileri	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerlerinin limit viskozite sayıları (LVS) değerleri	43
Çizelge 3.2 MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerlerinin Elastik modül, kopmadaki uzama, kopmadaki gerilim, kalıcı deformasyon olmadan taşınabilen yük ve uzama değerleri.	57
Çizelge 3.3 MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerlerinin deformasyon sıcaklığı , yüzde girme miktarı ve maksimum girme sıcaklığı değerleri.	62
Çizelge 3.4 MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerlerine ait termogramlardan elde edilen başlangıç sıcaklığı, maksimum hız sıcaklığı , yarı ömür sıcaklığı, tepkime sonu sıcaklığı değerleri.	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

MMA: Metil metakrilat

VA: Vinil asetat

AP: Allil propiyonat

S: Stiren

MA: Maleik anhidrit

Tg: Camsı geçiş sıcaklığı

K: Blok modülü

G: Kayma modülü

E: Elastik modülü

T: Sıcaklık

1. GİRİŞ

Son yarım yüzyıldan beri naylon, plastik, poliester gibi isimlerle karşımıza çıkan polimerik maddeler günlük yaşantımızın vazgeçilmez birer parçası olmuşlardır. Bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamalarına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler başlıbaşına bir endüstri alanı oluşturarak ülke ekonomilerinde büyük bir yer tutarlar. Sentetik polimerlerden başka tabiatta oluşmakta olan doğal polimerler de vardır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk gibi doğal polimerler insanların giyim, barınma ve yiyecek gibi ihtiyaçlarını çok eskiden beri karşılamaktadır.

Polimerler basitçe, küçük tekrarlanan birimlerin kimyasal bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan büyük makromoleküller olarak tanımlanabilir. Polimer molekülü içinde tekrarlanan bu küçük, basit kimyasal birime tekrarlanan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük molekülü organik maddelere de monomer adı verilir. Bazı hidroksil, amin, karboksilli asit gibi en az iki fonksiyonlu grup içeren maddeler ile vinil bileşikler gibi çift bağ içeren ve tetrahidrofuran, diokzalan gibi hetero halkalı bileşikler de monomer olarak çok değişik özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Polimer içindeki zincir başına düşen tekrarlanan birim sayısına polimerleşme derecesi adı verilir. Bu nedenle, polimerin mol kütlesi, tekrarlanan birimin mol kütlesiyle polimerleşme derecesinin çarpımından hesaplanabilir (Hazer,1993).

Polimerlerin yüksek molekül kütlesine sahip oluşlarından kaynaklanan yüksek viskozite, camsı geçiş sıcaklığı, elastikiyet (sünebilme) ve plastik özellikler gibi ısısal ve mekanik özellikler polimerlerin kullanım yerlerini belirleyen en önemli özellikleridir. Bu özellikler, polimerlerin aynı zamanda *endüstriyel malzeme* olarak çok değişik alanlarda kullanılabilmelerine de olanak sağlar. Polimere özgü bu özellikler, polimer molekülünü oluşturan değişik sayıda tekrarlanan birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar (Hazer,1993).

Polimerleri, zincir yapısına göre, farklı biçimde sınıflandırmak mümkündür. Polimer zinciri tek tür monomer biriminden oluşursa *homopolimer*, iki farklı monomer biriminden oluşursa *kopolimer*, üç farklı monomer biriminden oluşursa *terpolimerler* adını alır. Daha fazla sayıda monomer biriminden oluşan polimere de *çoklu polimer* denir.

Bir polimerik malzemenin, günlük hayatta herhangi bir yerde kullanıma uygun olup olmadığı araştırılırken, öncelikle malzemenin mekanik ve ısısal özelliklerinin kullanım yerine uygun olup olmadığı araştırılır. Bundan dolayı, polimerlerin mekanik özelliklerinin önceden bilinmesi çok önemlidir. Ancak, özellikle homopolimerler her

zaman kullanım yerinin ve amaçlarının gerektirdiği özelliklere sahip olmayabilir. Bu nedenle istenen özelliklere sahip polimerik malzeme elde edebilmek için kopolimerler ve terpolimerler sentezlenerek istenen özellikler sağlanmaya çalışılır.

Maleik anhidrit birimleri içeren kopolimerler yapıştırıcı kompozitlerin hazırlanmasında, petrol-su karışımlarının ayrılmasında, metal korozyonunun önlenmesinde (Ekberov, 1991) ve mikroelektronikte rezist olarak (Kibarer ve ark. 1994) kullanılmaktadır. Özellikle son on yılda maleik anhidrit birimleri içeren, allil propiyonat-maleik anhidrit ,allil fenil eter-maleik anhidrit, hepten 1-maleik anhidrit (Basan ve Ekberov , 1992 ; Ekberov, 1992), maleik anhidrit-vinil asetat (McNeill, 1992) kopolimerleri sentezlenmiş ve bunların kopolimerleşme kinetiği ve ısıl bozunmaları incelenmiştir. Maleik anhidrit birimleri içeren kopolimerlere üçüncü bir tür monomer katmak suretiyle bu kopolimerlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür. (Hagberg, 1992). Bu şekilde elde edilen terpolimerlerin sahip olduğu özelliklerin kontrollu bir şekilde değiştirilebilmesi teknolojik bakımdan çok önemlidir (Hartig; Sheerhorn, 1992). Bu nedenle, allil propiyonat-maleik anhidrit-stiren ve allil asetat-maleik anhidrit-stiren terpolimerlerinin sentezlenerek terpolimerleşme kinetiği incelenmiştir (Ekberov ve ark. 1994). Maleik anhidrit birimleri içeren kopolimer ve terpolimerler ısı, ışın ve başlatıcıların etkisiyle ağ yapılı polimerlere dönüşmenin yanısıra, bu birimler üzerinden diğer monomerlerle kopolimerleşme yeteneğine de sahiptirler (Ekberov ve ark. 1994). Ancak maleik anhidrit içeren terpolimerlerin özellikle ısıl ve mekanik özellikleri pek incelenmemiştir.

Bu çalışmada, metil metakrilat, stiren, vinil asetat, allil propiyonat ve maleik anhidrit monomerleri kullanılarak üç farklı terpolimer sentezlenmesi ve bunların spektrofotometrik ve viskozimetrik karakterizasyonu yapılarak ısıl ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.1 POLİMERLERİN SENTEZİ

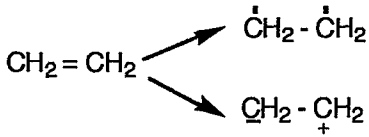
1.1.1 Polimerleşme

Polimerleşme, monomer moleküllerinin uygun koşullarda birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu makromoleküllerin oluşması tepkimesidir. Makromolekülleri oluşturan monomer birimlerinin polimerleşebilmesi için, bir takım özelliklere sahip olması gerekir. Bunların en önemlisi monomerin fonksiyonelliğidir. Bir monomerin polimerleşebilmesi için fonksiyonelliğinin iki veya daha fazla olması gerekir. Fonksiyonellik, genel olarak monomerin polimerleşme tepkimesine girmesini sağlayan aktif merkezlerin sayısıdır. Monomer moleküllerinde değişik türde aktif merkezler olabilir. Bunlar (Ekberov; Basan,1995) :

1- Moleküldeki tepkime yeteneğine sahip atom veya atom grupları,

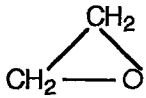


2- Molekülde bulunan doymamış bağlar,

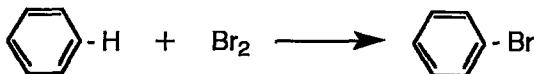


Etilenden elde edilen radikalik ve iyonik karakterde olan her iki durumda da aktif merkez sayısı 2'dir. Bileşikte bulunan bir π bağı o bileşiğe bifonksiyonellik özelliği kazandırır.

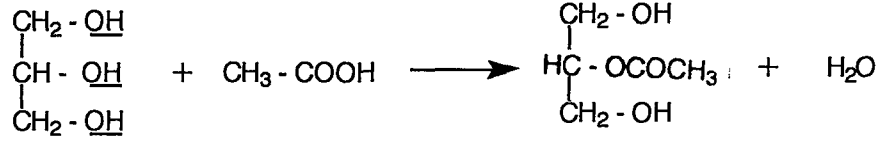
3- Molekülde açılabilen halkalar,



4- Yer değiştirebilen atomların bulunması da fonksiyonelliği belirler.



Bundan başka aktif merkez sayısı üç olan gliserinde yer değiştirebilen atomların varlığı nedeniyle gliserin monofonksiyonel davranış da gösterebilir.



Polimerleşmenin başlayıp yürüdüğü aktif merkez türlerine göre polimerleşme, zincir polimerleşmesi, basamaklı polimerleşme ve halka açılması polimerleşmesi v.b şekilde sınıflandırılabilir.

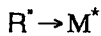
1.1.2 Zincir Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesi, molekülünde π bağları bulduran monomerler için karakteristiktir. Monomerlerdeki π bağının eşit parçalanmasıyla zincir polimerleşmesi başlar ve çok sayıda molekülün kendi aralarında kimyasal bağ ile bağlanarak polimeri oluşturur. Böyle bağlanmanın iki temel özelliği vardır.

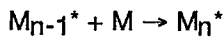
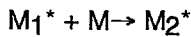
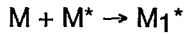
- Polimerleşme süresince polimer dışında diğer maddeler oluşmaz.
- Polimerdeki elementel birimlerin bileşimi monomer bileşimi ile aynıdır.

Zincir polimerleşmesi üç aşamalı bir tepkime mekanizmasına göre oluşur. Bunlar, başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarıdır.

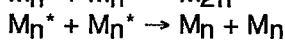
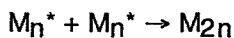
Başlama aşaması: Bu aşama, bir başlatıcının parçalanması ile aktif merkezlerin oluştuğu yavaş yürüyen ve iki basamaklı bir tepkimeden oluşur.



Büyüme aşaması: Aktif merkezlere sahip olan monomerik birimler diğer monomer molekülleri ile bağ yaparak her bir monomer katılımıyla bir birim büyüyerek makroradikal oluşur.



Sonlanma aşaması: Zincir polimerleşmesinin son aşaması olan bu basamakta, aktif olan makroradikaller birleşme ile veya ayrı ayrı sonlanma mekanizmalarından birine uyarak aktif olmayan polimer moleküllerini oluştururlar.



Zincir polimerleşmesi de başlama aşamasında oluşan aktif merkezin türüne göre serbest radikal ve iyonik zincir polimerleşmesi olarak iki grupta incelenir. Oluşan aktif merkez serbest radikal ise serbest radikal zincir polimerleşmesi, iyon ise iyonik zincir polimerleşmesi olarak adlandırılır.

1.1.2.1 Serbest Radikal Zincir Polimerleşmesi

Serbest radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler çiftleşmemiş elektron içeren serbest radikal karakterindeki karbon atomlarıdır. Polimerin oluşması sırasında, aktif merkezlerin oluşumu, aktif merkezlerin monomer katması ve sonlanması ile birlikte serbest radikal zincir transfer tepkimeleri de radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır. (Pulat,1984).

Serbest radikal zincir polimerleşmesinin ilk aşaması olan aktif merkezlerin oluşmasında $-C=C-$ deki π bağının eşit olarak parçalanması birinci şarttır. Bu π bağının homolitik parçalanması ile aktif merkezlerin oluşması çeşitli şekillerde olabilir. Bunlar:

- 1 - Başlatıcı etkisiyle aktif merkezlerin oluşması
- 2 - Isı etkisiyle aktif merkezlerin oluşması
- 3 - Fotokimyasal etkiyle aktif merkezlerin oluşması
- 4 - Yüksek enerjili ışınların etkisiyle aktif merkezlerin oluşması

Bu yöntemlerden en yaygın ve pratik olanı, başlatıcı kullanılarak yapılan uygulamalardır. Başlatıcı olarak kullanılan maddede en az enerji ile homolitik parçalanmaya uğrayan kimyasal bağın olması gerekir. Bu nedenle en çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Peroksitlerden benzoil peroksit, azo bileşiklerinden de azo-bis-izobütironitril en çok kullanılan başlatıcılarıdır.

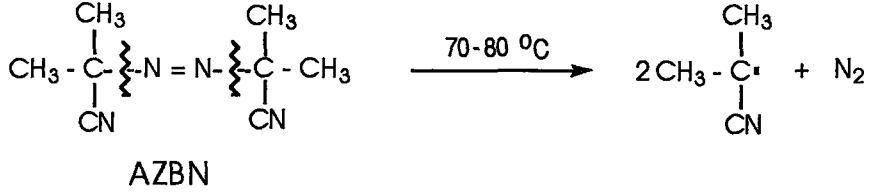
Başlatıcı etkisiyle radikal zincir polimerleşmesi mekanizması şu aşamalar sonucu gerçekleşir.

i) Aktif merkezlerin oluşması: Diğer yöntemlerden farklı olarak aktif merkezin oluşabilmesi için monomerden farklı bir başlatıcı molekülüne gereksinim vardır. Oluşan ilk serbest radikal başlatıcı molekülünden ayrılan tek elektron bulunan bir parçadır. Başlatıcı radikalinin başka bir yerde oluşturulup polimerleşmenin olacağı yere konularak polimerleşmenin gerçekleştirilebileceği gibi monomer ve başlatıcı aynı koşullarda aynı ortama konularak polimerleşmenin gerçekleştirilmesi de mümkündür. Bunlardan birincisi çok zordur. Çünkü, radikaller genelde kararsızdır ve çok kısa sürede bozunabilirler. Bundan dolayı, genellikle başlatıcı ve monomer aynı ortama

konularak polimerleşme gerçekleştirilir. Tepkime ortamına konulan başlatıcı miktarı monomerin ancak %0.1-0.01'i kadarıdır.

(I) bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, ilk aktif merkezin oluşma tepkimesi, $I \rightarrow 2R^{\bullet}$ şeklinde bir tepkimedir.

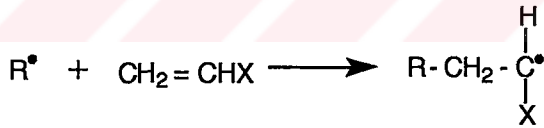
En yaygın olarak kullanılan başlatıcı olan, azo-bis-izobütironitril' in (AZBN) parçalanarak serbest radikal oluşturması



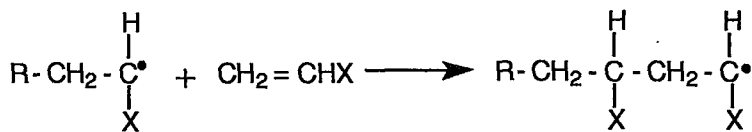
tepkimesi şeklindedir.

ii) Zincirin büyümesi: Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk serbest radikal olan R'[•]'nin ard arda monomer katarak polimer zincirini uzatması basamağıdır. Zincirin uzaması ortamın viskozitesinin artmasına neden olur. Bu nedenle de tepkime hızı zamanla azalır.

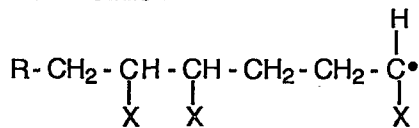
Serbest radikal zincir polimerleşmesinde büyüme basamağı bir vinil bileşiği kullanılarak şu şekilde gösterilebilir.



Serbest radikale her monomer katılması ile yeni oluşan makroradikal bir monomer birimi kadar daha büyüyecektir.

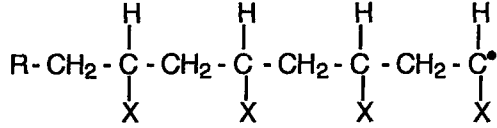


Büyüme basamağında makroradikallere monomer katılması ya baş-kuyruk ya da baş-baş ve kuyruk-kuyruk birleşmesi şeklinde olur. Bu da oluşan polimerlerin özelliklerini etkiler.



Baş-baş, kuyruk-kuyruk bağlanması olan bu bağlanma tipi vinil monomerlerinde çok az oluşur.

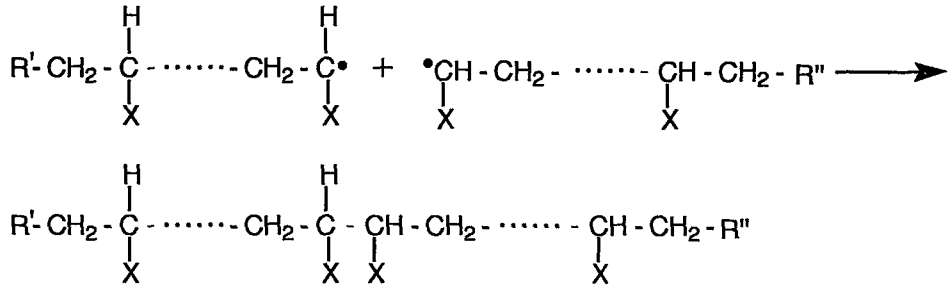
Bu nedenle vinil polimerlerinin baş-kuyruk bağlanması ile oluştuğu, yani büyüme tepkimesinin;



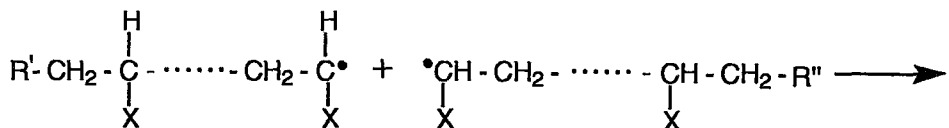
şeklinde ilerlediği kabul edilir.

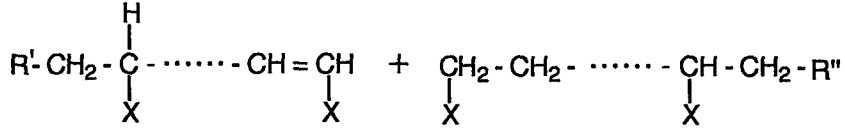
iii) Zincirin sonlanması: Serbest radikal polimerleşmesinde sonlanma aşaması, ortamdaki makroradikallerin polimer molekülüne dönüştüğü son aşamadır. Sonlanma basamağı birisi ortamdaki radikallerin tamamen yok olduğu birleşme veya ayrı ayrı sonlanma mekanizması, diğeri makroradikaldeki tek elektronun ortamda bulunan başka bir moleküle transferi şeklinde olan zincir transfer mekanizması olmak üzere iki yolla gerçekleşir. Birinci yolda ortamdaki radikalik özellik tamamen kaybolur. İkinci yolda ise polimer molekülünün büyümesi sona erdiği halde hala ortamda radikalik özellik vardır ve monomer molekülleri bitinceye kadar yeni zincirlerin büyümesini sağlar. Bu sonlanma mekanizmaları şu şekilde gösterilebilir.

a) Birleşmeyle sonlanma: Bu mekanizmada iki makroradikal birleşerek aktifliklerini kaybederler ve bir tane büyük polimer molekülü oluştururlar.



b) Ayrı ayrı sonlanma: Bu mekanizmada bir makroradikaldeki bir hidrojen atomunun öteki makroradikale geçmesi ile her iki makroradikalde aktifliğini kaybeder. Bunun sonucunda, bir hidrojen atomu veren makroradikalden bir ucunda çift bağ olan bir polimer molekülü diğeri makroradikalden de doymuş uç gruplu bir polimer molekülü olmak üzere daha küçük iki ayrı polimer molekülü oluşur.





Serbest radikal polimerleşmesinde söz edilen ve polimer molekülünün oluşması ile sonuçlanan başlama, büyüme ve sonlanma basamakları aynı zamanda paralel olarak devam eden aşamalardır. Zincir büyümesi basamağında her bir aktif merkezin farklı sayıda monomer katılmasından sonra sonlanması nedeniyle elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle polimerleşme tamamlandıktan sonra farklı mol kütlelerine sahip polimerler elde edilir.

1.1.2.2 İyonik Zincir Polimerleşmesi

İyonik zincir polimerleşmesinde tepkimeyi yürüten aktif merkezler yine başlatıcı moleküllerinden oluşan yüklü tanecikler, yani iyonlardır. Aktif merkezin yüküne göre polimerleşme iki türlü olur. Aktif merkezin yükü pozitif ise (karbokatyon), katyonik polimerleşme, aktif merkezin yükü negatif ise (karbanyon), anyonik polimerleşme adını alır. Serbest radikal polimerleşmesinden farklı olarak, İyonik polimerleşmede radikaller yerine iyonlar vardır. Burada kullanılan başlatıcı moleküllerinin polimerleşmedeki rolü, serbest radikal zincir polimerleşmesinden farklı olarak, başlatıcıdan çok katalizöre benzer. (Pişkin,1987).

İyonik polimerleşmede, bir monomerin katyonik ve anyonik polimerleşme mekanizmalarından hangisine göre polimerleşeceğini önceden bilinmesi başlatıcı seçimi bakımından çok önemlidir. Böylece hem monomerleri hem de katalizörleri sınıflandırabilme olanağı doğar.

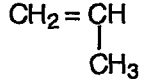
İyonik polimerleşmede oluşan ilk tepkime, polimerleşmeyi yürütecek anyon veya katyonların oluşmasıdır:



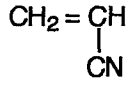
Burada görülen birinci yoldan katyonik polimerleşme gerçekleşir. Bu tip polimerleşmede katalizör elektron alıcı özelliğinde olmalıdır. Çünkü, monomerdeki π bağının elektron yoğunluğu oldukça yüksektir ve R grubuna bağlı olarak da bu artabilir. Özellikle R=alkil veya alkoksi grubu olursa π bağındaki elektron yoğunluğu oldukça artar.

İkinci yoldan ise anyonik polimerleşme gerçekleşir. Bu tip polimerleşmede kullanılan katalizör de elektron verici özellikte olmalıdır. R grubunun özelliğine bağlı olarak monomerin elektron alıcı özelliği artabilir. Burada fonksiyonel grubun, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ gruplarından herhangi birisi olması durumunda monomerin elektron alma özelliği artar.

Bu değerlendirmelere göre,



Molekülü, kationik polimerleşme eğilimine,



Molekülü ise anyonik polimerleşme eğilimine sahiptir.

1.1.3 Basamaklı polimerleşme

Monomerlerden polimer moleküllerinin oluşması, zincir polimerleşmesinden başka basamaklı polimerleşme tepkimesine göre de gerçekleşebilir. Bu polimerleşmede, zincir polimerleşmesinden farklı olarak, birbirinden farklı fonksiyonel gruplara sahip iki monomer gerekir. Tepkimeye girecek olan her monomerde en az iki fonksiyonel grup olması şarttır. Bu fonksiyonel gruplar genellikle korboksil, amin, alkol, izosiyanat gibi kolaylıkla tepkimeye giren fonksiyonel gruplardır. Buna göre diasitlerle dialkoller esterleşme, diasitlerle diaminler amidleşme v.b. tepkimeleri ile birlikte H_2O , NH_3 , CO_2 , v.b. küçük moleküller eşliğinde polimer molekülü oluştururlar (Pişkin,1987).

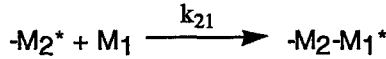
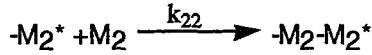
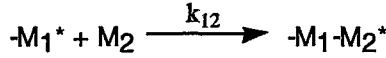
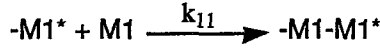
1.1.4 Kopolimerleşme ve Terpolimerleşme

İki farklı monomerden genellikle zincir polimerleşme mekanizmasına göre elde edilen polimere kopolimer, üç farklı monomerden elde edilen polimere de terpolimer denir. Monomerlerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimer ve terpolimer hazırlanabilir (Xiaofang,1988).

Kopolimerleşmede ve terpolimerleşmede homopolimerleşmeden farklı olarak, ilki kopolimer bileşimini belirleyen monomerlerin mol oranları, ikincisi ise bu monomerlerin birleşme sırası olmak üzere iki önemli özellik vardır. Ayrıca, başlatıcı moleküllerinden oluşan radikaller iki veya daha fazla monomerle etkileşerek birden fazla aktif merkez oluşturmaktadır. Serbest radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasına göre yürüyen bir

kopolimerleşme tepkimesinde, tepkimeye giren monomerlerden (M_1 , M_2) dört çeşit büyüme tepkimesi oluşur.

