

**T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GLİSİDİL METAKRİLAT - AKRİLONİTRİL KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİLAL OBUZ

**EYLÜL 2018
UŞAK**

**T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GLİSİDİL METAKRİLAT - AKRİLONİTRİL KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİLAL OBUZ

UŞAK 2018

Hilal OBUZ tarafından hazırlanan “**Glisidil Metakrilat – Akrilonitril Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

Tez Danışmanı, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Özer PAMUK

Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

Doç. Dr. Cemal ÇİFCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon Kocatepe Üniversitesi

..... /...../2018

Bu tez ile U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. İsa YEŞİLYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde oluşturularak hazırlandığını, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak sunulan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hilal OBUZ

GLİSİDİL METAKRİLAT – AKRİLONİTRİL KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hilal OBUZ

UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2018

ÖZET

Bu çalışmada, glisidil metakrilat (GMA)'ın akrilonitril (AN) ile kopolimerleri 1,4-dioksan çözücüsünde, 70 °C'de, benzoil peroksit (BPO)'in serbest radikal başlatıcı olarak kullanılmasıyla serbest radikal çözelti polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendi. Kopolimerizasyon davranışı GMA'nın monomer besleme mol fraksiyonununun 0.20 ila 0.80 arasında değiştiği geniş bir kompozisyon aralığında ve %10 kopolimer dönüşümlerinin altında incelendi. Kopolimerler, fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri ile karakterize edildi. Termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları, AN oranının artması ile kopolimerlerin termal kararlılığının arttığını gösterdi. Termal bozunma aktivasyon enerjileri Ozawa metodu ile hesaplandı. Kopolimer bileşimi, element analizi ile belirlendi. Monomer reaktivite oranları Fineman - Ross (F-R) ve Kelen - Tudos (K-T) gibi geleneksel doğrusallaştırma yöntemlerinin uygulanmasıyla ve bilgisayar programı kullanarak doğrusal olmayan bir değişken modeli (RREVM) yöntemi ile belirlendi ve tüm sonuçlar tartışıldı.

Bilim Kodu :

Anahtar Kelimeler : Kopolimer, karakterizasyon, termal bozunma aktivasyon enerjisi, ozawa metodu, monomer reaktivite oranları

Sayfa Adedi : 74

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL PROPERTIES OF GLYCIDYL METHACRYLATE-ACRYLONITRILE COPOLYMERS

(M.Sc.Thesis)

Hilal OBUZ

UNIVERSITY OF UŞAK

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2018

ABSTRACT

In this study, the copolymers of glycidyl methacrylate (GMA) with acrylonitrile (AN) were synthesized by free radical solution polymerization using 1,4-dioxane as a solvent at 70 °C and benzoyl peroxide (BPO) as a free radical initiator. The copolymerization behavior was studied in a wide composition interval with the mole fractions of GMA ranging from 0.20 to 0.80 in the feed and under 10% copolymer conversion. The copolymers were characterized by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The thermogravimetric analysis of the copolymers showed that the thermal stability of the copolymer increases with AN content. Thermal decomposition activation energies calculated by Ozawa method. The copolymer composition was determined by elemental analysis. The monomer reactivity ratios were determined by the application of conventional linearization methods such as Fineman - Ross (F-R), Kelen - Tudos (K-T) methods, and a non-linear error-in-variable model (RREVM) method using a computer program, and all results were discussed.

Science Code :

Key Wwords : Copolymer, characterization, thermal decomposition activation energy, ozawa method, monomer reactivity ratios

Page Number : 74

Supervisor : Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarımın planlanmasında ve yürütülmesinde büyük yardımları olan, çalıőmalarım süresince desteğini, ilgisini esirgemeyen, bilgisinden yararlandığım saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Cengiz SOYKAN'a teőekkürlerimi ve őükranlarımı sunarım.

Bu alıőma süresince yardımını ve bilgisini benimle paylaşan meslektaőlarım Enes DEMİR ve Sibel DEęER'e, bütün yaőamım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, sevgisini her zaman hissettiğim ve her konuda beni doğru yönlendiren ablam Meryem OBUZ, değerli annem Nevin OBUZ ve bilge babam Abdullah OBUZ'A bana verdikleri destek, hoőgörü ve sabırlarından dolayı sonsuz sevgilerimi ve teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	ivii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLoların LİSTESİ	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Ekonomideki Kullanım Alanları.....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	3
3. GENEL BİLGİLER	13
3.1. Polimer.....	13
3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	13
3.3. Polimerlerin Sentezi.....	14
3.4. Serbest Radikalik Polimerizasyon	14
3.4.1. Serbest Radikalik Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar	15
3.5. Polimerizasyon Sistemleri	15
3.5.1. Çözelti polimerizasyonu.....	16
3.5.2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu	16
3.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu	16
3.5.4. Emülsiyon polimerizasyonu	16
3.6. Kopolimer	17
3.6.1. Kopolimer sentezi reaksiyonu.....	18
3.6.2. Kopolimerlerde reaktiflik oranlarının bulunması.....	18

3.6.3. Monomer reaktivite oranlarının hesaplama yöntemleri	20
3.6.4. Kelen-Tüdös (K-T), Finemann-Ross (F-R) ve Extended Kelen-Tüdös (EKT) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması	20
3.7. Glisidil Metakrilat (GMA) Homopolimeri	21
3.8. Akrlonitril (AN) Homopolimeri	22
3.8.1. Akrlonitrilin özellikleri	22
3.8.2. AN homopolimerinin üretimi.....	24
3.8.3. AN Homopolimerin kullanım alanları	24
3.9. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi ve Termal Bozunma Metodları...	25
3.9.1. Isısal geçişler	25
3.9.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	26
3.9.3. Diferansiyel termal analizi (DTA)	26
3.9.4. Termogravimertik analiz (TGA)	27
4. MATERYAL VE METOT	30
4.1. Materyal	30
4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	30
4.1.2. Kullanılan Kimyasallar	30
4.2. Deneysel Çalışmalar	31
4.2.1. Glisidil Metakrilat'ın Homopolimerizasyonu	30
4.2.2. Akrlonitril'in Homopolimerizasyonu.....	30
4.2.3. Glisidil Metakrilat – Akrlonitril Kopolimerlerinin Sentezi	30
4.3. Kullanılan Cihazlar Ve Yöntemler	32
4.3.1. FTIR Analizi	33
4.3.2. Elementel Analiz	33
4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	33
4.3.4. Termogravimertik Analiz (TGA).....	33

4.3.5. Ortalama Molekül Ağırlıkları Tayini	33
5. BULGULAR.....	34
5.1. Glisidil Metakrilat (GMA) Monomerinin Akrilonitril (AN) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	34
5.1.1. GMA/AN Kopolimer Sistemlerinin FT-IR Karakterizasyonu.....	34
5.1.2. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) Kopolimerlerinin Molekül Ağırlıkları	35
5.1.3. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) Kopolimerlerinin SEM Görüntüleri	37
5.1.4. GMA/AN Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları	37
5.1.5. GMA/AN Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	40
5.1.6. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) Kopolimerlerinin Termal Analiz Sonuçları	42
5.1.7. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) Kopolimerlerinin Termal Bozunma Kinetiği	46
SONUÇLAR VE YORUM	52
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Alkilonitrilin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	23
Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların listesi.....	29
Çizelge 4.2. Glisidil metakrilat – Akrlonitril kopolimerlerinin monomer bileşimi, kopolimer bileşimi ve kopolimer besleme oranları	31
Çizelge 5.1. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin GPC ile ölçülen molekül ağırlıkları.....	35
Çizelge 5.2. GMA/AN kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri	39
Çizelge 5.3. GMA/AN kopolimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranları.....	41
Çizelge 5.4. Azot atmosferinde termal bozunan polimerlerin hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	51

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Poli(vinil klorür) (PVC) ve –mer kimyasal yapıları.....	13
Şekil 3.2. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler	14
Şekil 3.3. Benzoil peroksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	15
Şekil 3.4. Azobisizobütironitril (AIBN)'nin parçalanma reaksiyonu.....	15
Şekil 3.5. Kopolimer türleri.....	17
Şekil 3.6. Kopolimer sentezinin oluşum reaksiyonu	18
Şekil 3.7 GMA'nın nükleofilik yer değiştirme tepkime mekanizması.....	21
Şekil 3.8. Diferansiyel Termal Analiz grafik örneği	27
Şekil 3.9. TGA – Kütle Kaybı –Sıcaklık grafiği	28
Şekil 4.1. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerinin sentezi reaksiyonu.....	31
Şekil 4.2. Sentezlenen kopolimerlerin süzme aşamasındaki fotoğrafları.....	31
Şekil 4.3. Sentezlenen farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin deneysel çöktürme işleminden sonraki fotoğrafları.....	31
Şekil 5.1. GMA/AN Kopolimer sistemi FTIR spektrumları	34
Şekil 5.2. AN, GMA homopolimerlerinin ve Poli (GMA-ko-AN) kopolimerlerinin SEM görüntüleri	36
Şekil 5.3. GMA/AN Kopolimer sistemi için M_{AN} - m_{AN} grafiği.....	37
Şekil 5.4. Elementel Analiz Sonuçlarından GMA (r_1) ve AN (r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivlik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri	41
Şekil 5.5. RREVM metodu ile hesaplanan r_{GMA} ve r_{AN} değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi.....	41
Şekil 5.6. Poli(AN) ve Poli(GMA)'nın farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	42
Şekil 5.7. Poli (GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,76GMA-ko-0,24AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	43
Şekil 5.8. Poli(GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,56GMA-ko-0,44AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	44

Şekil 5.9. Poli(GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,43GMA-ko-0,57AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	44
Şekil 5.10. Poli(GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,31GMA-ko-0,69AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	45
Şekil 5.11. Poli(GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,18GMA-ko-0,82AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri	45
Şekil 5.12. Poli(AN) ve Poli(GMA)'nın $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri.....	47
Şekil 5.13. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,76GMA-ko-0,24AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri	48
Şekil 5.14. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,56GMA-ko-0,44AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri	48
Şekil 5.15. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,43GMA-ko-0,57AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri	50
Şekil 5.16. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,31GMA-ko-0,69AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri	50
Şekil 5.17. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,18GMA-ko-0,82AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri	51

KISALTMALAR LİSTESİ

DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz



1. GİRİŞ

Polimerlerin varlığı 1920 yıllarında ilk kez bilimsel olarak kabul edilmiştir. Bugün günlük yaşantımızın hemen her alanında en çok kullanılan maddeler arasında ön sıralardadır. Kullanım alanlarına örnek verecek olursak; poliüretan kauçuk yatak, polivinilklorür (PVC) yer karoları, polistiren diş fırçaları, akrilik veya polietilen tereftalat (poliester) gömlek ve elbiseye kadar düşündüğümüzde kullanım alanı oldukça geniştir [1]. Son yıllarda polimer bilimi uzay teknolojisindeki araştırmalarda; biyotıp alanında örneğin yapay organ yapımında, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımı gibi bilim ve teknoloji alanlarında da önemli yer tutar. Bu nedenle bilim insanları yaşadığımız çağı "polimer çağı" olarak adlandırmaktadır.

Pamuk yatağın, tahta döşemenin ya da pamuk-yün karışımı elbise kumaşın yerine büyük oranlarda yapay polimerik malzemelerin yani plastiklerin kullanılmasının nedeni ise; bu malzemelerin hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan malzemeler olmasıdır [2]. Bu sebeplerden dolayı, yeni polimerler üretmek ve üretilen polimerlerin kullanım alanlarının ortaya çıkarılmasını sağlamak üzere yoğun ve çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Günlük hayatta kullandığımız pek çok polimerik malzeme, ya yeni bir monomerden yola çıkılarak ya da istenilen özellikte polimer elde etmeye yönelik sentezlenen monomerlerin kopolimerizasyonu sonucu elde edilmektedir.

1.1. Polimerlerin Ekonomideki Kullanım Alanları

• Giyeceklerimiz

Birçoğumuz kullandığımız ayakkabılarımızın polimer bir malzemeden yapılmış olduğunu bilmiyorduk. Kiminin derisi farklı kiminin altının yumuşaklığı farklıdır. Derinin kendisi doğal bir polimerdir. Yürüyüş botlarının pek çoğunun altı poliüretandan yapılmıştır. Bazılarının yapısında PVC bazılarının yapısında da naylon vardır. Giyilen kıyafetlerin çoğunda yün, pamuk (selüloz) doğal polimerik maddelerden veya suni yollarla elde edilen polyester, poliakrilonitril (yapay ipek) gibi pek çok polimerik ürün kullanılmaktadır [3].

• **Ambalajlama, Koruma Ve Bazı Ürünler**

Ürünlerin korunmasında ve taşınmasında kullanılan ambalajlama başlı başına bir alandır. Paketlemede kullanılan malzemelerin hemen hemen hepsi polimerik malzemelerden hazırlanmıştır. Bu malzemelerin bazıları naylon olduğu gibi bazıları polipropilenden, polyesterden veya polietilenden yapılmıştır. Çocuk pedlerinde su sızdırmaz polietilen veya doğal kauçuk kullanılır. Pedin en önemli kısmı poliakrilik asit içerir. Böylece kendi ağırlığından çok daha fazla suyu absorbe edebilir. Şampuanlarda hidroksi etil selüloz bulunur. Saç spreyleri ise; polivinilprolidon içermektedir.

• **Fotoğrafçılık, Gözlükler Ve Lensler**

Fotoğraf filmlerinde eski yıllarda selüloz nitrat kullanılmaktaydı. Polimer keşfedildikçe kolayca yanan bu ürünün yerine selüloz asetat daha sonra polyester kullanıldı. Bugün fotoğrafçılık alanında önemli yere sahip olan sert ve şeffaf renkli filtreler polikarbonattan üretilmektedir.

Gözlük camlarında hafif ve kırma indisi camdan fazla olan polikarbonat gözlük camları kullanılmaktadır. Kontak lensler ise polimetil metakrilat içermektedir. Araba farlarında da akrilatlar kullanılmaktadır.

• **Ev Yapı Malzemeleri**

Evlerde yapı malzemesi olarak yaygın olarak kullanılan temel yapısında selüloz yer alan ağaç malzemeler, PVC borular evlerdeki su tesisatının en önemli parçalarıdır. Elektrik tesisatında bakır teller dışındaki tüm malzemeler polimer içermektedir. PVC kapı, pencereler ucuz ve ısı yalıtımlı gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlarından dolayı binalarda çatlak ya da delik gibi sorunlar karşısında silikonların kullanımı su geçirmezliğini sağlamak amacıyla yaygındır. Aynı zamanda halıların üretiminde leke tutmayan politetrafloroetilen kullanılmaktadır. Akrilik lateks boyalar polimetilmetakrilat ve polivinil asetat kopolimeri içermektedir.

• **Taşımacılıkta**

Son model bir otomobilde; yapılan araştırmalara göre 150 kg polimer madde kullanılmaktadır. Uçaklarda da ağır olan metalin yerini daha hafif olan polimerik maddeler kullanılmaktadır. Daha hafif olmaları havadayken metallere göre daha az yakıt harcanması konusunda avantaj sağlamaktadır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Polimer, kopolimer sentezi ve bu sentezlerin farklı sıcaklıklarda çeşitli yöntemlerle bozunması ile ilgili yapılan bir çok literatür çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalar daha çok son yıllarda yapılmıştır. Aşağıda bu çalışmalardan seçilenlerin kısa özetleri verilmiştir.

Shengli ve arkadaşları oleik asit ve metil, etil esterlerinin TG-FTIR yoluyla termal bozunum özellikleri üzerine araştırmalar yapmışlardır. Termal (ısı) bozunma özelliklerini TG ve FTIR analiz yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Termal bozulmayı daha detaylı bir şekilde anlayabilmek için FTIR analiz tekniğini kullanmışlardır [4]. Sırasıyla dakikada 5, 10 ve 15 °C ısı artışlarında ve azot gazı verilerek 298 K ila 773 K arasında TG analizi uygulamışlardır ve bu analiz sonuçlarını kullanarak Bozunma aktivasyon enerjisini hesaplamışlardır. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Arrhenius Eşitliği kullanmışlardır. Entalpinin, Gibbs serbest enerjisi değişiminin ve entropi değişikliğinin termal bozunma sürecini doğrudan etkilediğini görmüşlerdir.

Cao ve arkadaşları, MXENE'in LLDPE'nin kristalleşmesi ve termal bozunma kinetiğine olan etkisini diferansiyel taramalı kalorimetre kullanarak araştırmışlardır. MXENE, izotermik kristalleştirme işlemi sırasında çekirdekletirici bir madde olarak elde edilmiştir. Kristallenme sırasında kompozit tanecikleri içinde kütlece % 2 metal katalizör kullanmışlardır. MXENE / LLDPE nanokompozitlerin termal gravimetrik (TG) analizi, farklı ısıtma derecelerinde yapılmıştır. Termal bozunma aktivasyon etkileşim enerjisi (E-a) Kissinger yöntemi ile hesaplanmıştır. Aynı zamanda nanokompozitlerin Ea değerlerinin, saf LLDPE'den daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [5].

Heidarzadeh ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, tereftalat içeriğinin % 30 ila % 70 mol arasında değiştiği bir alifatik-aromatik kopolyester için termal stabilite ve bozunma kinetiğini incelemişlerdir [6]. Süksinat, adipat ve sebakat'ı, alifatik dikarboksilat kopolyester oluşumunda temel polimer olarak düşünmüşlerdir. Bütün kopolimerleri termal transesterifikasyon işlemi ile mükemmel bir dağılımla sentezlemişlerdir. Dioktil Sebakat $[(CH_2)_8(COOC_8H_{17})]$ zincirini, en yüksek dönüşümde gerçekleşen ayrışma işleminin sonucunda elde etmişlerdir. Bütün kopolyesterleri, aktivasyon enerjisi değerlerinden yararlanarak belirlemişlerdir.

