

34325

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOKSİL UÇ GRUPLU POLİSTİREN/POLİ(VİNİL KLORÜR)
KARIŞIMLARININ ISISAL JELLEŞMESİ

Hacıbayram ZENGİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Satılmış BASAN
Danışman Adı

Kimya-Profesör
Bölümü-Ünvanı

.....
İmzası



**KARBOKSİL UÇ GRUPLU POLİSTİREN/POLİ(VİNİL KLORÜR)
KARIŞIMLARININ İSİSAL JELLEŞMESİ**

Hacıbayram ZENGİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
1994

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

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

Başkan: Prof. Dr. Oktay Hümmetoğlu EKBEROV

Üye: Prof. Dr. Satılmış BASAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Erdener KARADAĞ

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

01.10.1994

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof.Dr. Fuat ÖNDER

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım klavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Karboksil Uç Gruplu Polistiren/Poli(vinil klorür) karışımlarının

Isısal Jelleşmesi:

Hacıbayram ZENGİN

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Satılmış BASAN

Günümüzde polimerler ve onun türevleri olan plastikler her alanda kullanılmaktadır. Üretim, işleme ve kullanım aşamalarında her an ısı ve ışın gibi dış etkilere maruz kalmaktadırlar. En çok kullanılan PVC'nin en önemli özelliklerinden birisi ısıya karşı hassas olmasıdır. Değişik ısısal özelliklerinin yanında PVC'nin ısısal jelleşmesi incelenmiş ve jelleşmenin 253°C'ta başladığı bulunmuştur. PVC'nin ısısal kararlılığını artırmak amacıyla yapılan çalışmalar arasında PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarının ısısal bozunmasında incelenmiş ve HCl çıkış tepkimesi sonunda beklenenden daha fazla artık bıraktığı gözlenmiştir. Bunun zincirler arasında oluşan çapraz bağlardan ileri geldiği sanılmaktadır. Bu çalışma ile bu durum aydınlatılacaktır.

Bu nedenle, bu çalışmada, değişik oranlarda hazırlanan PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarının ısısal jelleşme sıcaklığı viskozimetrik, spektrofotometrik ve jel fraksiyonu yöntemleriyle tayin edilmiştir ve jelleşme sıcaklığının karışım oranı ile ilişkisi araştırılmıştır.

Bunun için, değişik oranlarda hazırlanan PS(COOH)/PVC ve PS/PVC film örnekleri 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk dinamik azot atmosferi altında oda sıcaklığından 280°C'ye kadar seçilen belirli sıcaklıklara kadar ısıtılmış ve hemen tetrahidrofuran'da çözülerek çözeltileri hazırlanmıştır. Süzülerek ayrılan çözeltilerin UV-VIS spektrumları kaydedilmiştir. Bu spektrumlardaki 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarında görülen hörgüçlerin absorbanslarından yararlanarak karışım örneklerinin jelleşme sıcaklıkları saptanmıştır. Jelleşme sıcaklıklarının bulunması için aynı çözeltilerin viskoziteleri ölçülmüştür. Buna göre karışım oranları %10-%90 arasında değişen PS(COOH)/PVC karışımlarının jelleşme sıcaklıkları 253°C-232°C arasında bulunmuştur. Viskozimetrik yöntemle bulunan değerler spektrofotometrik ve jel fraksiyonu yöntemiyle karşılaştırılmış ve yaklaşık aynı değerler olduğu görülmüştür.

Her üç yöntemle bulunan karışım örneklerinin ısısal jelleşme sıcaklıkları, karışım oranının artmasıyla, %50 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışım oranına kadar büyük bir değişiklik göstermezken bundan daha büyük karışım oranlarında karışım

oranın artmasıyla ısısal jelleşme sıcaklıklarının azaldığı bulunmuştur. Ayrıca yüksek oranda PS(COOH) içeren karışımlarda PS(COOH) kendisinin'de ısısal jelleşmeye bir miktar katkıda bulunduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, PVC' ye %50 oranından fazla PS(COOH) ve PS katılarak onun ısısal jelleşme eğilimini artırmanın mümkün olduğu söylenebilir.

ANAHTAR KELİMELER: PVC, PS(COOH), PS, Isısal Bozunma ve Isısal Jelleşme



SUMMARY**M. Sc.****Thermal Gelation of Blends of Poly(vinyl Chloride) With Polystyrene
Having Carboxyl End Groups.**

Hacıbayram ZENGİN
Cumhuriyet University
Graduate School of Natural
and Applied Sciences
Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Satılmış BASAN

In todays, polymers and their derivatives is used in every. In the production, processing and use stages, polymers undergo to outside effects such to heat and radiations. The one of the important properties of poly(vinyl chloride) (PVC) is it's sensitivity against to different radiations. The thermal gelation of PVC is investigated with together various thermal properties and it's the thermal gelation temperature is founded as 253°C. In the studies doing to increas the thermal stability of PVC, thermal degradation of blends of PVC with polystyrene (PS) and polystyrene having carboxyl end groups PS(COOH) is observed the dehydrochlorinaiton reaction to left the residue more than expected amount. It is concerned that excecs amount of residue is due to the crosslinking between polymers chains. the cause of this case will be investigated in this work.

For this reason, thermal gelation temperatures of the PS(COOH)/PVC and PS/PVC blends with different ratio's were determined by viscosimetric, spectrophotometric and gel fractions methods and investigated the relation of gelation temperature with mixture ratio's .

The mixed samples in film samples containing PS(COOH) and PS in diffent ratio's are heated at chosen temperatures between room temperature and 280°C Then,the solutions of samples was prepared by dissolving immediately in tetrahydrofurane (THF). The UV-VIS spectra of solution were recorded after filtering of the solutions.The thermal gelation temperature of the samples is determined by using absorbans of shoulder at 326, 350 and 386 nm wavelengths in this spectra. For determinations of thermal gelation temperature of the sample, the viscosities of same solutions is measured. According to this measurements, the mixtures containing 10%–90% PS(COOH) by weight were found among

253°C– 232°C. The values of thermal gelation temperatures determined by viscometric methods were compared with spectrophotometric and gel fractions methods .

The thermal gelation temperatures of mixed samples is not change with the ratio of mixture up to 50% in the PS(COOH)/PVC and PS/PVC mixture after that, it is found that thermal gelation temperatures decreased with amounts of PS(COOH) and PS in the PVC blends .Futhermore, It is understood that the PS(COOH) contribute to thermal gelation in high ratio's of PS(COOH)/PVC mixtures .

In conclusion, It can be said that It is possible to increase the tendency of thermal gelation of PVC by blending PS(COOH) or PS more than 50% ratio.

KEY WORDS: PVC, PS(COOH), PS, Thermal degradation and Thermal gelation



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yönlendiricisi, hocam Sayın Prof. Dr. Satılmış BASAN'a katkılarından dolayı en içten minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın sağlanması için gerekli olan Breon-113 PVC, Bextrene-161 PS ve PS(COOH) maddelerini sağlayan Dr. I.C. Mc NEILL'e teşekkür ederim.

Tepkime mekanizmalarının çıkarılmasında bilgilerine başvurduğum sayın Prof. Dr. Oktay H. EKBEROV'a teşekkür ederim.

UV-VIS spektrumların alımında yardımını esirgemeyen arkadaşım Ali BOZTUĞ'a teşekkür ederim.

Bu tezin yazımında, bilgisayar programlanması ve kullanımında bana yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Dursun SARAYDIN'a teşekkür ederim.

Hafta sonu çalışmak için, bana laboratuvar'da (Hidrojel Lab.) çalışmama izin veren Sayın Yrd. Doç. Erdener KARADAĞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca kimya bölümünün bütün personellerine en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Hacıbayram ZENGİN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa no
ÖZET	I
SUMMARY	III
TEŞEKKÜR	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIV
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1.GİRİŞ	1
1.1 POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
1.1.1 Polimerler ile İlgili Temel Tanımlar.	3
1.2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI	6
1.2.1 Molekül Kütlelerine Göre Sınıflandırma	6
1.2.2 Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre Sınıflandırma	6
1.2.3. Kaynağına Göre Sınıflandırma	6
1.2.4 Sentez Tepkimesine Göre Sınıflandırma	7
1.2.5. Zincirlerin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma	8
1.2.6. Isıya Göre Gösterdiği Davranışa Göre Sınıflandırma	9
1.2.7. Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma	10
1.3. POLİMERLERİN ORTALAMA MOLEKÜL KÜTLELERİ VE MOLEKÜL KÜTLE DAĞILIMLARI	10
1.3.1. Polimerlerde Molekül Kütlesi Türleri	11
1.3.2. Sayıca Ortalama Molekül Kütlesi	11
1.3.3. Kütlece Ortalama Molekül Kütlesi	12
1.3.4. Viskozite Ortalama Molekül Kütlesi	12
1.3.5. Molekül Kütlesi Dağılımı	13
1.4 KULLANILAN POLİMERLER HAKKINDA BİLGİLER	14
1.4.1. Poli(vinil klorür)	14
1.4.2 Poli(vinil klorür)'ün özellikleri	14
1.4.3. PVC nin Isısal Bozunması	15
1.4.4. PVC den HCl Çıkışının Başlama Yöreleri	16
1.4.5. PVC de Yapısal Düzensizlikler	16
1.5. Polistiren	18
1.5.1. Polistirenin Isısal Bozunması	19
1.6. Karboksil uç gruplu Polistiren	20
1.6.1. Karboksil uç gruplu Polistirenin Isısal Bozunması	20

1.6.2 Karboksil uç gruplu Polistiren / Poli(vinil klorür) karışımının Isısal Bozunması	21
1.7. İSİSAL ANALİZ TEKNİKLERİ	22
1.8. ÇAPRAZ BAĞLANMA ve JELLEŞME OLAYI.	24
1.8.1. Jelleşme Sıcaklığı Saptama Yöntemleri	25
1.8.2 Viskozimetrik yöntem	26
1.8.3. Spektrofotometrik Yöntem	27
1.8.4. Jel Kesri Yöntemi	27
2. YÖNTEM ve TEKNİKLER	29
2.1. Deneyin Yapıldığı Yer ve Tarih	29
2.2. Kullanılan Maddeler	29
2.3. Örneklerin Hazırlanması	29
2.4. Isısal İşlemler	29
2.5. Viskozimetrik Ölçümler.	29
2.6. Spektrofotometrik Ölçümler.	30
2.7. Jel Fraksiyonlarının Belirlenmesi	30
3. DENEYSEL BULGULAR	31
3.1. Viskozimetrik Bulgular	31
3.2. Spektrofotometrik Bulgular	44
3.3. Jel Fraksiyonu Yöntemiyle Bulunan Bulgular	76
4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	99
5. KAYNAKLAR	109
6. ÖZGEÇMİŞ	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa no
Şekil 1 – PVC (Breon–113) 'nin viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	33
Şekil 2 – PS(COOH)'nin viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	33
Şekil 3 – PS (Bextrene–161)'nin viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	33
Şekil 4 – PVC, PS(COOH) ve %10 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	34
Şekil 5 – PVC, PS ve %10 PS/PVCKarışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	34
Şekil 6 – PVC, PS(COOH) ve %20 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	35
Şekil 7 – PVC, PS ve %20 PS/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	35
Şekil 8 – PVC, PS(COOH) ve %30 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	36
Şekil 9 – PVC, PS ve %30 PS/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	36
Şekil 10 – PVC, PS(COOH) ve %40 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	37
Şekil 11 – PVC, PS ve %40 PS/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	37
Şekil 12 – PVC, PS(COOH) ve %50 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	38
Şekil 13 – PVC, PS ve %50 PS/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	38
Şekil 14 – PVC, PS(COOH) ve %60 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	39
Şekil 15 – PVC, PS ve %60 PS/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	39
Şekil 16 – PVC, PS(COOH) ve %70 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	40
Şekil 17 – PVC, PSve %70 PS/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	40

- Şekil 18**– PVC, PS(COOH) ve %80 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi 4 1
- Şekil 19**– PVC, PS ve %80 PS/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi 4 1
- Şekil 20**– PVC, PS(COOH) ve %90 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi 4 2
- Şekil 21**– PVC, PS ve %90 PS/PVC karışımının viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi 4 2
- Şekil 22**– PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait viskozimetrik yöntemle bulunan jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değişimi 4 3
- Şekil 23**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan Breon–113 PVC filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 4 5
- Şekil 24**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan karboksil uç gruplu polistiren'in PS(COOH) THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 4 6
- Şekil 25**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan PS (Bextrene–161)'in THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 4 6
- Şekil 26**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %10 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 4 7
- Şekil 27**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %10 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 4 8
- Şekil 28**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %20 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 4 9
- Şekil 29**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %20 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 5 0
- Şekil 30**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %30 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 5 1

- Şekil 31**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %30 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 52
- Şekil 32**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %40 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 53
- Şekil 33**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %40 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 54
- Şekil 34**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %50 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 55
- Şekil 35**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %50 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 56
- Şekil 36**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %60 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 57
- Şekil 37**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %60 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 58
- Şekil 38**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %70 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 59
- Şekil 39**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %70 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 60
- Şekil 40**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %80 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 61
- Şekil 41**– 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %80 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. 62

- Şekil 42**–10⁰C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %90 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. **63**
- Şekil 43**– 10⁰C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %90 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV–VIS spektrumları. **64**
- Şekil 44**– PVC'nin 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **65**
- Şekil 45**– Karboksil uç gruplu polistiren'nin PS(COOH) 326 nm 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **65**
- Şekil 46**–Bextrene–161 polistiren'nin PS 326nm, 350nm ve 386nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **65**
- Şekil 47**– %10 PS(COOH)/PVC karışımının 326nm, 350nm ve 386nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **66**
- Şekil 48**– %10 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **66**
- Şekil 49**– %20 PS(COOH)/PVC karışımının 326nm, 350nm ve 386nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **67**
- Şekil 50**– %20 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **67**
- Şekil 51**– %30 PS(COOH)/PVC karışımının 326nm, 350nm ve 386nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **68**
- Şekil 52**– %30 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **68**
- Şekil 53**– %40 PS(COOH)/PVC karışımının 326nm, 350nm ve 386nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **69**
- Şekil 54**– %40 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **69**
- Şekil 55**– %50 PS(COOH)/PVC karışımının 326nm, 350nm ve 386nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **70**
- Şekil 56**– %50 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **70**
- Şekil 57**– %60 PS(COOH)/PVC karışımının 326nm, 350nm ve 386nm dalgaboylarındaki absorbens değerlerinin sıcaklıkla değişimi **71**

Şekil 58– %60 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorptans değęerlerinin sıcaklıkla değışimi	71
Şekil 59– %70 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalgaboylarındaki absorptans değęerlerinin sıcaklıkla değışimi	72
Şekil 60– %70 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorptans değęerlerinin sıcaklıkla değışimi	72
Şekil 61 – %80 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorptans değęerlerinin sıcaklıkla değışimi	73
Şekil 62– %80 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorptans değęerlerinin sıcaklıkla değışimi	73
Şekil 63– %90 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorptans değęerlerinin sıcaklıkla değışimi	74
Şekil 64– %90 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorptans değęerlerinin sıcaklıkla değışimi	74
Şekil 65– PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait absorptans ölçümlerinde bulunan jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değışimi	75
Şekil 66– PVC'nin jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	77
Şekil 67– %10 PS(COOH)/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	78
Şekil 68– %10 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	78
Şekil 69– %20 PS(COOH)/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	79
Şekil 70– %20 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	79
Şekil 71– %30 PS(COOH)/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	80
Şekil 72– %30 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	80
Şekil 73– %40 PS(COOH)/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	81
Şekil 74– %40 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	81
Şekil 75– %50 PS(COOH)/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	82
Şekil 76– %50 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	82
Şekil 77– %60 PS(COOH)/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	83
Şekil 78– %60 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	83
Şekil 79– %70 PS(COOH)/PVC karışımının jel sıcaklıkla değışimi.	84
Şekil 80– %70 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	84
Şekil 81– %80 PS(COOH)/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	85
Şekil 82– %80 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	85
Şekil 83– %90 PS(COOH)/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	86
Şekil 84– %90 PS/PVC karışımının jel kesrinin sıcaklıkla değışimi.	86

- Şekil 85**–PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait jel fraksiyonu yöntemiyle bulunan jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değişimi **87**
- Şekil 86**–PS(COOH)/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 240°C ve 270°C deki viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **88**
- Şekil 87**–PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 240°C ve 270°C deki viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **88**
- Şekil 88**–PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 240°C deki viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **89**
- Şekil 89**–PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 270°C deki viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **89**
- Şekil 90**–PS(COOH)/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 240°C ve 270°C ye kadar ısıtılmış olanların 326 nm dalga boyundaki absorbands değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **90**
- Şekil 91**–PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 240°C ve 270°C ye kadar ısıtılmış olanların 326 nm dalga boyundaki absorbands değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **90**
- Şekil 92**–PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 240°C ye kadar ısıtılmış olanların 326 nm dalga boyundaki absorbands değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **91**
- Şekil 93**–PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 270°C ye kadar ısıtılmış olanların 326 nm dalga boyundaki absorbands değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **91**
- Şekil 94**–PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 270°C deki jel kesri değerlerinin karışım oranı ile değişimi. **92**
- Şekil 95**–PS(COOH)/PVC karışımının lvs ve absorbands ölçümlerinde bulunan ısısal jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değişimi. **93**
- Şekil 96**–PS/PVC karışımının lvs ve absorbands ölçümlerinde bulunan ısısal jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değişimi. **93**
- Şekil 97**– PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin jelleşme öncesi sıcaklıklardaki $[\eta]$ / $[\eta_0]$ i değerlerinin karışım oranı ile değişimi **94**
- Şekil 98**– PS/PVC karışım örneklerinin jelleşme öncesi sıcaklıklardaki $[\eta]$ / $[\eta_0]$ i değerlerinin karışım oranı ile değişimi **94**
- Şekil 99**– PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin jelleşme sonrası sıcaklıklardaki $[\eta]$ / $[\eta_0]$ i değerlerinin karışım oranı ile değişimi **95**

Şekil 100 – PS/PVC karışım örneklerinin jelleşme sonrası sıcaklıklardaki $[\eta]/[\eta_0]$ değerlerinin karışım oranı ile değişimi	95
Şekil 101 – PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin jelleşme öncesi sıcaklıklardaki A/A_0 i değerlerinin karışım oranı ile değişimi	96
Şekil 102 – PS/PVC karışım örneklerinin jelleşme öncesi sıcaklıklardaki A/A_0 i değerlerinin karışım oranı ile değişimi	96
Şekil 103 – PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin jelleşme sonrası sıcaklıklardaki A/A_0 i değerlerinin karışım oranı ile değişimi	97
Şekil 104 – PS/PVC karışım örneklerinin jelleşme sonrası sıcaklıklardaki A/A_0 i değerlerinin karışım oranı ile değişimi	97
Şekil 105 – PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin içindeki PVC miktarı hesaba katılarak bulunan jel kesrinin karışım oranı ile değişimi	98
Şekil 106 – PS/PVC karışım örneklerinin içindeki PVC miktarı hesaba katılarak bulunan jel kesrinin karışım oranı ile değişimi	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge.1 – PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarının viskozimetrik yöntem sonunda bulunan ısısal jelleşme sıcaklıkları.	32
Çizelge.2 – PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarının spektrofotometrik yöntem sonunda bulunan ısısal jelleşme sıcaklıkları.	44
Çizelge.3 – PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait jel fraksiyonu yöntemiyle bulunan ısısal jelleşme sıcaklıkları.	76
Çizelge.4 – PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 270°C'deki bulunan jel kesri miktarları.	76

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A/A_0 : Karışım örneklerinin belli bir sıcaklıktaki absorbans değerlerinin aynı örneklerin ısıtılmamış heldeki absorbans değerlerine oranıdır.

PS: Polistiren (Bextrene–161)

PS(COOH): Karboksil uç gruplu polistiren

PVC: Poli(vinil klorür) (Breon–113)

γ : Jel kesri

LVS: Limit viskozite sayısı

$[\eta]/[\eta_0]$: Karışım örneklerinin belli bir sıcaklıktaki limit viskozite sayılarının aynı örneklerin ısıtılmamış heldeki limit viskozite sayılarına oranıdır.

1. GİRİŞ

Son yarım yüzyıldan beri naylon, plastik, poliester gibi isimlerle karşımıza çıkan polimer maddeler günlük yaşantımızın vazgeçilmez birer parçası olmuşlardır. Bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler başlıbaşına bir endüstri alanı oluşturarak ülke ekonomilerinde büyük yer tutarlar. Sentetik polimerlerden başka doğada oluşturulmakta olan doğal polimerlerde vardır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk gibi doğal polimerler insanların giyim, barınma ve yiyecek gibi ihtiyaçlarını çok eskiden beri karşılaya gelmiştir. Bunlar arasında nükleik asitler, proteinler gibi biyolojik polimerler canlı organizmanın yaşamsal işlevlerini yerine getirmede büyük rol oynarlar.

Polimer (makromolekül), tanım olarak, küçük ve basit tekrarlanan birimlerden oluşmuş dev bir moleküldür. Polimer molekülü içerisinde tekrarlanan bu küçük, basit kimyasal birime tekrarlanan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer adı verilir. Bazı çift bağlı organik moleküller; hidroksil, amin, karboksilik asit gibi en az iki fonksiyonlu grup içeren maddeler ve tetrahidrofuran, diokzalan gibi hetero-halkalı bileşikler monomer olarak çok değişik özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [Hazer,1993].

Sentetik polimerik maddeler, ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında da bu tür maddeler, çeşitli amaçlarla kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde üretilmişlerdir. Bu tür maddelerin, makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yıllarında Staudinger tarafından ileri sürülmüştür [Smith, 1964]. Staudinger polistiren ve polioksimetilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri vermiştir. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı ile bu maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasında uygun bir çıkış noktası sağlanmıştır.

Polimerlerin teknolojik alanda önem kazanmalarından sonra, çeşitli ortam ve koşullarda, polimerlerden en iyi sonucun alınması ve kalitenin artırılması doğrultusundaki çalışmalarda hızlanarak günümüzdeki şeklini almıştır.

Teknolojik açıdan, polimerlerin işlenebileceği uygun çalışma koşullarının seçimi oldukça ilgi çekmiş ve günümüzde, üzerinde çok çalışılan konulardan birisi olmuştur.

Polimerik maddelerin işlenmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler için polimerin termoplastik (ısıyla yumuşayan) ya da termoset (ısıyla yumuşamayan) madde olma özelliği önemlidir.

Endüstride, polimerik maddeler işlenirken önce, ısıyla eritilerek belli kalıplara dökülmekte, sonra basınçla istenen şekli almaları sağlanmaktadır.

Plastik teknolojisinde kalıplama sıcaklığı denilen bu sıcaklığın iyi bilinmesi gerekmektedir. Kalıplama sıcaklığı, polimerik maddenin yumuşama sıcaklığı (T_g) ile ısısal bozunma sıcaklığı arasında bir sıcaklık olmalıdır. Bu nedenle, yapılan çalışmalar, ısıtılan bazı polimerlerin jelleştiğini, jelleşme öncesi ve sonrasında polimerik maddelerin yapısında önemli değişikliklerin olduğunu ortaya koymuştur [Basan, 1991,1993]. Bununla beraber, amaca uygun olan jelleşme bazen istenmekte, bazen de istenmemektedir. İşte bu yüzden, teknolojik açıdan, değişik amaçlarla kullanılan polimerik maddelerin yumuşama sıcaklığının, ve ısısal bozunma sıcaklığının yanında bir de ısısal jelleşme sıcaklığının önceden bilinmesi gerekmektedir.

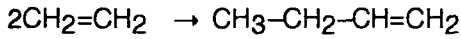
Yapılan bu çalışmada, en çok kullanılan vinil polimerlerinden olan PVC'nin karboksil uçgruplu polistiren (PSCOOH) ve polistiren'in (Bextrene-161) değişik karışımlarından oluşan film örneklerinin ısısal jelleşme sıcaklığı, viskozimetrik, jel fraksiyonu ve spektrofotometrik yöntemlerle incelenmiş ve karışım oranı ile ısısal jelleşme sıcaklığının nasıl değiştiği araştırılmıştır.

1.1 POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1.1 Polimerler İle İlgili Temel Tanımlar

Polimerler monomer denilen, birbirinin benzeri ya da farklı atomik grupların, az ya da çok olarak tekrarlanması ile oluşan büyük moleküllü maddelerdir [Tager 1978].

En basit organik polimer, etilenin polimerleşme ürünü olan poli(etilen), PE, dir. Etilen katılma tepkimelerine kolaylıkla girebilen doymamış bir hidrokarbondur. İki etilen molekülü bir bütün oluşturmak üzere birleşirler.

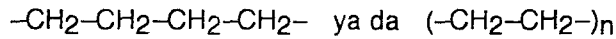


Burada etilen bir monomerdir. Ürün olan bütün ise; bir dimerdir. Eğer üç molekül birleşirse trimer, dört molekül birleşirse tetramer, vb. oluşur. n tane molekülün birleşmesi ile *polimer* oluşur.



Monomerden gelen atomik gruplara monomerik birim yada tekrarlanan birim denir. Çok sayıda tekrarlanan birimden oluşan dev moleküllere makromolekül ya da polimerik zincir adı verilir.

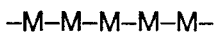
Polimerik zincirdeki zincir başına düşen ortalama tekrarlanan birim sayısı da polimerleşme derecesi adını alır. Polimerleşme derecesi bir kaç birimden, örneğin beş-on bin birime kadar bir aralıkta değişebilir. Büyük polimerleşme derecesine sahip olan polimerlere makromolekül denirken polimerleşme derecesi küçük olanlara oligomer denir. Polimerler 10.000--1.000.000 aralığında büyük molekül kütlelerine sahiptirler. Oligomerlerin molekül kütleleri ise 500-6.000 dolayındadır.



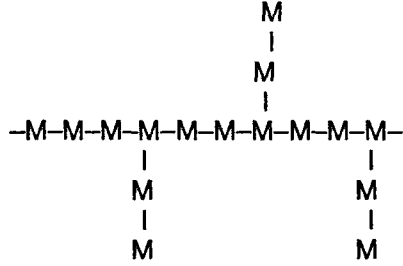
Bir polimerin adı genellikle poli- ön eki kullanılarak monomerin adından türetilir. Örneğin, vinil klorür'ün polimerleşme ürünü poli (vinil klorür) ya da PVC. stirenin ki ise polistiren olarak adlandırılır. Ancak ticari adlar farklı olabilir.

Monomerler, birbirleriyle polimerik zincirler halinde doğrusal, dallanmış yada çapraz bağlı yapılar oluşturacak şekilde birleşebilirler.

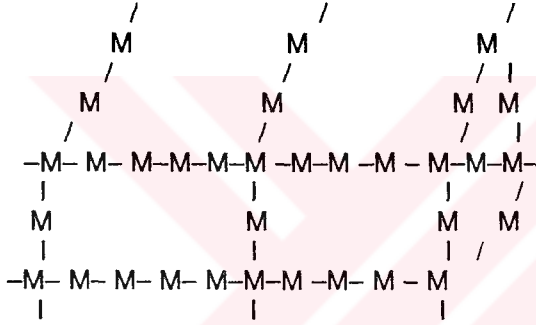
Uzun düz zincirli polimerlere doğrusal polimer denir. Eğer monomer M ile gösterilirse, doğrusal polimer şöyle yazılabilir.



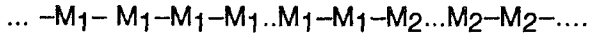
Dallanmış polimerler, sayı ve uzunluğu değişebilen yan dallar ya da zincirlerin bağlandığı uzun bir polimerik zincirden oluşur.



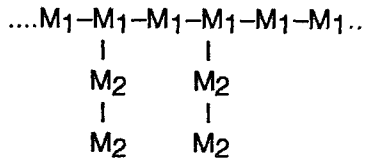
Çapraz bağlı yada üç boyutlu polimerler çapraz bağlarla üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturacak şekilde kimyasal olarak bağlanmış uzun zincirli polimerlerdir.



Kopolimerlerde, doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı (ağ yapılı) olabilirler. Ayrıca kopolimerlerdeki monomerler birbiriyle rastgele yada düzenli olarak bağlanabilirler. Monomerlerin rastgele düzenlendiği kopolimerlere istatistiksel, rastgele yada düzensiz kopolimerler, diğerlerine ise düzenli kopolimerler denir. Blok kopolimerlerde, her bir monomerin, birleşerek içinde düzenli bloklar halinde ve belli tekrarlanan birimlerden oluşan uzun zincir oluştururlar.



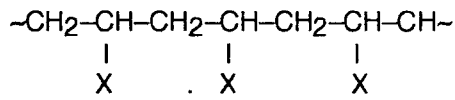
Aşırı kopolimerleri ise, ana zincir belli bir monomer türünden, yan zincirler ise başka tür bir monomerden oluşur.



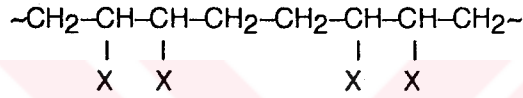
Polimerlerin yapısal özellikleri dikkate alınarak, düzenli, düzensiz; kimyasal olarak homojen, heterojen, mono ya da polimoleküler, (mono ya da polidispers) olarak da sınıflandırılması yapılabilir.

Eğer polimeri oluşturan monomerik birimler zincir boyunca düzgün sıralanmışsa polimer düzenli, sıralamada düzensizlik varsa, polimer düzensiz yapıya sahiptir denir.

Zincirdeki bu düzensizlikler farklı polimerleşme mekanizmasından dolayıdır. Herşeyden önce, zincirdeki düzensizlik, birbirini izleyen aynı monomerlerin zincir üzerinde farklı pozisyonlarda olması sonucudur. Burada baş--kuyruk yada baş--baş ya da kuyruk--kuyruk birleşmeleri önemlidir.

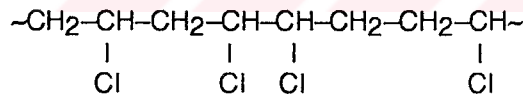


Burada baş--kuyruk birleşmesi olmuştur.



Burada ise baş--baş ve kuyruk--kuyruk birleşmesi olmuştur.

Polimerleşme tepkimesinde genellikle baş--kuyruk birleşmesi görülür, ancak bazı monomerler polimer zincirinin bir bölümünde baş--baş yada kuyruk--kuyruk birleşmesi yaparlar. Bu tip düzensizlikler poli(vinil klorür), PVC polistiren ve diğer bazı vinil polimerlerinde görülebilir.



Polimer ana zincirindeki birimler ile sübstituentler'in (yan gruplar) uzaydaki yönelişleride önemlidir. Polimerdeki tüm birimler ve sübstituentler uzayda belli bir düzene göre sıralanmamışlarsa "stereoirregular" polimer adını alır. Polimerdeki birimlerin ve sübstituentlerin uzaysal dizilişlerindeki farklılıklar, polimerin konfigürasyonel izomerlerinin oluşmasına neden olur. Bunlar cis--trans ve D, L izomerleridir.

Cis--trans izomeri ana zincir üzerinde çift bağ içeren polimerlerde bulunur. Cis--izomerinde yan grupların tümü çift bağın oluşturduğu düzlemin aynı yanında, trans--izomerinde ise sırayla her iki tarafta da bulunabilir.

Polimerler, ana zincir üzerinde bulunan bir asimetric karbon atomundan dolayı D--L izomerine sahip olabilir.

Komşu asimetric karbon atomları, makromolekül zinciri boyunca aynı uzaysal dizilişe sahipse polimer izotaktiktir. Ana zincirde birbirini izleyen herbir asimetric karbon

atomunun uzaydaki yönelişi diğeri tersi olan polimer sindiotaktiktir. Uzayda düzensiz olarak sıralanmış asimetrik karbon içeren polimerler ise ataktik polimerlerdir.

1. 2. Polimerlerin Sınıflandırılması

1.2.1. Molekül Kütlelerine Göre:

Polimer, tekrarlanan birimlerden oluştuğuna göre küçük molekül kütleli (alt sınır=oligomerler) polimerlerden büyük molekül kütleli (üst sınır=makromolekül) polimerlere kadar aradaki orta molekül kütleli polimerleride kapsayan geniş bir molekül kütlesi dağılımına sahiptir. Polimer zincirlerinin de birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda ise molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve bunlar polimerik jeller olarak adlandırılırlar. O halde, molekül kütlelerine göre sınıflama da polimerler: oligomerler, makromoleküller ve jeller olarak üç gruba ayrılabilir.

1.2.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre Sınıflandırma:

Polimerleri en genel biçimde doğal ve yapay olmak üzere iki ayrı gruba ayırmak mümkündür. Doğada bulunan ve yaşamın temel maddelerinden olan selüloz, proteinler, nişasta gibi örneklere ek olarak, zambak, lignin ve doğal kauçuk da doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Selüloz doğada ağaç ve bitkilerde bulunur. Proteinler ise çeşitli adlarla örneğin kazein olarak süt ve mamüllerinde; keratin olarak saç, boynuz, tırnak, yün ve ipekte; kollojen olarak kemiklerin yapısında; jelatin olarak deri ve kemikte bağlayıcı unsur olarak bulunmaktadır. Nişasta ise taneli ve yumrulu bitkilerde bulunur.

Bugün polietilen (PE), poli(vinil klorür) (PVC), polimetil metakrilat (PMMA) (pleksiglas), naylon gibi yaygın olarak bilinen ve kullanılan polimerler doğada bulunmazlar, ancak laboratuvarlarda ve endüstride özel koşullarda elde edilirler.

1.2.3. Kaynağına Göre Sınıflandırma

Kaynağına göre polimerler organik ve inorganik polimerler olarak doğal yapay ayrımına bakılmadan iki gruba ayrılabilir. Bu gruplar da organik yapay, organik doğal; inorganik yapay ve inorganik doğal olmak üzere alt gruplara ayrılabilir.

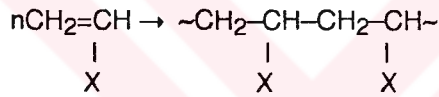
Inorganik yapay polimerler arasında polisülfür ve polisiloksanlar sayılabilir. Genel anlamda inorganik polimerler ana zincirde karbon içermeyen, karbona dayalı olmayan polimerlerdir. İnorganik polimerler doğal polimerlere göre genellikle ısıya daha dayanıklı ve serttirler.

1.2.4. Sentez Tepkimesine Göre Sınıflandırma

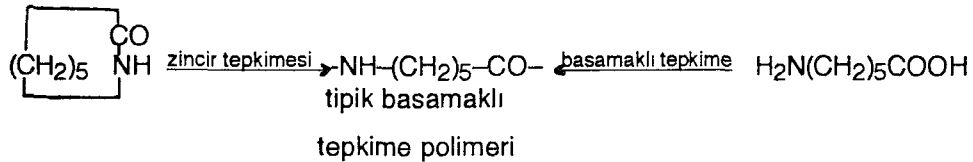
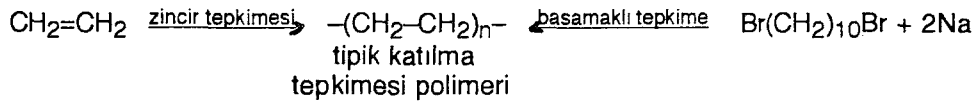
1929 yılında W.H.Carothers polimerleri sentez tepkimelerine göre basamaklı (condensation) ve katılma (addition) polimerleri olmak üzere iki grup olarak sınıflandırdı. [Brydson, 1966. ve Küchler, 1951] Basamaklı polimerler, iki ayrı tür fonksiyonel gruba sahip monomerler arasında küçük bir molekülün ayrılması ile oluşan polimerlerdir. Örneğin; poliester, iki ayrı fonksiyonel gruplu monomer arasında bir molekül su çıkararak basamaklı bir tepkime ile oluşur.



Katılma polimerlerinin oluşmasında tek bir monomer vardır ve bir tepkimede küçük bir molekül ayrılması olmaz. En önemli katılma polimerleri, vinil monomerlerinden elde edilen polimerlerdir.



Katılma ve basamaklı polimerler arasındaki önemli fark iki tür polimerin oluşum mekanizmasını açıklayan Flory tarafından aydınlatıldı. Basamaklı polimerler, iki farklı monomerdeki aktif grupların karşılıklı kondenzasyonu (birleşmesi) ile olur. Katılma polimerleri ise tek tür monomerde bulunan etkin merkezlerin ard arda birleştiği zincir tepkimesi ile olur. Bu iki tepkime mekanizmasından, farklı zincir yapıları oluşur. Basamaklı polimerlerin temel birimleri genellikle birimler arası fonksiyonel gruplarla birbirine bağlanırlar, halbuki çoğu katılma polimerleri ana zincirde böyle fonksiyonel gruplara sahip değildir.



Örneklere görüldüğü gibi bir tür polimer her iki polimerleşme mekanizması ile de elde edilebiliyor. Burada benimsenen sınıflandırma tepkime mekanizmasını esas alır. Buna göre, polimer basamaklı polimerleşme tepkimesiyle elde edilmişse basamaklı

polimer, katılma polimerleşme tepkimesiyle elde edilmişse katılma polimeri olarak sınıflandırılır.

Zincir ve basamaklı polimerleşme tepkime mekanizmaları arasındaki önemli farklar:

Zincir polimerleşmesi:

1- Sadece büyüme basamağında bir defada ana zincire tek bir monomer katılır

2- Tepkime süresince monomer derişimi kararlı olarak azalır.

3- Büyük moleküller hemen oluşur. Tepkime süresince polimerin molekül kütlesi pek az değişir.

4- Uzun tepkime süresi verimi artırır, ancak molekül kütlesini çok az etkiler.

5- Tepkime karışımı: monomer, polimer ve büyüyen zincirlerin yaklaşık 10^{-8} 'ni içerir.

Basamaklı polimerleşme:

1- Herhangi iki tür molekül aynı anda farklı zincirlere eklenebilir.

2- Tepkime başlangıcında daha DP=10 iken monomerin %1 den azı kalır.

3- Tepkime süresince polimerin molekül kütlesi kararlı olarak artar.

4- Uzun tepkime süreleri yüksek molekül kütlesi elde etmek için önemlidir.

5- Herhangi bir adımda tüm molekül türleri hesaplanabilir bir dağılım gösterir.

1.2.5. Zincirlerin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Sınıflama

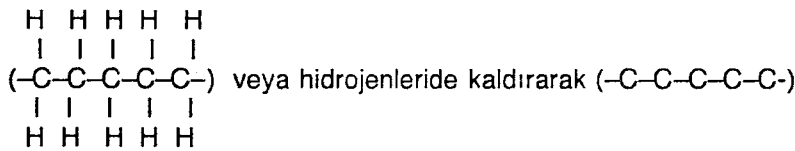
Zincirlerin fiziksel ve kimyasal yapısına göre sınıflamada fiziksel yapı dikkate alınarak üç gruba ayırmak mümkündür.

1--Düz (lineer) veya doğrusal zincirli polimerler.

2--Dallanmış zincirli polimerler.

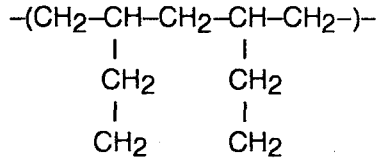
3--Çapraz bağlı polimerler.

Düz zincirli bir polimerin yapısında bahsederken zincirlerin gerçekte bir ip boyunca bir çubuk şeklinde bulunduğu sanılmamalıdır. Düz yada doğrusal kelimesi fiziksel yapıyı değil kimyasal yapıyı tanımlamaktadır. Örneğin verilen PE zinciri kısaca;

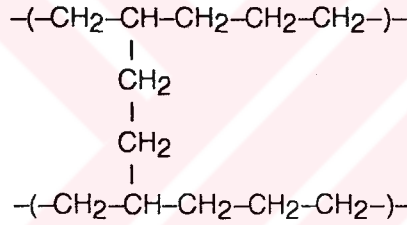


ve nihayet ————— düz bir çizgi şeklinde gösterilebilir. Bu anlatımı basitleştirmek için yapılır. Gerçekte polimerlerde karbon atomları çoğunlukla kovalent bağ ile bağlanmıştır. Bununla, karbon atomlarının yaptığı sp^3 hibritleşmesine uygun olarak ana zincirdeki karbonlar arasında 109.5° açı bulunur.

Dallanmış polimerlerde karbon atomu en az diğer üç karbon atomu ve bir hidrojen atomu ile bağ yapmaktadır. Örneğin dallanmış polietilen (PE)



olarak gösterilebilir. Dallanmış polimerlerde her dal bir zincire aittir. Bir zincirde birden fazla dal olabilir. Eğer bir dal birden fazla zincire aitse yani zincirler arasında ise çapraz bağlar oluşmuş demektir.



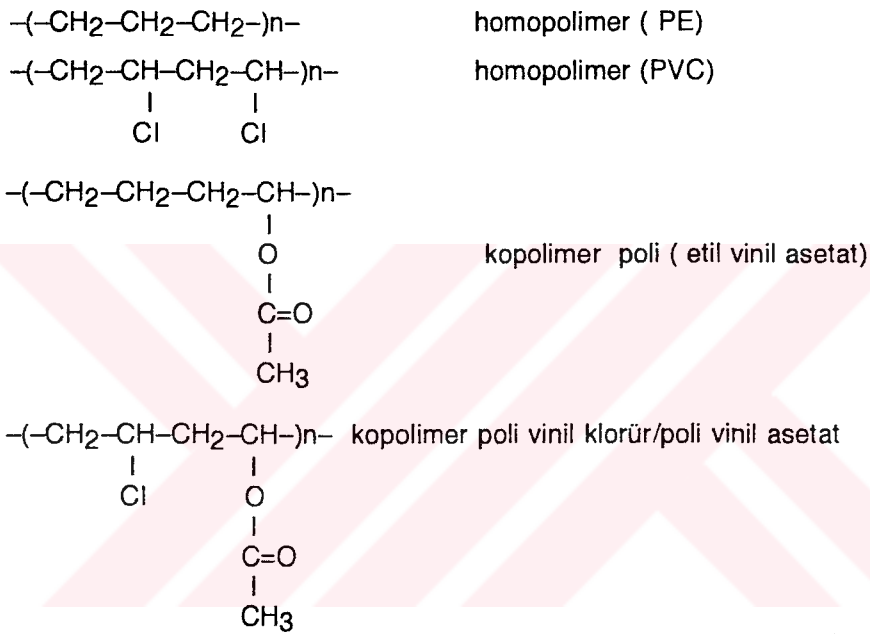
Çapraz bağların az veya çok olması, dallanma miktarı veya dallanmanın hiç olmaması polimerlerin mekanik özelliklerini etkileyen çok önemli faktörlerdir.

1.2.6. Isıya Karşı Gösterdiği Davranışa Göre Sınıflama

Uzun "bağımsız" zincirler halinde bulunan düz ve dallanmış zincirli polimer sistemlerine aynı zamanda *termoplastik* adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler de, *termoset* veya *termosetting* olarak adlandırılır. Bir termoplastik, sıcaklık yükseldikçe belli bir sıcaklıkta akışkan hale geçebilir. Bu konumda iken uygun bir sistemle örneğin, (enjeksiyonla) bir kalıba doldurulup kalıp soğutularak şekilli madde "*plastik*" elde edilir. Gerektiğinde aynı malzemenin ısıtılarak eritilmesi ve yeniden kalıplanması mümkündür ve bu iş defalarca tekrarlanabilir. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir sistemde (termoset) farklı zincir molekülleri birbirine sağlam bağlarla bağlanmış olduğundan zincirlerin tek başına yer değiştirmeleri yani akmaları mümkün değildir.

1.2.7. Zincir Yapısına Göre sınıflama

Polimerleri zincir yapısına göre sınıflandırma farklı biçimde yapılabilir. Polimerler tek düz birimlerden oluşursa *homopolimer*, iki farklı birimden oluşursa *kopolimer* adını alır. Bu tanıma göre örneğin poli(etilen) poli(vinil klorür) birer homopolimerdir. Poli(etilvinil asetat) (EVA) poli(vinil klorür)-poli(vinil asetat) ise birer kopolimerdir.[Basan, 1988]]



Bu kopolimerlerde etilen ve vinil asetat birimlerine ayrı ayrı (A) ve (B) dersek A ile B'nin yan yana gelişi, gelişi-güzel ise: $-A-A-A-B-A-B-$ gelişi-güzel *random-kopolimer*, periyodik olarak tekrarlanan belli bir düzene uyularak sıralanmışsa $-A-B-A-B-A-B-A-B-$ tekrarlanan (*alternating*) kopolimer adını alır.

1.3. Polimerlerin Ortalama Molekül Kütleleri ve Molekül Kütle Dağılımları

Bir polimerin molekül kütlesi ve bunun dağılımı, kullanım yerlerini belirleyebilmesi ve sınıflandırabilmesi açısından büyük önem taşır. Polimerik maddelerin özellikle de mekanik özellikleri ile molekül kütleleri arasında yakın bir ilgi vardır. Hangi polimerleşme yöntemiyle elde edilirse edilsin, bir polimer sisteminde bulunan polimer zincirinin hepsinin aynı uzunlukta olması mümkün değildir. Kullanılan elde edilmiş yöntemine bağlı olarak her boyda zincirlerin bulunabildiği sistemlerin yanında nisbeten daha dar bir dağılıma sahip belli bir boydaki zincirlerin çoğunlukta

olduğu sistemlerde elde edilebilir. Bunlardan her boyda zincirlerin bulunabildiği sistemlere çok dağılımlı anlamında *polidispers* belli bir boydaki zincirlerin çoğunlukta olduğu sistemlere ise tek dağılımlı anlamına gelen *monodispers* sistem denir.

Polimer sistemlerinin çeşitli molekül kütleli zincirlerin bir karışımı olduğu bilindiğine göre polimerlerde molekül kütleleri için bir ortalama değerden söz edilebilir. Burada çeşitli ortalama molekül kütle değerleri ile molekül kütle dağılımları incelenecektir.

1.3.1. Polimerlerde Molekül Kütle Türleri

Bilindiği gibi polimerler monomerlerin kovalent bağlarla ard arda birbirlerine bağlanmaları ile oluştukları için yüksek molekül kütlelerine sahiptirler. Molekül kütleleri arttıkça, polimerin erime noktası, yumuşama noktası ve mekanik özellikler gibi belli fiziksel özelliklerinde bir değişme görülür. Ancak belli bir molekül kütlelerinin üstünde, yeni katılan tekrarlanan birimin polimer özelliklerini artık pek değiştirmedeği gözlenmiştir. Polimerlerin özellikleri bu sınır değere kadar molekül kütlelerine kuvvetle bağlı olduklarından, belli bir amaçla kullanılacak polimerlerin molekül kütlelerinin denetlenmesi ve değerinin bilinmesi gerekmektedir. Polimerleşme tepkimelerinde, zincir büyümesi tamamen istatistiksel, rastgele olaylara bağlı olduğu için, tümüyle aynı sayıda tekrarlanan birimlerden oluşan homojen bir örnek elde etmek hemen hemen imkansızdır. Bir başka deyişle, yapay polimerler çeşitli zincir uzunluğunda moleküllerden oluştuklarından, heterojen, (*polidispers*)'dirlere. Bu nedenle, zincir uzunluğu ve buna bağlı olarak molekül kütlelerinde bir dağılım söz konusudur. Dolayısıyla, molekül kütleleri için tek bir değer verilemez ancak "ortalama" molekül kütleleri değeri verilebilir. Polimerler için çeşitli molekül kütle tanımları yapılmıştır.

1.3.2. Sayıca Ortalama Molekül Kütle (\bar{M}_n)

Sayıca ortalama molekül kütle, polimer örneğinde bulunan molekül kütlelerinin basit aritmetik ortalamasıdır. Kısaca toplam kütlelerin toplam molekül sayısına oranıdır. Ya da polimerin tekrarlanan biriminin kütlelerinin sayıca ortalama polimerleşme derecesi ile çarpımıdır.

Örneğin; molekül kütleleri M_i olan i tane birim içeren zincirden N_i tane varsa;

$$\bar{M}_n = \frac{\text{toplam kütle}}{\text{toplam molekül sayısı}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum N_i}$$

Burada $w_j = M_j N_j$ molekül kütlesi M_j olan zincirlerin toplam kütlesidir. Toplama $i=1 \rightarrow \infty$ kadar olan tüm moleküller katılır. Molekül kütlesi (M_j) olan moleküllerin sayı kesri, (n_i) ve kütle kesri (w_j) aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$n_j = \frac{N_j}{\sum N_i} \quad w_j = \frac{w_j}{\sum w_j}$$

Buradan sayıca ve kütlece bileşimi bilinen bir örnek için M_n aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir.

$$\bar{M}_n = n_i M_i = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}$$

Eğer sayıca ortalama polimerleşme derecesi biliniyorsa tekrarlanan birimin molekül kütlesi ile çarpılarak da sayıca ortalama molekül kütlesi bulunabilir.

$$M_n = M_x X_n$$

burada M tekrarlanan birimin molekül kütlesidir.

1.3.3. Kütlece Ortalama Molekül Kütlesi (\bar{M}_w)

Kütlece ortalama molekül kütlesi M_w aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = w_j M_j = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Kütlece ortalama molekül kütlesini bulmak için kullanılan deneysel yöntemlerde, her bir molekülün, ölçülen büyüklüğe katkısı, onun kütlesiyle orantılı olmalıdır. Örneğin polimer çözeltilerinden saçılan ışığın şiddeti bu saçılmaya neden olan molekül kütlesine bağlıdır. Bu nedenle ışık saçılması deneylerinden kütlece ortalama molekül kütlesi bulunur.. Ayrıca ultrasantrifüjde sedimentasyon (çökme) dengesi deneylerinden de kütlece ortalama molekül kütlesi hesaplanabilir.

1.3.4. Viskozite Ortalama Molekül Kütlesi (\bar{M}_v)

Polimerlerde viskozite ölçümlerinden elde edilen ortalama molekül kütlesine viskozite ortalama molekül kütlesi (M_v) denir. Viskozite ortalama molekül kütlesi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\bar{M}_v = (\sum w_i M_i)^{1/a} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a}$$

Burada a, limit viskozite sayısı–molekül kütle bağıntısını veren Mark–Houwling eşitliğindeki sabittir.

$$[\eta] = K M_v^a \quad \text{Mark–Houwling eşitliği}$$

$[\eta]$, limit viskozite sayısı ya da "intrinsik" viskozite, M_v viskozite ortalama molekül kütlesi, K ve a polimer–çözücü etkileşmesine ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir. Dallenmamış rastgele yumak konformasyonunda polimerler için a genellikle 0.5–0.8 arasında değerler alındığından viskozite ortalama molekül kütlesi M_v , M_n ve M_w arasında büyüklüğe sahiptir. Ancak M_w değerine daha yakındır. a=1 için $M_v=M_w$ olur.

1.3.5. Molekül Kütle Dağılımı

Bir polimer örneğinde molekül kütle dağılımının genişliği pratikte heterojenlik indisi (HI) ile verilir.

$$HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Ancak heterojenlik indisinin bilinmesi, molekül kütle dağılımı hakkında tam bir fikir vermez. Polimeri tümüyle karakterize edebilmek için molekül kütle dağılımının ayrıntılı olarak bilinmesi gerekir.

Molekül kütle dağılımının bilinmesi polimerleşme tepkimesinin mekanizması için aydınlatıcı bilgiler sağlar. Pratikte polimerlerin işlenebilirliği, film yapma yapma kabiliyeti, mekanik özellikleri, polimerin molekül kütle dağılımına bağlıdır.

Molekül kütle dağılımı , ya sayıca yada kütlece dağılım olarak verilir [Akova, 1984].

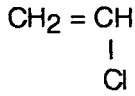
Molekül kütle dağılımını bulmak için, fraksiyonlu çöktürme, fraksiyonlu çözme, kolon fraksiyonlanması, turbidimetrik titrasyon gibi deneysel yöntemler kullanılır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) de kalibrasyon gerektirmesine rağmen çabuk sonuç veren bir yöntem olarak molekül kütle dağılımını ve ortalama molekül kütlelerini bulmada son yıllarda çok kullanılmaktadır [Basan, 1988].

1.4 BU ÇALIŞMADA KULLANILAN POLİMERLER HAKKINDA BİLGİLER

1.4.1 Poli(Vinil Klorür) PVC

Poli(vinil klorür), dünyada en çok üretilen polimerlerden birisidir.. Polimerizasyonu ilk defa 1872 de Baumann tarafından gerçekleştirilmiştir. Üretiminde en çok serbest radikal polimerizasyonu, kütle (bulk), süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon teknikleri kullanılır.

Poli(vinil klorür), vinil klorür monomerinden elde edilir..



1.4.2. Poli(Vinil Klorür)'ün Özellikleri

Yüksek moleküllerarası çekim kuvvetlerinin varlığından dolayı PVC katı ve sert, amorf bir plastiktir. Camlaşma sıcaklığı 80°C civarındadır. Tamamen sindiotaktik bir polimerin erime noktası 273°C iken ticari polimerin erime noktası 173°C'tir. Bu nedenle saf PVC'nin (katı PVC) işlenmesi zordur. Bu yüzden ticari olarak plastikleştirici katılmış ya da özel amaçlı kopolimerleri daha çok kullanılır.

Polimerizasyon sırasında zincir sonlarında çift bağlar oluşabilir. Bunlar zincir aktarımı ve ayrı ayrı sonlanma (disproportionation) ile oluşabilir. Yüksek sıcaklıkta, bu çift bağlarla komşu çift bağlar, rezonansa girerek kararlılığı artırır ve hemen HCl çıkararak polimer zinciri biraz daha kararlı hale geçer. PVC de bulunan bu çift bağlar tekrar klorlanarak ısıya daha dayanıklı polimer elde edilebilir. HCl çıkışı önlemek için tüm ticari PVC türleri kararlı kılıcı (stabilizer) madde içerir.

PVC, işleme (proses) sıcaklığında bile ısı ve ışık etkisiyle renklenebilir. Isısal bozunmada HCl çıkar, bunun sonucu olarak bir konjuge çift bağ sistemi oluşur. Aynı zamanda sarımsı beyazdan, sarı, kahverengi ve siyaha kadar değişir. Bu renk değişimi, yalnız polien yapısının oluşumundan değil, kısmen yüklü transfer komplekslerinin varlığından da kaynaklanabilir. Ayrılma tepkimesi (elimination) zincir uçlarına yakın çift bağlardan başlar. [Elias, 1977]. Tam bir HCl ayrılma mekanizması kurulamaz. Bozunmada jelleşmenin gözlenmesi aynı zamanda zincirler arası ayrılma tepkimesinin de olduğunu gösterir. Bu tepkimede, trans-vinilen yapısının büyük bir etkisi vardır. Trans- vinilen yapısı büyük olasılıkla vinil klorür ana birimi ile başlatıcı radikallerinin tepkimeye girmesi sonucu oluşur. [Elias, 1977.].

PVC için en etkin kararlı kılıcılar;

- a. organik–inorganik kurşun tuzları,
- b. ikinci grup metalleri ile bazı geçiş metallerinin (Ba, Cd, Zn v.b.) organik türevleri,
- c. dört değerlikli kalayın organik türevleridir.

Bu ilk kararlı kılıcıların çift bağlarda bir azaltma yaparak moleküller arası bir çapraz bağlanmaya neden oldukları görülmesine karşın bozunmaya karşı gerçekten koruyucu değillerdir. [Elias, 1977].

Işık etkisiyle bozunma bir oksitlenme tepkimesidir. Çünkü HCl ayrılması ile birlikte polimerde karbonil grupları oluşur. Buna karşılık ısıl bozunmada renklenme olmadan önce bile mekanik özelliklerde değişme başlar. Bu nedenle, aldehit ve ketonlarla, fenol ve aminlerin kondenzasyon ürünleri kararlı kılıcı olarak eklenir.

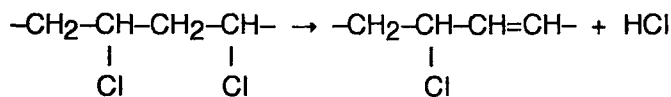
Pek çok kullanım alanı olan PVC'nin en büyük sakıncası ısı ve ışığa karşı çok kararsız olmasıdır. Bu nedenle çok düşük sıcaklıklarda bile (yaklaşık 100°C) hemen bozunmaya başlar.

1.4.3. Poli(Vinil Klorür)'ün Isıl Bozunması

PVC en çok kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. En üstün tarafı, gerek katı gerekse plastikleştirici katılmış ürünü olsun çeşitli kullanım alanlarına uygun çok değişken özelliklere sahip olmasıdır. PVC gibi plastikleştirici ile yapılan modifikasyonlarında bu kadar çok değişiklikler gösteren başka bir polimer yoktur. Bununla birlikte, yukarıda belirtildiği gibi bütün vinil klorür polimerleri ısı ve ışığa karşı çok dayanıksızdır. Bu dayanıksızlık polimer yapısında büyük değişikliklere yol açar. Bozunma sırasında, polimerdeki renklenme ile karakterize edilen HCl çıkışına paralel olarak bir dizi istenmeyen mekanik, optik ve elektriksel özellikler ortaya çıkar.

Polimerin büyük pratik önemine paralel olarak PVC'nin ısıl ve fotokimyasal bozunma üzerine uzun zamandır çalışılmaktadır. Son yıllarda PVC'nin parçalanmasını ve mekanizmasını inceleyen birçok çalışma yapılmıştır.

PVC'nin bozunmasında ilk temel olay oldukça düşük sıcaklıkta başlayan (yaklaşık 100°C) HCl çıkışıdır. İlk aşamada bu tepkime bir çift bağ oluşumuna yol açar.



Bu adımı izleyen ve fermuar açılmasına benzetilen bir tepkime ile (unzipping reaction) HCl çıkışı sürer. Sonuç polimer zincirinde konjuge olmuş bir çift bağ sistemidir. Bu

oluşan polien zincirinin uzunluğunun artmasıyla polimerin ışık absorpsiyonu daha uzun dalga boylarına; UV bölgesinden görünür bölgeye doğru kayar. Bu nedenle tepkime polimerin rengindeki sarıdan portakal rengi, kırmızı, kahverengi siyaha kadar değişme ile görsel olarak da izlenebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda PVC nin ısıl bozunmasının ikinci aşamasında önce oluşan polien yapısı zincir kesilmesine uğrayarak benzen, toluen ve benzeri aromatik ürünler verir.