Buna göre serbest radikal zincir polimerleşme mekanizmasına göre yürüyen bir kopolimerleşme tepkimesinin büyüme basamağı,



şeklinde dir. Buna göre büyüme basamaklarının tepkime hız sabitleri aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$(T.H.)_{11} = \frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1]$$

$$(T.H.)_{12} = \frac{-d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2]$$

$$(T.H.)_{22} = \frac{-d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2]$$

$$(T.H.)_{21} = \frac{-d[M_1]}{dt} = k_{21}[M_2^*][M_1]$$

Burada $-M_1-M_1^*$ büyüyen zincirleri, k değerleri ise büyüme tepkimesinin hız sabitlerini göstermektedir. Tepkime hız sabitlerine bağlı olarak çeşitli türlerde kopolimer oluşabilir (Fırat,1984).

i) $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$ ise (1) ve (3) tepkimeleri oluşur; *blok kopolimer* elde edilir.

ii) $k_{12} \gg k_{11}$ ve $k_{21} \gg k_{22}$ ise (1) ve (3) tepkimeleri hemen hemen oluşmaz. $M_1M_2M_1M_2$ şeklinde "sıralı yapıya" sahip kopolimer oluşur.

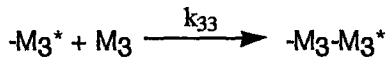
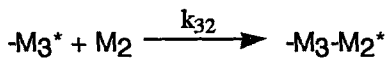
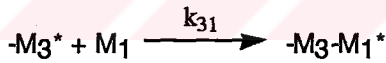
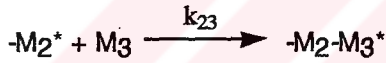
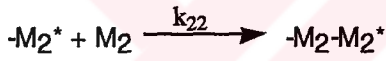
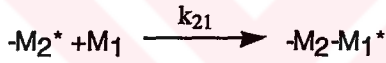
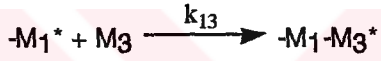
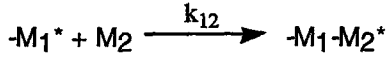
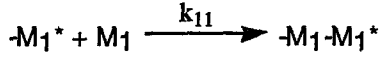
iii) $k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$ ise monomerlerin tamamen rastgele sıralanması ile "rastgele" kopolimer elde edilir.

Kopolimer zincirindeki monomer oranları, monomerlerin başlangıç oranlarına bağlıdır. Bu ilişki aşağıdaki kopolimerleşme eşitliğiyle verilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}$$

Bu eşitlikte $[M_1]$ ve $[M_2]$ monomerlerin başlangıç derişimleri, r_1 ve r_2 değerleri ise kopolimerleşme sabitleridir.

Terpolimerleşme tepkimesi de esas olarak kopolimerleşme tepkimesine benzer şekilde yürür. Ancak bu durumda ortamda üç farklı monomer olduğu için terpolimerleşme mekanizmasındaki büyüme basamağı tepkimeleri aşağıdaki gibi sayı olarak çoğalır.



Dolayısıyla bu mekanizmaya göre çıkarılacak terpolimerleşme eşitliği de kopolimerleşme eşitliğine göre daha karmaşık hale gelir. Bu nedenle, terpolimer bileşimi çoğunlukla kimyasal analiz ile belirlenir.

1.2 POLİMERLERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ

1.2.1 Mekanik Özellikleri

Polimerlerin mekanik davranışlarının önceden bilinmesi, kullanım alanlarının belirlenmesi ve işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukların üstesinden gelinmesi için gereklidir. Polimerlerin mekanik özellikleri yapısal farklılıklara bağlı olarak değişebileceği gibi, polimerlerin işleme yöntemlerine bağlı olarak da değişebilir. Bu nedenle, polimerin tüm işlemlerden sonra kullanıldığı ortamda maruz kalabileceği dış etkilere karşı göstereceği mekanik dayanımın en yüksek değerlerde olması, diğer bir deyişle elde edilen polimerik malzemenin kullanım özelliğinin en üst düzeyde olması istenir.

Genel anlamda mekanik dayanım, bir malzemenin dıştan etkiyen bir kuvvete karşı şeklini değiştirmemek için gösterdiği dirençtir. Ancak, polimerler sıcaklık ve yük gibi dış etkilere karşı belli bir noktaya kadar mekanik dayanım gösterirler. O noktadan sonra yüklenme etkisiyle şekil değiştirerek deformasyona uğrarlar. Bir polimer malzemenin dıştan gelen bir etkiye karşı göstereceği mekanik davranış tersinir ve tersinmez deformasyonlar olarak ikiye ayrılır. Katı bir maddenin deformasyonu boyutlarındaki değişimle, sıvı bir maddenin deformasyonu akma şeklinde olur. Temel olarak her iki durumda da önemli olan deformasyonun oluş şekli ve sonucunda oluşan değişimdir. Deformasyon tersinirlik bakımından iki şekilde olabilir:

1 - Tersinir deformasyon (Elastik deformasyon)

2- Tersinmez deformasyon (Viskoz deformasyon)

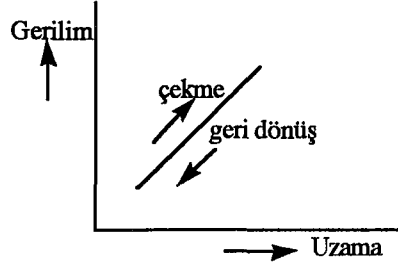
Bir kauçuğun bir kez uzatılıp serbest bırakıldıktan sonra ilk haline tamamen geri dönmesi tersinir deformasyon, bir camsı maddenin camsı geçiş sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta belirli bir gerilim altında gösterdiği davranış tersinmez deformasyondur.

Polimerlerdeki bu tersinir ve tersinmez davranışlar, polimerin yapısına, türüne, deney sıcaklığına, etkiyen kuvvete, kuvvetin etkime süresi ve etkime hızına bağlı olarak üç farklı şekilde görülebilir. Bunlar:

- a) Ani elastiklik,
- b) Kauçuksal elastiklik,
- c) Akma' dır.

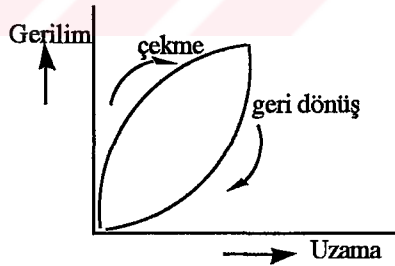
a) Ani elastiklik: Ani elastiklikte, dıştan etkiyen kuvvet ile atomlar arası bağların ve bağ açılarının zorlanması söz konusudur. Yük etkisi sistemden kalkarsa polimerlerdeki zincirler yüklenmeden önceki eski şekillerini ve yerlerini tamamen alırlar. Burada sadece iç enerji değişimi olur. Bu nedenle ani elastik deformasyon türü

mekanik ve termodinamik olarak tersinirdir. Bu deformasyon türü Şekil 1.2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2.1 Ani elastiklikte gerilim-uzama eğrisi (Akovalı,1984) .

b) Kauçuksal elastiklik: Bu deformasyon türünde polimer zincirindeki ufak bazı segmentlerin zincirler arası fiziksel bağlarından kurtularak ağırlık merkezini değiştirmeden farklı konumlara geçmesi söz konusudur. Bu deformasyon türü, zincir konfigürasyon entropisinin değişmesi ile karakterize edilir. Zincir konfigürasyon entropisinin değişmesi, zincirin üç boyutta değişik yerlere farklı şekillerde, ağırlık merkezini değiştirmeden geçebilmesini karakterize etmektedir. Etkiyen kuvvet ortadan kalktığında, sistem yine eski konumuna gelir. Ancak, geri dönüş sırasında aynı yolu izlemez. Bu nedenle bu tür deformasyon, mekanik açıdan tersinirdir fakat termodinamik olarak tersinmezdir. Bu durum Şekil 1.2.2'de gösterilmiştir.



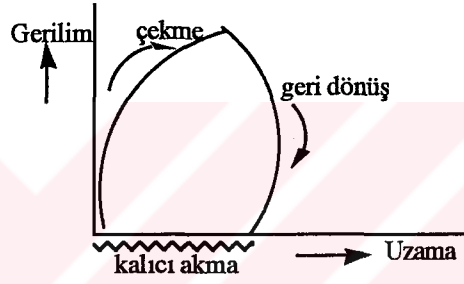
Şekil 1.2.2. Kauçuksal elastiklikte gerilim-uzama eğrisi (Akovalı,1984) .

c) Akma: Polimer zincirlerinin üç temel deformasyonunun sonuncusudur ve uygulama açısından büyük önem taşımaktadır. Bu deformasyon türünde zincirler şekil 1.2.3'de görüldüğü gibi yük etkisiyle ağırlık merkezini değiştirecek biçimde yer değiştirerek tamamen yeni ve farklı konuma geçebilir.



Şekil 1.2.3. Akmada zincirlerin ağırlık merkezinin değişmesi (Akovalı,1984).

Şekilde görüldüğü gibi üstteki zincir aynı yerde kaldığı halde, alttaki zinciri üsttekine göre ağırlık merkezini değiştirir. Etkiyen kuvvet kaldırıldığında, sistem eski konumuna gelmez. Akmış kısımda şekil kaybı devamlıdır. Bu kısım *kalıcı akma* olarak bilinir. Bu deformasyon türü gerek mekanik gerekse termodinamik açılarından tersinmezdir. Bu durum şekil 1.2.4' de gösterilmiştir.

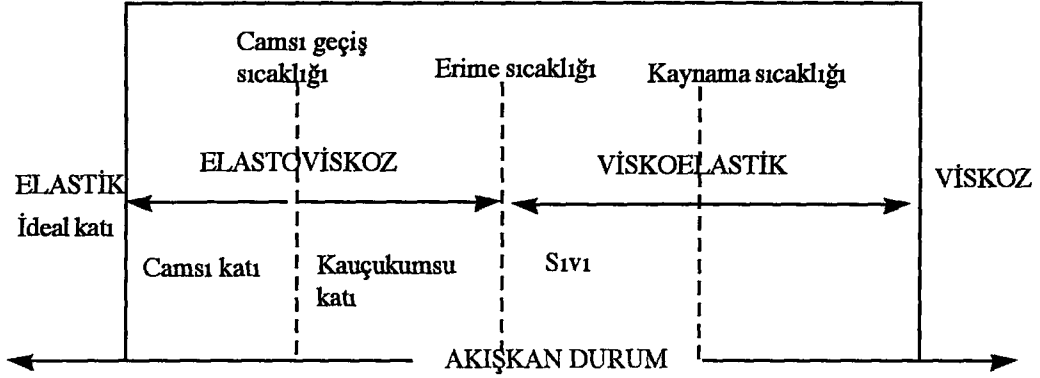


Şekil 1.2.4. Akmada gerilim-uzama eğrisi (Akovalı,1984).

Genel olarak herhangi bir malzemenin gösterdiği bu üç deformasyon türü viskoelastiklik adı altında bir terim ile tanımlanabilir. Ancak viskoelastiklik bu kez akmanın olup olmadığına göre elastik deformasyon ve viskoz deformasyon olarak iki grupta incelenebilir.

1.2.1.1 Viskoelastisite

Yukarıda katı bir malzemedeki deformasyonun, tersinir (elastik) ve tersinmez (viskoz) deformasyon olabileceğinden söz edilerek kauçuk ve camsı bir madde bu davranışları gösteren maddelere örnek olarak verilmişti. Polimerlerin en önemli özelliği, bir polimerin aynı anda hem elastik hem de viskoz deformasyon göstermesidir. Buna göre polimerdeki akma olayı "visko-elastik" karaktere sahip bir davranış olarak nitelenebilir. Polimerdeki bu iki deformasyonun aynı anda görülmesinin nedeni, polimer örneğinde çok farklı mol kütlelerine sahip zincirlerin bulunmasından dolayı, polimerin viskozite değerlerinin oldukça geniş bir değişim aralığına sahip olması ve erimiş polimerlerde karmaşık bir moleküller arası etkileşimin varlığıdır.



Şekil 1.2.5 Akışkan durumun polimerler için genelleştirilmiş görünümü (Tinçer,1984).

Şekil 1.2-5'de görüldüğü gibi, herhangi bir polimerik maddenin ısıtılması veya soğutulması sırasında, elastik davranıştan viskoz davranışa veya viskoz davranıştan elastik davranışa geçiş olduğu gibi, bu geçişler için belli aralıklar söz konusudur. Polimer malzeme ısıtılınca, camı geçiş sıcaklığı altında elastik deformasyon, camı geçiş sıcaklığı üstünde ise viskoz deformasyon gösterir.

Özellikle amorf polimerlerde, camı geçiş sıcaklığının altında zincir hareketleri kısıtlanmıştır. Bu nedenle, bu sıcaklığa kadar polimerlerde elastik deformasyon gözlenir. Camı geçiş sıcaklığının üstünde ise, polimer kauçuk gibi davranır ve viskoz deformasyon gözlenir.

Polimerin erime noktasından sonraki davranış biçimi viskoelastik, erime noktası altındaki deformasyonu ise elastoviskoz davranış olarak tanımlanır.

Elastoviskoz davranışın gözlemlendiği camı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda polimer camı katı durumdadır. Ortamın sıcaklığı camı geçiş sıcaklığının üstüne çıkınca polimer camı katı durumdan, kauçukumsu katı duruma geçer. Camı geçiş sıcaklığının çok altındaki sıcaklıklarda ideal elastik katı davranışa çok yakın elastik deformasyonlar tüm polimerlerde gözlenir.

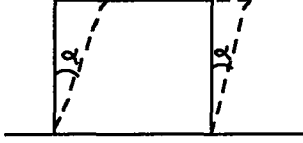
1.2.1.1.1 Elastik Deformasyon

Bir malzemeye dışarıdan bir kuvvet uygulandığı zaman malzeme buna şekil ve boyut değiştirerek cevap verir. Uygulanan kuvvet kaldırıldığında malzeme ilk haline tamamen dönüyorsa bu deformasyon ideal elastik deformasyon olarak tanımlanır. Kristal katıların davranışları buna örnektir.

Elastik deformasyonda uygulanan kuvvetin türüne göre malzemenin boyutunda üç farklı değişiklik oluşur.

- a) Basit kayma
- b) Sıkıştırma
- c) Uzama veya çekme

a) **Basit kayma:** Malzemenin hacmi sabit kalır, şekli kayma yönünde değişir.



Kaymadaki değişim, kayma yönündeki düzlem ile orjinal durum arasındaki açının (α) tanjantına bağlıdır. Kayma açısının küçük olduğu durumlarda $\tan \alpha = \alpha$ olacağından kayma veya sertlik modülünü veren tanım eşitliği

$$k = G \alpha$$

şeklinde verilir. Burada k, uygulanan yük, G ise kayma veya sertlik modülü olarak tanımlanır.

b) **Sıkıştırma:** Malzemenin hacmi değişirken şekli değişmez. Burada uygulanan sıkıştırıcı kuvvet basınçtır. Bu değişim türüne hacim değişimi de denilmektedir. Basınç ile hacim değişimi arasındaki ilişki ,

$$P = K (\Delta V/V)$$

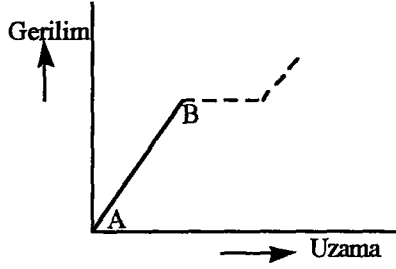
eşitliği ile verilir. Burada K, sıkıştırma gerilimi (P) altındaki malzemenin blok modülüdür.

c) **Uzatma veya çekme:** Bir çubuk üzerinde tek yönlü uygulanan kuvvet yani çekme şeklinde uygulanan gerilim, çubuğun uzamasına neden olur. Gerilim ile uzama arasındaki ilişki

$$\gamma = E \sigma$$

eşitliğiyle tanımlanır. Burada γ , uygulanan yük, σ , uzama ve E ise polimerlerde ve bir çok katı malzemede kullanılan ve sertliğin bir ölçüsü olan *Elastik Modülü* veya *Young Modülü* 'dür.

Polimerlerde elastik modülü ölçümleri özel bir yer tutar. Elastik modül değerleri oda sıcaklığında yapılan çekme deneylerinde uygulanan gerilimin, malzemede meydana gelen uzamaya oranından hesaplanır. Genelde, yukarıda sözü edilen kayma modülü ve blok modülü polimerler için kullanılmaz.



Viskoelastik deformasyonu, yukarıda görülen gerilim uzama eğrisi üzerinde tartışmak daha açıklayıcı olacaktır. AB bölgesindeki deformasyon ideal elastik davranıştır. Bu davranışın oluşmasının nedeni, polimer moleküllerinin hareketi yerine molekülleri oluşturan atomlar arasındaki bağların ve bağ açılarının denge konumundaki hareketliliğidir.

Elastik deformasyon, polimerlerde bağ gerilmesi ve bağ açılarının tersinir olarak değişmesiyle açıklanmaktadır. Molekülleri oluşturan atomlar arasındaki bağlar ve bu bağların arasındaki açılar tersinir olarak değişmiyorsa elastik deformasyondan söz etmek mümkün değildir. Buradaki tersinirlik sıcaklığa bağlıdır.

AB bölgesinde olduğu gibi uzamanın başlangıcında gerilim- uzama eğrisinin doğrusal kısmın eğimi elastik modülü verecektir. Eğer polimer gerilim sonuna kadar ideal elastik deformasyon gösterseydi, doğrusal kısmın sonunda polimerin cam gibi kırılması gerekirdi. Fakat polimerik malzemelerin gerilim-uzama eğrisinde doğrusal kısmın bittiği yerde kırılma gözlenmez, polimerin uzaması devam eder. Bundan sonraki uzama miktarı, AB bölgesindeki uzamaya göre çok fazladır. Doğrusal kısmın sonunda gözlenen bu olay, sert olan polimer malzemenin yumuşadığının bir göstergesidir.

Şekildeki düzgün doğrunun devamı olan kesikli çizgilerle gösterilen bölge için artık polimer malzemenin katılığından söz edilemez. Çünkü bu bölgede, katılığın bir ölçüsü olduğu söylenen elastik modülü değeri neredeyse sıfırdır. Bu kesikli çizgilerle belirtilen bölgenin başlangıç noktası, elastik deformasyonun bittiğinin bir göstergesidir.

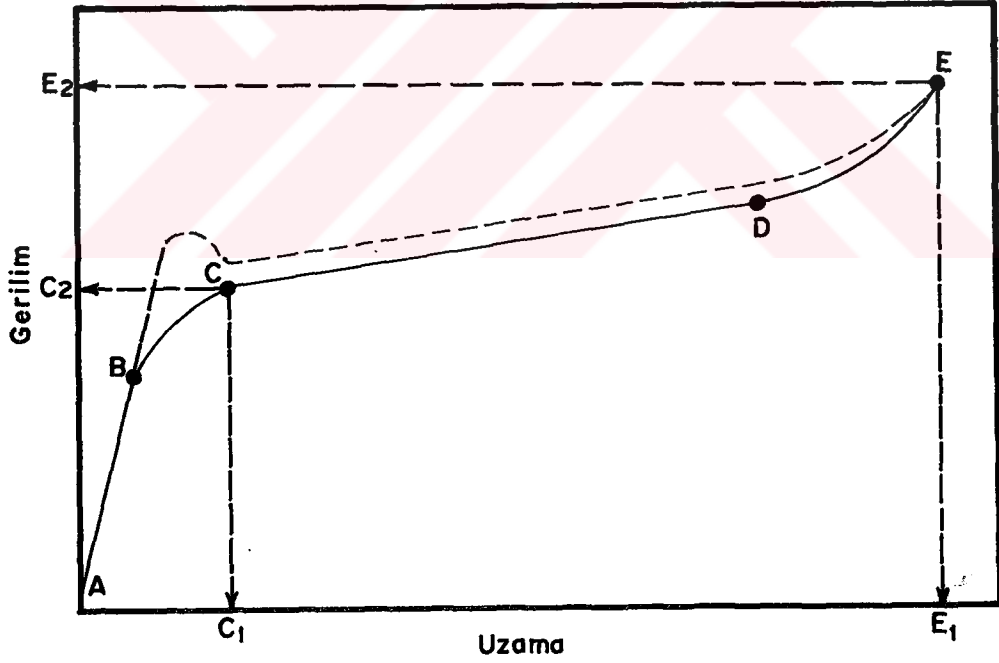
1.2.1.1.2 Viskoz Deformasyon

Viskoz deformasyon akış halini belirtir. Burada uygulanan kuvvetin etkisi ile yapıdaki moleküller birbiri üzerinden kayarak tersinmez olarak yer değiştirirler. Bu deformasyon türünde elastik deformasyonda oluşan bağ ve bağ açılarının tersinir değişiminden söz etmek mümkün değildir. Çünkü, zincirler yüklemeye etkisi ile ağırlık merkezlerini değiştirecek biçimde yer değiştirirler. Bunun sonucu olarak da tamamen yeni ve farklı konuma geçerler. Polimerlerde viskoz deformasyon sonucu oluşan akma olayı istenmeyen bir olaydır ve akma miktarı, polimerin cinsine, yüklemeye miktarına,

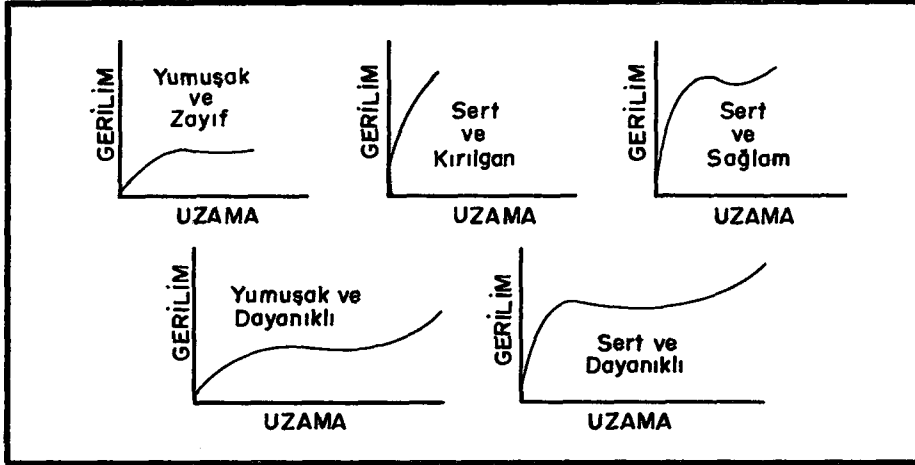
sıcaklığına ve yükleme süresine bağlıdır. Akma yumuşak malzemede daha çabuk ve kolay gözlenirken sert ve dayanıklı malzemede daha zor ve uzun sürede oluşur. Ancak polimerlerde hiç bir zaman ideal viskoz akma gözlenemez.

1.2.1.2 Gerilim- Uzama Eğrileri

Uygulanan gerilime karşı gerilme veya yüzde uzamanın grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğriler, polimer malzemelerinin mekanik özellikleriyle ilgili bir çok bilgi verir. Tipik bir gerilim-uzama eğrisi şekil 1.2.6.'da verilmiştir. Polimerlerin, fiziksel ve kimyasal farklılıkları çeşitli mekanik özelliklere ve gerilim - uzama eğrileri göstermesine sebep olur. Bu çeşitlilik ve özellikler yardımı ile polimerlerin mekanik özelliklerinin türü ve sınıflandırılması yapılabilir. Bu sınıflandırmada, polimer sert, yumuşak, kırılğan, dayanıklı ve zayıf gibi sıfatlarla tanımlanır. Bu sıfatlar, polimerlerden beklenen dayanım ve mekanik direnç hakkında bilgi vermek için kullanılır. Bu sınıflamalara uygun gerilim-uzama eğrileri Şekil 1.2.7.'de verilmiştir.



Şekil 1.2.6. Polimerlerde gerilim-uzama eğrilerinden mekanik özelliklerin belirlenmesi (Pişkin,1987).



Şekil 1.2.7. Polimerlerde gerilim - uzama eğrileri (Tinçer,1984).