Carrasco ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, PLA/akrilonitril-butadien-stiren (ABS) karışımını döküm yöntemi ile oluşturmuşlardır. İşleme sırasında, eriyik özelliklerini incelemek için bir stiren-akrilik epoksit oligomerik reaktif madde (SAMfE) ilave etmişlerdir. Termal bozunma sonucu kinetik değerleri hesaplayabilmek için karışımdaki polimerleri ağırlıkça % 70 - %30 oranında kullanmışlardır. Aktivasyon enerjisi değerlerini, Kissinger-Akahira-Sunose yöntemini kullanarak hesaplamışlardır. PLA Bioblend termal bozunmasının iki aşamada gerçekleştiğini belirlemişlerdir [7].

Arshad ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada çinko partikülleri ile doldurulmuş üre-formaldehit selüloz (UFC) kompozitlerinin yapısal karakterizasyonu, termal kararlılıkları ve sıcaklığa bağlı termal bozunma kinetiği üzerine etkilerini araştırmışlardır. SEM, XRD ve FTIR analizlerini kullanarak UFC / Zn kompozitlerinin yapısal karakterizasyonunu, kompozitlerin ne kadar homojen olduğunu ve bileşik içindeki UFC-Çinko arasındaki etkileşimi incelemişlerdir. Kompozitlerdeki UFC ve çinko arasındaki etkileşimlerin fiziksel etkileşim olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen bulgular; UFC / Zn kompozitlerinin termal kararlılıklarının yüksek olduğunu göstermiştir. İzofizyolojik kinetik analiz, UFC'un reaksiyonun çok aşamalı olduğunu göstermiştir. Reaksiyonun çok adımlı olması, aktivasyon enerjisinin de doğrudan etkilemiştir [8].

Natarajan ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, alkil fenolden doğal olarak oluşan ve kimyasal bileşik olan Cardanol' den iki tip epoksi reçinesi sentezlemişlerdir. Sentezlenen epoksi reçineleri FTIR ve NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Kardiyanol esaslı reçinelerin termal parçalanmasını termogravimetrik analiz kullanarak sırasıyla 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk farklı ısıtma hızlarında incelemişlerdir. Hazırlanan novolak ve epoksitlenmiş novolak reçinelerin moleküler ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi analizi ile belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi, ön-üstel faktör ve reaksiyon modeli de dahil olmak üzere kinetik üçlü tanımlama için önerilen model Coats-Redfern yöntemini kullanmışlardır. Coats-Redfern model yönteminin kinetik reaksiyon mekanizmasını belirlemek için uygun olduğu sonucuna varmışlardır [9].

Zuo ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada halojen-antimon alev geciktirici madde (FR / LGFPA6) içeren cam elyaf eklenmiş poliamid 6 ve organo montmorillonit (OMMT) kompoziti uzun bir süre termo-oksidasyona maruz bıraktıktan sonra, bazı alev geciktiricilerin organo modifiye montmorillonit (OMMT) ile yer değiştirdiğini

gözlemlemişlerdir. Friedman, Flynn-Wall-Ozawa ve Coats Redfern'in yöntemleriyle elde edilen aktivasyon enerjisi, OMMT / FR / LGFPA6 kompozisyonu için belirgin bir artış göstermiştir [10].

Tranchard ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada uçak yapımında uygulanan bir karbon ilaveli epoksi laminatın (T700 / M21 kompozitinin) kinetik bozunma verilerini; Fourier Transform Infrared (FTIR) analizini kullanarak hesaplamışlardır. FTIR spektrometresini kullanarak reçinenin içeriğini belirlemişlerdir. İncelenen bu reçine için termogravimetrik (TG) analizi' de uygulamışlardır. TG analizlerinden, farklı ısıtma hızlarına bağlı olarak sıcaklığın etkisi ile bozunma kinetiğini incelemişlerdir. Bilinmeyen bir kompozitin (T700 / M21) ayrışma tepkimesini belirlemek için deneysel ve NETZSCH gibi sayısal yaklaşımlar kullanmışlardır. TG ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analiz sonuçlarına dayalı olarak çok aşamalı bir tepkimenin kinetik modelini oluşturmuşlardır. Reçinenin, oto katalitik gibi reaksiyondan oluştuğunu gözlemlemişlerdir [11].

Supan ve arkadaşları İzotaktik polipropilen (IPP) ve IPP-çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)'ün termal bozunma kinetiğini termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak incelemişlerdir. % 0.5, 1.0 ve 2.0 ağırlıkça MWCNT içeren nanokompozitlerin, saf polimer ile karşılaştırıldığında daha yüksek termal kararlılık özelliğine sahip olduğunu gözlemişlerdir. Büyük kütle kaybının en yüksek sıcaklıklarda oluştuğunu görmüşlerdir. Flynn-Wall yöntemini kullanarak hesapladıkları aktivasyon enerji değerleri, MWCNT nanokompozit ilavesiyle artmıştır [12].

Chen ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada sığır gübresinin termogravimetrik (TG) analizlerini beş farklı ısıtma hızında (10, 20, 30, 40 ve 50 °C / dak) ve oda sıcaklığından 900 °C dereceye çıkararak incelemişlerdir. TG eğrileri; sığır gübresinin termal bozunma sürecinin üç aşamaya ayrılabilceğini göstermiştir. Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanan her aşamadaki ortalama aktivasyon enerjisi sırasıyla; 68.95, 2.63 ve 55.32 kJ / mol olarak bulunmuştur. Dağıtılmış Etkinleştirme Enerji Modeli yöntemi ile verilen kinetik parametreler, diğer iki yöntem olan Flynn-Wall-Ozawa yöntemi ve Vyazovkin yöntemi, aktivasyon enerjilerinin %60 dönüşüm derecesinin altında sabit kaldığını göstermiştir. Güç kanunu (P3), master-parseller yöntemi kullanılarak ve Vyazovkin yöntemiyle hesaplanan kinetik parametrelerin deneysel sonuçlar ile uygun bir reaksiyon mekanizmasını verdiğini göstermiştir [13].

Gordina ve arkadaşları bu çalışmada $6\text{Al}(2)\text{Si}(2)\text{O}(7): 12\text{NaOH}$ ve $6\text{Al}(2)\text{Si}(2)\text{O}(7)$ katıların karışımları: $12\text{NaOH}: 2\text{Al}_2\text{O}_3$ süspansiyonları az ısıl işlem ile ve 22 kHz frekanslı ultrasonikte ön işleme tabi tutmuşlardır. Bu araştırmada, X-ışını faz analizleri (XRF) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniklerini kullanmışlardır. Süspansiyonların buharlaştırılmasından sonra hidratlanmış LTA zeoliti ve sodyum hidro alümina'yı elde etmişlerdir. 500 °C dereceye kadar ısıtılması sırasında, zeolite ve hidro aluminate'in dehidrasyonu (tepkime sonucu su kaybeden molekül) sonucu adsorpsiyon suyu uzaklaştırılmış, 500° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsinasyon, metakaolin ve sodyum hidroksit ile etkileşimi sonucu $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{27}$ ve $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ 'i sentezlemişlerdir. 700 derecenin üzerindeki sıcaklıklarda, mullit ve nepheelin oluşmuş, bu oluşum 800°C derecede gerçekleştirilmiştir. Kinetik değerleri DTG (diferansiyel yöntem), Kissinger-Akahira-Sunose ve Ozawa-Flynn-Wall yöntemlerini ve TGA yöntemlerini kullanarak hesaplamışlardır. Analizler, görünüşteki aktivasyon enerjisinin dönüşüm yoğunluğuna benzerlikler gösterdiğini, ve E_a 'nın değerlerinin 70-350 kJ/mol arasında değiştiğini göstermiştir. LTA zeolit sentezinin stokiyo metrisi üzerindeki Al_2O_3 fazlalığının, mullit ve nefelin oluşumunun bir önleyicisi olduğunu fark etmişlerdir [14].

Abdel-Moety ve arkadaşları, Sparfloksasin HCL (SPAR), besifloksasin HCL (BESI), gemifloksasin mesilat (GEM), floroksinazin, ve yardımcı maddeleri termal analiz teknikleri kullanarak incelemişlerdir. Bu ilaçların termal davranışlarını incelemek için Termogravimetrik analiz (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniklerini kullanmışlardır. SPAR, BESI ve GEM'in erime noktalarını sırasıyla 261.33, 270.04 ve 287.13°C olarak bulmuşlardır. Erime noktası değerleri, ideal değerlerle karşılaştırıldığında yakın sonuçlar olarak bulunmuştur. SPAR, BESI ilaçlarının termal bozunumlarının aktivasyon enerji değerlerini belirlemek için ve Ozawa yöntemini kullanmışlardır. Termal kararlılık değerleri 3 ilaç için sırasıyla şu şekildedir; SPAR\26gt; BESI\26gt; GEM/26gt. Bu ilaçların kararlılık sırasını doğrulamak için Yarı ampirik moleküler yörünge hesaplamaları (PM3 yöntemi) ve termal ayrışma adımlarını ve kullanmışlardır. SPAR'ın saflık değeri DSC ile (% 99.98) olarak belirlenmiştir ve ideal olarak belirtilen yöntemle bulunan değerler (% 99.95) ile benzerlik göstermiştir [15].

Jape ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, Naylon 66 /termotropik sıvı kristal polimerin (LCP) izotermik olmayan kristalleşme kinetiği ve bozunma davranışını

incelemek istemişlerdir Bunun için de diferansiyel tarama kalorimetresini (DSC) kullanmışlardır. Karışımdaki düşük derişimli LCP'nin kütle kristalleşme oranlarını hızlandırdığı görülmüştür. Enerji hızını, Friedman yöntemi kullanılarak hesaplamışlardır. LCP'nin eklenmesi, kristalleşmeye karşı enerji hızının düşmesine ve çekirdekleşme aktivitesinin artmasına neden olmuştur. Lauritzen Hoffman yüzey çekirdeklenme teorisini uyguladıklarında düşük derişimli LCP'nin eklenmesinin zincir bükümünü kısalttığını görmüşlerdir [16].

Başka bir çalışmada Wang ve arkadaşları polietilen tereftalat-ko-sodyum-5-sülfo-izofthalat (PETI)'nin izotermal olmayan kristalleşmesinin kinetiğini diferansiyel tarama kalorimetresini (DSC) kullanarak incelemişlerdir. PETI'nin izotermal olmayan kristalleşme prosesini tanımlamak için Avrami, Tobin, Ozawa ve Ziabicki gibi çeşitli makrokinetik modeller kullanmışlardır. Avrami ve Tobin modeli ile soğuma oranı arttıkça kristalleşme hız sabitinin de arttığını belirlemişlerdir. Ziabicki ve Ozawa modelinde kinetik kristalleşme sırasında $G(z)$ 'nin soğuma hızı arttıkça kristalizasyon oranı (K-0)'ın azaldığını görmüşlerdir [17].

Haddad-Sabzevar ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, bakır kalıp dökümü ile hazırlanan $Ti_{41.5}Cu_{42.5}Ni_{7.5}Zr_{2.5}Hf_{5}Si_1$ metalik camın izotermal olmayan kristalleşme kinetiklerini belirlemek için bir araştırma yapmışlardır. Karakterizasyon işlemlerinde ve termal kararlılık ölçümlerinde X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağıtıcı spektroskopisi (EDS), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanmışlardır. DSC eğrileri, kristalleşmenin üç aşamada gerçekleştiğini göstermiştir. Toplu camsı alaşımın üç aşamalı kristalizasyonunda tavlama yoluyla yapılan mikroyapı gelişimi karakterize edilmiştir. İlk ekzotermik kristalleştirme zirvesi için belirgin aktivasyon enerjileri Kissinger ve Ozawa denklemleri kullanılarak sırasıyla 281.33 ve 279.11 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Nükleasyon ve büyüme mekanizmalarını, yerel Avrami üssü kullanılarak 5 ila 80 K/dk arasında değişen ısıtma hızlarında belirlemişlerdir. Lokal Avrami üssü, kristalleşme ilerledikçe yavaş yavaş azalmıştır bu da çekirdeklenme oranının düştüğünü göstermektedir. Nükleasyon ve büyüme aktivasyon enerjilerini Ozawa-Flynn-Wall (OFW) denklemi ile hesaplamışlardır [18].

Chen Li-Zhen ve arkadaşları, doğrudan nitrasyonla heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX) hazırlanması sırasında yeni bir yan ürün oluşturmuşlardır. Seyreltici olarak

farklı oranlarda aseton ve diklorometan'ı silikon kromatografisi ürün karışımından 3,5-dinitro-1-oksijen-3,5-diazasikloheksanın ayrılması için kullanmışlardır. 3,5-dinitro-1-oksijen-3,5-diazasikloheksano'ı elemental analizi kullanarak karakterize etmişlerdir. Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, ¹H nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve kütle spektrometresi (MS), X-ışını tek kristalli difraktometre kullanılarak molekül yapıları aydınlatılmıştır. Sonuçlar, kristalin molekül ağırlığının 178.12 g/mol olduğunu göstermiştir. Bileşiğin ısı ile etkileşimi sonucunda bozunmasını incelemek için Diferansiyel tarama kalorimetresi-termogravimetrisini (DSC-TG) kullanmışlardır. 383.15 K (erime) ve 519.05 K'de (ayrışma) eğrileri gözlenmiştir. Kinetik parametreleri, Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemleri ve farklı ısıtma hızlarındaki TG verilerini kullanarak elde etmişlerdir. Termal ayrışma mekanizmasını incelemek için Coats-Redfern yöntemini kullanmışlardır. Sonuçlar, bileşiğin, düşük erime noktalı bir bileşik olduğunu göstermiştir. Kissinger denklemi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ve Ön-üstel faktör değeri sırasıyla şu şekildedir; 212.32 kJ.mol⁻¹ ve 6.20 x 10⁽²⁰⁾ s⁻¹ ' dir. Aktivasyon enerjisini ayrıca Flynn-Wall-Ozawa denklemini kullanarak hesaplamışlar ve 210.39 kJ.mol⁻¹ olarak elde etmişlerdir [19].

Yine 2015 yılında yapılan başka bir çalışmada Ornaghi ve arkadaşları, termoplastik poliüretan (TPU) numuneleri, ağırlıkça % 0, 1, 2, 5 ve 10 organofilik montmorillonit (OMMT) ile donatılmış enstrümantal kesikli bir karıştırıcı içindeki reaksiyonu sonucunda sentelemişlerdir. Fourier dönüşümü infrared spektroskopi (FTIR) analizinin içerik verileri TPU'nun oluştuğunu doğrulamıştır. Geçirgen elektron mikroskopisi yaapıdaki çeşitli kil dağılımını göstermiştir. X-ışını kırınımı analizi, TPU mikro yapısındaki değişiklikler, kristalinite derecesinde bir azalma ve kristal boyutunda bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Mekanik özellikler OMMT'nin birleşmesinin, TPU matrisi için güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. OMMT'nin dahil edilmesi TPU'nun kristalleşmesini ve termal stabilitesini de değiştirmiştir. Flynn-Wall-Ozawa Metodunun kullanımı ile nanoklavın daha belirgin bir aktivasyon enerjisine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [20].

Paluvai ve arkadaşları doymamış polyester (UP) ile sertleştirilmiş nanokompozitleri hem elyaf hem de montmorillonit killerini kullanarak hazırlamışlardır. Liflerin ve Cloisite 30B (C30B) nanoklavların mekanik özelliklerini, termal kararlılıklarını, ve UP sertleştirilmiş epoksi (Epoxy/UP) morfolojik davranışlarını sistematik olarak incelemişlerdir. Epoksi, UP ve Epoksi / UP sistemlerinin kimyasal yapılarını Proton Nükleer

manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ve Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresini kullanarak karakterize etmişlerdir. Nanokilin polimer matris içindeki homojen dağılımını geçirgenli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinden belirlemişlerdir. Epoksi/UP sistemi içerisindeki sisal liflerin ve C30B nanoklavların bir araya getirilmesi, mekanik ve termal özelliklerinde bir artış göstermiştir. Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemlerini kullanarak kompozitlerin termal bozunma kinetik değerlerini belirlemişlerdir. Koni kalorimetresi, UL-94 ve LOI testleri, liflerin ve nanoklavların eklenmesiyle matrisin yanma hızında bir azalma olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçlar, işlenmiş nanokompozitlerin, kompozitlerden daha yüksek termal kararlılığa ve daha iyi alev geciktirici özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [21].

2014 yılında yapılan başka bir çalışmada Wang ve arkadaşları, düşük erime sıcaklığına sahip olan polyester P-bisfenol AF 2.5 (BPAF 2.5) ve P-bisfenol A 2.5 (BPA 2.5) ve ve poli (oksibenzoat-ko-oksinaftoat) moleküler zincirine, sırasıyla% 2.5 mol BPAF/BPA ve tereftalik asit (TA) üniteleri vererek yüksek camsı geçiş sıcaklığı elde etmişlerdir. Wang ve arkadaşları bu çalışmada, poliester, P-BPA2.5'in izotermal ve izotermal olmayan oksidatif bozunma davranışını termogravimetrik analiz ile incelemişlerdir. Fourier dönüşümü infrared spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi analizleri ile polyester (P-HBA70) 'nın içeriğini araştırmışlardır. BPAF/BPA ünitelerinin P-HBA70 moleküler zincirine eklenmesi, polyesterlerin bozunma davranışını etkilemiştir. Kissinger, Kim-Park, Flynn-Wall-Ozawa ve Friedman yöntemleri aktivasyon enerjisinin hesabında uygulanmıştır. Bulunan aktivasyon enerji değerleri sırasıyla şu şekildedir: P-BPAF 2.5; P-HBA 70; P-BPA2.5 Bu çalışmada bununla birlikte, standart izo-iletkenlik yöntemiyle elde edilen sonuçlardan P-BPA2.5, izotermal atmosfer altında P-BPAF2.5'e kıyasla daha iyi bir termal kararlılık gösterdiğini belirtmişlerdir [22].