PVC ile yapılan ilk çalışmalarda daha çok çıkan HCl'in suda soğurularak saptanmasına dayanan yöntemler kullanılmıştır. Burada en büyük sorun, çıkan HCl'in soğurucu ortamda tamamen tutulmamasıdır. [Braun, 1975]. Son yıllarda ısıl tekniklerin gelişmesiyle PVC'nin ısıl bozunması, kütle kaybına dayanan termogravimetri (TG) tekniği ile incelenmektedir.

1.4.4. PVC'den HCl Çıkışının Başlama Yöreleri

PVC'den HCl çıkış tepkimesinde en önemli nokta nisbeten yüksek aktivasyon enerjisi gerektiren başlangıç adımıdır. Düşük moleküllü kloroetanlar hakkındaki bilgilerimize göre ideal PVC'nin ısıya daha dayanıklı olmasını, kısmen parçalanmaya uğramış PVC'nin ise daha dayanıksız olmasını bekleyebiliriz. Bu nedenle, HCl çıkışının başlangıç yöreleri olarak çeşitli yapısal düzensizlikler literatürde tartışılmış ve aşağıda özetlenmiştir.

- 1--Doymamış uç gruplar ve başlatıcıdan kalan zincir uçları.
- 2--Dallanmalar.
- 3--Zincir üzerinde rastgele dağılmış allilik klorlu doymamışlıklar.
- 4--Oksitlenmiş yapılar.
- 5--Baş baş birleşmesi yapmış olan birimler.

Bozunma tepkimesinin çok karmaşık olmasından ve PVC yapısının aydınlatılmasındaki güçlükler nedeniyle son yıllarda PVC'nin yerine ona benzer düşük molekül kütleli model bileşiklerin ısıl kararlılıkları incelenerek HCl'in çıkış tepkimesinin zincirdeki başlama yerleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

1.4.5. PVC'deki Yapısal Düzensizlikler

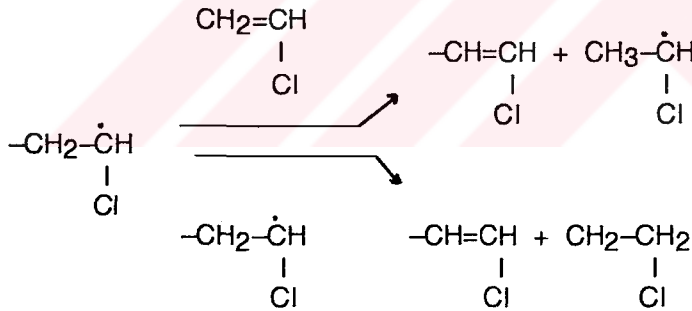
PVC içindeki allilik klorlu gruplar, ısıl olarak doymamış uç gruplardan daha kararsızdır. Bu sonuç yarı deneysel hesaplamalarda desteklenmiştir. Zincir kesilmesi ile molekül kütlelerinde değişme viskozimetrik yöntemle, zincir içindeki çift bağ sayısı spektrofotometrik yöntemle takip edilebilir. Buna göre, normal PVC'de her 1000 karbon atomu başına 15'e kadar zincir içi çift bağ beklenebilir.

Polimerin ısısal kararlılığı ile zincir içi çift bağların sayısı arasında bazı ilişkilerde bulunmuştur. Bu nedenle de, PVC'nin ısısal kararsızlığının ana nedeninin bu bağların olması oldukça olası görülür.

Polimer zincirindeki çift bağların kaynağı açıklanamamıştır. Bu bağların bir kısmının polimerleşmeden sonra kurutma ve benzeri işlemler sırasında oluşma olasılığı vardır.

PVC'de yapısal düzensizliğe yol açan nedenlerden biride, ana zincir üzerinde var olan dallanmadır. Bu dalların ucunda ayrı sonlanma ve transfer ile oluşan çift bağlar yapıya kararsızlıklar getirirler ve ısısal kararlılığı etkilerler. Uç gruplar da yapıya düzensizlikler getirebilir. PVC iki tür uç grup içerebilir. Bunlardan biri polimerleşme başlatıcısının parçalanmasından oluşan uç gruplar, diğeride polimerleşme sırasında monomere zincir aktarımı ile ya da sonlanma sırasında ayrı ayrı sonlanma yoluyla oluşan doymamış uç gruplardır. Polimerleşme koşullarının önemi polimerin ısısal kararlılığı bakımından belki önemlidir ama, uç grubun yapısı PVC'nin düşük ısısal kararlılığı için bir neden olarak düşünülemez.

Asıl önemli olan, PVC'deki doymamış uç grupların etkisidir. Bu gruplar ya ayrı ayrı sonlanma ile ya da monomere zincir aktarımı ile olabilir.



Son yıllarda bir çok araştırmacı PVC zincirinin ucundaki çift bağları, onun düşük ısısal kararlılığının ana nedeni olarak tartışmışlardır.

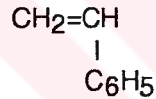
PVC'de çeşitli oksijen içeren yapılar da bulunabilir. Bu tür yapılar polimerleşme sırasında az miktarda oksijenle polimerin oksitlenmesi ile oluşur. Böyle durumlar, PVC için yapısal bir düzensizliği ortaya çıkarabilir.

PVC'den HCl çıkışının başlama yeri, ya da bozunma başlangıcı için, diğer bir olasılık baş-baş birleşmesi yapmış birimler olabilir. Ancak bu konu pek az çalışılan bir konu olduğu için deneysel kanıtı da azdır.

1.5. Polistiren

Polistiren, doğrusal bir polimerdir. Ticari polimer ataktik ve amorfudur. İzotaktik polistiren'in ticari olarak üretimi avantajlı bulunmaktadır. Optik özellikleri mükemmeldir. Yüksek kırılma indisi (1.60) plastik optik parçalar yapımına olanak sağlar. Güneş ve hava etkilerinden zarar gördüğü için dış kullanım için uygun değildir. 80–85°C den yukarıda yumuşamaya başladığı için sterilizasyona uygun değildir. İyi bir elektrik yalıtkanıdır. Isı ve elektrik yalıtkanı olarak, ambalaj malzemesi olarak kullanılır. Şişe mantarı, soğutmalı kabinlerinin, optik parçaların sinema fotoğraf filmlerin yapımında, mikroskoplarda ve fotometrelerde kullanılır. Duvarların ısı yalıtımı için duvar aralarına polistiren yapraklar konulmaktadır.

Polistiren, stiren monomerinden elde edilir.



Polimerleşmesi: Stiren'in polimerleşmesi kütle polimerleşmesi, çözelti polimerleşmesi, emülsiyon ve süspansiyon polimerleşmesi olmak üzere dört ayrı şekilde gerçekleştirilmektedir.

a – Kütle polimerleşmesi, polimerleşme reaksiyon ısısı tüm kütleyle homojen olarak yayılamayacağından dolayı üründe kalite düşüklüğüne sebep olur. Bunun için polimerleşme 85°C de iki aşamada, alüminyum kaplarda yapılır. Önce bir peroksit başlatıcı ile % 35 polimerleşme sağlanarak vizkoz polistiren çözeltisi elde edilir. Sonra bu polimer şurubu silindirik kulelerde 100-200°C de tamamen polimerleştirilir. Kulelerin altından erimiş polimer alınır. Çubuklar halinde çekilip doğranarak granül polimer elde edilir.

b – Çözelti polimerleşmesi, benzen ya da sikloheksanon içinde yapılır. Böylece, tepkime ısısı ve viskozite artışından ileri gelen karıştırma sorunu azalır. Ancak, bu kez, çözücünün polimer içinden tamamen giderilmesi zordur.

c – Emülsiyon polimerleşmesi, için monomer su ile karıştırılır. Suda çözünen bir başlatıcı ve bir emülsiyon yapıcı (sodyum oleat, %5 oranda) katılır. Polimerleşme pH'a çok bağımlı olduğundan tampon kullanılarak küçük pH değişimleri önlenmiş olur. Isı ve karıştırma bu tür polimerleşmede tamamen giderilmiş olur.

d – Süspansiyon polimerleşmesi, stiren suda karıştırılır. Başlatıcı olarak stirende çözünen bir katalizör (benzoil peroksit) ve bir stabilizatör katılır. Isı sorunu tamamen

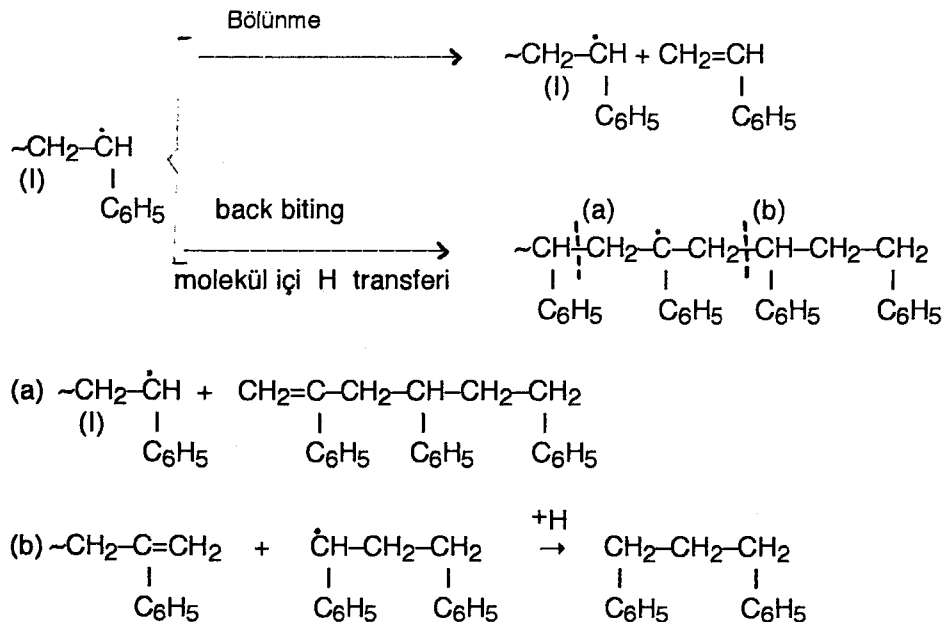
giderilmiş olmalı ve ürün bonçuk şeklinde elde edilmekte, yıkanıp kurutulduktan sonra doğrudan depolanmaktadır [Hazer, 1993].

1.5.1 Polistirenin Isısal Bozunması

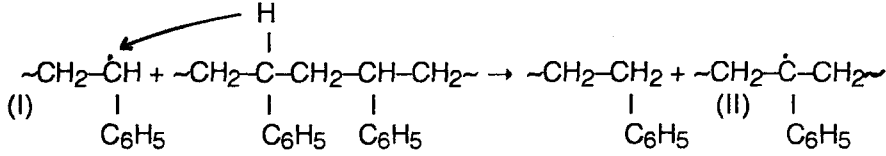
Ya başlangıçta orijinal olarak bulunan ya da bozunma sırasında oluşan zincir uçları, anyonik polistirenlerin ısısal bozunmasında başlatıcı rolü oynadığına dair doğrudan kanıtlar verilmektedir. Bozunmanın ilk aşamalarında her iki zincir ucunda, $(\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)-)$ tipi birimler bulunan polistiren de, en olasılıklı bağ kopması, toluen ve doymamış bir uç biriminin $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2)$ oluşumunu gerektirir. Polistiren'in monomer, dimer, trimer vb. fragmentlere depolimerleşmesi, daha sonra doymamış zincir uçlarında, depolimerleşen makroradikal ve α -metil stiren veren başka zincir kesilmelerini de başlatır.

Bozunmanın ilk aşamalarından sonra, doymamış uç grup oluşumuna daha fazla katkı, depolimerleşme sırasında meydana gelen zincir transfer tepkimeleri ile sağlanır. Doymamış zincir uçlarının derişimi depolimerizasyon işlemi boyunca artar, ve böylece uçucu depolimerleşme ürünlerinin oluşumu artar. Bu başlama mekanizmasına göre, polimerin orjinal molekül kütlesinden bağımsız olarak, bozunma boyunca α -metil stiren oluşumu ve kütle kaybının hızları arasında sabit bir oran bulunmaktadır.

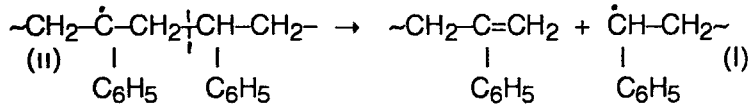
Özetle, geniş kabul gören depolimerleşme mekanizması, monomer veren bölünme ve dimer, trimer vb. oligomerik fragmentler veren moleküller içi transfer veya "back biting" tepkimeleri olmak üzere iki paralel tepkime verecek bir makroradikalın varlığını esas alır [Costa 1982].



Makroradikal (I)'in uğradığı molekül içi zincir transferi oluşumu aşağıda gösterilmiştir.



Makroradikal (II); bir makroradikalın tekrar oluşumu ve doymamış zincir ucu veren bir β bölünmesine uğrar.



Yukarıdaki sonuçlara göre orijinal molekül kütlelerinden bağımsız olarak (≥ 4000) polistirenin bozunması boyunca, depolimerleşme basamağını aynı mekanizmanın kontrol ettiği söylenebilir [Costa, 1982].

1.6. Karboksil Uç Gruplu Polistren PS(COOH)

Karboksil uç gruplu polistiren, stiren oligomerlerinden anyonik polimerleşme ile elde edilebilir.

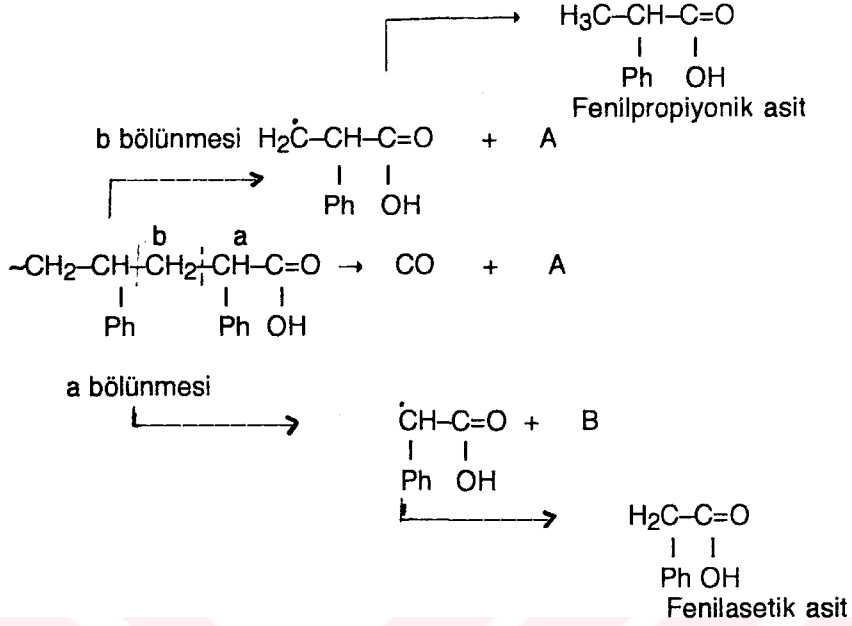
Azot atmosferindeki THF içinde sodyum ve naftalin etkileştirilerek sodyum naftalinid başlatıcı çözeltisi elde edilir. Sonra, yine azot atmosferinde bir yandan bu çözelti şiddetle karıştırılırken bir yandan da üzerine stiren monomeri damla damla eklenir. Bu sırada başlatıcı çözeltisinin yeşil rengi kırmızıya döner. Bu stiren polimerleşmesini sağlayacak stiren radikal-anyonunun oluştuğunu gösterir.

Karboksil uç gruplu polistiren özel bir yöntemle elde edilir; Kuru karbondioksit stirill çözücüsünden, geçirilir, kısa sürede kırmızı renk kaybolur ve dikarboksil iyonların oluşumu ile viskoz bir sıvı elde edilir. Sonra bir kaç mL asitlendirilmiş metanol eklenir. Polimer saflaştırılıp çöktürülür [Tasneem, 1991].

1.6.1. Karboksil Uç Gruplu Polistirenin Isısal Bozunması

Hidroksil, karboksil ve klor asitli polimerlerin ısısal bozunmaları oldukça benzerdir. TVA ve TG'de normal polistirenden az farklılık gösterirler. Normal polistirenin temel mekanizması bu polimerlerin bozunmaları için önerilebilir.

HOOC-PS-COOH'nın bozunmasında zincir uçlarında küçük parçaların oluşum mekanizması şöyledir; [Tasneem, 1991]



1.6.2. Karboksil Uç Gruplu Polistiren/Poli(Vinil Klorür) Karışımlarının Isısal Bozunması

Daha önce belirtildiği gibi saf PVC'nin ısısal bozunma tepkimesinin ilk aşamasında HCl çıkışı, ikinci aşamasında ise kalan doymamış yapının parçalanma ürünleri olan benzen, toluen vb. çıkışı olurken: PS'nin tek aşamalı ısısal bozunma tepkimesinde esas olarak stiren çıkışı olur. PS'nin ısısal bozunma tepkimesini, yapısında bulunan düzensizlikler ve uç grupların yapısı çok etkiler.

TVA ve TG çalışmaları karboksil uç gruplu Polistirenin, normal polistiren den biraz daha düşük maksimum bozunma sıcaklıklarına sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca PS/PVC karışım örnekleri PVC ye göre nisbeten kararlı davranırken PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin daha kararlı davranması karboksil uç gruplarının varlığı ile açıklanabilir. [Basan, 1992]

1.7. ISISAL ANALİZ TEKNİKLERİ

Isısal analiz, ısıtılan bir maddenin fiziksel bir özelliğini veya onun tepkime ürünlerini sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir grup tekniği içine alan geniş kapsamlı bir terimdir. Programlı bir şekilde sıcaklığın artırılması ile madde de meydana gelen değişikliklere ya da o değişikliklerin ölçüm tekniklerine göre ısısal analiz yöntemleri çok çeşitli adlar alır. Örneğin maddede ısı etkisiyle kütle kaybı olursa, bu özelliğin ölçümüne dayanan ısısal analiz tekniğine termogravimetri (TG) denir. Karşılaştırma maddesi olarak alınan bir maddeye göre ısıtılan maddede enerji (ısı enerjisi) değişimi oluyorsa ölçüm tekniğine göre ısısal analiz tekniği sıcaklık farkı kaydedilirse diferansiyel termal analiz (DTA), ısı değişim hızı kaydedilirse diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) adını alır. Isıtılan maddede uçucu bir gaz ürün çıkıyorsa bunu tayin eden ısısal analiz tekniğine, en genel anlamıyla ısısal uçuculuk analizi (TVA) denilir. Eğer ısısal analiz tekniği ısıtılan maddenin mekanik özelliklerinin ölçümüne dayandırılırsa o zaman bu tekniğe termomekanik analiz (TMA) denilir.

Çoğu kez bir sistem hakkında sadece bir ısısal analiz yöntemi yetersiz kalır. Bu nedenle bazen birden fazla ısısal analiz tekniğini kullanma zorunluluğu doğar. Örneğin DTA veya DSC 'nin TGA ile birlikte kullanılması oldukça yaygındır. Eğer çıkan uçucu ürünler varsa onların tayini ve analizinin yapılmasında problemin çözümü için çok faydalı olur. Ayrıca günümüzde, aynı koşullarda ısıtılan tek bir örnekten bir kaç tür termogram elde edebilen ısısal analiz aletleri de vardır. Örneğin DTA ve TG termogramları bazı aletler tarafından aynı anda alınabilmektedir.

Termogravimetri (TG):Denetimli olarak ısıtılan bir maddenin kütlesini sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir. Kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülürse dinamik termogravimetri (DTG), zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülürse izotermal termogravimetri (İTG) adını alır. Ayrıca ısıtılan maddeden çıkan uçucu ürünlerin sabit kısmi basınçları altında maddenin dengedeki kütlesini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen izobarik kütle değişimini saptayan bir teknik daha vardır. Türevsel termogravimetri ise termogramın birinci türevidir.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA):Denetimli olarak ısıtılan bir madde ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını (DT), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Denetimli olarak ısıtılan bir madde ile referans madde arasında meydana gelen sıcaklık farkını sınırlamak için gerekli enerjiyi ölçen bir tekniktir.

Isısal Uçuculuk Analizi (TVA): Vakumda denetimli olarak ısıtılan bir maddeden çıkan uçucu ürünlerin basıncını sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir.

Çıkan Gaz analizi (EGA): Denetimli olarak ısıtılan bir madde den çıkan gazların nitel ve nicel analizinin yapıldığı bir tekniktir.

Çıkan Gaz Tayini (EGD): Denetimli olarak ısıtılan bir maddeden çıkan gazların tayinini yapan bir tekniktir.

Termal Mekanik Analiz (TMA): Delinmenin (içe girme), baskı altında bir örneğin genişmesi ya da çekilmesini sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir. [Basan,1991]



1.8. ÇAPRAZ BAĞLANMA ve JELLEŞME OLAYI

Çapraz bağlanma tepkimeleri, makromoleküller arasındaki kimyasal bağlanmalarla polimerde ağ yapı oluşturan tepkimelerdir. Bu tepkimelerle polimer çözünmeyen ve erimeyen üç boyutlu bir yapı oluşturur. Bu olaya *jelleşme* oluşan üç boyutlu ağ yapılı erimeyen ve çözünmeyen kısma ise *jel* denir. Jelleşmenin birden bire başlaması tepkime ortamından iki ayrı kısmın var olduğunu gösterir. Bunlar çözücülerde çözünmeyen jel kısmı ve çözülebilen *sol* kısmıdır. Jelleşmenin ilk görüldüğü jelleşme sıcaklığından sonra çapraz bağlanma sürerse sol kısmı aleyhine jel kısmı artar. Bu nedenle de karışımın viskozitesi hızla artarak viskoz sıvıdan elastik madde haline geçer. Jelleşmenin önemli bir özelliği de sayıca ortalama molekül kütlelerinin düşmesi, kütlece ortalama molekül kütlelerinin ise sonsuz olmasıdır. [Billmeyer, 1970]

Çapraz bağlanma tepkimesi, polimerin sentezlenme sırasında olduğu gibi teknolojiye doğrusal polimerlerin işlenmesi sırasında da olabilir. Tepkime kabından uzaklaştırılması güç ve çözünmeyen- erimeyen ürünlerin oluşmasına neden olduğu için polimerlerin üretimi sırasında çapraz bağlanma tepkimesi, dolayısıyla jelleşme hiç istenmeyen bir durumdur. Ancak teknolojiye polimerin işlenmesi sırasında bazı endüstri dallarında da vazgeçilmeyen bir olaydır.

Polimerler genellikle doğrusal ya da dallanmış yapıdadır. Böyle polimerlerin işlenmesi sırasında çapraz bağlanma tepkimeleri sık sık istenerek oluşurlar. Bu tepkimeler genellikle lastik endüstrisinde "vulkanizasyon", plastik endüstrisinde ise "curing" ya da "hardening", sertleştirme tepkimeleri olarak bilinir. Bu ısı veya ışın etkisiyle olur.

Polietilen, PE, poli(vinil klorür), PVC gibi bazı polimerlerin ışınlama ile çapraz bağlanması üzerinde çok çalışılmıştır. [Tager, 1978] Örneğin; ışınlama polietilen zincirinde hidrojen eliminasyonu dolayısıyla doymamışlık derecesinin artmasına neden olmuştur. İyonlaştırıcı ışın etkisiyle ilk aşamada polimer zincirinde serbest radikaller oluşur. Işın etkisiyle zincir kesilmesi olduğu gibi; oluşan radikaller kendi aralarında veya diğer makroradikallerle birleşerek çapraz bağlanmaya yani jelleşmeye neden olur.

Çapraz bağlanma tepkimelerinin başlamasına neden olan iyonlaştırıcı ışınlar yerine ısı da kullanılabilir. Aynı mekanizma ısı etkisiyle zayıf bir bağın kopmasıyla oluşturulan serbest radikallerle de oluşturulabilir.

PE, PVC ve diğer polimerlerin ısı veya ışınla çapraz bağlanma sonucu, ısısal kararlılığı artmış, organik çözücülerde çözünmeyen, birçok teknolojik özelliklere sahip polimerik ürünler oluşturulabilir. Çapraz bağlanma vinil polimerlerinin özelliklerini geliştirmede kullanılan en önemli tepkimeler olması nedeni ile pratikte önemleri çok büyüktür.

İşlenecek polimerlerde eğer çapraz bağ sayısı, (ağ yoğunluğu) yani jel kısmı azsa, ürün yumuşak ve esnek olacaktır. Ağ yoğunluğunun artmasıyla ürünün sertliği artacak ve erime noktası yükselecektir. Çok büyük sayıda çapraz bağ çok sert ve kırılğan ürünlerin oluşmasına neden olur.

Üç boyutlu ağ yapıya sahip polimerler genellikle ısı ile sertleşen (termosetting) polimerlerdir. Isıyla belli bir sıcaklıkta (T_g 'de) yumuşayarak katı halden sıvı hale geçen polimerlerde ısıyla eriyen (termoplastik) polimerlerdir.

Bazı polimerlerin kendisi termoset olmadı halde, sertleştirme maddeleri katılarak termosetleştirilir. Termoset polimerlerde veya karışımlarda çapraz bağlanma tepkimesi çok düşük hızlarda olmasına karşın; oda sıcaklığında bile olur. Bu durum, termoset ve karışımlarının depolanmasında çok önemlidir.

Çapraz bağlanma tepkimelerinden en çok bilinenlerinin hızı sıcaklığın yükselmesiyle birden bire artar. Bu yüzden uygulamada vulkanizasyon ve sertleştirme tepkimeleri ısı ile yapılır.

Teknikte en çok kullanılan çapraz bağlanma tepkimeleri; vulkanizasyon, plastiklerin sertleştirilmesi, fonksiyonel grupların tepkimeleri ve kararlı kılma (stabilizasyon) tepkimeleridir. Bütün bu tepkimelerin temeli, herhangi bir nedenle polimer zincirinde oluşturulmuş radikaller veya etkin fonksiyonel gruplar aracılığıyla polimer zincirlerinin birbirine bağlanmasıyla bir polimerik ağ yapısının, yani çapraz bağlanma tepkimesiyle jel oluşumudur.

Polimerlerin günlük yaşamımızda her alanda kullanılmasının nedenlerinin birisi de kolayca şekil verilebilmesidir. Polimerler, şekil verilebilmesi için yumuşama sıcaklığı üzerinde, bozunma sıcaklığı altında uygun bir sıcaklıkta eritilerek belirli şekillerdeki kalıplara konulmalı, basınçla istenilen şekil verildikten sonra soğutulularak şekil sabitleştirilmelidir. Ancak termosetlerde bu işlem sırasında ısı etkisiyle çapraz bağlanma olduğu için, bir kez işlendikten sonra yeniden eski haline gelemez. Bu nedenle kalıplama sıcaklığı çok iyi saptanmalıdır. Isı etkisiyle çapraz bağlanma yani jelleşme denetimli olarak yapılmalıdır. Yoksa ürün sertleşerek kırılğan hale gelir. Ayrıca termosetlerin işlenmesinde çapraz bağ oluşumu istenen bir olay olmasına karşın; çoğu zaman sertlik ve kırılğanlığa neden olduğundan aşırı bir çapraz bağlanmada istenmez. Bazı durumlarda da örneğin; yapay elyaf endüstrisinde çok az bir jelleşme

istenir.[Akovalı,1984] İşte bu yüzden ısı etkisi ile oluşan jelleşmenin ilk görüldüğü zamanın doğru olarak saptanması çok önem kazanmaktadır.

Jelleşme öncesi ve sonrası polimerlerin molekül kütlesi, çözünürlüğü ısıl kararlılığı ve diğer mekanik özelliklerinde büyük değişiklikler olur. Bu özellik değişimlerinin dönüm noktası olan jelleşme sıcaklığının bilinmesi ve polimere uygulanacak ısıl işlemlerin ona göre seçilip değerlendirilmesi gerekir. Bunun için de jelleşme sıcaklığının kolay, pratik ve çabuk alınabilecek bir yöntemle saptanması gerekir.

1.8.1. Jelleşme Sıcaklığı Saptama Yöntemleri

Isı ve iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşen vinil polimerlerinde zayıf bağların kopmasıyla ana zincir üzerinde radikalik yöreler oluşur. Oluşan bu serbest radikallerin komşu karbon atomlarından bir hidrojen ayrılmasıyla da zincir üzerinde çift bağ oluşur. Allilik aktivasyonla ana zincir üzerindeki çift bağ sayısı artar. Çift bağ oluşumu yanında zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma olayları da birlikte yürür. [Charlesby, 1960] Özellikle fonksiyonel yan grupları ve dallanma olasılığı fazla olan vinil polimerlerinde çapraz bağlanma dolayısıyla jelleşme olasılığı diğer polimerlere göre çok daha fazladır.

Jelleşme ile polimer özelliklerinin değiştiği bilinmektedir. Jelleşme sıcaklığının belirlenmesi yönünden önde gelen özellikler jelleşme ile molekül büyüklüğünün, dolayısıyla viskozitenin birden bire sonsuza kadar artmasıdır. Ayrıca ana zincir üzerindeki serbest radikaller jelleşme sırasında çift bağ oluşumunda harcandıkları için çift bağ oluşması olanağında azaltılmaktadır. Jel kısmı, sol kısımdan süzülerek ayrılırsa, jel oluşturan zincirler üzerindeki çift bağlar da ortamdan uzaklaştırılmış olur. Bu nedenle jel öncesinde ve sonrasında önemli farklılıklar oluşur.

Jelleşmeden önce ve sonra önemli değişikliklere uğrayan viskozite, çözünürlük ve çift bağ sayılarındaki değişim esas alınarak üç ayrı jelleşme noktası saptama yöntemi geliştirilmiştir. [Güven, Deniz, Basan ,Tarhan 1982]

1.8.2. Viskozimetrik Yöntem

Isı etkisiyle üç boyutlu ağ yapısı oluşturulan polimerlerde çapraz bağ yoğunluğu artıka polimer çözeltisinin viskozitesi hızla yükselerek birdenbire sonsuz olur. Bu durumdan yararlanılarak, ısıtılmış polimer örneklerinin çözeltilerinin viskozitelerinin sıcaklık ve zamanla değişimi kolaylıkla izlenebilir. Jelleşmeden sonra jel kısmı süzülerek ayrılır. Viskoziteyi artıran ağ yapılı büyük moleküllerin ortamdan uzaklaştırılması nedeni ile viskozitede yeniden bir azalma beklenir. Sıcaklık veya

Isıtma zamanı ile çözelti viskozitesindeki değişimlerin dönüm noktasından jel sıcaklığı bulunur.

1.8.3. Spektrofotometrik Yöntem

Isı ve ışınlama etkisiyle vinil polimerlerinde oluşan çapraz bağlanma ile çift bağ oluşumu birbirine karşıt iki tepkimedir. Çapraz bağlanma dolayısıyla jel oluşumu artıkça ana zincirle üzerinde oluşan çift bağ sayısında genelde bir azalma olur. Süzülerek jel kısmının sol kısmından ayrılmasıyla ağ yapıda bulunan çift bağlar da ortamdan uzaklaştırıldığından, jel öncesi ve sonrasında polimer örneğindeki çift bağ sayısında önemli farklılıklar ortaya çıkar.

Bilindiği gibi polimer ana zincirinde çift bağ sayısı artıkça UV-VIS spektrumlarında, farklı sayıda çift bağ absorpsiyonuna karşı gelen pik yada omuzlarda mor ötesi bölgeden görünür bölgeye doğru bir kayma görülür. Jelleşme öncesi ve sonrası polimer çözeltilerinin UV-VIS spektrumları kaydedilerek belli dalga boyundaki omuz ya da piklerin absorbansları incelendiğinde; absorbansın jelleşme öncesinde artan çift bağlar nedeni ile arttığı; jelleşme ile birlikte viskozite ve çözünürlükte olduğu gibi birden bire artarak sonsuz olduğu gözlenmiştir. [İvan, 1978] Jel kısmının ayrılmasından sonra sol kısmının absorbanslarında düşmeler olduğu görülmüştür. Isıtma zamanı veya sıcaklığa karşı polimer çözeltisinin gösterdiği absorbanslar grafiğe geçirilerek gözlenen dönüm noktasından jelleşme sıcaklığı kolaylıkla bulunabilir.

İlk defa Nagy ve arkadaşları [İvan, 1978] tarafından ortaya atılan ve Güven ve arkadaşları'nca [Güven, 1984, Basan, 1985] geliştirilen bu yöntem ve diğer yöntemlere göre çok daha kolay, daha az zaman alıcı ve aynı duyarlılıkta sonuç veren bir yöntemdir.

1.8.4. Jel Fraksiyonu Yöntemi

Bu yöntemin temeli, jelleşme ile polimer çözünürlüğündeki değişimlerdir. Jelleşme ile oluşan üç boyutlu ağ yapıdan dolayı polimerin jel kısmının iyi çözücülerde bile çözünmez hale geldiği bilinmektedir.

Isıtılmış polimer örneğinin çözeltisi hazırlandığında; jelleşme öncesinde örneğin tümü çözünürken, jelleşme sonrasında sol kısmının çözündüğü, jel kısmının ise çözünmediği gözlenmiştir. Bu nedenle jel kısmı süzülerek sol kısmından ayrılır. Jel kısmı sabit tartıma getirilerek ağırlığı bulunur. Jel kısmının ağırlığının, toplam örnek kütlelerine oranı, % jel fraksiyonu (γ) nu verir. Isıtma zamanına veya sıcaklığına

karşı % γ grafiğe geçirilerek jelleşmenin başlangıç noktasından jelleşme zamanı ya da sıcaklığı saptanır.



2. YÖNTEM ve TEKNİKLER

2.1. Deneyin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu çalışma Cumhuriyet üniversitesi (SİVAS) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Polimer araştırma ve Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında, Eylül 1992–Eylül 1993 tarihleri arasında yapılmıştır.

2.2. Kullanılan Maddeler

Bu çalışma için kullanılan maddeler analitik saflıktadır. Örneklerin hazırlanmasında kullanılan ve British Geon Ltd. tarafından üretilen poli(vinil klorür) PVC; (Breon-113) polistiren PS; (Bextrene-161) ve laboratuvarında sentezlenmiş karboksil uç gruplu polistiren PS(COOH) kullanılmıştır. Maddeler Glasgow Üniversitesinden (İskoçya) sağlanmıştır. Çözücü olarak Merck ürünü Tetrahidrofuran, (THF) kullanılmıştır.

2.3. Örneklerin Hazırlanması

Örnek filmlerin homojen olarak hazırlanması için karışımın iki maddesi (PSCOOH - PVC ya da PS - PVC) belirlenen oranlara göre katı halde tartılmış sonra her iki madde karışımı THF'de çözülmüştür. Bir hafta sonra hazırlanan karışım çözeltileri petri kaplarına dökülerek filmleri oluşturulmuştur. Örneklerden THF'i uzaklaştırmak için önce açık havada kurutulmuş sonra 60°C'de vakum altında saklanmıştır.

2.4. Isısal İşlemler

Hazırlanıp kurutulan filmlerden 25 mg örnekler tartılmış ve SHIMADZU DT-30 Termal analizörün, TG-30 Termogravimetri birimi kullanılarak oda sıcaklığından belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılmış, ısıtma işlemleri 10°C/dk'lık ısıtma hızı ve 25cm³/dk'lık azot atmosferi akışı altında ısıtılan örnekler dikkatli bir şekilde 25mL'lik balon jöjelere konulup hacmi THF ile 25mL ye tamamlanmıştır.

2.5. Viskozimetrik Ölçümler

Viskozimetrik ölçümlerde sabit sıcaklık banyosu LAUDA Cs marka termomiks kullanılmış ve ölçümler 25±0.1°C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Çözeltilerin viskozitelerinin ölçümünde Oswald viskozimetresi kullanılmış akış sürelerinin ölçümü dijital saat ile yapılmıştır.

Viskozite ölçümleri, tek nokta ölçüm yöntemine göre yapılmış hesaplamalarda Solomon–Gotesman eşitliği kullanılmıştır.

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + 0.333\eta_{sp}} \quad \text{Solomon–Gotesman eşitliği}$$

Burada $[\eta]$; limit viskozite sayısı, η_{sp} ; özgül viskozite sayısı ve C; de polimer örneğinin (g dL^{-1}) derişimidir.

2.6. Spektrofotometrik Ölçümler

Süzülen sol kısım SHİMADZU marka 160A model çift ışınlı UV–VIS spektrofotometresine konularak, UV–VIS spektrumları alınmış. Referans olarak çözücü THF kullanılmıştır.

2.7. Jel Fraksiyonlarının Belirlenmesi

Isıtılma işlemi sonunda hazırlanan çözeltiler bir hafta sonra por- 4 tipi Gooch krozelerinden süzülerek, jel ve sol kısmı birbirinden ayrılmıştır. Krozede kalan jel kısmı 60°C 'de sabit tartıma getirilmiştir.

3. DENEYSEL BULGULAR

Bu çalışmada, PS(COOH) ve PS'nin PVC'nin azot atmosferindeki ısısız jelleşmesine etkisi ve PS/PVC ve PS(COOH)/PVC karışımlarının ısısız jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değişimleri incelemiştir. Bunun için %10–%90 arasında değişen farklı oranlarda PS(COOH) ve PS içeren PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışım filmleri hazırlanmıştır. Film halindeki PVC ve ince toz haldeki PS(COOH) ve PS örneklerinden 25mg alınarak 25 mL/dk olan dinamik azot atmosferinde oda sıcaklığından 160°C, 180°C, 200°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 260°C, 270°C ve 280°C'ye ayrıca, PS(COOH) ve PS ise 160°C, 200°C, 240°C, 280°C, 320°C, 360°C, 400°C ve 440°C'ye kadar ısıtılmıştır.

Isıtılan tüm örnekler derhal 25mL THF'de çözülmüş, tam çözünmenin olması için bir hafta beklendikten sonra süzülerek jelleşme sıcaklığından daha büyük sıcaklıklara kadar ısıtılan örneklerde oluşan jel kısımlar sol kısımlardan ayrılmıştır. Jelleşme sıcaklığından daha küçük sıcaklıklara kadar ısıtılan örneklerin çözeltileri de süzülerek olabilecek çözünmeyen partiküller uzaklaştırılmıştır. Bundan sonra, jelleşme öncesinde ısıtılmış örneklerin çözeltilerinin süzülmesiyle elde edilen çözelti 'süzüntü' terimi ile; jelleşme sonrasında ısıtılmış örneklerin çözeltilerinin süzülmesiyle elde edilen çözelti ise 'sol kısım' terimi ile ifade edilecektir.

3.1. Viskozimetrik Bulgular

Isıtılan tüm örneklerin süzüntü ve sol kısımlarının limit viskozite sayıları tek nokta ölçüm yöntemine göre Soloman–Gotesman eşitliği kullanılarak bulunmuştur.

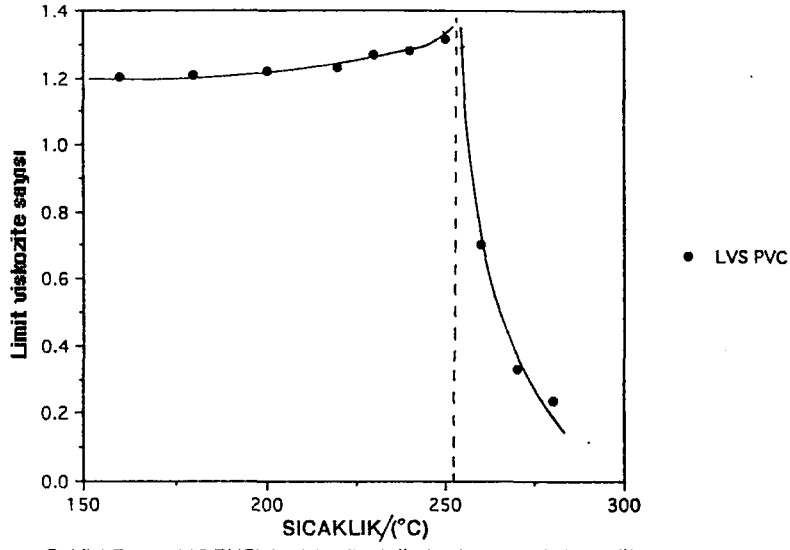
Saf PVC, PS(COOH) ve PS'nin ısısız jelleşme sıcaklığını viskozimetrik yöntemle belirlemek amacıyla elde edilen limit viskozite sayıları ısıtma sıcaklığına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 1–3 de gösterilmiştir. Şekil 1 de görüldüğü gibi ısıtılmış PVC örneklerinin limit viskozite sayıları yaklaşık 250°C da kadar sıcaklıkla çok az artmış ve bu sıcaklıktan sonra oluşan jel kısmın süzülerek ortamdaki uzaklaştırılması nedeniyle birdenbire düşmüştür. Limit viskozite sayısının sıcaklıkla değişiminde görülen bu dönüm noktasına göre PVC'nin ısısız jelleşme sıcaklığı 253°C olarak belirlenmiştir. Şekil 2 de PS(COOH) nin limit viskozite sayısı sıcaklıkla çok az ve sürekli bir azalma göstermiş ve limit viskozite sayısının sıcaklıkla değişiminde bir kesiklik gözlenmemiştir. Dolayısıyla PS(COOH) nin ısısız jelleşme sıcaklığı belirlenmemiştir. Zaten ısısız olarak depolimerleşmeye uğrayan polimerlerde ısısız jelleşme beklenemez. Şekil 3 te ise

görüldüğü gibi PS için sıcaklıkla limit viskozite sayısındaki azalma PS(COOH) e göre daha fazladır. Özellikle 300°C dan sonra azalma hızı daha da artmaktadır.

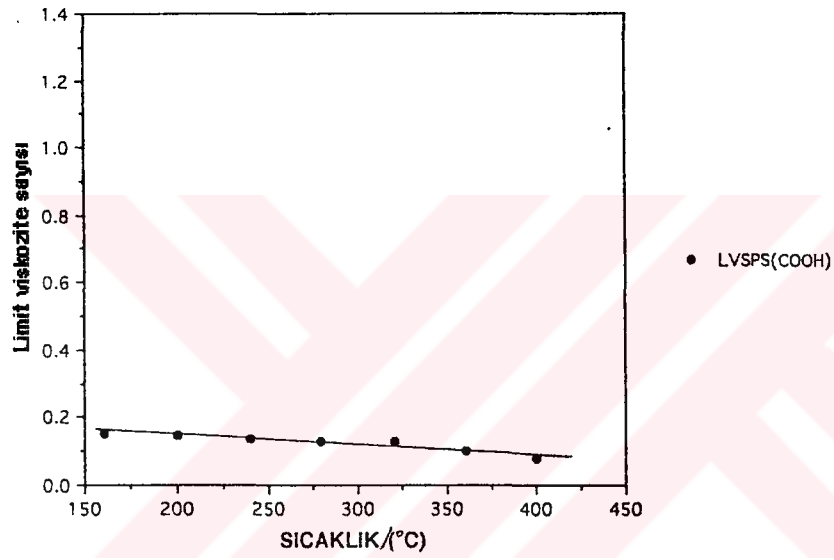
PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarının ısısal jelleşme sıcaklıklarını belirlemek amacıyla ısıtılmış karışım örneklerinin çözelti ve sol kısımlarına ait limit viskozite sayıları ısıtma sıcaklıklarına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4-21 de verilmiştir. Karşılaştırmanın kolay olması için saf PVC, PS(COOH) ve PS nin limit viskozite sayılarının sıcaklıkla değişimleri de bu şekillerde gösterilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen karışım örneklerinin ısısal jelleşme sıcaklıkları Çizelge-1 de gösterilmiştir. PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışım örneklerinin ısısal jelleşme sıcaklıkları karışım oranına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 22 de gösterilmiştir.

Çizelge.1. PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarının viskozimetrik yöntem sonunda bulunan ısısal jelleşme sıcaklıkları.

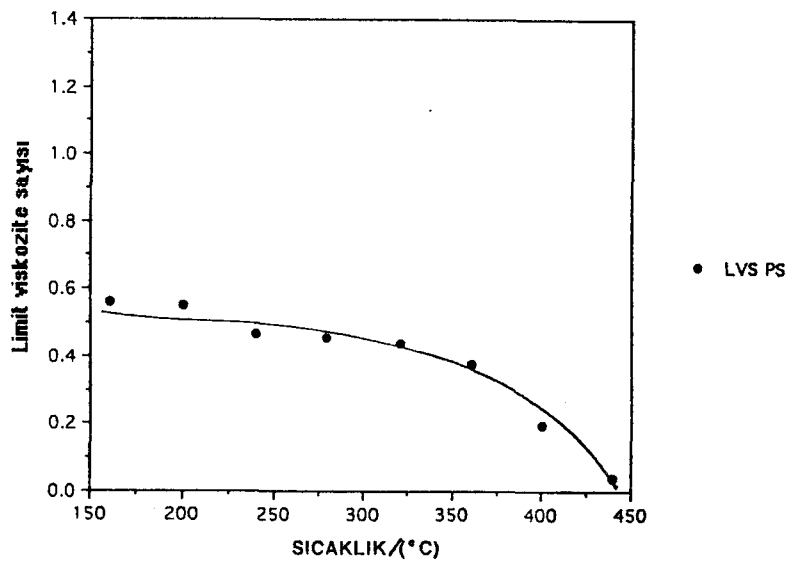
% karışım oranı	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
PS(COOH)/PVC	253	253	253	253	254	253	244	244	235	225
PS/PVC	253	253	253	253	253	253	244	244	232	234



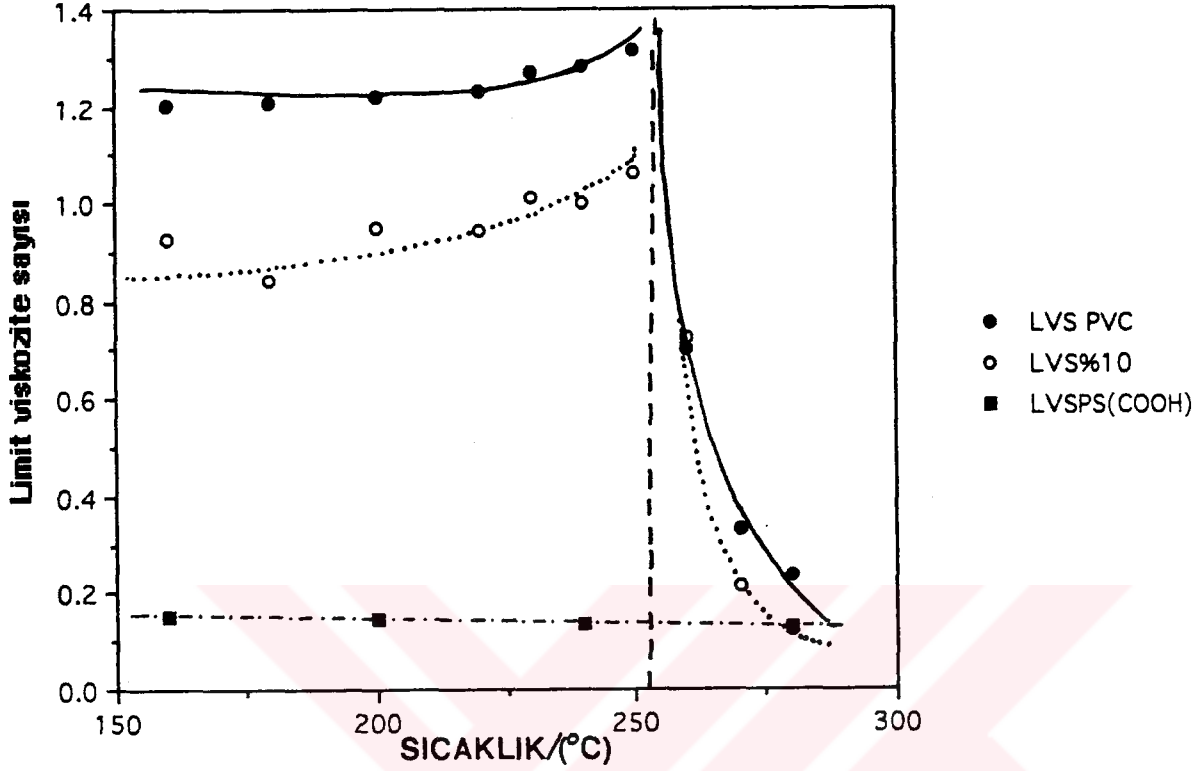
Şekil.1 Breon 113 PVC'nin viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



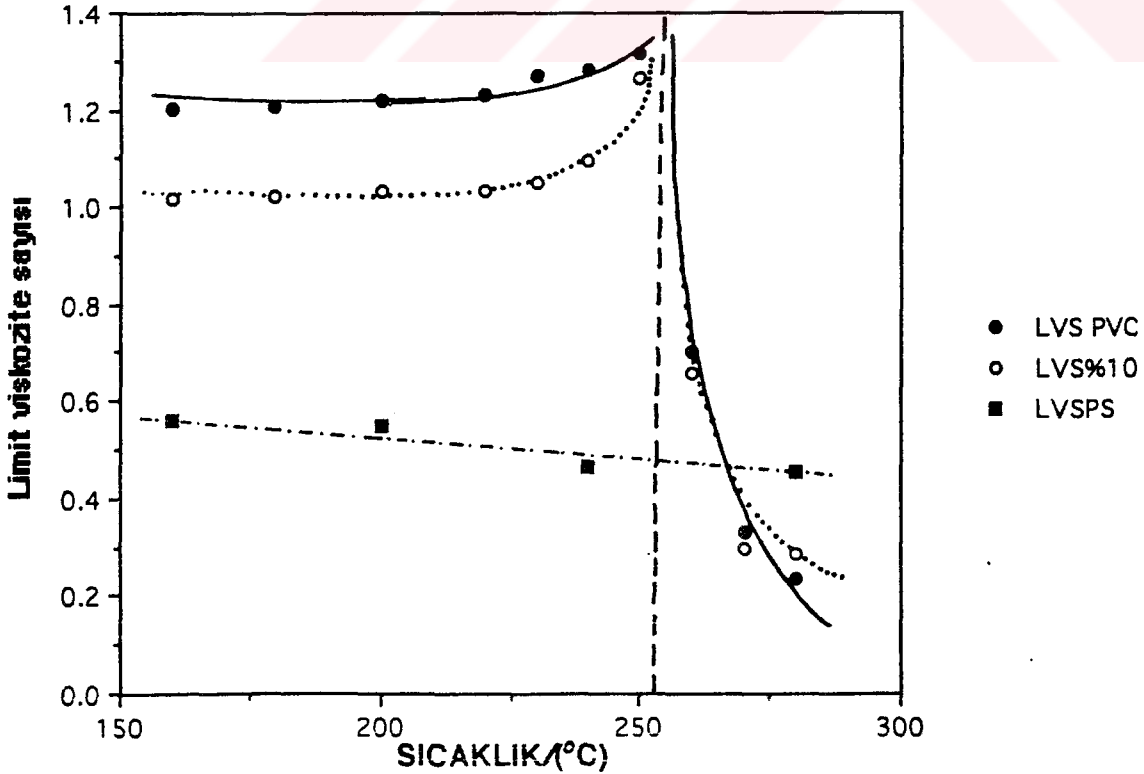
Şekil.2 Karboksil uç gruplu polistirenin viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



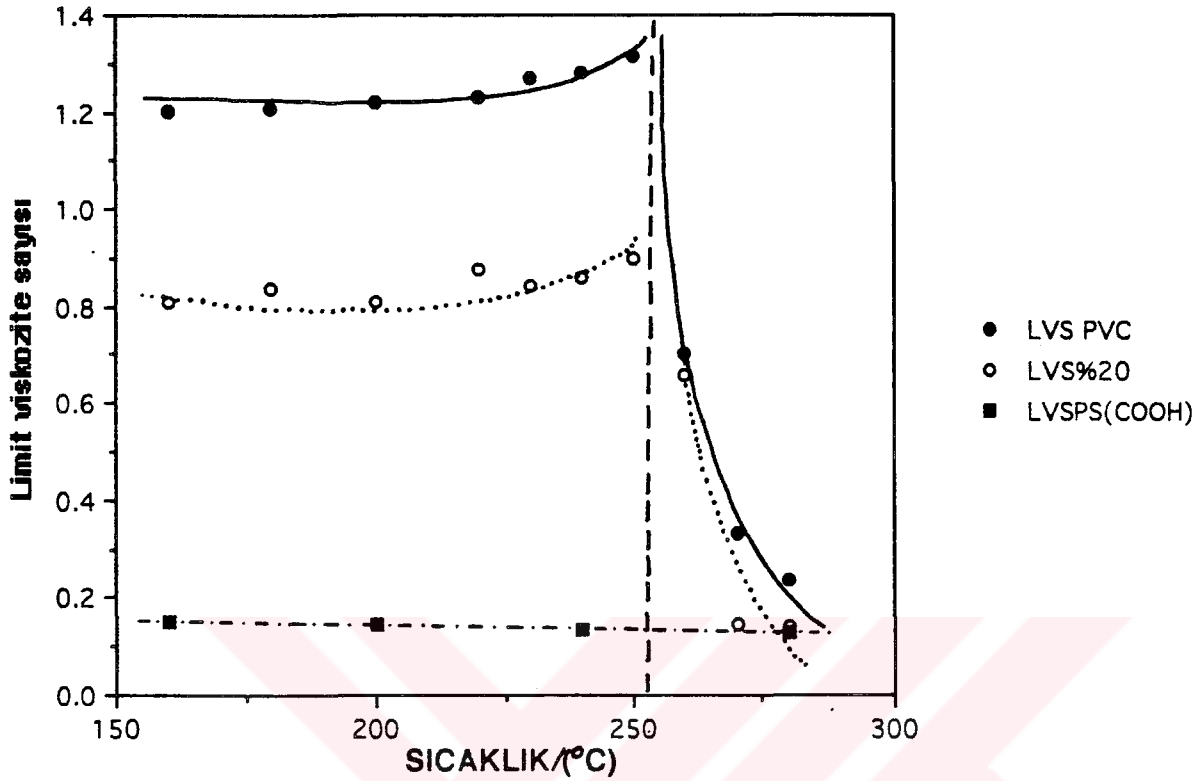
Şekil.3 Bextrene-161 PS'nin viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



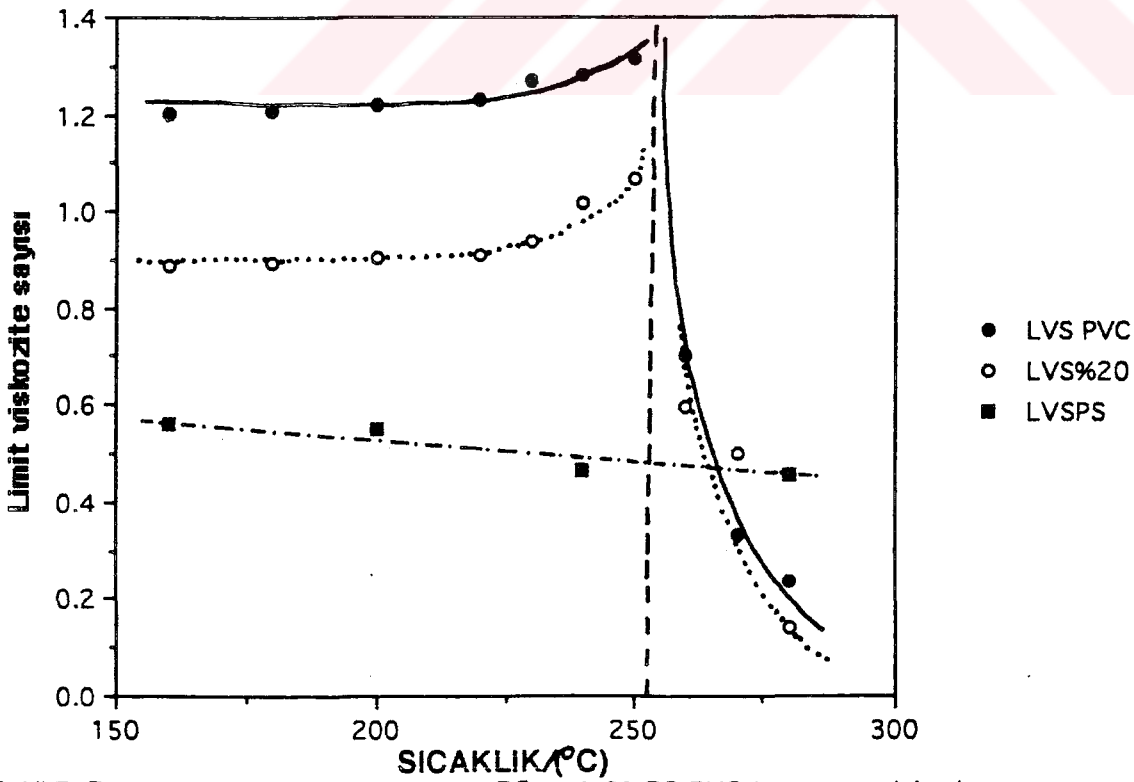
Şekil.4. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %10 PS(COOH)/PVC'nin viskozite değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



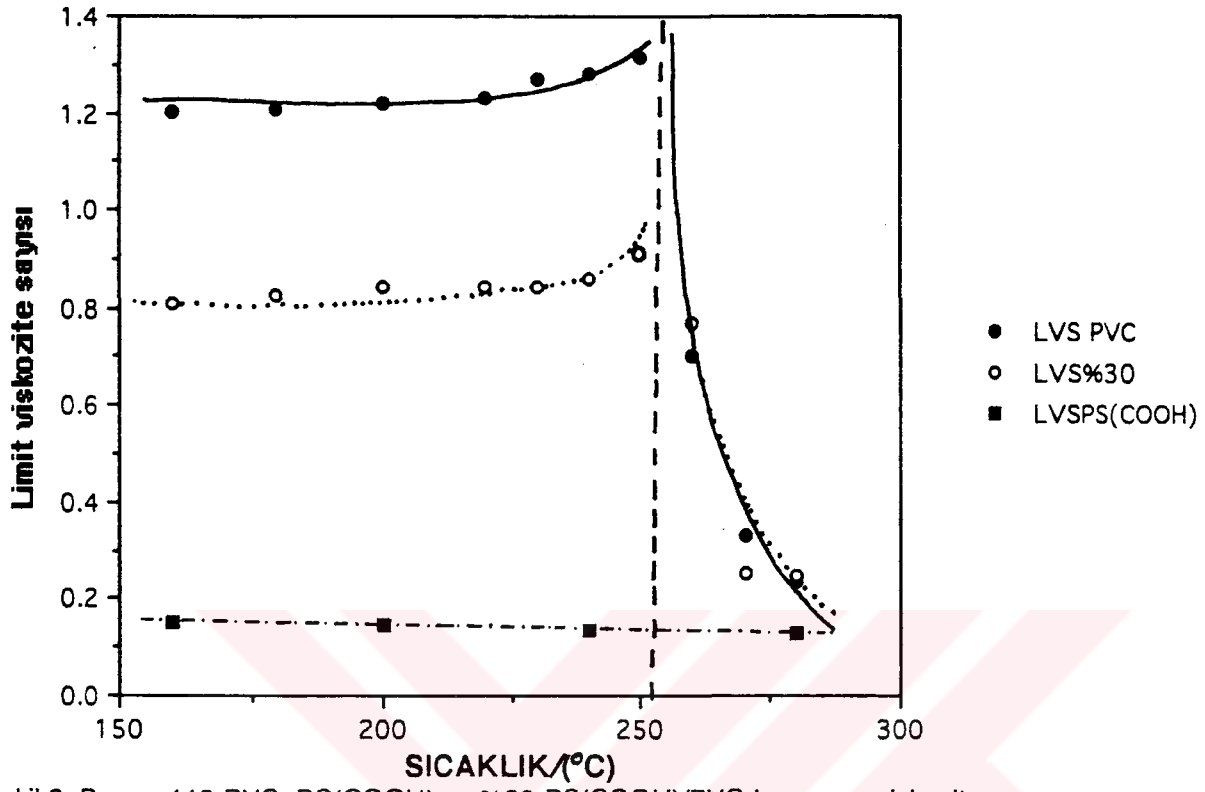
Şekil.5. Breon-113 PVC, Bextrene-161 PS ve %10 PS/PVC karışımının viskozite değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