Şekil 1.2.6'da görülen eğrinin AB bölgesi doğrusaldır ve polimerik malzemede elastik deformasyonu gösterir. AB eğrisinin eğimi polimerik malzemenin sertliğini gösteren elastik modülünü, (E), doğrunun altında kalan alan da polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan absorplayacağı enerji miktarını verir.

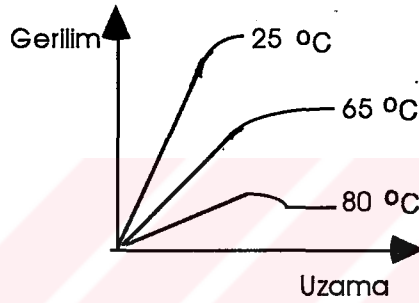
BC bölgesinde viskoelastik deformasyon görülür. Malzemede az da olsa kalıcı deformasyon (akma) olmuştur. C noktasındaki uzama miktarına akma verimi denir. C₂ noktasından okunan değer polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan taşıyacağı yük miktarını verir. C₁ noktasından okunan değer de, polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değeri verir. Bu değer malzemenin elastikiyetini gösterir, başka bir anlatımla elastik sınırı belirler. CD bölgesinde, uygulanan gerilimin değişmemesine karşın, malzeme önemli oranda uzamaktadır. Plastik akma olarak tanımlanan bu değişiklik bir çok plastik malzemede görülür. Bu durumda polimer zincirlerinin birbiri üzerinden kayarak aktığı dolayısıyla şiddetli viskoz deformasyonun olduğu söylenebilir.

Gerilim-uzama eğrisinin DE bölgesinde CD bölgesine göre gerilimde önemli bir artış gözlenir. Bu artış polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlendirilmesi sonucu sertliğin artmasını gösterir. E noktasında kopma gözlenir. E₁ noktasından okunan değer *kopmada uzama* olarak adlandırılır ve bu değer ne kadar büyükse malzeme o kadar dayanıklıdır. E₂ noktasındaki gerilim değeri, polimerik malzemenin kopmadan,

taşıyabileceği yükü gösterir ve *kopma gerilimi* olarak adlandırılır. ABCDE eğrisinin altında kalan alan malzemenin sağlamlığının bir ölçüsüdür. Bu değer ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılığandır.

1.2.1.2.1 Gerilim-uzama eğrilerine sıcaklık etkisi

Gerilim- uzama eğrilerine sıcaklığın etkisinin incelenmesi, malzemenin deformasyona uğradığı sıcaklığın saptanması açısından oldukça önemli bir yer tutar. Gerilim- uzama eğrilerine sıcaklığın etkisi Şekil 1.2.8.'de açıkça görülmektedir.



Şekil 1.2.8. Polimerlerde gerilim-uzama eğrisine sıcaklığın etkisi. (Cowie,1973)

Grafikten de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla elastik modülü değeri azalır. Ayrıca yüklenme sıcaklığının artması kopma noktasındaki gerilimin azalmasına, uzamanın da artmasına yol açar.

1.2.2. Isısal Özellikleri

Polimerler üretim ve kullanım aşamalarında ısıyla etkileştiklerinde gösterecekleri ısısal özelliklerin önceden bilinmesi, polimerlerin üretim maliyetini azaltıcı ve kullanım ömrünü artırıcı önlemlerin alınmasını sağlar. Bu nedenle, polimer kimya ve teknolojisinde ısısal analiz tekniklerinin uygulama alanları çoğalmıştır. Isıtılan polimer camsı geçiş, erime gibi fiziksel, ısısal bozunma gibi kimyasal kaynaklı özellikler gösterir. Bunlar kütle kaybı veya enerji alış verişi eşliğinde olan değişimlerdir ve ısısal analiz teknikleriyle kolayca bulunabilir.

Genel olarak ısısal analiz terimi, ısıtılan bir maddenin fiziksel veya kimyasal özelliğindeki bir değişimi sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir grup tekniği içine alır. Isı etkisiyle maddede meydana gelen değişikliklerin ölçüm şekillerine göre çeşitli ısısal analiz teknikleri geliştirilmiştir. Isı etkisiyle maddedeki kütle kaybını ölçen ısısal analiz tekniğine *Termogravimetri* (TG) denir. Programlı bir şekilde

ısıtılan maddenin kütle kaybını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden termogravimetri *dinamik termogravimetri* (TG) olarak anılır. TG eğrilerinin birinci türevi yani kütle kayıp hızının sıcaklıkla değişimini kaydeden termogravimetriye ise türevsel termogravimetri (DTG) denir. Ayrıca sabit sıcaklıkta ısıtılan maddenin kütle kaybını zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeden termogravimetriye de *izotermal termogravimetri* (ITG) adı verilir.

Programlı bir şekilde ısıtılan bir maddenin sıcaklığı ile o sıcaklıklarda herhangi bir ısısal değişime uğramayan inert bir referans maddesinin sıcaklığı arasındaki farkı (ΔT) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden ısısal analiz tekniğine *diferansiyel termal analiz* (DTA); aynı koşullarda ısı değişim hızını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden ısısal analiz tekniğine de diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) adı verilir. Vakumda ısıtılan maddeden çıkan uçucu ürünlerin toplam basıncını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden ısısal analiz tekniğine de *ısısal uçuculuk analizi* (TVA) denir. Burada çıkan ürünlerin sıvı azot ortamında yoğunlaştırılmasından sonra, oda sıcaklığında ürünler tekrar buharlaştırılarak meydana getirilen basınçları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden ısısal analiz tekniğine ise SATVA denir. Bu şekilde uçuculuklarına göre ayrılan ürünlerin IR, GC ve GC-MS ile nicel ve nitel analizi yapılarak tam bir ısısal bozunma mekanizması ortaya çıkarılır.

Yine, programlı bir şekilde ısıtılan maddenin mekanik özelliklerindeki değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden tekniğe de *termomekanik analiz* (TMA) denir. TMA tekniğinde de izotermal ve dinamik ısıtma koşullarında çalışmak mümkündür. TMA tekniğinde genleşme, girme ve çekme modlarında çalışılarak ısıtılan maddeye ait genleşme-sıcaklık, girme-sıcaklık ve gerilim-uzama eğrileri kaydedilir. Bu eğrilerin değerlendirilmesinden mekanik özellikleri incelenen maddelerin sertlik modülü, elastik (Young) modülü, ısısal genleşme katsayısı, polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı, akma miktarı, kopma noktası v.b. önemli mekanik özelliklerin sayısal değerleri elde edilir. (Laird and Liolius , 1990) .

1.3 POLİMERLERDE CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞI (T_g)

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) polimerik malzemenin sert özellikten yumuşak özelliğe geçişindeki sıcaklık değeridir. Tanım olarak T_g polimer moleküllerinin hareket edebileceği serbest hacmin başlangıçtaki hacmin, % 2.5 değerini aldığı sıcaklıktır (Akovalı,1984). Yani T_g 'de, polimer örneğinin toplam hacminin $1/40^{\text{a}}$ moleküllerce serbest hareketler için kullanılabilir. Yüzde serbest hacmin toplam hacmin %2,5'ine ulaşması ile zincirlerdeki grupların daha kolay hareket etmeleri ve sistemin yumuşamaya başlaması mümkün olur.

Bilindiği gibi T_g , polimerik bir malzemenin kullanım yeri ve koşulları ile o koşullardaki davranışlarını belirlemesinden dolayı polimerler için çok önemli bir parametredir. Entalpi, (H), elastik modülü, (E), ve özgül hacim gibi herhangi bir termodinamik parametrenin sıcaklıkla değişiminden kolaylıkla polimerlerin T_g değerleri bulunabilir. Camsı geçiş sıcaklığı sert fazdan yumuşak faza geçişi karakterize eden ikinci dereceden bir geçiş olduğundan, polimerlerin T_g değerinde yalnızca bir bükülme vardır ve ısı alış verişini yansıtan ani bir geçiş söz konusu değildir.

Bir polimerin T_g değerinin bilinmesi o polimerin kullanım alanının belirlenmesi açısından oldukça önemli bir yer tutar. Günlük yaşamda oda sıcaklığının üstündeki T_g değerine sahip polimerler *sert malzeme* olarak kullanılırken, oda sıcaklığının altındaki T_g değerine sahip polimerler *plastik malzeme* yani esnek malzeme olarak kullanılır. Polimerlerin T_g değerlerini değiştirerek onların kullanım alanlarını genişletmek mümkündür. Polimerlerin T_g değerleri bir çok faktörlerden etkilenir (Hazer,1993). Polimerlerin T_g değerleri,

- a) Zincir türüne, zincirdeki yan gruplara ve süstitüe olmuş gruplar varsa bunların cinsine
- b) Zincir uzunluğuna
- c) Dolgu maddesi, safsızlık, seyreltici, plastikleştirici, v.b. katkı maddelerinin varlığına
- d) Çapraz bağ, kristal yapı ve kopolimer bulunup bulunmadığına
- e) Deney hızına ve örneğin hazırlanması ile ilgili izlenen ısıl yollara bağlıdır.

Polimer zincirinin yapacağı hareketleri etkileyen yan grupların ufak molekül yapısında olması hareket için gerekli serbest hacmin büyümesine yol açar. Bu durumda polimer zincirindeki segmanların hareketi için gerekli serbest hacim değerine (% 2.5) daha kolaylıkla ulaşılabileceği için polimerin camsı geçiş sıcaklığı değeri küçük olur. Zincirdeki yan grupların büyük molekül yapıları olması durumunda zincirlerin hareketi için gerekli yüzde serbest hacim küçüleceğinden bu değeri T_g değerine

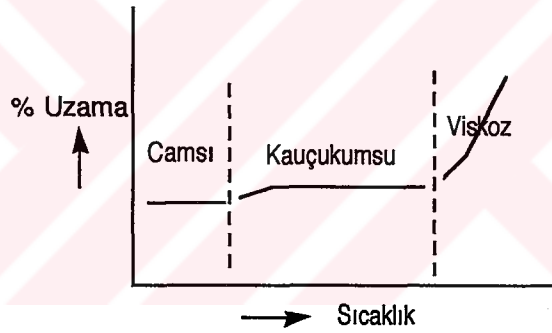
karşılık gelen % 2.5 değerine ulaşması için polimer örneğinin daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekir. Bu nedenle bu tür zincir yapısına sahip polimerlerin Tg değerleri yüksek olur.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı aşağıdaki yöntemlerle saptanabilir (Tager,1978).

- *- Dilatometrik yöntem
- *- Isı kapasitesi ölçümü
- *- Esneklik modülünün ölçümü
- *- Deformasyon ölçümü

Bu yöntemlerden dilatometrik yöntem, esneklik modülü ve deformasyon ölçümü yöntemleri son yıllarda yaygın olarak kullanılan ısısal analiz yöntemlerinden TMA tekniği ile, ısı kapasitesi ölçümü de DSC tekniğiyle yapılır. Ayrıca DTA ile de polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları saptanabilir.

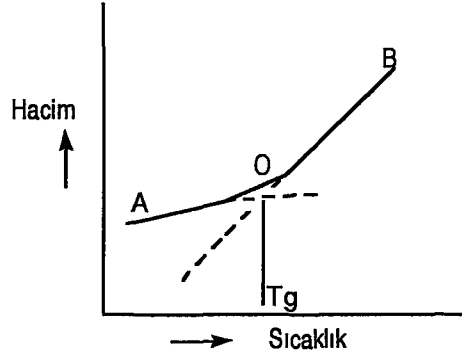
Bir polimer örneğinin uzama-sıcaklık eğrisi şeklinde kaydedilen TMA eğrisi şematik olarak Şekil 1.3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3.1. Polimerlerin % uzama-sıcaklık eğrisi (Tager,1978).

Şekilde görüldüğü gibi, uzama-sıcaklık eğrisindeki camsı katı halden kauçukumsu yumuşak hale geçişi gösteren uzamadaki ilk hızlı artışın olduğu sıcaklık polimer örneğinin Tg değeri olarak belirlenir.

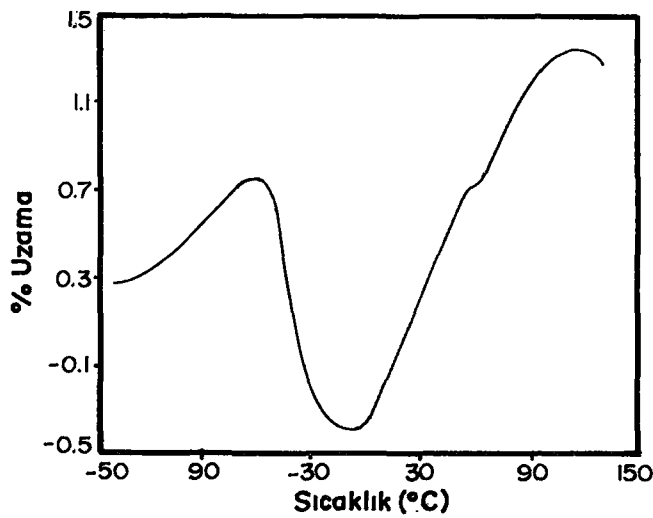
Dilatometrik yöntemle göre polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için, polimerin bir örneği Şekil 1.3.2'de görülen genişleme-sıcaklık değişimini veren TMA eğrileri kaydedilir.



Şekil 1.3.2. Polimerlerde hacimsel genişleme-sıcaklık eğrisi (Tager, 1978).

Şekil 1.3.2.'de AO bölgesi, polimerin camı durumunu, OB bölgesi ise polimerin kauçukumsu durumunu temsil eder. Polimerin hacimsel genişleme-sıcaklık eğrisinin eğimi ısısal genişleme katsayısını verir. Şekilde görüldüğü gibi, kauçukumsu halde polimerin ısısal genişleme katsayısı değeri camı haldekinden daha büyüktür. Camı halden kauçukumsu hale geçiş belli bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği için polimerlerin camı geçiş sıcaklığı tam olarak belirlenemez. Ancak bu geçişin olduğu sıcaklık aralığı belirlenebilir. Şekil 1.3.2.'de görüldüğü gibi hacimsel genişleme-sıcaklık eğrisinin camı ve kauçukumsu hali temsil eden doğrusal kısımlarının uzantılarının kesim noktasından polimer örneğinin camı geçiş sıcaklığı bulunabilir.

Bundan başka, hemen hemen genişleme-sıcaklık eğrilerinin tersi olan polimerin girme-sıcaklık eğrilerinin TMA tekniği kullanılarak kaydedilmesiyle de Tg değeri saptanabilir. Tipik bir girme-sıcaklık eğrisi Şekil 1.3.3 de gösterilmiştir.



Şekil 1.3.3. Polimerlerde girme-sıcaklık eğrisi (Adamic, 1986).

Bu şekilde görüldüğü gibi ısıtılan polimer örneğine probun girmesi $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolayında başlayıp $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolayında son bulmaktadır. Buna göre bu sıcaklıkların merkezi olarak belirlenen camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenir. Bu sıcaklıktan sonra malzeme yumuşamaya başlar (Adamic, 1986).

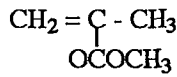


1.4 KULLANILAN MONOMERLER VE TERPOLİMERLEŞME MEKANİZMALARI

1.4.1. Kullanılan Monomerler

1.4.1.1 Metil metakrilat (MMA)

Molekül formülü

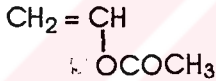


Metil metakrilat

olan metil metakrilat monomeri, yapısındaki C=C bağından dolayı radikal zincir polimerleşmesi yapabilir. Metil metakrilatın farklı elde edilme yöntemleri vardır. Birincisi, asetat-siyanhidrinin önce sülfirik asitle sonra da su ve metil alkolle etkileşmesi sonucu elde edilir. İkincisi, metil metakrilatın polimeri olan polimetil metakrilatın ısısal depolimerleşmesinden elde edilir.

1.4.1.2. Vinil asetat (VA)

Vinil asetatın molekül formülü

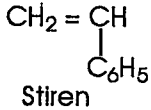


Vinil asetat

şeklinde. Vinil asetat monomeri, vinil grubundaki C=C bağından dolayı radikal zincir polimerleşmesi yapabilir.

1.4.1.3 Stiren (S)

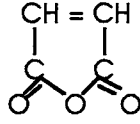
Stirenin molekül formülü



şeklinde ve vinil grubundaki C=C bağından dolayı radikal zincir polimerleşmesi yapabilir.

1.4.1.4. Maleik anhidrit (MA)

Maleik asitteki karboksil gruplarının esterleşmesiyle oluşan bir bileşiktir. Molekül formülü aşağıdaki gibidir.

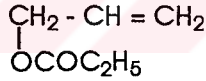


Maleik anhidrit

Maleik anhidritin en büyük özelliği, radikal polimerleşmede kompleks oluşturmasıdır. Kompleks oluşturucular polimerleşme eğilimi düşük monomerlerin polimerleşmesini sağlayıcı maddeler olarak kullanılırlar. Maleik anhidrit genellikle bu kompleks üzerinden kopolimer oluşturur ve bu oluşan kompleks yük-transfer kompleksi olarak adlandırılır (Xiaofang, 1988). Bu şekilde bir çok kopolimer sentezlenmiş ve çeşitli özellikleri incelenmiştir. Akrlamid - maleik anhidrit kopolimerinin ısıl bozunma kinetiği (Vilcu, 1985), metil metakrilat-maleik anhidrit kopolimerinin oluşum mekanizması (Caze, 1978). Bu kopolimerlerdeki maleik anhidrit, polimerleşme sırasında monomer gibi davranarak polimer zincirine dahil olur. Böyle elde edilen kopolimer ya da terpolimere anhidrit grupları üzerinden başka bir monomer aşılama işlemi yapılabilir. Maleik anhidriti diğer kompleks oluşturuculardan ayıran en üstün özelliği budur.

1.4.1.5. Allil propiyonat (AP)

Molekül formülü



Allil propiyonat

olan allil propiyonat yapısındaki allilik çift bağdan dolayı serbest radikal polimerleşme yapabilir.

1.4.2. Terpolimerleşme Mekanizmaları

Bu bölümde sentezlenip karakterizasyonu yapılan üç terpolimerin terpolimerleşme mekanizmalarına değinilmiştir. Bunlar,

- 1 - Maleik anhidrit - stiren - metil metakrilat
- 2 - Maleik anhidrit - stiren - allil propiyonat
- 3 - Maleik anhidrit - stiren - vinil asetat

terpolimerleridir.

Bu sistemlerde terpolimerleşme elektron veren-elektron alan komplekslerin oluşması ile gerçekleşir. Buradaki 2 ve 3 sisteminde bir elektron alan, iki elektron

veren monomerik birim vardır. Bu nedenle bu sistemlerde iki tip kompleks oluşmaktadır. Bunlar,

a) Maleik anhidrit stiren ve Maleik anhidrit allil propiyonat

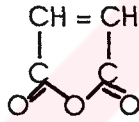
b) Maleik anhidrit stiren ve Maleik anhidrit vinil asetat

1 sisteminde ise sadece bir tip elektron alan-elektron veren kompleksi oluşabilir. O da, maleik anhidrit stiren kompleksidir. Metil metakrilat, maleik anhidrit ile kuvvetli sterik engelden dolayı kompleks oluşturamaz.

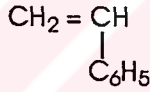
1.4.2.1 Metil metakrilat - Stiren- Maleik anhidrit Terpolimerinin Oluşum Mekanizması:

Maleik anhidrit- stiren- metil metakrilat terpolimerinin oluşmasında zincirin büyümesi AZBN ile başlangıçta oluşturulan aktif merkezlere maleik anhidrit stiren kompleksinin ve serbest metil metakrilat moleküllerinin bağlanmasıyla gerçekleşir. Bu nedenle, oluşan terpolimerde farklı monomerik birimlerin belli bir düzen içinde sıralanması beklenemez.

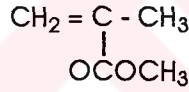
Bu terpolimerde kullanılan monomerler metil metakrilat, stiren ve kompleks oluşturucu olan maleik anhidritin molekül formülleri aşağıda verilmiştir.



Maleik anhidrit



Stiren

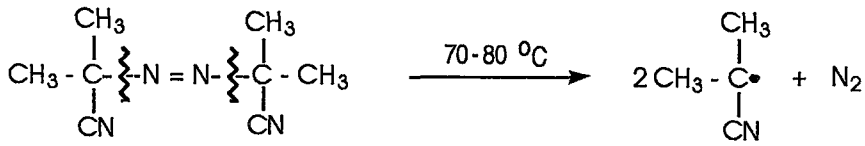


Metil metakrilat

Bu polimerlerin terpolimerleşme mekanizması, AZBN'in parçalanmasıyla serbest radikallerin oluşması, elektron alıcı-elektron verici olan maleik anhidrit ve stirenin kompleks oluşturması, serbest radikallerle oluşan kompleks ve metil metakrilatın etkileşmesiyle zincirin büyümesi ve iki aktif merkezin birleşmesiyle oluşan sonlanma aşamalarından oluşmaktadır.

a) Serbest radikallerin oluşması:

Serbest radikallerin oluşması AZBN'in ısısal parçalanması ile gerçekleşir.



AZBN

AZBN, ısı etkisiyle yukarıda görüldüğü gibi parçalanarak ilk radikali oluşturur.

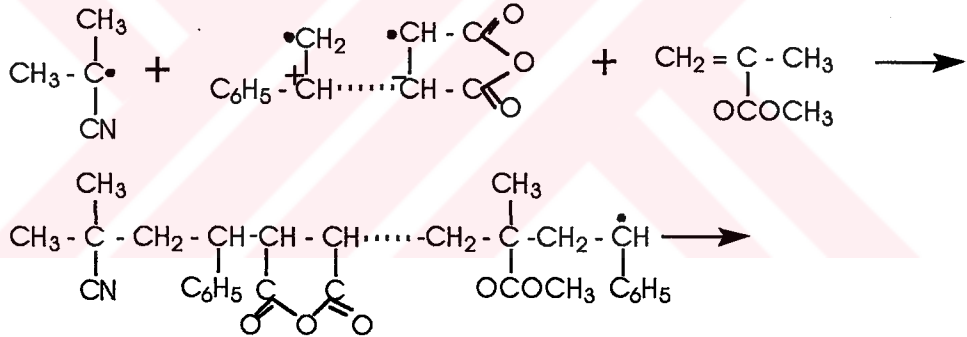
b) Kompleks oluşumu

Bu aşamada maleik anhidrit stirenle etkileşerek aşağıda görüldüğü gibi maleik anhidrit····stiren kompleksini oluşturur.



c) Zincir büyümesi

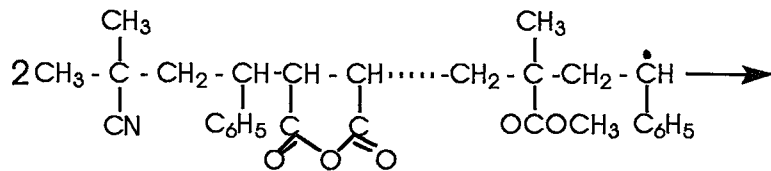
Bu aşamada ise daha önceki basamaklarda oluşan serbest radikal, maleik anhidrit····stiren kompleksi ve metil metakrilat monomeri aşağıda verilen tepkimede görüldüğü gibi etkileşir. Buna göre radikal maleik anhidrit····stiren kompleksi ve metil metakrilat birimlerinden oluşan makroradikaller oluşturur.



Oluşan bu makroradikale gelişigüzel olarak maleik anhidrit····stiren kompleksi ve metil metakrilat katılmasıyla zamanla daha büyük makroradikaller oluşur ve böylece zincir büyümesi sağlanır.

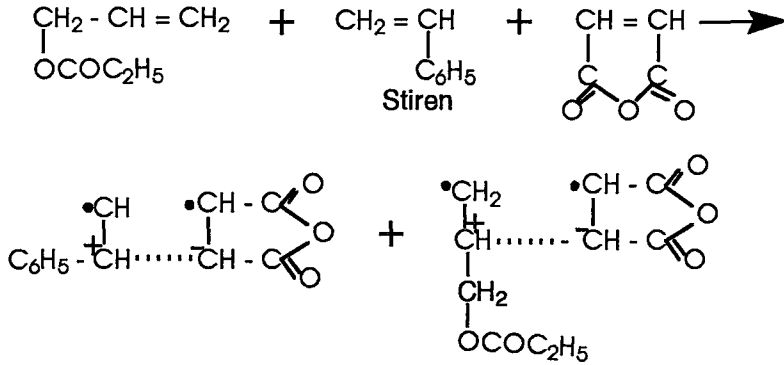
d) Zincir sonlanması

Zincir sonlanması, ortamdaki radikalik zincir uçlarının birbirleriyle birleşerek radikalik özelliğinin kaybedilmesiyle gerçekleşir.