Rajeshwari ve arkadaşları farklı hacimlerdeki (% 0 - 20 hacim) alüminyum nitrit nanopartikülleri (n-AlN) içeren yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)'i eriyik bir karışımla hazırlamışlardır. Hazırladıkları kompozitlerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonlarını X-ışını kırınımı (XRD), yüksek çözünürlüklü geçirgenlik elektron mikroskopisi (HR-TEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile yapmışlardır. Kompozitlerin termal kararlılığını ve bozunma kinetiğini ise, Termogravimetrik analiz (TG) ile araştırmışlardır. HR-TEM mikrografları, AlN nanoparçacıklarının oldukça düzgün dağılımını ve aynı zamanda birbirine bağlanan uzun zincir gibi benzeri agregaların varlığını doğrulamıştır. AFM

görüntüleri ayrıca n-AIN'nin polimer matrisinde homojen dağılımını teyit etmiştir. AFM verilerinden pürüzlülük analizi, ortalama yüzey seviyesinden önemli bir dalgalanmanın olduğunu göstermiştir. Kinetik parametreleri, yani aktivasyon enerjisi (E_a), frekans faktörü (A) ve tepki sırası (n), Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve izo-iletken yöntemlerini kullanarak hesaplamışlardır. KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri ile yukarıdaki dört model tarafından hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a)'lar birbirine yakın sonuçlar vermiştir. AIN nanoparçacıklarının eklenmesi ise E_a 'yı artırmıştır [23].

Wu ve arkadaşları, değişik ve iki halkalı iyonik tuzu, nitrik veya perklorik asit ile reaksiyona giren proton gibi kullanılan 4-amino-3-hidrazino-5-merkaptol-1, 2,4-triazol'den sentezlemişlerdir. Molekül yapıları, Element analizi, IR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. Buna ek olarak, yanma ısısı oksijen bombası kalorimetresi ile ölçülmüştür ve yanma ısıları verilerine dayanarak oluşum ısınmaları hesaplanmıştır. İzotermal olmayan kinetik parametreleri, sırasıyla Kissinger yöntemi ve Ozawa-Doyle yöntemi ile hesaplamışlardır. Termal patlamanın kritik sıcaklığı ve termodinamik parametreleri de DSC sonuçları ile elde edilmişlerdir. Enerji özellikleri ve termal analizleri, iki tuzun enerjisel malzemeler içerisinde potansiyel bir uygulama yapabileceğini doğrulamıştır [24].

Feng ve arkadaşları, saf ve modifiye edilmiş silika ile doldurulmuş polikarbonat (PC) nanokompozitleri basit eriyik kompozisyonuyla hazırlamışlardır. Kompozitlerin termal bozunma davranışı, termogravimetrik analiz ve diferansiyel tarama kalorimetresi (TGA / DSC) ile araştırmışlardır Termal bozunma mekanizmasını anlayabilmek için, gaz halindeki ve katı bozunma ürünlerinin kimyasal yapılarını, kızılötesi spektrometresi-termogravimetrik analiz ile (TGA/FTIR) incelemişlerdir. Termal bozunum kinetiğini analiz etmek için Kissinger Akahira Sunose (KAS) ve Flynn Wall Ozawa (FWO) yöntemlerini kullanmışlardır. Yüksek termal bozunma sıcaklığı her iki nanopartikül tipini de matris içerisine dahil ederek oluşturmuştur ve kütle kaybı oranı artmıştır. Bozunma işlemi için DSC eğrilerine göre absorpsiyon eğrilerinin sayısının ve konumunun değiştirilmesi, bileşimlerin bozunma mekanizmasının düzgün PC'den farklı olduğunu ifade etmektedir. TGA analizi, termal ayrışma sırasında PC ve silis nanoparçacıkları arasında alkoliz reaksiyonu olduğunu doğrulamıştır. TGA/FTIR sonuçları kompozitlerin termal bozunması sırasında yeni bir bozunma sonucunda uçucu maddesinin üretilmediğini kanıtlamış, ancak silis nanopartiküller

ekleyerek toplam gaz halindeki ürünlerin toplam miktarlarının azaldığını görmüşlerdir. Her iki kompozitin bozunma aktivasyon enerjileri, özellikle modifiye edilmiş silika ile, düzgün PC'ye kıyasla önemli ölçüde artmıştır [25].

Suganuma ve arkadaşları yaptıkları çalışmada vinil ester reçine ve mikro gümüş tanecikleri kullanarak elektrik iletken yapıştırıcı maddesini başarıyla üretmişlerdir ve sonra bu yapıştırıcı maddeleri herhangi bir katalizatör ya da reaksiyon başlatıcısı olmadan ısı ile küreletmişlerdir. Küreleme sıcaklığı için 200 °C'nin üzerine çıkmışlar ve sertleştirme için yaklaşık 30 dakika tutmuşlardır. Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi analizinden yapışkanlardaki çift bağların yaklaşık % 98.88'e kadar yüksek bir dönüşüme ulaştığını görmüşlerdir. Isıyla katlaşıp sertleşen ürünlerin küreleme kinetiği Ozawa metodu kullanılarak incelenmiş ve sabit bir aktivasyon enerjisi (Ea) hesaplanmıştır. Küreleme kinetik denklemi $E = 94.32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ile $d \alpha / dt = (17.70) (1 - \alpha)^{1.41} e^{-94.32 / RT}$ olarak elde edilmiştir. Kinetik denklemden hesaplanan veriler, deneysel verilerle uyumludur. Bu durum, Ozawa metodunun küreleme kinetiklerini etkili bir şekilde değerlendirebileceğini göstermektedir. Ayrıca, Ozawa yöntemiyle ısıyla sertleşen elektrik gücüyle oluşan iletken yapıştırıcının küreleme kinetiğinin kapsamlı ve derinlemesine anlaşılmasını sağlamıştır [26].

Chen ve arkadaşları, yeni bir bor-silikon hibrid polimer (PASB)'i, fenilboron diklorür ve diklorometilsilan arasındaki polikondensasyondan Grignard reaktifi ile sentezlemişlerdir. PASB'nin yapısı, fourier dönüşümü infrared spektrumları, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak karakterize edilmiştir. PASB'nin kürlenme davranışı izotermik olmayan diferansiyel tarama kalorimetresi ile araştırılmış ve kinetik parametreler Kissinger ve Ozawa'nın yöntemleriyle belirlenmiştir. Aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 104.4 ve 107.7 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmış ve olması gerekene göre oldukça yakın sonuçlar elde etmişlerdir. T(i0) (452.0 K) ve T(f0) (554.0 K) arasında bir sertleştirme sıcaklığı seçmenin mantıklı olduğunu öne süren reçine sistemi için makul bir iyileştirme sağlanmıştır. Önceki çalışma örneklerindeki gördüğümüz gibi bu çalışmada da kürlenmiş PASB reçinesinin termal kararlılığı, azot atmosferi altında termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. % 5 kütle kaybının (Td (5)) sıcaklığı 610.1 °C, ve 1000 °C'deki kalıntı % 87.8 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, sertleşmiş PASB reçinesinin mükemmel termal özellikler sergilediğini göstermektedir [27].

Saltan ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada, polimerize olabilen vinil şekerlerinin sentezini ve karakterizasyonlarını araştırmışlardır. Karbonhidrat içeren polimerleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Polimer türevlerinin termal davranışlarını DSC ve TG kullanılarak analiz etmişlerdir. Polimer türevlerinin moleküler ağırlık dağılımını ise GPC ile analiz etmişlerdir. Moleküler yapılarını; FT-IR ve ¹H-NMR spektrofotometre ile analiz etmişlerdir. Kopolimerlerin molekül ağırlığının termal kararlılığını etkileyebileceğini bulmuşlardır. Termal analiz verilerine göre kopolimerlerin termal kararlılığı azalırken, molekül ağırlıklarının arttığı görülmüştür [28].

Kaya ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada 2-hidroksi-3-metiloksi-1-(4-metoksifenil)-3-oksopropil metakrilat (HMOPMA) ve metil metakrilatın (MMA) [poli (HMOPMA-co-MMA)] kopolimerini serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Oluşan kopolimerin bileşimindeki HMOPMA ve MMA birimlerinin yüzdeleri sırasıyla % 19 ve % 81'dir. Poli(HMOPMA-co-MMA)'ın çözünürlük parametresini $10.3 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ olarak bulmuşlardır. İzotermal olmayan koşullar altında başlangıç oranı olarak 1/1 için termal parçalanma mekanizması ve aktivasyon enerjilerini, termogravimetrik çalışmalardan elde ettikleri sonuçlardan belirlemişlerdir. Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemlerini kullanarak poli(HMOPMA-co-MMA)'ın ayrışma aktivasyon enerjisini sırasıyla 119.99 kJ/mol ve 125.34 kJ/mol olarak hesaplamışlardır[29].

3. GENEL BİLGİLER

3.1. Polimer

Polimerler, yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Birbirleri ile kovalent bağ yaparlar ve bu bağlar sonucunda türlü yapılar oluştururlar. Polimerde tekrar eden birimlere "mer" denir.



Şekil 3.1. Poli(vinil klorür) (PVC) ve –mer kimyasal yapıları

3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahiptir. Bu nedenle sınıflandırılırken gruplara ayırarak ifade edilmesi daha doğrudur.

- Kaynağına göre polimerler (doğal polimerler, sentetik polimerler),
- Yapılarına göre polimerler (organik polimerler, inorganik polimerler),
- Sentez yöntemine göre polimerler (kondenzasyon polimerleri, katılma polimerleri),
- Monomer çeşitlerine göre polimerler (homopolimerler, kopolimerler),
- Uzaydaki yapılarına göre polimerler (stereospesifik polimerler),
- Makromolekül zincirinin şekline göre polimerler (düz zincirli polimerler, ağ yapılı polimerler, dallanmış polimerler),
- Isısal davranışlarına göre polimerler (Termoplastik polimerler, termosetting polimerler),
- Makromoleküldekimer bileşimine göre polimerler (poliolefinler, poliakrilatlar, poliesterler, poliamidler vb.).

3.3. Polimerlerin Sentezi

Monomer molekülleri polimere iki yolla dönüştürülür:

1. Kondenzasyon polimerizasyonu

2. Katılma polimerizasyonu

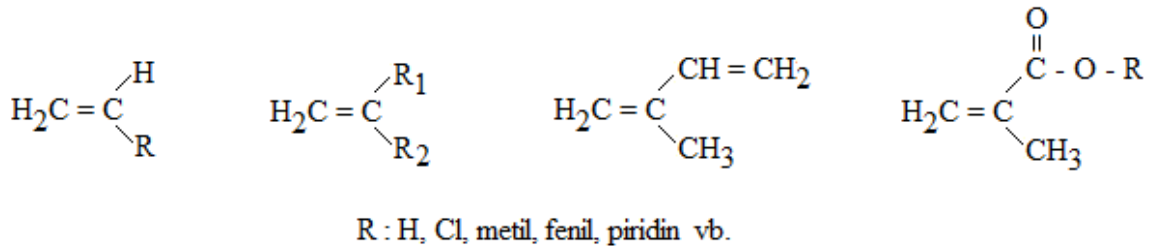
Katılma polimerizasyonu da kendi içinde ikiye ayrılır:

a-)Serbest radikalik polimerizasyon

b-)İyonik(anyonik ve katyonik) polimerizasyon

3.4. Serbest Radikalik Polimerizasyon

Serbest radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler genel olarak olefinik, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde yapılara sahiptir.



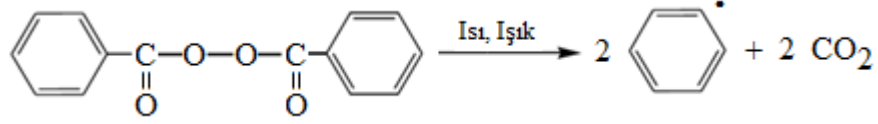
Şekil 3.2. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller de komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Biri pi, diğeri sigma bağı olmak üzere çift bağlıdır. Sigma bağları, pi bağlarından %30 daha kuvvetlidir.

Radikal polimerizasyonda, serbest radikaldeki tek elektron, monomer molekülüne yaklaşır ve çift bağdaki pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çeker ardından normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Aynı spini içeren elektron, monomerin diğeri ucuna itilir. Böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

3.4.1. Serbest Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Başlatıcılar

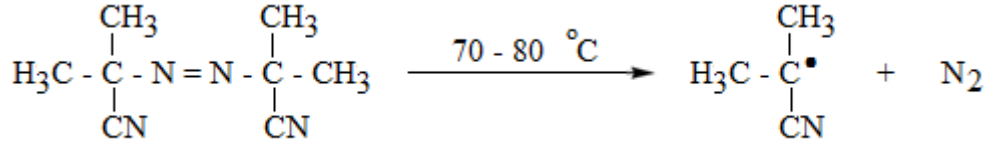
Serbest radikalik polimerizasyonda organik peroksitler ve azo bileşikler yaygın kullanılan başlatıcılardır.



Şekil 3.3. Benzoil peroksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

Peroksit Bileşikleri: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alır. Örnek olarak, benzer bileşiklere sahip olan benzoil 6 peroksit ve bisfenilasetil peroksit verilebilir. Bisfenilasetil peroksit bileşiği 0 °C'de parçalanırken, benzoilperoksit 60-70 °C'de fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.

Azobisizobütironitril (AIBN); 60-70 °C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.



Şekil 3.4. Azobisizobütironitril (AIBN)'nin parçalanma reaksiyonu

Yukarıda bahsedilen başlatıcılar haricinde dikünil peroksit, N-nitrosoakrilanilit, p-brombenzen diazo hidroksit, trifenilmetil azobenzen, tetrafenil süksinonitril ve persülfatlar da vardır.

3.5. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon reaksiyonları laboratuvarında ya da endüstriyel amaçlar için çeşitli koşullarda gerçekleştirilmektedir. Polimer sentez reaksiyonlarının oluşturulduğu sistemleri dört gruba ayırarak inceleyebiliriz [2].

3.5.1. Çözelti polimerizasyonu

Bu polimerleşme şeklinde ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcı bulunur. Bu reaksiyonda monomerin ve polimerin iyice çözülmesi gereklidir. Bu polimerleştirme reaksiyonunun en büyük avantajı, çözücünün veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalmasıdır. Böylece sıcaklık kontrolü kolaylaşır. Ancak çözeltide çözücü olduğu için polimerizasyon hızı yavaşlar ve çözücünün zincir transfer reaksiyonları sonucu, molekül ağırlığında büyük bir oranda düşme gözlenir. Akrilonitril, glisidil metakrilat, vinilasetat, etilen vb. bu metoda göre polimerleştirmektedir.

3.5.2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu

Blok polimerizasyonu, kütle polimerizasyonu olarak da bilinmektedir. Bu polimerleşme reaksiyonunda monomer, direk olarak ya da bir takım katkı maddeleri ile birlikte belli sıcaklıkta ve basınçta gerçekleştirilir. Bu polimerizasyonda yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı nadirdir. Bundan dolayı saf polimerlerin sentezi kütle polimerizasyonu ile oluşturulmaktadır.

Bu tür polimerizasyon reaksiyonunda, polimerleşme boyunca zincirlerin boyu yavaş yavaş artar ve yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri reaksiyonun son aşamalarında oluşur. Bundan dolayı kütle polimerizasyonu, kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerin polimerleşmesi için uygun bir yöntemdir. Böylece reaksiyon ortamının viskozitesi hızlı bir şekilde yükselmez ve reaktantların karıştırılmasını sağlamaktadır.

3.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı için su koyulur. Çoğu monomer suda çözünmez ve su ile karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılır (su-zeytinyağı karışımı gibi). Süspansiyon polimerizasyonunda iyi bir karıştırma yapılır ve monomer su içerisine damlalar halinde dağıtılır ve bu şekilde faz ayrılması önlenmiş olur. Su içerisinde dağılan monomer damlaları su içerisine dağılır ve bu damlaların çapı 0.1-5 mm arasında değişmektedir. Aynı zamanda ortama monomer damlalarının birleşmesini engelleyen ve stabilizör denilen kimyasallar eklenir. Stabilizatör kullanılmasının sebebi ise, stabilizatör organik karakterdeki monomer haldeki damlalar ile polar su moleküllerinin temas yüzeylerini azaltmaktadır.

3.5.4. Emülsiyon polimerizasyonu

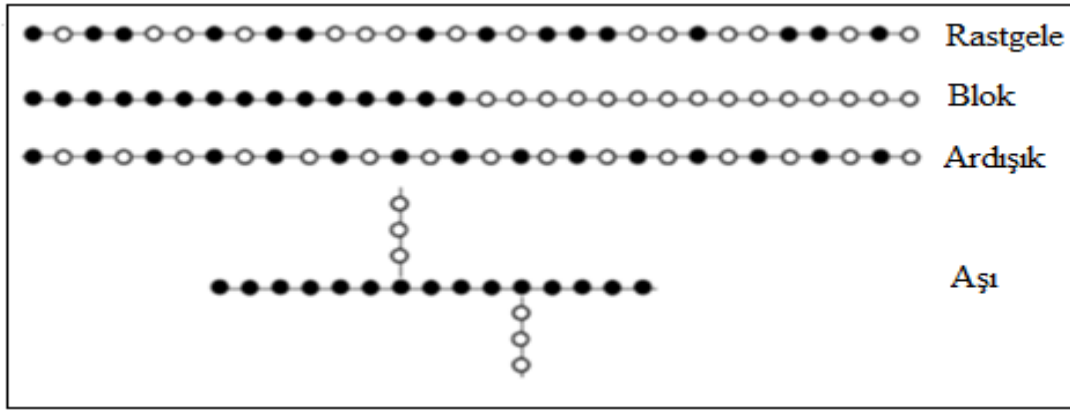
Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibidir. Yani su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon yöntemidir. Süspansiyon polimerizasyonundan farklı kılan özellik, emülsiyon polimerizasyonunda organik olmayan ve sudas çözünen bir başlatıcı

kullanılabilir olmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonu diğer polimerizasyon tekniklerinden, hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer elde edilmesi yönüyle daha avantajlıdır.

3.6. Kopolimer

Yapısında iki farklı kimyasal içeren ve iki farklı polimer birleştirilerek oluşturulan yapıya kopolimer denir.

A ve B gibi farklı kimyasal bileşime sahip iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş şeklini etkileyen faktörler, uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizmasıdır. Polimer ana zincirleri üzerinde A ve B birimlerinin diziliş biçimine göre kopolimerler rastgele, ardışık, blok ve aşı kopolimer olmak üzere dört grupta incelenir.