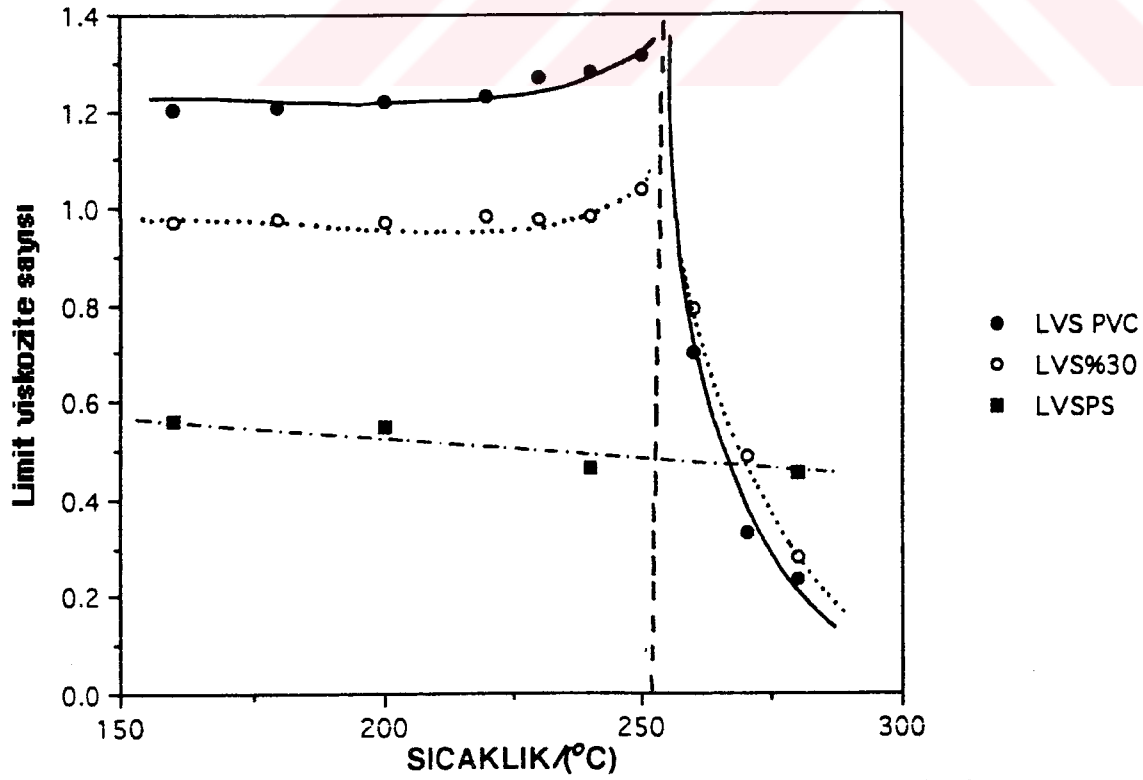
Şekil.6. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %20 PS(COOH)/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



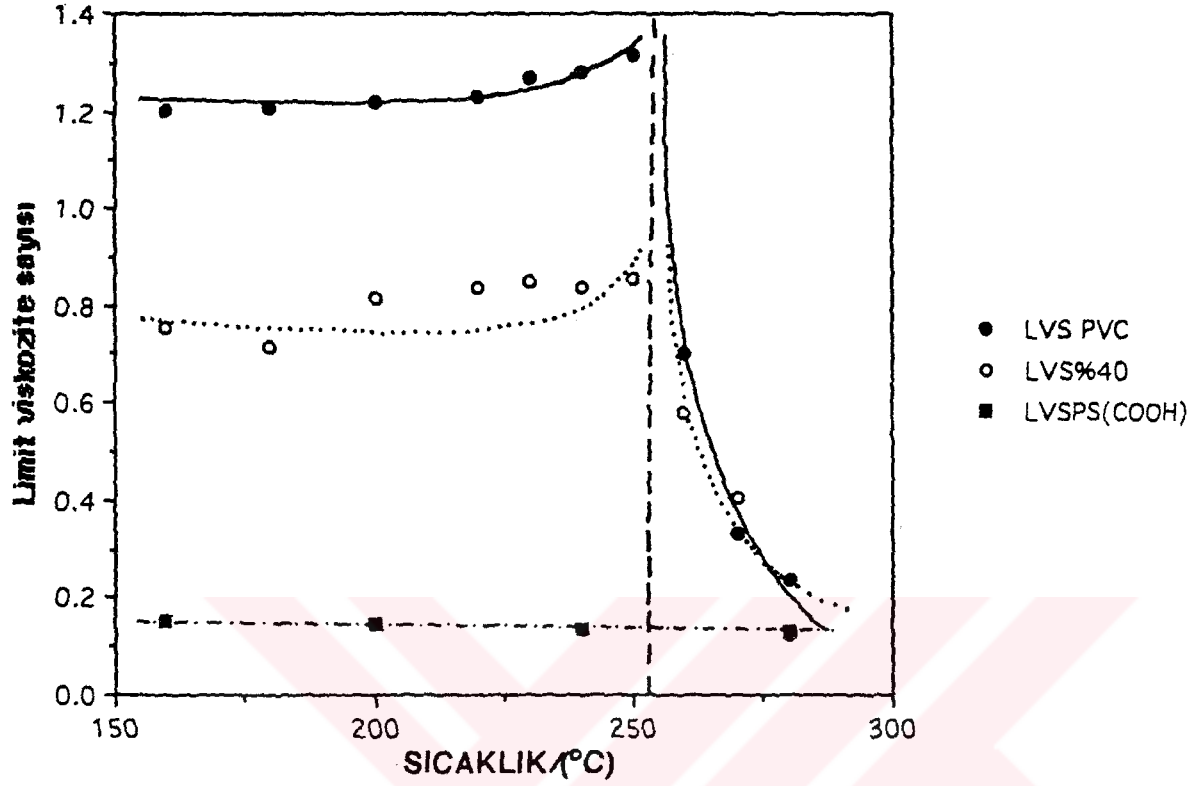
Şekil.7. Breon-113 PVC, Bextrene-161 PS ve %20 PS/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



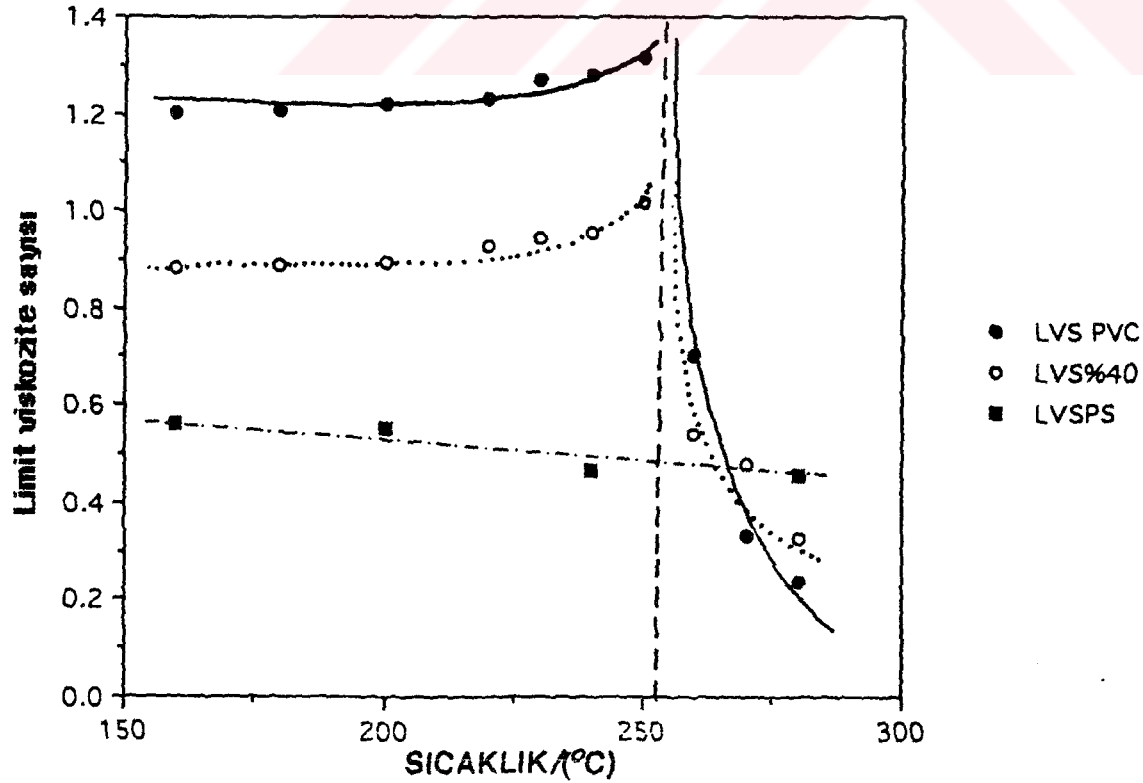
Şekil.8. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %30 PS(COOH)/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



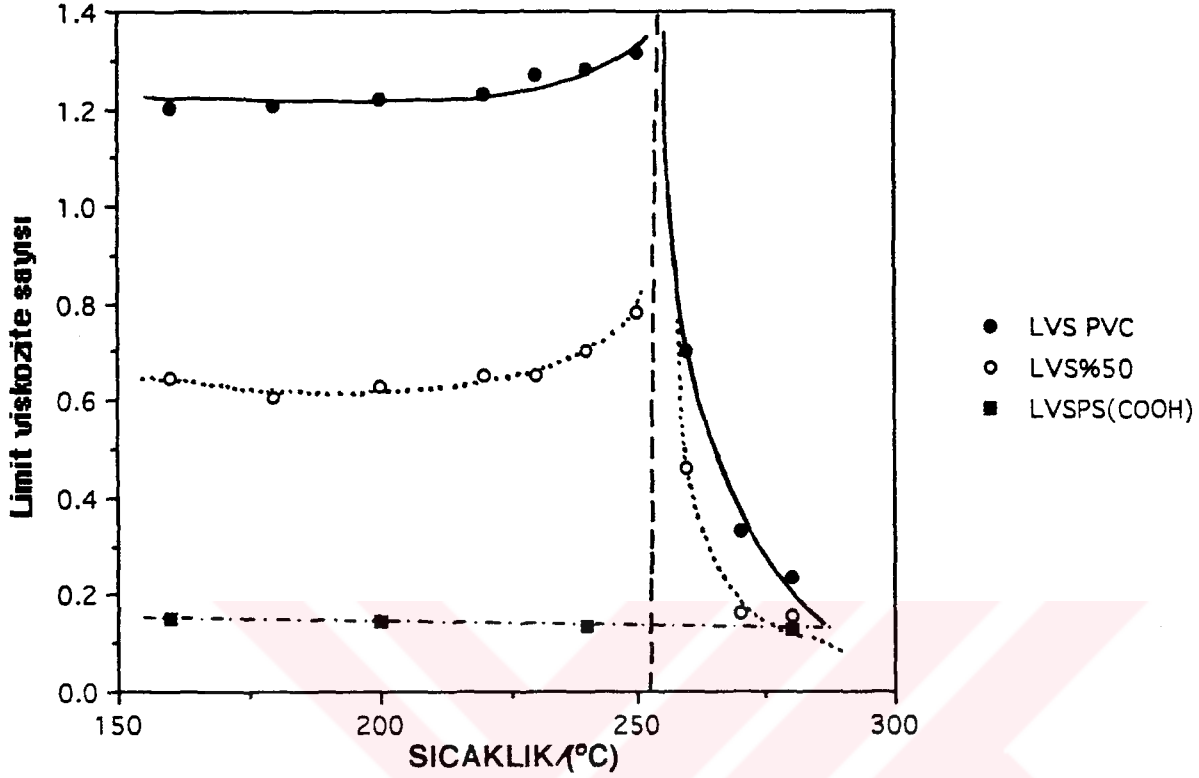
Şekil.9. Breon-113 PVC, Bextrene-161 PS ve %30 PS/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



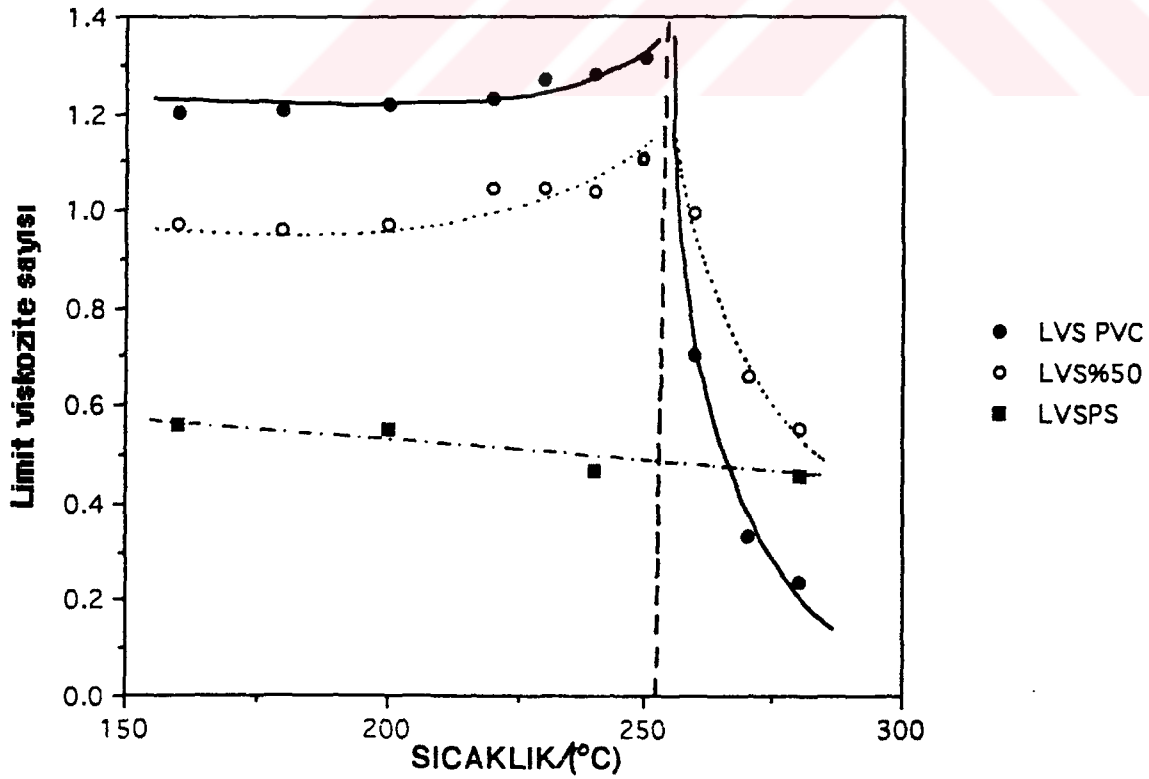
Şekil.10. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %40 PS(COOH)/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



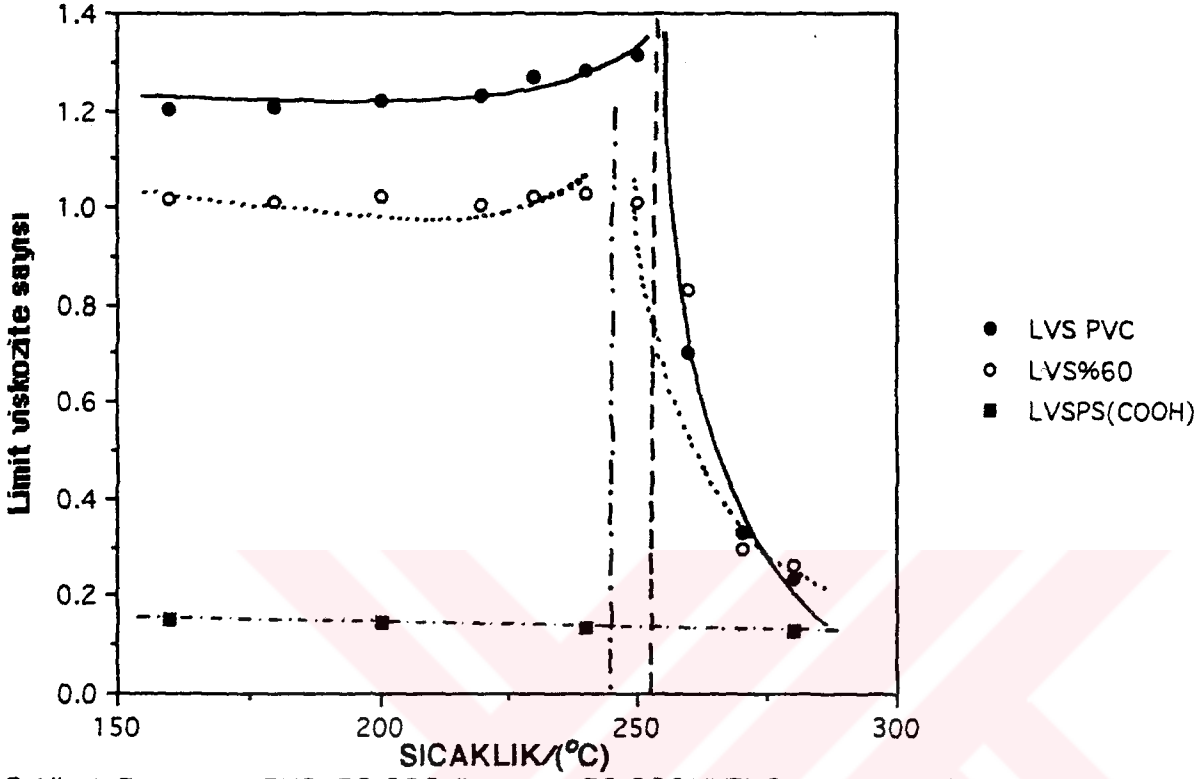
Şekil.11. Breon-113 PVC, Bextrene-161 ve %40 PS/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



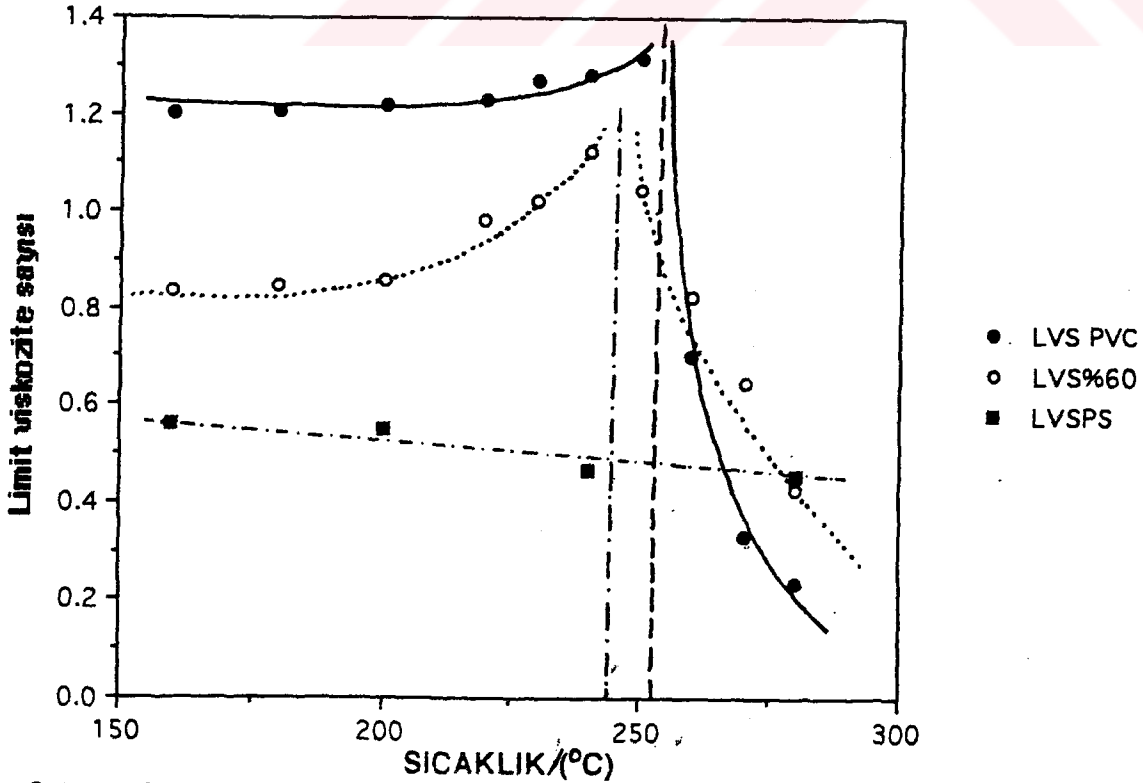
Şekil.12. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %50PS(COOH)/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



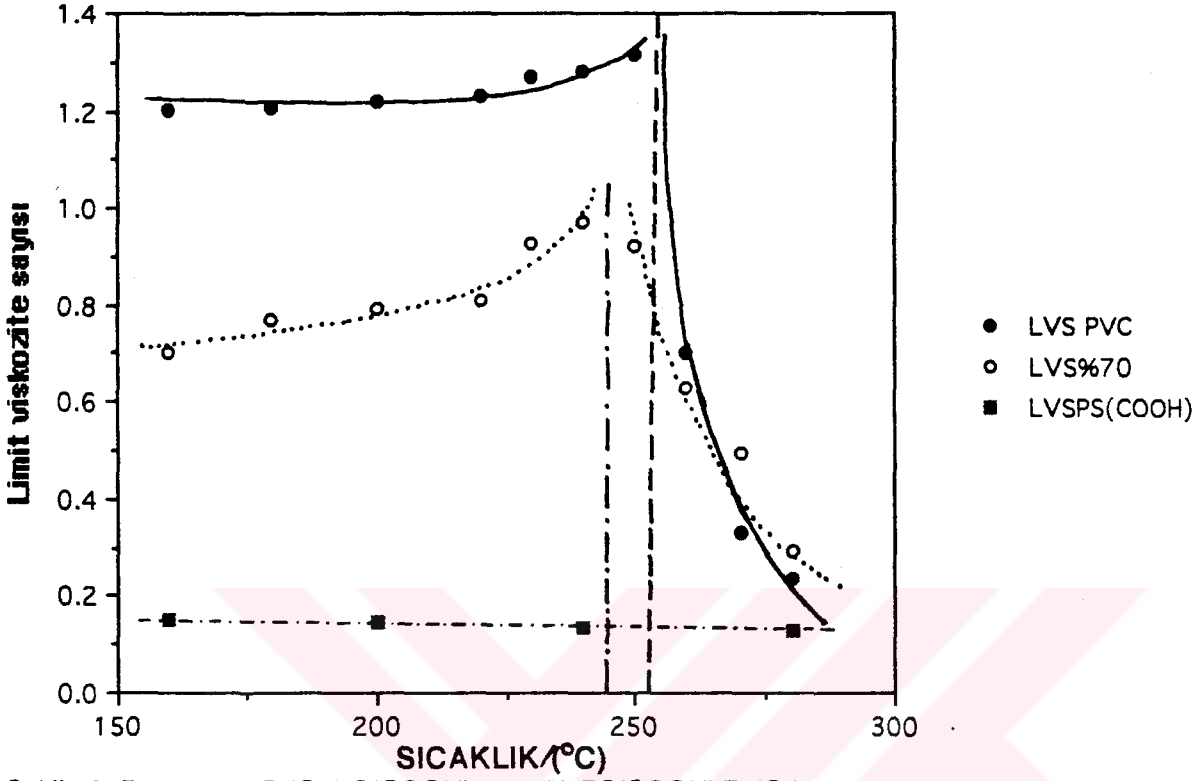
Şekil.13. Breon-113 PVC, Bextrene-161 PS ve %50 PS/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



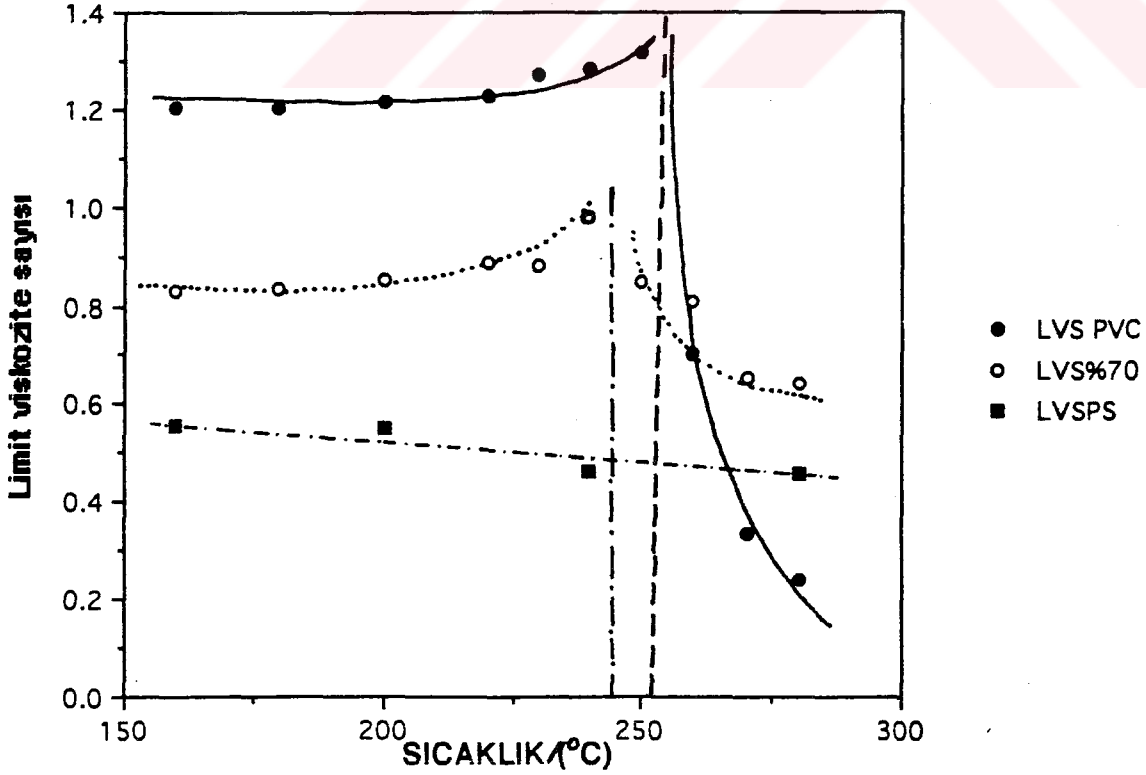
Şekil.14. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %60 PS(COOH)/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



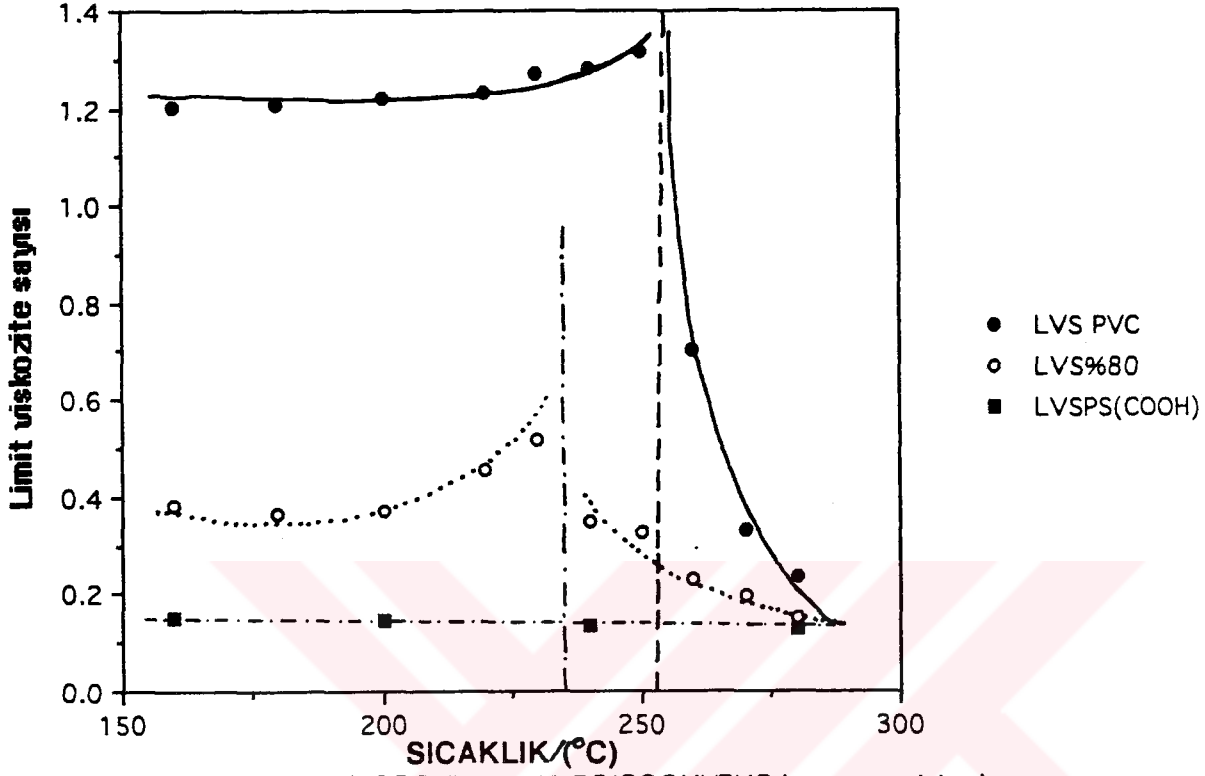
Şekil.15. Breon-113 PVC, Bextrene-161 PS ve %60 PS/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



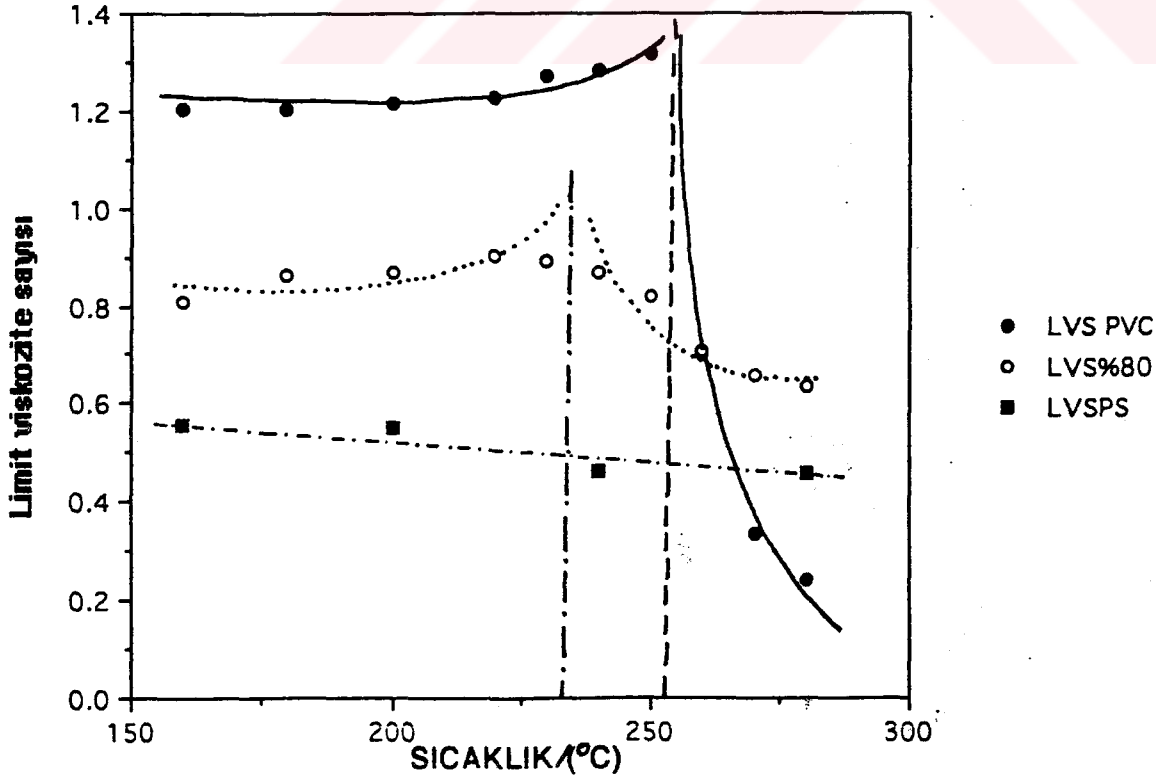
Şekil.16. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %70 PS(COOH)/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



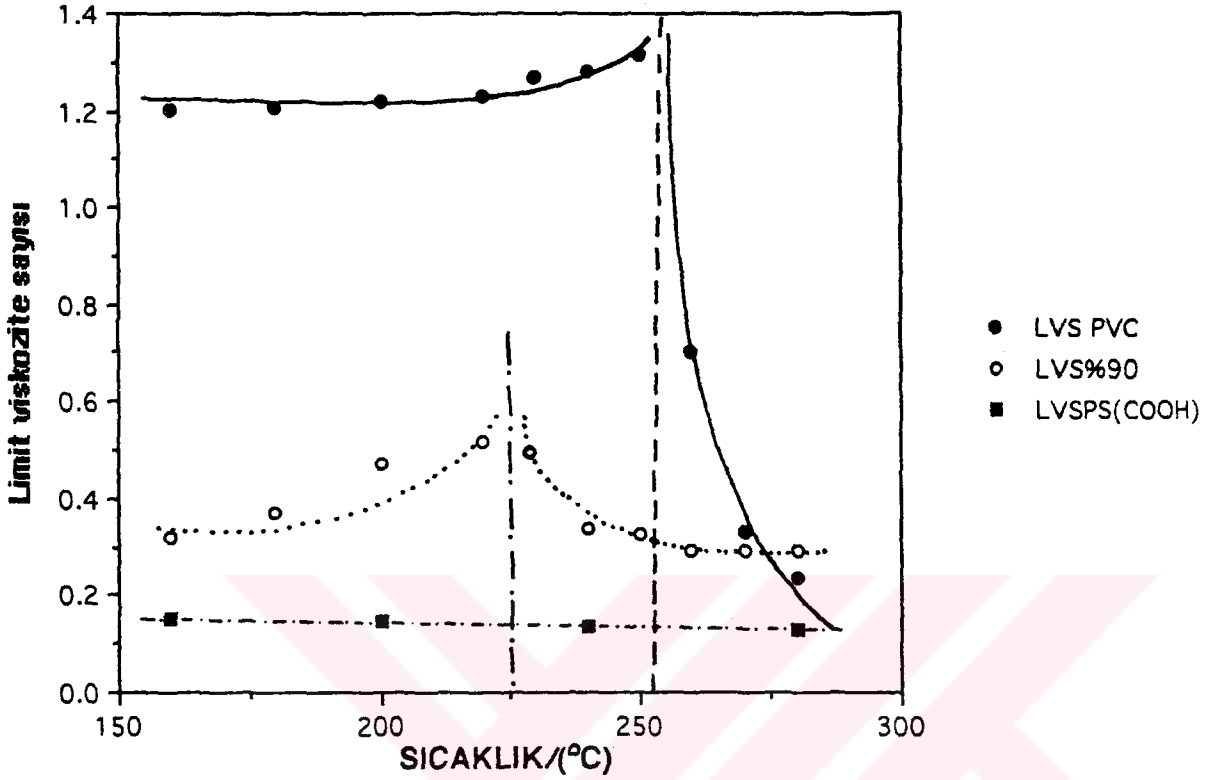
Şekil.17. Breon-113 PVC, Bextrene-161 PS ve %70 PS/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



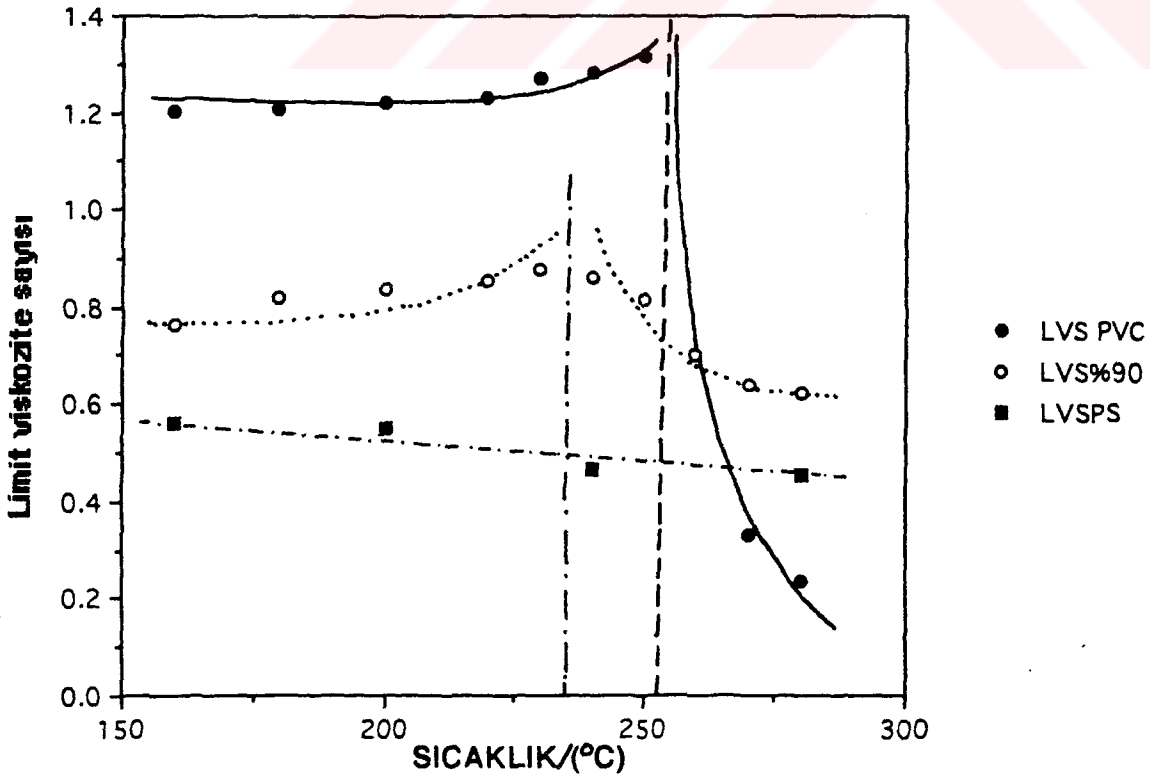
Şekil.18. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %80 PS(COOH)/PVC karışımının viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



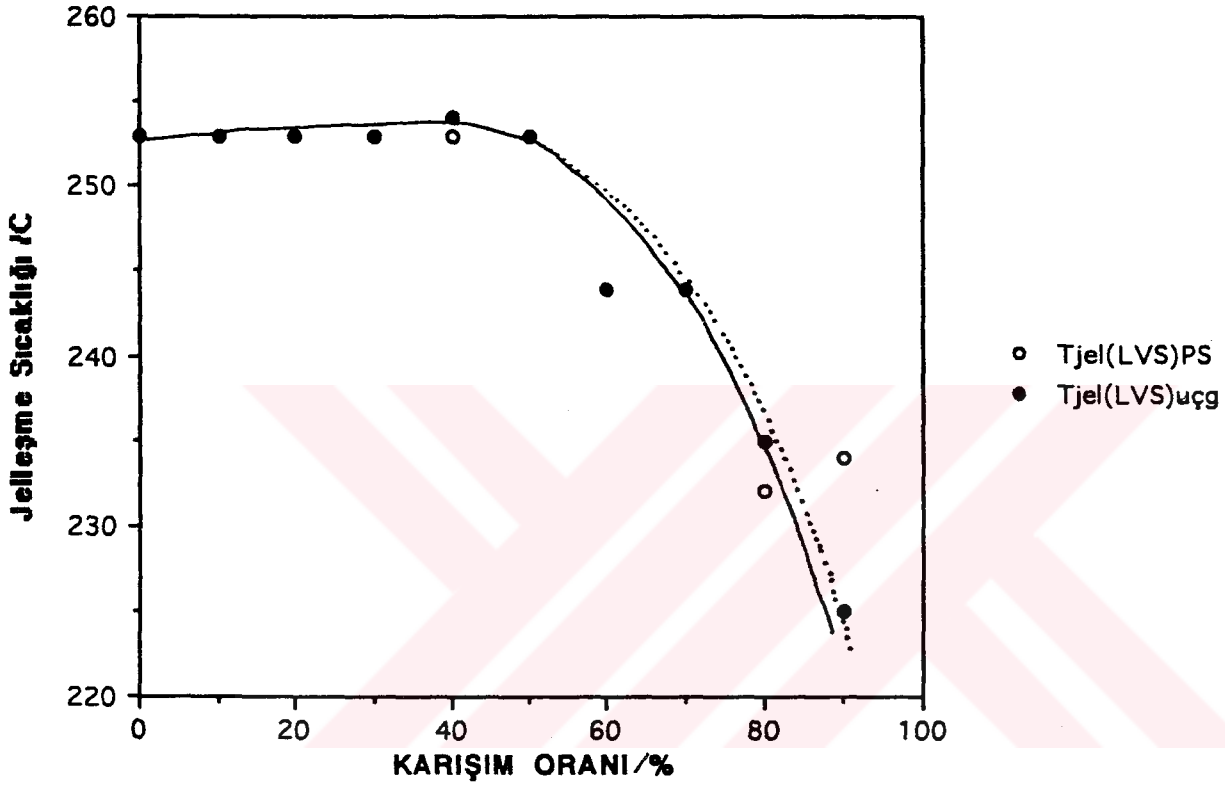
Şekil.19. Breon-113 PVC, Bextren-161 PS ve %80 PS/PVC karışımının viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



Şekil.20. Breon-113 PVC, PS(COOH) ve %90 PS(COOH)/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



Şekil.21. Breon-113 PVC, Bextrene-161 PS ve %90 PS/PVC karışımın viskozite değerine karşı sıcaklık grafiği.



Şekil.22 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait viskozimetrik yöntemle bulunan jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değişimi.

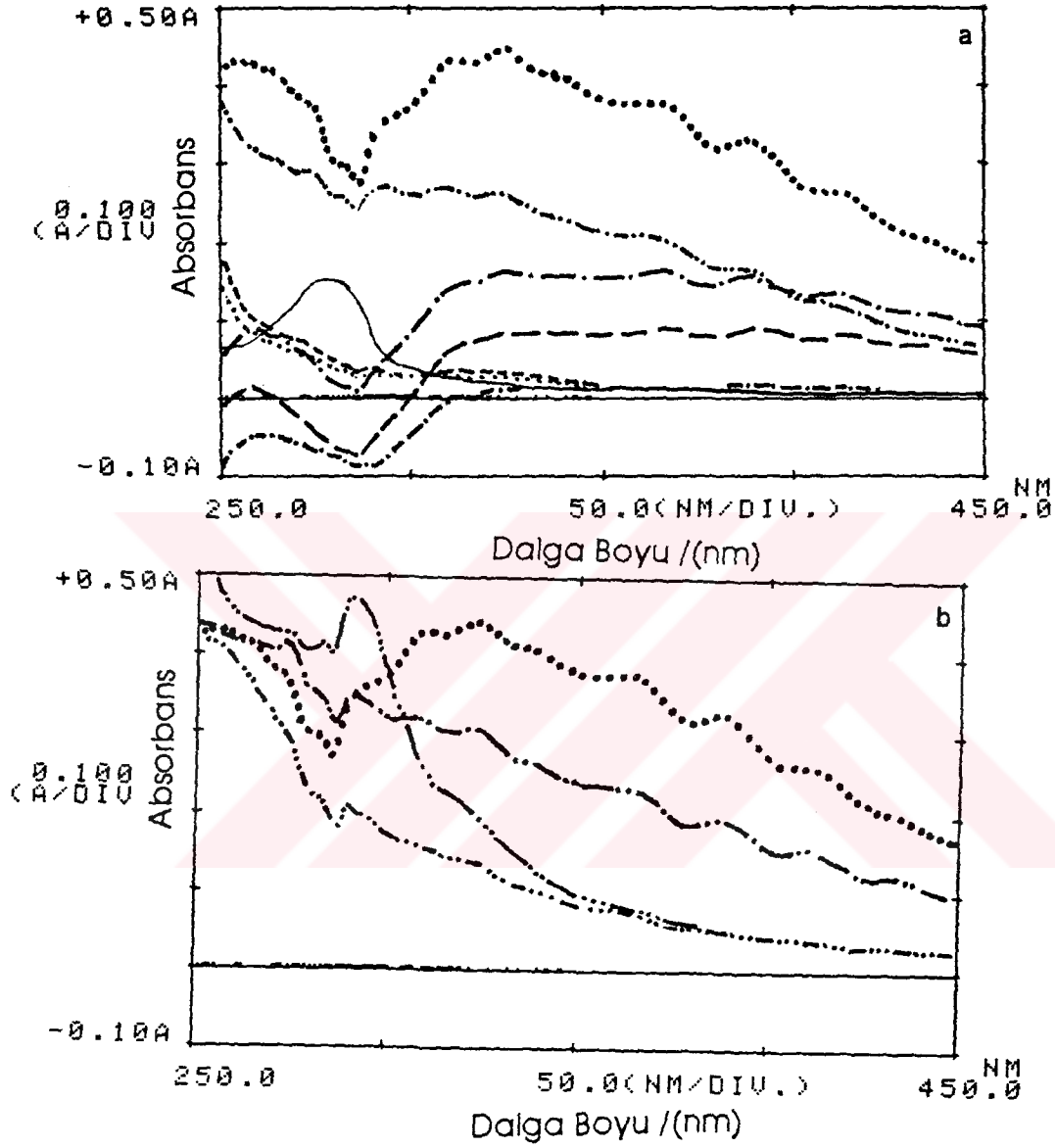
3.2. Spektrofotometrik Bulgular

Saf PVC, PS(COOH) ve PS ile %10–%90 arasındaki farklı oranlarda PS(COOH) ve PS içeren PS(COOH)/PVC ve PS/PVC film halindeki karışım örnekleri oda sıcaklığından yukarıda belirtilen sıcaklıklara kadar ısıtılmış ve bunların 0.1g/dL derişimindeki çözeltiler hazırlanmıştır. Bir hafta bekletildikten sonra tüm çözeltiler süzülerek jelleşme sıcaklığından daha büyük sıcaklıklara kadar ısıtılan örneklerin jel ve sol kısımları birbirinden ayrılmıştır.

Isıtılmış PVC nin süzüntü ve sol kısımları ile PS(COOH) ve PS nin süzüntülerin UV–VIS spektrumları kaydedilmiş ve Şekil 23, Şekil 24 ve Şekil 25' de gösterilmiştir. %10–%90 arasındaki farklı oranlarda PS(COOH) ve PS içeren PS(COOH)/PVC ve PS/PVC film halindeki karışım örneklerinin süzüntü ve sol kısımlarının kaydedilen UV–VIS spektrumları ise Şekil 26–43 te gösterilmiştir. Saf PVC, PS(COOH) ve PS ile %10–%90 arasındaki farklı oranlarda PS(COOH) ve PS içeren PS(COOH)/PVC ve PS/PVC film halindeki karışım örneklerinin süzüntü ve sol kısımlarının UV–VIS spektrumların 326, 350 ve 386 nm dalgaboyundaki absorbans değerleri ısıtma sıcaklığına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 44–64 de gösterilmiştir. Bu grafiklerde görülen dönüm noktalarından elde edilen her bir karışım örneğine ait ısıl jelleşme sıcaklıkları Çizelge 2 de verilmiştir. PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışım örneklerine ait ısıl jelleşme sıcaklıkları karışım oranına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 65 te gösterilmiştir.

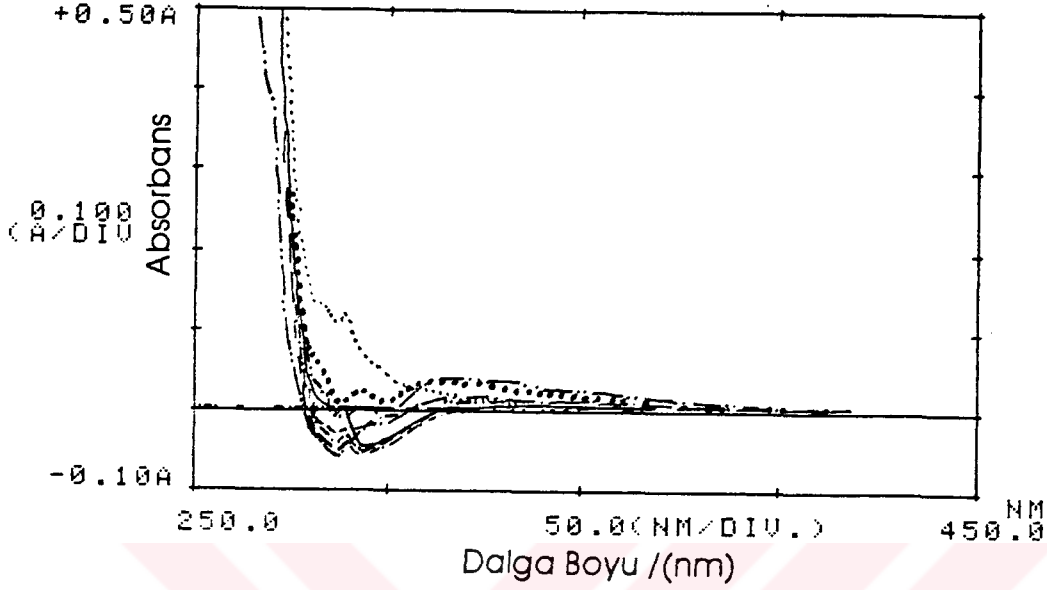
Çizelge.2. PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarının spektrofotometrik yöntem sonunda bulunan ısıl jelleşme sıcaklıkları.