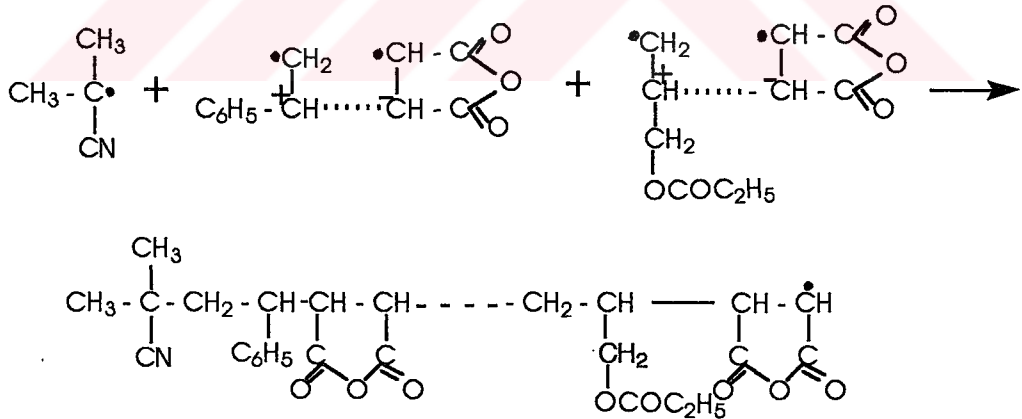
b) Kompleks oluşması

Bu aşamada maleik anhidrit stirenle ve allil propionat ile etkileşerek aşağıda görüldüğü gibi maleik anhidrit····stiren ve maleik anhidrit····allil propionat komplekslerini oluşturur.



c) Zincir büyümesi

Bu aşamada ise daha önceki basamaklarda oluşan serbest radikal, maleik anhidrit····stiren kompleksi ve maleik anhidrit····allil propionat kompleksi aşağıda verilen tepkimede görüldüğü gibi etkileşir. Buna göre radikal maleik anhidrit····stiren ve maleik anhidrit····allil propionat birimlerinden oluşan makroradikaller elde edilir.



Bu şekilde, kompleksler de bu radikal uca katılarak zincirin büyümesi devam eder.

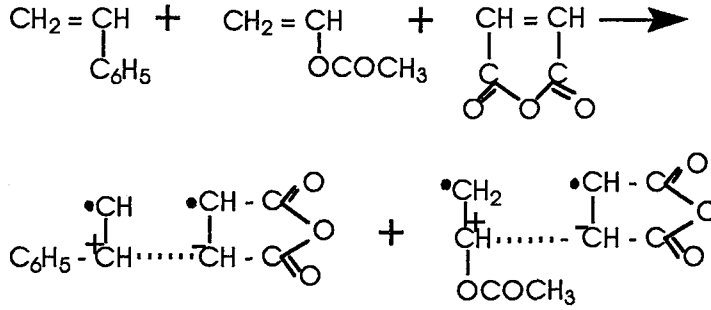
d) Zincir sonlanması:

Zincirin sonlanması makroradikallerin birbiriyle bağlanmasıyla gerçekleşir. Ortamda bulunan farklı uzunluktaki iki makroradikal birer elektronlarını ortaklaşa kullanarak bağ yaparlar ve radikalik özelliklerini kaybederler. Böylece zincir sonlanır.

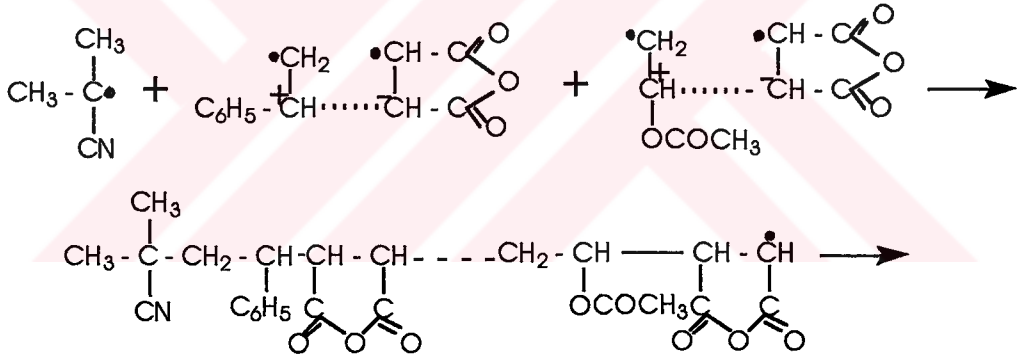
AZBN ısı etkisiyle parçalanarak ilk radikali oluşturur.

b) Kompleks oluşması

Bu aşamada, oluşan maleik anhidrit····stiren kompleksi ile maleik anhidrit····vinil asetat komplekslerinin birleşmesi ve makroradikal oluşturmaları söz konusudur.



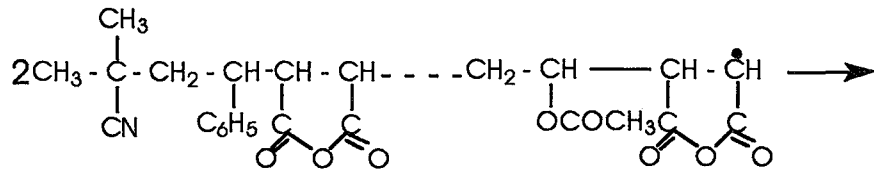
c) Zincir büyümesi



Bu radikal gibi, başka radikallerin oluşması devam ederek makroradikaller oluşur.

d) Zincir sonlanması:

Zincirin sonlanması makroradikallerin birbiriyle bağlanması sonucu gerçekleşir. Aynı uzunlukta veya farklı uzunluktaki iki makroradikal birer elektronlarını ortaklaşa kullanarak bağ yaparlar



2. KULLANILAN KİMYASALLAR VE DENEYSEL TEKNİK

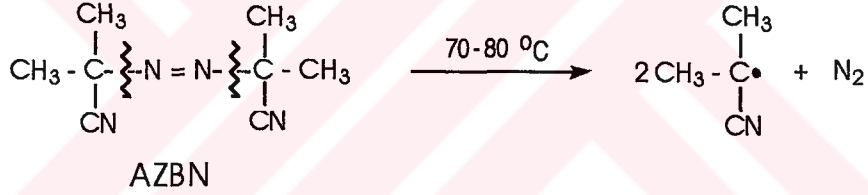
2.1. Deneyin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi (SİVAS) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarı ve Fen Edebiyat Fakültesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (FEMAL)'ında Eylül 1993-Eylül 1994 tarihleri arasında yapılmıştır.

2.2. Kullanılan Kimyasallar

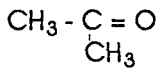
i) Azo-bis-izobütironitril (AZBN)

Radikal polimerleşmede aktif merkezlerin oluşması, bir kaç farklı yöntemle gerçekleştirilir. Bu çalışmada başlatıcı kullanılarak aktif merkezlerin oluşması sağlandı. Bu başlatıcı bir organik bileşik olan azo-bis-izobütironitrildir. Çok yaygın olarak kullanılan bu bileşik 70-80 °C civarında ısıl parçalanmaya uğrayarak aşağıdaki şekilde iki tane serbest radikal oluşturur.



ii) Aseton

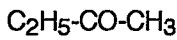
Molekül formülü



olan aseton bu çalışmada sentezlenen her üç terpolimerin de çözücüsüdür. Bu nedenle toz halinde elde edilen terpolimerlerin aseton çözeltisinden döküm yöntemiyle filmlerinin elde edilmesinde Merck ürünü % 99 saflıkta aseton kullanılmıştır.

iii) Bütanon

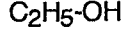
Molekül formülü



olan ve % 95 saflıkta "BDH Laboratory Reagents" firması ürünü, bütanon bu çalışmada terpolimerleşmeye katılan monomerlerin çözücüsü olarak kullanılmıştır.

iii) Etil alkol

Molekül formülü



olan yerli ürün etil alkol, sentez sonrasında oluşan terpolimerlerin çöktürülmesinde kullanılmıştır

2.3. Deneysel Teknik**2.3.1. Metil metakrilatın Elde Edilmesi**

Bu çalışmada kullanılan metil metakrilat, polimetil metakrilatın ısısal depolimerleşmesi sonucunda elde edilmiştir. Depolimerleşme yöntemiyle metil metakrilat şu şekilde elde edildi:

Ticari ismi pleksiglas olan polimetil metakrilat, küçük parçalar halinde damıtma balonuna konularak, kontrollü bir şekilde ısıtıldı. Yaklaşık 100-105 °C dolayında metil metakrilat monomeri sıvı olarak elde edildi.

2.3.2. Vinil asetatın Temizlenmesi

Bu çalışmada kullanılan vinil asetat monomeri % 99 saflıkta ve inhibitör olarak 15 ppm hidrokinon içeren Merck ürünüdür. Terpolimerleşmede kullanılmadan önce içindeki inhibitör şu şekilde temizlendi:

Ayırma hunisine 50 mL vinil asetat alınıp üzerine her defasında 15-20 mL % 10' luk NaOH çözeltisi eklenerek 8-10 kez yıkandı. Her yıkamada ayırma hunisinin altında oluşan kahverengi faz atıldı. Alttan alınan faz, % 10' luk NaOH çözeltisinin rengini alıncaya kadar yıkama işlemine devam edildi. Son bir kez de su ile yıkanarak bir beherde alındı ve içine CaCl₂ konularak bir gece bekletildi. Bir gün sonra beherden süzülen vinil asetat basit damıtma balonuna konularak damıtıldı ve 66-68 °C arasında temiz ve berrak bir sıvı olan vinil asetat elde edildi.

2.3.3. Stirenin Temizlenmesi

Bu çalışmada kullanılan stiren % 99 saflıkta ve inhibitör olarak 40-50 ppm hidrokinon içeren Fluka AG ürünüdür. Basit damıtma yoluyla 50 cm³ kadar stiren damıtılarak saflaştırıldı ve 138 °C dolayında temiz berrak bir sıvı olan stiren alındı. Bu damıtılan stiren, terpolimer elde edilmesinde kullanıldı.

2.3.4 Örneklerin Hazırlanması

TMA ölçümlerinde, terpolimer örnekleri film halinde kullanılmıştır. Bunun için 250 mg terpolimer örnekleri 10 cm³ asetonda çözüldü. Bu çözelti Petri kaplarına boşaltılarak çözücünün uzaklaştırılması sağlandı. Çözücüsü tamamen uçtuktan sonra şeffaf film halinde örnekler elde edildi . Bu film halindeki örnekler havada kurumaya bırakıldı ve kısa bir süre sonra filmler kendiliğinden kap yüzeyinden ayrıldı.

2.3.5. Isısal İşlemler

Film haline getirilen örnekler, Shimadzu TMA 50 termomekanik analizörde farklı çalışma testlerine göre uygun boyutlarda kesilerek deneyler gerçekleştirildi. Bu film boyutları, çekme modunda çalışılırken kare şeklinde ve 5x5 mm boyutlarında, girme modunda çalışırken ise yaklaşık 3x3 mm boyutlarındadır. Girme modunda terpolimer örnekleri, probun altına uygun şekilde yerleştirilerek 1g sabit yük altında, 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve hava atmosferinde 200 °C'a kadar ısıtılmıştır. Çekme modunda ise iki çene arasına tutturulan film, 25 , 35, 55 ve 75 °C sabit sıcaklıkta 50 g dk⁻¹ yükleme hızıyla 200 g'a kadar yüklenildikten sonra aynı hızla yük kaldırılarak ilk hale gelinmek suretiyle gerilim-uzama eğrileri kaydedilmiştir. Bundan başka, 25 g dk⁻¹ yükleme ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızıyla kopma noktasına kadar yüklenerek ve ısıtılarak film halindeki terpolimer örneklerinin gerilim-uzama eğrileri kaydedildi.

Shimadzu DT-30 model termogravimetride toz halindeki terpolimer örnekleri 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve hava atmosferinde 600 °C'a kadar ısıtılarak her bir örneğin termogramları kaydedildi.

Ayrıca, Shimadzu 50 model DTA ile her üç terpolimerin 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve hava atmosferinde 600 °C'a kadar ısıtılarak her bir örneğin DTA eğrileri kaydedildi.

2.3.6. Spektroskopik İşlemler

Spektroskopik işlemler yalnızca terpolimerlerin nitel analizi için kullanılmıştır. Bunun için Perkin Elmer FTIR 1600 spektrofotometresi kullanılmış ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları NaCl hücresi kullanılarak alınmıştır.

2.3.7. Viskozimetrik İşlemler

Bu çalışmada sentezlenen terpolimerlerin Mark-Houwink sabitlerinin literatürde bulunmaması nedeniyle mol kütleleriyle orantılı olarak değişen limit viskozite sayıları bulunmuş ve mol kütleleri yerine göreceli karşılaştırmalarda kullanılmıştır.

Bunun için her üç terpolimerin 0.1 g dL⁻¹ derişiminde çözeltileri hazırlandı. Ubbelohde viskozimetresinde 25 cm³ çözücü ve çözeltilinin ayrı ayrı akış süreleri saptandı. Bu deneysel değerler, Solomon-Ciuta eşitliğinden yararlanarak tek nokta ölçüm yöntemine göre her bir terpolimer örneğinin limit viskozite sayıları bulunmasında kullanıldı.

2.3.8. Sentez Deneyleri

i) Metil metakrilat-Stiren-Maleik anhidrit Terpolimeri

Büyük bir deney tüpüne 3.675 g (0.0375 mol) maleik anhidrit, 10 cm³ bütanon içinde çözülmüş ve üzerine 2.1 cm³ (0.01875 mol) stiren ve 1.9 cm³ (0.01875 mol) metil metakrilat ile 0.0246 g AZBN eklenmiş ve toplam hacim 25 cm³ oluncaya kadar bütanon eklenmiştir. Tüpün ağzı bir tıpa ile kapatılır. Bu karışımın bulunduğu deney tüpü, sıcaklığı 70 °C olan su banyosunda 1 saat bekletilir. Bu sırada zamanla tüpün içindeki karışımın viskozitesi artar. Su banyosundan çıkarılan deney tüpü, oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır, daha sonra soğuyan bu karışım, 250 cm³ lik bir beherdeki 50-60 cm³ etil alkol üzerine karıştırılarak boşaltılır. Bu sırada beyaz renkli madde çöker. Çöken bu madde dekantasyon ile ayrılarak bir kaç kez daha etil alkol ile yıkandıktan sonra havada kurutulur. Nem ve alkol kalıntısını tamamen uzaklaştırmak için 35 °C ve 600 mmHg basınçta vakum etüvünde de kurutulur.

Bu madde içinde istenmeyen polimerler, polistiren ve polimetil metakrilat oluşması da söz konusudur. Bundan dolayı bu polimerlerin oluşabileceği göz önünde tutularak bu polimerlerin ortamdaki uzaklaşması gerekir. Bunun için şu işlemler yapıldı. Kurutulan madde önce oluşabilecek polistirenin çözünmesi için bir gün süreyle toluende bekletildi. Toluenden süzülerek ayrılan madde vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra oluşabilecek polimetil metakrilatın çözünmesi için bir gün süreyle kloroform içinde bekletildi ve kloroformdan süzülerek ayrıldı.

ii) Vinil asetat-Stiren-Maleik anhidrit Terpolimeri

Bu deneyde metil metakrilat-stiren-maleik anhidrit terpolimerinin sentez deneyinden farklı olarak metil metakrilat yerine 2.2 cm³ (0.01875 mol) vinil asetat kullanılmıştır. Diğer işlemler 2.3.8. i) de anlatılan yöntemle aynıdır.

iii) Allil propiyonat--Stiren-Maleik anhidrit Terpolimeri

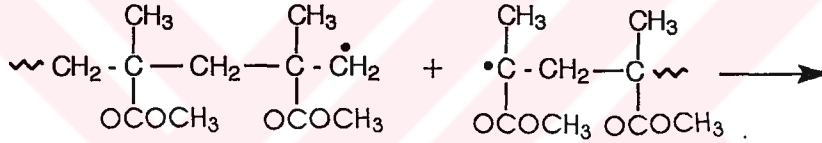
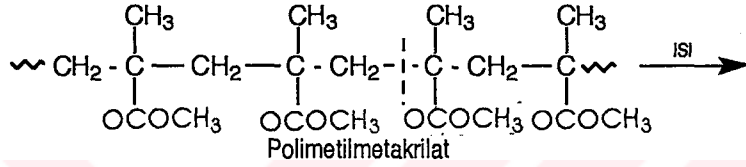
Bu deneyde de metil metakrilat-stiren-maleik anhidrit terpolimerinin sentez deneyinden farklı olarak metil metakrilat yerine 2.4 cm³ (0.01875 mol) allil propiyonat kullanılmıştır. Diğer işlemler 2.3.8. i) de anlatılan yöntemle aynıdır.

3 DENEYSEL BULGULAR

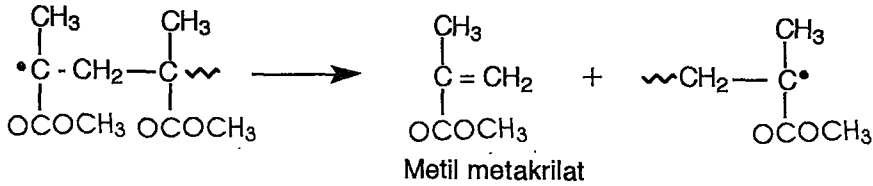
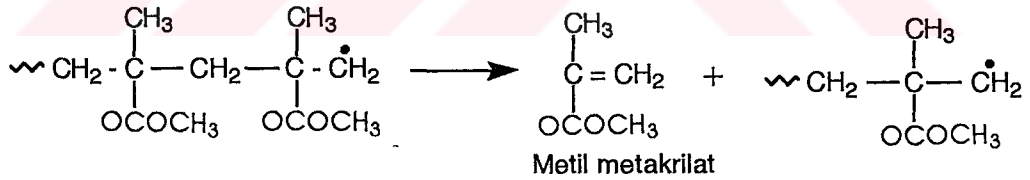
3.1. Spektroskopik Bulgular

3.1.1 Metil metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu

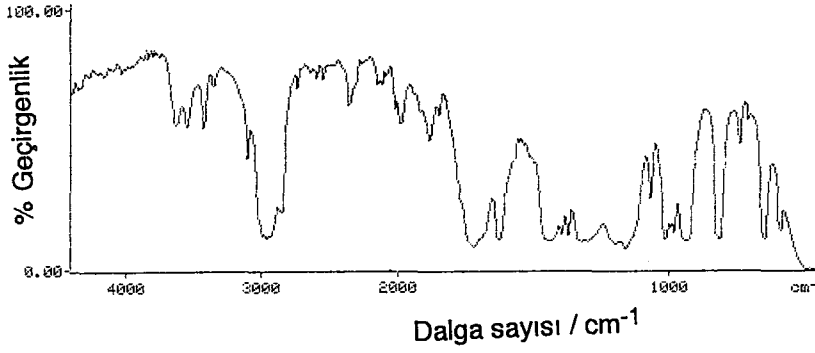
Bu çalışmada kullanılan metil metakrilat, ticari ismi pleksiglas olan polimetil metakrilatın ısıl depolimerleşmesiyle laboratuvarında elde edilmiştir. Burada geçerli olan ısıl depolimerleşme tepkime mekanizması aşağıda verilmiştir (Ekberov; Basan, 1995).



Oluşan bu iki makroradikal de metil metakrilat vermek üzere aşağıdaki şekilde parçalanır (Ekberov; Basan, 1995).



Laboratuvarında elde edilen metil metakrilat monomerinin karakterizasyonu için NaCl hücresi kullanılarak FTIR spektrumu kaydedilmiş ve Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



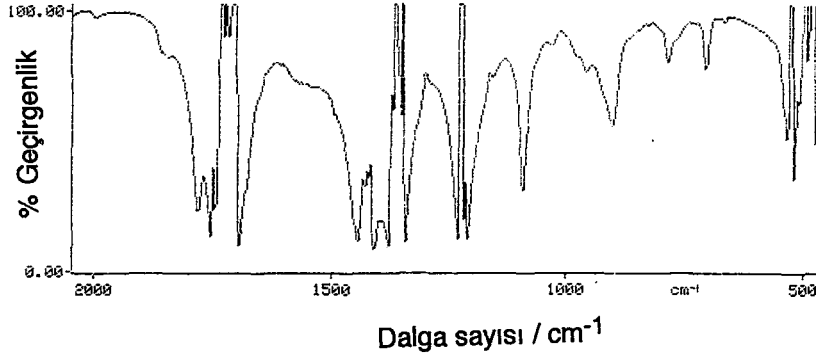
Şekil 3.1 Metil metakrilat monomerinin FTIR spektrumu

Bu spektrumda görülen 1730 cm^{-1} deki C=O bandı , 1640 , 985 ve $940 - 920\text{ cm}^{-1}$ deki C=C çift bağ bandı, 1020 cm^{-1} deki C-O-C bandı ve $1330-1300\text{ cm}^{-1}$ deki ester bandı metil metakrilat monomeri için karakteristik bandlardır. (IR atlas). Ayrıca bu FTIR spektrumu, IR atlasındaki metil metakrilat spektrumuyla karşılaştırılmış tüm ayrıntılarıyla iki spektrumun aynı olduğu gözlenmiştir.

Bundan başka metil metakrilat için $100-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ("Handbook" Lide,1992) verilen kaynama noktası belirlenmiş ve elde edilen monomer için bu değer $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. Bu iki değerlendirme sonucunda elde edilen sıvı maddenin saf metil metakrilat monomeri olduğu sonucuna varılmıştır.

3.1.2 Terpolimerlerin Karakterizasyonu

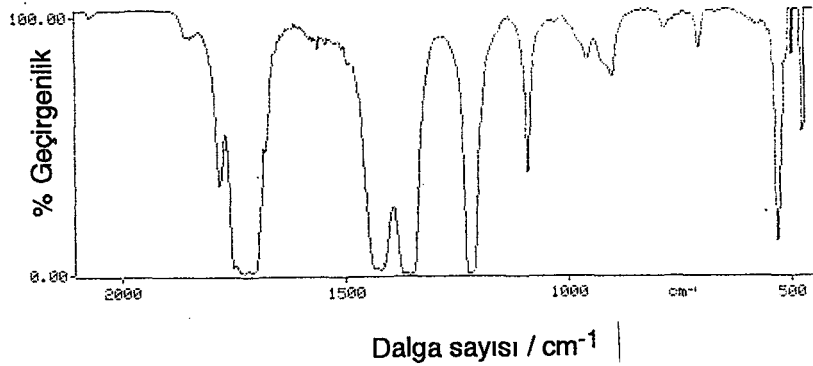
Bu çalışmada sentezlenen metil metakrilat-stiren-maleik anhidrit, vinil asetat-stiren-maleik anhidrit ve allil propionat-stiren-maleik anhidrit terpolimerinin spektroskopik karakterizasyonu için her bir terpolimerden 10 mg örnek alınarak 15 cm^3 asetonda çözülmüştür. Elde edilen çözeltilerin uygun miktarı NaCl hücrelere konularak FTIR spektrumları çekilmiştir. Bu spektrumlar Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Metil metakrilat-stiren-maleik anhidrit terpolimerinin FTIR spektrumu

Şekil 3.2 deki spektrumda görülen $1760-1690 \text{ cm}^{-1}$ deki C=O bandı , 1450 , 760 ve 703 cm^{-1} deki fenil bandları , 1220 ve 1090 cm^{-1} deki C-O-C bandları ve 1345 cm^{-1} deki anhidrit grubunun bandı bu terpolimer için karakteristik bandlardır.