Şekil 3.5. Kopolimer türleri

Rastgele kopolimerde, monomerlerin her ikisinin dağılımı zincir boyuncadır. Zincirin genişlemesi sırasında, her iki monomerin birleşmesi reaktivitesine göre gerçekleşir.

Blok kopolimerde, Kimyasal yapısı farklı iki monomer zincirinin uçları birbirine bağlanır ve bu bağlanma sonucunda blok kopolimer oluşur. A ve L monomerlerinin oluşturduğu iki bloklu kopolimerde zincirin bir bölümünü A kopolimeri diğer bölümünü ise L kopolimeri oluşturur. Bu, iki bloklu bir kopolimerdir.

Ardışık kopolimerde, monomerler polimer zincirinde düzenli ve sıralı bir şekilde bulunur. Ardışık kopolimerlerin özellikleri; kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklıdır.

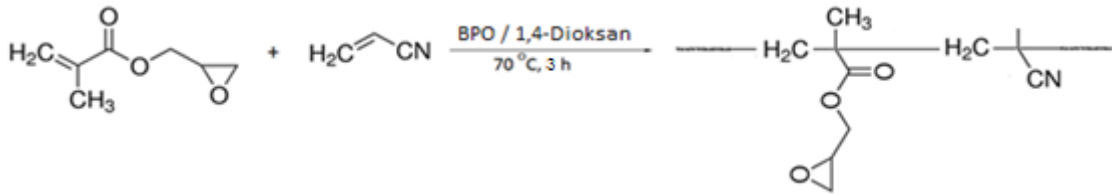
Aşı kopolimerlerde, Kimyasal yapısı birbirinden farklı iki polimer zinciri, zincir sonlarının dışında kalan bir noktadan birbirlerine bağlanır. Bağlandıkları noktaya da aşılama noktası denir. Aşı kopolimerin özellikleri, kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerini göstermektedir.

Terpolimer

Kimyasal yapıları farklı üç monomer bir kopolimer zincirinde bulunuyorsa terpolimer ismi verilir. Termopolimere örnek verilecek olursa akrilonitril, bütadien ve sitirenden ABS şeklinde adlandırılan ticari kopolimer elde edilmektedir.

3.6.1. Kopolimer sentezi reaksiyonu

Kopolimer sentezi reaksiyonu Şekil 3.6’da sunulmuştur.

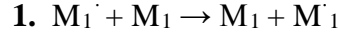


Şekil 3.6. Kopolimer sentezinin oluşum reaksiyonu

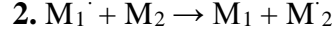
3.6.2. Kopolimerlerde reaktiflik oranlarının bulunması

Reaktiflik parametrelerinin deneysel olarak belirlenmesi için, monomerlerin başlangıç karışımları farklı oranlarda ve düşük dönüşümlerde (pratikte % 15’e kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerizasyona uğrattılır [30]. Bu koşullarda oluşturulan kopolimer örneklerinin bileşimlerini belirleyen yöntemler; elementel analiz, kimyasal grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, fiziksel ölçümler, ultraviyole, infrared ve nükleer magnetik rezonans yöntemleridir. Monomerler aktiftir. Bu aktifliklerinden dolayı iki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimleri farklı olabilir. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine oranla az veya çok oluşu yapılarında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden kaynaklıdır. Genel olarak, iyi bir kopolimerleşme için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır [31].

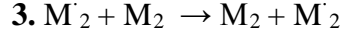
Kopolimerleşmenin oluşum mekanizması şu şekildedir:



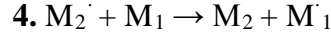
$$V_{11} = -d [M_1 /dt) = k_{11} [M_1][M_1 \cdot]$$



$$V_{12} = -d [M_2 /dt) = k_{12} [M_2][M_1 \cdot]$$



$$V_{22} = -d [M_2 /dt) = k_{22} [M_2][M_2 \cdot]$$



$$V_{21} = -d [M_1 /dt) = k_{21} [M_1][M_2 \cdot]$$

Burada - M[·] büyüyen zincirleri, k ise çoğalma sabitini göstermektedir.

3.6.3. Monomer reaktivite oranlarının hesaplama yöntemleri

Monomer reaktivite oranlarının sayısal değerleri farklı yöntemlerle bulunabilir. Farklı beslenme oranlarında deneyler yapılır ve kopolimer örnekleri hazırlanır. Ardından kopolimer örneklerindeki monomerlerden birisinin miktarı belirlenir. Bu şekilde, monomer beslenme oranı-kopolimer bileşimi ile ilgili bağlantı kurulur. Monomer reaktivite oranlarını tayin etmek için farklı yöntemler kullanılabilir. Bunlar;

- 1) Mayo-Lewis (M-L)
- 2) Kelen-Tüdös (K-T)
- 3) Finemann-Ross (F-R)
- 4) Extended-Kelen-Tüdös (EKT)
- 5) RREVM bilgisayar non-lineer metodları
- 6) Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler (NLLS) yöntemleridir.

Bu yöntemlerden kopolimer sistemi için uygun olanları kullanılır ve r₁ , r₂ değerleri belirlenir.

3.6.4. Kelen-Tüdös (K-T), Finemann-Ross (F-R) ve Extended Kelen-Tüdös (EKT) yöntemi ile reaktivite oranlarının bulunması

K-T yöntemi ile reaktivite oranını hesaplayabilmek için, farklı monomer bileşimlerinde düşük dönüşüm oranlarında polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin bileşimi, element analizi, ¹H-NMR spektrumu, IR spektrumları yardımıyla belirlenir. Başlangıç

monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanılarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla K-T parametreleri hesaplanır [32].

$$F = M_1 / M_2 \quad f = m_1 / m_2 \quad G = F (f-1) / f \quad H = F^2 / f$$

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} H_{\min}} \quad \zeta = H / (\alpha + H) \quad \eta = G / (\alpha + H)$$

Burada M_1 ve M_2 monomer besleme bileşimi ve m_1 ve m_2 monomerlerin kopolimerdeki bileşimleridir.

Hesaplanan bu parametrelerden η değerine karşı ζ değeri grafiğe geçirilirse 3.1 ifadesine göre bir doğru oluşturulur. Bu doğrunun eğimi $(r_1 + r_2 / \alpha)$ değerini, kayması ise $-r_2 / \alpha$ 'yı verir [32]. Bu veriler kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri bulunur.

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \zeta - r_2 / \alpha \quad (3.1)$$

F-R yöntemiyle reaktivlik oranı hesaplamak için K-T parametrelerinden hesaplanmış olan G ve H değerleri grafiğe geçirilir. 3.2 ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir.

$$G = r_1 H - r_2 \quad (3.2)$$

Bu doğrunun eğimi r_1 , kayması r_2 'yi verir [33].

Kelen ve Tüdös tarafından dönüşüm oranlarının reaktivlik oranına etkisinin fark edilmesiyle K-T yöntemine alternatif olarak Extended Kelen-Tüdös (EKT) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem % 45 dönüşüme kadar reaktivlik oranlarıyla ilgili güvenilir sonuçlar verir.

EKT yönteminde $F = M_1 / M_2$ yerine ortalama bir F değeri kullanılır. Walling ve Briggs z sabiti kullanılmış ve şu şekilde ifade edilmiştir.

$$Z = \log (1 - \zeta_1) / I \log (1 - \zeta_2)$$

ζ_1 ve ζ_2 kısmi molar dönüşümdür ve şu şekilde ifade edilir;

$$\zeta_1 = \zeta_2 f / F \quad \zeta_2 = w (\mu + F) / (\mu + F) / 100$$

burada w ağırlıkça dönüşümdür ve $\mu = Mw_2 / Mw_1$ dir.

$$F = f / z \quad H = F^2 / f \quad \text{ve} \quad G = F (f-1) / f$$

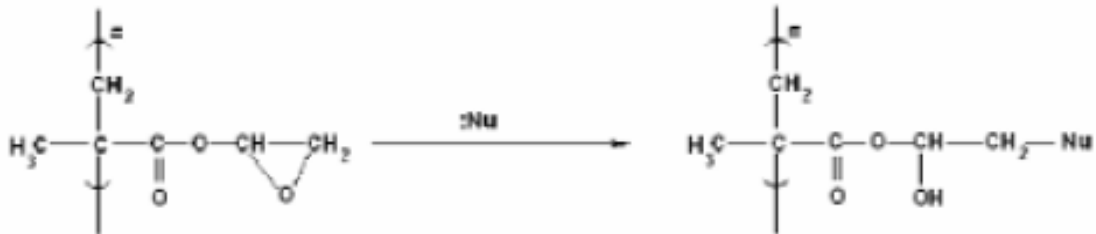
F için z nin yer değiştirmesi ile

$$H = f / z^2 \quad \text{ve} \quad G = (f-1) / z$$

3.7. Glisidil Metakrilat (GMA) Homopolimeri

Glisidilmetakrilat (GMA) monomerinin endüstri alanında kullanımı yaygındır. Bu monomer ticari açıdan büyük önem taşımaktadır. Homojen ve heterojen polimer ağ yapılarının hazırlanmasında kullanılır. Polimer kimyası ve teknolojiye önemli bir yere sahiptir. GMA içeren polimerler, kolaylıkla dönüştürülebilen oksiran grupları içerdiği için büyük avantaj sağlamaktadır. GMA polimerleri ilaç ve bio molekül bağlama gibi özelliklere sahiptir [34]. Poli(GMA)'nın diğer bir avantajı da yüzey epoksi grupları fazla ve polistirenden daha hidrofilik olmasıdır. Poli (GMA) partikülleri sulu ortamda süspansiyon polimerizasyonu ile veya çok basamaklı reaksiyon sonucunda çekirdek polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Son yıllarda glisidil metakrilat ve diğer akrilik monomerlerin dispersiyon kopolimerizasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca eş boyutlu hazırlanmış mikrokürelere manyetik özellik kazandırılarak protein saflaştırılması da son zamanlarda yapılan önemli çalışmalardandır [35,36].

GMA polimerleri içindeki epoksi grupları, oluşan ürüne yeni fonksiyonellikler kazandırır. Epoksi grubunun reaksiyona girme özelliği yüksektir [34]. Epoksitler, halka açılması reaksiyonu sonucunda nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu oluşturur (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. GMA'nın nükleofilik yer değiştirme tepkime mekanizması

Epoksiler üç üyeli bir halkanın 60°C'lik açılara sahip geometrisini bulundurdıklarından dolayı halka bağlarını oluşturan orbitaller örtüşme maksimum düzeyde yapamazlar. Bundan dolayı epoksi halkaları gergindir. Bu halkaların gergin olması ve C-O bağlarının polar olması diğer eterlere göre epoksitleri daha aktif hale getirmektedir [37].

Dolayısıyla üç üyesi olan gergin bir halkanın açılması sonucu daha düşük enerjiye sahip ve daha kararlı bir ürün elde edilir. PGMA polimerine imminodi asetik asit eklenir ve

epoksi halkaları açılır. PGMA mikrokürelerinin yapısında hem –OH fonksiyonel grubu oluşması hem de C=O yoğunluğunun artması sağlanmış olur. Bu durum oluşan yeni polimerik yapının, daha düşük enerjili ve daha kararlı olmasını sağlar.

3.8. Akrlonitril (AN) Homopolimeri

Akrlonitril monomerinin endüstride kullanım alanı oldukça geniştir. Örnek verecek olursak; akrilik elyaf, reçine ve plastik gibi çok çeşitli organik ürünlerin sentezinde önemli rolü vardır. Akrlonitril doğal bir madde değildir(1995'te 4.6 milyon ton). Belirtmek gerekir ki akrlonitril mesleki açıdan risk oluşturabilen bir monomerdır. Akrlonitrilin sağlık ve çevre üzerindeki etkileri için detaylı bir inceleme, araştırma ve değerlendirmeler yapılmıştır [38-49].

Ülkemizde, büyük bir yıkım yaratan 17 Ağustos 1999'da Marmara Bölgesi'ndeki deprem sonrasında , Yalova ilinde akrilik elyaf üreten AKSA (Akrilik Kimya Sanayii)nın, akrlonitril depolamada kullandığı sekiz tanktan üçünde taban ve tavan saclarında genleşme sonucu çatlamlar oluşmuş; sıvı olarak suya, toprağa, buharlaşarak da havaya karışan akrlonitril toksik etkiler oluşturmuştur.

3.8.1. Akrlonitrilin özellikleri

Akrlonitril reaktif bir bileşiktir [49-51]. AN, siyanoetilen, vinil siyanür, VCN; Acrylon®, Carbacryl®, ENT 54®,Fumigrain®, Acritet®, Miller'sFumigrain®, TL 314®, Ventox®), aktif bir vinil ve siyanür grubu içerir. Akrlonitrilin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Akrilonitrilin kimyasal ve fiziksel özellikleri

IUPAC adı	2-propennitril
Moleküler formül	C ₃ H ₃ N
Yapısal formül	H ₂ C=CH-C=N
Molekül ağırlığı	53.06 g/mol
Fiziksel hal (25°C)	Berrak, renksiz sıvı, uçucu
Yoğunluk (d ₄ ²⁰) (d ₄ ²⁵)	0.8060 g/ml 0.8004 g/ml
Çözünürlük	Su (20°C'de 7.35 ml/200ml) aseton,eter,etanol, benzen, tolüen, karbon tetraklorür'de çözünür.
Kaynama noktası (760 mmHg)	77.3°C
Buhar basıncı	13.3 kPa
Bağıl buhar yoğunluğu	1.83(hava=1)
Parlama noktası	0°C (açık kap) -4.4°C (kapalı kap)
Parlama limitleri (25°C)	%3.05 (alt sınır) %17.0 (üst sınır)
Koku alma eşik limit değeri (havada)	40.4 mg/m ² (ortalama 18.6 ppm) Keskin , soğan/sarımsak kokulu
Stabilite	Parlayıcı ve patlayıcı Kolaylıkla polimerize olur

Akrilonitril bazı kimyasallar ile tepkime vermez. Örneğin; kuvvetli oksidanlar, brom, bakır, gümüş nitrat, kuvvetli asitler, kuvvetli bazlar, amonyak ve aminler. Metallerle karşı ise korozif özelliklidir [41,44,47].

Endüstride % 99.5 saflıktaki akrilonitril kullanılır. Sıvı akrilonitril, kendiliğinden yada ısı, ışık ve çeşitli kimyasalların etkisiyle polimerize olur; Bu nedenle, hidrokinonomonometil eter (MEHQ) gibi inhibitörler kullanılarak oturtulmuş edilir [38,40,44].

3.8.2. AN homopolimerinin üretimi

Akrilonitril, ilk 1893'te, etilen veya akrilamid siyanohidrinin fosfor pentoksit ile dehidratasyonu sonucu hazırlanmıştır [38,43]. Akrilonitril eldesi için çeşitli yöntemler söz konusudur.

Bunlar şu şekildedir:

- Propilen veya propanın amoksidasyonu,
- Etilen siyanohidrinin dehidratasyonu,
- Asetilen üzerine hidrojen siyanür ilavesi,

- d) Amonyak ile propanalin verdiği reaksiyon,
- e) Propionitrilindehidrojenasyonu,
- f) Propilenin nitrik oksitle katalitik reaksiyonudur [39,40,41].

Akrilonitril, endüstriyel anlamda, 1940'ların başında ilk kez ABD'de ve Almanya'da , etilen siyanohidrinin katalitik dehidratasyonu yöntemi kullanılmış ve bu yöntem sonucunda sentezlenmiştir. Bu yıllarda ve sonraki yıllarda akrilik elyafa olan talep artmıştır. Bunun etkisiyle propilen amoksidasyonuna dayalı olan "Sohio Prosesi" geliştirilmiştir [38]. Günümüzde, her yıl Sohio prosesi ile yaklaşık 4.6 milyon ton % 90'ından fazla miktarda akrilonitril üretilmektedir. Akrilonitril üretimi yapan başlıca ülkeler; ABD, Batı Avrupa ülkeleri, Japonya, Uzak Doğu ülkeleri ve Meksika ABD, total üretimde yaklaşık % 30'luk bir oran ile en büyük üreticidir. Asya ülkelerinde de üretimi yapılmış ve önemli bir yere sahip olmuştur.Sözü edilen asya ülkeleri Tayland ve Güney Kore'dir [38,43].

3.8.3. AN Homopolimerin kullanım alanları

Akrilonitril monomerinin kullanım alanları oldukça geniştir.

a) Akrilik ve modakrilik elyaflar

Akrilik ve modakrilik elyaf üretimi akrilonitrilin en büyük kullanım alanıdır [45]. Akrilik elyaflar, ko -monomere sahiptirler. Akrilonitril oranı, ağırlıkça % 85 ve üzerinde olan elyaflar, "akrilik", % 35-85 arasında olanlar ise "modakrilik" olarak adlandırılırlar [38]. Akrilik ve modakrilik elyaflar, yüne benzemeleri ve hidrofob olmaları nedeni ile tekstilde geniş bir kullanım alanına sahiptirler [14]. Ayrıca modakrilik elyaflar, özellikle ısıya dayanıklıdır. Bundan dolayı alev ile tepkime vermez ve yanmaz iş kıyafetlerinin üretiminde; akrilik elyaflar ise hava kirliliği kontrolü gibi alanlarda bir takım filtrelerin yapımında kullanılırlar [38,40,14,18].

b) Akrilonitril-Butadien-Stiren (ABS) ve Stiren-Akrilonitril (SAN) reçineler:

ABS reçineler, büro makineleri, telefon, boru, bavul gibi malzemelerin yapımında; SAN reçineler ise ışık, oksijen gibi etkenlere dayanıklıdır ve şeffaftır. Bu özelliklerinden dolayı otomotiv sanayiinde (motorlu taşıtların farları, panelleri) ve bazı küçük ev aletlerinin yapımında kullanılır [38,40,45,51].

c) Naylon üretimi

Akrilonitril, naylon 6/6 üretiminde heksametilendiamin (HMDA) elde edilmesi gerekir. HMDA'nın oluşumu için adiponitril sentezi gereklidir. Böylece akrilonitril, adiponitrilin sentezinde kullanılır.

d) Akrilamid

Akrilamid, akrilonitrilin hidrolizasyon reaksiyonu sonucu oluşur. Kağıt üretiminde, maden endüstrisinde, atık su arıtımında, toprak stabilizasyonunda, poliakrilamid jellerinin üretiminde kullanılır [38,40,42,50].

e) Diğer kullanım alanları

Bazı akrilonitril ko-polimerleri, besinler, tarımda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler ve ilaçlar için ambalaj materyali olarak özel uygulama alanları bulmuştur [38].