% karışım oranı	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
PS(COOH)/PVC	253	253	254	253	253	253	245	246	235	234
PS/PVC	253	253	253	254	253	253	244	244	243	235

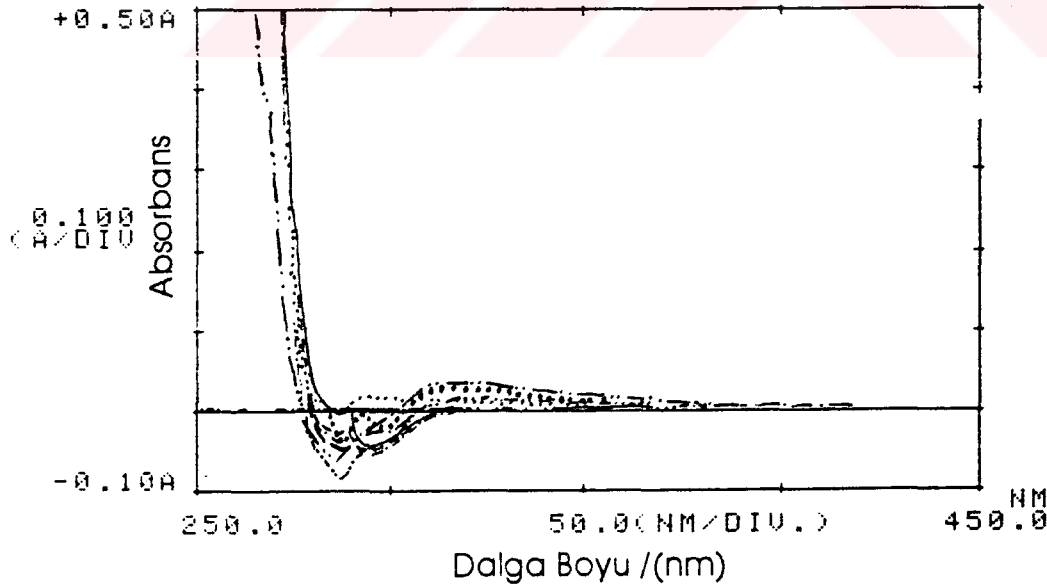


Şekil.23. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan Breon-113 PVC filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

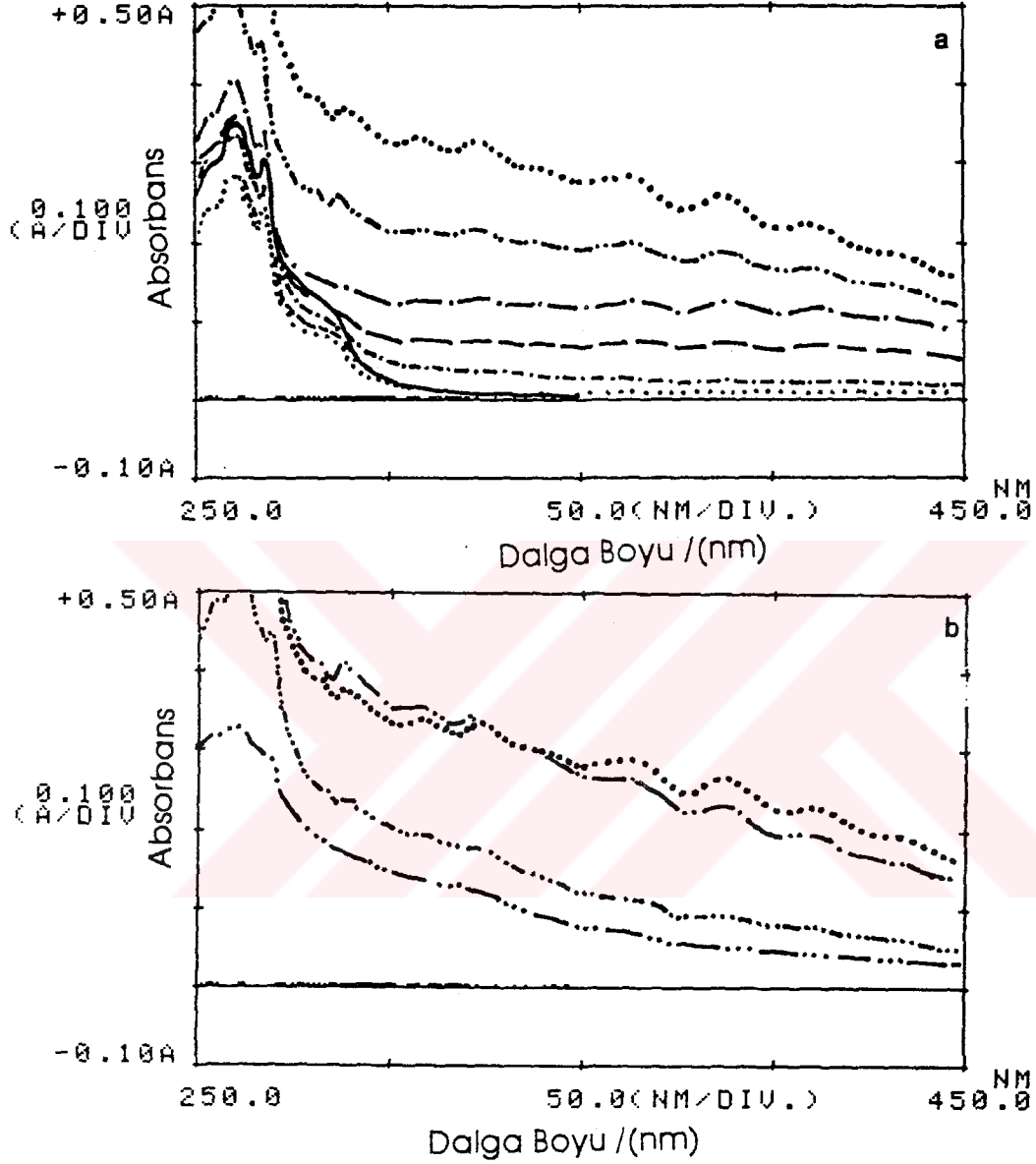
- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-.-.-) 200°C ,
 (—) 220°C , (—) 230°C , (—) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (—) 260°C , (---) 270°C , (—) 280°C



Şekil.24 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan karboksil uç gruplu polistirenin, [PS(COOH)] THF'deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları. (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C, (- - -) 200°C, (- . - . -) 240°C, (— —) 280°C, (— · — ·) 320°C, (- · · - ·) 360°C, (.....) 400°C ve (- - - -) 440°C

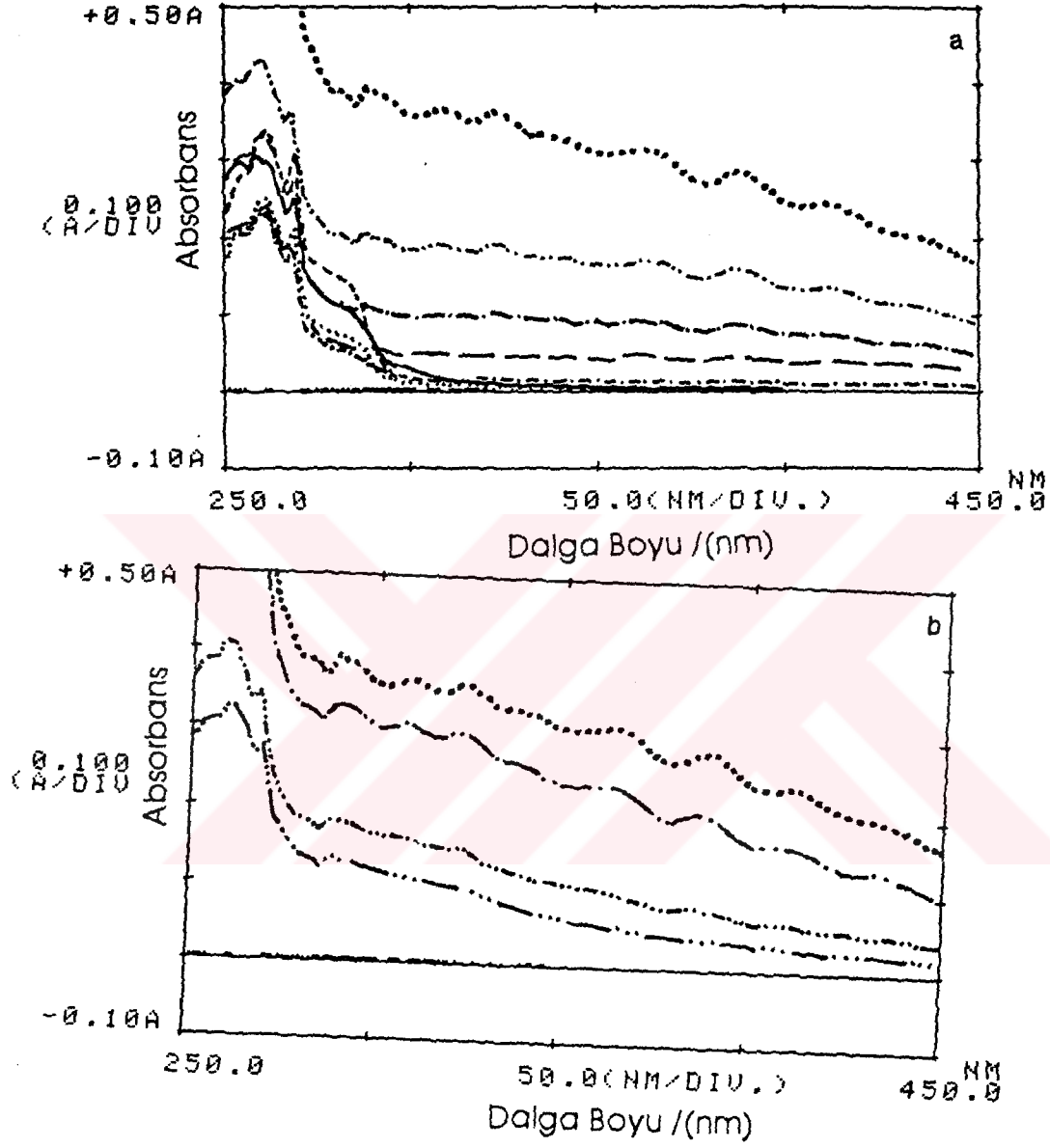


Şekil. 25 10°C/dk ısıtma hızı ve 25cm³/dk azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan Bextrene-161 Polistirenin, (PS) THF'deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları. (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C, (- - -) 200°C, (- . - . -) 240°C, (— —) 280°C, (— · — ·) 320°C, (- · · - ·) 360°C, (.....) 400°C ve (- - - -) 440°C



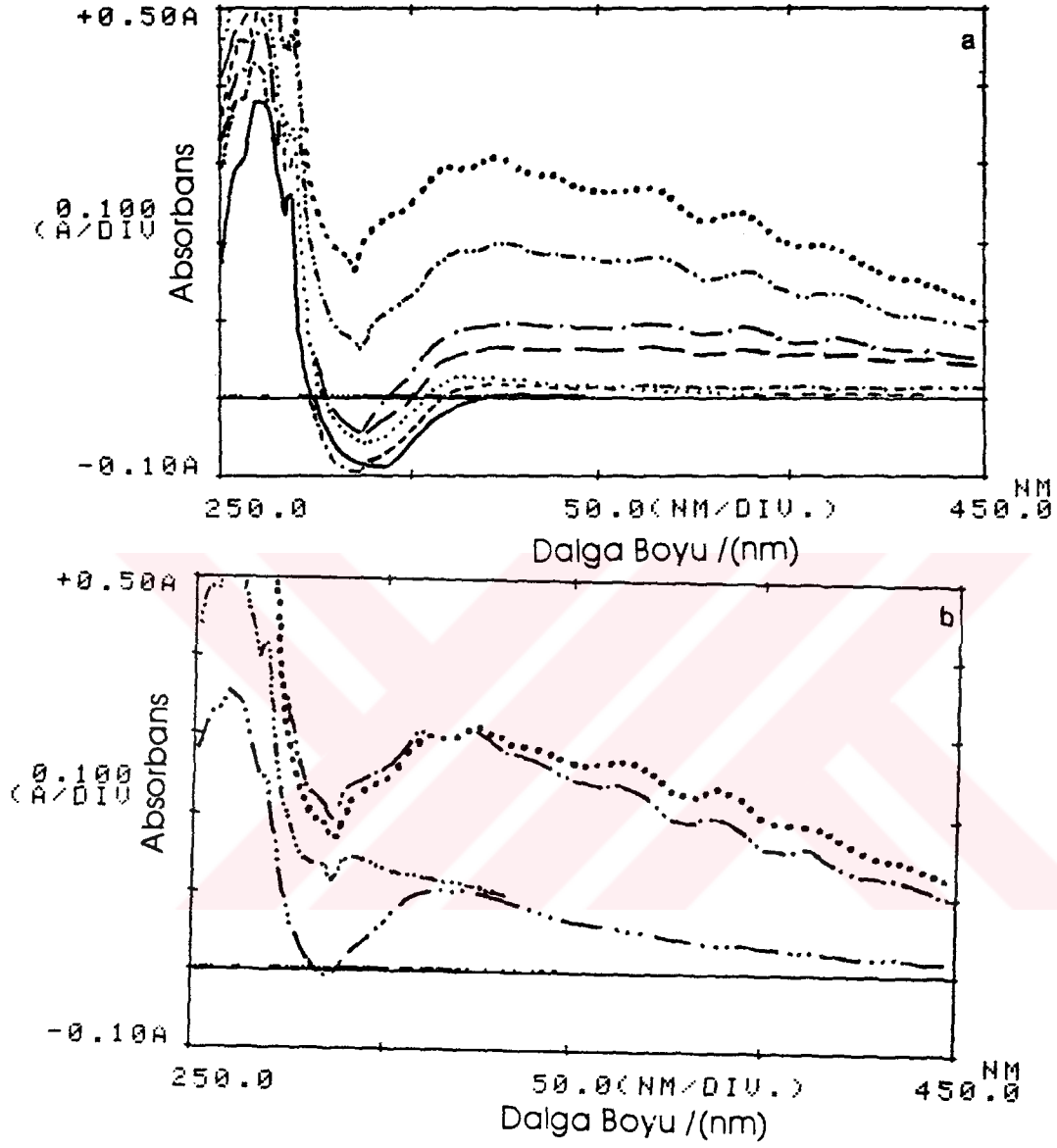
Şekil.26. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %10 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (— · — · —) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— · — · —) 230°C , (— · — · —) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— · — · —) 260°C , (— · — · —) 270°C , (— · — · —) 280°C



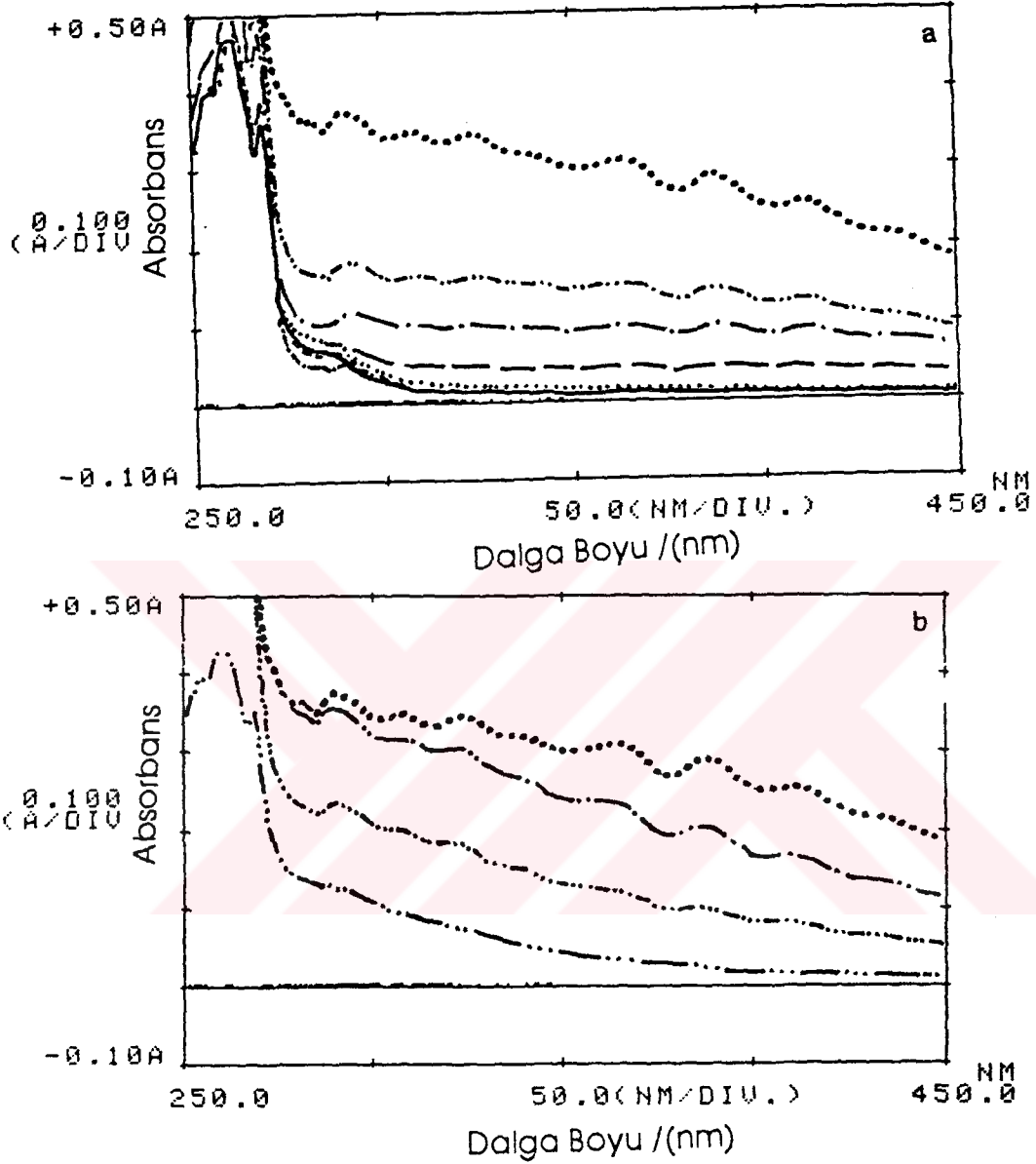
Şekil.27 $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %10 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (---) 200°C ,
 (---) 220°C , (---) 230°C , (---) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (---) 260°C , (---) 270°C , (---) 280°C



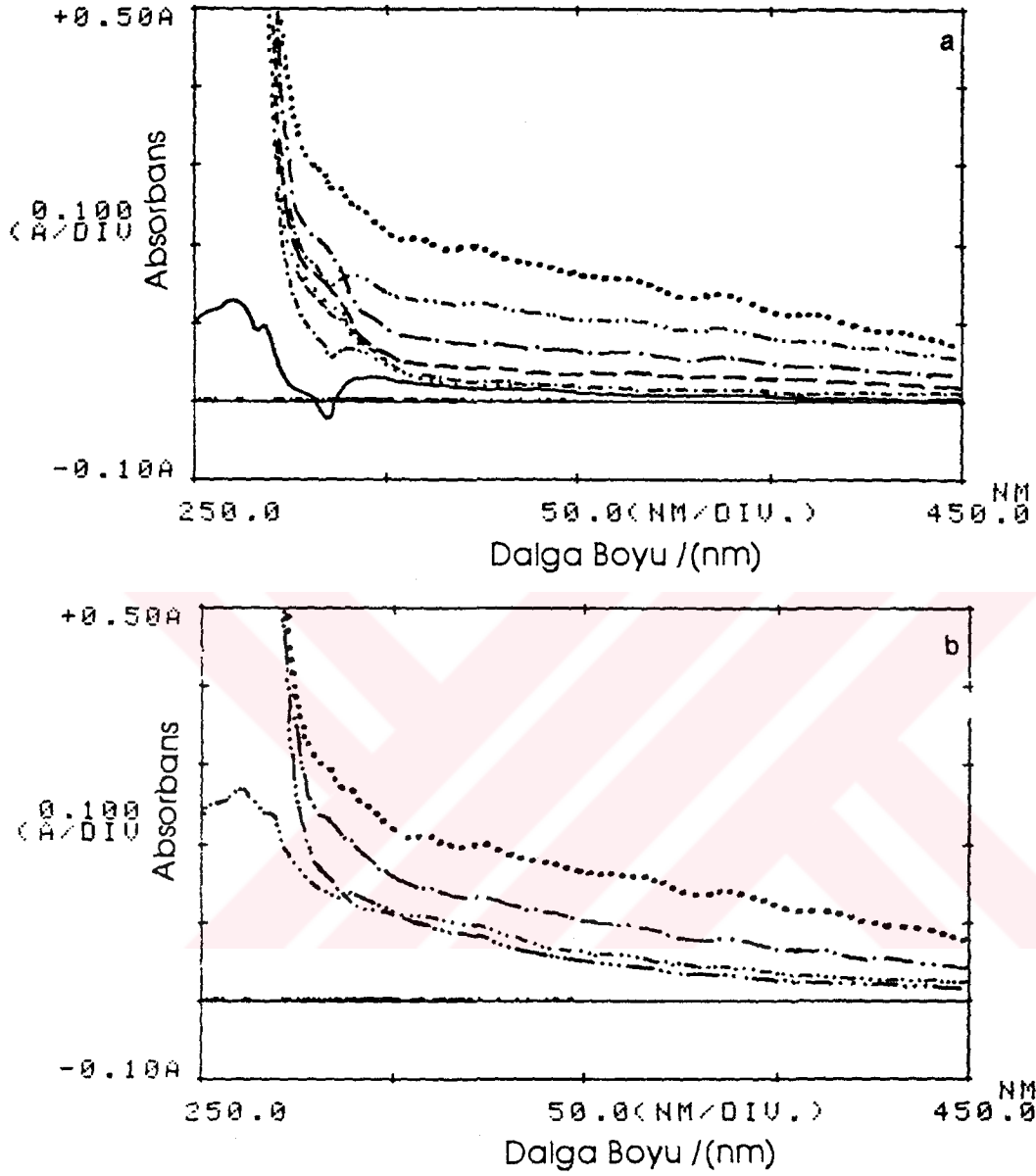
Şekil.28 $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %20PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-·-·-) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— · —) 230°C , (-·-·-) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— · —) 260°C , (-·-·-) 270°C , (— · —) 280°C



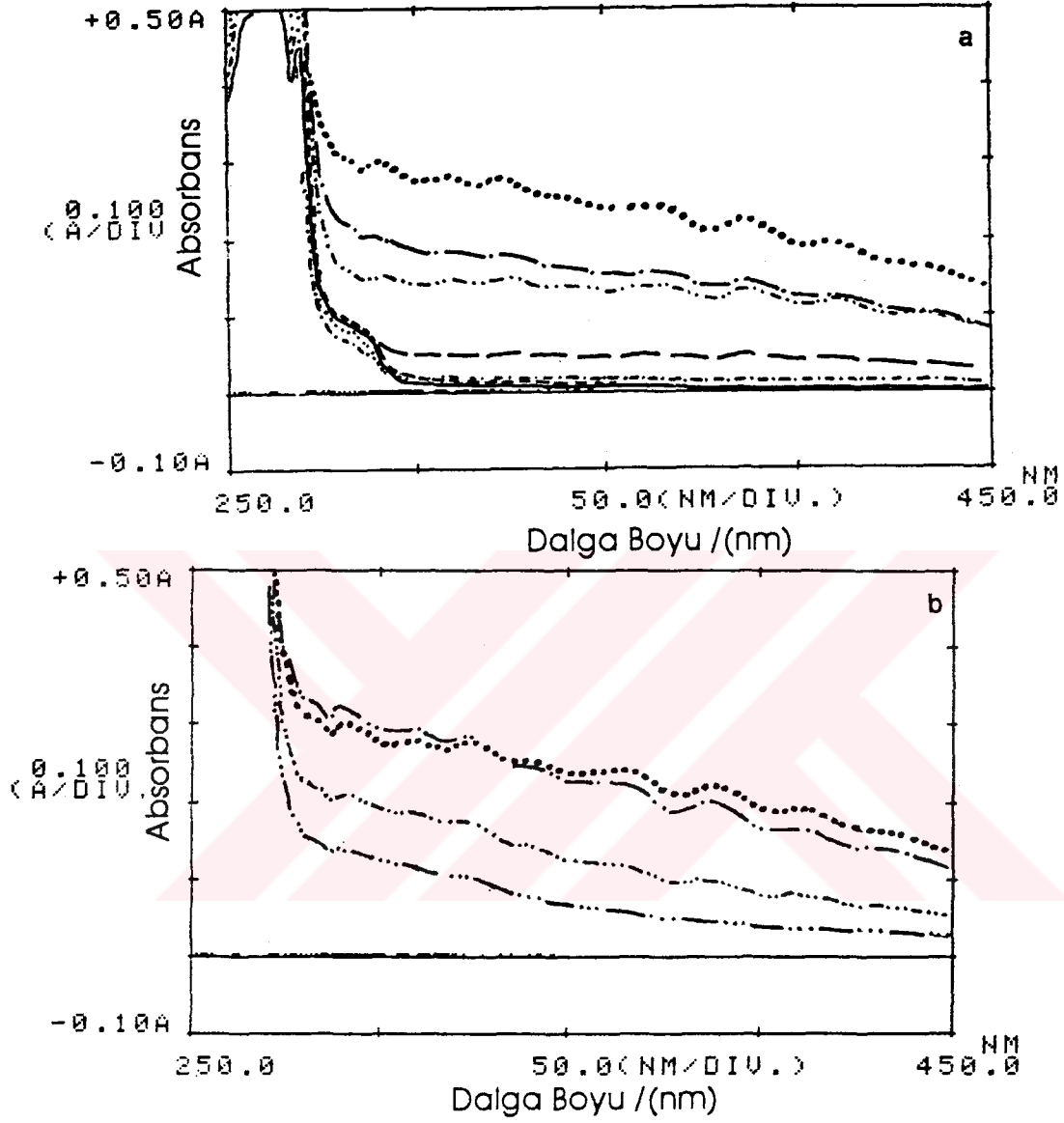
Şekil.29 $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %20PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-.-.-) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— — —) 230°C , (-.-.-) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (-.-.-) 260°C , (---) 270°C , (—...—) 280°C



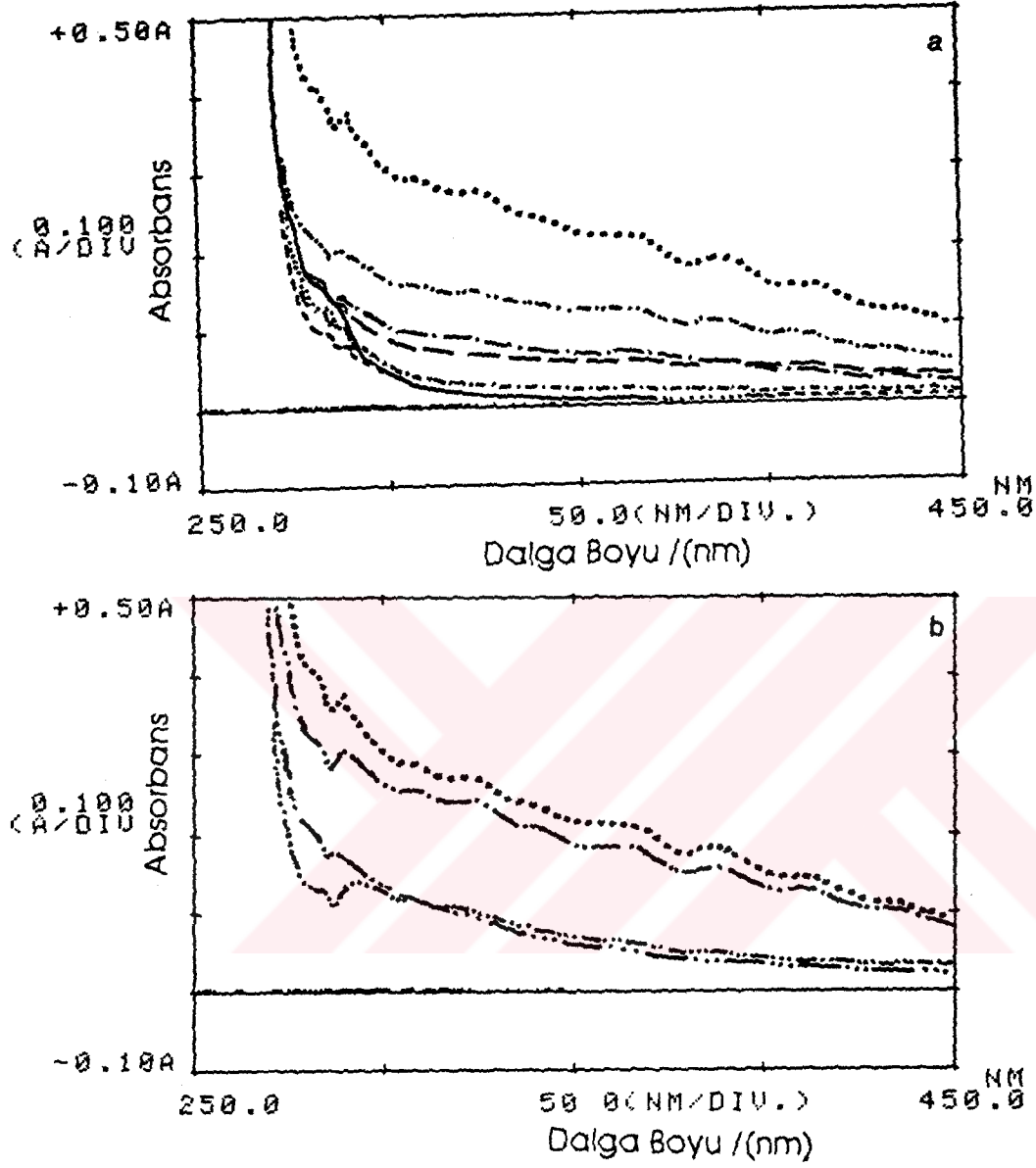
Şekil.30. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %30PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (— · — · —) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— · — · —) 230°C , (— · — · —) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— · — · —) 260°C , (— · — · —) 270°C , (— · — · —) 280°C



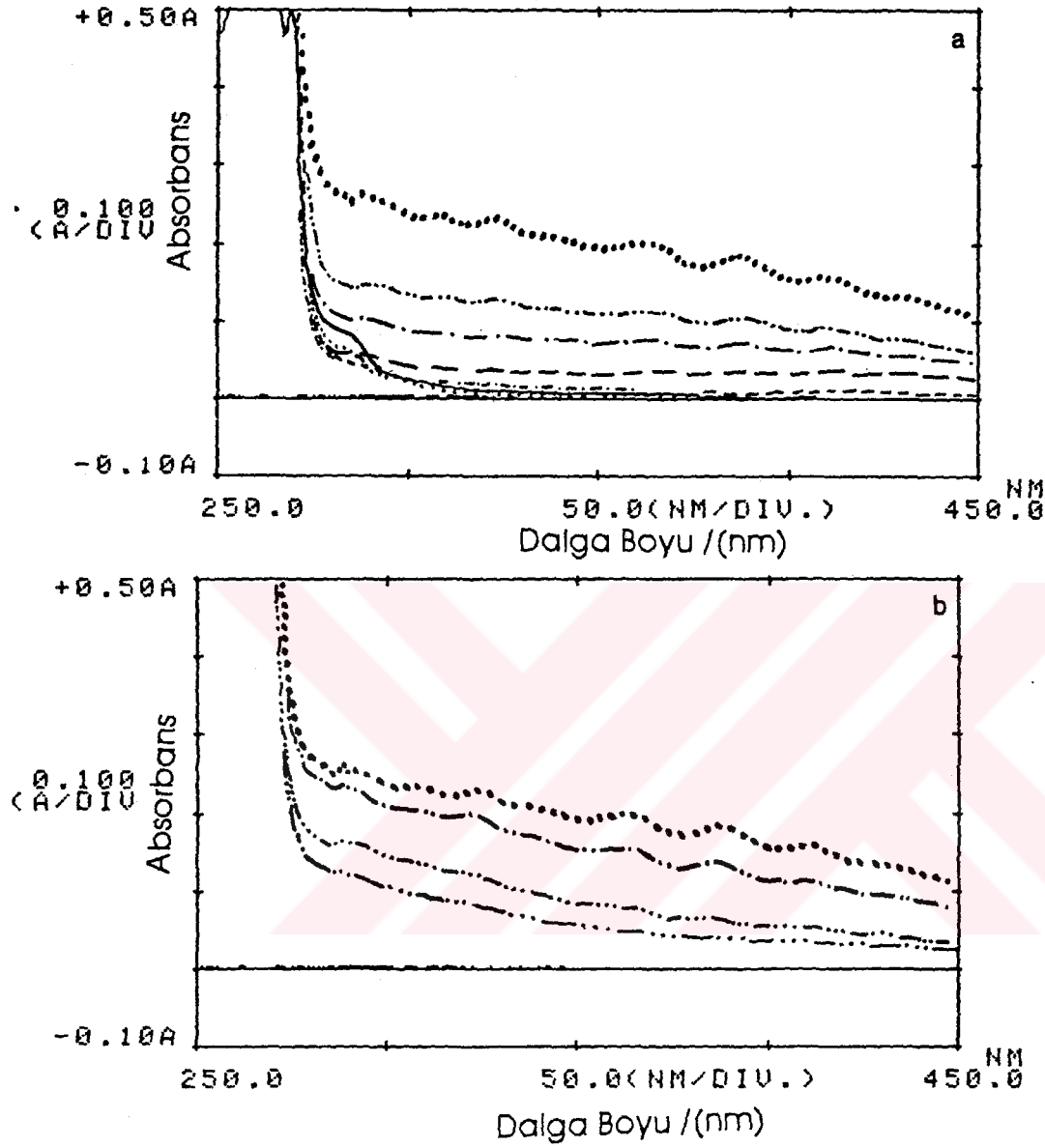
Şekil.31. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %30PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-.-.-) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— — —) 230°C , (— — —) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (.....) 260°C , (.....) 270°C , (.....) 280°C



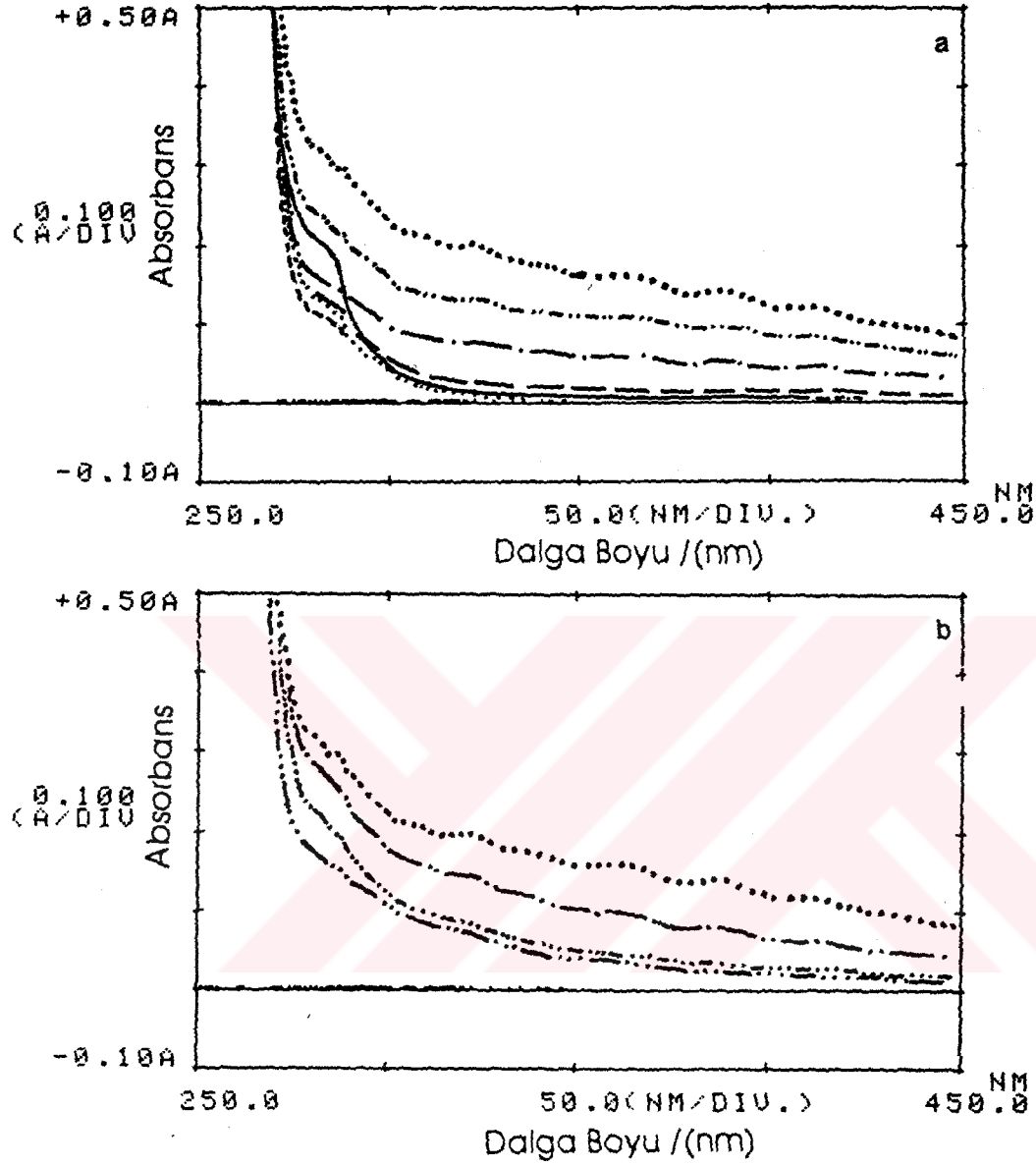
Şekil.32. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %40 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-.-.-) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— — —) 230°C , (— — —) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— — —) 260°C , (---) 270°C , (— — —) 280°C



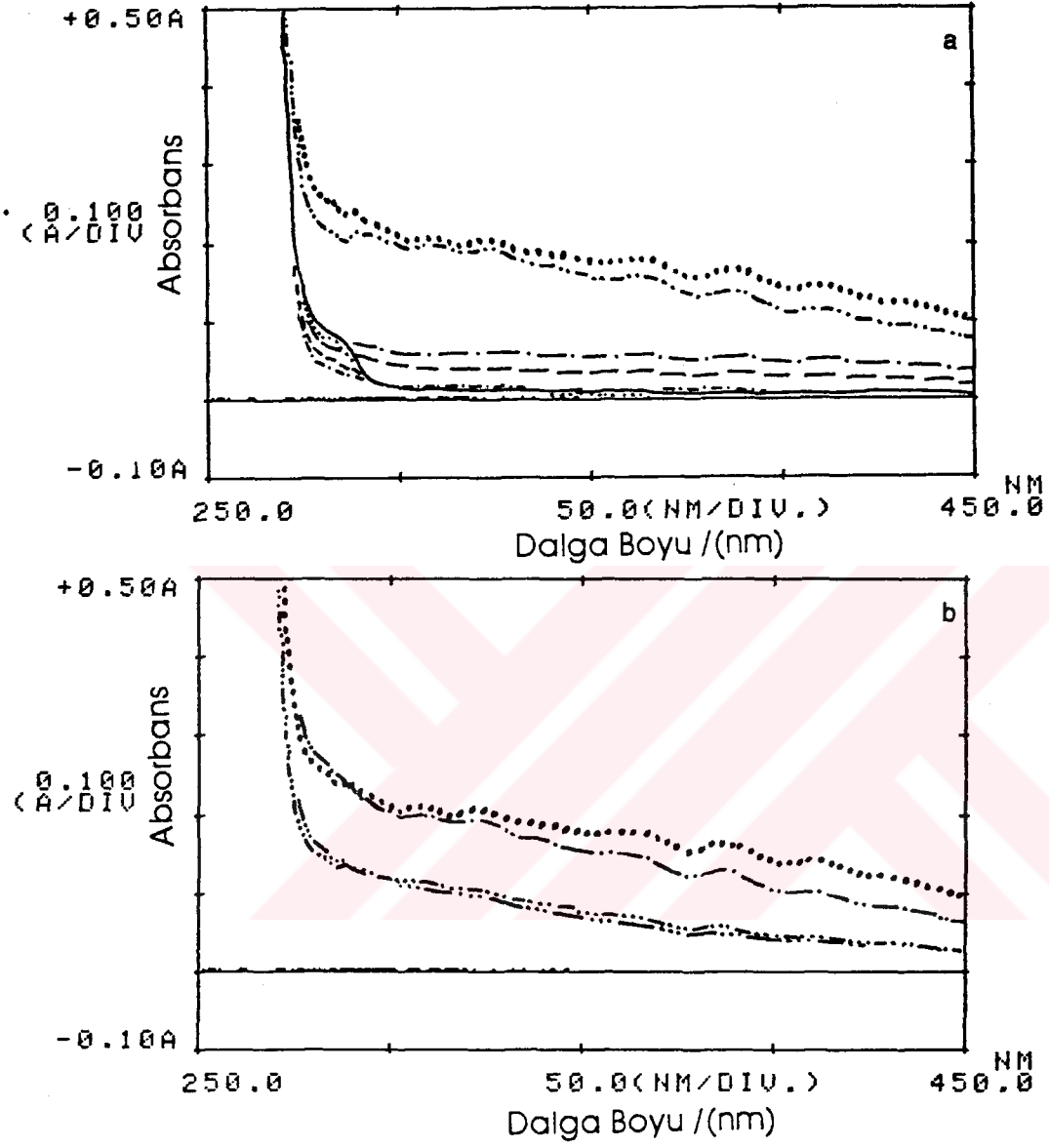
Şekil.33. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %40 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (- - - -) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— · — ·) 230°C , (— · — ·) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— · — ·) 260°C , (— · — ·) 270°C , (— · — ·) 280°C



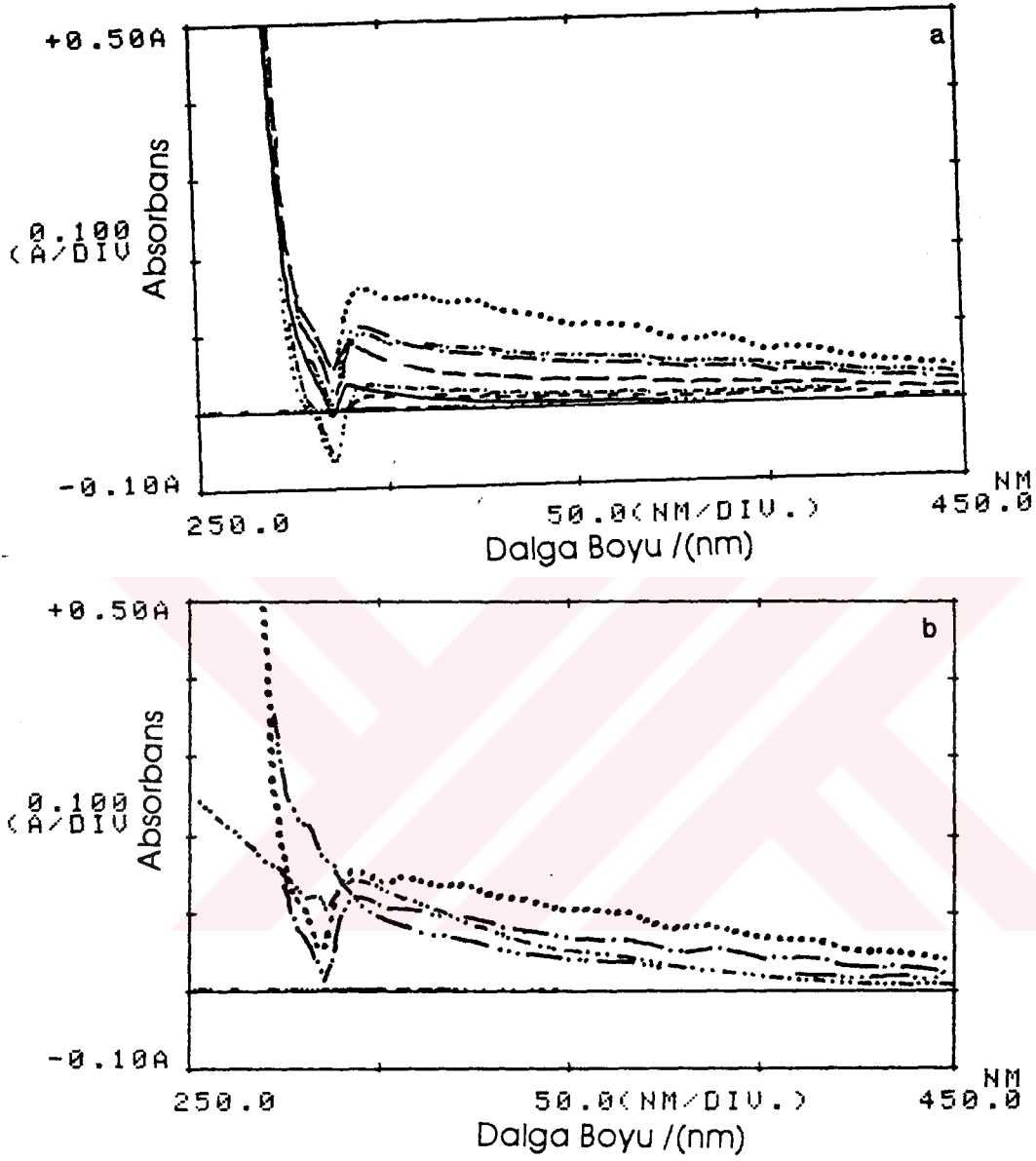
Şekil.34 $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %50 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (— · — · —) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— · — · —) 230°C , (— · — · —) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— · — · —) 260°C , (— · — · —) 270°C , (— · — · —) 280°C



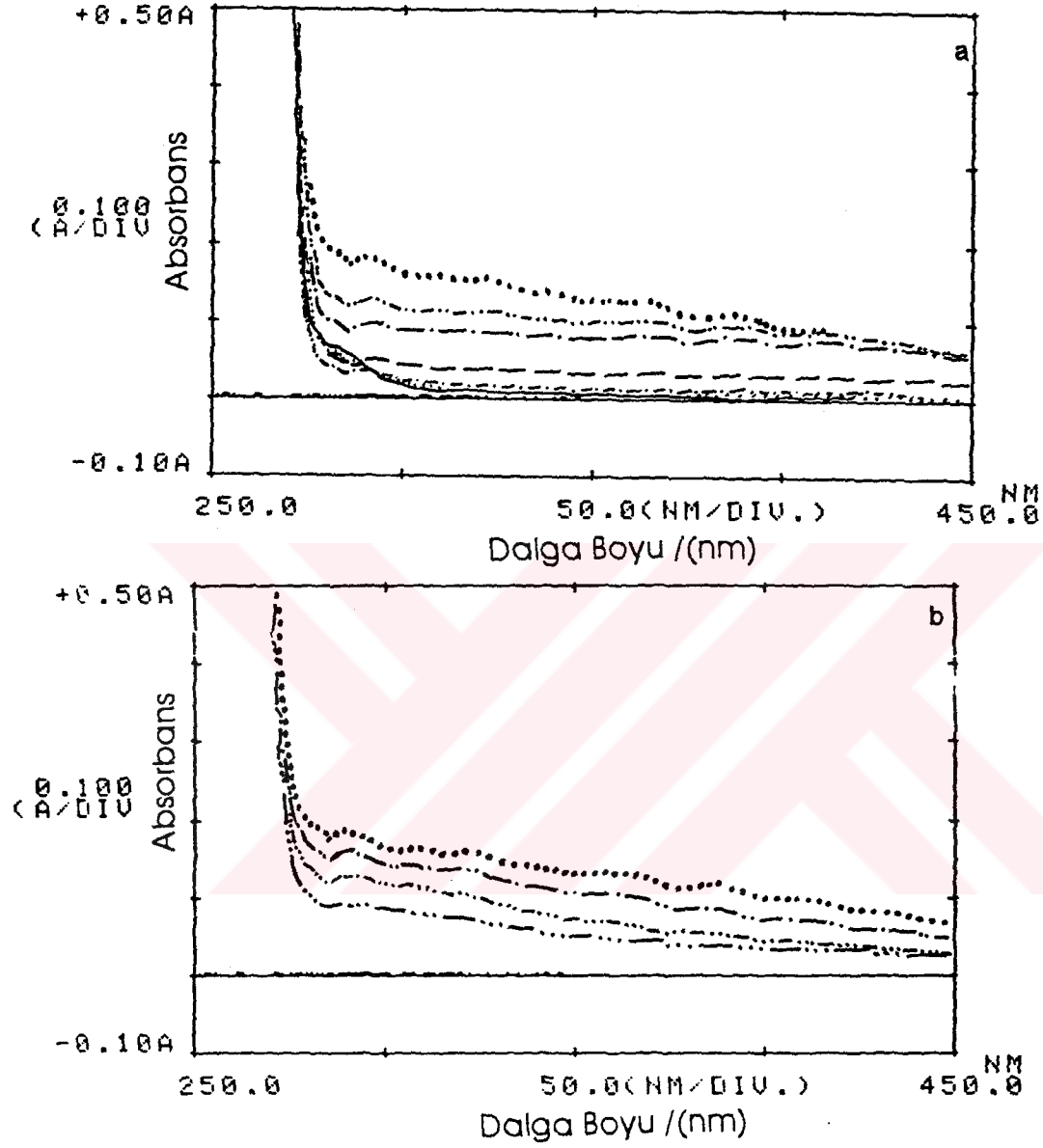
Şekil.35 $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %50 PS /PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-.-.-) 200°C ,
 (- - -) 220°C , (-.-.-) 230°C , (-.-.-) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (-.-.-) 260°C , (-.-.-) 270°C , (-.-.-) 280°C



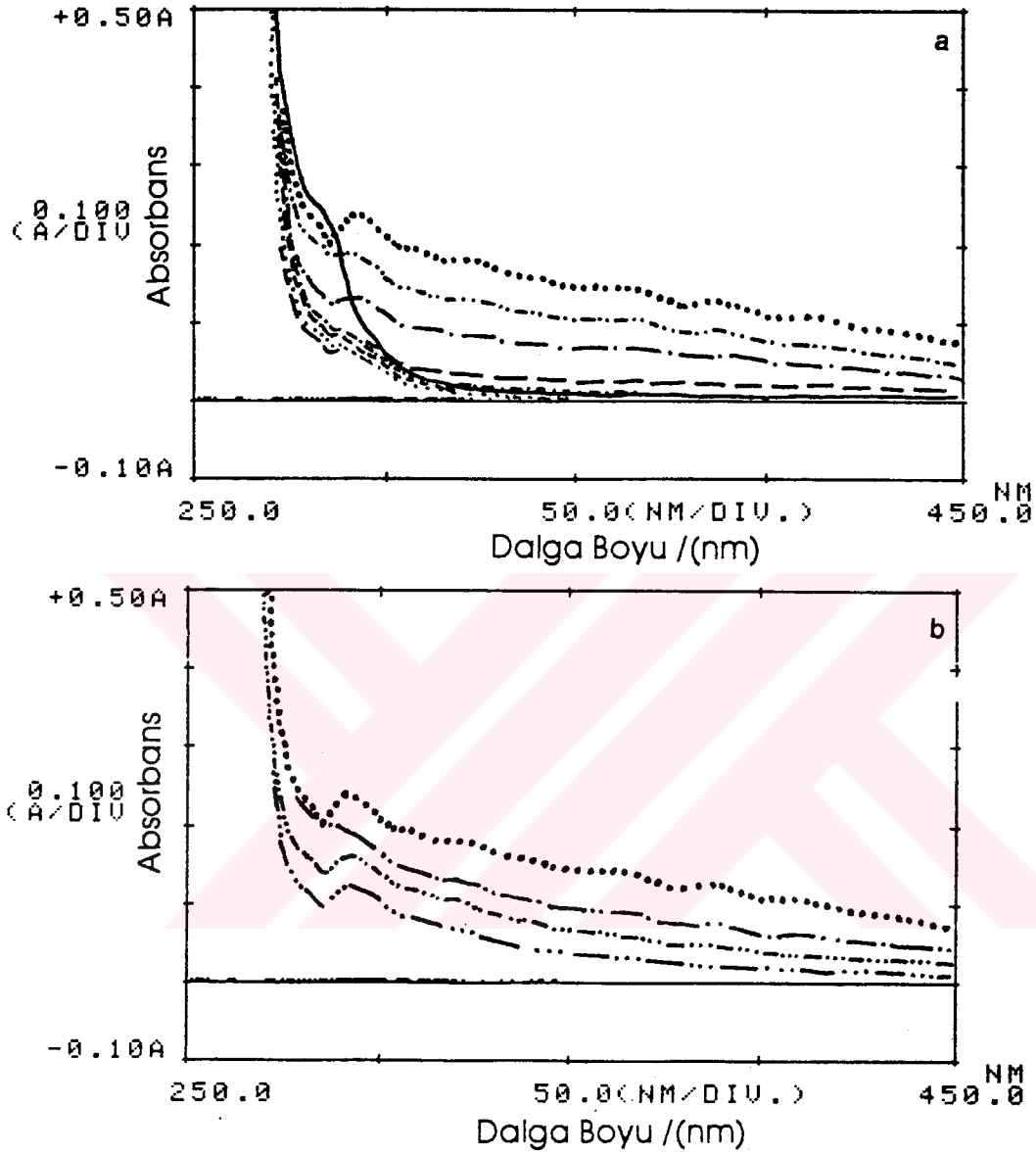
Şekil.36 $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %60 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (— — —) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— — —) 230°C , (— — —) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— — —) 260°C , (— — —) 270°C , (— — —) 280°C



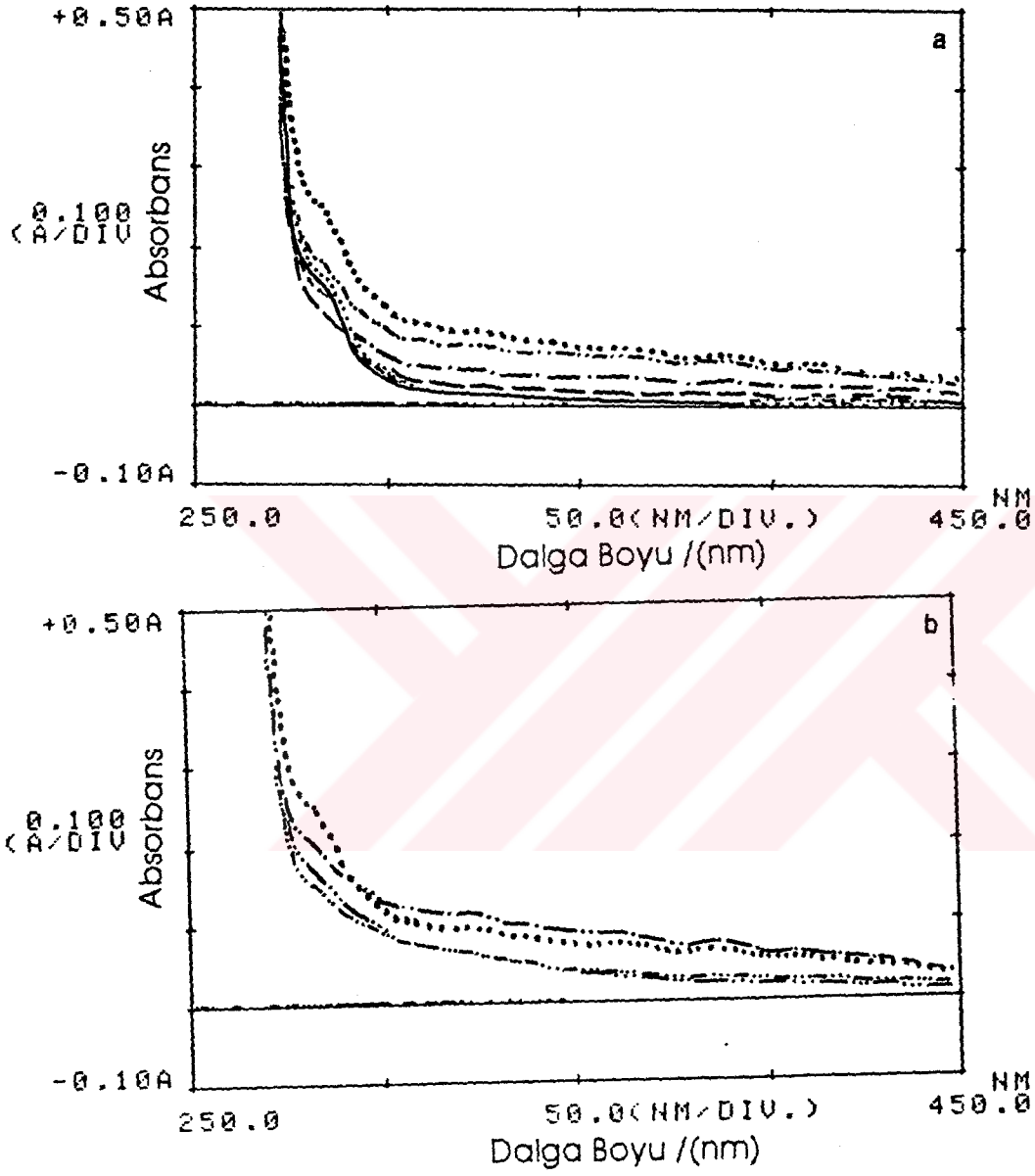
Şekil.37 $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %60 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-·-·-) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— — —) 230°C , (— · — ·) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— · — ·) 260°C , (— · — ·) 270°C , (— · — ·) 280°C



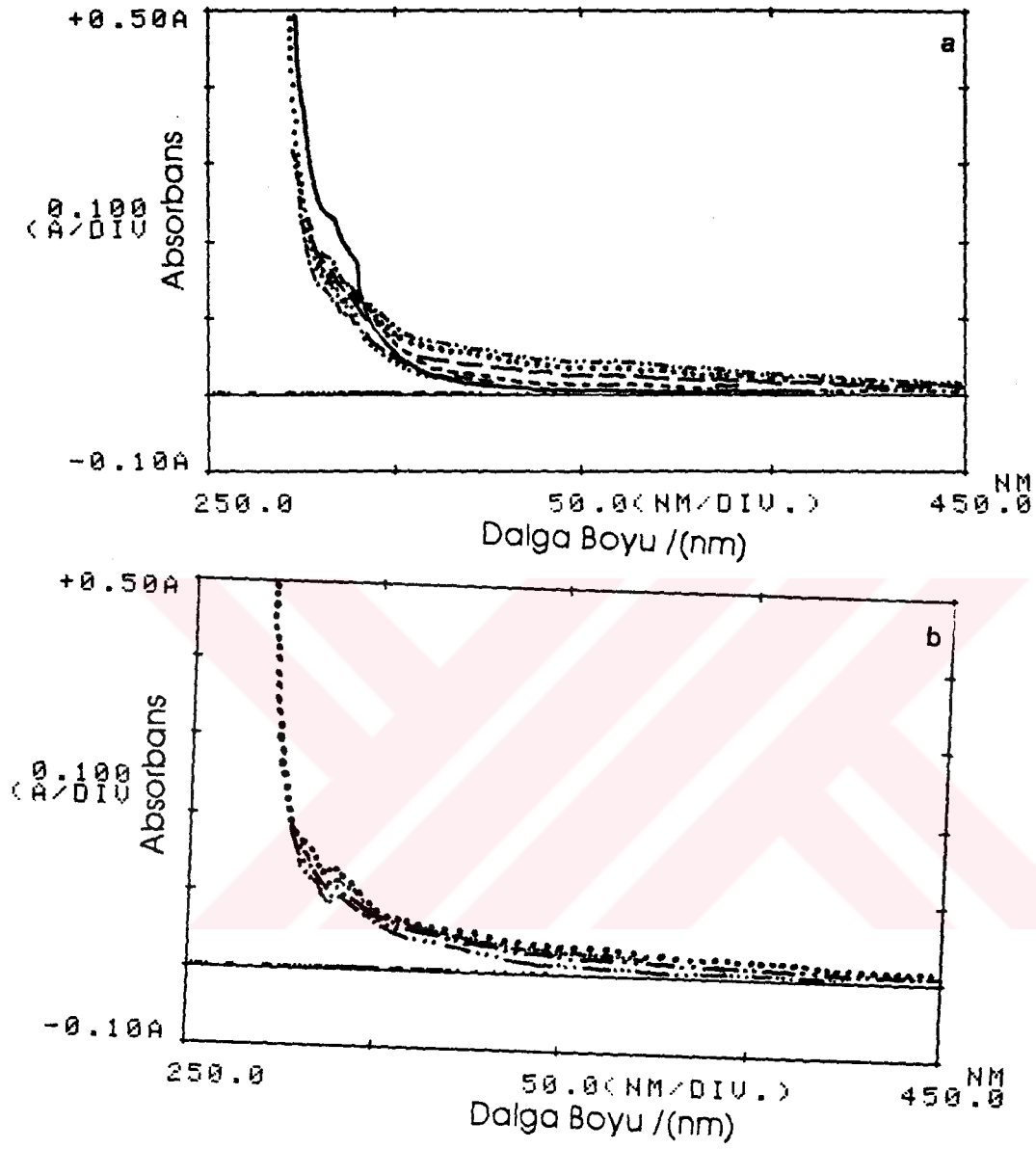
Şekil.38. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %70 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF'deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (- - -) 180°C , (- · - · -) 200°C ,
 (- - -) 220°C , (— · —) 230°C , (- - -) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— · —) 260°C , (- - -) 270°C , (- · - · -) 280°C



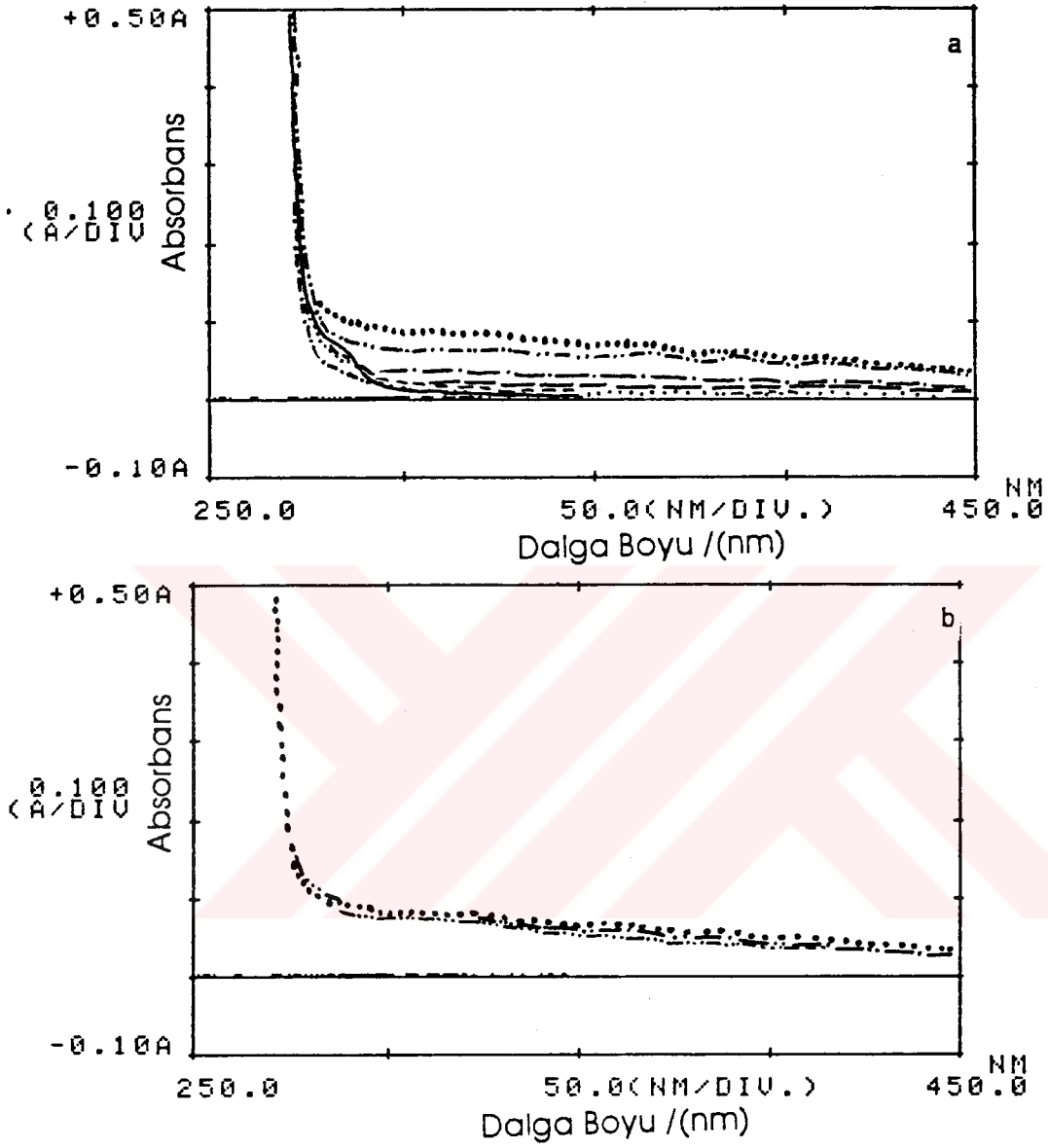
Şekil.39. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %70 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (— — —) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— — —) 230°C , (— — —) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— — —) 260°C , (— — —) 270°C , (— — —) 280°C