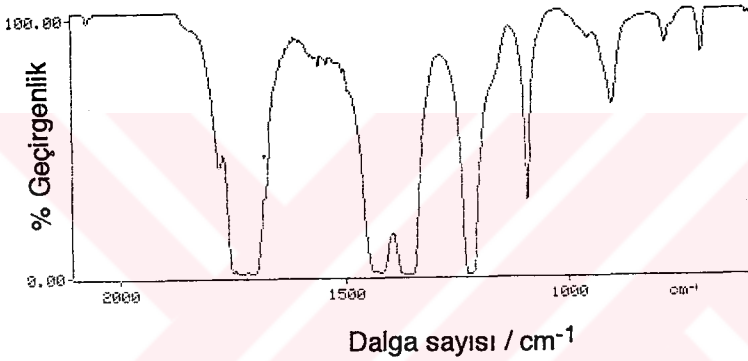
Bunlardan $1760-1690 \text{ cm}^{-1}$ deki C=O bandı terpolimer molekülündeki metil metakrilat birimlerinin, 1450 , 760 ve 703 cm^{-1} deki fenil bandları stiren birimlerinin, 1220 ve 1090 cm^{-1} deki C-O-C bandı ve 1345 cm^{-1} deki bandı da anhidrit birimlerinin varlığını gösteren karakteristik bandlardır.



Şekil 3.3 Vinil asetat-stiren-maleik anhidrit terpolimerinin FTIR spektrumu

Şekil 3.3 deki spektrumda görülen $1760-1710\text{ cm}^{-1}$ deki C=O bandı , 1450 ve 706 cm^{-1} deki fenil bandları , 1220 ve 1090 cm^{-1} deki C-O-C bandları ve 1340 cm^{-1} deki anhidrit grubunun bandı bu terpolimer için karakteristik bandlardır.

Bunlardan $1760-1710\text{ cm}^{-1}$ deki C=O bandı terpolimer molekülündeki metil metakrilat birimlerinin, 1450 ve 706 cm^{-1} deki fenil bandları stiren birimlerinin, 1220 ve 1090 cm^{-1} deki C-O-C bandı ve 1340 cm^{-1} deki band da anhidrit birimlerinin varlığını gösteren karakteristik bandlardır.



Şekil 3.4 Allil propiyonat-stiren-maleik anhidrit terpolimerinin FTIR spektrumu

Şekil 3.4 deki spektrumda görülen $1760-1710\text{ cm}^{-1}$ deki C=O bandı , 1450 ve 706 cm^{-1} deki fenil bandları , 1220 ve 1090 cm^{-1} deki C-O-C bandları ve 1346 cm^{-1} deki anhidrit grubunun bandı bu terpolimer için karakteristik bandlardır.

Bunlardan $1760-1710\text{ cm}^{-1}$ deki C=O bandı terpolimer molekülündeki metil metakrilat birimlerinin, 1450 ve 706 cm^{-1} deki fenil bandları stiren birimlerinin, 1220 ve 1090 cm^{-1} deki C-O-C bandı ve 1346 cm^{-1} deki bandı da anhidrit birimlerinin varlığını gösteren karakteristik bandlardır.

3.2. Viskozimetrik Bulgular

Sentezlenen terpolimerlere ait Mark Houwink sabitlerinin literatürde bulunmaması ve diğer mutlak yöntemlerle polimerlerin mol kütlelerini belirleme olanaklarının bulunmaması nedeniyle mol kütleleriyle orantılı olarak değiştiği bilinen limit viskozite sayıları bulunmuştur. Terpolimerlerin asetondeki çözeltilerinden elde edilen veriler Solomon-Ciuta eşitliği (Rabek,1980) kullanılarak tek nokta ölçüm yöntemine göre

değerlendirilmiş ve MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerleri için limit viskozite sayıları (L.V.S) çizelge 3.1.'de verilmiştir.

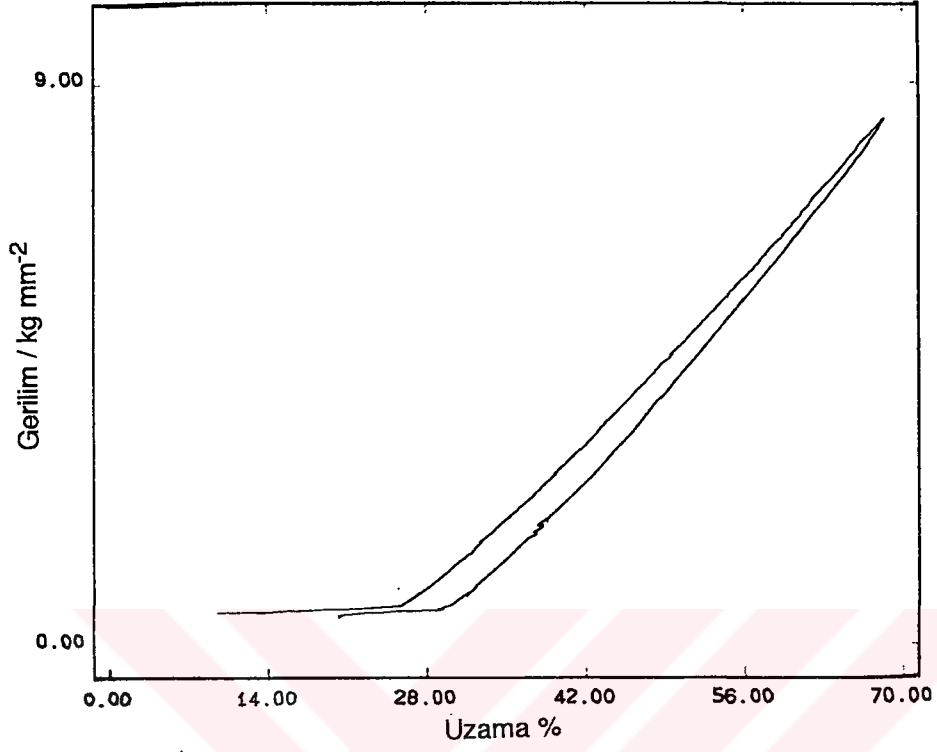
Çizelge 3.1. Terpolimerlerin L.V.S. değerleri.

	MMA-S-MA	VA-S-MA	AP-S-MA
L.V.S / dL g ⁻¹	0.436	0.623	0.800

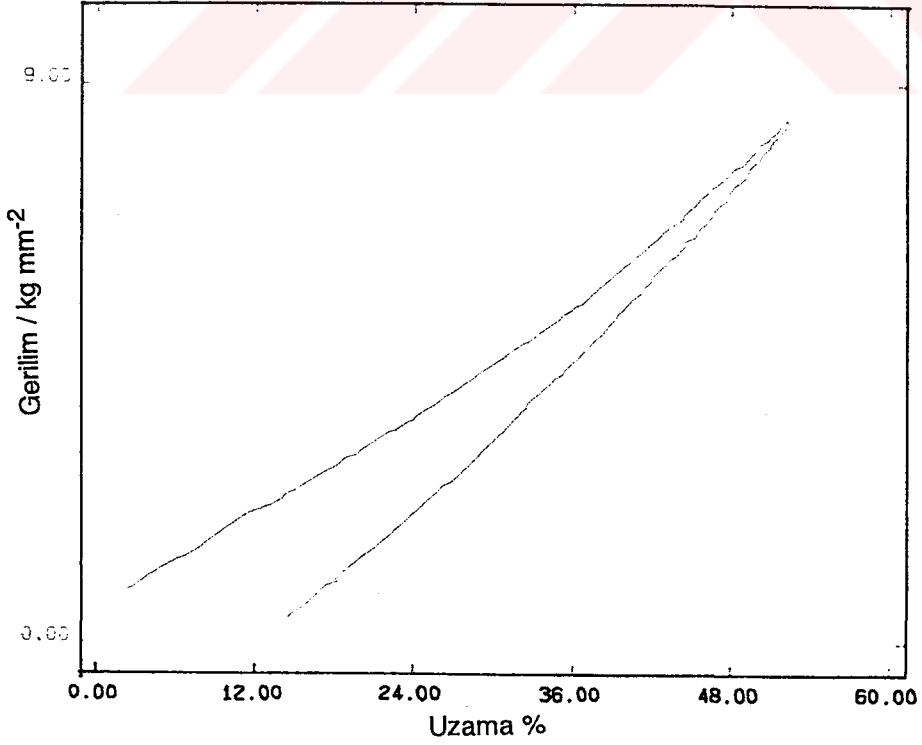
3.3. Termomekanik Analiz Bulgular

Sentezlenen terpolimerlerin termomekanik analizlerini yapılabilmesi için her bir terpolimerin gerilim-uzama eğrileri, girme-sıcaklık eğrileri TMA analizöründe kaydedilmiştir. Her bir terpolimerin 25, 35, 55 ve 75 °C da izotermal olarak kaydedilen gerilim-uzama eğrileri, Şekil 3.5 - Şekil 3.16 verilmiştir.

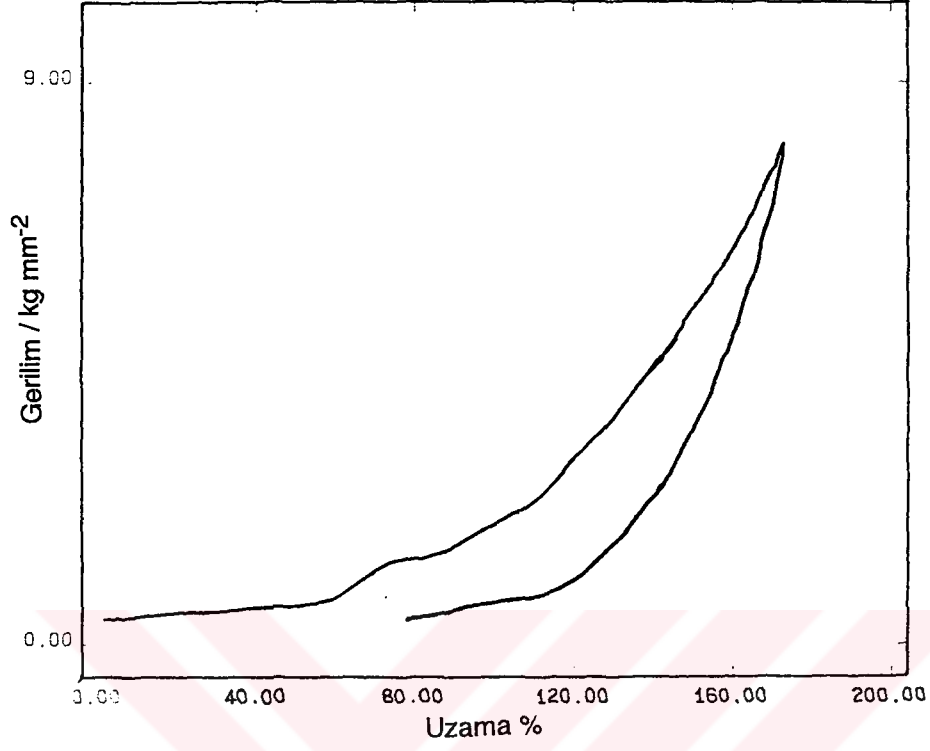
Bu eğrilerin kaydedilmesindeki amaç her bir terpolimerin belirli sıcaklıklardaki yük altındaki deformasyonun mekanik ve termodinamik açıdan tersinirliğini ve kalıcı akma miktarlarını ortaya çıkarmaktır.



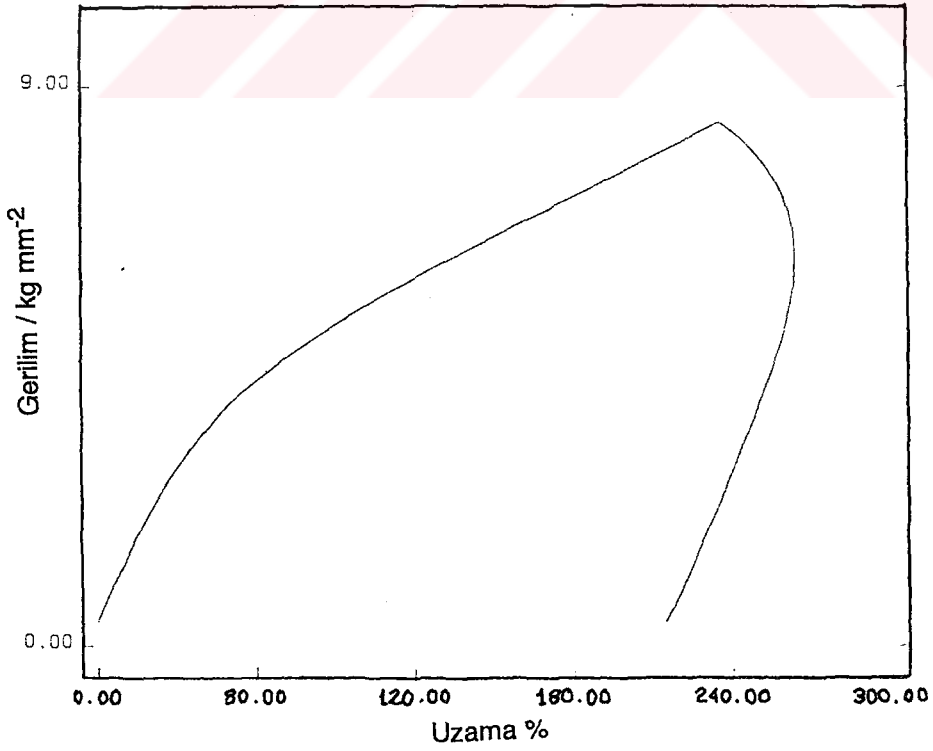
Şekil 3.5 MMA-S-MA terpolimerinin 25 °C de gerilim-uzama eğrisi



Şekil 3.6 MMA-S-MA terpolimerinin 35 °C de gerilim-uzama eğrisi



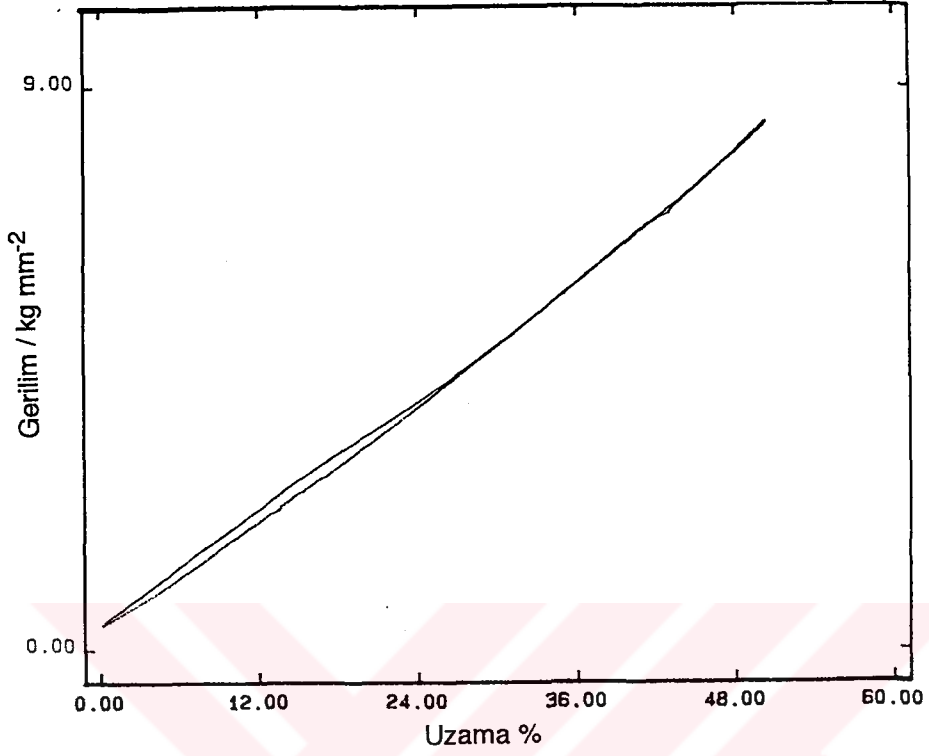
Şekil 3.7 MMA-S-MA terpolimerinin 55 °C de gerilim-uzama eğrisi



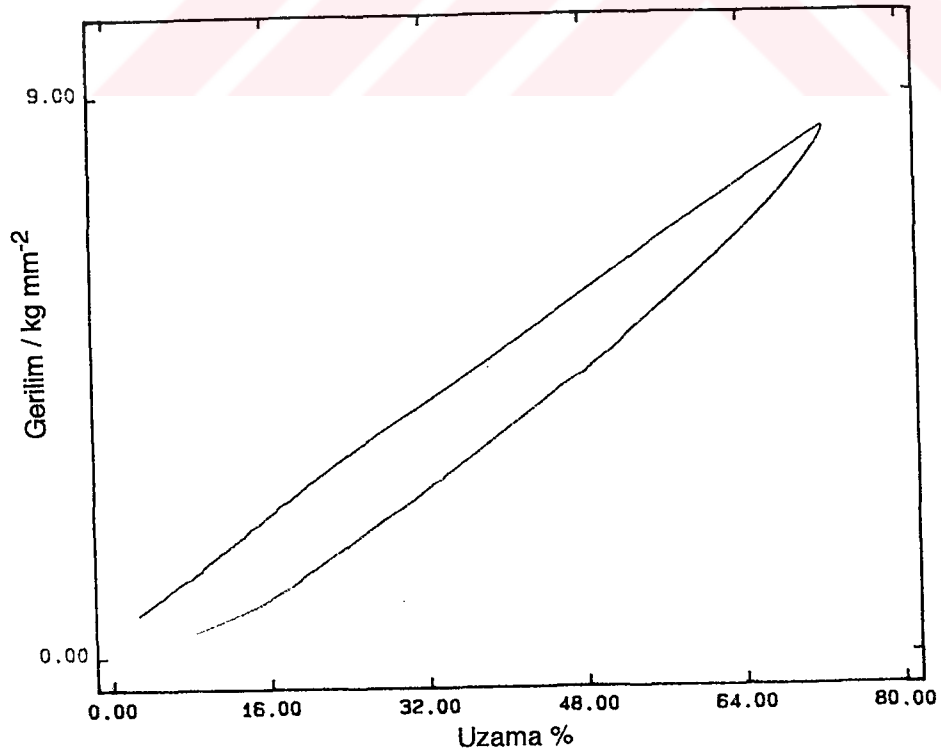
Şekil 3.8 MMA-S-MA terpolimerinin 75 °C de gerilim-uzama eğrisi

Şekil 3.5 - Şekil 3.8 de görülen gerilim-uzama eğrileri incelendiğinde MMA-S-MA terpolimerinin 25 °C da kabaca mekanik ve termodinamik tersinirlik gösterdiği sıcaklıklar arttıkça deformasyondaki mekanik ve termodinamik tersinmezliğin arttığı gözlenmektedir. Ayrıca deformasyonlardaki tersinmezlik özelliğindeki artış ile ortaya çıkan kalıcı akma miktarları da sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Bunlar sırasıyla 25 ve 35 °C de çok önemsiz olan kalıcı akma miktarları 55 °C da yaklaşık % 80 ve 75 °C de % 210 olarak bulunmuştur.

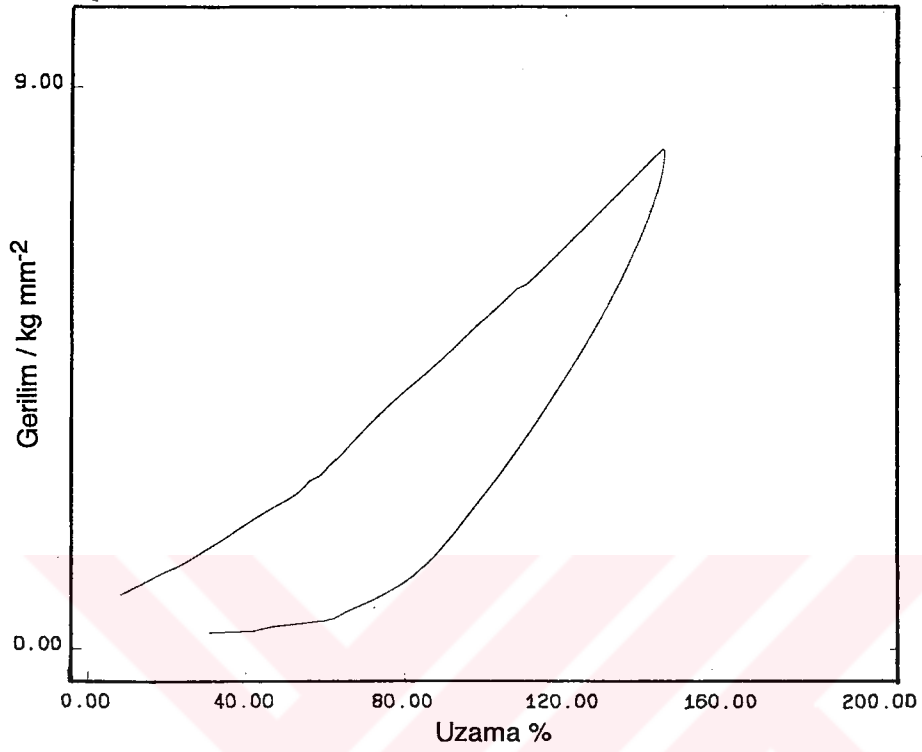




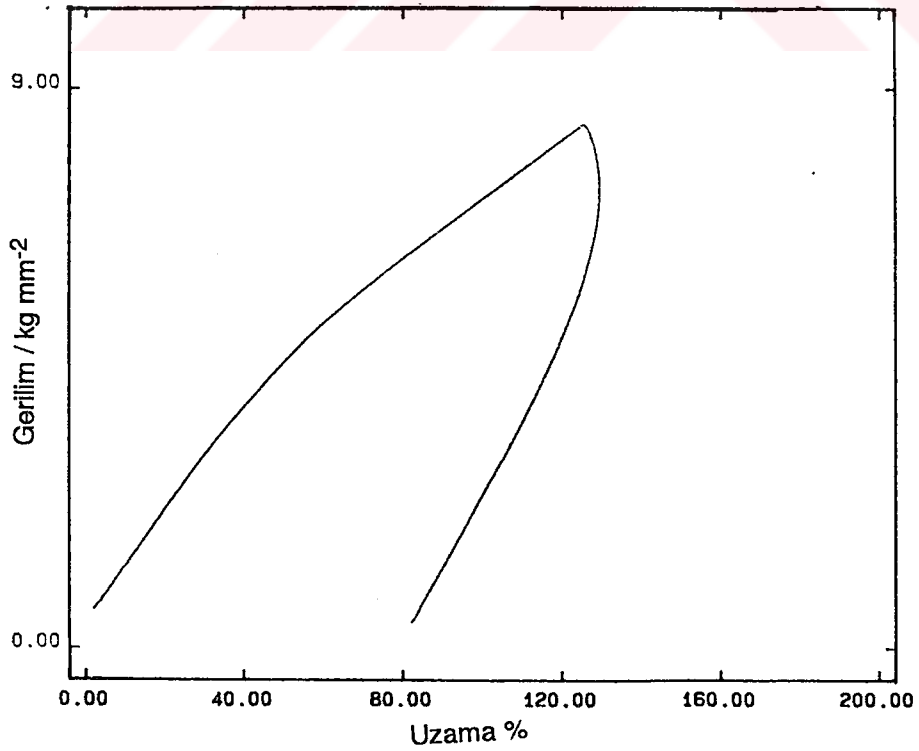
Şekil 3.9 VA-S-MA terpolimerinin 25 °C de gerilim-uzama eğrisi