Akrilonitril karbon elyafların üretiminde kullanılır ve bu üretim alanı giderek gelişmektedir. Karbon elyafı poliakrilonitril elyafının pirolizi sonucu oluşur. Dayanıklılığın artırılması amacıyla havacılık, savunma ve uzay endüstrilerinde kullanılır [38].

Akrilonitrilden, organik sentezleme yoluyla siyanoetil grubu eldesi için yararlanılır [53].

Pamuğun siyanoetilasyonunda [16]; kozmetikler, yapışkanlar, korozyon inhibitörleri ve suarıtma reçinelerinde kullanılan yağ aminlerinin ve iyon değiştirici reçinelerin üretiminde [38]; bunun yanında, boyalar, yüzey aktif ajanlar gibi kimyasal maddelerin sentezinde [52] kullanılmaktadır.

Akrilonitril klinikte de önemli kullanım alanlarına sahiptir. Örneğin, yüksek geçirgenlikli diyaliz sistemleri, Langerhans adacıkları implantları için kaplama membranı ve yumuşak protez materyali üretiminde yararlanılır [53,54]. Geçmişte, tütün ve tahıllar için fumigant olarak yaygın bir şekilde kullanılan akrilonitril içeren birçok pestisit, günümüzde uygulamadan kaldırılmıştır [38,51,52].

3.9. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi ve Termal Bozunma Metodları

3.9.1. Isısal geçişler

Polimerlerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen etkenler; yumuşama sıcaklıkları (T_g) ve kristal erime sıcaklıkları (T_m)'dir. Kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı T_g ve T_m ' in altında olmalıdır. Eğer bir polimer,

plastik olarak kullanılacaksa mutlaka Tg' nin üzerinde, Tm 'in de altında bir sıcaklık değerinde olmalıdır. Polimer erime sıcaklığı Tm' de katı halden sıvı hale geçer. Yumuşama sıcaklığı Tg' de ise katı halden elastik hale geçiş gerçekleşir.

Polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek için ısıl geçişleri belirlemek gerekir. Örnek verecek olursak, spesifik hacim, kırılma indisi, dielektrik sabiti sıcaklık ile değişecektir. Bu değişim camlaşma ve erime sıcaklık grafiklerinde kesiklikler olarak kendini gösterir. Böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. DTA ve DSC gerek Tg gerekse Tm 'nin belirlenmesinde hızlı ve kolay sonuç veren termal yöntemlerdir. Bundan dolayı en yaygın kullanılan iki metottur.

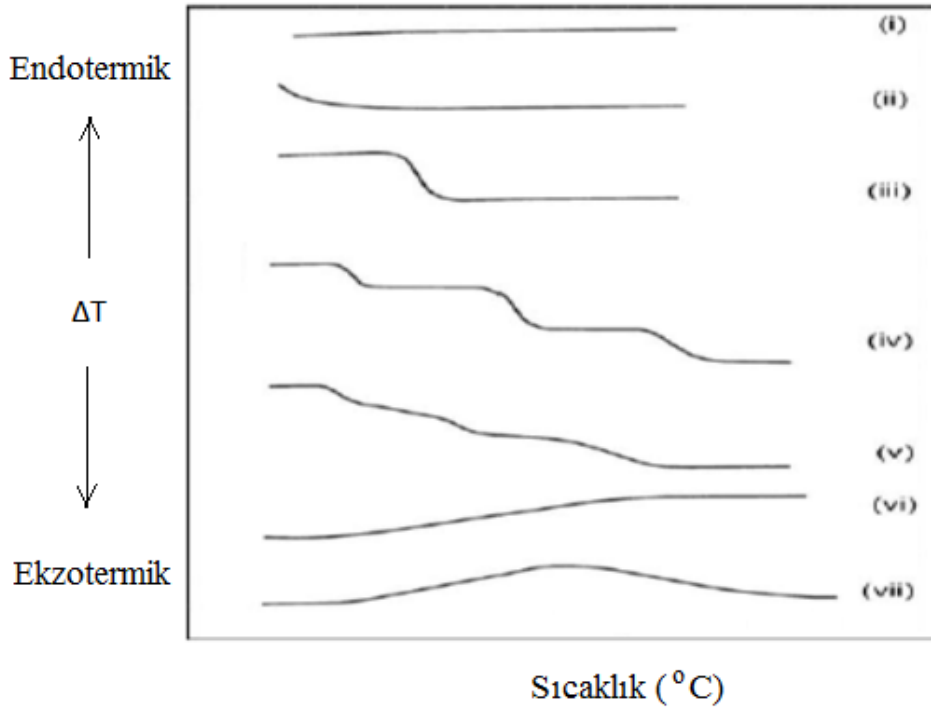
3.9.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Uygun çevre şartlarındaki, birisi referans madde diğeri incelenen örnek olmak üzere iki adet mikro kalorimetre bulunur. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanan güçler arasındaki fark şudur: Örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

3.9.3. Diferansiyel termal analizi (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki fark ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir tepkime oluşursa incelenen numunenin sıcaklığı referans sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir tepkime ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

Termogravimetrik ağırlık kaybı hızı, sıcaklığın veya sürenin fonksiyonu olarak kaydedilir. DTG'nin kullanılmasının asıl amacı ağırlık kaybının en fazla (maksimum) hangi sıcaklıkta oluştuğunun görsel olarak gözlenmesini kolaylaştırmaktır.



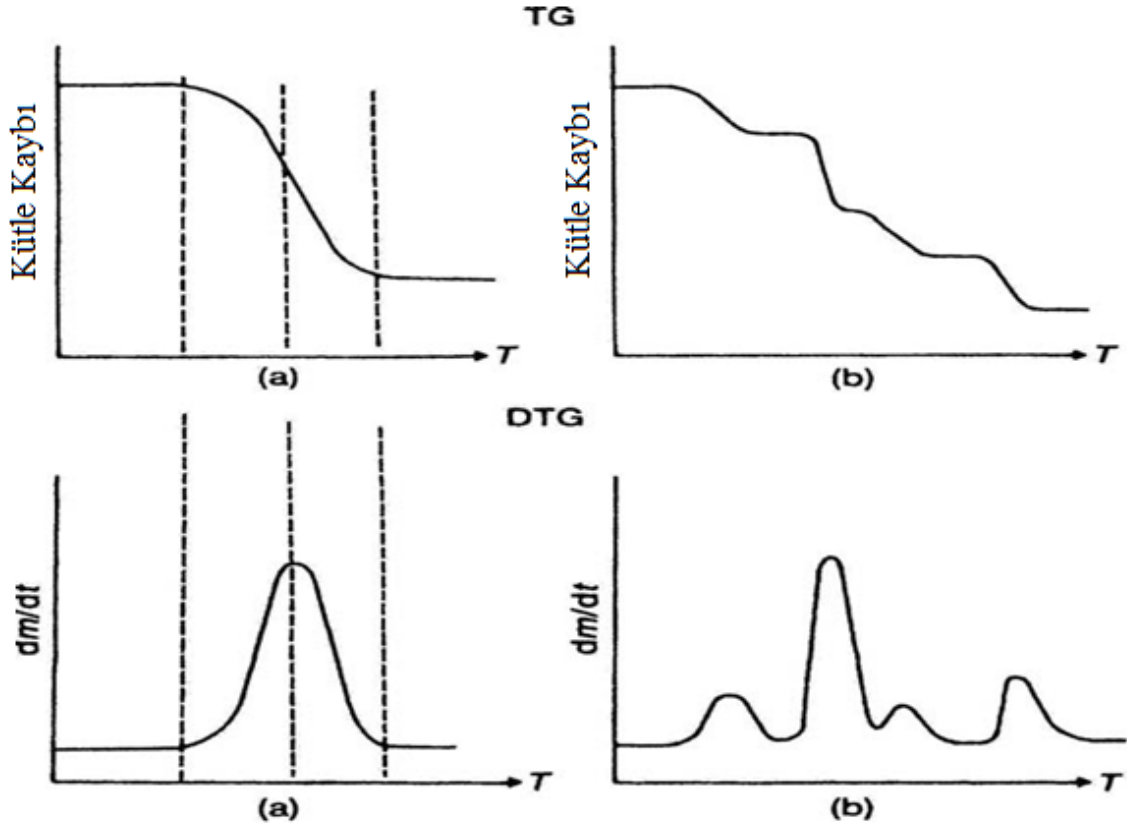
Şekil 3.8. Diferansiyel Termal Analiz grafik örneği

- i. Yatay eğri, numunede bozunumun olmadığını gösterir.
- ii. Isıtmanın başlangıcında hızlı ağırlık kaybı, kuruma veya absorplanan sıvının geri verilmesi (desorpsiyon).
- iii. Tipik TG eğrisi, tek aşamalı bozunum, malzemenin stabil olduğu sıcaklık aralığını verir.
- iv. Çoklu bozunum basamakları, ara bozunum ürünlerinin belli sıcaklık aralıklarında stabil olduğunu gösterir.
- v. Çoklu bozunum basamakları, ancak ara ürünler stabil değil. iv'deki numunenin daha yüksek ısıtma hızlarında bu eğri oluşabilir.
- vi. Kimyasal reaksiyon sonucunda ağırlıkta artış, metallerin oksidasyonu gibi.
- vii. Ağırlıkta önce artış sonra azalış, çok sık görülmeyen bir eğridir.

3.9.4. Termogravimertik analiz (TGA)

Uygun şartlarda farklı ısıtma hızlarında analiz uygulanır. Sıcaklıkların değişken olması numunenin ağırlığında da bir değişmeye sebep olur. Ağırlığındaki bu değişimin ölçümüne 'termogravimetri' denir. Ağırlık, zaman ve sıcaklık bir TGA deneyinde ölçülen değişkenlerdir. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde sıklıkla termogravimetrik analiz tekniği kullanılır.

Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybının, zamanın ve sıcaklığın bir parametresi olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı incelenecekse buna 'dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna 'izotermal termogravimetri' denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolayca belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklüklerde hesaplanabilir.



Şekil 3.9. TGA – Kütle Kaybı –Sıcaklık grafiği

TG analizinde ağırlık değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak (mg veya % ağırlık) kaydedilebildiği gibi, dW/dT olarak da kaydedilebilir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; farklı hacimlerde beher,damlatma hunileri, cam tüp, pipet, süzgeç camı,
- Magnetik ve mekanik karıştırıcılar, magnetik balıklar,
- Soğutucu olarak buzdolabı (kimyasalların muhafazası için)
- Sıcaklık ölçümleri için termometre,
- Baget, spor , parafilm, süzgeç kağıdı,
- Su banyoları,
- Isıtıcı, karıştırıcı,
- Alüminyum kap,
- Hassas tartı

4.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların listesi Çizelge 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların listesi.

Kimyasal Madde	Formülü	Molekül Kütlesi(g/mol)	Kullanıldığı Yer	Üretici Firma
Glisidil Metakrilat	$C_7H_{10}O_3$	142,154 g/mol	Kopolimer sentezi	Aldrich
Akrilonitril	C_3H_3N	53,06 g/mol	Kopolimer sentezi	Aldrich
Dioksan	$C_4H_8O_2$	88,11 g/mol	Benzoilperoksiti çözmek için	Merck
Etil Alkol	C_2H_5OH	46,07g/mol	Polimer&Koplimer yıkama aşamasında	Merck
Benzoil peroksit	$C_{14}H_{10}O_4$	242,23 g/mol	Başlatıcı	Merck
Kloroform	$CHCl_3$	119,38 g/mol	Başlatıcı çözücü	Sigma-Aldrich

4.2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada öncelikle homopolimer ve kopolimer sentezi yapılmıştır. Polimerizasyonlarda Glisidil metakrilat ve Akrilonitril monomerleri kullanılmıştır. Monomerler polimerizasyon öncesi %5'lik KOH çözeltisi ile ekstrakte edilerek ve magnezyum sülfat'te kurutulmuş olarak durdurulmuşlardır.

4.2.1. Glisidil Metakrilat'ın Homopolimerizasyonu

Bir polimerizasyon tüpünün içerisine, 2 ml glisidil metakrilat, monomer miktarının %1'i oranında (0,02 gr) başlatıcı (BPO) ve 10 ml 1,4-Dioksan çözücüsü kondu. 5 dk süreyle azot gazı geçirildi. Cam tüp kapak ile kapatılarak kapak ve tüpün birleştiği yer parafin ile sarılmıştır. Daha sonra polimerizasyonun gerçekleşmesi için 70 °C su banyosunda 3 saat bekletildi. Oluşan polimer yaklaşık 100 mL etanol içerisinde, 700 rpm hızında ayarlanmış karıştırıcıda damlalar halinde eklenerek çöktürüldü. Süzüldü, kurutuldu. Kuruyan polimer tekrar 1,4-dioksan çözücüsünde çözüldü ve tekrar aynı şekilde etanolde çöktürüldü. Süzülerek kurutuldu. Kuruduktan sonrasında incelendiğinde oluşan polimerin şeffaf renkli donmuş yapıştırıcı görünümünde olduğu gözlenmiştir.

4.2.2. Akrilonitril'in Homopolimerizasyonu

Bir polimerizasyon tüpünün içerisine, 2 ml akrilonitril, monomer miktarının %1'i oranında (0,02 gr) başlatıcı (BPO) ve 10 ml 1,4-Dioksan çözücüsü kondu. 5 dk süreyle azot gazı geçirildi. Cam tüp kapak ile kapatılarak kapak ve tüpün birleştiği yer parafin ile sarılmıştır. Daha sonra polimerizasyonun gerçekleşmesi için 70 oC su banyosunda 3 saat bekletildi. Oluşan polimer yaklaşık 100 mL etanol içerisinde, 700 rpm hızında ayarlanmış karıştırıcıda damlalar halinde eklenerek çöktürüldü. Süzüldü, kurutuldu. Kuruyan polimer tekrar 1,4-dioksan çözücüsünde çözüldü ve tekrar aynı şekilde etanolde çöktürüldü. Süzülerek kurutuldu. Kuruduktan sonrasında incelendiğinde oluşan polimerin amorf yapıda tebeşir tozuna benzer şeffaf renkli görünümünde olduğu gözlenmiştir.

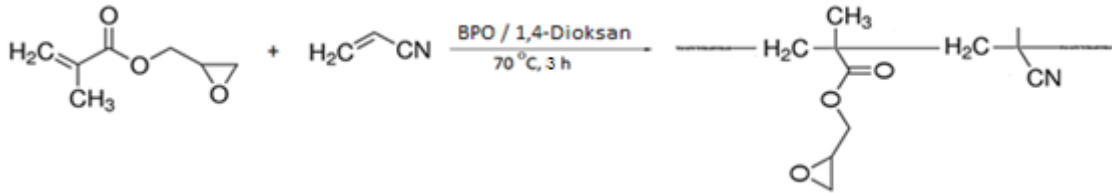
4.2.3. Glisidil Metakrilat – Akrilonitril Kopolimerlerinin Sentezi

Glisidil Metakrilat (GMA) ve Akrilonitril (AN) monomerlerinden Çizelge 4.2'de verilen polimerizasyon şartlarında toplam mol sayısı $n_T=0.02$ mol olacak şekilde alınan monomerlerin 1,4-dioksanda çözümlenerek, %1'lik benzoilperoksit (BPO) başlatıcısıyla argon gazından geçirilerek 70 °C'de polimerleşmeleri sağlandı.

Çizelge 4.2. Glisidil metakrilat – Akrilonitril kopolimerlerinin monomer bileşimi, kopolimer bileşimi ve kopolimer besleme oranları.

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri (%)		Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri (%)		
	M _{GMA}	M _{AN}		m _{GMA}	m _{AN}	
1	0.80	0.20	9.60	2.86	0.76	0.24
2	0.60	0.40	8.80	5.94	0.56	0.44
3	0.50	0.50	7.90	8.82	0.43	0.57
4	0.40	0.60	9.40	12.01	0.31	0.69
5	0.20	0.80	8.40	16.42	0.18	0.82

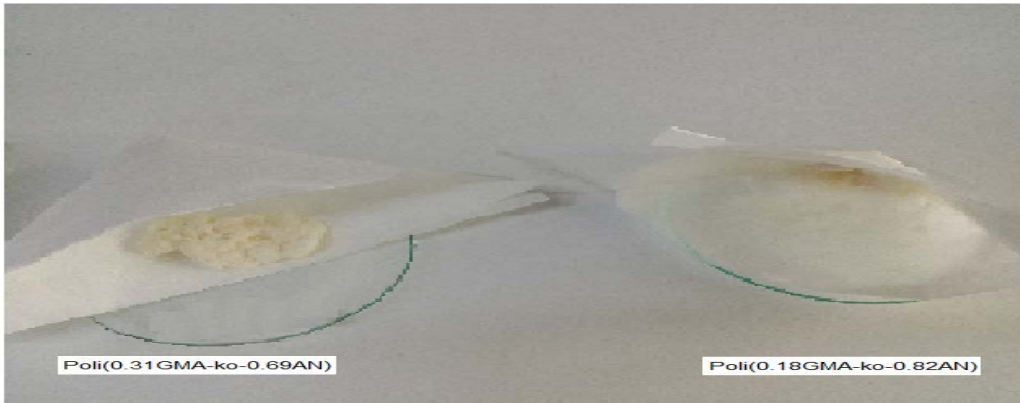
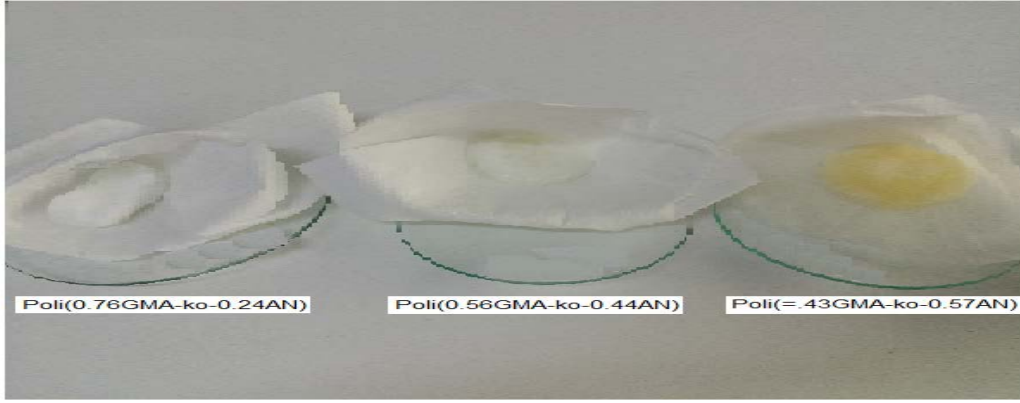
Oluşan kopolimerler etil alkol'de çöktürüldü. Kopolimerlerdeki safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla tekrar 1,-4 dioksan çözücüsünde çözerek ve tekrar etil alkolde çöktürüldü. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Kopolimerlerin sentezi reaksiyonu Şekil 4.1'de verilmiştir. Elementel Analiz sonuçlarına göre de kopolimer bileşimleri belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerinin sentezi reaksiyonu



Şekil 4.2. Sentezlenen kopolimerlerin süzme aşamasındaki fotoğrafları



Şekil 4.3. Sentezlenen farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin deneysel çöktürme işleminden sonraki fotoğrafları

4.3. Kullanılan Cihazlar Ve Yöntemler

4.3.1. FTIR Analizi

Sentezlediğimiz iki homopolimer ve beş kopolimerin FTIR analizleri, numunelerin

katı toz hallerinden alınarak, 450–4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spektrum Two Model FTIR spektrofotometresiyle (Uşak Üniversitesi-UBATAM) alınmıştır.