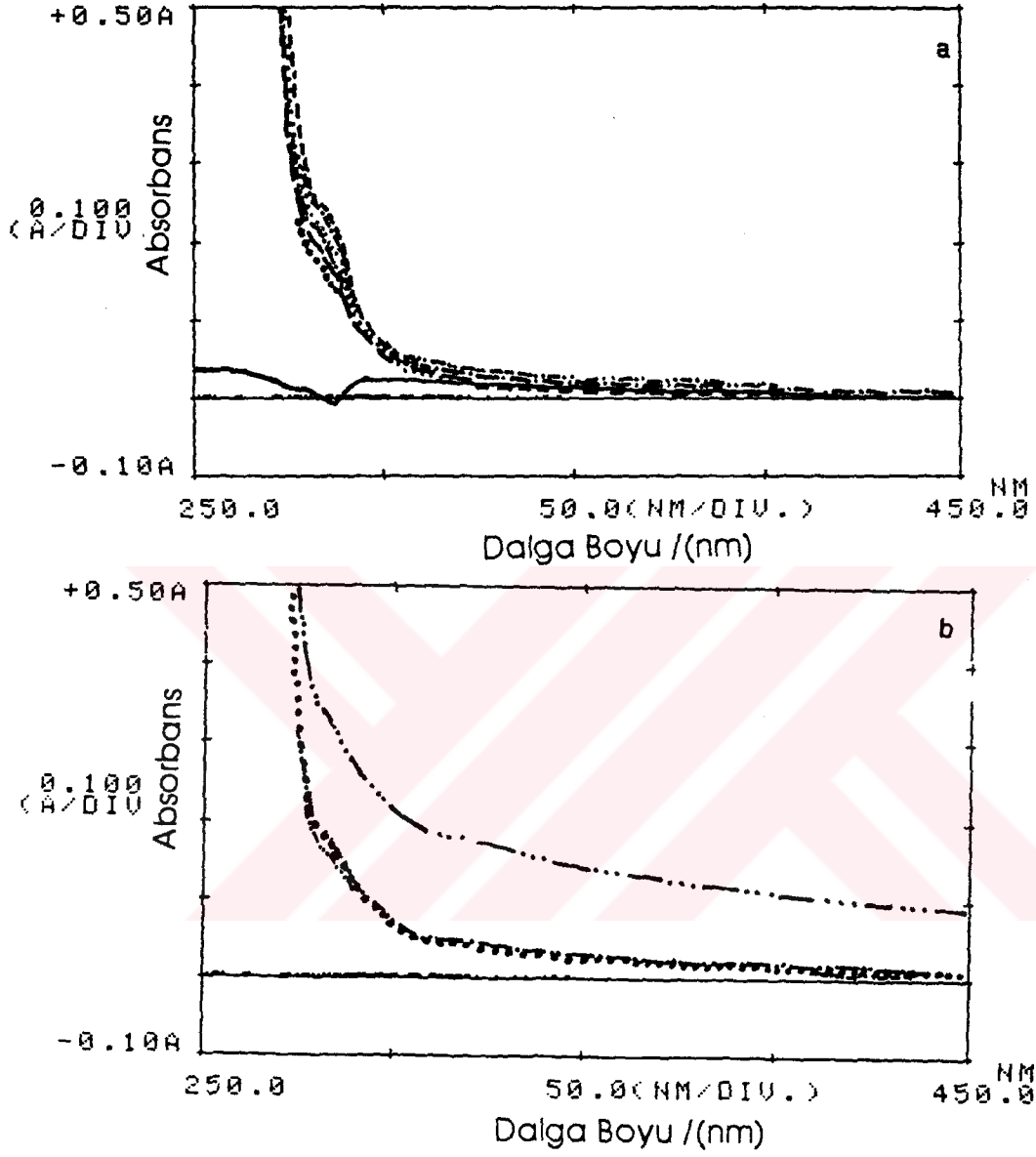
Şekil.40. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %80 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (---) 200°C ,
 (---) 220°C , (---) 230°C , (---) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (---) 260°C , (---) 270°C , (---) 280°C



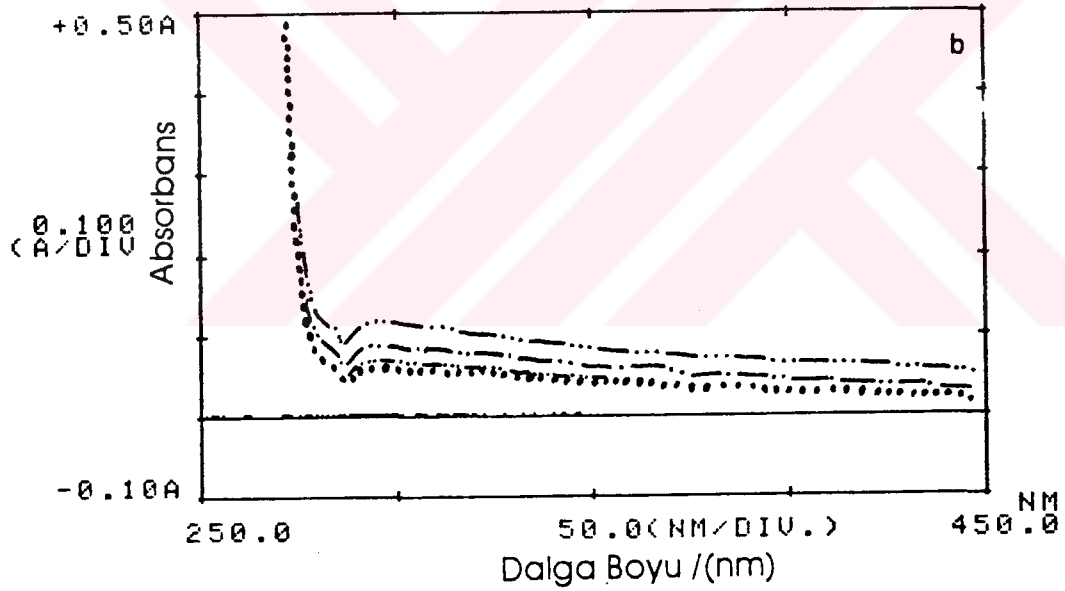
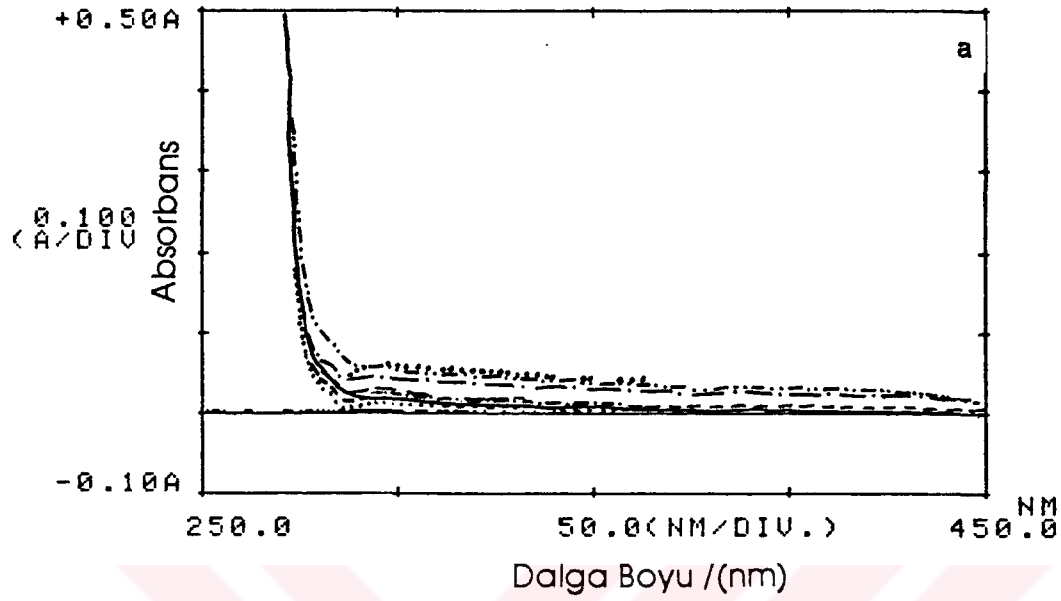
Şekil.41. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %80 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-.-.-) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— · — · —) 230°C , (— · · — ·) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— · — · —) 260°C , (— · · — ·) 270°C , (— · · · — ·) 280°C



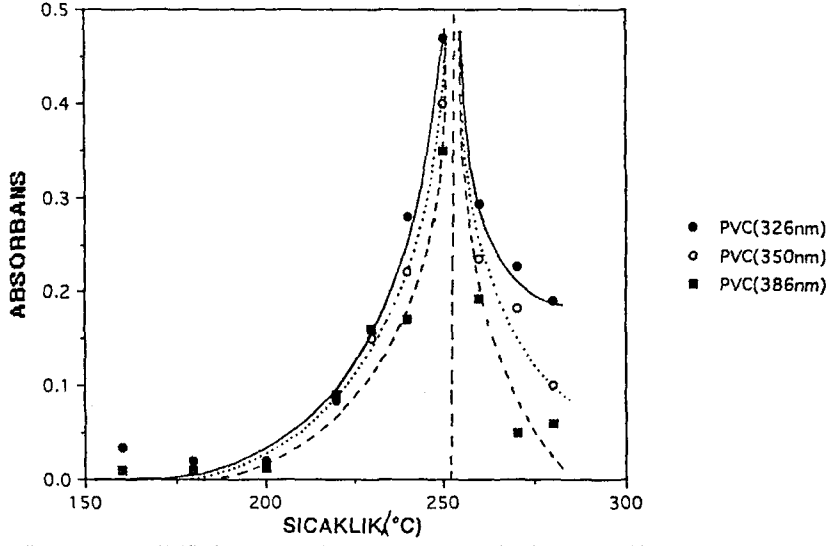
Şekil.42. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %90 PS(COOH)/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-.-.-) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (-.-.-) 230°C , (-.-.-) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (-.-.-) 260°C , (---) 270°C , (-.-.-) 280°C

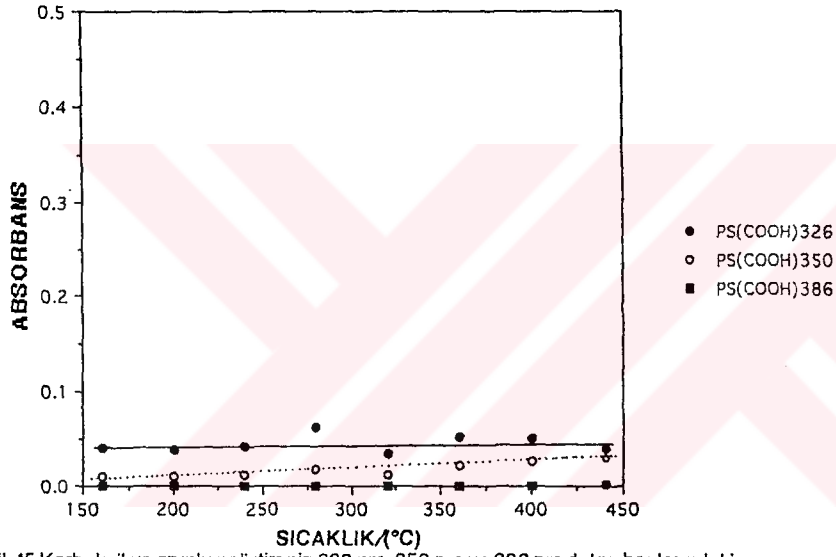


Şekil.43. $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $25\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından değişik sıcaklıklara kadar ısıtılmış olan %90 PS/PVC karışım filminin THF deki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

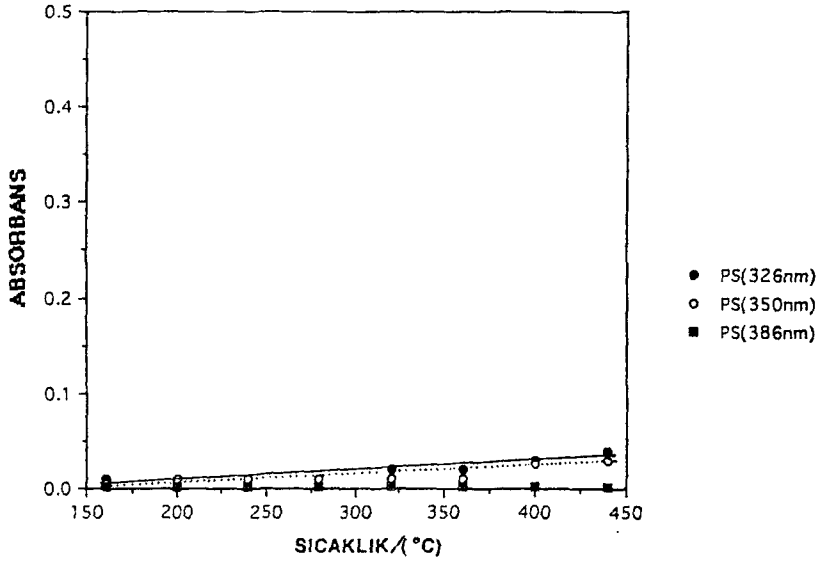
- a) (—) ısıtılmamış, (.....) 160°C , (---) 180°C , (-.-.-) 200°C ,
 (— — —) 220°C , (— — —) 230°C , (— — —) 240°C , (.....) 250°C
 b) (.....) 250°C , (— — —) 260°C , (— — —) 270°C , (— — —) 280°C



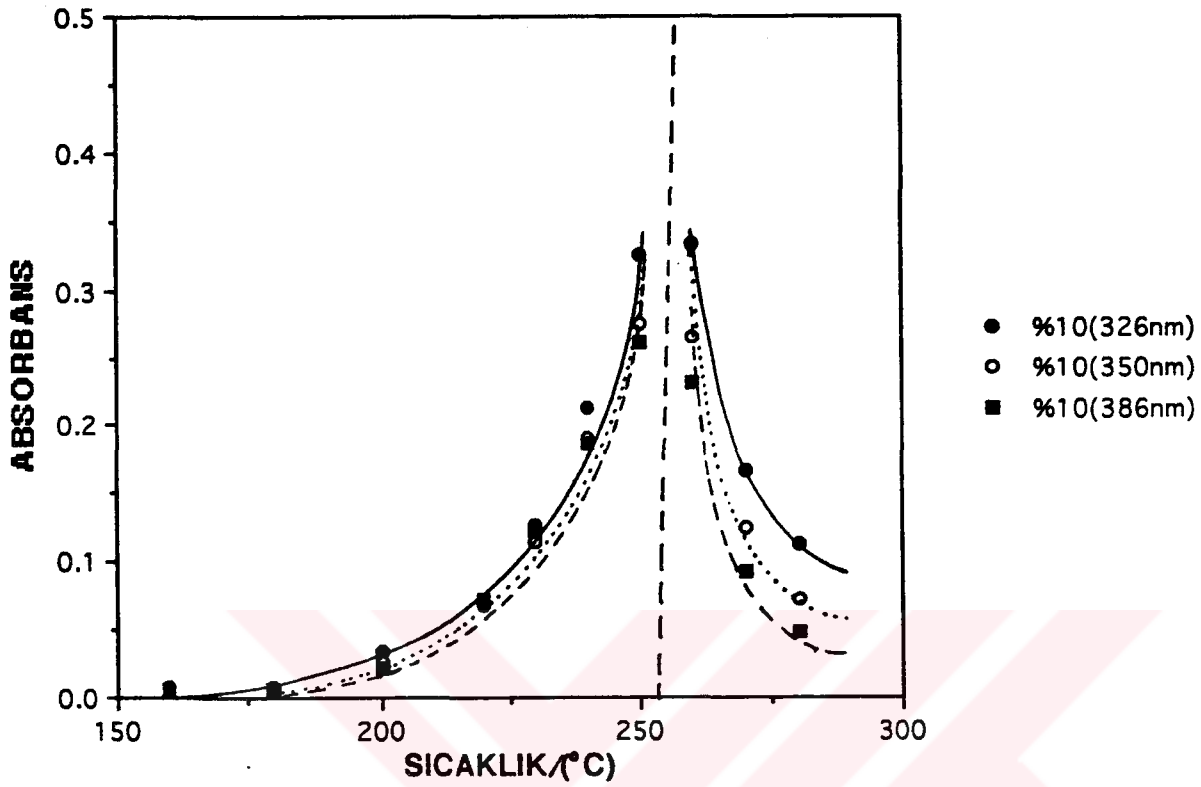
Şekil 44 Breon 113 PVC'nin 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorban değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



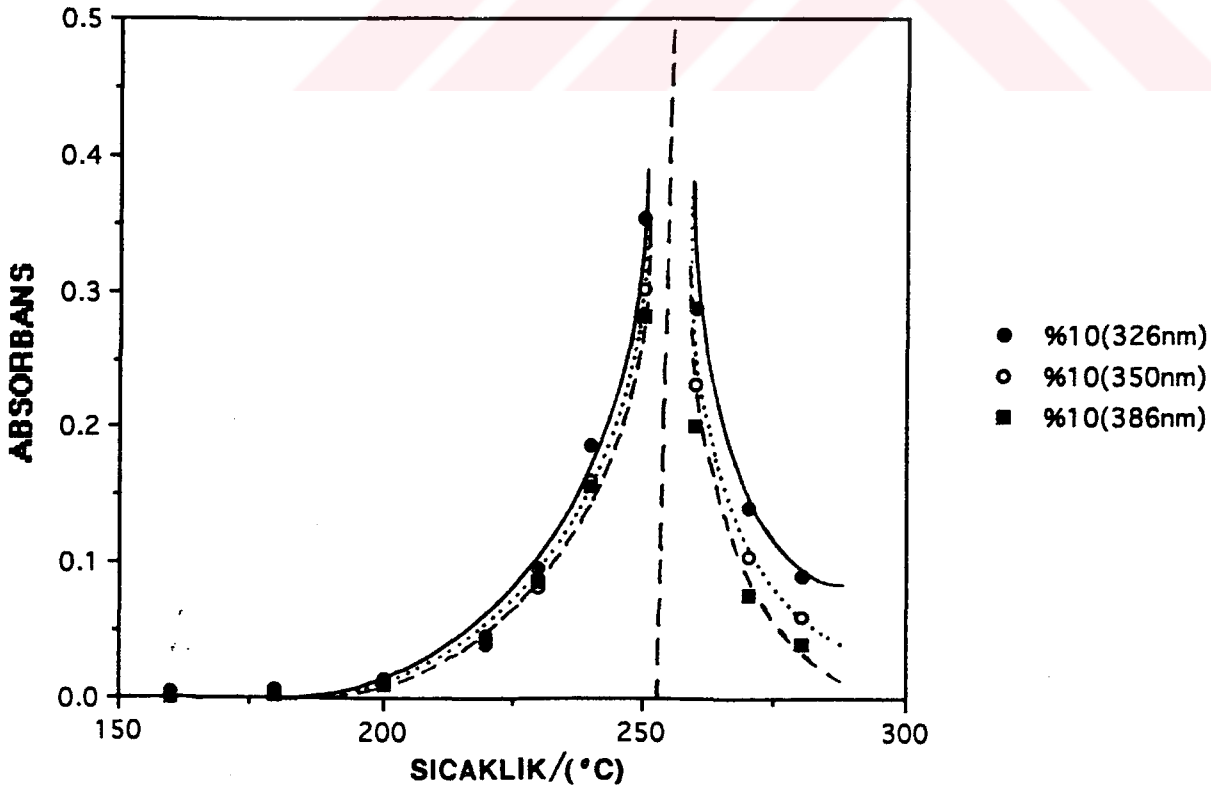
Şekil 45 Karboksil uç gruplu polistirenin 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorban değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



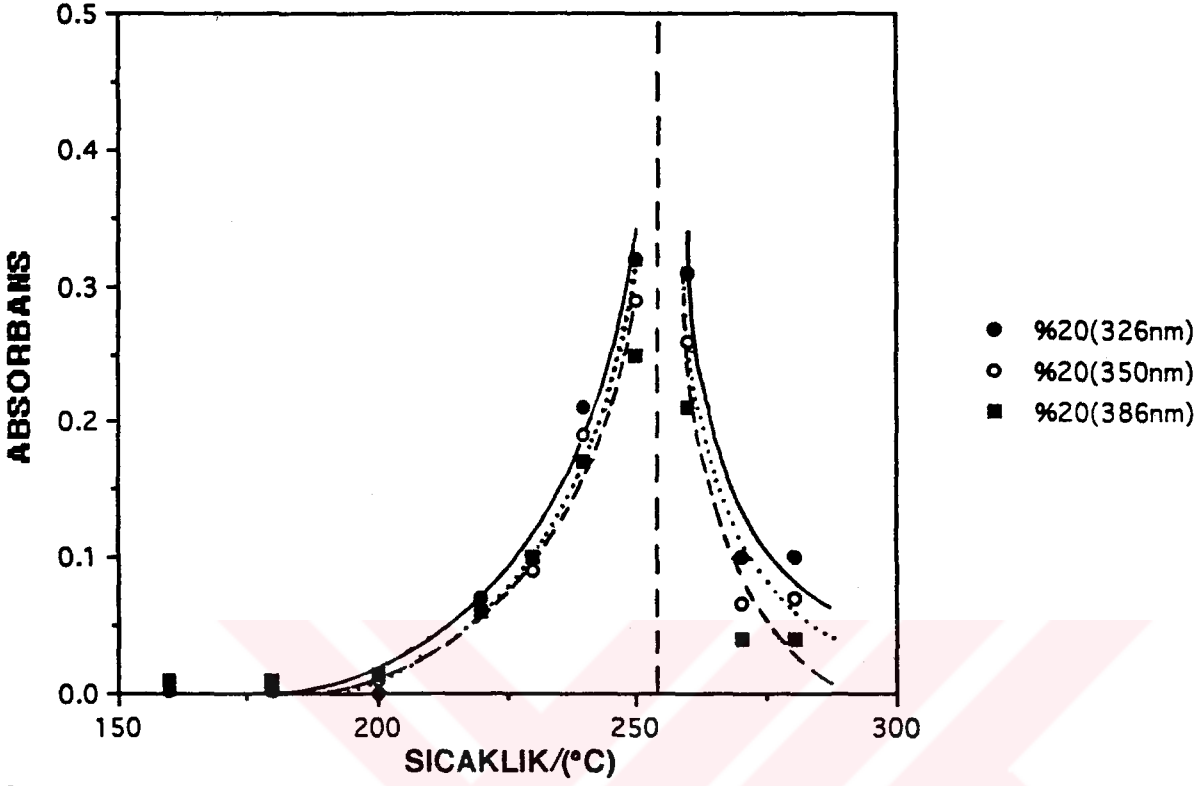
Şekil 46. Bextrene-161 PS'nin 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorban değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



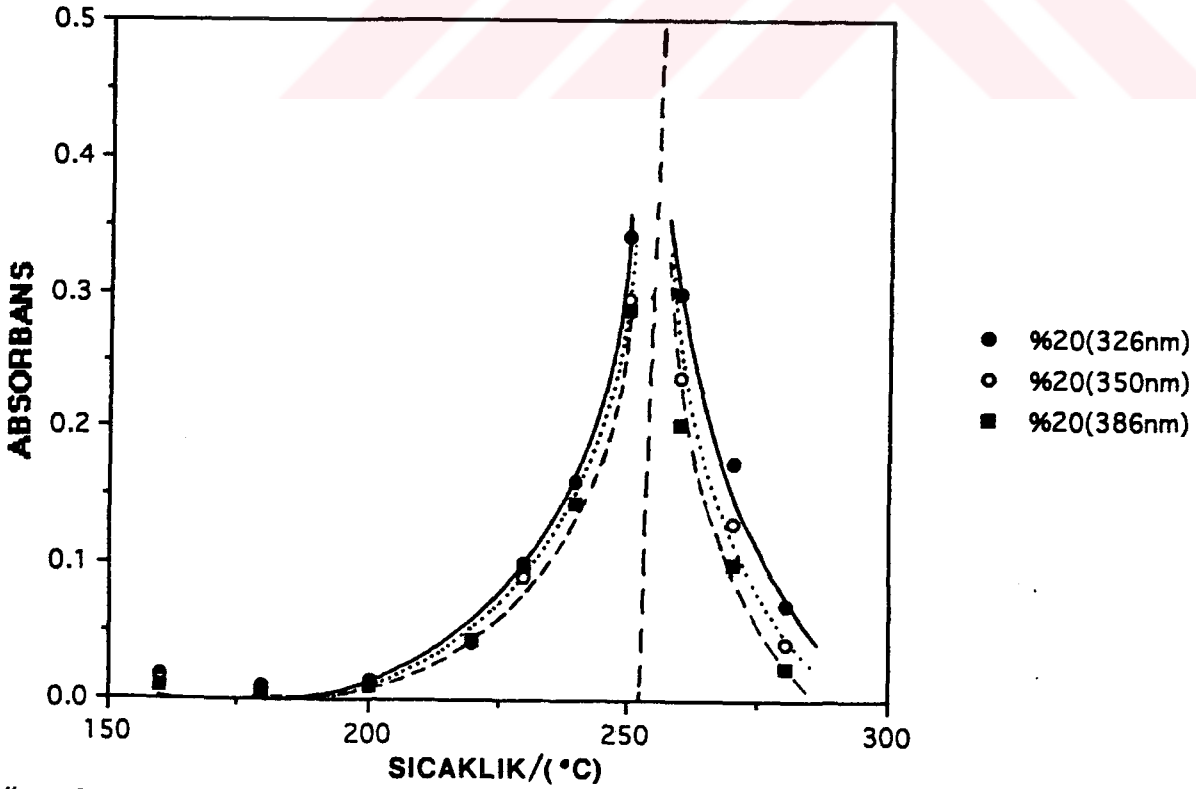
Şekil.47 %10 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorban değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



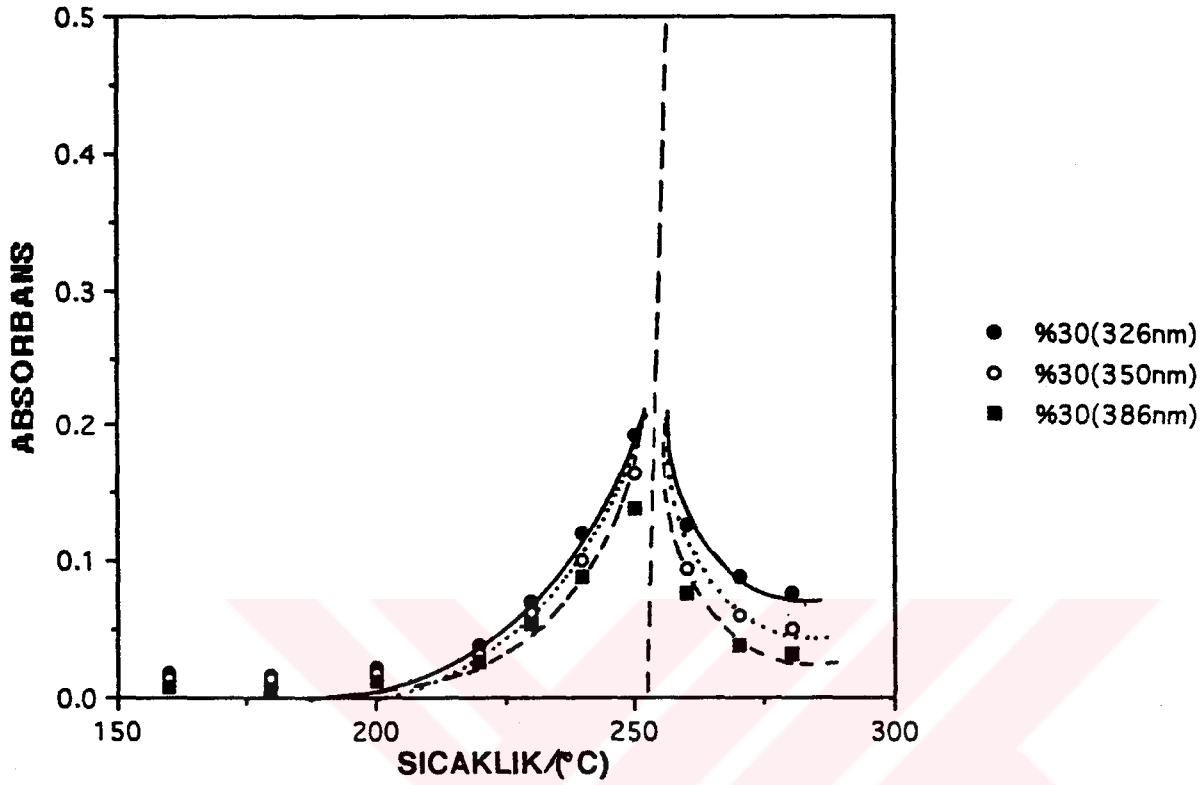
Şekil. 48 %10 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorban değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



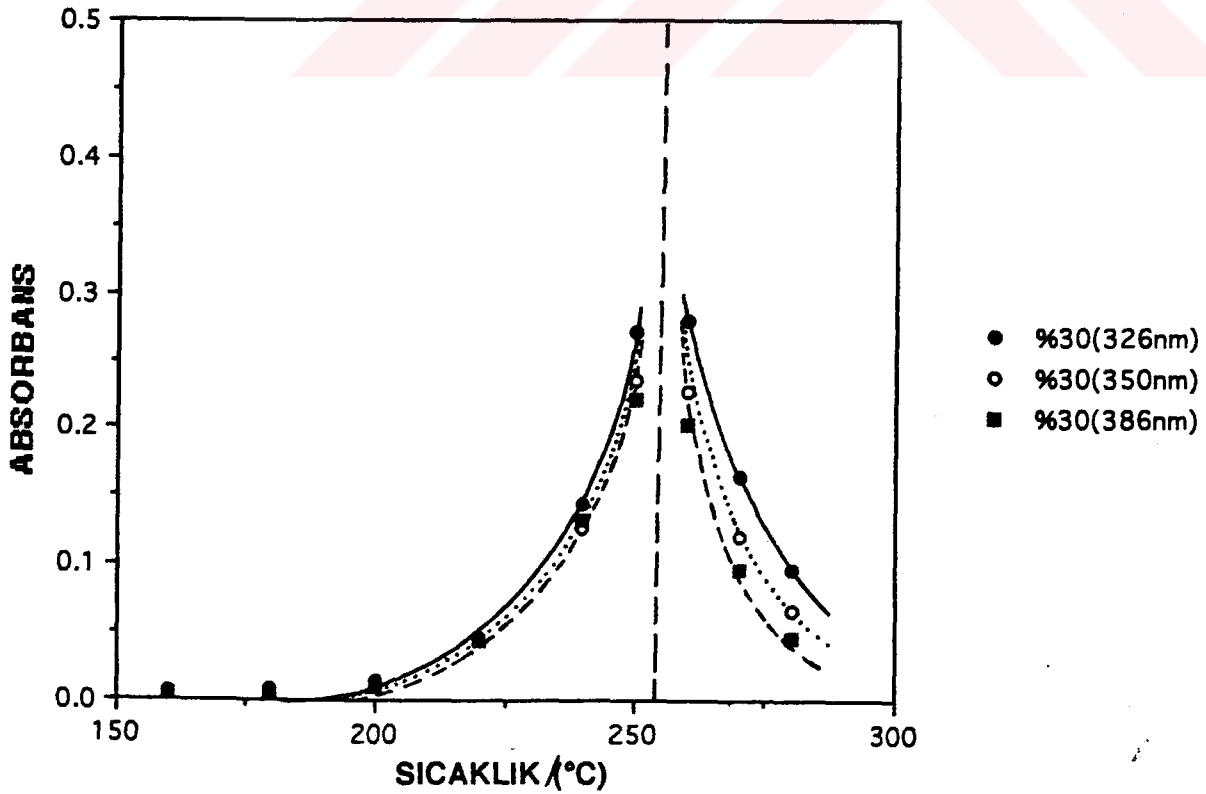
Şekil. 49. %20 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği



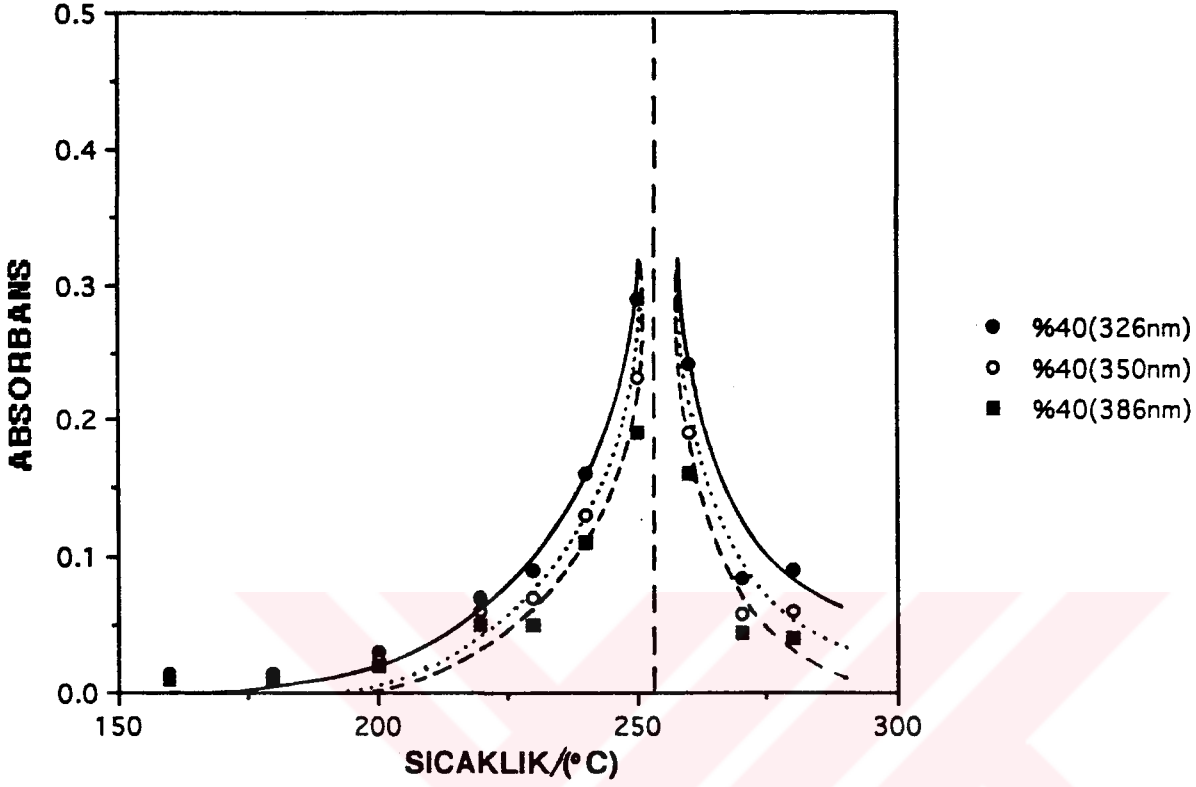
Şekil 50 %20 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



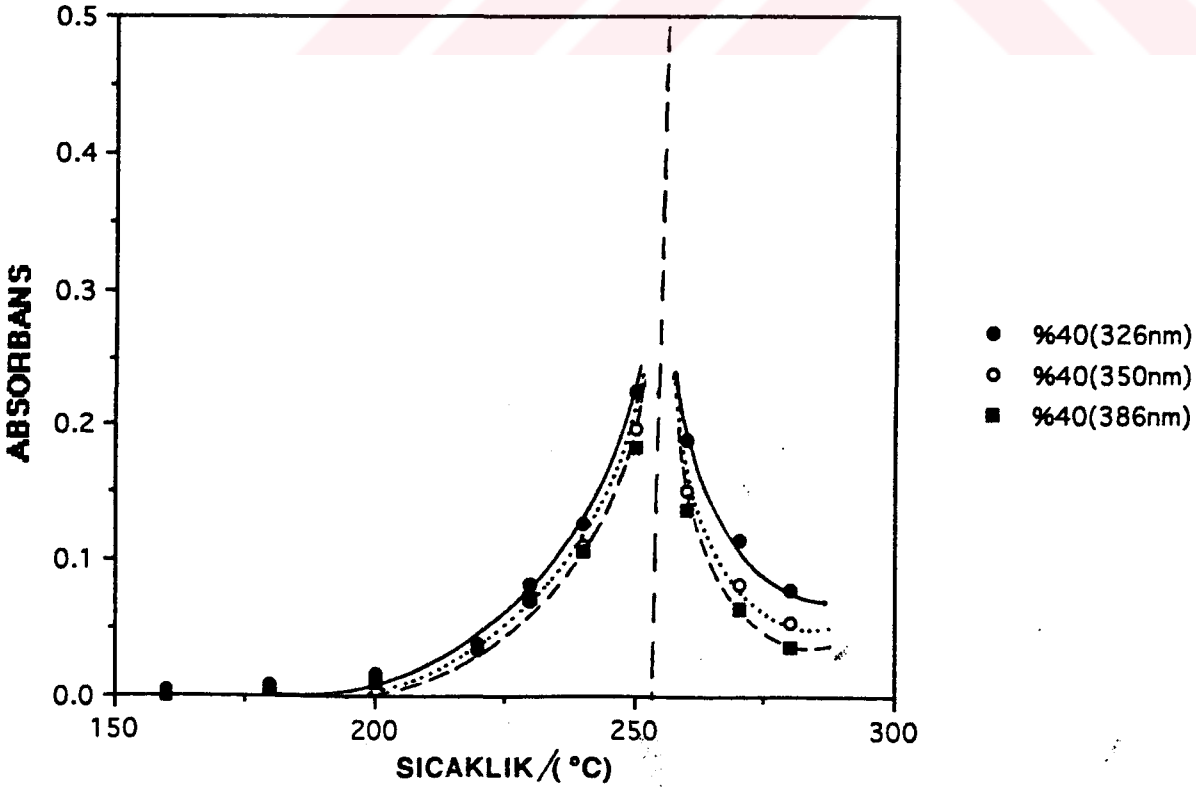
Şekil. 51 %30 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbanş değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



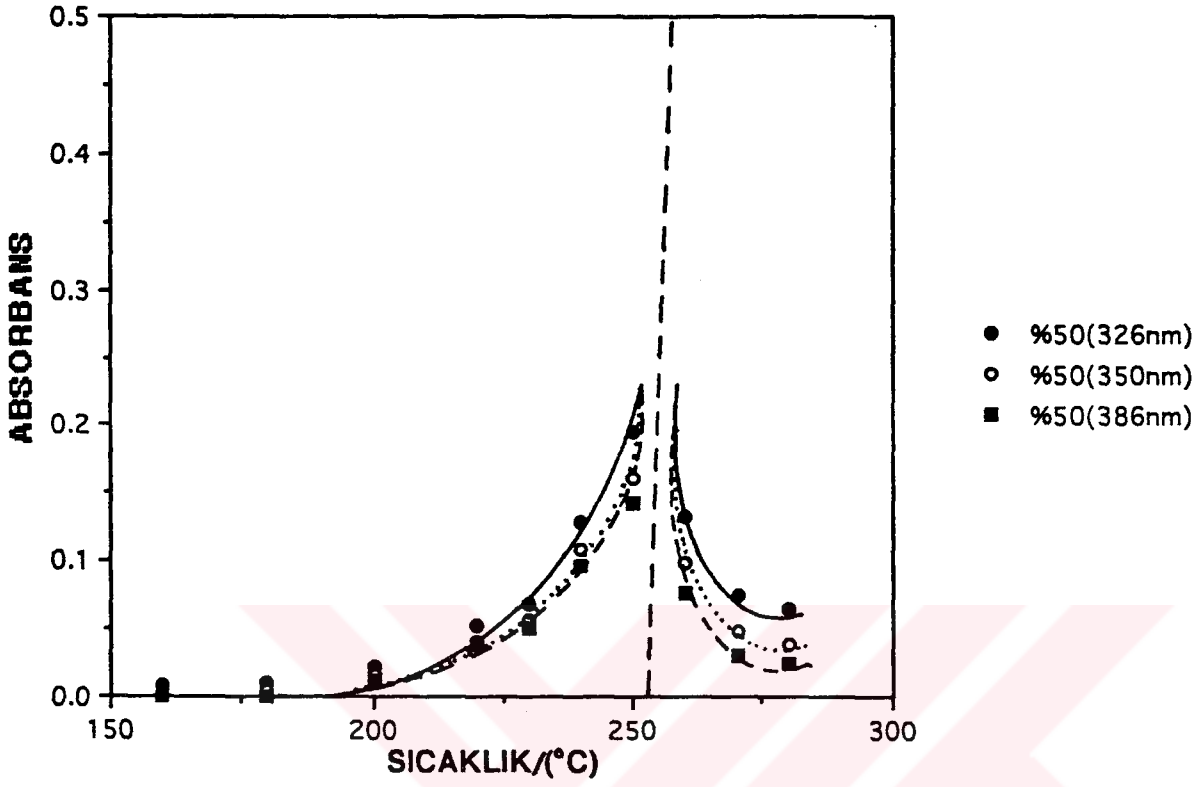
Şekil. 52 %30 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbanş değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



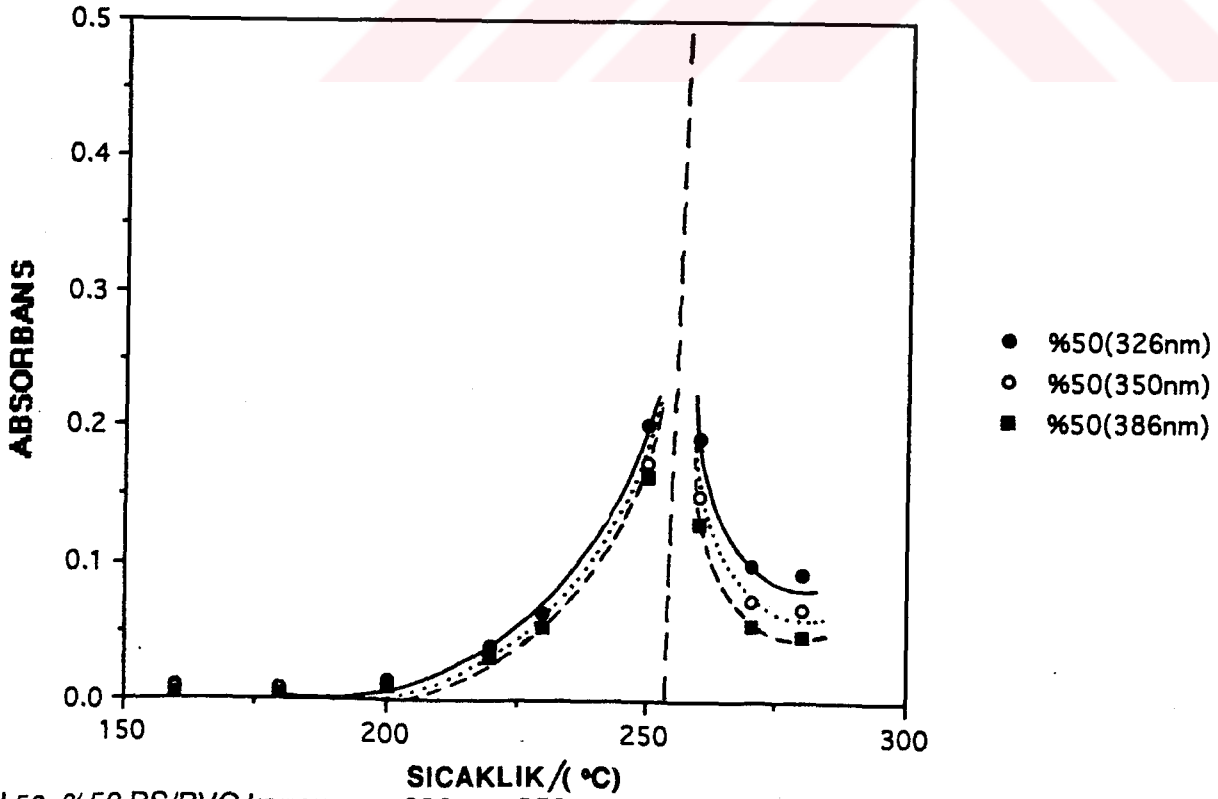
Şekil. 53 %40 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



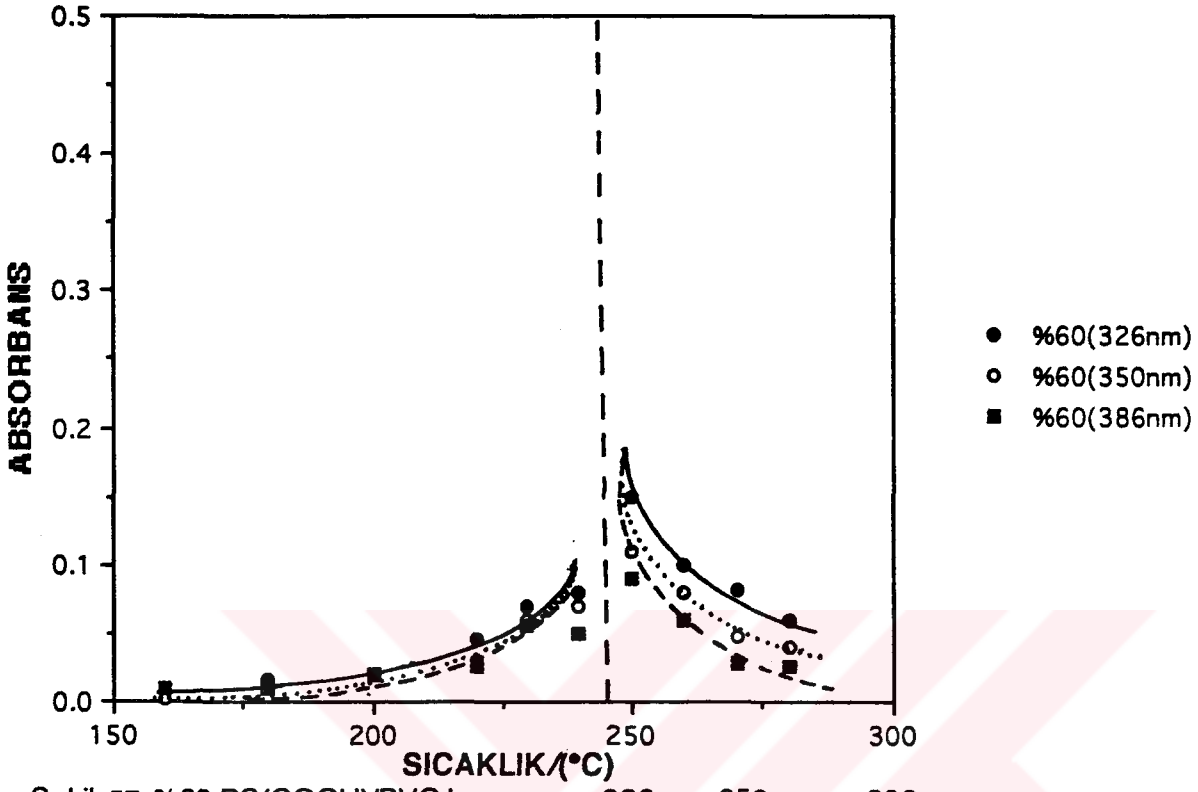
Şekil. 54 %40 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



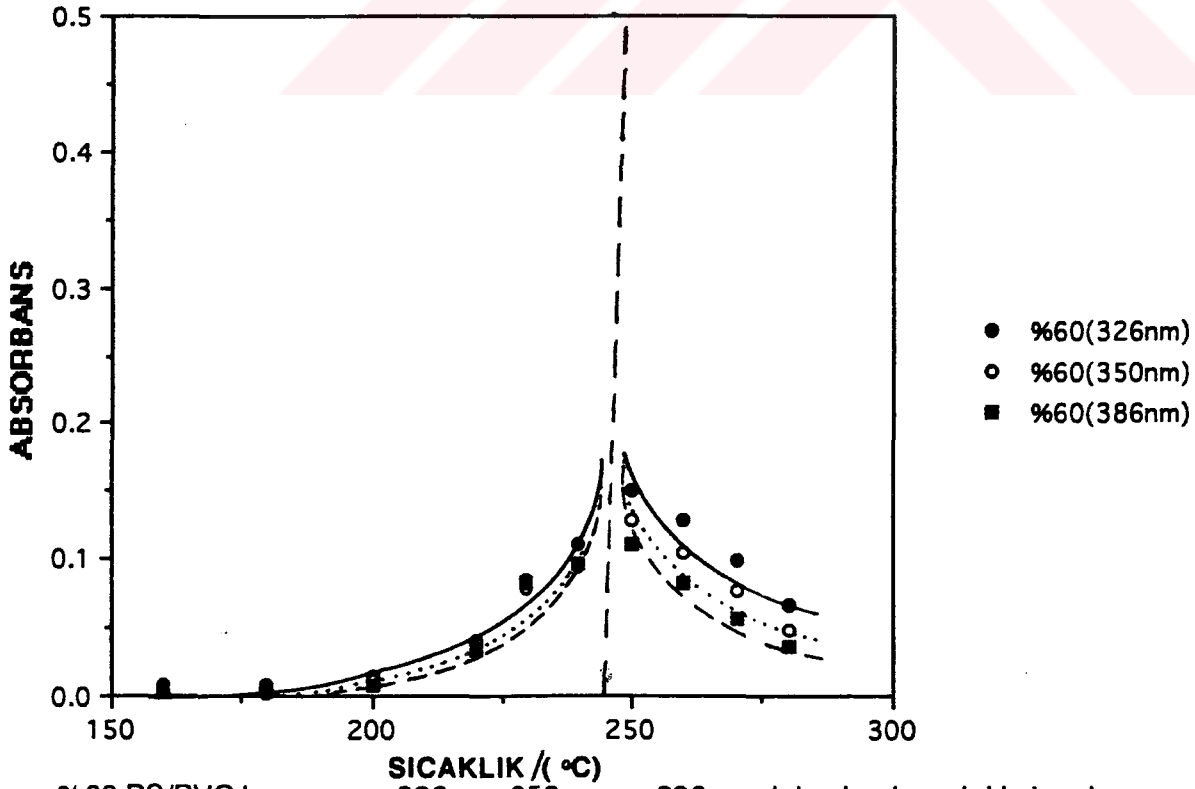
Şekil. 55 %50 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



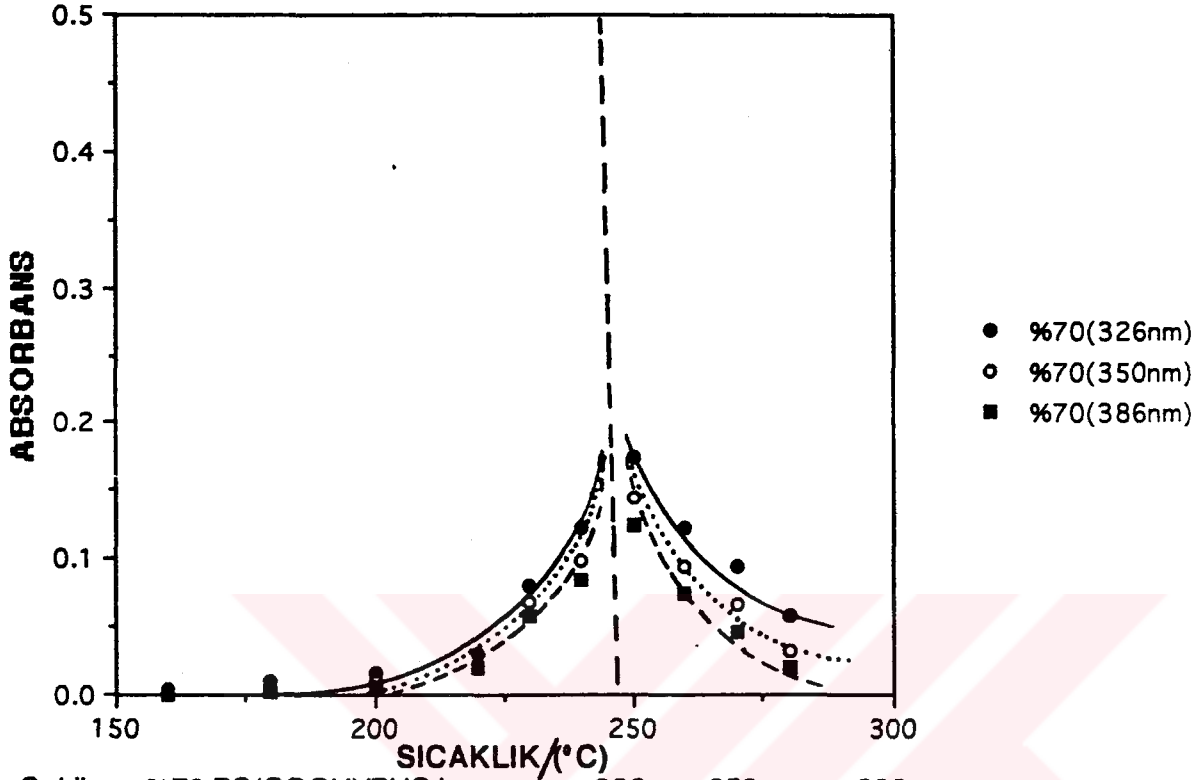
Şekil 56 %50 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



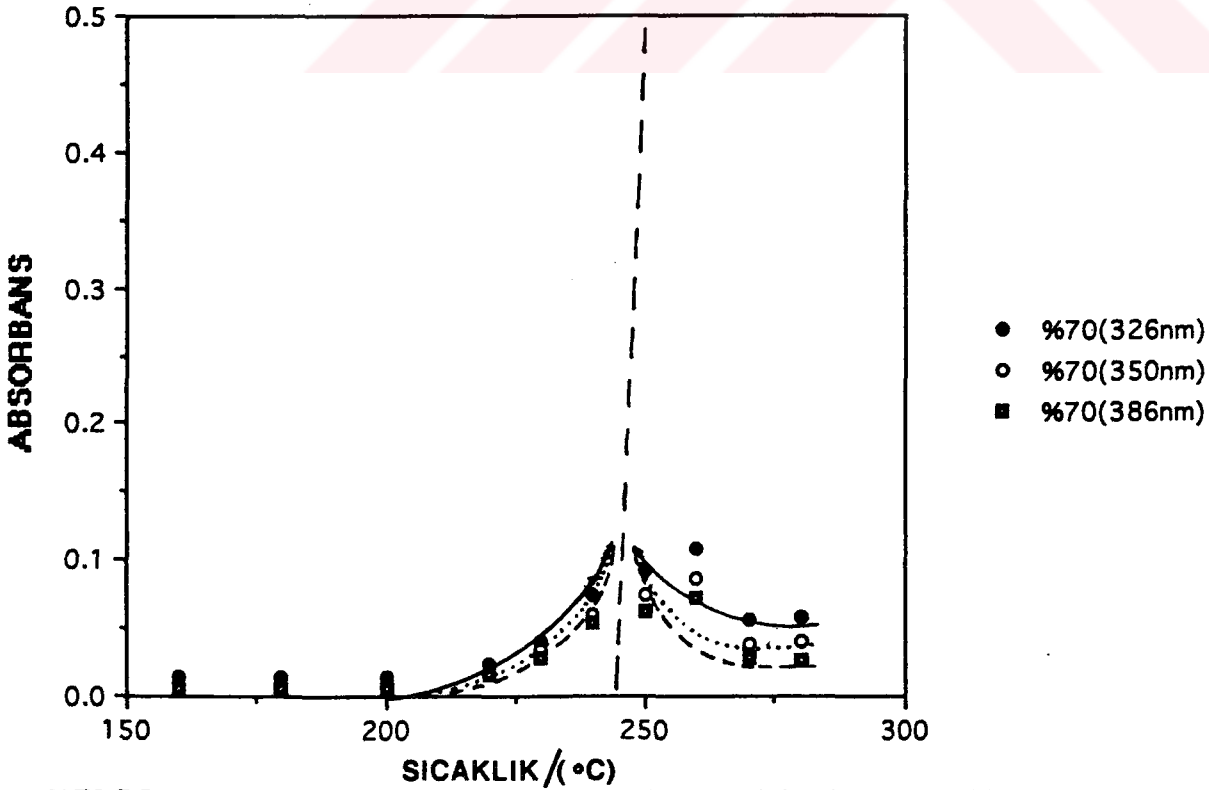
Şekil. 57 %60 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



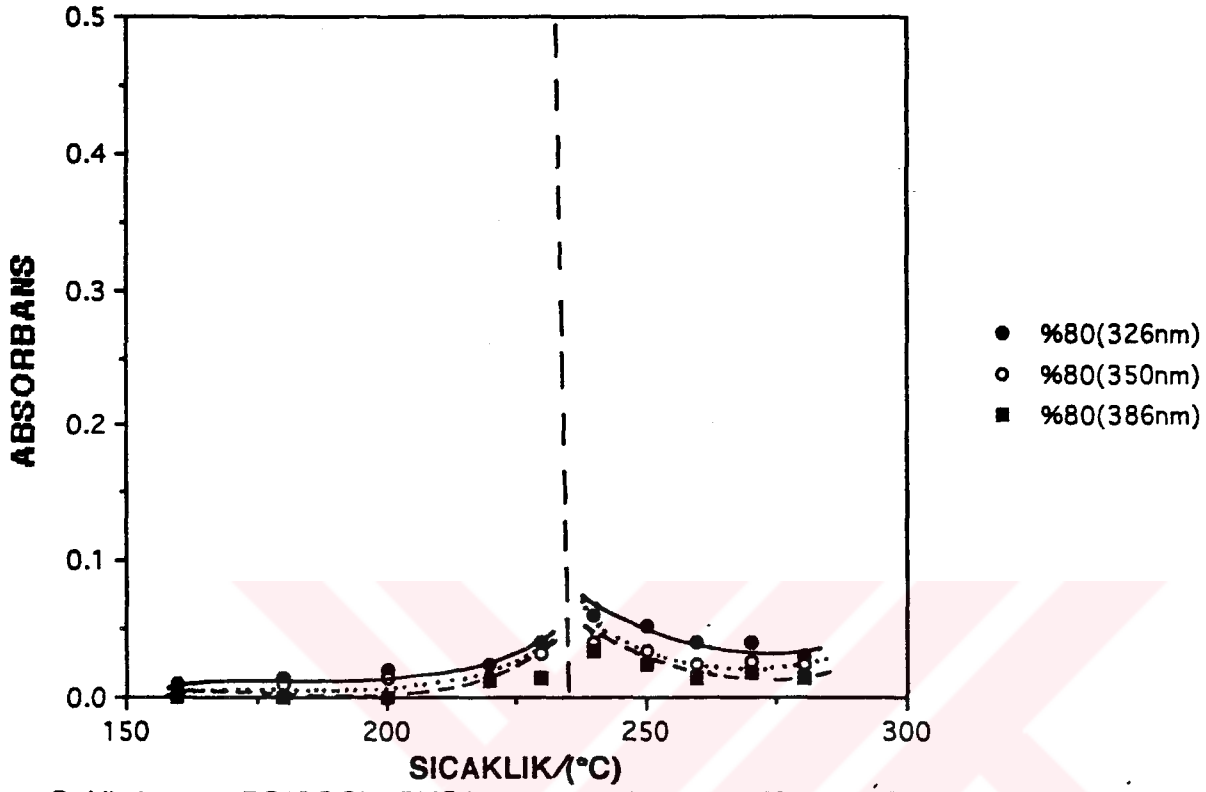
Şekil. 58 %60 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