Şekil 3.10 VA-S-MA terpolimerinin 35 °C de gerilim-uzama eğrisi



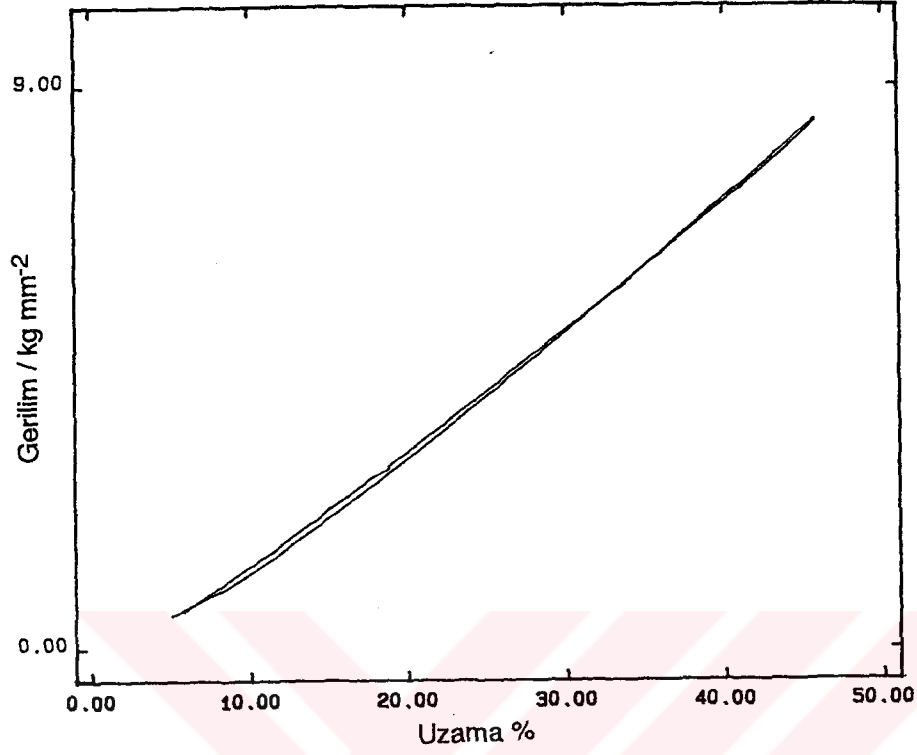
Şekil 3.11 VA-S-MA terpolimerinin 55 °C de gerilim-uzama eğrisi



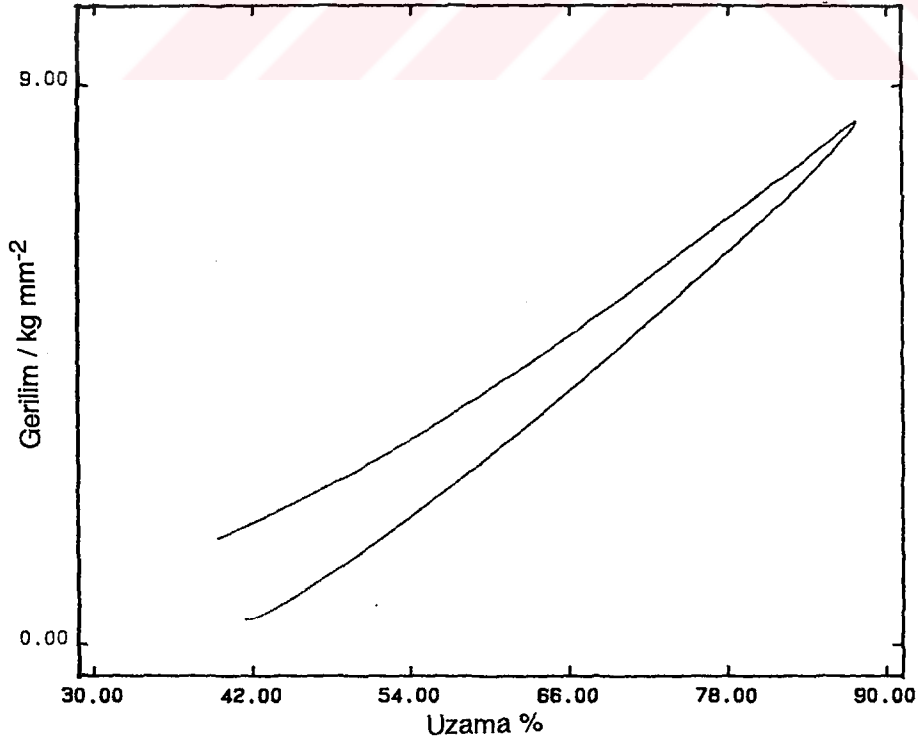
Şekil 3.12 VA-S-MA terpolimerinin 75 °C de gerilim-uzama eğrisi

Şekil 3.9 - Şekil 3.12 de görülen gerilim-uzama eğrileri incelendiğinde VA-S-MA terpolimerinin 25 °C da mekanik ve termodinamik tersinirlik gösterdiği, sıcaklıklar arttıkça deformasyondaki mekanik ve termodinamik tersinmezliğin arttığı gözlenmektedir. Ayrıca deformasyonlardaki tersinmezlik özelliğindeki artış ile ortaya çıkan kalıcı akma miktarları da sıcaklığın artmasıyla MMA-S-MA terpolimerine göre daha az artmaktadır. Nitekim bu kalıcı akma değerleri 25 °C de sıfır 35 °C de %10 , 55 °C da yaklaşık % 30 ve 75 °C de % 80 olarak belirlenmiştir.

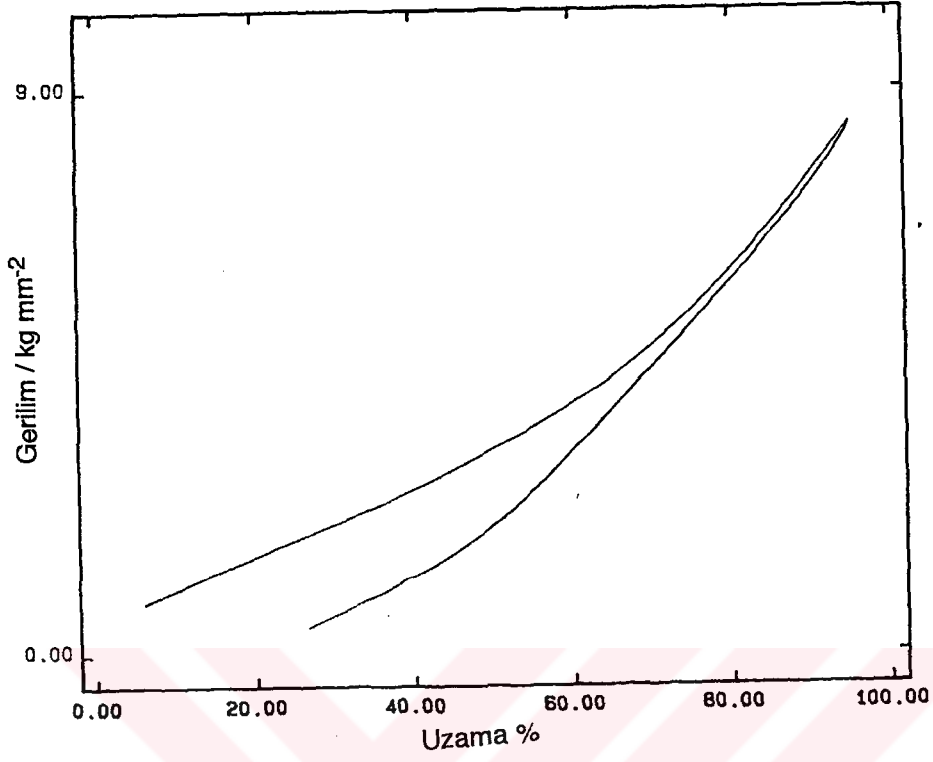




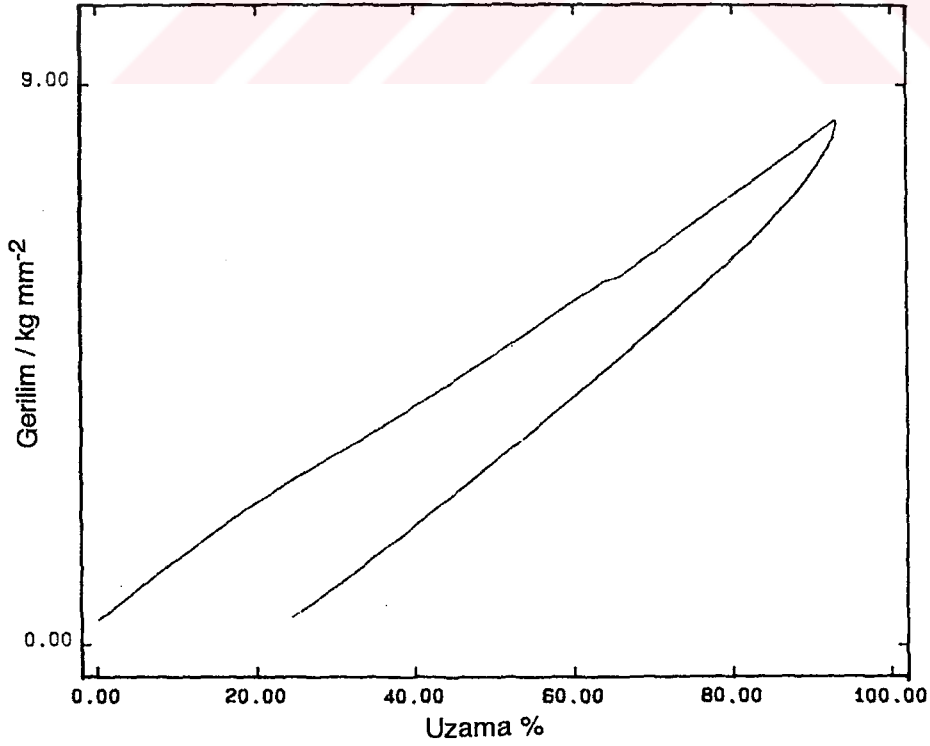
Şekil 3.13 AP-S-MA terpolimerinin 25 °C de gerilim-uzama eğrisi



Şekil 3.14 AP-S-MA terpolimerinin 35 °C de gerilim-uzama eğrisi



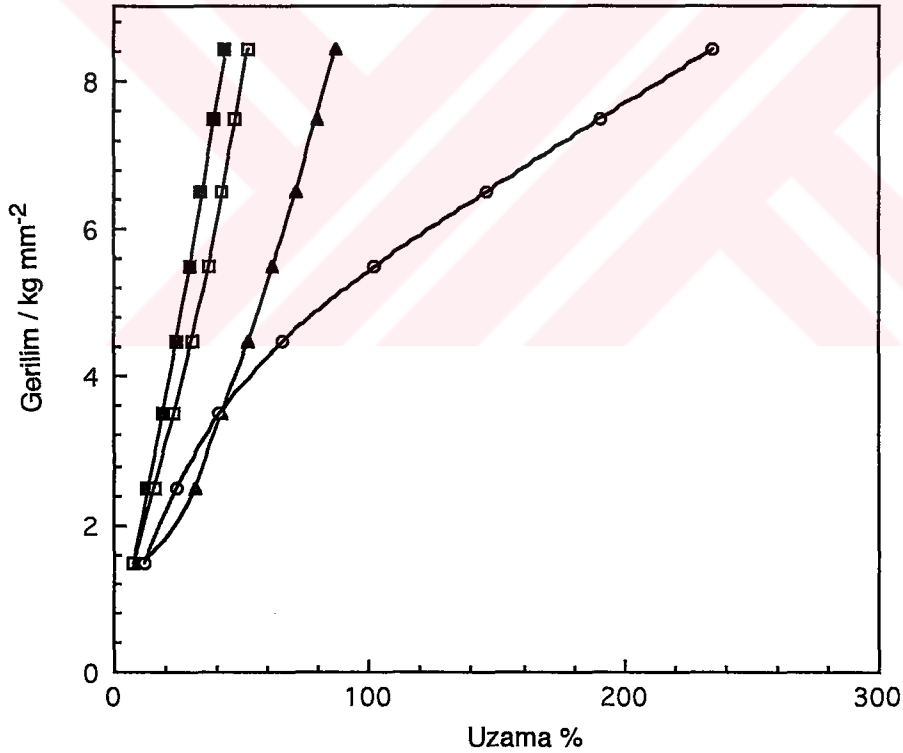
Şekil 3.15 AP-S-MA terpolimerinin 55 °C de gerilim-uzama eğrisi



Şekil 3.16 AP-S-MA terpolimerinin 75 °C de gerilim-uzama eğrisi

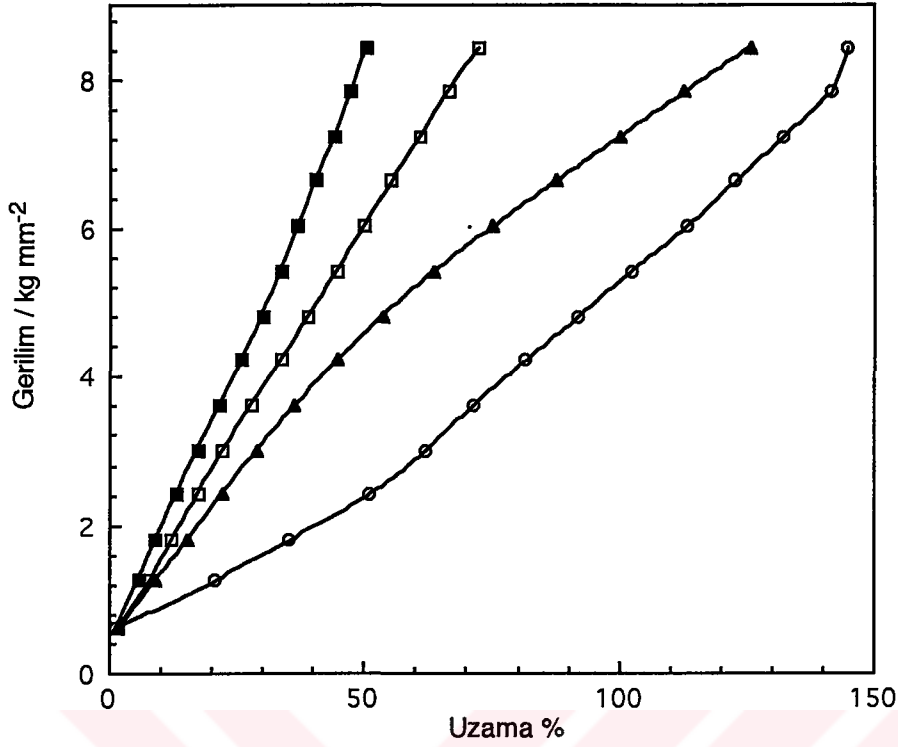
Şekil 3.13 - Şekil 3.16 de görülen gerilim-uzama eğrileri incelendiğinde AP-S-MA terpolimerinin 25 °C da mekanik ve termodinamik tersinirlik gösterdiği, 35 °C da ise mekanik olarak tersinir, termodinamik olarak az bir tersinmezlik gösterdiği görülmektedir. 55 ve 75 °C sıcaklıklarda ise hem mekanik hem de termodinamik tersinmez bir deformasyon davranışı görülmektedir. Bu sıcaklıklarındaki kalıcı akma değerleri yaklaşık olarak % 25 olarak belirlenmiştir.

Genel olarak gerilim-uzama eğrilerinin eğimlerinden örneklerin elastik modül değerleri belirlenir. Bu nedenle terpolimer örneklerinin 0 - 200 g yükleme aralığındaki elastik modül değerlerinin sıcaklıkla değişimini incelemek amacıyla her bir terpolimerin Şekil 3.5 - Şekil 3.16 da görülen 25, 35, 55 ve 75 °C'da izotermal olarak kaydedilmiş gerilim-uzama eğrilerinin sadece yükleme yani çekme eğrilerine ait gerilim ve uzama değerleri okunarak her bir terpolimer için Şekil 3.17 - Şekil 3.19 da verilmiştir.



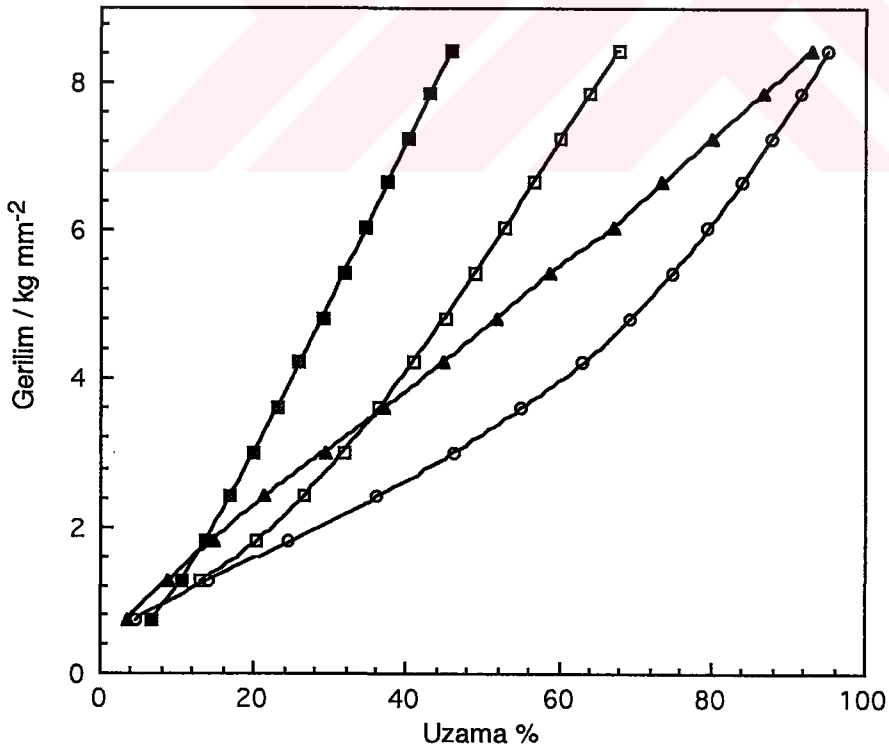
Şekil 3.17. MMA-S-MA terpolimerlerinin gerilim-uzama eğrisine sıcaklığın etkisi.

■ (25 °C) □ (35 °C) ▲ (55 °C) ○ (75 °C)



Şekil 3.18. VA-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisine sıcaklığın etkisi.

■ (25 °C) □ (35 °C) ▲ (55 °C) ○ (75 °C)

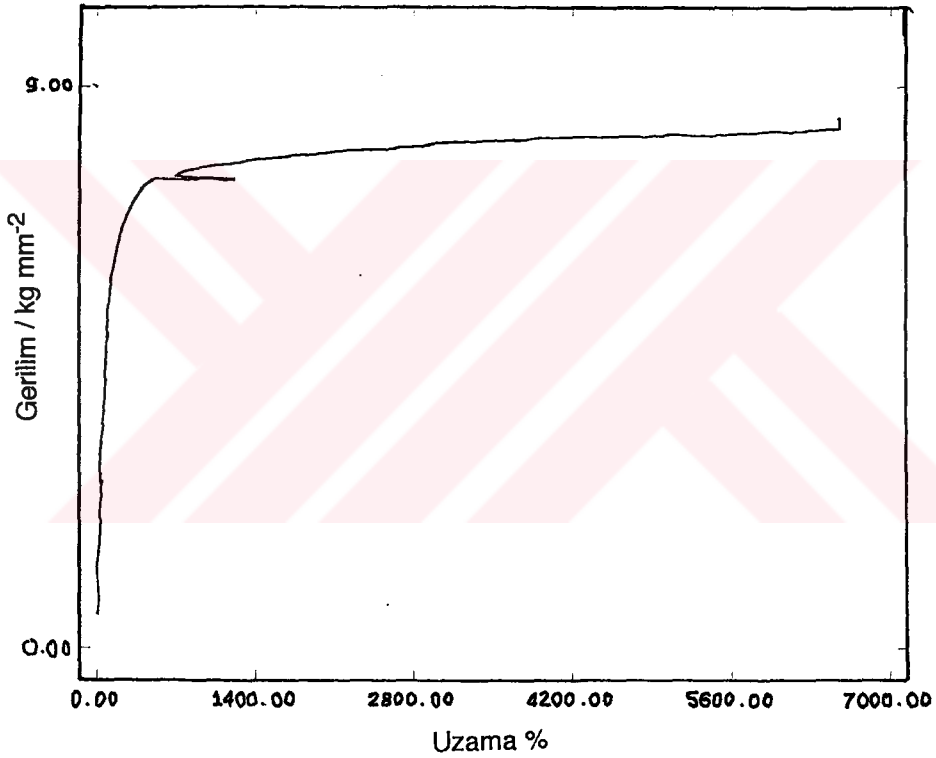


Şekil 3.19. AP-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisine sıcaklığın etkisi.

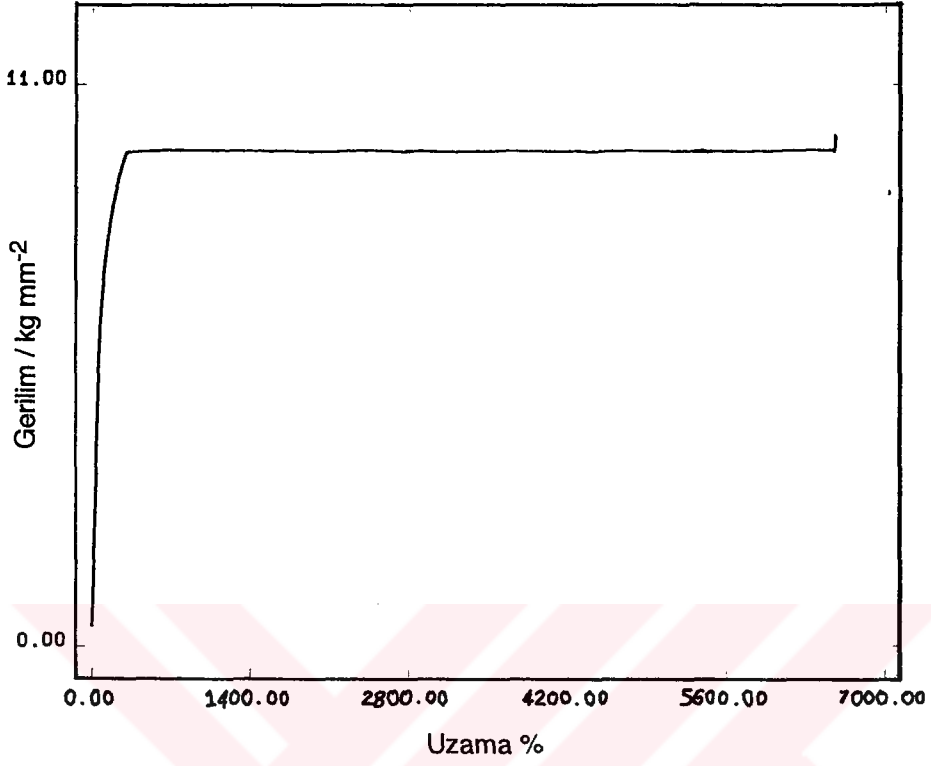
■ (25 °C) □ (35 °C) ▲ (55 °C) ○ (75 °C)

Şekil 3.17 den 0 - 200 g yükleme aralığındaki MMA-S-MA terpolimerinin elastik modül değerlerinin, Şekil 3.18 den VA-S-MA terpolimerinin elastik modül değerlerinin ve Şekil 3.19 da AP-S-MA terpolimerinin elastik modül değerlerinin sıcaklığın artmasıyla azaldığı görülmektedir.

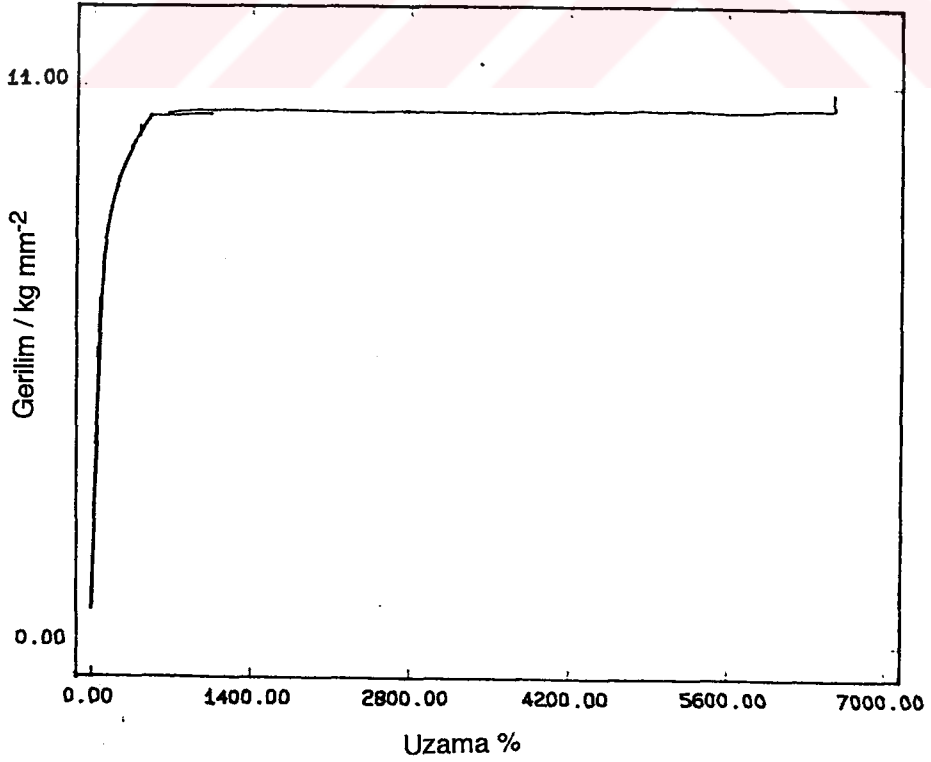
Bundan başka terpolimerlerin elastik modül değerleri, kalıcı deformasyon olmadan taşıyacağı yük miktarları ve uzama değerleri, kopmadaki uzama değerleri ve kopmadaki gerilimi değerlerini belirlemek amacıyla belli yükleme ve ısıtma hızlarında gerilim-uzama eğrileri kaydedilmiş ve Şekil 3.20 - Şekil 3.22'de verilmiştir.