4.3.2. Elementel Analiz

Elementel Analiz için; LECO-932 CHNS-O spektrometre (Bozok Üniversitesi, Yozgat) kullanılmıştır.

4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

SEM analizi çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması ve örnekten yansıyan ışınlarla görüntü alınması prensibine dayanmaktadır. Hazırlanan polimerlerin yüzey morfolojisi analizleri (SEM görüntüleri) 20 kV'da Phenom ProX Suite model taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Uşak Üniversitesi-UBATAM) kullanılarak belirlenmiştir.

4.3.4. Termogravimertik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne 'termogravimetri' denir. Bir TGA deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termal analizler için; Hitachi 7000 TGA/DTA (Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz) (Uşak Üniversitesi) simultane sistemi kullanılmıştır.

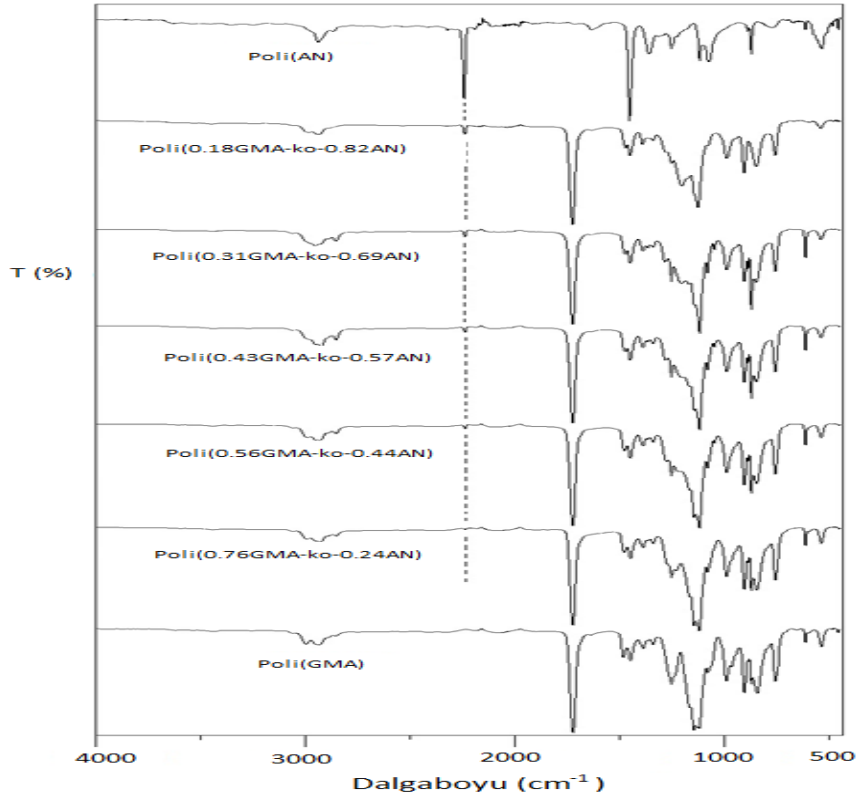
4.3.5. Ortalama Molekül Ağırlıkları Tayini

Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının tayini için Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazı; Agilent 1100 series-Gel Permeation Chromatography cihazı (TÜBİTAK-MAM) kullanılmıştır.

5. BULGULAR

5.1. Glisidil Metakrilat (GMA) Monomerinin Akrilonitril (AN) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

5.1.1. GMA/AN Kopolimer Sistemlerinin FT-IR Karakterizasyonu



Şekil 5.1. GMA/AN Kopolimer sistemi FTIR spektrumları

Şekil 5.1’de GMA ve AN monomerleri ile sentezlenen 5 ayrı kopolimer örneği ve GMA ve AN homopolimerleri için FT-IR spektrumları görülmektedir. Şekil 5.1 incelendiğinde alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri $\sim 2800-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-H eğilme titreşimleri $\sim 1400-1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimleri $\sim 2235\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-N gerilme titreşimleri $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester karboniline ait C=O piki $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester grubundan kaynaklanan C-O-C titreşimleri ise karbonil grubuyla yarışmalı bir şekilde $\sim 1100-1150\text{ cm}^{-1}$ aralığında, epoksi halkası C-O-H titreşimleri $\sim 840-910\text{ cm}^{-1}$ gözlenmiştir.

5.1.2. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) Kopolimerlerinin Molekül Ağırlıkları

Homopolimerlerin ve kopolimerlerin sayıca ortalama (\overline{M}_n) ve ağırlıkça ortalama (\overline{M}_w) molekül ağırlıkları ile heterojenlik indeksi ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25 °C'de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1 ml/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da tetrahidrofuran kullanılarak, GPC eğrisinden alıkonma hacmine (ml) karşılık grafik çizildi ve molekül ağırlığı değerleri elde edildi ve Çizelge 5.1'de verilmiştir.

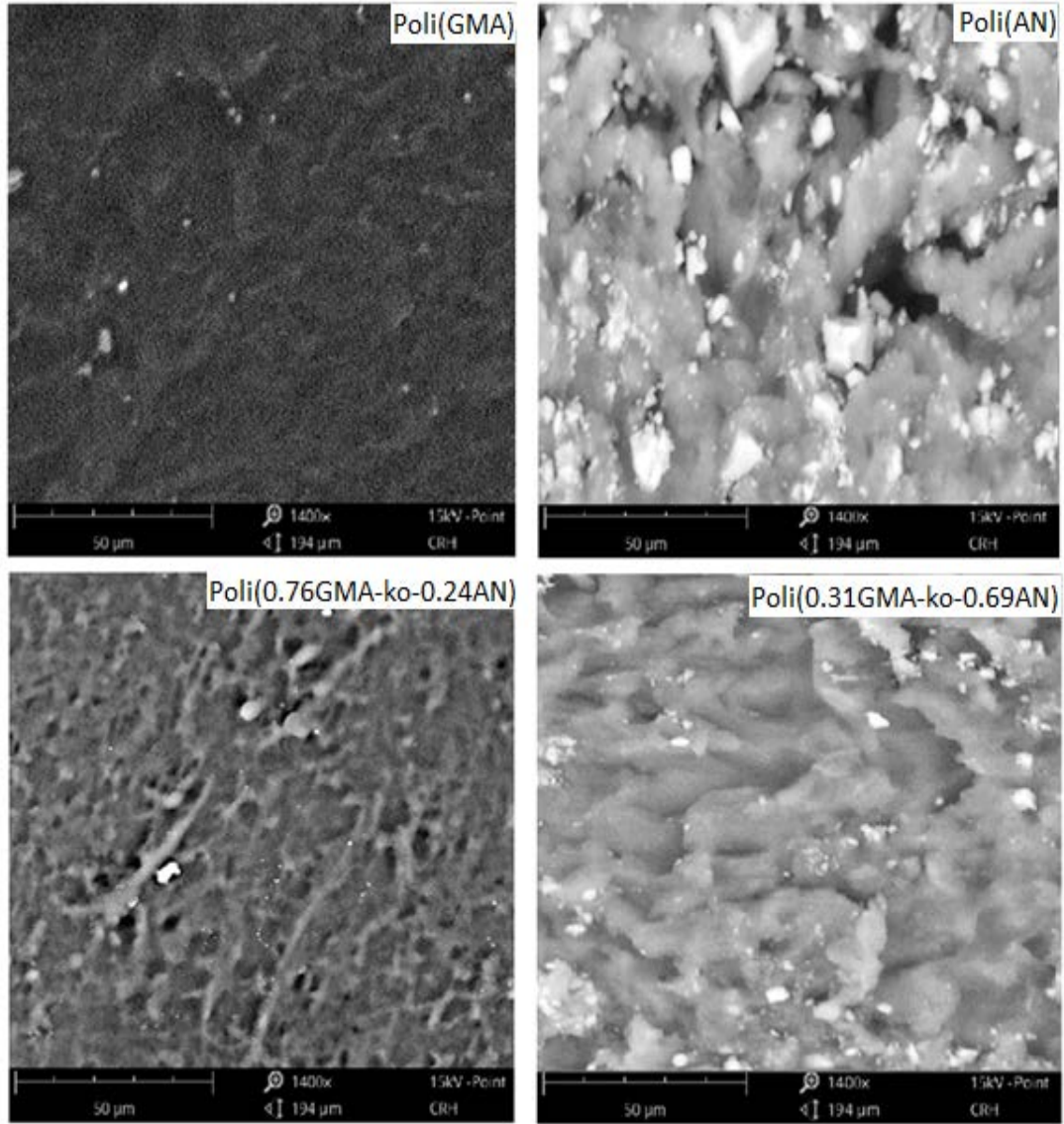
Çizelge 5.1. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin GPC ile ölçülen molekül ağırlıkları

Polimer	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Poli(GMA)	5140	7880	1.53
Poli(AN)	3060	5140	1.68
Poli(0.76GMA-ko-0.24AN)	5820	9430	1.62
Poli(0.56GMA-ko-0.44AN)	5060	8100	1.60
Poli(0.43GMA-ko-0.57AN)	4480	7880	1.76
Poli(0.31GMA-ko-0.69AN)	4020	6870	1.71
Poli(0.18GMA-ko-0.82AN)	3440	5440	1.58

Sentezlenen polimerlerin heterojenlik indeksi (polidispersite indeksi) 1,53 ile 1,76 arasında değişmiştir. Radikalik yöntemlerle sentezlenen polimerlerde heterojenlik indeksi genellikle 1,5 - 2.0 arasındadır ve polimerizasyon zincir transfer tepkimeleri ile sonlanmaktadır [55].

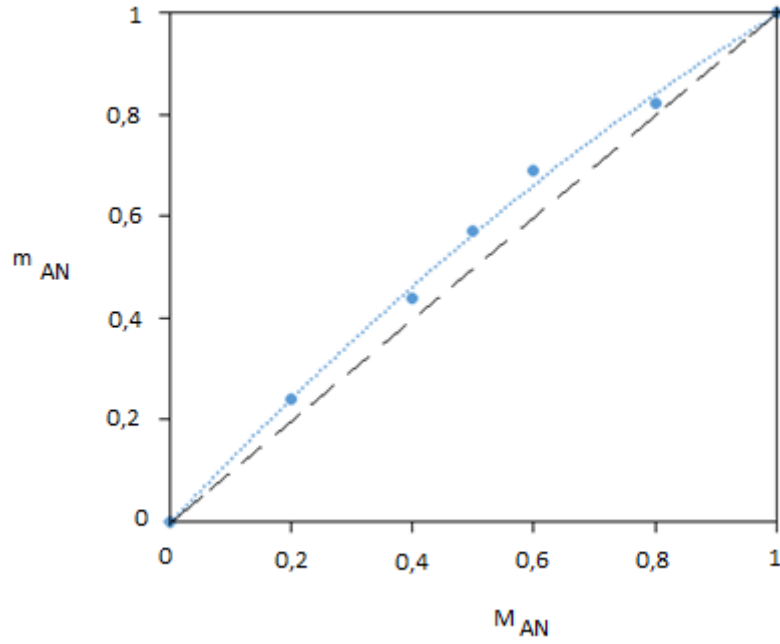
5.1.3. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) Kopolimerlerinin SEM Görüntüleri

Glisidil metakrilat, Akrlonitril homopolimerlerinin ve Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.2’de verilmiştir. GMA homopolimerinin SEM görüntüsünde yüzeyin pürüzsüz olduğu, AN homopolimerinin yüzeyinde ise farklı parlak alanların olduğu görülmektedir. Kopolimerlerin SEM görüntülerinde ise kopolimer bileşimine bağlı olarak homopolimerlerine benzer görüntüleri olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2. AN, GMA homopolimerlerinin ve Poli (GMA-ko-AN) kopolimerlerinin SEM görüntüleri

5.1.4. GMA/AN Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları



Şekil 5.3. GMA/AN Kopolimer sistemi için M_{AN} - m_{AN} grafiği

Reaktivite oranları komonomerlerin kopolimerizasyondaki davranışlarını anlamada kullanışlı ve yararlıdır. AN'in monomer besleme oranları (M_{AN}) ve kopolimerdeki oranlarının (m_{AN}) grafiği Şekil 5.3'de verilmiştir. Şekildeki grafikten Akrlonitril için monomer besleme oranları (M_{AN})'na karşı kopolimerdeki akrilonitril oranları (m_{AN}) grafiğe alındığında kopolimerdeki akrilonitril miktarının akrilonitril başlangıç monomer miktarına göre kopolimer bileşiminde fazla yer aldığı görülmektedir.

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve %mol kesirleri hesaplandı ve Çizelge 5.2'deki değerler bulundu. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapıldı:

$$M_{GMA} \text{ molekül ağırlığı} = 142 \text{ g/mol}$$

$$M_{AN} \text{ molekül ağırlığı} = 53 \text{ g/mol}$$

$$m_{GMA} = \text{kopolimerdeki GMA'nın mol kesri}$$

$$m_{AN} = \text{kopolimerdeki AN'nin mol kesri}$$

Örnek-1 için hesaplama:

$$\% M_{AN} = (2.860 \times 53) / (14) = 10.827$$

$$\% M_{GMA} = 100 - 10.827 = 89.173$$

$$M_{AN} = 10.827 / 53 = 0.204$$

$$M_{GMA} = 89.173 / 142 = 0.628$$

$$\% m_{AN} = (0.204) / (0.204 + 0.628) = 0.24$$

$$\% m_{GMA} = 1 - 0.24 = 0.76$$

Diğer örnekler için de elementel analiz sonuçları kullanılarak aynı şekilde hesaplamalar yapıldı.

GMA:AN kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranlarının hesaplanmasında Fineman-Ross (F-R)[33] ve Kelen-Tudös (K-T)[32] lineer metotları kullanıldı. Çizelge 4.2'deki değerlerden faydalanarak F-R ve K-T parametreleri hesaplandı. F-R ve K-T parametreleri Çizelge 5.2'de verildi.

Örnek hesaplama:

$$F = M_{GMA} / M_{AN} = 0.80 / 0.20 = 4.000$$

$$f = (\% m_{GMA}) / (\% m_{AN}) = 0.76 / 0.24 = 3.166$$

$$G = F(f-1) / f = [4.000(3.166-1)] / (3.166) = 2.737$$

$$H = F^2 / f = (4.000)^2 / 3.166 = 5.054$$

H_{max} ve H_{min} değerlerinden α (arbitrary constant) değeri;

$$\alpha = (5.054 \times 0.285)^{1/2} = 1.200 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = G / (\alpha + H) = (2.737) / (1.200 + 5.054) = 0.437$$

$$\xi = H / (\alpha + H) = (5.054) / (1.200 + 5.054) = 0.808$$

Çizelge 5.2. GMA/AN kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

Kopolimer No	$F=M_{GMA}/M_{AN}$	$f= M_{GMA}/m_{AN}$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
1	4.000	3.166	2.737	5.054	0.437	0.808
2	1.500	1.273	0.322	1.767	0.108	0.596
3	1.000	0.754	-0.326	1.326	-0.129	0.525
4	0.666	0.449	-0.817	0.988	-0.373	0.452
5	0.250	0.219	-0.892	0.285	-0.600	0.192

Reaksiyon Şartları, çözücü: 1,4-dioksan; dönüşüm>10%; α (arbitrary constant) $= (H_{max} \times H_{min})^{1/2} = 1.200$

5.1.5. GMA/AN Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Fineman-Ross parametrelerinden G değerlerine karşılık H değerleri ve Kelen-Tüdös parametrelerinden η değerlerine karşılık ξ değerleri grafiğe geçirildi. Elementel analiz sonuçlarından GMA/AN kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları F-R ve K-T grafiklerinden bulundu.