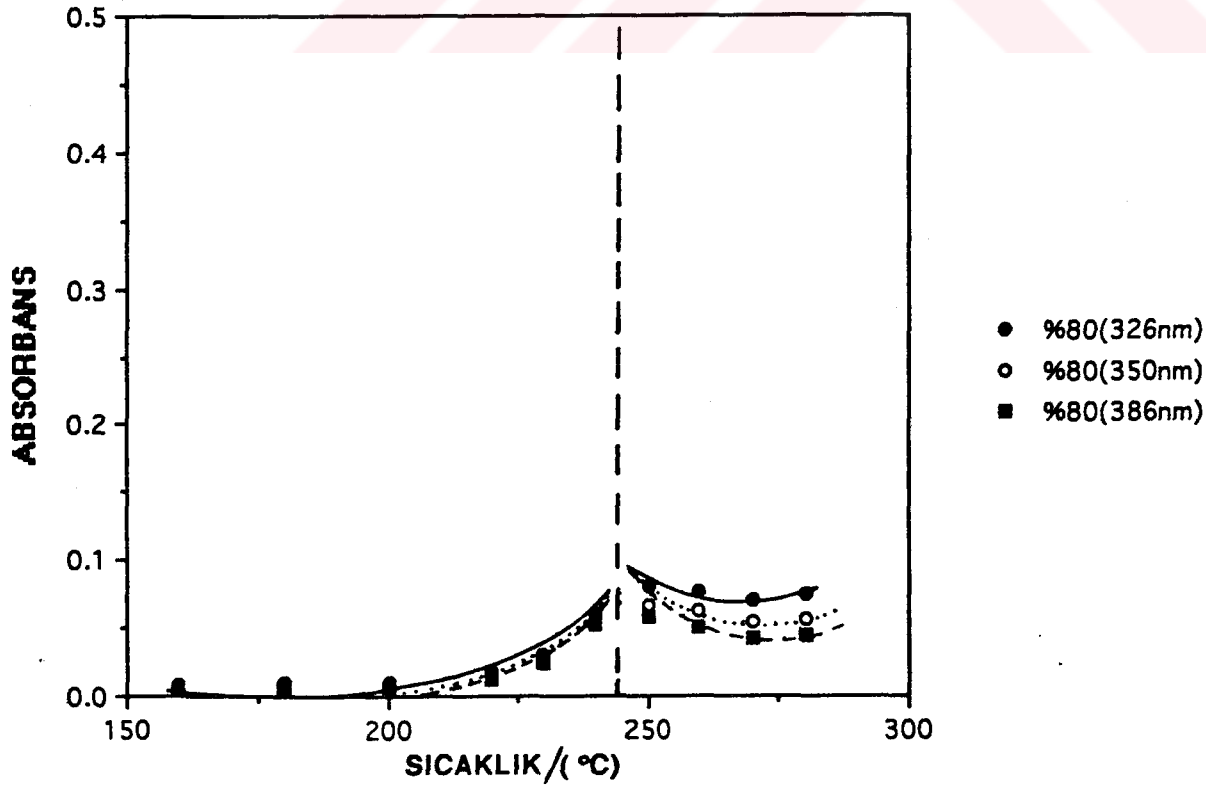
Şekil. 59 %70 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbanans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



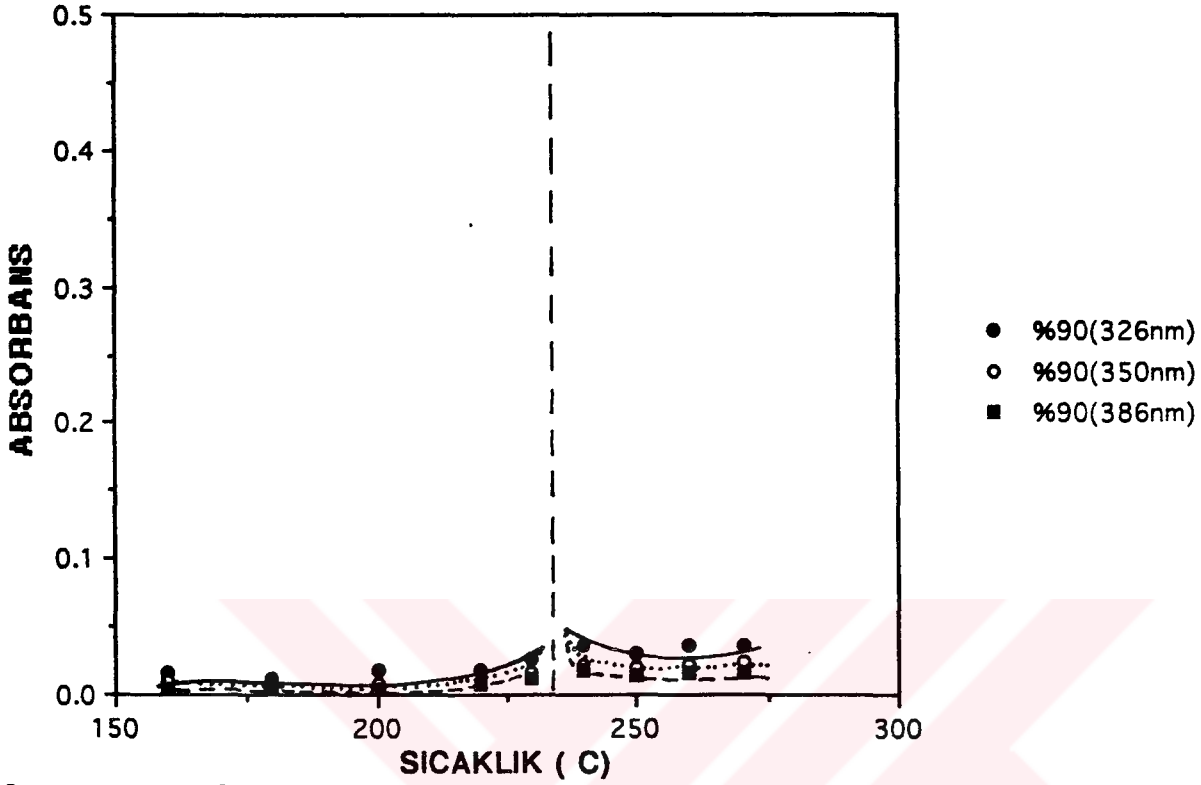
Şekil. 60 %70 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbanans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



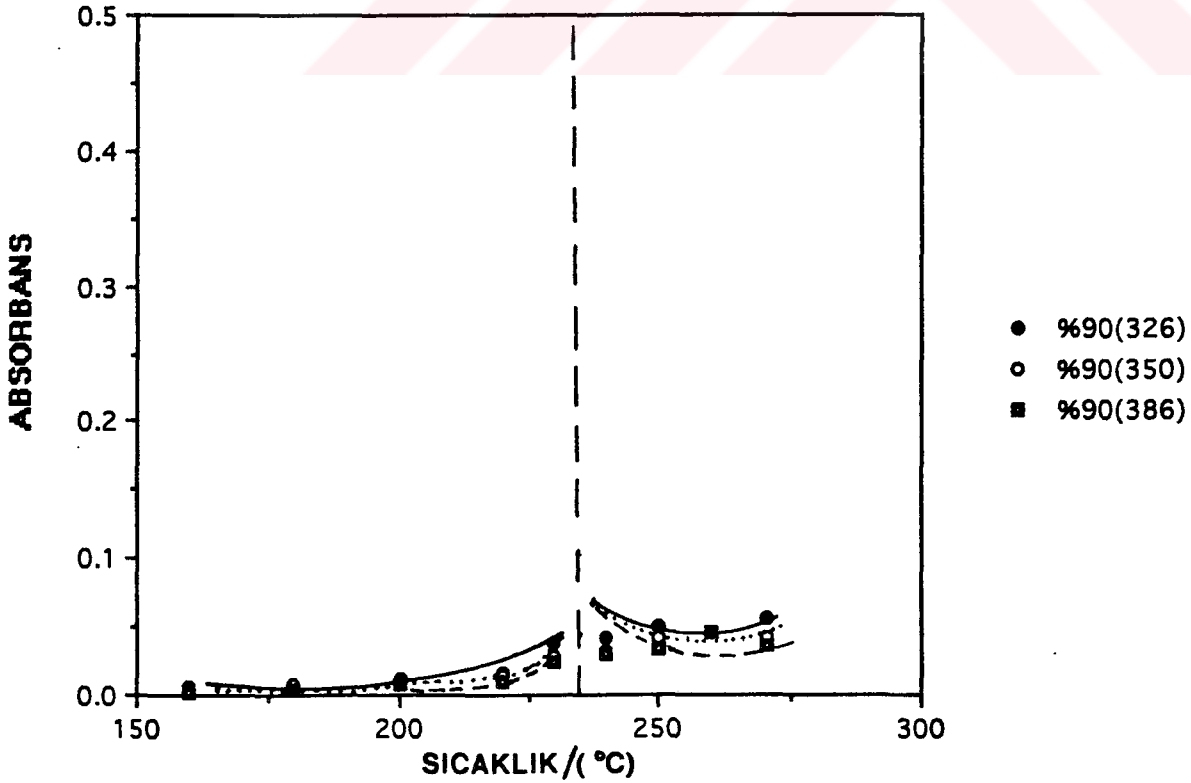
Şekil. 61 %80 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbanans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



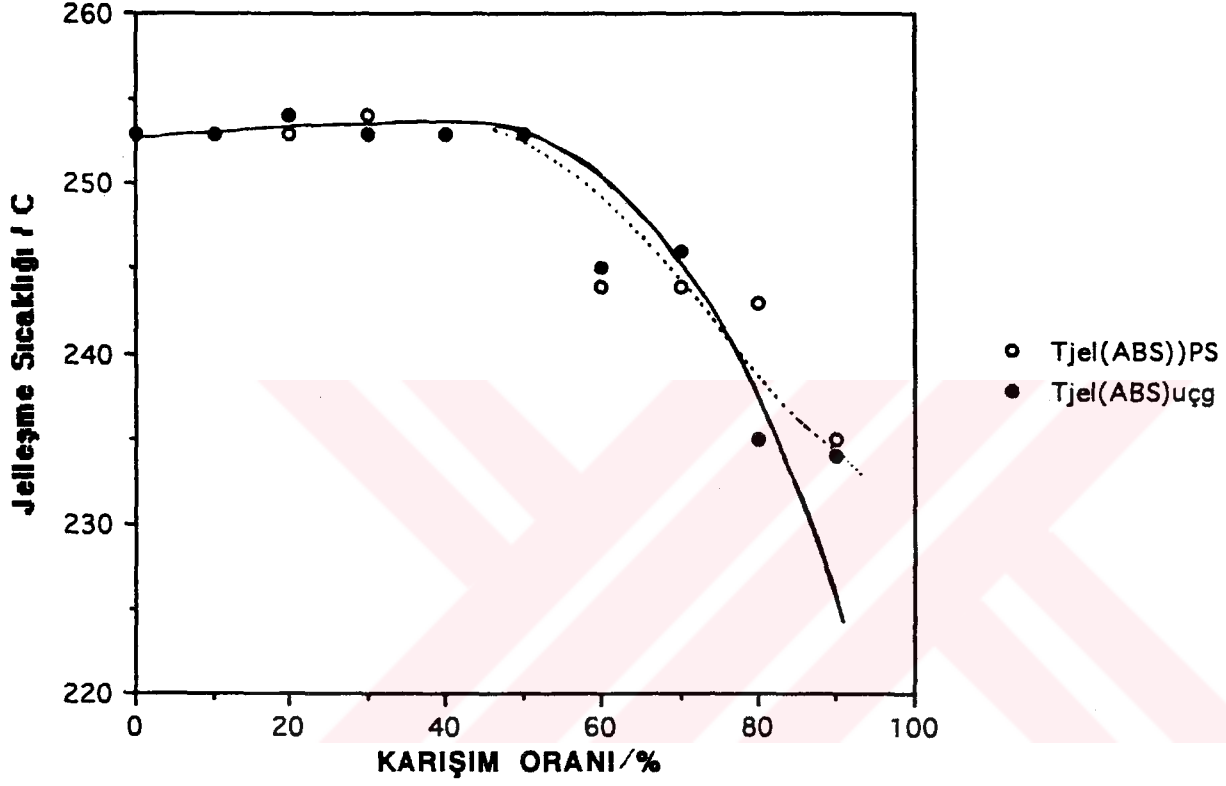
Şekil. 62 %80 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbanans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



Şekil. 63 %90 PS(COOH)/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



Şekil. 64 %90 PS/PVC karışımının 326 nm, 350 nm ve 386 nm dalga boylarındaki absorbans değerlerine karşı sıcaklık grafiği.



Şekil.65 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait absorban ölçümlerinde bulunan jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değişimi.

3.3. Jel Fraksiyonu Yöntemi Bulguları

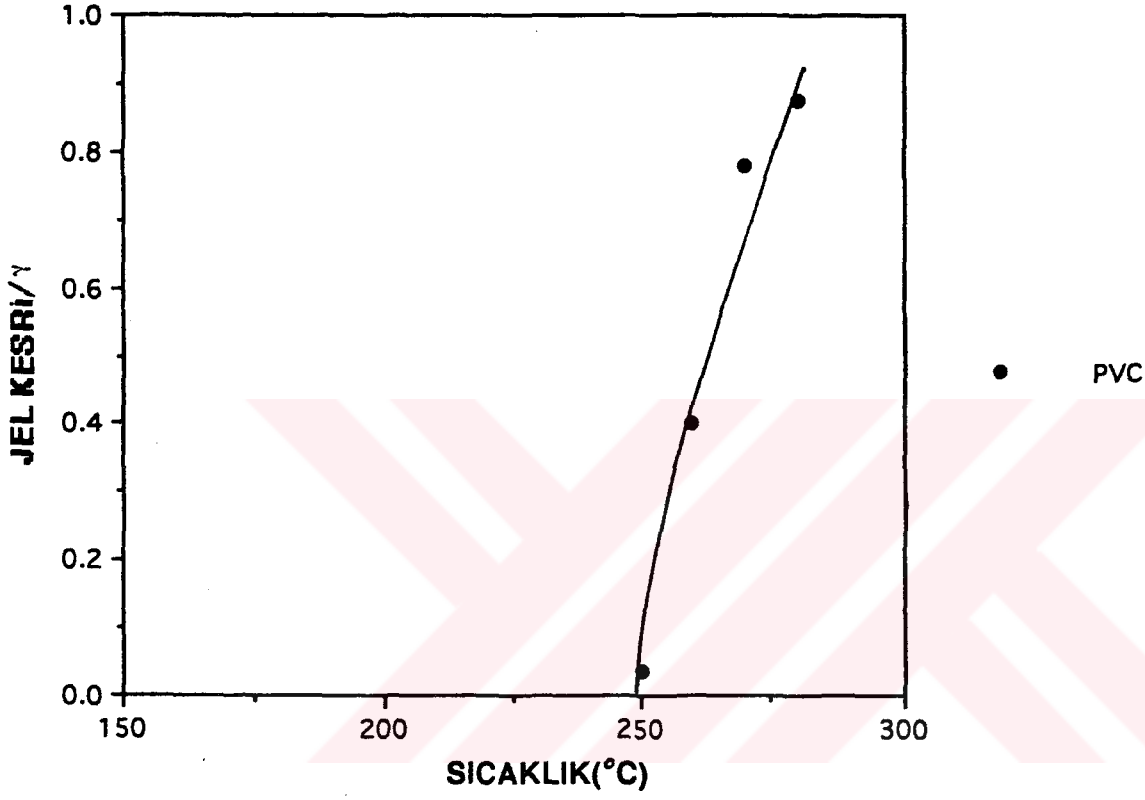
Saf PVC ve PS(COOH)/PVC ve PS/PVC film halindeki ısıtılmış karışım örneklerinin THF çözeltileri süzülerek jel kısımları sol kısımlarından ayrılmış elde edilen süzüntüler yukarıda verildiği gibi viskozimetrik ve spektrofotometrik yöntemlerde kullanılmıştır. Ayrılan jel kısımları sabit tartıma kadar kurutularak örneğin başlangıçtaki kütlelerine oranlamak suretiyle her bir örneğin jel kesirleri elde edilmiştir. Saf PVC , PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışım örnekleri için elde edilen jel kesirleri ısıtma sıcaklıklarına karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafikler Şekil 66–84 de gösterilmiştir. Bu grafiklerde elde edilen eğrilerin sıcaklık eksenini kestiği noktalardan her bir örneğin ısısal jelleşme sıcaklıkları bulunarak Çizelge 3 de verilmiştir. Ayrıca, her bir örneğin ısısal jelleşme sıcaklıkları karışım oranlarına karşı grafiğe geçirilerek Şekil 85 de verilmiştir.

Çizelge.3 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait jel fraksiyonu yöntemiyle bulunan ısısal jelleşme sıcaklıkları.

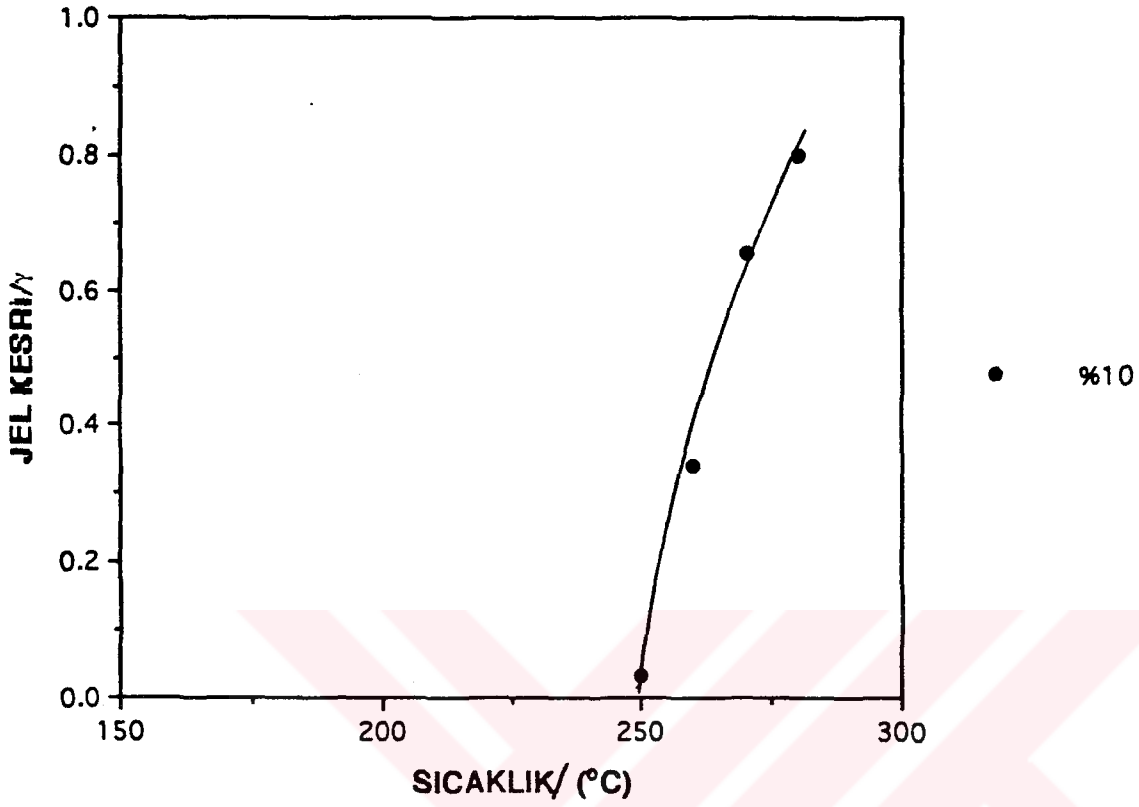
% karışım oranı	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
PS(COOH)/PVC	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
PS/PVC	250	250	250	250	250	250	240	240	240	240

Çizelge.4 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 270°C'deki jel kesri miktarları aşağıda verilmiştir.

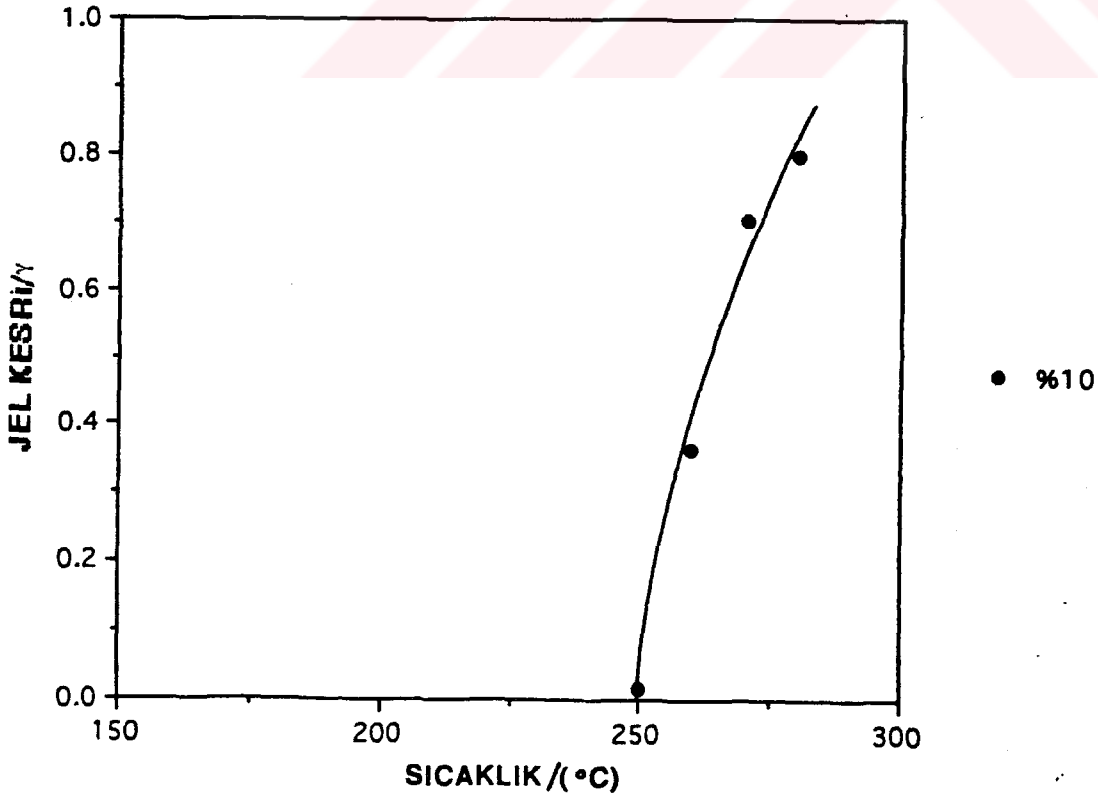
% karışım oranı	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
PS(COOH)/PVC	0.800	0.656	0.668	0.520	0.548	0.430	0.428	0.410	0.344	0.220
PS/PVC	0.800	0.704	0.584	0.508	0.516	0.312	0.324	0.057	0.010	0.004



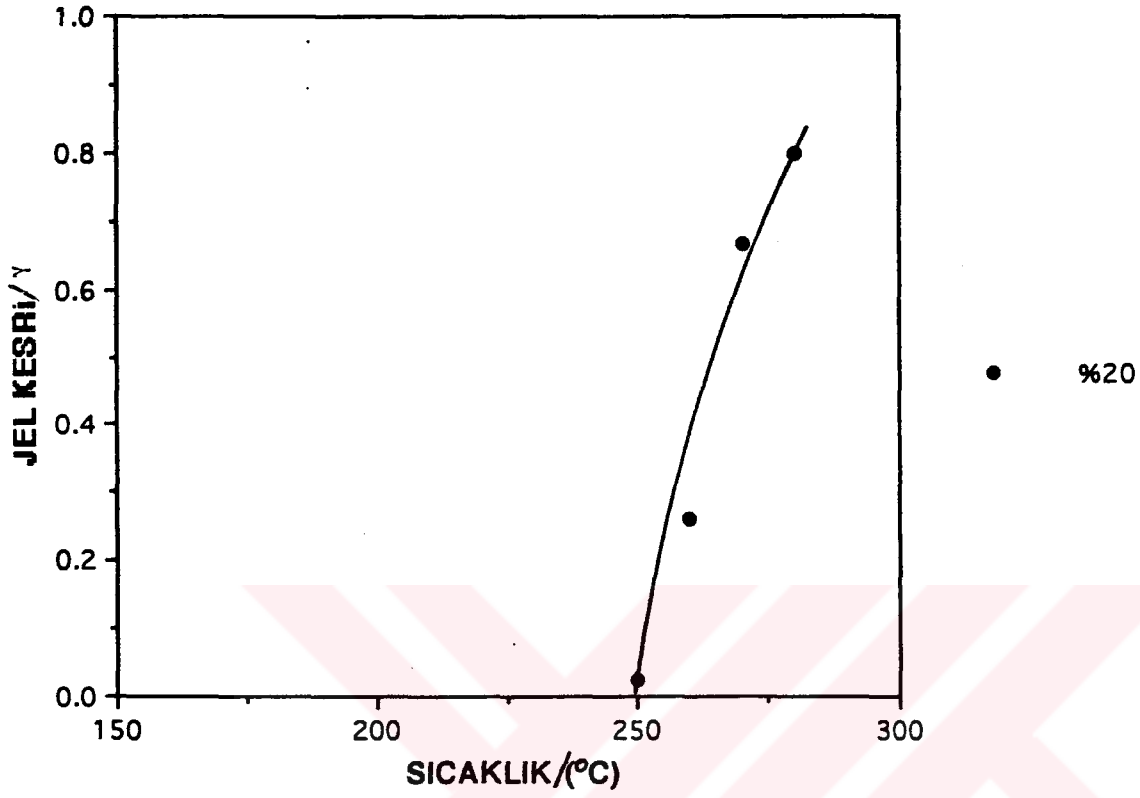
Şekil 66 Breon 113 PVC'nin jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



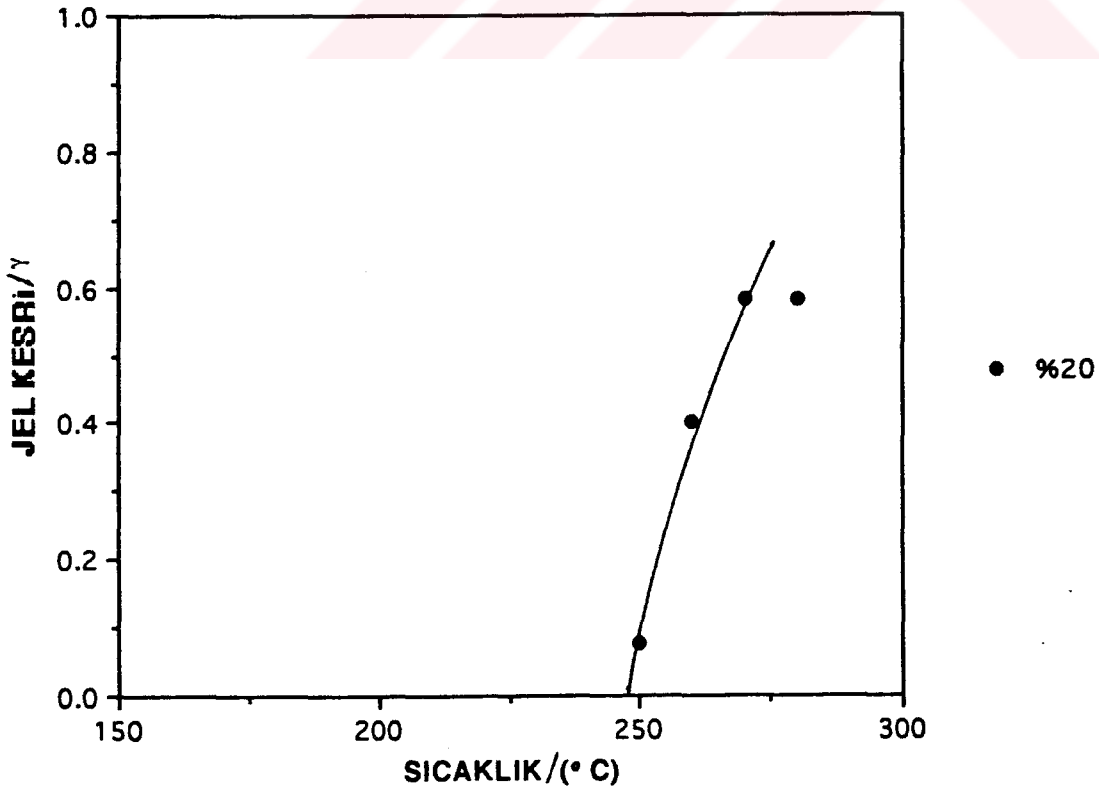
Şekil. 67 %10 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



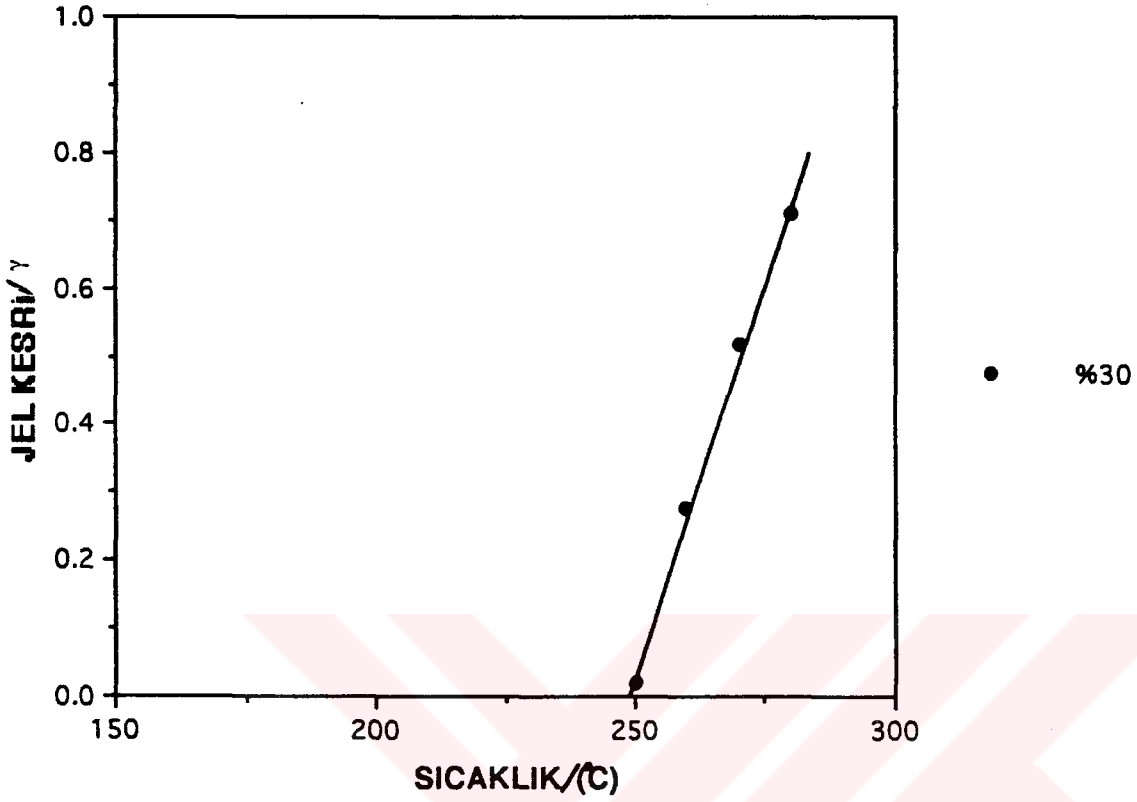
Şekil. 68 %10 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



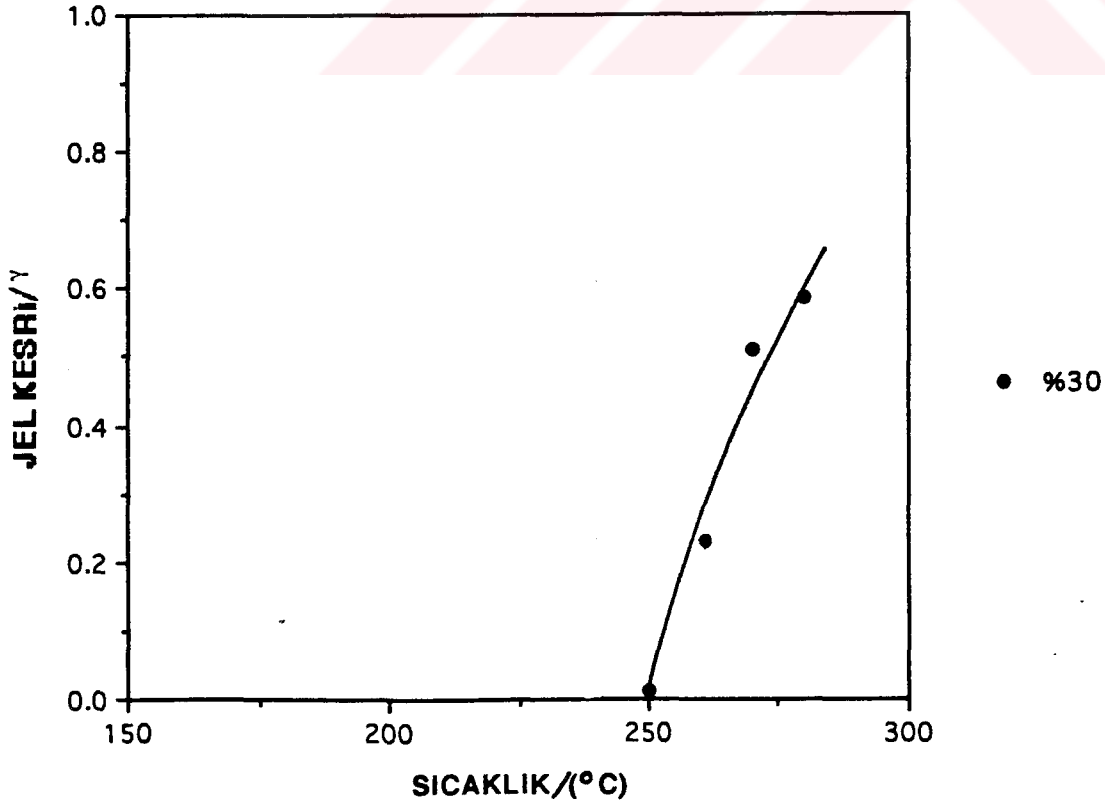
Şekil. 69 %20 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



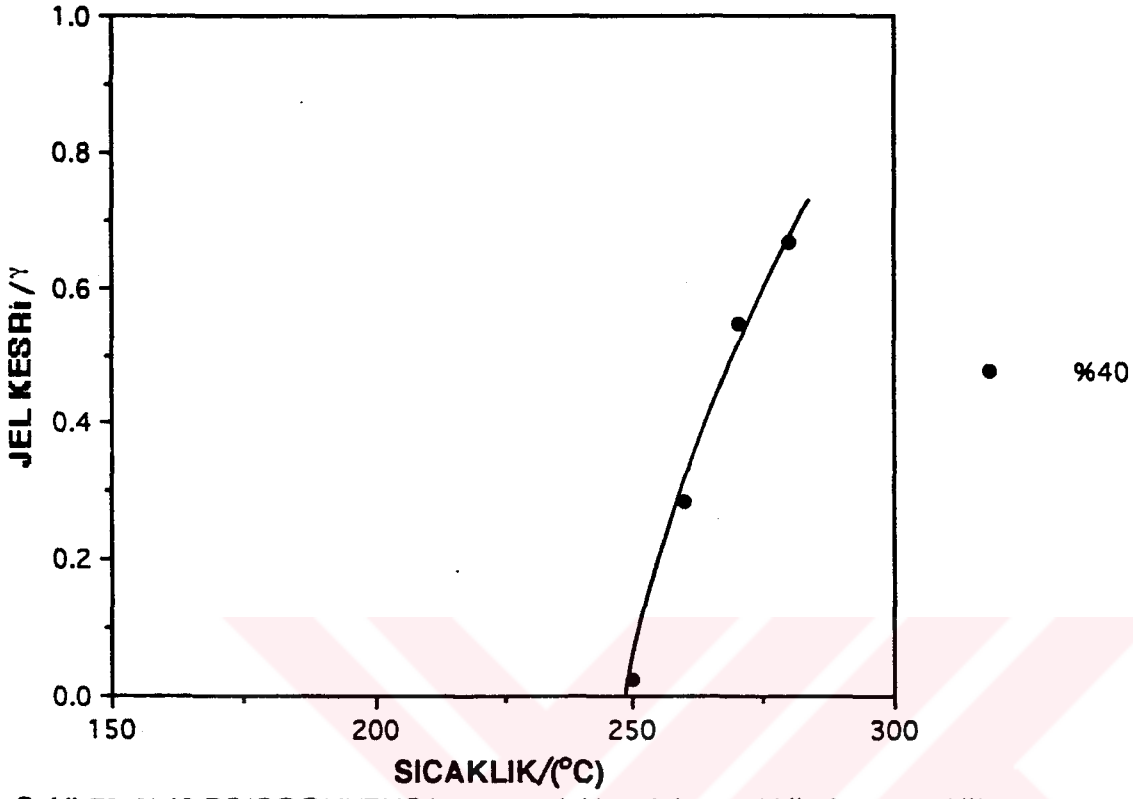
Şekil. 70 %20 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



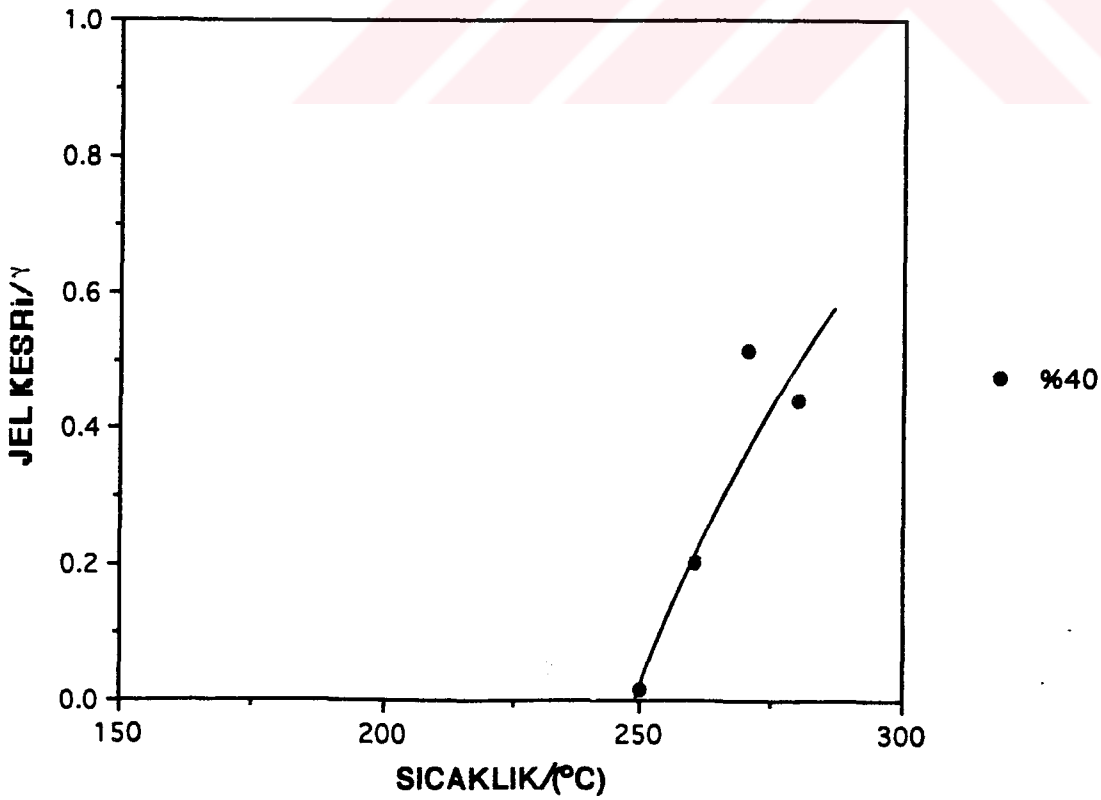
Şekil. 71 %30 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



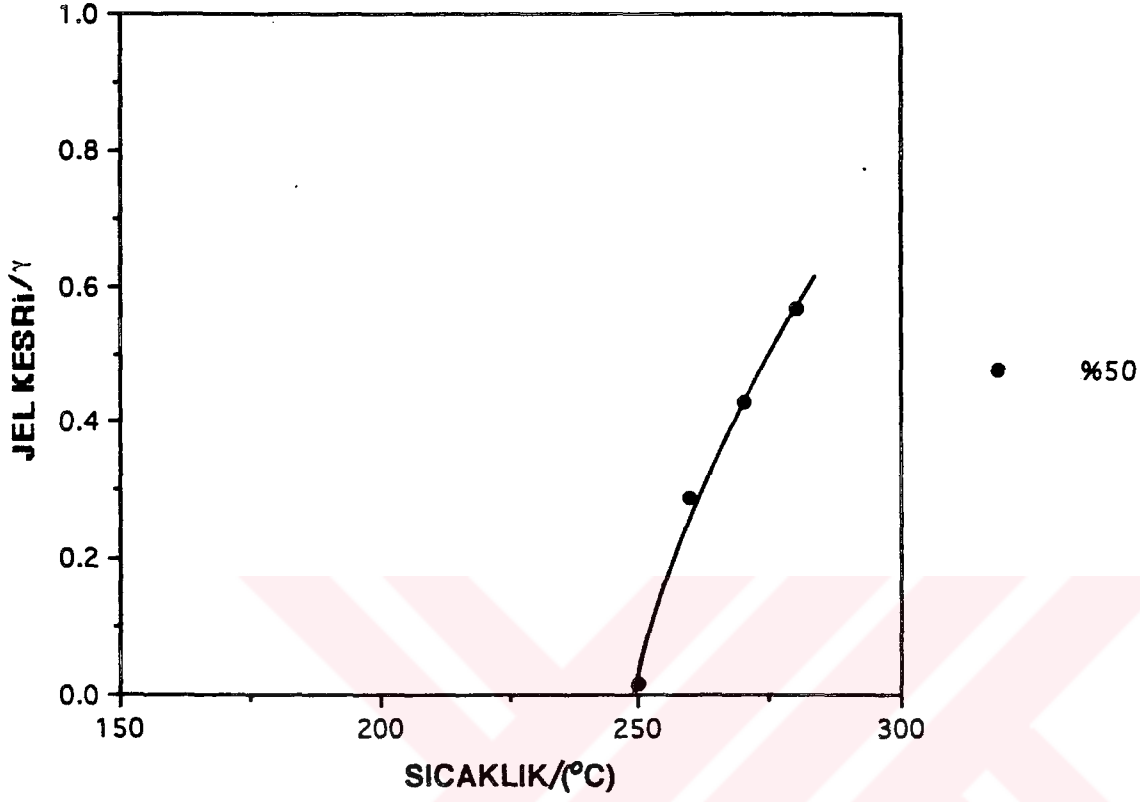
Şekil. 72 %30 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



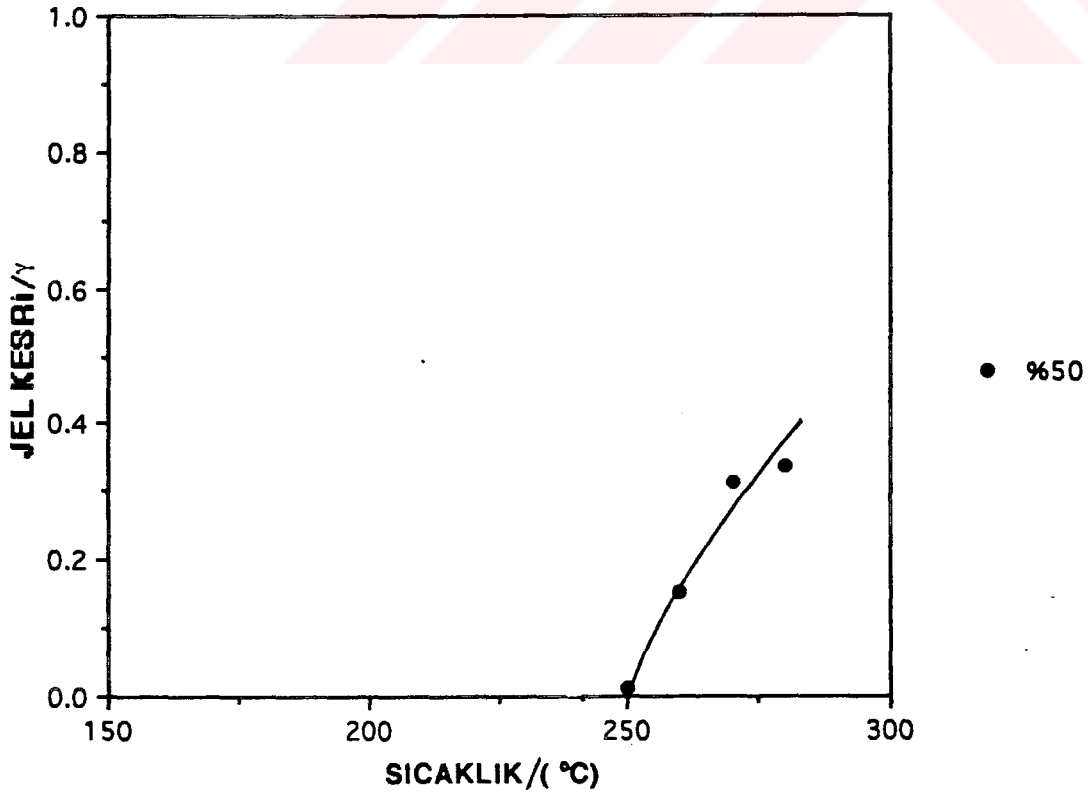
Şekil. 73. %40 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



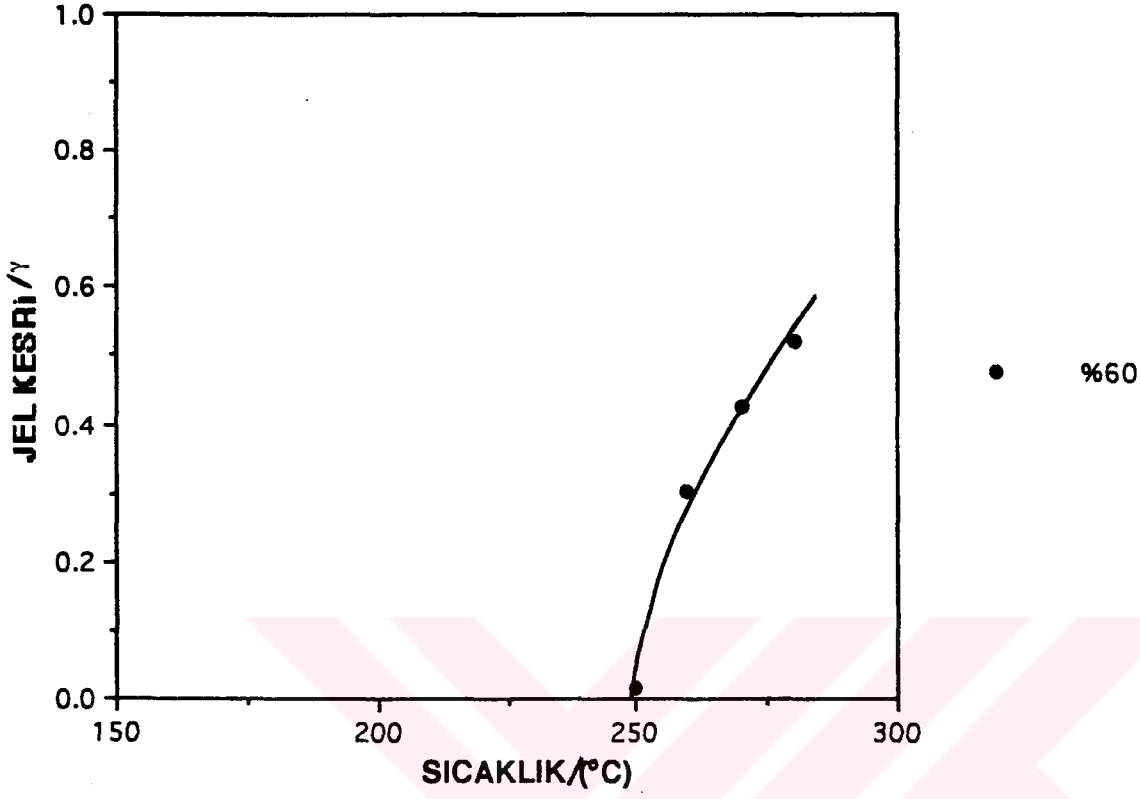
Şekil. 74 %40 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



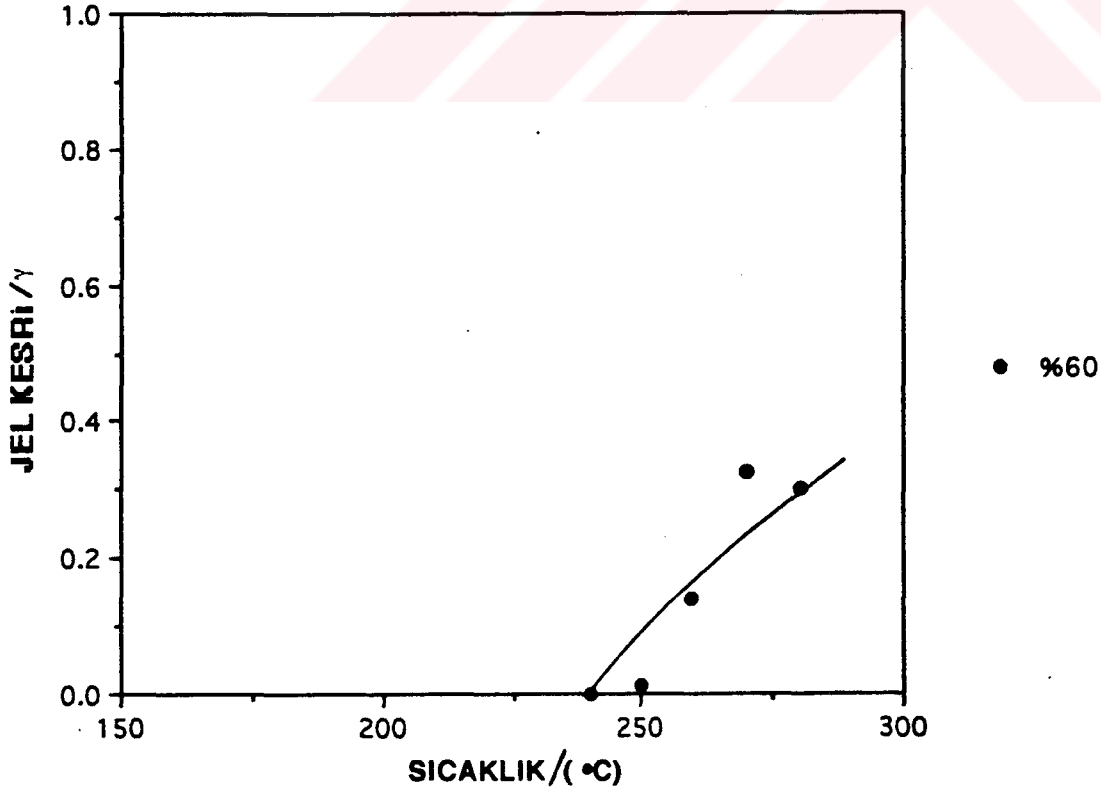
Şekil. 75 %50 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



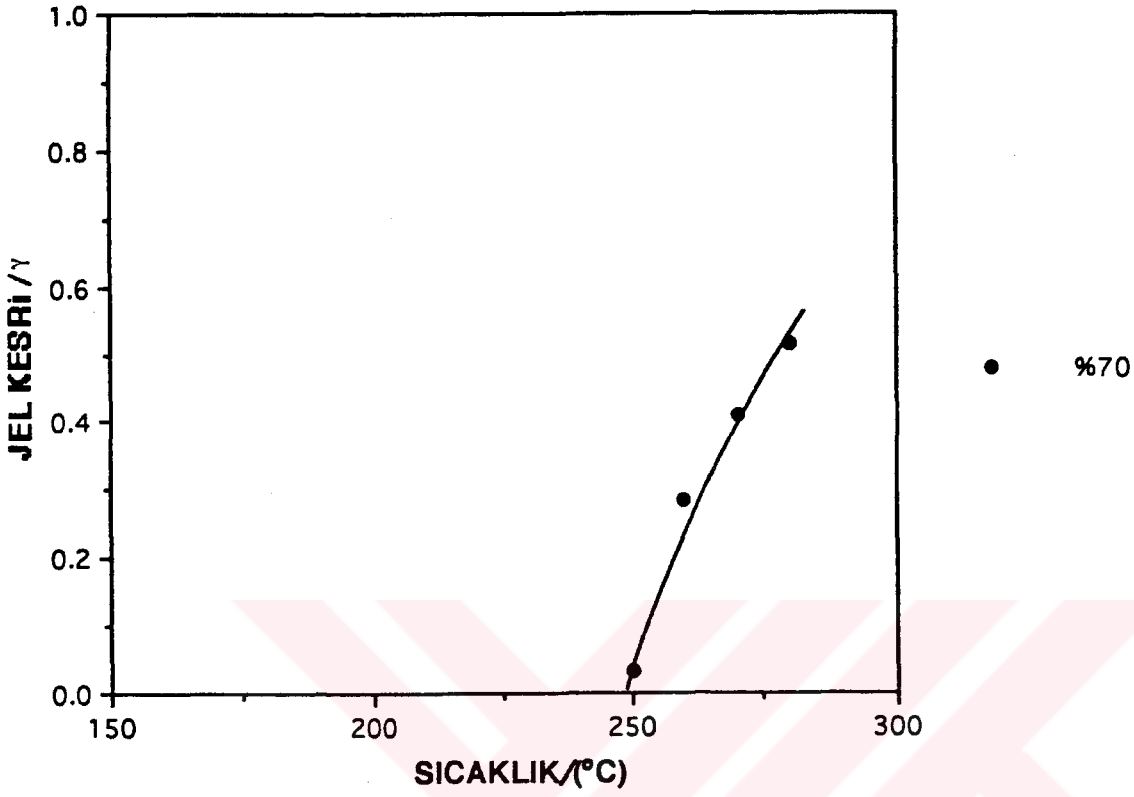
Şekil. 76 %50 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



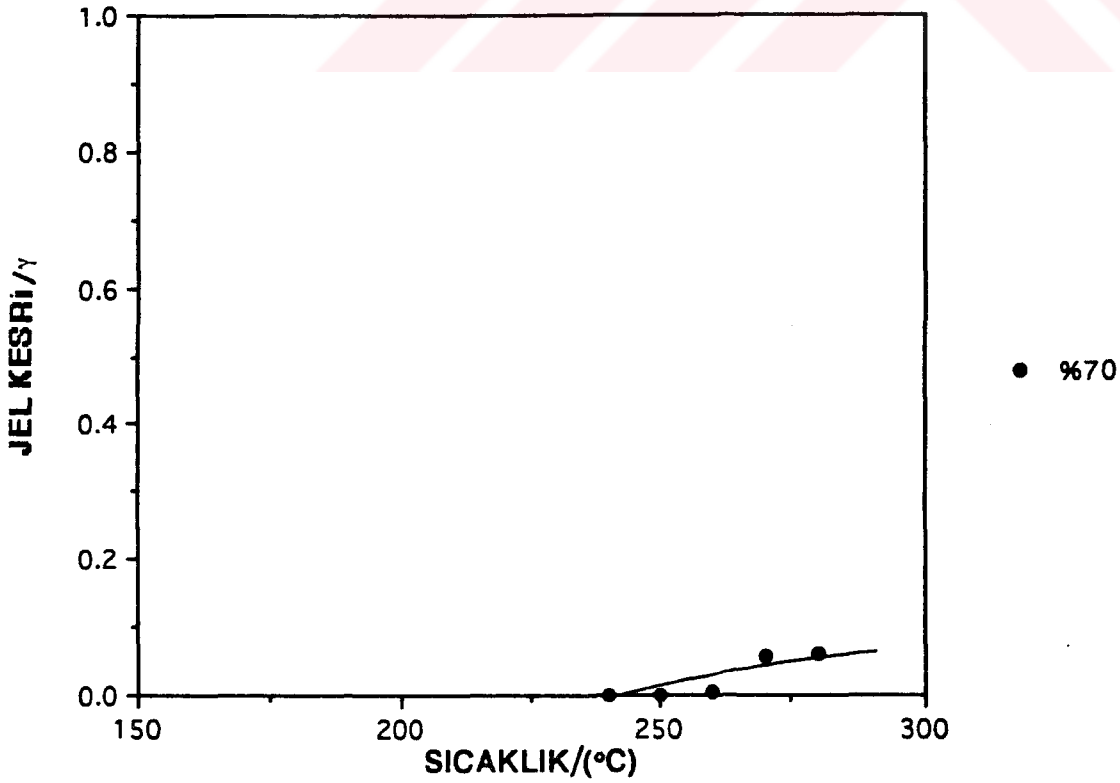
Şekil.77 %60 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



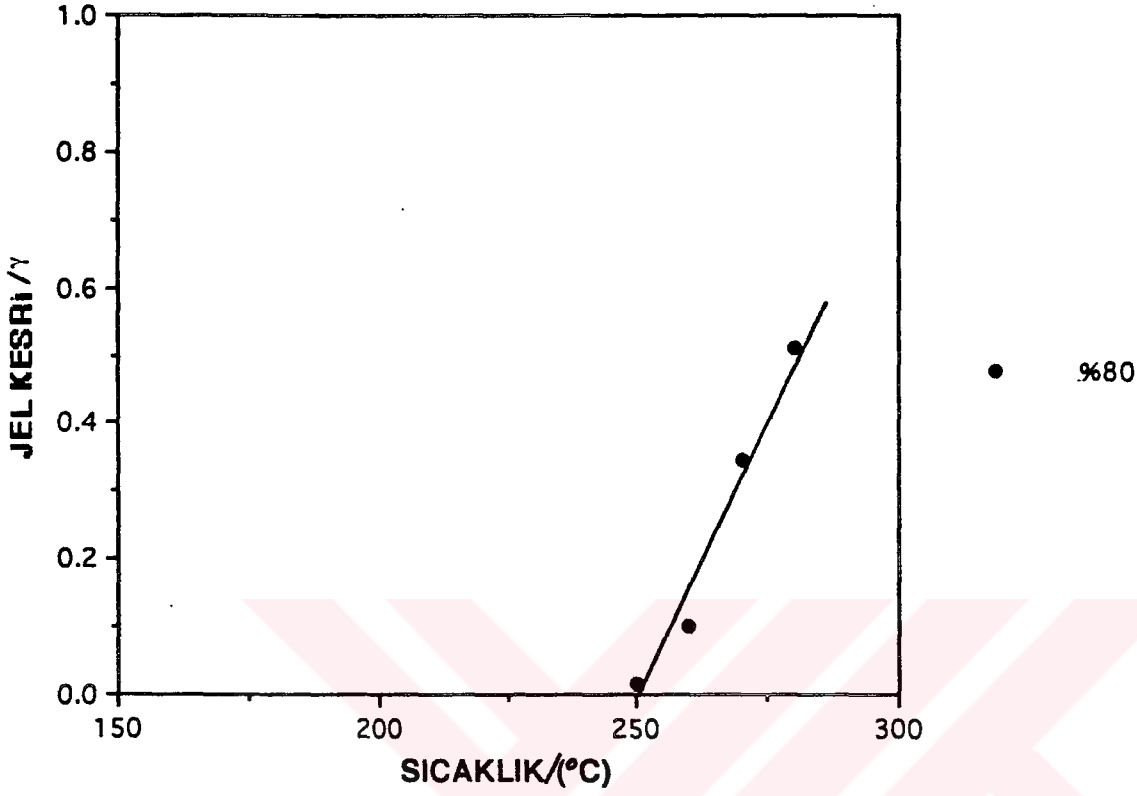
Şekil. 78 %60 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