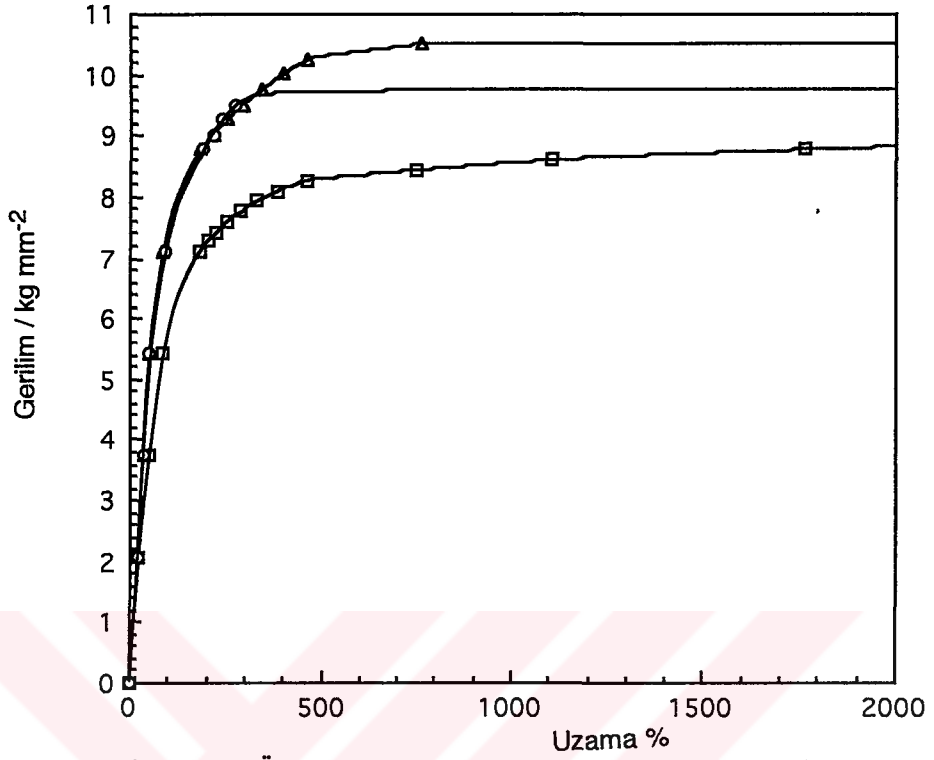
Şekil 3.20 MMA-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisi



Şekil 3.21 VA-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisi



Şekil 3.22 AP-S-MA terpolimerinin gerilim-uzama eğrisi



Şekil 3.23 Üç terpolimerin aynı skalada gerilim-uzama eğrisi.
□ : MMA-ST-MA, O : VA-ST-MA , Δ : AP-ST-MA

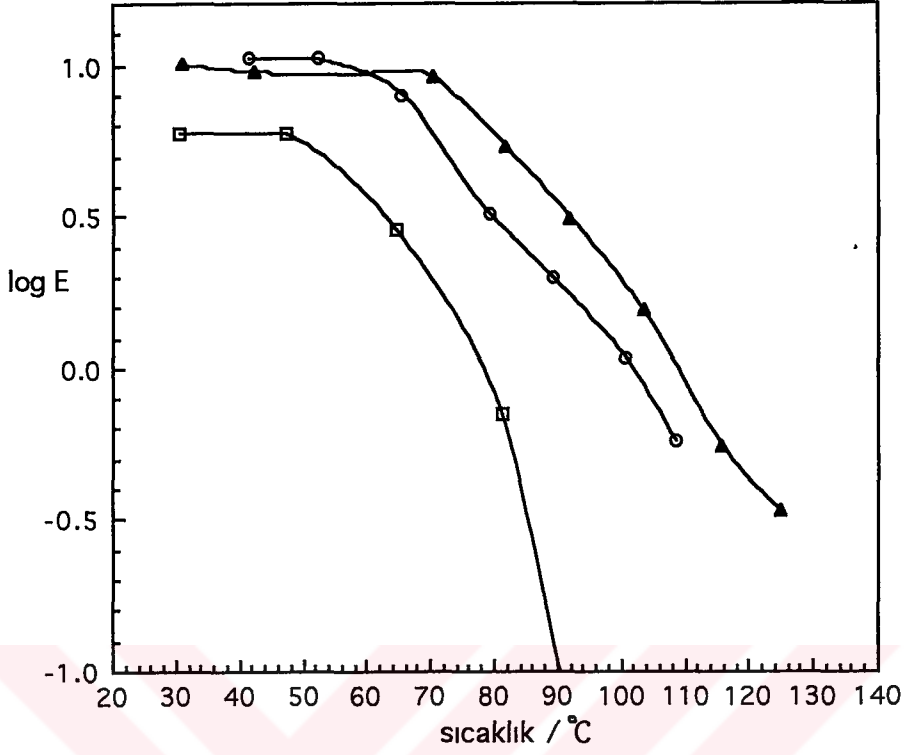
Şekil 3.20 - Şekil 3.22 de görüldüğü gibi terpolimerlerin gerilim-uzama eğrileri aletsel zorluklar nedeniyle aynı skalalarda çizilememiştir. Bu nedenle, bu grafiklerden okunan gerilim ve uzama değerleri aynı skalada grafiğe geçirilerek Şekil 3.23'de bir arada gösterilmiştir.

Şekil 3.20 - Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'den elde edilen her bir terpolimerin elastik modül, kopmadaki gerilim, kopmadaki sıcaklık, kopmadaki yük, kalıcı deformasyon olmadan taşınabilen yük ve uzama değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerlerinin elastik modül, kopmadaki sıcaklık, kopmadaki gerilim, kalıcı deformasyon olmadan taşınabilen yük ve uzama ile kopmadaki yük değerleri

TERPOLİMERLER	MMA-S-MA	VA-S-MA	AP-S-MA
Elastik Modül kg mm^{-2}	5.51	9.60	10.06
Kalıcı deformasyon olmadan taşınan yük / kg mm^{-2}	8.324	9.680	10.417
Kalıcı deformasyon olmadan uzama	490	300	509
Kopmadaki gerilim / kg mm^{-2}	9.228	9.729	10.552
Kopmadaki sıcaklık / $^{\circ}\text{C}$	101	110	125
Kopmadaki yük / g	227	242	264

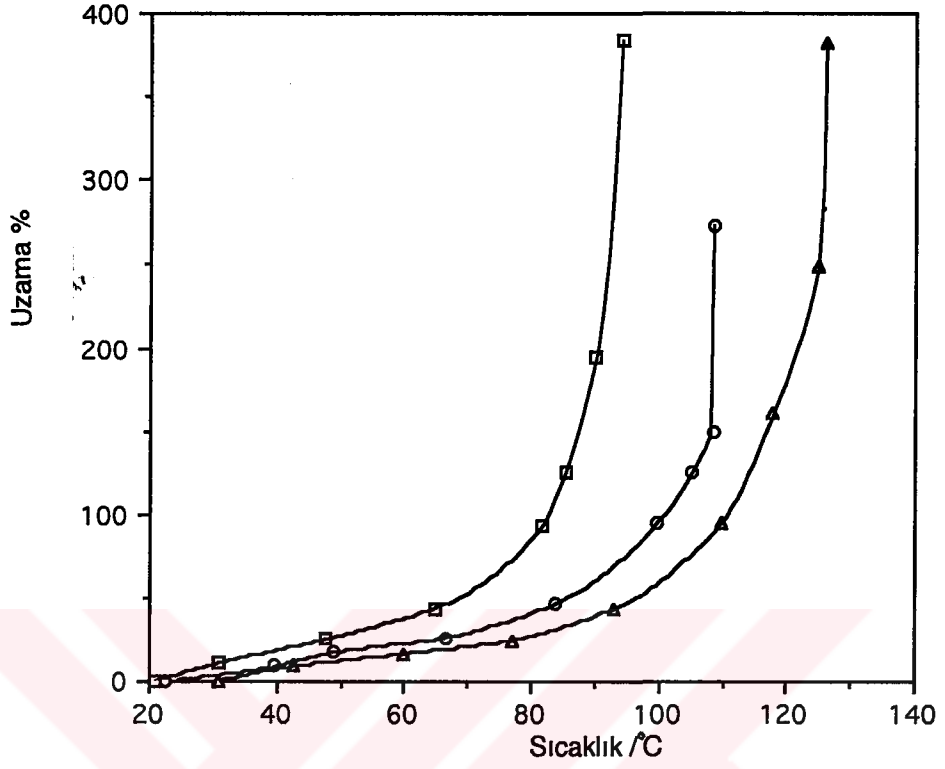
Her bir terpolimerin elastik modül değerlerini karşılaştırmak ve camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek amacıyla da Şekil 3.20 - Şekil 3.22'de görülen gerilim-uzama eğrilerinden okunan elastik modül değerlerinin logaritmaları sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiş ve her üçü bir arada Şekil 3.24'de gösterilmiştir.



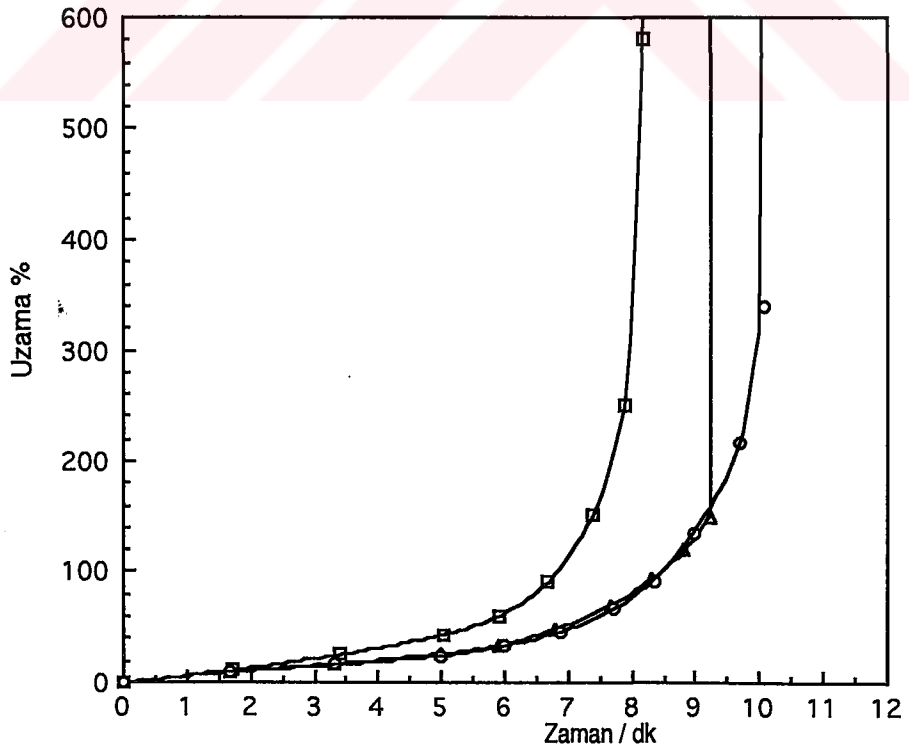
Şekil 3.24. Üçterpolimerin Log (Elastik Modül)-Sıcaklık eğrisi
 □ : MMA-ST-MA, O : VA-ST-MA ve ▲ : AP-ST-MA

Bu şekilde elde edilen eğrilerin tanjant yöntemiyle dönüm noktalarından bulunan her bir terpolimere ait camsı geçiş sıcaklıkları MMA-S-MA için 58 °C, VA-S-MA için 64 °C ve AP-S-MA için 70 °C tır.

Şekil 3.20 - Şekil 3.22'de görülen her üç terpolimere ait gerilim-uzama eğrilerinden % uzama, zaman ve sıcaklık değerleri okunmuştur. Bunlardan %uzama-sıcaklık değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 3.25 da ve % uzama-zaman değerleri de Şekil 3.26'da gösterilmiştir.



Şekil 3.25. Üç terpolimer için % uzama-sıcaklık eğrisi.
 □ : MMA-ST-MA, O : VA-ST-MA ve Δ : AP-ST-MA

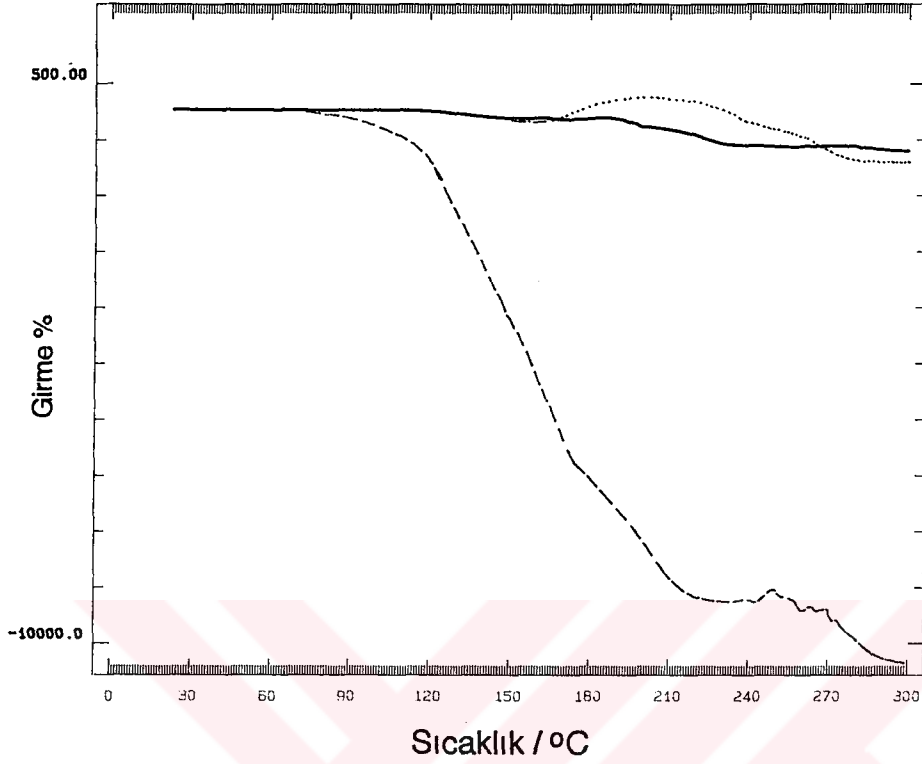


Şekil 3.26. Üç terpolimerin % uzama-zaman eğrisi.
 □ : MMA-ST-MA, Δ : VA-ST-MA ve O : AP-ST-MA

Şekil 3.25'de görülen terpolimerlerin uzama sıcaklık eğrilerinin dönüm noktasından önceki uzamanın doğrusal kısmın eğimi ısısal genleşme katsayısını vermektedir. Buna göre her bir terpolimerin uzama-sıcaklık eğrilerinden bulunan ısısal genleşme katsayıları MMA-S-MA için $0.983 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, VA-S-MA için $0.607 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ve AP-S-MA için $0.516 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ dir.

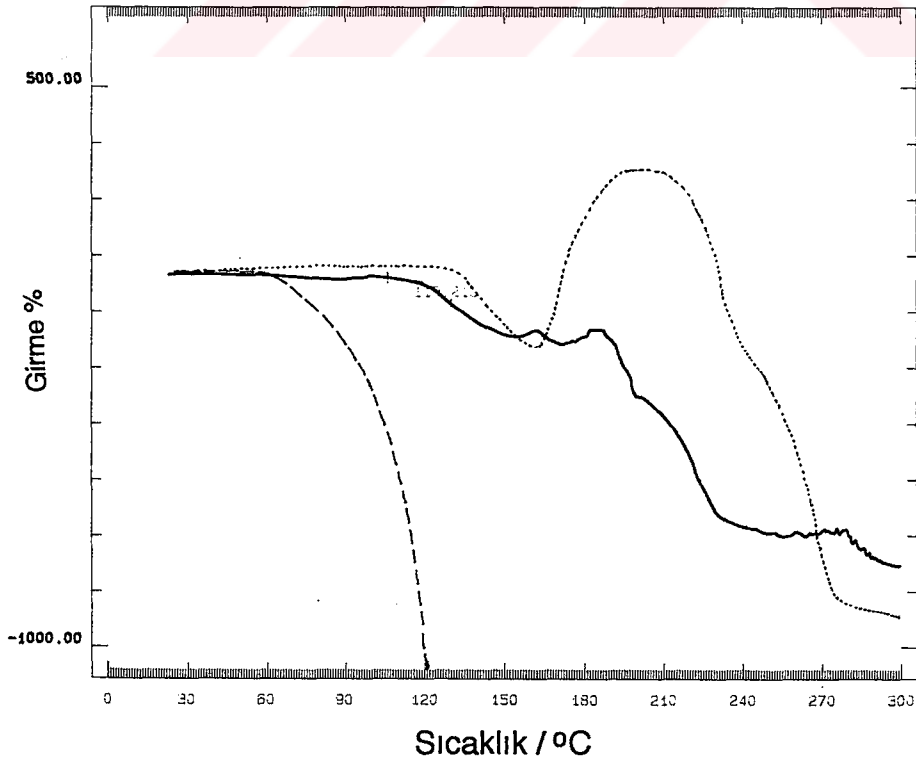
Bu şekillerde, uzamada yavaş bir şekilde doğrusal artış görülen eğrilerin ilk kısımlarında terpolimerler elastik davranış göstermekte; dönüm noktasından sonra gelen ve uzamadaki hızlı bir artış görülen kısımlar da ise terpolimerler yumuşama ve dolayısıyla akma davranışı göstermektedirler.

Ayrıca her bir terpolimerin 1 g sabit yük altında kaydedilen girme-sıcaklık eğrileri Şekil 3.27 ve Şekil 3.28'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi polimerlerdeki yumuşamanın bir belirtisi olan girme olayının başlangıç sıcaklıklarını yani burada terpolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını kesin olarak belirleme imkanı yoktur. Çünkü, yumuşama olayı belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Böyle durumlarda olayın başlangıç sıcaklığı eğim yöntemiyle belirlenir. Ayrıca pik maksimumundan % girme miktarı ve maksimum girme sıcaklığı bulunur.



Şekil 3.27 Üç terpolimerin girme-sıcaklık eğrisi

--- MMA-S-MA — VA-S-MA AP-S-MA



Şekil 3.28 Üç terpolimerin girme-sıcaklık eğrisi

--- MMA-S-MA — VA-S-MA AP-S-MA

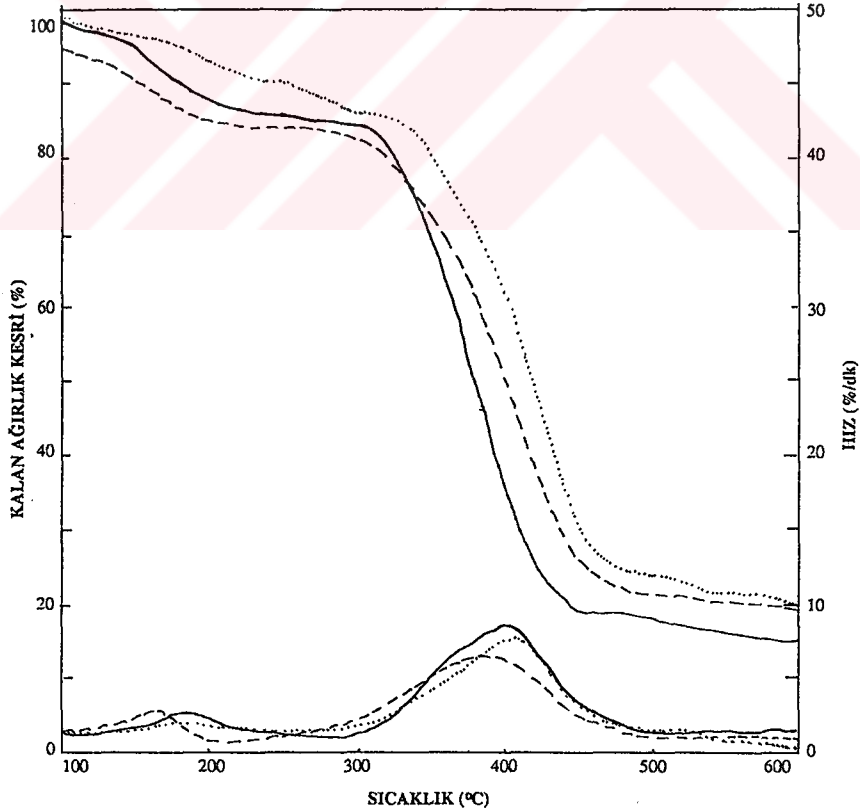
Buna göre, Şekil 3.27 ve Şekil 3.28 daki girme-sıcaklık eğrilerinden elde edilen her bir terpolimere ait deformasyon sıcaklığı, % girme miktarı ve maksimum girme sıcaklığı değerleri Çizelge 3.3 de verilmiştir.

Çizelge 3.3 MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerlerinin, deformasyon sıcaklığı, yüzde girme miktarı ve maksimum girme sıcaklığı değerleri.

Terpolimerler	MMA-S-MA	VA-S-MA	AP-S-MA
Deformasyon sıcaklığı / °C	108	119	131
% Girme	-9076	-217	-194
Maksimum girme sıcaklığı / °C	224	152	162

3.4. Termogravimetri Ve DTA Bulguları

Her üç terpolimerin $10\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında ve hava atmosferinde termogramları çekilmiş ve Şekil 3.29'da gösterilmiştir.