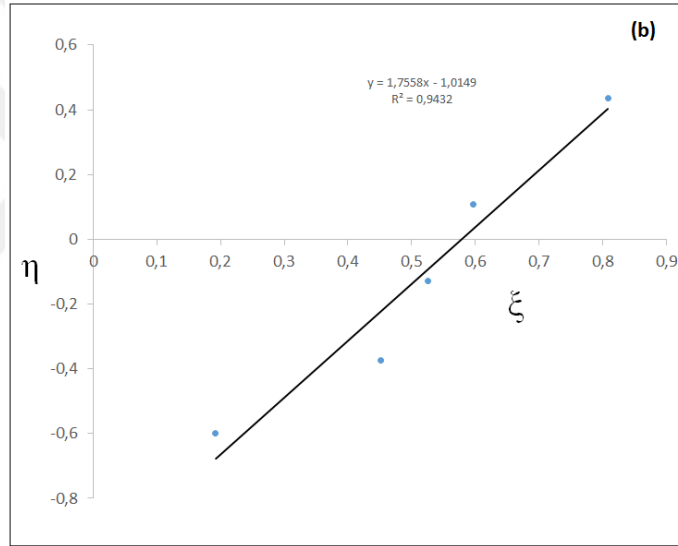
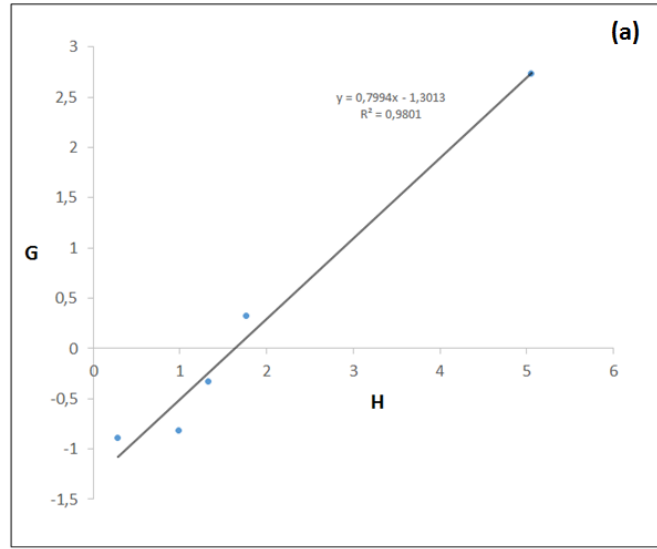
Şekil 5.4 (a)'daki F-R grafiği $G = H r_{GMA} - r_{AN}$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0.7994x - 1.3013$ olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden $r_{GMA} = 0.799$ ve kesim noktasından $r_{AN} = 1.301$ olarak hesaplandı.

Şekil 5.4 (b)'deki K-T grafiği $\eta = (r_{GMA} + r_{AN} / \alpha) \xi - r_{AN} / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 1.7558x - 1.0149$ olarak bulundu.

Denklemden;

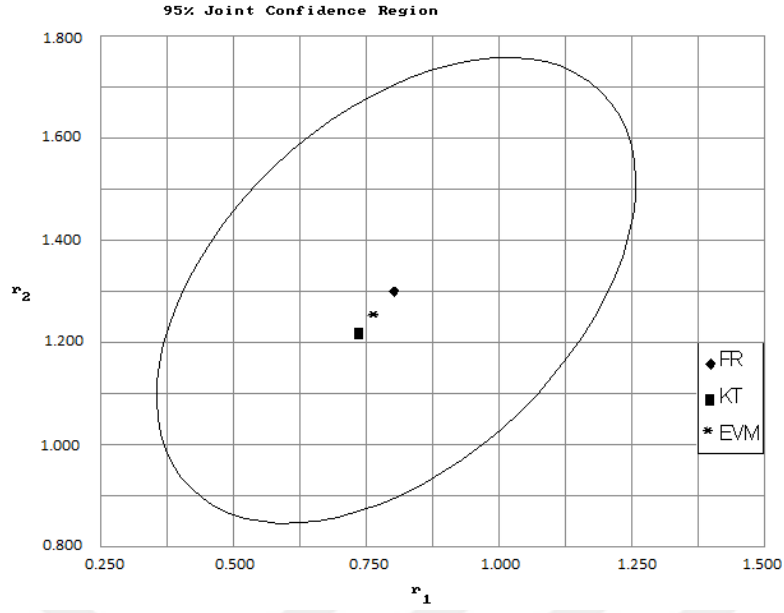
$$r_{AN} / \alpha = 1.0149 \text{ dan } (\alpha=1.200), r_{AN} = 1.218$$

$$(r_{GMA} + r_{AN} / \alpha) = 1.7558 \text{ dan } r_{GMA} = 0.740 \text{ olarak hesaplandı.}$$



Şekil 5.4. Elementel Analiz Sonuçlarından GMA (r_1) ve AN (r_2) Kopolimerizasyonu için Monomer Reaktivlik Oranlarını Belirlemek için (a) F-R ve (b) K-T Grafikleri

RREVM (Reactivity Ratios Error in Variable Method - Reaktivite Oranlarında Değişkenlerdeki Hata Metodu) [56] Metodu, reaktivite oranlarını hesaplamada, hatayı en aza indirmek amacıyla bilgisayar yazılım programıyla yapılmaktadır. Başlangıç monomer bileşimlerinin verileri girilerek hesaplanan RREVM metodu, güvenilirliği oldukça yüksek olan bir programdır. Şekil 5.5’de program çıktısı verilmektedir.



Şekil 5.5. RREVM metodu ile hesaplanan r_{GMA} ve r_{AN} değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi

Program çıktısından elde edilen sonuçlar, $r_{GMA} = 0,760$, $r_{AN} = 1,260$ ve $r_{GMA} \cdot r_{AN} = 0,958$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan reaktivite oranları Çizelge 5.3'de verilmiştir.

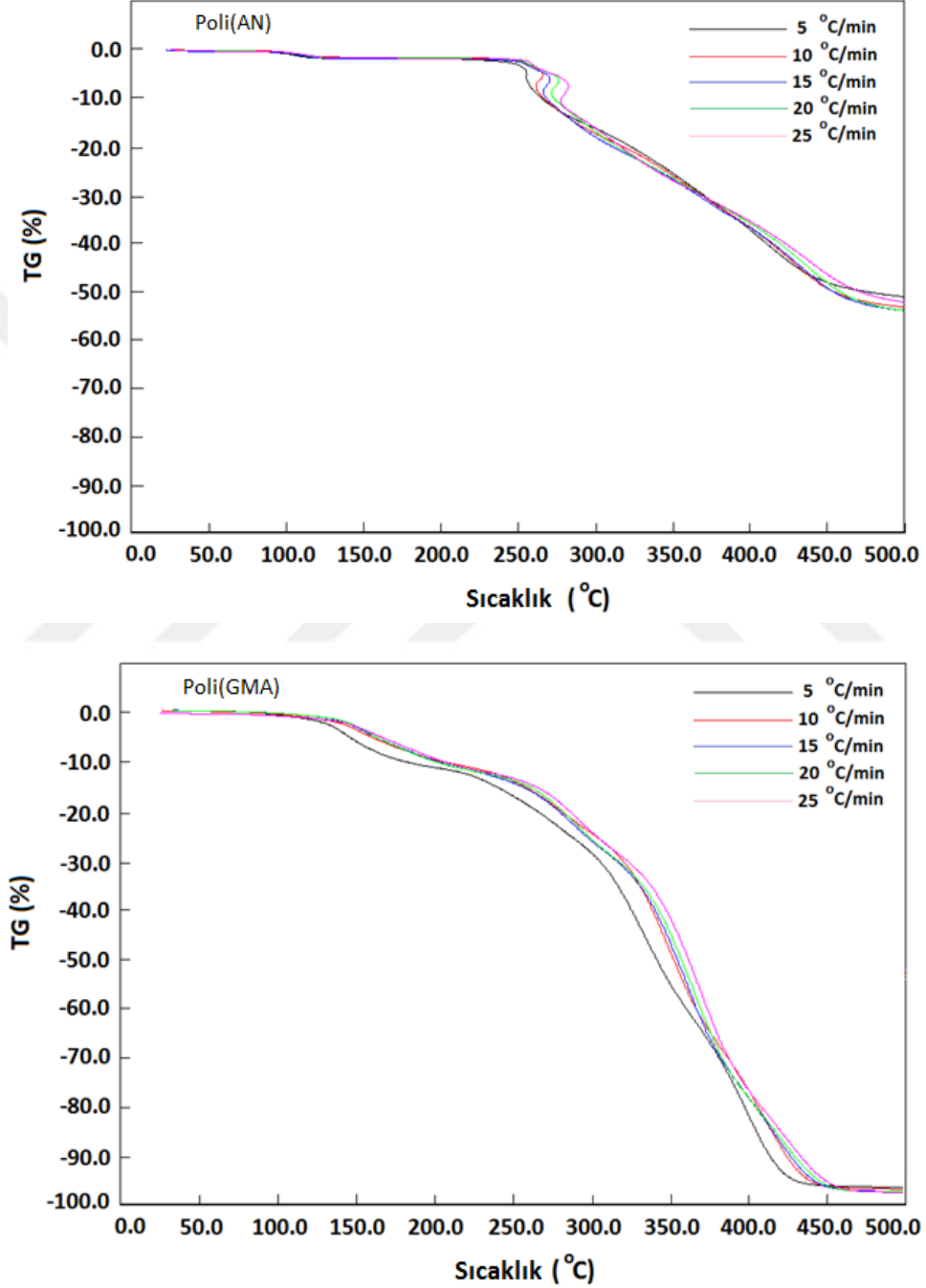
Çizelge 5.3. GMA/AN kopolimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranları

Metot	r_{GMA}	r_{AN}	$r_{GMA} r_{AN}$
Fineman-Ross	0.799	1.301	1.039
Kelen-Tüdös	0.740	1.218	0.901
RREVM	0,760	1,260	0,958

Monomer reaktivite oranları değerinden kopolimer sisteminde oluşan kopolimer zincirlerinde akrilonitril birimlerinin glisidil metakrilat birimlerine oranla fazla yer aldığı (4 GMA birimine karşılık yaklaşık 7 AN biriminin) söylenebilir. Oluşan kopolimer türü için alternatif kopolimer olduğu görülmektedir.

5.1.6. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) Kopolimerlerinin Termal Analiz Sonuçları

Poli(AN) ve Poli(GMA)'nin farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar olan TGA eğrileri Şekil 5.6'da görülmektedir.

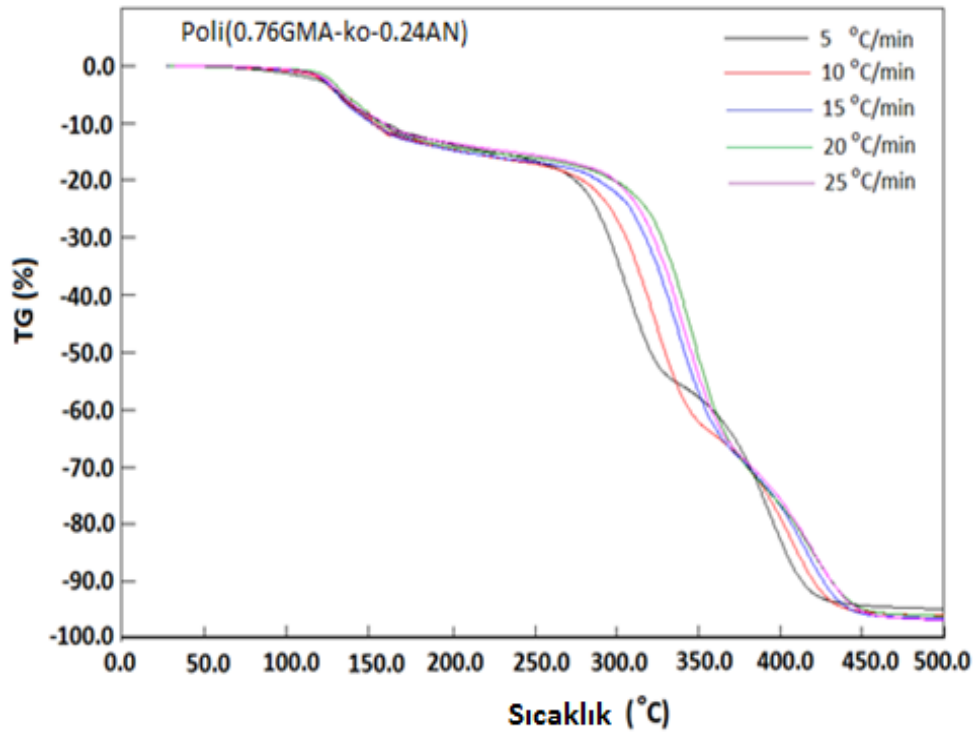


Şekil 5.6. Poli(AN) ve Poli(GMA)'nin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

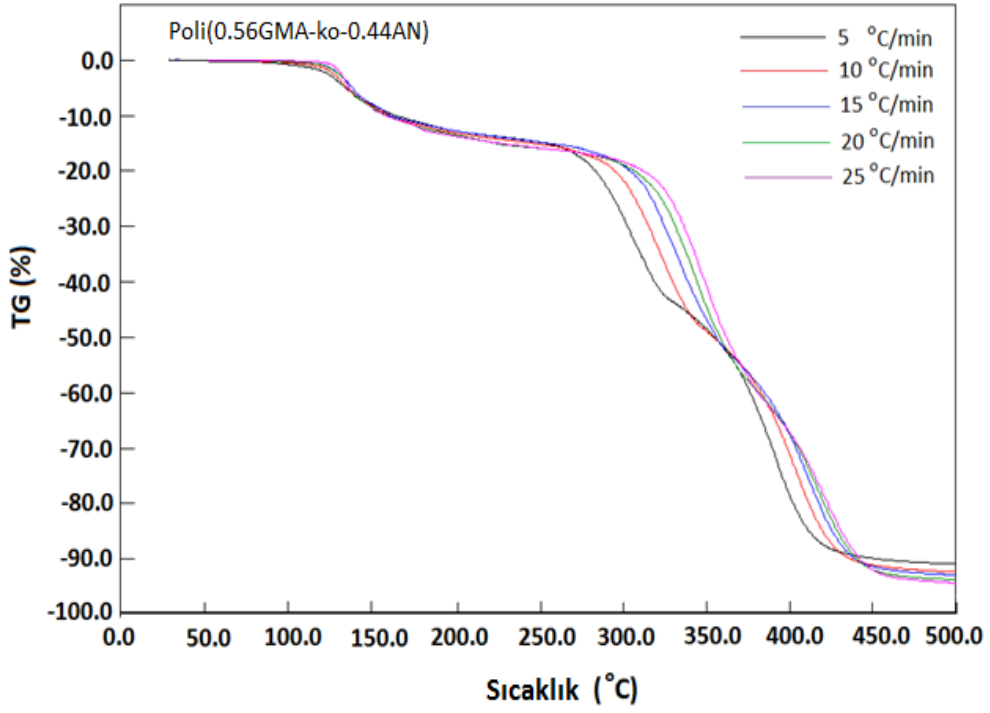
Akrilonitril homopolimerinin TGA eğrisinden bozunmanın 2 adımda gerçekleştiği söylenebilir. İlk bozunma adımının 255-280 °C aralığında %13 kütle kaybı ile, ikinci adımın 280-450 °C aralığında %40 kütle kaybı ile gerçekleştiği görülmektedir. Glisidil metakrilat homopolimerinin 3 adımda bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma adımının 140-180 °C aralığında %10 kütle kaybı ile, ikinci adımın 180-290 °C aralığında %16 kütle kaybı ile, üçüncü adımın 290-430 °C aralığında %70 kütle kaybı ile gerçekleştiği görülmektedir.

Farklı bileşimdeki Poli(GMA-koAN)'nin farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar olan TGA eğrileri Şekil 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11'de görülmektedir.

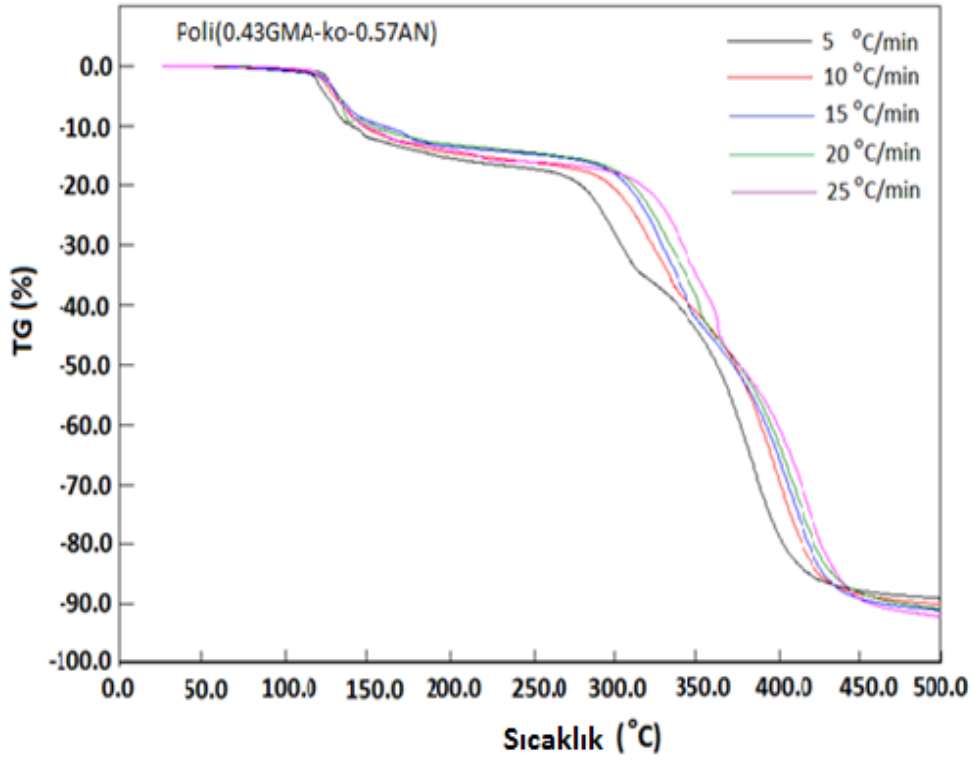
Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin TGA eğrilerinden kopolimer bileşimine bağlı olarak akrilonitril oranı arttıkça termal kararlılığın arttığı ve buna bağlı olarak 500 °C'de bırakılan atık miktarının arttığı görülmektedir.