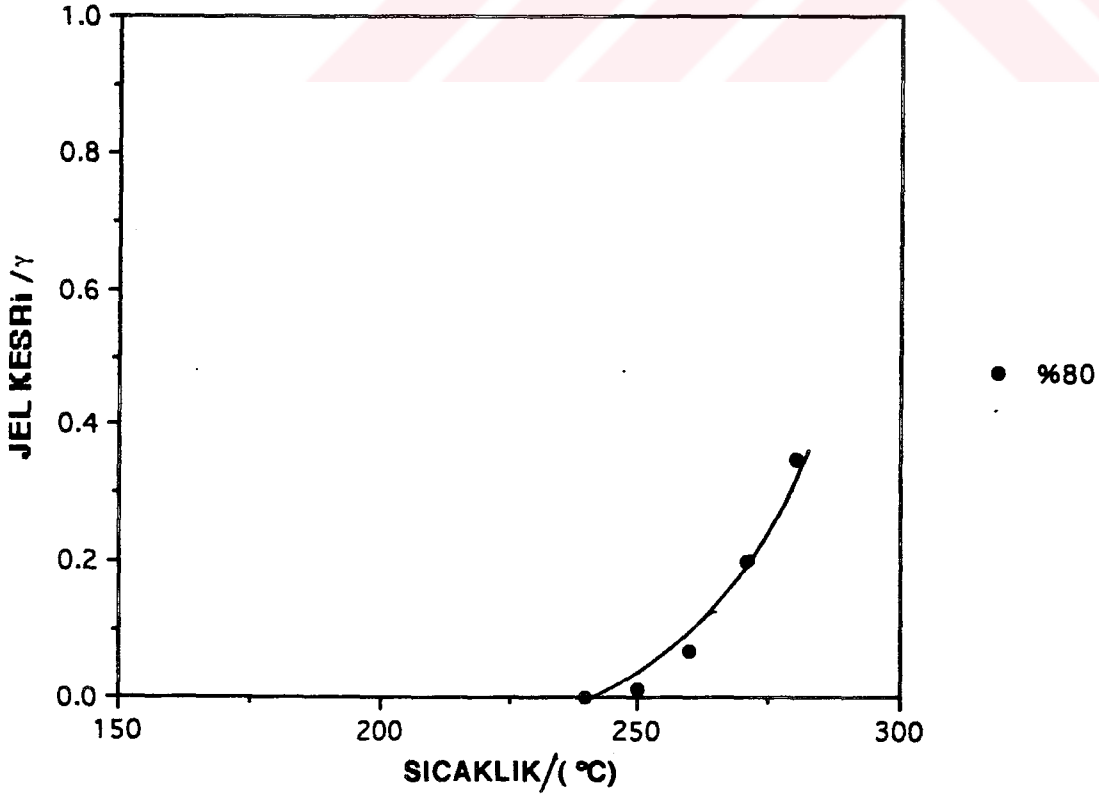
Şekil 79 %70 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



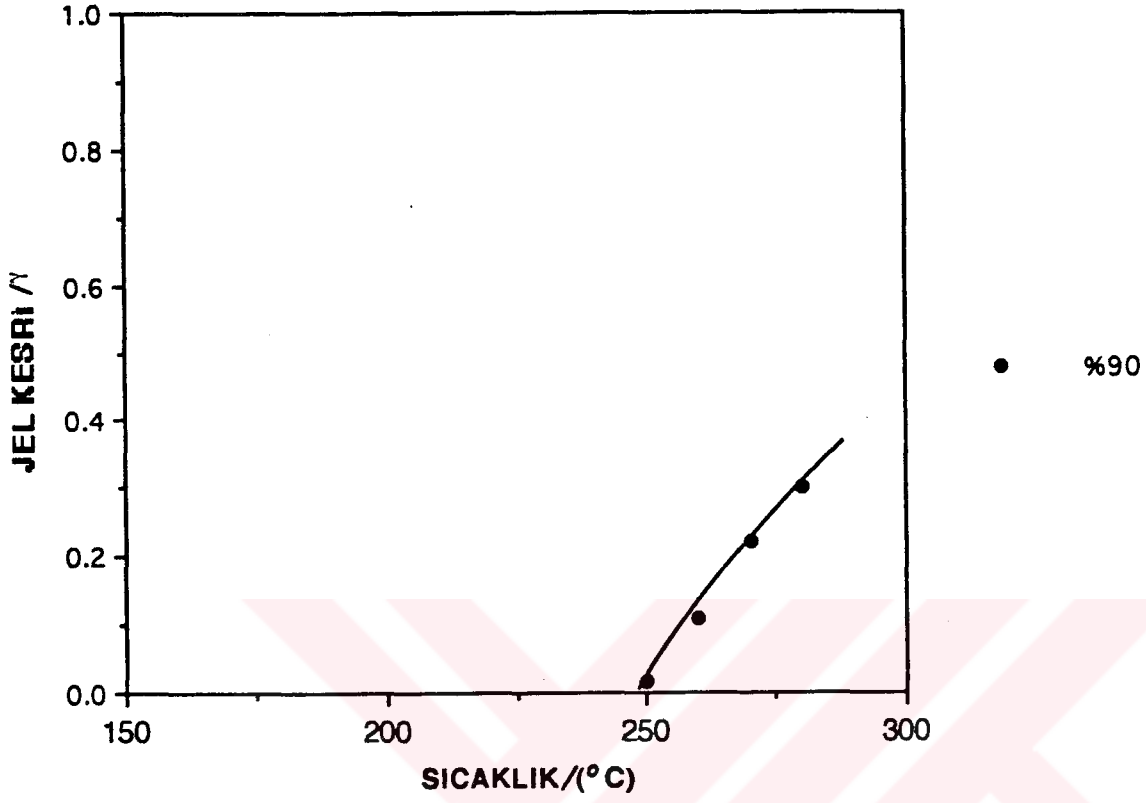
Şekil. 80 %70 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



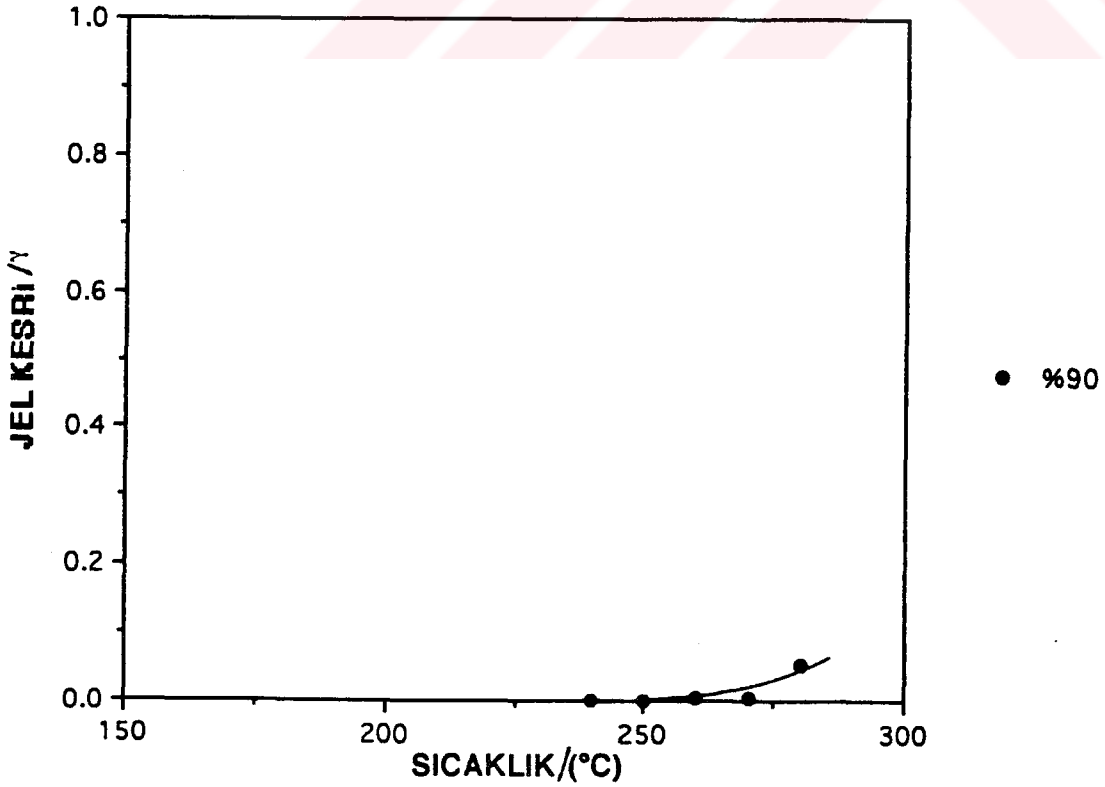
Şekil. 81) %80 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



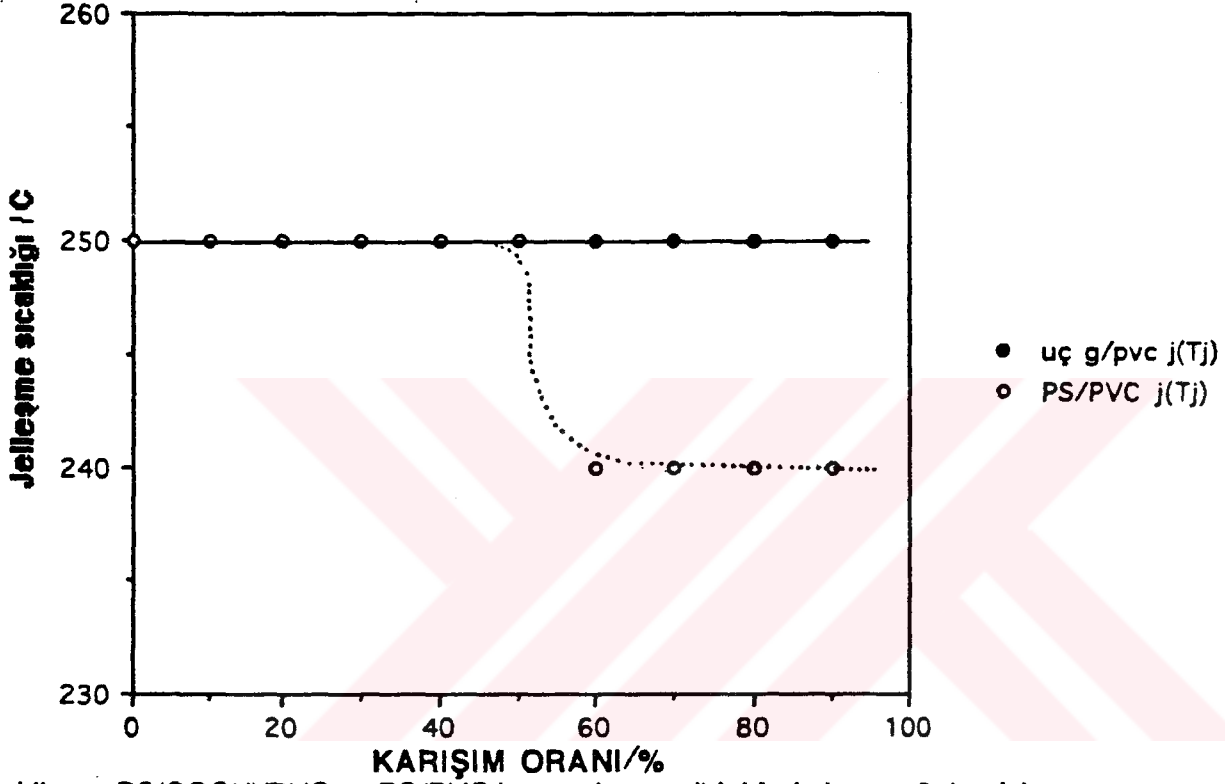
Şekil 82 %80 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



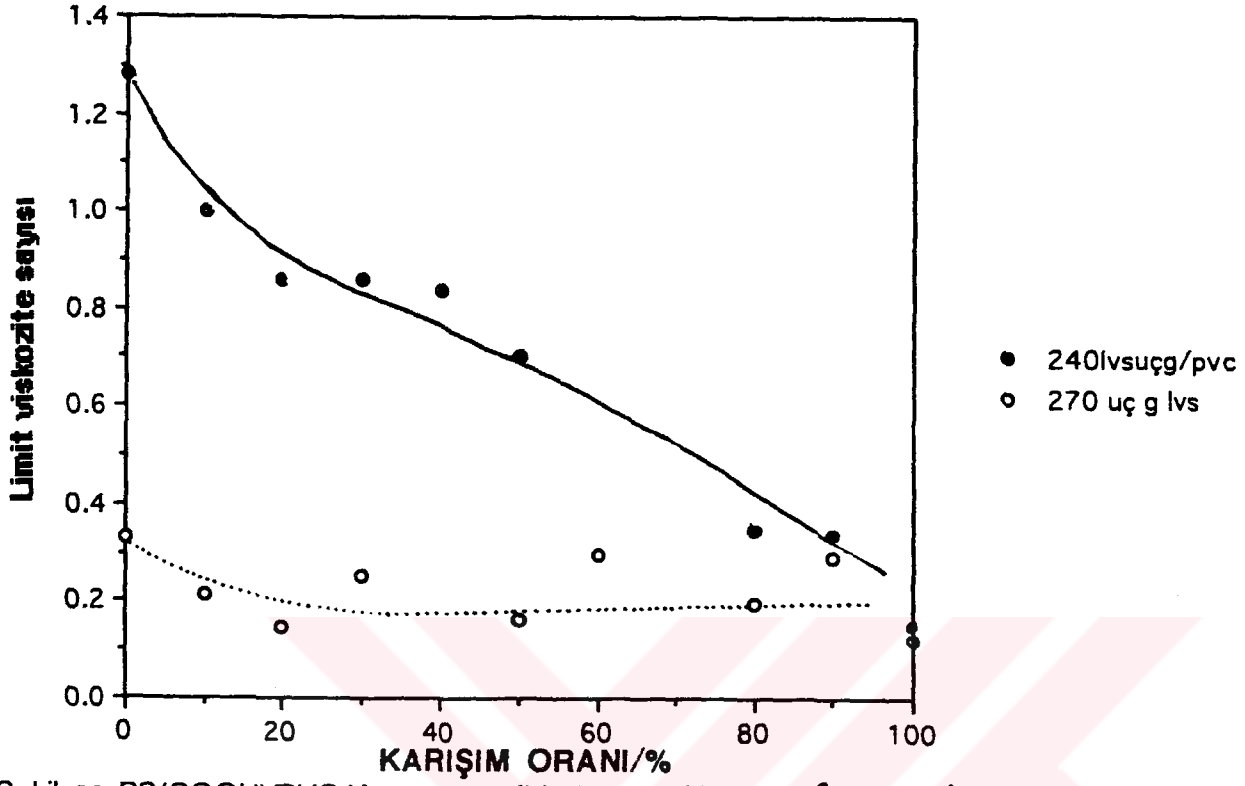
Şekil 83 %90 PS(COOH)/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



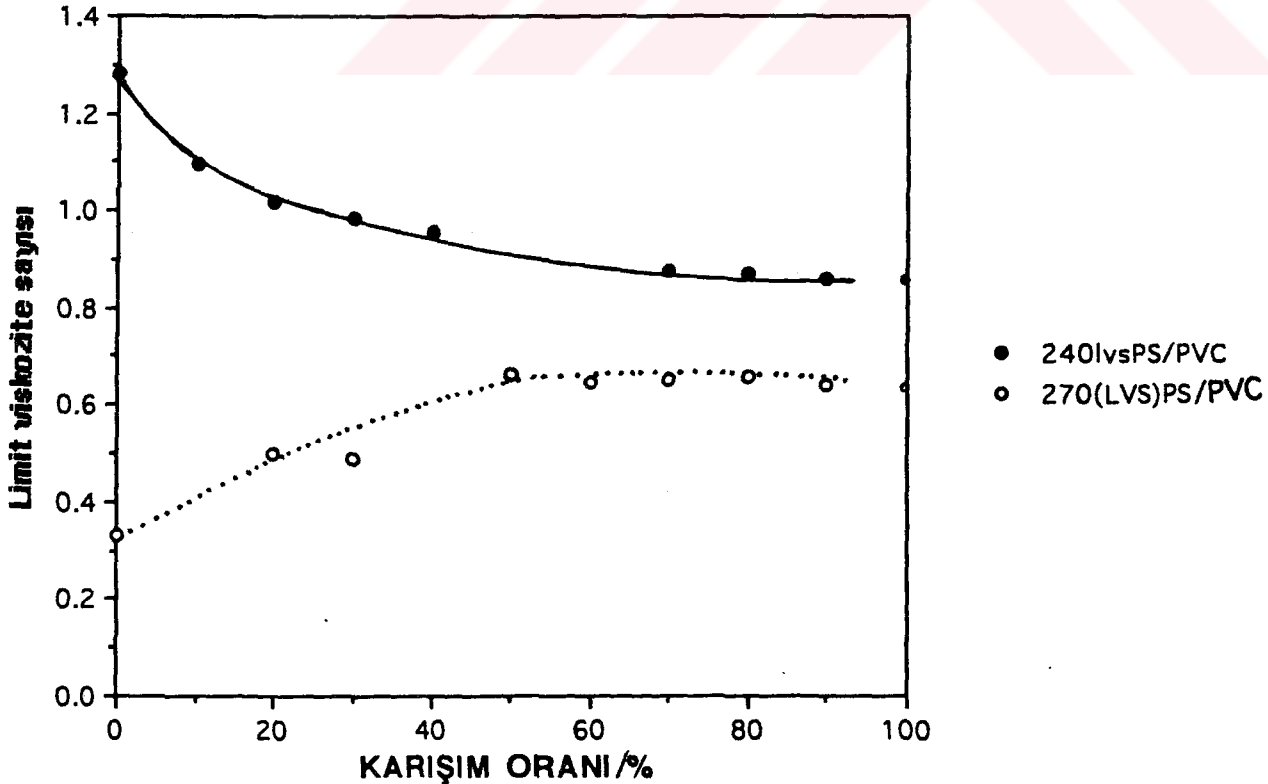
Şekil 84 %90 PS/PVC karışımın jel kesrinin sıcaklığa karşı grafiği.



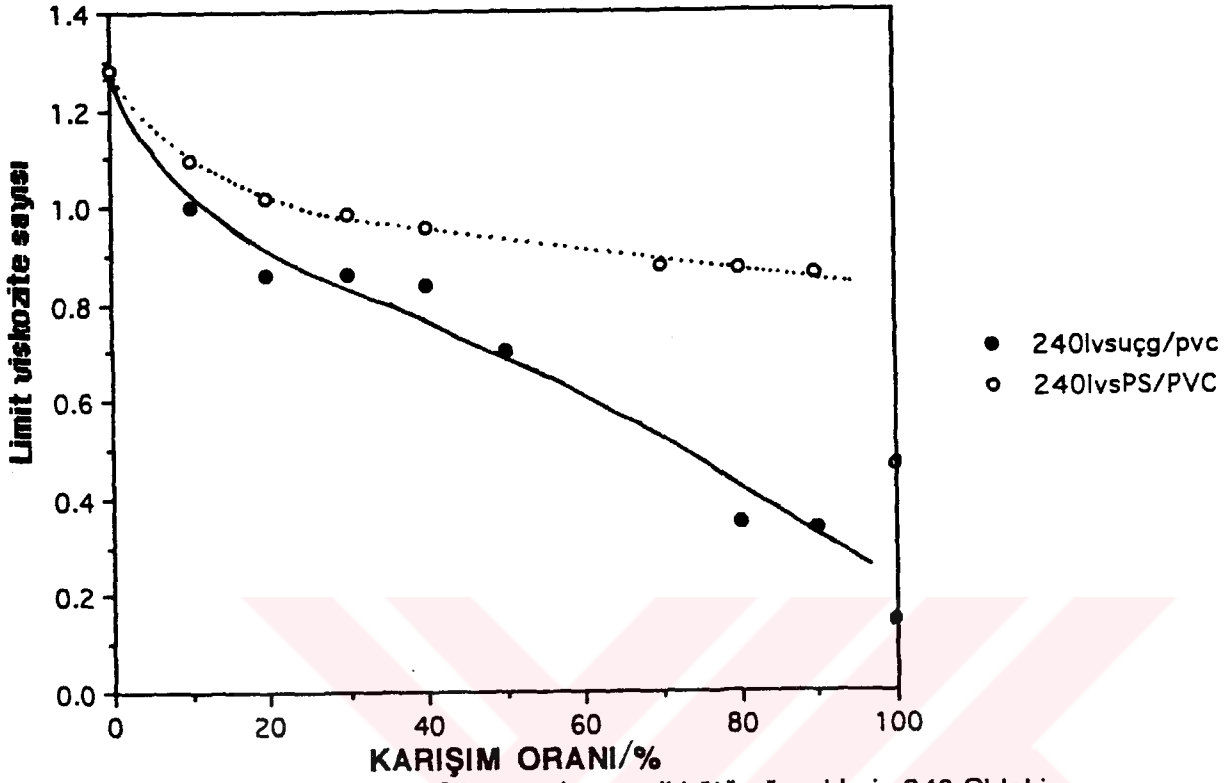
Şekil. 85 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait jel fraksiyonu yöntemiyle bulunan jelleşme sıcaklıklarının karışım oranı ile değişimi.



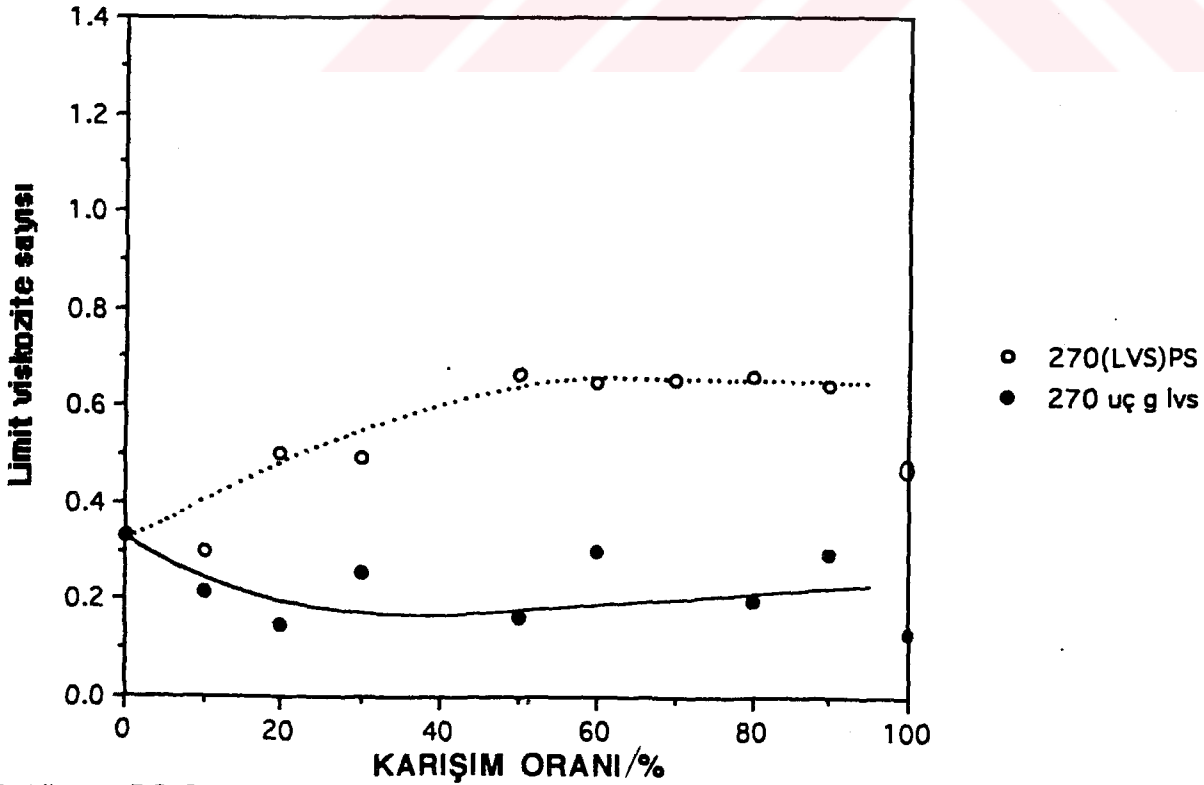
Şekil 86 PS(COOH)/PVC Karışımına ait bütün örneklerin 240°C ve 270°C'deki viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



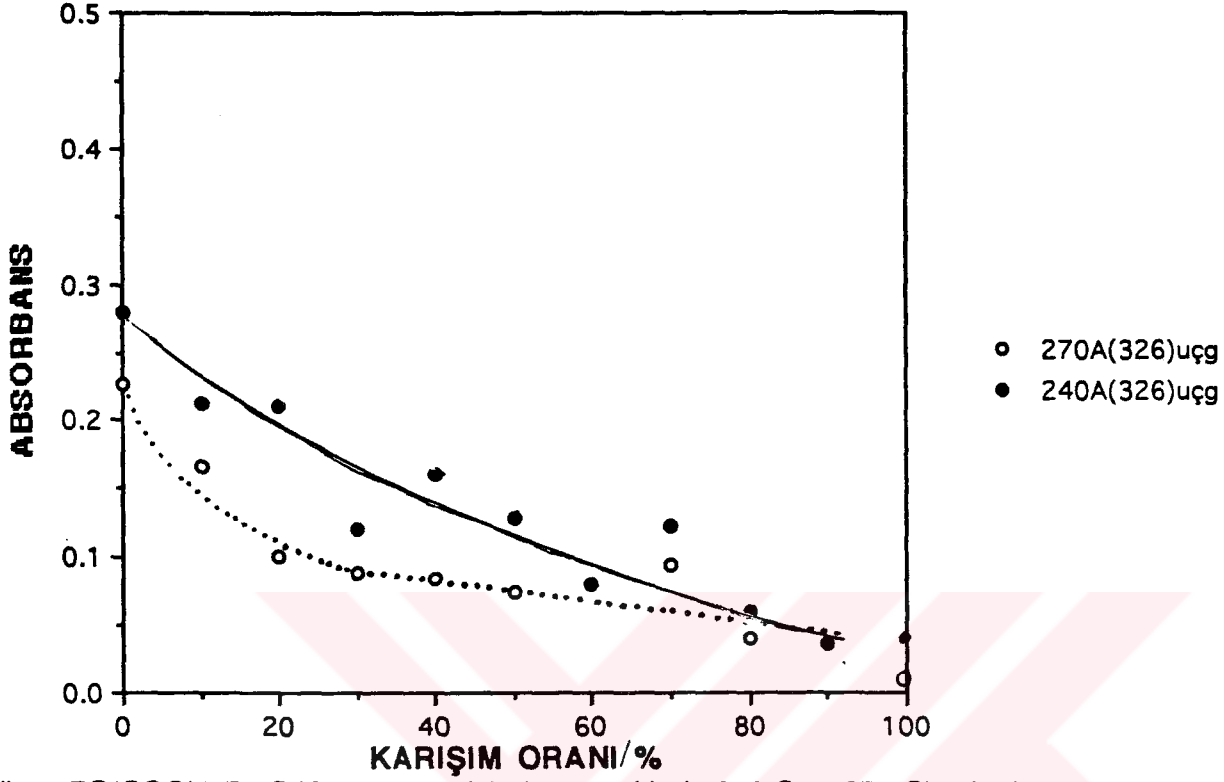
Şekil 87 PS/PVC Karışımına ait bütün örneklerin 240°C ve 270°C'deki viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



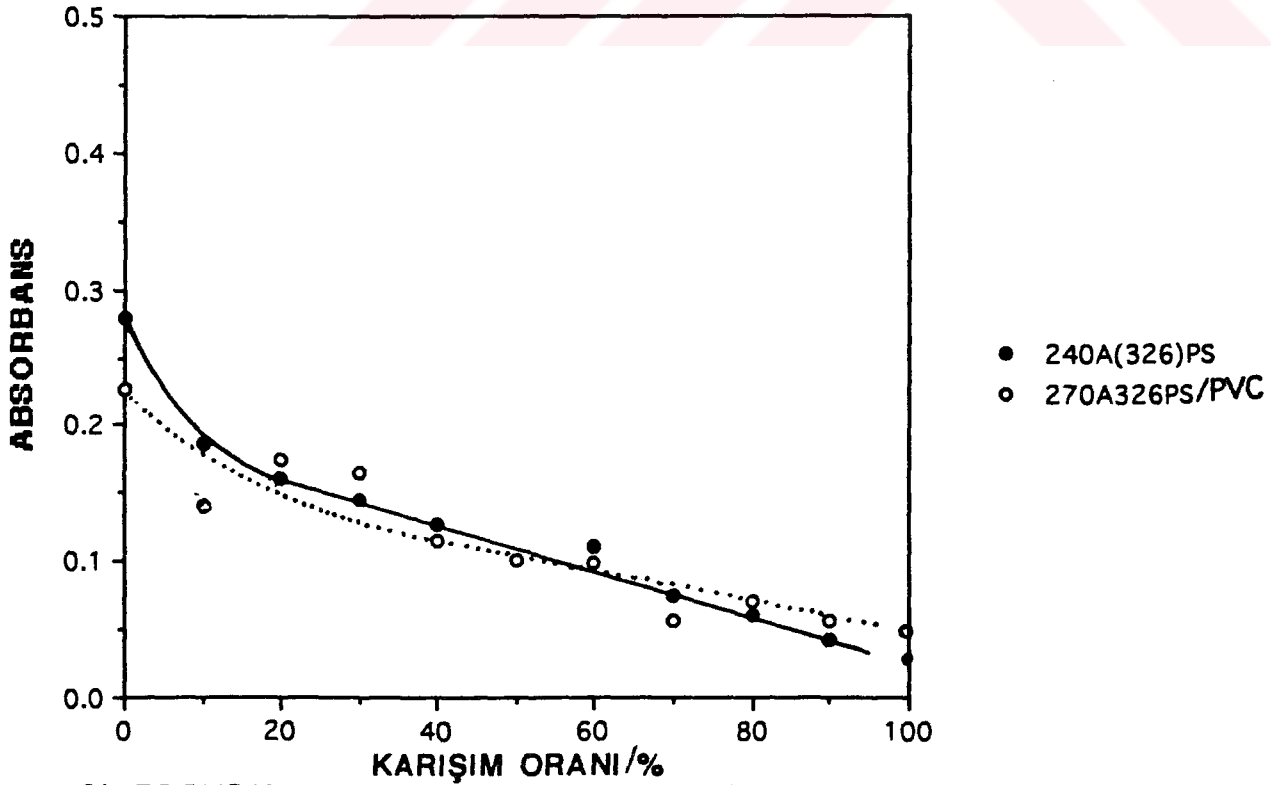
Şekil. 88 . PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 240 C'deki viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



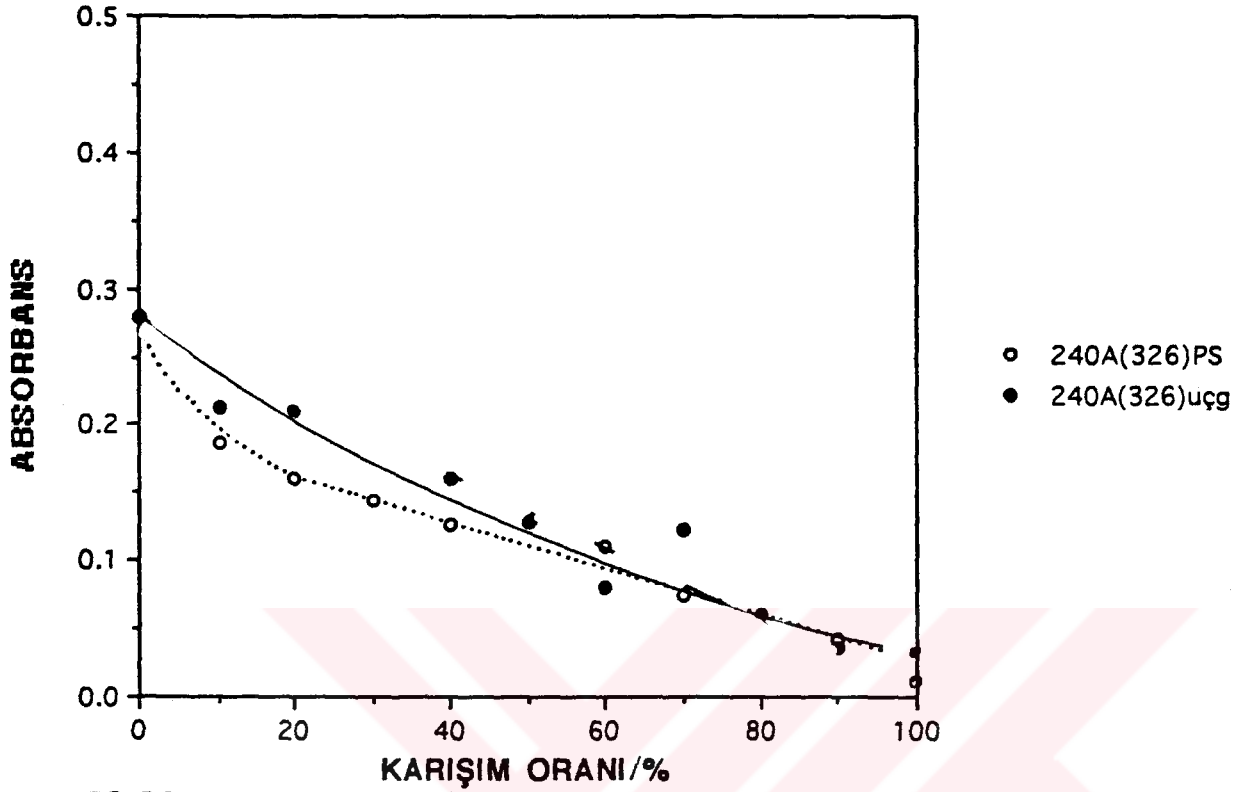
Şekil. 89 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarının bütün örneklerin 270 C'deki viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



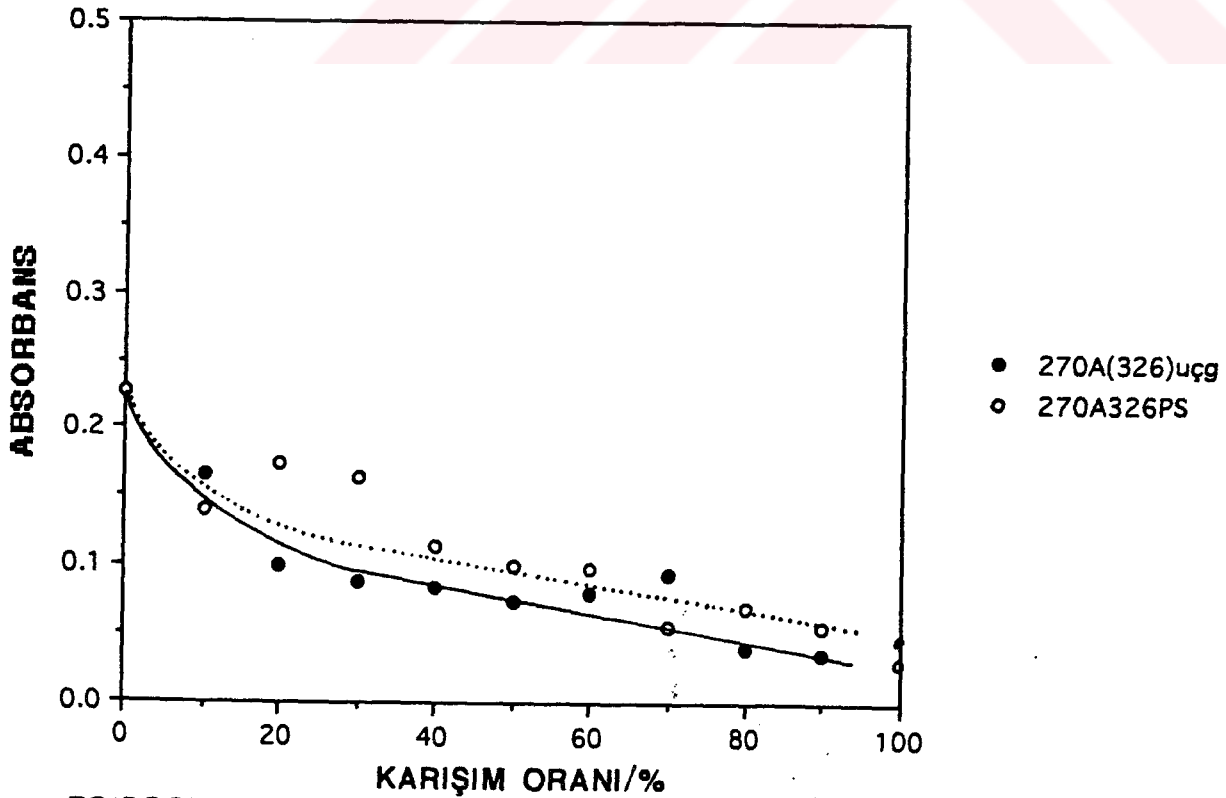
Şekil 90 PS(COOH)/PVC Karışımına ait bütün örneklerin 240 C ve 270 C'ye kadar ısıtılmış olanların 326 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin karışım oranı ile değişimi



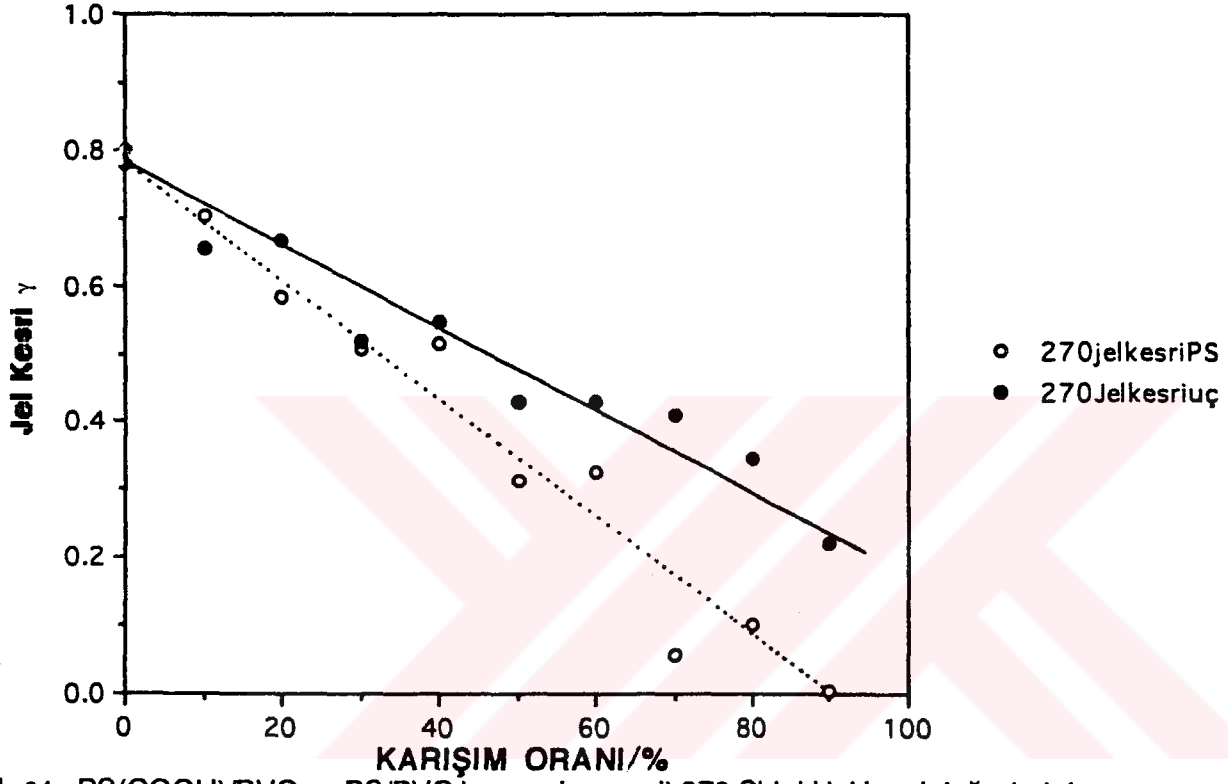
Şekil. 91 PS/PVC Karışımına ait bütün örneklerin 240 C ve 270 C'ye kadar ısıtılmış olanların 326 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



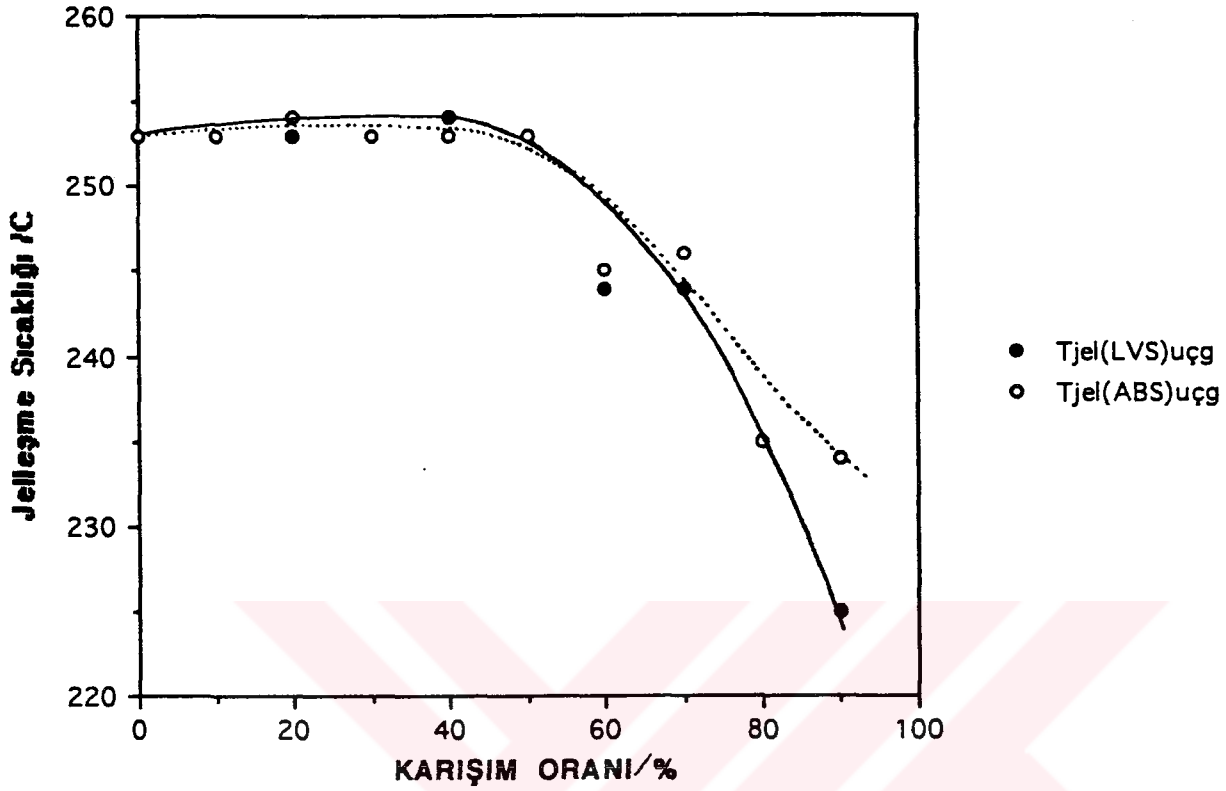
kil. 92 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 240 C'ye kadar ısıtılmış 326 nm deki absorbans değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



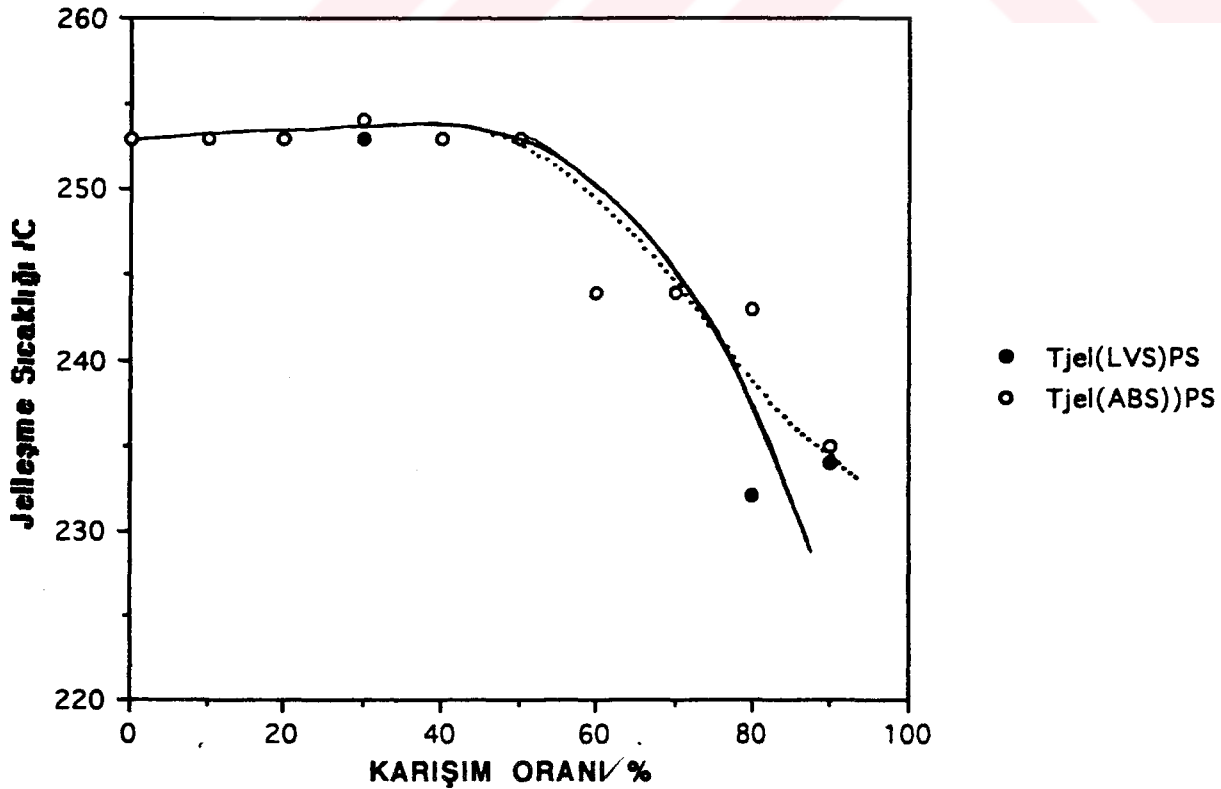
kil. 93 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait bütün örneklerin 270 C'ye kadar ısıtılmış olanların 326 nm deki absorbans değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



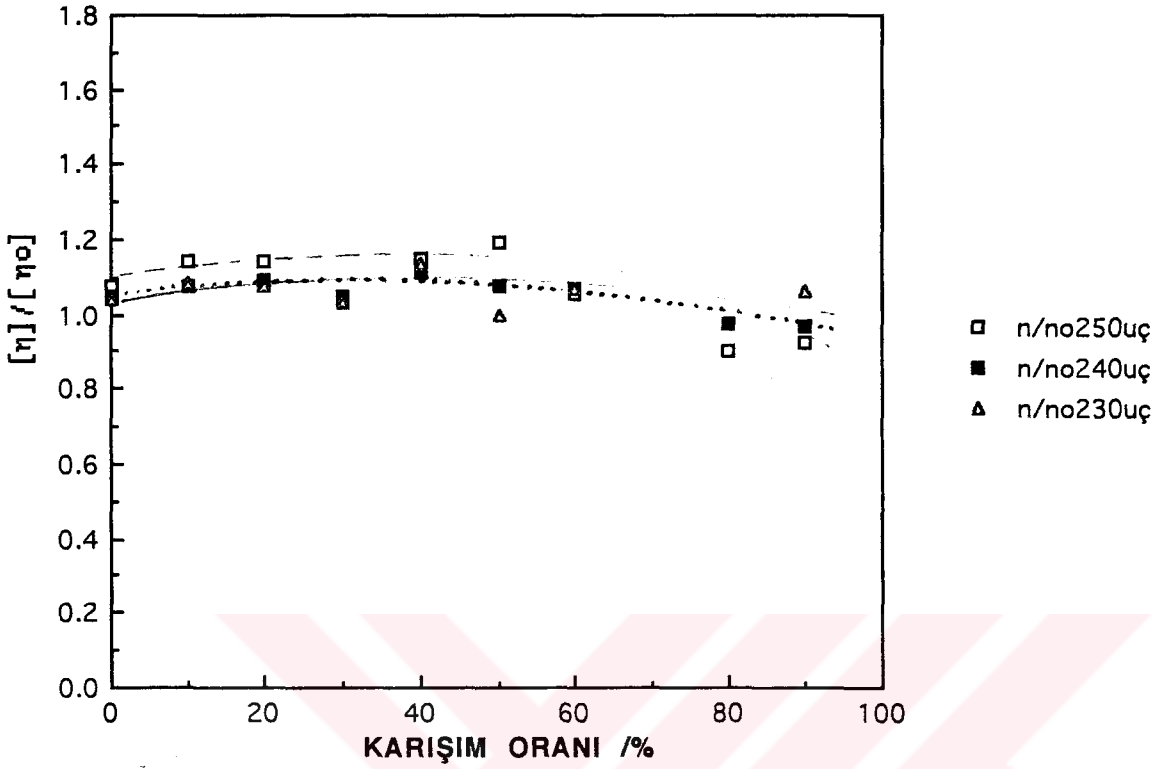
Şil. 94 PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarına ait 270 C'deki jel kesri değeriinin karışım oranı ile değışimi.



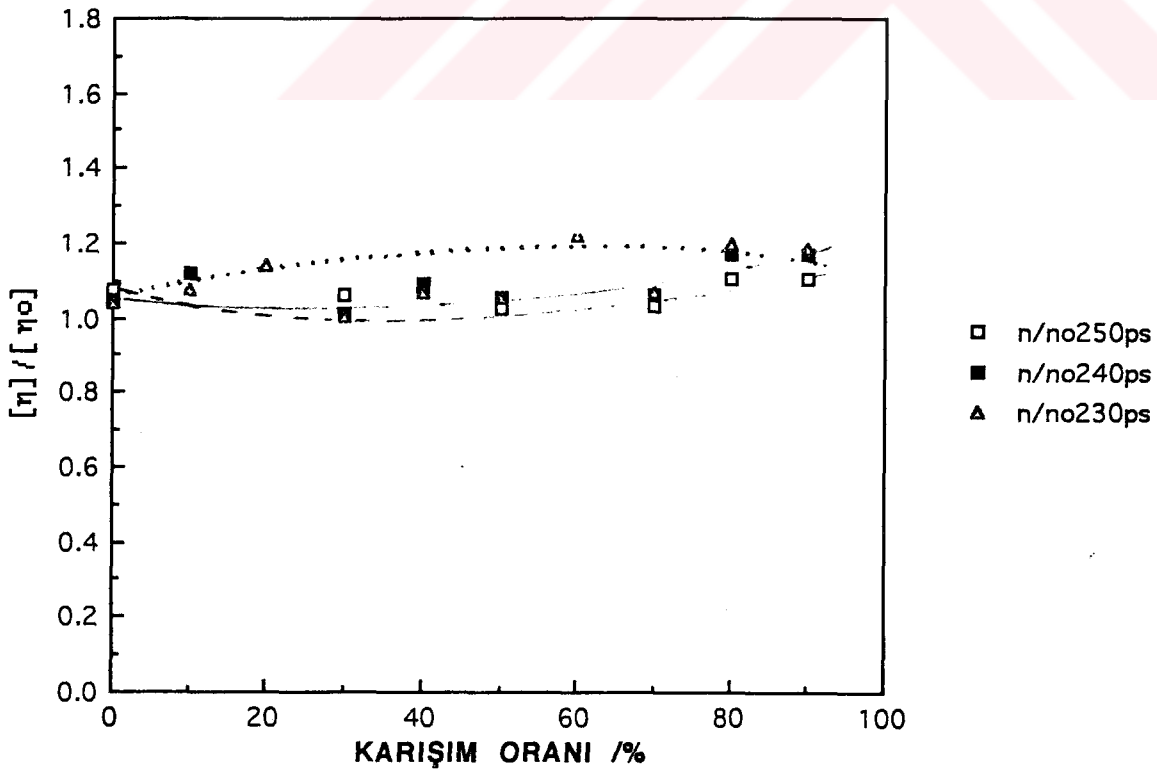
Şekil 95 PS(COOH)/PVC karışımının lvs ve absorbans ölçümlerinde bulunan jelleşme sıcaklığının karışım oranı ile değişimi.



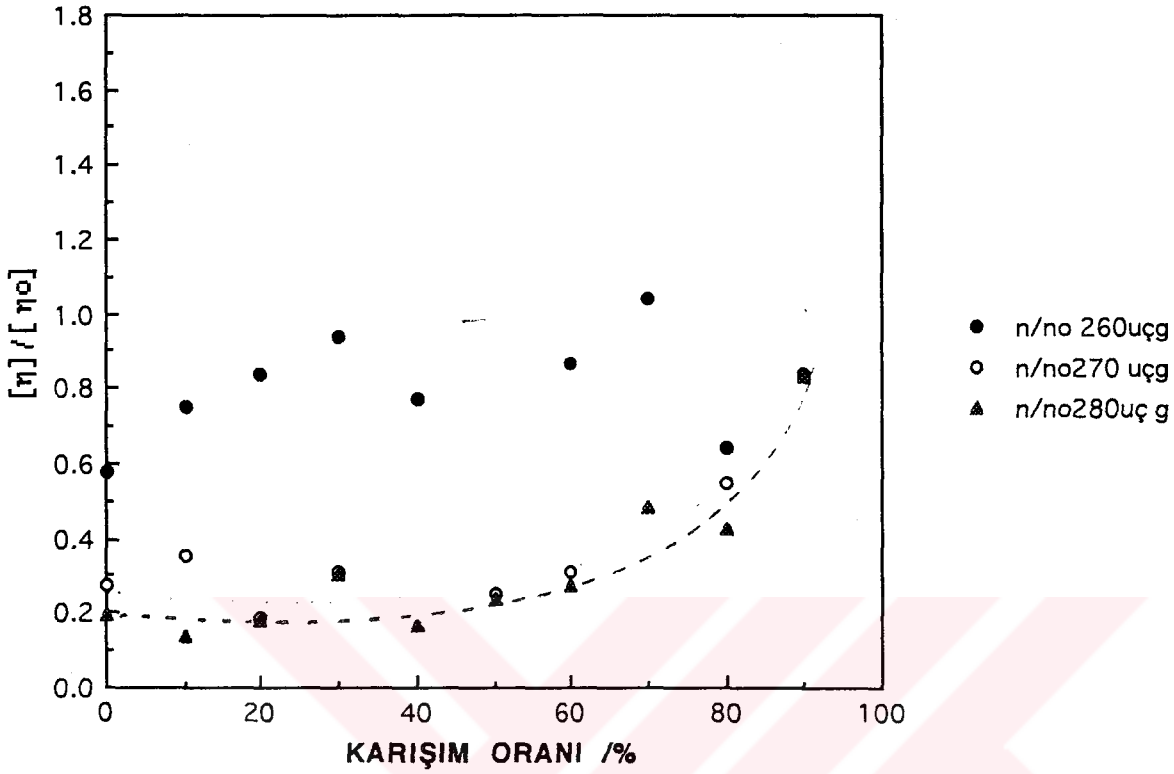
Şekil 96 PS/PVC karışımının lvs ve absorbans ölçümlerinde bulunan jelleşme sıcaklığının karışım oranı ile değişimi.