Şekil 3.29 Üç terpolimerin TG ve DTG termogramları

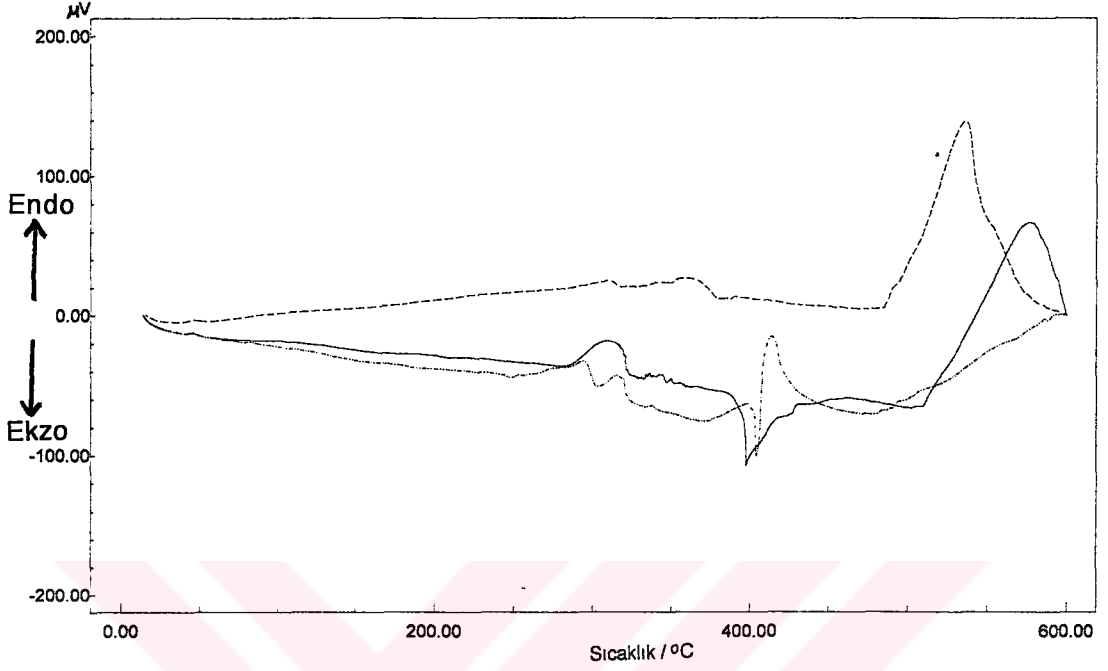
----- MMA-S-MA ——— VA-S-MA AP-S-MA

Şekil 3.29'da görülen her bir terpolimere ait termogramların nitel karşılaştırmasından terpolimerlerin ısısal kararlılık sırasının MMA-S-MA < VA-S-MA < AP-S-MA şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bu termogramlardan elde edilen her bir terpolimere ait ısısal bozunma tepkimesinin başlangıç sıcaklığı, maksimum hız sıcaklığı, yarı ömür sıcaklığı, tepkime sonu sıcaklığı ve tepkime sıcaklık aralığı ile Şekil 3.31'den elde edilen camsı geçiş sıcaklığı değerleri Çizelge 3.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. MMA-S-MA, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerlerine ait TG termogramlardan elde edilen başlangıç sıcaklığı, maksimum hız sıcaklığı, yarı ömür sıcaklığı, tepkime sonu sıcaklığı ve DTA eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı değerleri.

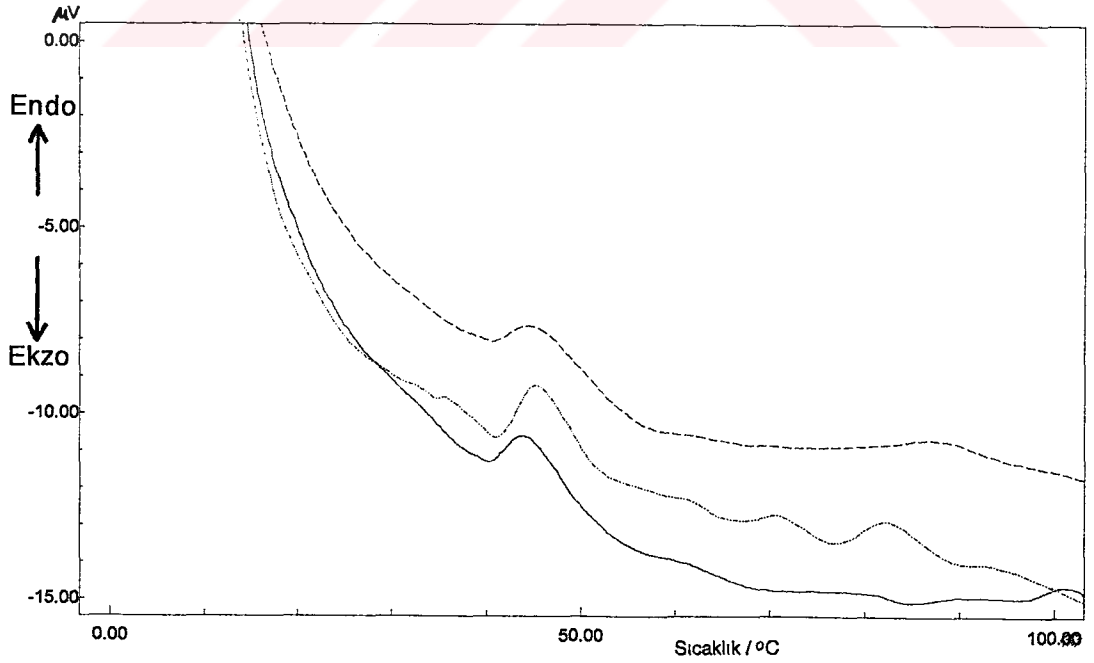
TERPOLİMERLER	MMA-S-MA	VA-S-MA	AP-S-MA
Başlangıç sıcaklığı (T_b) / °C	152	154	181
Maksimum hız sıcaklığı (T_m) / °C	400	390	408
Yarı ömür sıcaklığı (T_H) / °C	380	400	418
Tepkime sonu sıcaklığı (T_s) / °C	446	448	456
Camsı geçiş sic (T_g) / °C	44.92	43.45	45.65

Şekil 3.30. ve Şekil 3.31. deki DTA eğrileri $10\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında hava ortamında kaydedilmiştir. Şekil 3.31. her üç terpolimerdeki ilk endotermik kaymanın daha belirgin gözlenebilmesi için ölçüklerin küçültülmesi sonucu elde edilmiştir. Bu eğrilerden, çeşitli sıcaklıklarda terpolimer bileşiminin ısısal bozunma basamakları incelenmiştir.



Şekil 3.30. Üç terpolimerin DTA eğrileri

···· MMA-ST-MA — VA-ST-MA - - - AP-ST-MA



Şekil 3.31. Üç terpolimerin DTA eğrilerinden camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi

···· MMA-ST-MA — VA-ST-MA - - - AP-ST-MA

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzün en çok üretilen ve en geniş alanda kullanılan modern endüstriyel malzemeleri metaller ve polimerik malzemelerdir. Yüksek teknolojik uygulamalarda, çoğu zaman polimerik malzemeler metallerin de yerini almaya başlamıştır. Polimerler ve türevlerinin bu kadar çok kullanım alanı bulmalarının nedeni, düşük yoğunluğa, düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanım ve esnekliğe, düşük işleme maliyetine v.b. önemli teknolojik özelliklere sahip olmalarıdır. Polimerlerin bunlardan daha önemli başka bir özelliği de dolgu maddesi, yağlayıcı, antioksidan, plastikleştirici ve renklendirici gibi katkı maddelerinin katılması, başka polimerlerle karışımlarının hazırlanması, kopolimerleşme ve terpolimerleşme, çapraz bağ oluşturulması gibi çeşitli yol ve yöntemlerle polimerlerin bu yüksek vasıflı özelliklerinin istenen yönde kolaylıkla değiştirilebilmesidir. Örneğin, aynı PVC hem sert malzeme olarak yer karosu veya sert plastik boru şeklinde hem de yumuşak bir malzeme olarak yağmurluk yapımında kullanılabilir. Bu yüzden, gelişmiş sanayi ülkelerinde tüm kimya sanayinin yaklaşık % 70 i polimerler ve türevleriyle uğraşmaktadır.

Değişik özelliklere sahip maleik anhidrit kopolimerleri ve terpolimerlerinin sentezindeki amaç da farklı monomerik birimlerin kopolimer ve terpolimer özelliklerine etkisini ortaya çıkarmaktır. Bu çalışmada, AZBN başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesine göre MMA-S-MA , VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerleri sentezlenerek IR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Daha sonra, elde edilen terpolimerlerin molekül büyüklükleri hakkında bilgi elde etmek amacıyla her bir terpolimerin asetonadaki çözeltilerinin limit viskozite sayıları bulunmuştur. Buna göre, limit viskozite sayıları MMA-S-MA için 0.436, VA-S-MA için 0,623 ve AP-S-MA için 0.800 dL g⁻¹ dir. Üç terpolimerde de S-MA birimleri ortaktır ve bu birimler polimerleşme sırasında elektron alıcı verici yük transfer kompleksi yapabilir niteliktedir. Bunlara katılan VA ve AP de MA ile aynı tür kompleks oluşturduğu halde MMA biriminde aynı karbona bağlı metil ve metil akrilat gruplarının bulunmasından ileri gelen sterik engel nedeniyle MMA kompleks oluşumuna katılamaz. Buna göre, her bir terpolimerin aynı koşullarda elde edilmesine rağmen MMA-S-MA'nın diğerlerine göre daha düşük limit viskozite sayısına dolayısıyla düşük molekül kütlelerine sahip olması, kompleks oluşumuna girmeyen MMA birimlerinin terpolimerleşmenin büyüme basamağında ana zincire göre küçük birimler halinde katılmasıyla açıklanabilir.

MA ile ikişer ikişer kompleks veren VA, AP ve S serbest radikal terpolimerleşmesinin büyüme basamağında ikili kompleksler halinde katılırken MMA tek tek birimler halinde katılır. Bunun sonucunda, MMA birimleri MMA-S-MA terpolimeri

zincirlerinde rasgele sıralanırlar böylece rastgele terpolimer oluştururlar. VA ve AP ise S ve MA ile ikişer ikişer yüklü kompleksler oluştururlar ve terpolimerleşmenin büyüme basamağında tek bir monomere göre daha büyük birimler halinde ardışık bir düzene göre katılırlar. Bu yüzden, VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerleri ardışık bir zincir yapısına sahip olurlar.

Genelde polimerlerin özellikleri mol kütesine ve zincir yapısına bağlıdır. Küçük mol kütleli polimerler aynı miktardaki büyük mol kütleli polimerlere göre daha fazla serbest zincir uçlarına sahiptir. Bu da polimerlerin özellikle T_g gibi mekanik özelliklerini çok etkiler. Çünkü, serbest hacim teorisine göre, her serbest zincir ucundaki bir birim, zincir içindeki aynı büyüklükteki bir birime göre daha büyük bir serbest hacime sahiptir. Bu yüzden küçük mol kütleli polimerlerin T_g değerleri küçüktür (Eisele, 1990). Polimerlerin T_g değerlerini etkileyen diğer önemli bir faktör de zincir esnekliğidir. Bir polimer zincirinin sahip olduğu esnekliğin evrensel ölçüsü termodinamik segmentin büyüklüğüdür. Termodinamik segment aslında gerçek bir polimer zincir parçası değildir. Maksimum esnekliğe sahip polimer zincirinde birbirinden bağımsız hareket edebilen kısımları tanımlar. Pratikte bir zincir segmentinin uzunluğu polimer zincirinde tekrarlanan birimlerin uzunluğuna eşit kabul edilir. Termodinamik segmentin uzunluğundaki artış, polimerin zincir esnekliğini azaltır yani zincir sertliğini artırır. Bir polimerde zincir esnekliği arttıkça T_g değerleri azalır. Bunlardan başka polimerlerin zincir esnekliğini dolayısıyla T_g değerlerini etkileyen diğer bir faktör de ana zincire bağlı yan grupların polarlığı ve büyüklüğüdür. Polar ve büyük yan grupların sayısı arttıkça polimerin zincir sertliği de artar (Tager, 1978).

Buna göre, elde edilen terpolimerlerden rastgele terpolimer yapısındaki MMA-S-MA zincirlerinde, MMA birimlerinin ard arda gelme olasılığının fazla olmasından dolayı bu terpolimerde termodinamik segment uzunluğunun azalması, böylece zincir esnekliğinin artması beklenir. Halbuki, ikişer monomerik birimden oluşan yük transfer komplekslerinin ardışık bir şekilde birleşmesinden dolayı VA-S-MA ve AP-S-MA zincirlerinde termodinamik segment uzunluğunun artması ve zincir esnekliğinin azalması beklenir. Elde edilen her üç terpolimerin ortak olan S ve MA birimleri dışında kalan MMA, VA ve AP polarite ve büyüklük bakımından karşılaştırıldığında, polarite bakımından aralarında büyük bir fark olmadığı halde, büyüklük bakımından propiyonat yan grubu metil metakrilat ve asetat grubuna göre daha büyüktür. Bu da zincir esnekliğini azaltıcı dolayısıyla T_g değerini artırıcı bir etki yapar.

Bu bilgiler ışığı altında Şekil 3.5 - Şekil 3.16 da görülen aynı sıcaklıklarda kaydedilmiş gerilim-uzama eğrilerinde, MMA-S-MA terpolimerinin termodinamik ve mekanik tersinirliğinin VA-S-MA ve AP-S-MA terpolimerlerinden daha az olması, kalıcı

akmasının ise daha çok olması küçük termodinamik segmentlere sahip olmasından dolayı zincir esnekliğinin biraz daha büyük olmasıyla ve mol kütlesinin küçük olmasından dolayı daha fazla sayıda serbest zincir ucuna sahip olmasıyla açıklanabilir.

Şekil 3.17 - Şekil 3.19'da görülen her üç terpolimerin gerilim-uzama eğrilerinde sıcaklık arttıkça belirli bir gerilime karşılık gelen uzamaların arttığı ve bu eğrilerin eğimleri olan elastik modüllerinin değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, sıcaklık arttıkça artan kinetik enerjinin, birimlerin dönme potansiyel engelini aşma şansını ve dönme hızını artırarak zincir esnekliğini azalttığı şeklindeki literatür bilgisiyle uyum içindedir (Tager, 1978).

Şekil 3.20 - Şekil 3.24'de görülen gerilim uzama eğrilerinden elde edilen ve Çizelge 3.2 de gösterilen termomekanik parametrelerin de genelde MMA-S-MA<VA-S-MA<AP-S-MA sırasına göre değişmesi de terpolimerlerin molekül kütlesi, termodinamik segment büyüklüğü ve terpolimer zincirlerindeki tekrarlanan birimlerin dizilişine bağlı olarak açıklanabilir. Ayrıca Şekil 3.25'de görülen uzama-sıcaklık eğrilerinin eğimlerinden elde edilen terpolimerlerin ısıl genişleme katsayıları diğer termomekanik parametrelerin tersine MMA-S-MA>VA-S-MA>AP-S-MA şeklinde değişmesi de terpolimerlerin zincir esnekliğinin mekanik özelliklere etkisinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Şekil 3.27 ve Şekil 3.28 de girme-sıcaklık eğrileri ve bunlardan elde edilen Çizelge 3.3 de gösterilen deformasyon sıcaklığı, maksimum girme sıcaklığı ve % girme miktarlarının karşılaştırılmasından MMA-S-MA terpolimerinin diğer terpolimerlerden çok farklı davrandığı görülmektedir. Bunun nedeni de, MMA-S-MA terpolimerinin ana zincir yapısının diğerlerinden farklı karakterde olması olabilir.

Bir TG eğrisinden polimerlerin ısıl kararlılıkları belirlenebilir. (Douglas and Overend, 1993) Şekil 3.29 da görülen termogramların nitel karşılaştırılmasından ve onlardan elde edilen Çizelge 3.4 deki her bir terpolimerin ısıl bozunma tepkimelerine ait parametrelerin karşılaştırılmasından, terpolimerlerin ısıl kararlılıklarının MMA-S-MA<VA-S-MA<AP-S-MA sırasına uyduğu görülmektedir. Terpolimerlerin ısıl kararlılıklarındaki farklılıkların S-MA birimleri aynı olan terpolimer zincirlerindeki birbirinden değişik yapıya sahip olan MMA, VA ve AP birimlerinden kaynaklandığı açıkta gelmektedir. Bu birimlerdeki metil metakrilat , asetat ve propiyonat gruplarının ana zincire bağlanma şekli incelendiğinde, metil metakrilat grubunun ana zincire C-C (347 kJ mol⁻¹) bağıyla bağlandığı propiyonat ve asetat grubunun ise daha zayıf olan C-O (335 kJ mol⁻¹) (Erdik ve Sarıkaya, 1984)bağıyla bağlandığı görülmektedir. Buna göre, daha büyük moleküllü AP-S-MA terpolimeri, VA-S-MA dan daha kararlı davranır. MMA-

S-MA'nın ısısal kararlılığının diğer iki polimerden daha az olmasının sebebi de metil metakrilat grubunun tersiyer karbona bağlı olmasıyla açıklanabilir.

Genel bir DTA eğrisinde meydana gelen endotermik ve ekzotermik sapsmalar polimerlerin birçok fiziksel özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bunlar, camsı geçiş sıcaklığı, kriSallenme, çapraz bağ oluşumu, erime sıcaklığı ve çalışma ortamına göre bozunma ya da oksitlenmedir. Bu özelliklerden kristallenme ve çapraz bağ oluşumu ekzotermik bir olay diğerleri ise endotermik bir olaydır (Brown, 1988).

DTA eğrisinde Camsı geçiş sıcaklığı, temel çizgide kesiklik ya da sapsma şeklinde görülür (Brown.1988). Buna göre Şekil 3.30 daki DTA eğrisindeki 45-50 °C arasındaki birbirine çok yakın olan ilk endotermik sapsmalar her bir terpolimerin camsı geçiş sıcaklığını göstermektedir. Elde edilen bu camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 3.4'de gösterilmiştir. Diğer yöntemle bulunan camsı geçiş sıcaklığı değerlerinden farklı bulunması iki yöntem farklılığından ileri gelmektedir. 300-350 °C arasındaki endotermik sapsmalar genel olarak ısıtılan bütün polimerlerde görülen ısısal bozunmalardır. Bu sıcaklıklardan sonra poli(metil metakrilat) depolimerleşme, poli(vinil asetat) ve allil propiyonat ise polien oluşturma eğiliminde olacaklardır. Bu nedenle, 400-450 °C arasındaki MMA-S-MA terpolimerindeki endotermik sapsma Poli(metil metakrilat) birimlerinin depolimerleşmesinin ve VA-S-MA terpolimerindeki ekzotermik sapsma ise çapraz bağ oluşumunun bir göstergesidir. 500-600 °C arasındaki VA-S-MA ile AP-S-MA terpolimerlerine ait büyük endotermik sapsmalar ise, oluşan polienlerin yapısıyla çift bağ içeren ısısal bozunma ürünü oligomerler arasında Diels-Alders tepkimesiyle oluşan halkalaşmadan kaynaklanmaktadır. Bu fikri aynı sıcaklık aralığında, bütün birimleri depolimerleşme eğiliminde olan MMA-S-MA terpolimerinde önemli bir sapsmanın görülmemesi ve TG termogramlarında kütle kaybının görülmemesi destekler.

Sonuç olarak, burada sentezlenen terpolimerlerin terpolimerleşme mekanizmasının, terpolimerlerin ana zincir yapısının ve onlara bağlı yan grupların, termodinamik segment büyüklüğünün, zincir esnekliğinin ve molekül kütlelerinin terpolimerlerin ısısal ve termomekanik davranışlarını etkileyen başlıca etkenler olduğu söylenebilir.

5. KAYNAKLAR

1. Adamic, J.C. , Wintersgill, M.C. , Fontanella, J.J. ve Smith, M.K. , 1987, NMR , DSC , TMA and high pressure electrical-conductivity studies in solid, crosslinked dimethylsiloxane-ethylene-oxide copolymer networks containing sodium: *POLYMER*, 28, (4), s. 633-638
2. Akovalı, G. ,1984, Polimerlerin Genel Tanıtımı : **Temel ve Uygulamalı Polimer Kimyası**. Ed. G. Akovalı, Ankara, s. 1-35
3. Basan, S. ve Ekberov, O.G. ,1992, Bazı maleik anhidrit kopolimerlerinin ısıl bozunmaları: **Polimer 92, II. Türkiye-Azerbaycan Polimer Sempozyumu**, s. 176
4. Brown, M. E. ,1988, **Introduction to Thermal Analysis**: Chapman and Hall, New York s. 23-49
5. Caze C. and Loucheux C. ,1978, Mechanism of radical copolymerization of methyl methacrylate and maleic anhydride : *J. MACROMOL . SCI.- CHEM. , A12 (10)*, s. 1501-1512 .
6. Cowie, J.M.G. ,1973, **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**, Intertext, New York, s.12.
7. Douglas, W. E. ; Overend, A. S. ,1993, Curing reactions in acetylene terminated resins-III. DSC, TGA and TMA study of catalyzed cure of an ethynylaryl-terminatid monomer: *EUR. POLY. J.* 29, (11), s. 1513-1519.
8. Eisele,U.,1990, **Introduction to Polymer Physics**: Springer-Verlac, Berlin s. 47.
9. Ekberov, E. O. , Hanlarov ,T. H. Ekberov, O. H. ve Nasirov ,F. M., 1994, **"KİMYA 94" X. Ulusal Kimya Kongresi**, s. 416.
10. Ekberov, G. O.,1991, Production of polymers with special properties on the basis of copolymers of allyl ethers and maleic anhydride: **"POLİMER 91" I. Azerbaycan-Türkiye Polimer Sempozyumu**, s. 399.
11. Ekberov, O. H. ve Basan, S. ,1995, **Polimer Kimyası Laboratuvarı**. Sivas.
12. Ekberov, O. H. ve Ekberov, E. O. ,1992, Radical copolymerization of allyl ethers with maleic anhydride: **"POLİMER-92" II. Türkiye-Azerbaycan Polimer Sempozyumu**, s. 74.
13. Ekberov, O. H. ve Ekberov, E. O. , Hanlarov , T. H. ve Nasirov ,F. M. ,1994, **KİMYA 94" X. Ulusal Kimya Kongresi**, s. 415.

14. Erdik, E. ve Sarıkaya, Y. ,1984, **Temel Üniversite Kimyası**. Hacettepe Taş Yayıncılık, Ankara, s. 151.
15. Fırat, Y. ,1984, **Kopolimerleşme: Temel ve Uygulamalı Polimer Kimyası**. Ed. G. Akovalı, Ankara, s. 189-201.
16. Hagberg, C. G. ,1992, Imidization kinetics of maleic anhydride polymer during reactive extrusion: (**Chemical Abstract**, 1994, 120, (24), 300095m)
17. Hartig, S. M. ; Scheerhorn, M. ,1992, New SMA materials for automotive applications: (**Chemical Abstract**, 1994, 120, (24), 300483m)
18. Hazer, B. 1993 **Polimer Teknolojisi: Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi**, Trabzon. s. 1-21 ve 37-43
19. Kibarer, G. ; Rzaev, Z. M. O ve Akovalı, G. ,1994, HEMA -maleik anhidrit-stiren monomer sisteminde serbest radikalik kopolimerleşme tepkimeleri: "**KİMYA 94**" **X. Ulusal Kimya Kongresi**, s. 634.
20. Laird, J. L. ; Liolios George. ,1990, Thermal analysis for the rubber laboratory: *AM. LAB. (FAIRFIELD, CONN.)*, 22, (1), s.46-50.
21. Li, X. ; Chen, G. ; Li, S. ; Qin, A. and Yu, T. ,1988, Studies on mechanisms of photoinitiated copolymerization of maleic anhydride with vinyl acetate: *MAKROMOL.CHEM., RAPID COMMUN*, 9, s.195-202.
22. McNeill, I. C. ; Polishchuk, A. Y. ve Zaikov , G.E.,1992 Thermal degradation studies of alternating copolymers: l-maleic anhydride-vinyl acetate: *POLYMER DEGRADATION AND STABILITY*, (37) s. 223-232.
23. Pişkin, E. 1987 **Polimer Teknolojisine Giriş: İnkılap Kitabevi**, İstanbul. s. 91-94 ve 147-157
24. Pulat, A. , Şanlı, O. ve Bayramlı, E. 1984 **Zincir Polimerleşmesi: Temel ve Uygulamalı Polimer Kimyası**. Ed. G. Akovalı, Ankara, s. 89-189.
25. Rabek, J. F. ,1980, **Experimental Methods in Polymer Chemistry: A Wiley-Interscience Publication**, Sweden, s.128.
26. Tager, A. 1978 **Physical Chemistry of Polymers: Mir Publishers Moscow** s. 86-109 ve s. 177-232
27. Tinçer, T. ; Aras, L. ,1984, Polimerlerde mekanik özellikler ve karakterizasyon: **Temel ve Uygulamalı Polimer Kimyası**, Ed. G. Akovalı, Ankara, s. 288-373.
28. Vilcu. R. ; Irinei. F. ; Ionescu-Bujor. J. ; Olteanu. M. and Demetrescu. I. ,1985, Kinetic parameters obtained from TG And DTG curves of acrylamid-maleic anhydride copolymers: *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS*, 30, s.495-502.
29. **Handbook of Chemistry and Physics** ,1992, 72. baskı Ed. Lide, D. R. CRC, Boston, s. 3-318.

6. ÖZGEÇMİŞ

01.02.1969 tarihinde Adana'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adana'da tamamladı. Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 1992 yılında bitirdi.

Eylül 1992 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün açtığı yüksek Lisans eğitime başladı.

1993'de Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Bugün de bu görevi sürdürmektedir.