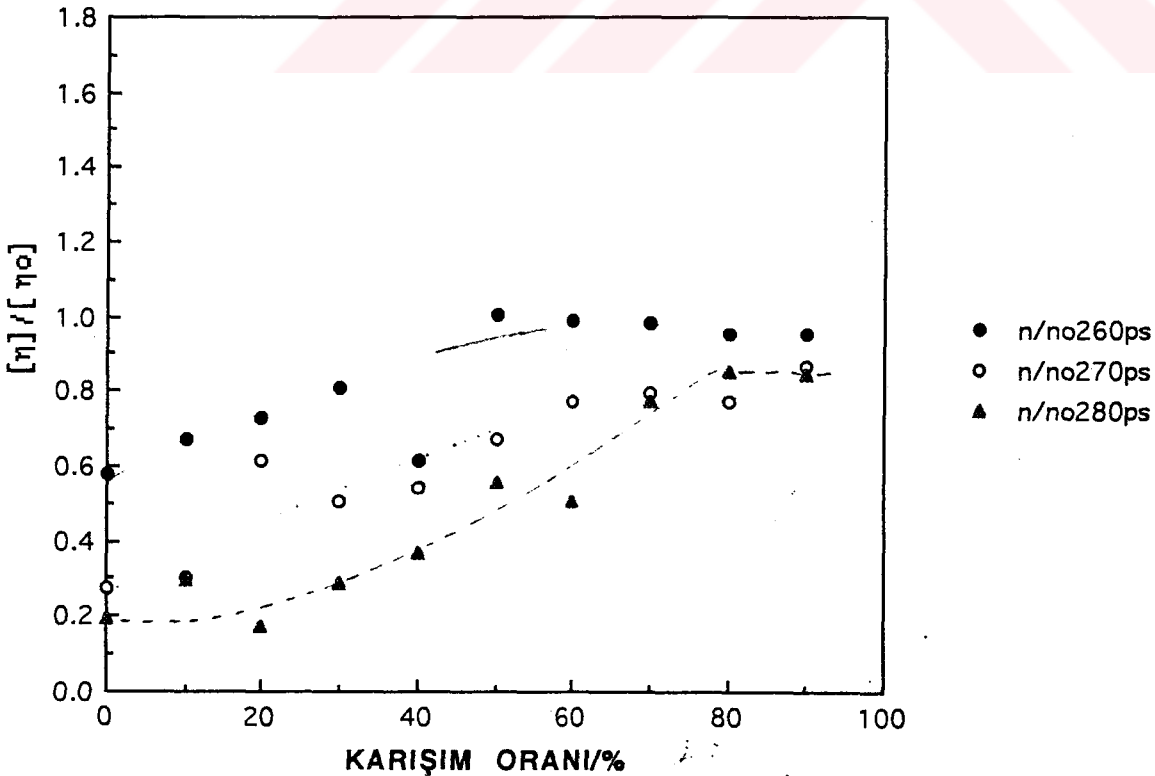
Şekil.97 PS(COOH)/PVC Karışım örneklerinin jelleşme öncesi sıcaklıklardaki $[\eta]/[\eta_0]$ değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



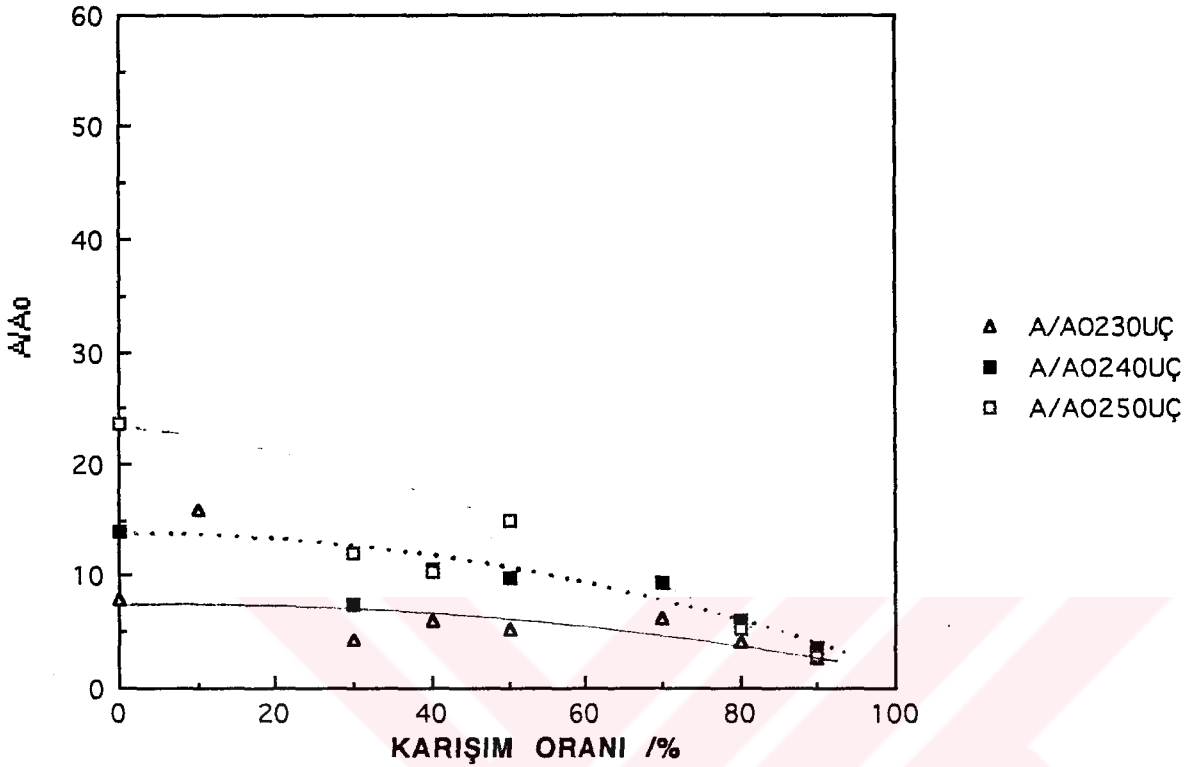
Şekil.98 PS/PVC Karışım örneklerinin jelleşme öncesi sıcaklıklardaki $[\eta]/[\eta_0]$ değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



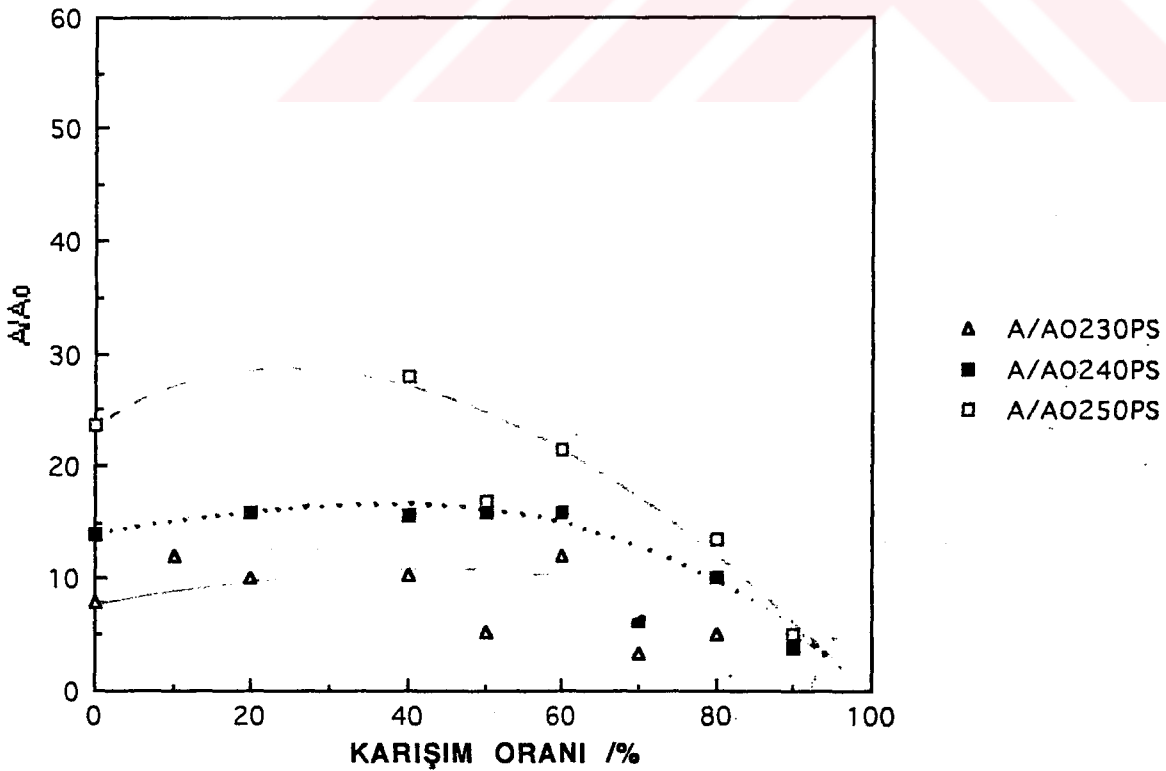
Şekil.99 PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin jelleşme sonrası sıcaklıklardaki $[\eta]/[\eta_0]$ değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



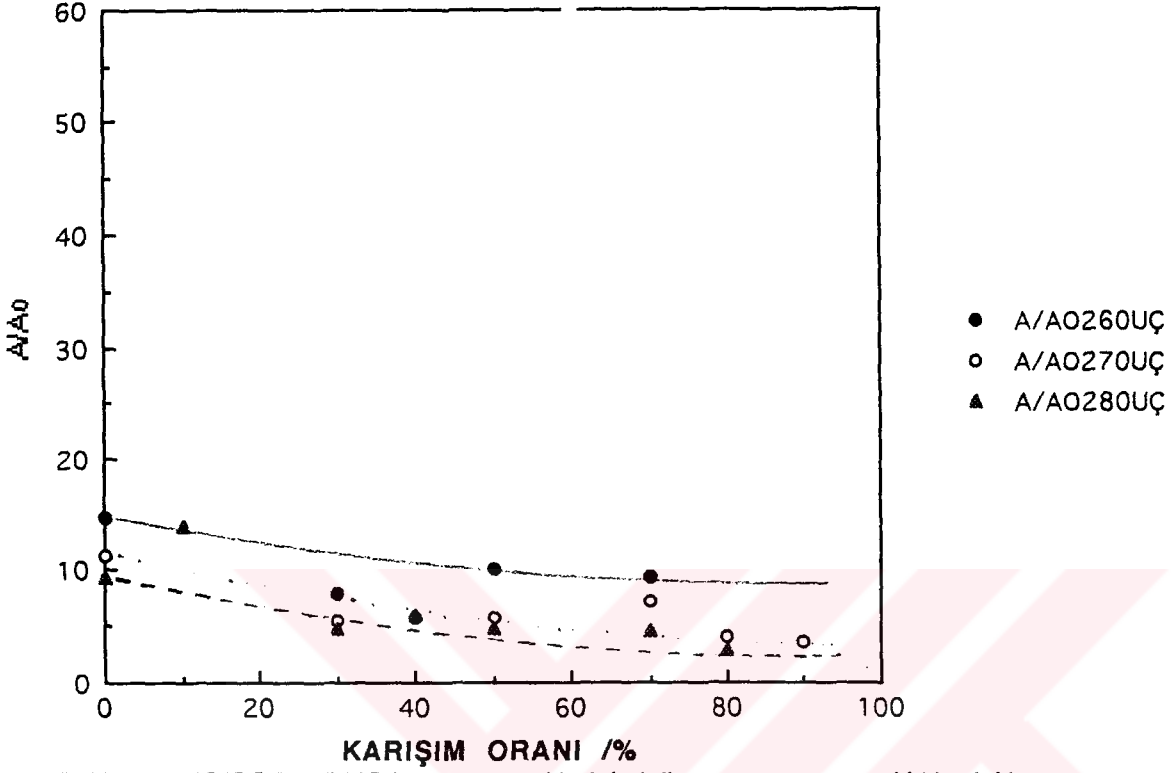
Şekil. 100 PS/PVC karışım örneklerinin jelleşme sonrası sıcaklıklardaki $[\eta]/[\eta_0]$ değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



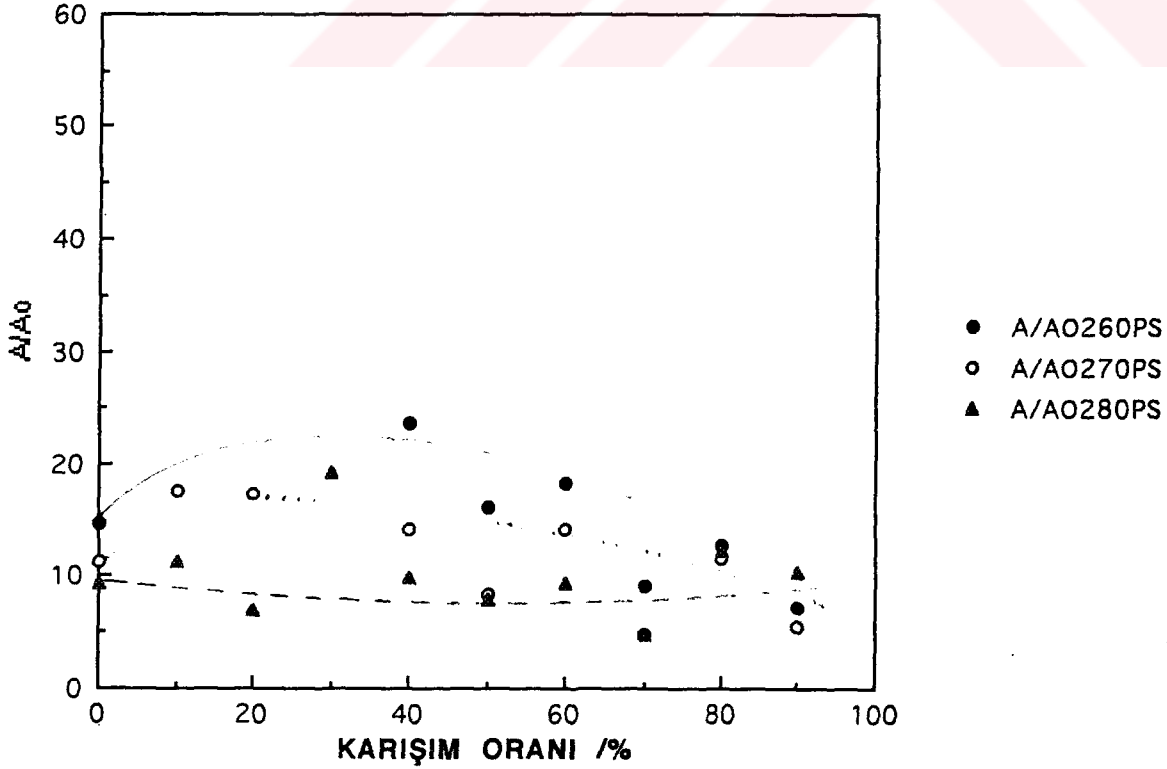
Şekil. 101 PS(COOH)/PVC Karışım örneklerinin jelleşme öncesi sıcaklıklardaki A/A0 değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



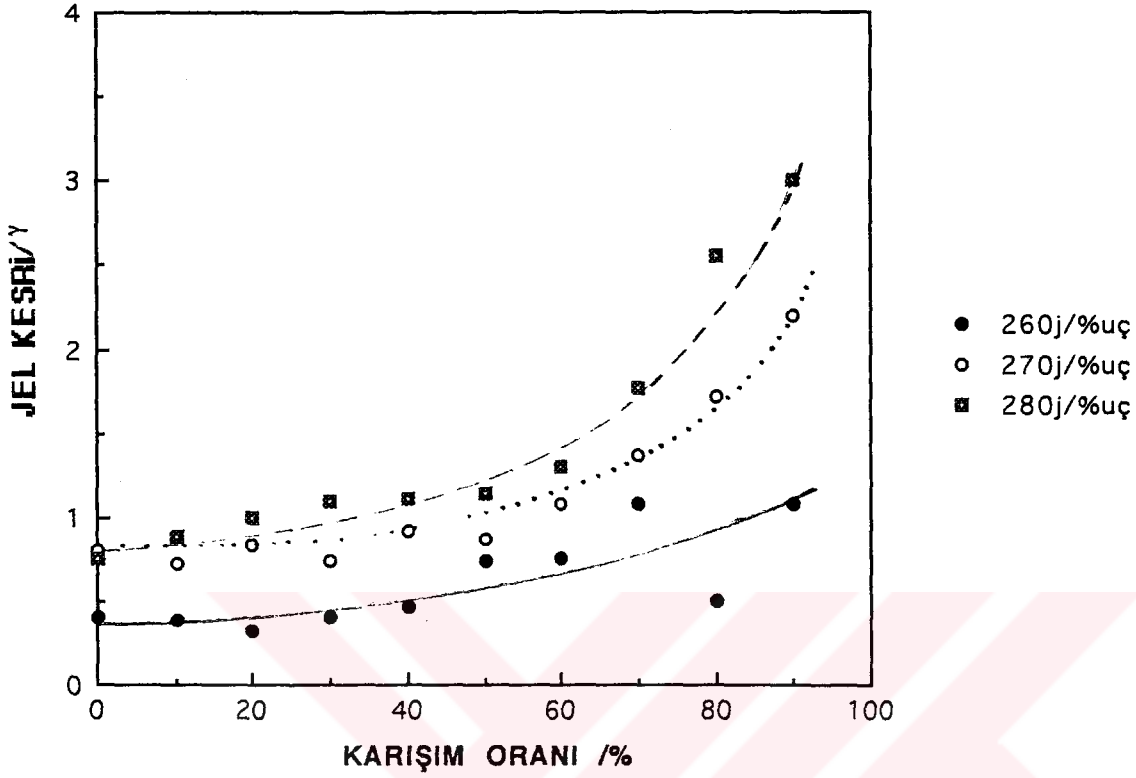
Şekil.102 PS/PVC Karışım örneklerinin jelleşme öncesi sıcaklıklardaki A/A0 değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



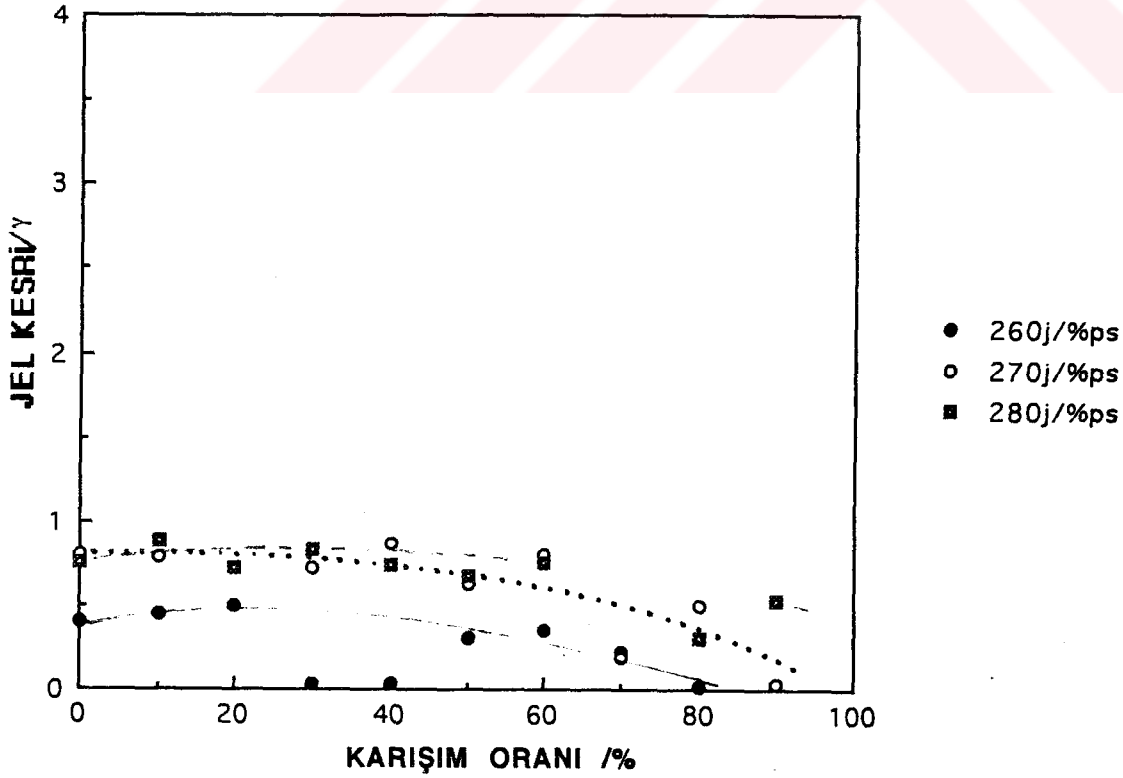
Şekil. 103 PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin jelleşme sonrası sıcaklıklardaki A/Ao değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



Şekil. 104 PS/PVC karışım örneklerinin jelleşme sonrası sıcaklıklardaki A/Ao değerlerinin karışım oranı ile değişimi.



Şekil. 105 PS(COOH)/PVC karışım örneklerinin içindeki PVC miktarı hesaba katılarak bulunan jel kesrinin karışım oranı ile değişimi.



Şekil. 106 PS/PVC karışım örneklerinin içindeki PVC miktarı hesaba katılarak bulunan jel kesrinin karışım oranı ile değişimi.

4 TARTIŞMA ve SONUÇ

PVC'nin ısısız özellikleri ve ısısız bozunma tepkime mekanizması hakkında yapılan çalışmalar yıllardır literatürde yoğun ilgi kaynağı olmaktadır. PVC'nin ısısız bozunma tepkimeleri ile ilgili yayınlardan çıkarılan ortak sonuçlara göre; PVC'nin ısısız bozunma mekanizması şu şekilde özetlenebilir: Isı etkisiyle, ilk önce PVC de en zayıf bağ olan C-Cl bağı kırılır ve bir serbest radikal oluşur. Bu radikal en yakın metilen grubundan bir hidrojen atomunu koparırsa bir molekül HCl açığa çıkar ve PVC zinciri üzerinde bir çift bağ oluşur. Allilik aktivasyon nedeniyle bu aşamadan sonra HCl çıkışı dahada kolaylaşır ve yan grup soyulma tepkimesi ile HCl çıkışı zincir boyunca devam ederek PVC üzerinde konjuge çift bağlar meydana getirir. Konjuge çift bağ oluşumu PVC'nin renklenmesine neden olur. Oluşan konjuge polien yapısının uzunluğuna bağlı olarak ısıtılmış PVC örneklerin rengi açık sarıdan koyu kahverengi hatta siyaha kadar değişebilir. Ayrıca, UV-VIS spektrumlardaki gözlenen piklerin şiddeti artarken pik maksimumları da büyük dalgaboylarına doğru kayar.

Isı etkisiyle C-Cl bağının kırılmasıyla meydana gelen radikal komşu PVC üzerindeki bir başka radikal ile birleşir ise çapraz bağlanma olur ve PVC 'nin molekül kütlesi artar. Özellikle oksidatif ortamlarda daha baskın olan zincir kesilmesi ise PVC'nin molekül kütlesinde azalmalara neden olur. Bu nedenle, ısı etkisiyle PVC' de meydana gelen değişiklikler spektrofotometrik ve viskozimetrik yöntemlerle kolayca izlenebilir.

Isı etkisiyle PVC' de meydana gelen tepkimelerden konu ile ilgili olarak en önemlileri çift bağ oluşumu ve çapraz bağlanma tepkimeleridir. Literatüre göre HCl çıkışı tepkimesinin hızı, PVC örneğinin molekül kütlesinin artmasıyla azalır. [Imoto 1953] Diğer taraftan inert atmosferde ısıtılan PVC örneklerinin molekül kütlesinde başlangıçtan itibaren çapraz bağlar nedeniyle bir artış gözlenmesine rağmen oksidatif ortamda önce zincir kesilmesi nedeniyle bir azalma sonra çapraz bağlanma nedeniyle bir artma gözlenmektedir.

İster ısı etkisiyle olsun ister ışınla olsun PVC de çapraz bağlar ile çift bağ oluşumu birbirlerine karşıt ve aynı zamanda olan iki önemli tepkimedir. Ancak, çift bağ oluşumu, ortamdaki radikalın mevcut çift bağa katılması durumunda iki çapraz bağlanma yapabilecek radikal meydana geldiği için çapraz bağlanma oluşumunu artırılabilir. [Matsusaka,1984]

PVC'nin ısısız jelleşme sıcaklığı molekül kütlesi ile doğru orantılı olarak değişmektedir.[Basan, 1986] Nitekim, Mv =90000 olan PETKİM ürünü PVC nin ısısız jelleşme sıcaklığı 234°C olarak bulunurken, bu çalışmada kullanılan Mv =111000 olan PVC' nin (Breon-113) ısısız jelleşme sıcaklığı 253°C bulunmuştur.

Polistiren'in ısıl bozunmasında ise PVC'nin aksine zincir uçlarında başlayan depolimerleşme tepkimesi baskındır. Polistiren'in uçucu ısıl bozunma ürünlerin analizinde en fazla (~%64) stiren ile dimer trimerlerin gözlenmesi de bunu doğrular [Madorsky 1967], Karboksil uç gruplu polistirenin uçucu ısıl bozunma ürünlerinde de ana ürün stiren ve bazı oligomerlerin yanı sıra azda olsa CO ve CO₂ görülmektedir. [Tasneem, 1991]

Bu çalışmada, ısı etkisiyle çapraz bağlanmaya eğilimi olan PVC ile depolimerleşmeye eğilimi olan polistiren PS ve karboksil uç gruplu polistiren, PS(COOH)'in, film halindeki karışım örneklerinde birlikte ısıtıldığı zaman PVC nin ısıl jelleşmesine etkisi ve bu etkinin karışım oranı ile değişimi incelenmiştir.

Şekil 1 de görüldüğü gibi, ısıtılmış PVC örneklerinin limit viskozite sayıları yaklaşık 250°C da kadar sıcaklıkla çok az artmış ve bu sıcaklıktan sonra oluşan jel kısmın süzülerek ortamdaki uzaklaştırılması nedeniyle birdenbire düşmüştür. Limit viskozite sayısının sıcaklıkla değişiminde görülen bu dönüm noktasına göre PVC'nin ısıl jelleşme sıcaklığı 253°C olarak belirlenmiştir. Şekil 2 de PS(COOH) nin limit viskozite sayısı sıcaklıkla çok az değişerek sürekli bir azalma göstermiş ve limit viskozite sayısının sıcaklıkla değişiminde bir kesiklik gözlenememiştir. Dolayısıyla PS(COOH) nin ısıl jelleşme sıcaklığı belirlenememiştir. Zaten, ısıl olarak depolimerleşme'ye uğrayan polimerlerde ısıl jelleşme beklenemez. Şekil 3 te ise PS nin limit viskozite sayısındaki sıcaklıkla azalma PS(COOH)'e göre daha fazladır. Özellikle 300°C dan sonra azalma hızı daha da artmaktadır.

%10–%90 arasındaki oranlarda PS(COOH) ve PS içeren PS(COOH) /PVC ile PS/PVC karışım örneklerinin Şekil 4–21 de görülen limit viskozite sayısı–sıcaklık grafiklerinde özellikle jelleşme öncesinde limit viskozite sayısının sıcaklıkla değişimi genel olarak PVC nin davranışına benzemektedir. Yani, karışım örneklerinin limit viskozite sayıları çok az artmakta jelleşme noktasında ise birdenbire sonsuz olmaktadır. Jelleşme sonrasında ise örneklerin sol kısımlarına ait limit viskozite sayıları %50 karışım oranına kadar PVC ye benzer şekilde sıcaklıkla birdenbire düşmekte; bundan daha büyük karışım oranlarına sahip örneklerin limit viskozite sayılarının sıcaklıkla değişim hızı dahada yavaşlamaktadır. Şekil 4–21 de görülen grafiklerin dönüm noktalarından elde edilen limit viskozite sayıları Şekil 22 de de görüldüğü gibi %50 karışım oranına kadar pek değişmemektedir. Bu karışım oranından sonra örneklerin ısıl jelleşme sıcaklıkları karışım oranı ile düzgün bir hızla azalmaktadır. Ayrıca, PS de karboksil uç gruplarının bulunmasının ısıl jelleşme sıcaklığına etkisi Şekil 22 de görüldüğü gibi çok azdır. PS(COOH) ve PS nin ısıl jelleşme sıcaklıklarına

yaptıkları etkilerin birbirlerine yakın olması, PS(COOH) ın molekül kütlerinin büyüklüğü dolayısıyla uç grup etkisinin fazla olmamasından ileri gelebilir.

Bunlara ek olarak, Şekil 4–21 de değişik oranlardaki karışım örneklerinin belli bir sıcaklıktaki limit viskozite sayıları saf PVC, PS(COOH) ve PS nin limit viskozite sayıları ile karşılaştırıldığında, tüm örneklerin belli bir sıcaklıktaki limit viskozite sayılarının özellikle jelleşme öncesinde PVC ile PS(COOH) veya PS nin limit viskozite sayıları arasında yer aldığı görülmektedir. Örneklerin karışım oranı arttıkça belli bir sıcaklıktaki limit viskozite sayıları azalarak PS(COOH) veya PS değerlerine yaklaşmaktadır. Bu davranışı daha iyi görebilmek için PS(COOH) /PVC ile PS/PVC örneklerinin 240°C ve 270°C deki limit viskozite değerlerinin karışım oranı ile değişimi Şekil 86 ve Şekil 87 de verilmiştir. Jelleşme öncesi bölgeyi temsil eden 240°C daki örneklerin limit viskozite sayıları Şekil 86 da görüldüğü gibi PS(COOH) oranı artıkça azaldığı halde; jelleşme sonrasında bulunan 270°C da örneklerin limit viskozite sayıları karışım oranı ile pek değişmemektedir. Bu davranış, ısıtma sırasında PVC nin yanında PS(COOH) ın bulunmasının, jelleşme öncesinde PVC nin molekül kütlesinde bir azalmaya neden olduğunu veya seyrelme etkisini göstermektedir. PS/PVC karışımlarına ait Şekil 87 de ise jelleşme öncesinde 240°C da ısıtılmış örneklerin limit viskozite sayıları karışım oranı ile önce nisbeten hızla azalmakta sonra yavaşlamaktadır. Jelleşme sonrasında 270°C da ısıtılmış örneklerin limit viskozite sayıları ise karışım oranı ile önce nisbeten hızla artmakta %50 karışım oranından sonra hemen hemen sabit kalmaktadır.

PVC karışımlarındaki PS örneklerinde karboksil uç gruplarının bulunmasının PVC nin ısıl bozunması sırasında molekül kütlesine etkisini anlayabilmek için 240°C ve 270°C da ısıtılmış PS(COOH) /PVC ve PS/PVC örneklerinin limit viskozite sayılarının karışım oranı ile değişimi Şekil 88 ve Şekil 89 da gösterilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi, jelleşme öncesindeki belli bir sıcaklıkta ısıtılmış aynı karışım oranındaki bir PS(COOH)/PVC örneğinin limit viskozite sayısı PS/PVC örneğinin limit viskozite sayısından daha küçüktür. Bu davranış, PVC karışımlarındaki PS örneklerinde karboksil uç gruplarının bulunması ile ısı etkisiyle karışım örneklerinde meydana gelen zincir kesilmesi tepkimesinin özellikle jelleşme öncesinde kolaylaştığını göstermektedir.

Yine, PVC karışımlarındaki PS(COOH) ve PS bulunmasının PVC nin ısıl bozunması sırasında çift bağ oluşumuna etkisini anlayabilmek için 240°C ve 270°C da ısıtılmış PS(COOH) /PVC ve PS/PVC örneklerinin 326 nm dalgaboyundaki absorbans değerlerinin karışım oranı ile değişimi Şekil 90 ve Şekil 91 de gösterilmiştir. Şekil 90 dan görüldüğü gibi 240°C de ısıtılmış PS(COOH) /PVC karışım örneklerinin 326 nm dalgaboyundaki absorbans değerleri karışım oranı ile hemen hemen doğrusal bir şekilde azaldığı halde, 270°C de ısıtılmış PS(COOH) /PVC karışım örneklerinin 326 nm

dalgaboyundaki absorbans değerleri karışım oranı ile önce nisbeten hızlı bir şekilde azalmakta, %30 karışım oranından sonra da absorbans değerlerinin karışım oranı ile değişimi iyice yavaşlamaktadır. Halbuki, 240°C ve 270°C da ısıtılmış PS/PVC karışım örneklerinin 326 nm dalgaboyundaki absorbans değerleri karışım oranı ile birbirine paralel şekilde azaldığı şekil 91 de görülmektedir. Isıtılmış PS(COOH) /PVC ve PS/PVC örneklerinin 326 nm dalgaboyundaki absorbans değerlerinin karışım oranı ile azalması, karışımda bulunan PS(COOH) ve PS nin ısı etkisiyle karışım örneklerinde çift bağ oluşumunun nisbeten engellendiğini göstermektedir.

PVC karışımlarındaki PS örneklerinde karboksil uç gruplarının bulunmasının PVC nin ısıl bozunması sırasında karışım örneklerinde çift bağ oluşumuna etkisini anlayabilmek için de 240°C ve 270°C da ısıtılmış PS(COOH) /PVC ve PS/PVC örneklerinin 326 nm dalgaboyundaki absorbans değerlerinin karışım oranı ile değişimi şekil 92 ve Şekil 93 de gösterilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi, jelleşme öncesindeki belli bir sıcaklıkta ısıtılmış aynı karışım oranındaki bir PS(COOH)/PVC örneğinin 326 nm dalgaboyundaki absorbans değeri genellikle jelleşme öncesindeki 240°C da PS/PVC örneğinin absorbans değerinden daha büyüktür. Jelleşme sonrasındaki 270°C da ise tersine aynı sıcaklık ve aynı dalgaboyundaki PS(COOH) içeren örneklerin absorbans değerleri PS içeren örneklerinkinden daha küçüktür. Bu davranış, PVC karışımlarındaki PS örneklerinde karboksil uç gruplarının bulunması ile ısı etkisiyle karışım örneklerinde meydana gelen çift bağ oluşumunun özellikle jelleşme öncesinde çok azda olsa kolaylaştığını, jelleşme sonrasında ise zorlaştığını göstermektedir.

PS(COOH) /PVC ve PS/PVC karışım örneklerinin 270°C de elde edilen jel kesri değerlerinin karışım oranı ile değişimi, ise Şekil 94 de verilmiştir. Buradan da Şekilden görüldüğü gibi, hem PS(COOH) /PVC hem de PS/PVC karışım örneklerine ait jel kesri değerleri karışım oranı ile doğrusal bir şekilde azalmaktadır. Bu da, ısıtma sırasında PVC nin yanında jelleşmeyen aksine ısıl depolimerleşmeye uğrayan PS(COOH) ve PS nin bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Karışım örneklerine ait jel kesri değerlerinin karışım oranı ile doğrusal azalması, karışım içindeki PS(COOH) ve PS miktarlarının artması nedeniyle ısıl jelleşmeye uğrayan PVC nin seyrelmesinden ileri gelebilir. Şekil 94 de jel kesrinin karışım oranı ile değişiminde olduğu gibi doğrusal olmasada, Şekil 86–89 da görülen örneklere ait limit viskozite sayılarının; Şekil 90–93 de görülen absorbans değerlerinin karışım oranı ile azalması da yine karışımda bulunan PVC nin seyrelmesinden ileri gelebileceğini akla getirmektedir. Bunu açıklığa kavuşturmak için, her örneğin belli bir sıcaklıktaki limit viskozite sayılarının ısıtılmamış haldeki çözeltilerinin limit viskozite sayılarına oranı

$[\eta]/[\eta_0]$ karışım oranlarına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 97–100 de; her örneğin belli bir sıcaklıktaki absorbans değerlerinin ısıtılmamış haldeki çözeltilerinin absorbans değerlerine oranı A/A_0 karışım oranlarına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 101–104 de; her örnekten belli bir sıcaklıktaki elde edilen jel miktarlarının karışım içindeki PVC miktarlarına oranı karışım oranlarına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 105–106 da verilmiştir.

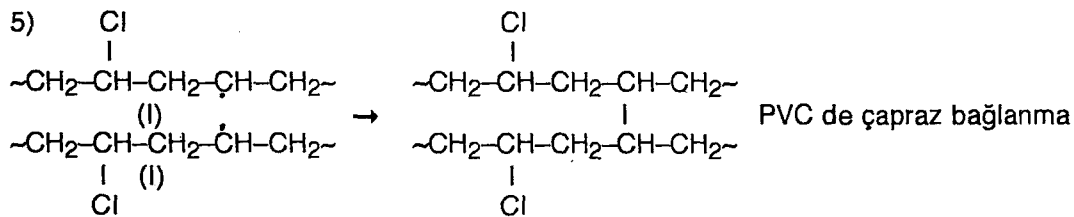
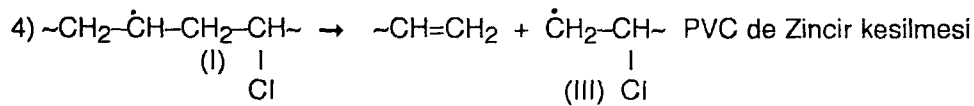
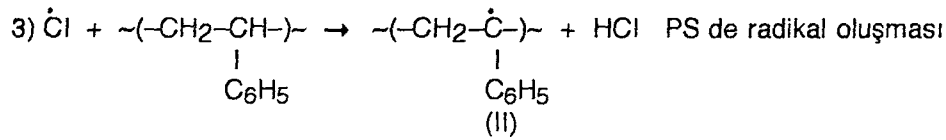
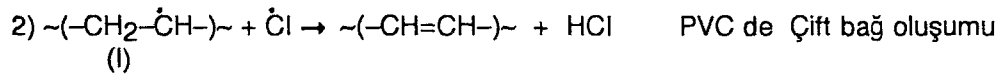
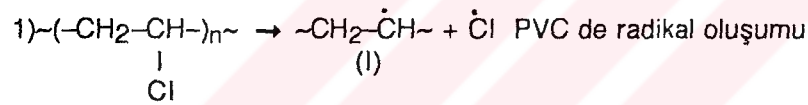
Şekil 97 ve Şekil 98 de görüldüğü gibi jelleşme öncesinde bulunan 230, 240 ve 250°C da ısıtılan PS(COOH)/PVC ve PS/PVC örneklerin $[\eta]/[\eta_0]$ oranları karışım oranı ile pek değişmemekte ve genellikle her örnek için $[\eta]/[\eta_0]$ değeri bir veya bundan biraz fazladır. $[\eta]/[\eta_0]$ değerinin birden az olması bu sıcaklıklarda ısıtılan örneklerde zincir kesilmesi tepkimesinin, birden büyük olmasında birleşme ile uzama veya çapraz bağlanma tepkimesinin baskın olduğunu göstermektedir. [Basan ve Güven 1983] Buna göre, PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarında jelleşme öncesi sıcaklıklarda paralel yürüyen zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma tepkimelerinin birbirlerine üstünlük kuramadığı söylenebilir. Ancak, bazı örneklerin $[\eta]/[\eta_0]$ oranlarının birden biraz büyük olması, birleşme ile uzama tepkimesinin olabileceği izlenimini vermektedir. Şekil 99 ve Şekil 100 den ise, jelleşme sonrasında bulunan 260, 270 ve 280°C da ısıtılan PS(COOH)/PVC ve PS/PVC örneklerinin $[\eta]/[\eta_0]$ oranlarının karışım oranları ile artışı görülmektedir. Ancak, jelleşme sonrasındaki bu yüksek sıcaklıklarda ısıtılan tüm örneklerin $[\eta]/[\eta_0]$ değerlerinin birden çok küçük olması, jel kısmı ayrıldıktan sonra geri kalan çözünebilir sol kısımdaki PVC, PS(COOH) ve PS zincirlerinin zincir kesilmesiyle çok küçüldüğünün bir işareti kabul edilebilir. Değişik karışım oranlarındaki PS(COOH)/PVC ve PS/PVC örneklerinin $[\eta]/[\eta_0]$ oranlarının karışım oranı ile artması da bu küçük zincir parçalarının kendi aralarında birleşerek uzama tepkimesi verebileceğini akla getirmektedir.

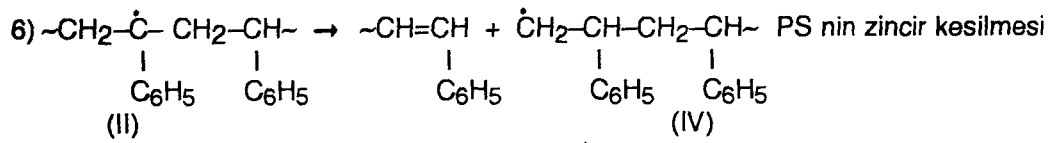
Şekil 101–104 deki grafikler gerek jelleşme öncesi gerekse jelleşme sonrası sıcaklıklarda ısıtılan örneklerin çözeltili ve süzüntülerine ait A/A_0 oranlarının genellikle PS(COOH)/PVC örneklerinde %10; PS/PVC örneklerinde %20 karışım oranından sonra karışım oranı ile azaldığını göstermektedir. A/A_0 oranlarının artan PS(COOH) ve PS ile azalması, çift bağ oluşumuna neden olan PVC zincirlerinin bu sıcaklıkta ısıl bozunmaya pek uğramayan PS(COOH) ve PS molekülleri tarafından kafeslenerek Cl radikalinin komşu karbondan hidrojen abstraksiyonu için difüzyonunu engellemesi nedeniyle PVC zincirlerinde çift bağ oluşumunu engellediği şeklinde yorumlanabilir.. Yine, aynı karışım oranlarındaki PS(COOH)/PVC örneklerine ait A/A_0 oranlarının PS/PVC örneklerine ait A/A_0 oranlarından küçük olması da PS de bulunan karboksil

uç gruplarının PVC zincirlerinde daha az çift oluşumuna neden olduğunu göstermektedir.

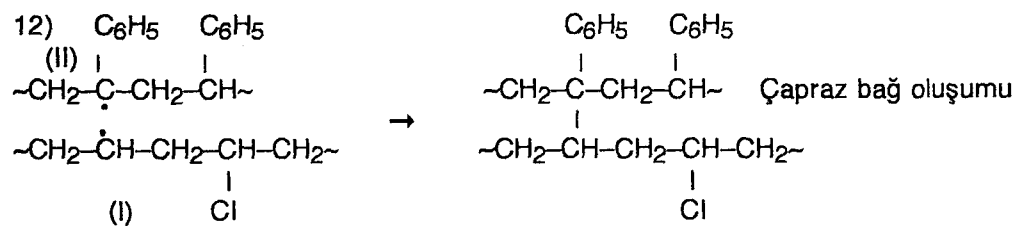
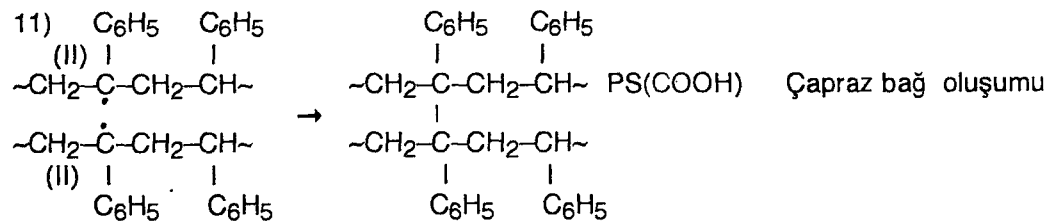
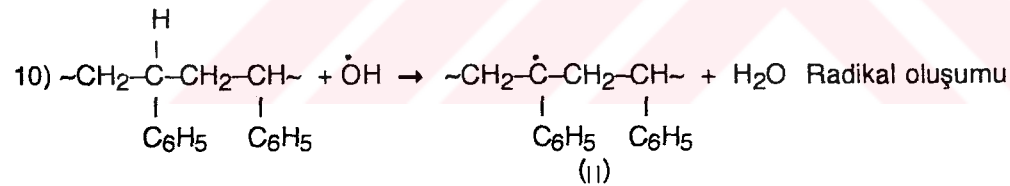
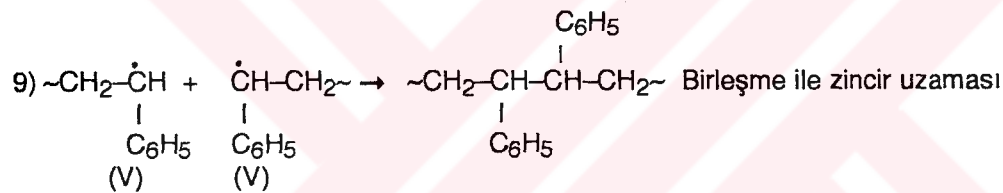
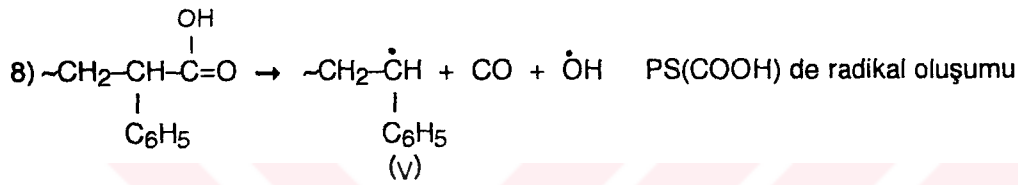
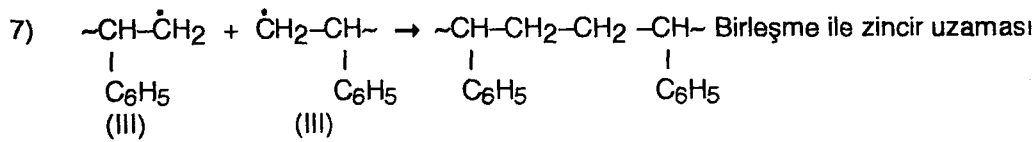
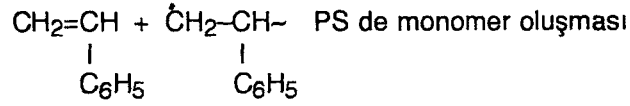
Şekil 105 de her örnekten 260, 270 ve 280°C da elde edilen jel miktarlarının karışım içindeki PVC miktarlarına oranları %50 karışım oranına kadar 1 dolayında olup karışım oranı ile çok az artmakta bundan sonra ise özellikle 270 ve 280°C de çok hızlı artmaktadır. Şekil 106 da görüldüğü gibi her örnekten 260, 270 ve 280°C da elde edilen jel miktarlarının karışım içindeki PVC miktarlarına oranları karışım oranı ile azalmaktadır ve hemen hemen her değer birden küçüktür. PS/PVC karışımlarında jel kesri karışım oranı ile azalırken PS(COOH)/PVC karışımlarında artması ve bu artışın 1 değerinden büyük olması, PS(COOH)/PVC karışımlarında PVC nin yanısıra PS(COOH) moleküllerinin de ısıl jelleşmeye uğrayarak jel miktarının artırdığı Şeklinde yorumlanabilir. Jel kesri değerinin yüksek PS(COOH) içeren karışım örneklerinde ve yüksek sıcaklıklarda 1 değerinden daha büyük olması bu yorumu kuvvetlendirmektedir.

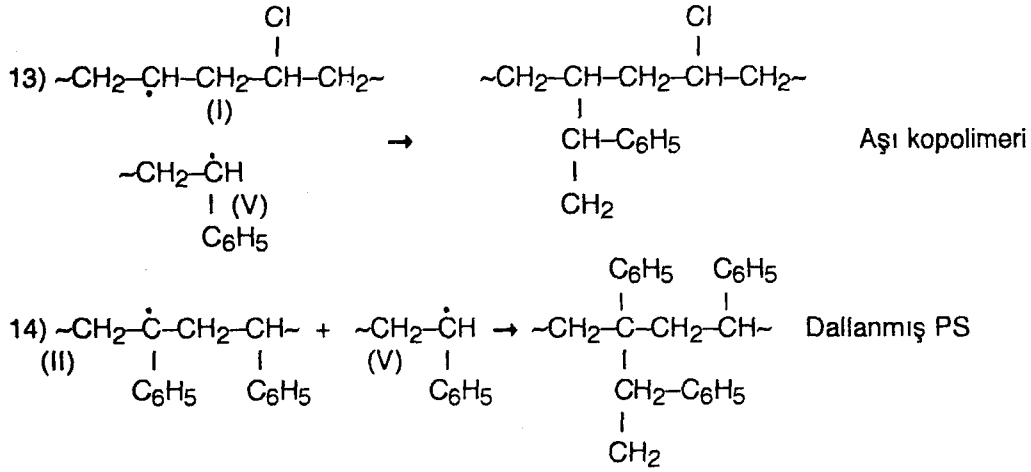
Elde edilen bu deneysel sonuçlara ve literatür bilgilerine göre, ısı etkisiyle karışım örneklerinde meydana gelen kimyasal tepkimeler için aşağıdaki mekanizmalar önerilebilir.





↓





Önerilen bu mekanizmadaki (1) tepkimesinde olduğu gibi, ısıtılan PVC zincirlerindeki en zayıf bağ olan C-Cl bağı kırılarak zincir içinde bulunan karbon atomlarında tek elektron içeren bir makro radikal (I) ile bir klor radikali meydana gelir. Bu klor radikali zincir içindeki radikale komşu hidrojen atomu ile birleşerek PVC zincirinde bir çift bağ oluşumuna ve bir molekül HCl çıkışına neden olur. Ayrıca, PVC moleküllerinden ayrılan klor radikali PS moleküllerindeki üçüncül (tersiyel) karbondaki hidrojen ile birleşerek de polistril radikalleri (II) oluşturur. PVC zincirlerinde oluşan (I) radikali zincir kesilmesine uğrayarak zincir ucunda çift bağ bulunan bir küçük PVC molekülü ile zincir ucundaki karbondaki tek elektron içeren bir radikal (III) verir. PVC de zincir içi karbonlarda bulunan radikallerin (I) birleşmesi ile PVC çapraz bağlanma tepkimesi oluşur. Polistril radikalleri de (II) zincir kesilmesi tepkimesine uğrayarak zincir ucunda çift bağ bulunan daha küçük bir PS molekülü ile yine zincir ucundaki karbondaki tek elektron içeren başka bir polistril radikali (IV) verir. Bu radikaller de, depolimerleşmeye uğrayarak stiren molekülü ile azalan sayıda tekrarlanan birim içeren (IV) radikali tipinde polistril radikalleri verir. Ortamda bulunan (IV) radikali tipindeki radikaller uçuca birleşerek birleşme ile zincir uzamasına sebep olurlar. PS(COOH) moleküllerinde ısı etkisiyle radikal oluşumu PS den biraz farklıdır. Bu moleküllerde karboksil uç grubu ısı etkisiyle parçalanarak zincir ucundaki üçüncül karbondaki tek elektron içeren yeni tür polistril radikalleri (V), OH radikali ve CO molekülleri verir. (V) radikalleri birbirleriyle birleşerek PS de zincir uzamasına neden olur. Meydana gelen OH radikalleri ise, PS moleküllerindeki üçüncül karbonlardaki hidrojen atomlarını kopararak (II) türünde polistril radikalleri ile H₂O molekülleri verir. (II) türündeki Polistril radikalleri birbirleriyle birleşerek çapraz bağ tepkimelerinin oluşmasına neden olurlar. PVC den oluşan (I) türü radikaller ile PS den oluşan (II) türü radikaller birleşerek PVC PS zincirlerinden oluşan ağ yapı (jel) meydana getirirler. Ayrıca, (V) türü polistril

radikalleri (I) türü radikaller ile birleşerek PVC-g-PS aşırı kopolimerleri, (II) türü polistirel radikalleri ile birleşerek da dallanmış PS molekülleri verirler.

Yukarıda verilen ısısal bozunma mekanizmaları ile elde edilen deneysel sonuçlar uyum içindedir. Jelleşme öncesi sıcaklıklarda ısıtılan karışım örneklerine ait $[\eta]/[\eta_0]$ değerlerinin 1 dolayında olması ve karışım oranı ile çok fazla değişmemesi, bu sıcaklıklarda ısıtılan örneklerin ısısal bozunmasında mekanizmada verilen zincir kesilmesi tepkimelerinin fazla rol oynamadıklarını göstermemektedir. (şekil 97,98). Jelleşme sonrası sıcaklıklarda ısıtılan karışım örneklerine ait $[\eta]/[\eta_0]$ değerlerinin düşük karışım oranlarında 1 den çok küçük olmasına rağmen, karışım oranı arttıkça bu değerlerin artarak 1 dolayına gelmesi örneklerin ısısal bozunmasında bu sıcaklıklarda ana tepkime olan çapraz bağlanma tepkimesinin yanında zincir kesilmesi tepkimeleri ve birleşme ile zincir uzaması tepkimelerinin birlikte yer aldıklarını göstermektedir (şekil 99,100). Çeşitli sıcaklıklarda ısıtılan karışım örneklerine ait A/A_0 değerlerinde düşük karışım oranlarında biraz artış olmasına rağmen, genelde karışım oranı arttıkça bu değerlerin azalması, örneklerin ısısal bozunmasında yukarıdaki mekanizmada verilen çift bağ oluşumu tepkimelerinin jelleşme öncesinde etkin olduğunu göstermektedir (şekil 101–104). Şekil 105 de görüldüğü gibi, ısıtılan örneklerden elde edilen jel miktarlarının karışım örnekleri içindeki PVC miktarlarına oranlarının, PS(COOH)/PVC karışımlarında %50 karışım oranına kadar maksimum değer (1) dolayında olurken yüksek oranlarda ve özellikle yüksek sıcaklıklarda karışım oranı ile artması mekanizmada verilen çapraz bağlanma ile jel oluşumuna PS(COOH) nin de katıldığını göstermektedir. Şekil 106 dan görüldüğü gibi, ısıtılan örneklerden elde edilen jel miktarlarının karışım örnekleri içindeki PVC miktarlarına oranlarının PS/PVC karışımlarında 1 den az olması ve karışım oranı ile pratik olarak değişmemesi PS nin çapraz bağlanma ile jel oluşumuna herhangi bir katkıda bulunmadığını göstermektedir. Zaten, PS/PVC karışımlarının ısısal bozunması üzerine yapılan çalışmalarda da herhangi bir jelleşme gözlenememiştir. [Dodson 1976] Buna rağmen, şekil 85 den görüldüğü gibi, PS/PVC karışımlarında %50 karışım oranından sonra, karışım örneklerinin ısısal jelleşme sıcaklıklarının düşmesi, PS ve PS(COOH)'in PVC de ısı etkisiyle oluşan Cl radikallerinin PVC zincirlerine difüzyonu önleyerek "radikal sink" etkisi yaptığını akla getirmektedir. Böylece, difüzyonu önlenen Cl radikalleri H abstraksiyonu yapmadığı için PVC zincirindeki radikallerin çapraz bağlanma olasılığını artırır. Çift bağ oluşumunun karışım oranı ile azalması da bu görüşü desteklemektedir (şekil 101–104). PS(COOH)/PVC karışımlarında ısısal jelleşme sıcaklığının PS/PVC karışımlarına göre biraz daha fazla düşmesi ise, PS(COOH) da bulunan karboksil uç

gruplarının ısıl bozunmasında meydana gelen OH radikallerin ortamdaki radikal derişimlerinin artmasından ileri geldiği düşünölmektedir.

Sonuç olarak, PS(COOH)/PVC ve PS/PVC karışımlarında ısıl jelleşme sıcaklıkları %50 oranına kadar pek değişmemekle birlikte bu orandan sonra karışım oranı arttıkça jelleşme sıcaklığının azaldığı söylenebilir. Bu da, PVC nin PS ve PS(COOH) ile ısıtıldığında daha kolay jelleşeceği anlamına gelmektedir.



5. KAYNAKLAR

1. **Akovalı, G.**, 1984 Temel ve Uygulamalı Polimer Kimyası, Ankara.
2. **Basan, S.**, ve Güven, O.,1983 γ – Işınlının Vinil Klorür/Vinil Asetat Kopolimerlerinin Bozunmasına Etkisi C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Sivas.
3. **Basan, S.**, Yiğit, F., Güven, O., 1985 PVAC'ın Jelleşme Dozunun spektrofotometrik yöntemle tayini II. Makromolekül simpozyumu, Ankara.
4. **Basan, S.**, Karadağ, E., 1986 "PVC'ün ısısal jelleşmesi noktasının ısıtma hızı ve molekül kütlesi ile değişiminin incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas
5. **Basan, S.**,1988 Polimer kimyasına giriş ders notları Sivas.
6. **Basan, S.**,1991 Isısal analiz yöntemleri ders notları Sivas.
7. **Basan, S.**, 1991 Determination of Thermal Gelation of a Vinylidene Chloride/Acrylonitrile copolymer by a Spectrophotometric Technique. Polymer Degradation and Stabilization, 33, 429–440
8. **Basan, S.**, 1992 Karboksil uç gruplu polistiren/poli(vinil klorür) karışımlarının ısısal bozunması VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği sempozyumu İstanbul.
9. **Basan, S.**, 1993 contributions of gel sol and Fractions to the Thermal Stability of γ -irradiated Poly(vinyl acetate) Polymer Degradation and Stability 39 151–155
10. **Baysal, B.**, 1981 Polimer Kimyası , s 33 ODTÜ yayınları Ankara.
11. **Billmeyer, F.W.**, Jr. 1970 Textbook of Polymer Science, Wiley–interscience, New York
12. **Braun, D.**, Edited by Geuskens, G.,1975 Degradation and Stabilization of Polymers, 23–42, Applied science publisher LTD. London.
13. **Brydson, J. A.**, 1966 plastic Materials, D. Van Nostrand Co. Princeton.
14. **Chang, E.P.** ve Salovey, R.J.1974 Polym. Sci. Poly. Chem. Ed. 12–2927–2941
15. **Charlesby, A.**, 1960 Atomic Radiation and Polymers, Pergamon press, London,
16. **Costa, L., G, Camino., A, Guyat., M, Bert., A, Chiotis** 1982 The role chain ends in the thermal degradation of anionic polystyrene Polymer Degradation and Stability S. 245–260
17. **Dodson, B.**, McNeill, I.C.,1976 Degradation of polymer mixtures. VI. blends of Poly(vinyl Chloride) with Polystyrene. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition VOL. 14, 353, 364
18. **Elias, H.G.**, 1977 Macromolecules, Vol. 2, S. 913–18, John Wiley London.

19. **Güven, O.**, Deniz, V., Basan, S., and Tarhan, Ü., 1982 Spectrophotometric Determination of gelation dose in the γ - Irradiation of Poly(Vinyl Chloride) 5th .sym. on Radiation Chemistry, 853–858,
20. **Hazer, B.**, 1993 Polimer Teknolojisi Trabzon.
21. **Imoto, M.** and Otsu, T., 1953 J. inst. Polytech. 4C, 124, 269, 281, Osaka.
22. **İvan, B.**, Turksanyi, B., Nagy, T.T., Kelen, T., and Tudos, F., 1978. Photometric Determination of gel point in PVC Thermal Degradation polymer. 19, 351,
23. **Küchler, L.**, 1951 Polymerization Kinetic, S. 32, springer Verlag, Berlin.
- Basan, S., Yiğit, F., Güven, O., 1985 PVAC'in jelleşme Dozunun spektrofotometrik yöntemle tayini II. Makromolekül simpozyumu, Ankara.
24. **Madorsky, S.I.** 1967 Thermal Degradation of Organic Polymers, Interscience Publishers sayfa 47 New York.
25. **Matsusaka, K.**, 1984 Secondary Reactions in Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride) Journal of Sci. of The Hiroshima University, A, 48, 3,
26. **Smith, W.M.**, 1964 Manufacture of plastics, vol. 1, Reinhold Book. Corp., New York
27. **Tager, A.**, 1978 Physical Chemistry, of Polymers. Mir publishers, Moscow.
28. **Tasneem, K.**, 1991 Synthesis and Degradation Studies of polymer structures Based on Polystrene. Doktora tezi Glasgow.

6. ÖZGEÇMİŞ

10.01.1965 tarihinde İmranlı'da doğdu ilk ve orta öğrenimini İmranlı'da tamamladı. 1986 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesine. Kimya Bölümüne kaydoldu ve 1990 yılında kimya bölümünden mezun oldu.

Eylül 1991 de Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün açmış olduğu Yüksek Lisans sınavını kazandı.

Halen, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

Hacıbayram ZENGİN

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