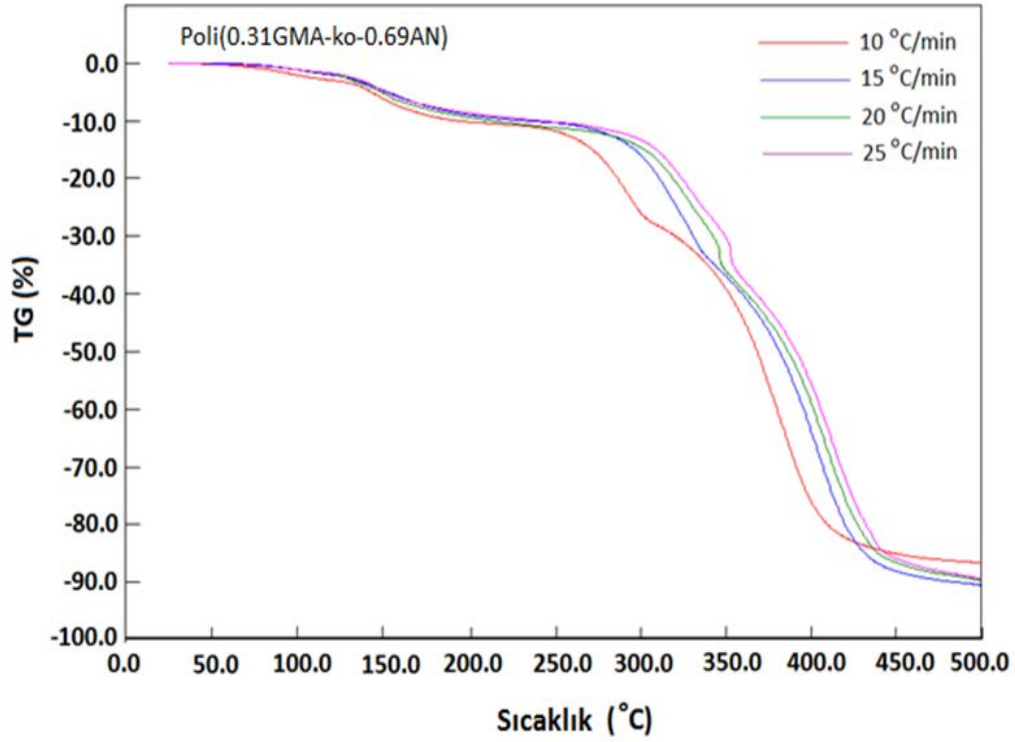
Şekil 5.7. Poli (GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,76GMA-ko-0,24AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



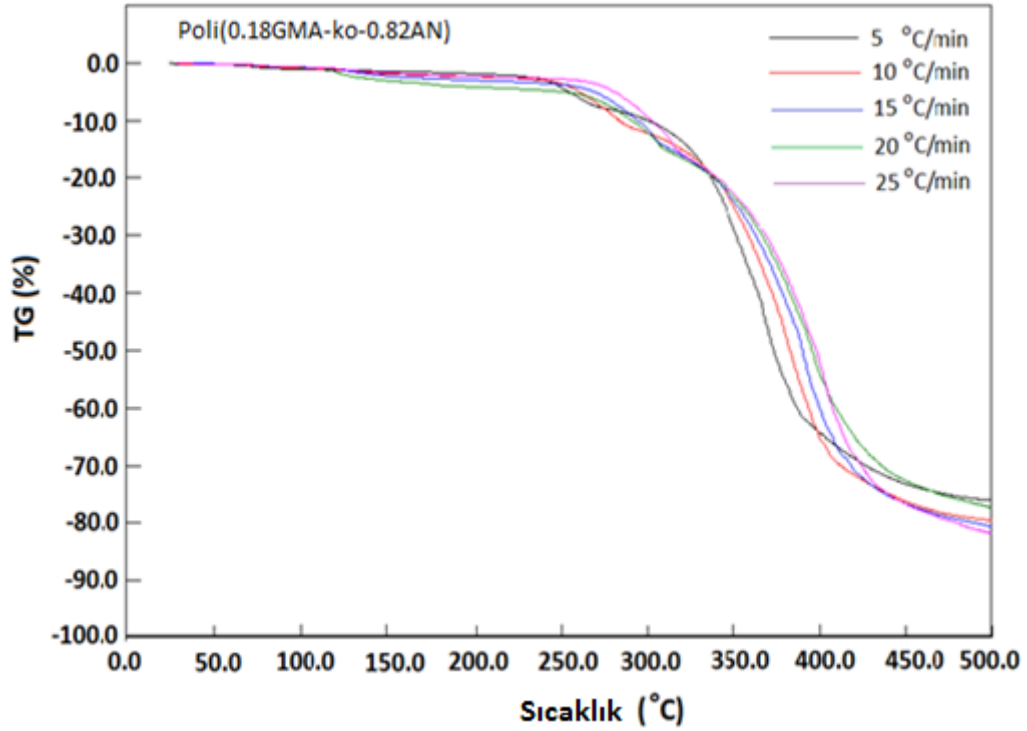
Şekil 5.8. Poli(GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,56GMA-ko-0,44AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



Şekil 5.9. Poli(GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,43GMA-ko-0,57AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



Şekil 5.10. Poli(GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,31GMA-ko-0,69AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri



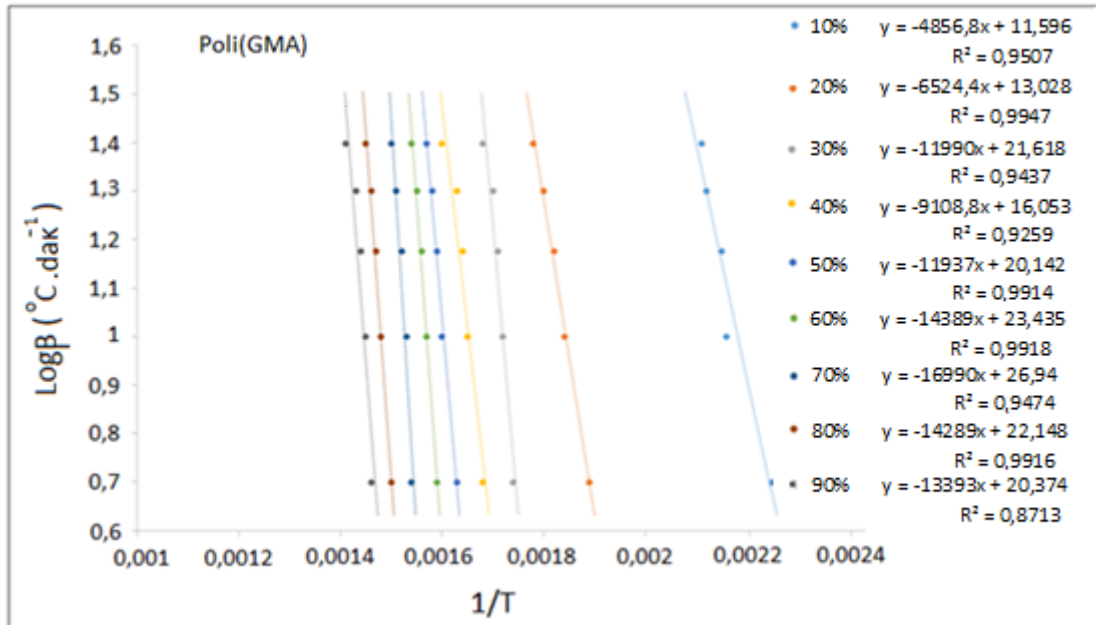
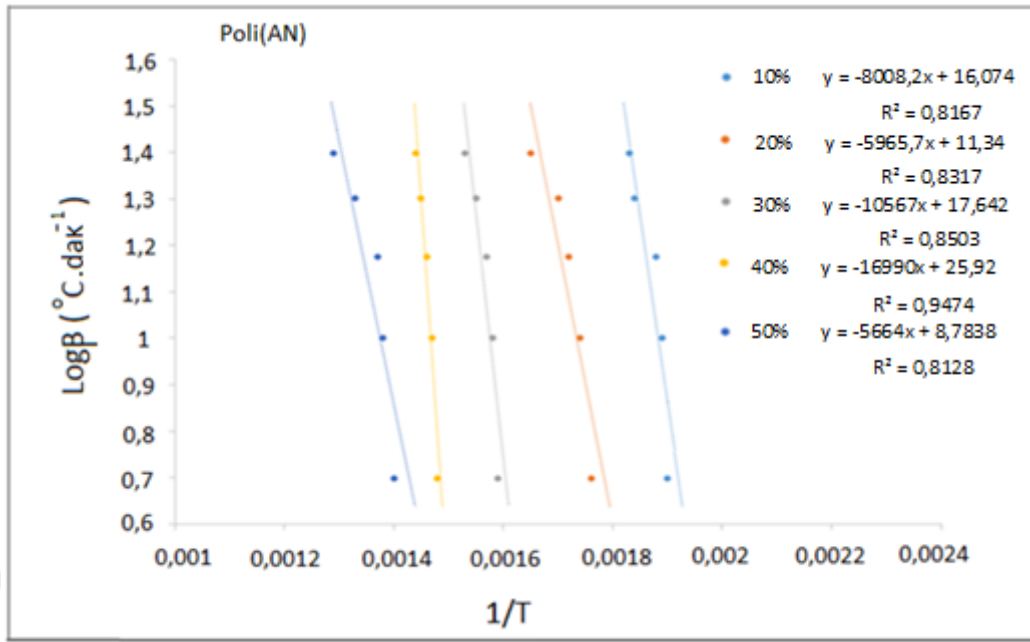
Şekil 5.11. Poli(GMA-co-AN) kopolimerlerinin (0,18GMA-ko-0,82AN) farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

5.1.7. Poli(GMA), Poli(AN) ve Poli(GMA-ko-AN) Kopolimerlerinin Termal Bozunma Kinetiği

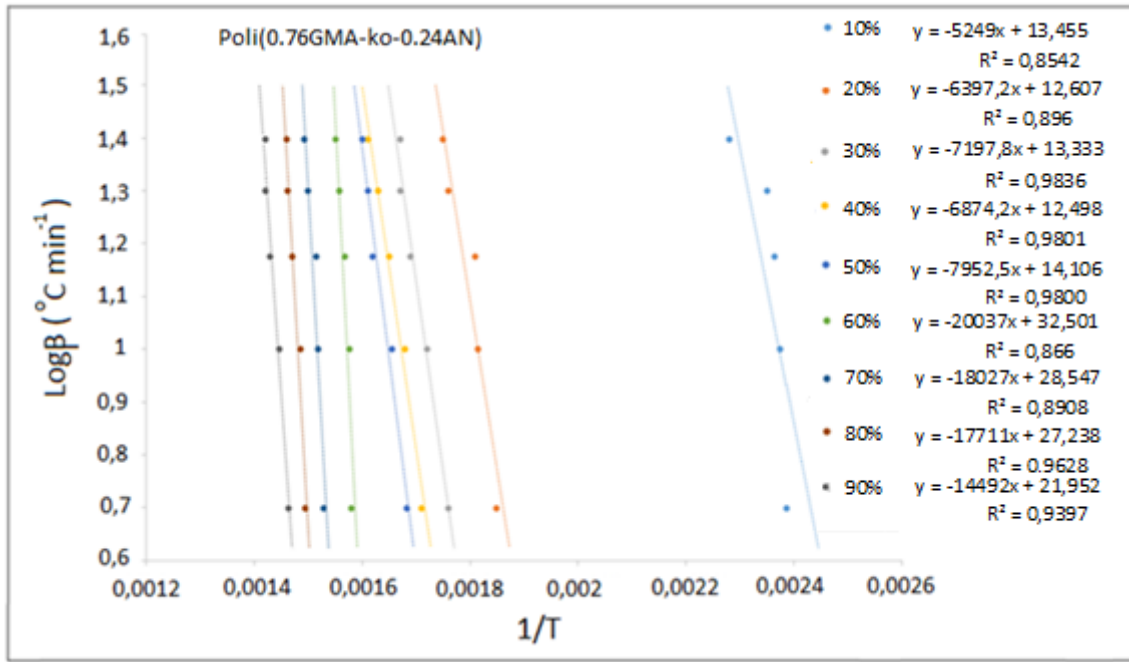
Çalışmada çeşitli ısıtma hızlarında TG eğrileri elde edilmiş ve polimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjileri (ΔE_d), yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan Ozawa Yöntemi [57] ile hesaplanmıştır. TGA eğrileri oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar azot gazı akışı altında (5 L.s⁻¹), çeşitli ısıtma hızlarında (β : 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 °C.dak⁻¹) gerçekleştirilmiştir. Ozawa yöntemine göre, termal bozunma aktivasyon enerjisi, ΔE_d , Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 'de olduğu gibi çeşitli ısıtma hızları altındaki TGA eğrilerinden ve aşağıdaki denklemden belirlenebilir:

$$E_d = -\frac{R}{b} \left[\frac{d \log \beta}{d(1/T)} \right] \quad (5.1)$$

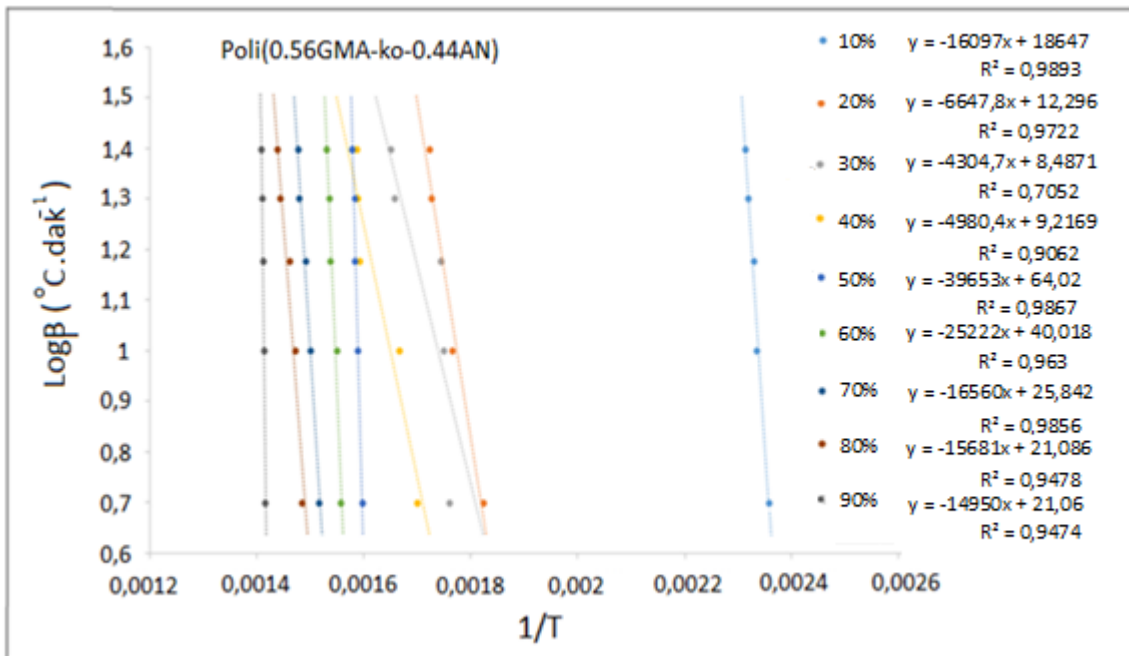
Eşitlikte; R: ideal gaz sabiti (8,314 Joule.mol⁻¹.K⁻¹), b: sabit (0.4567), β : ısıtma hızı (°C.dak⁻¹)'dir. Denklem 1'e göre, termal bozunma aktivasyon enerjisi, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17'de gösterildiği gibi, $\log \beta$ ile 1/T arasındaki çizilen grafik verilerinden faydalanarak belirlenmiştir.



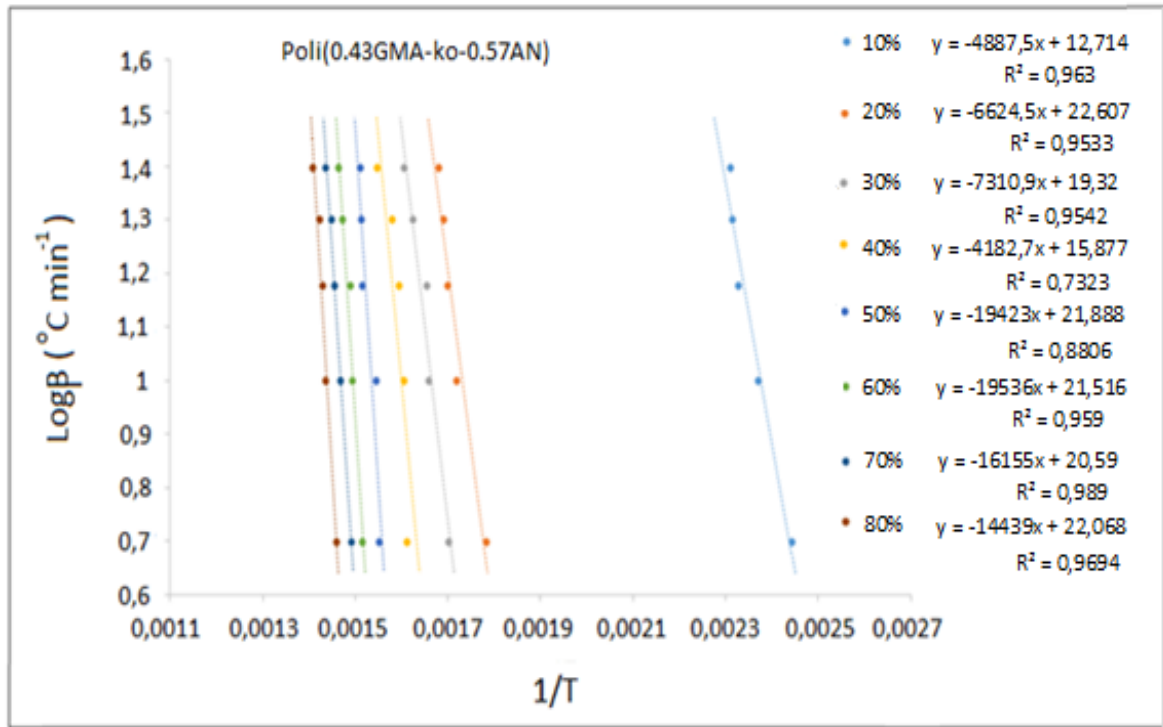
Şekil 5.12. Poli(AN) ve Poli(GMA)'nın $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri



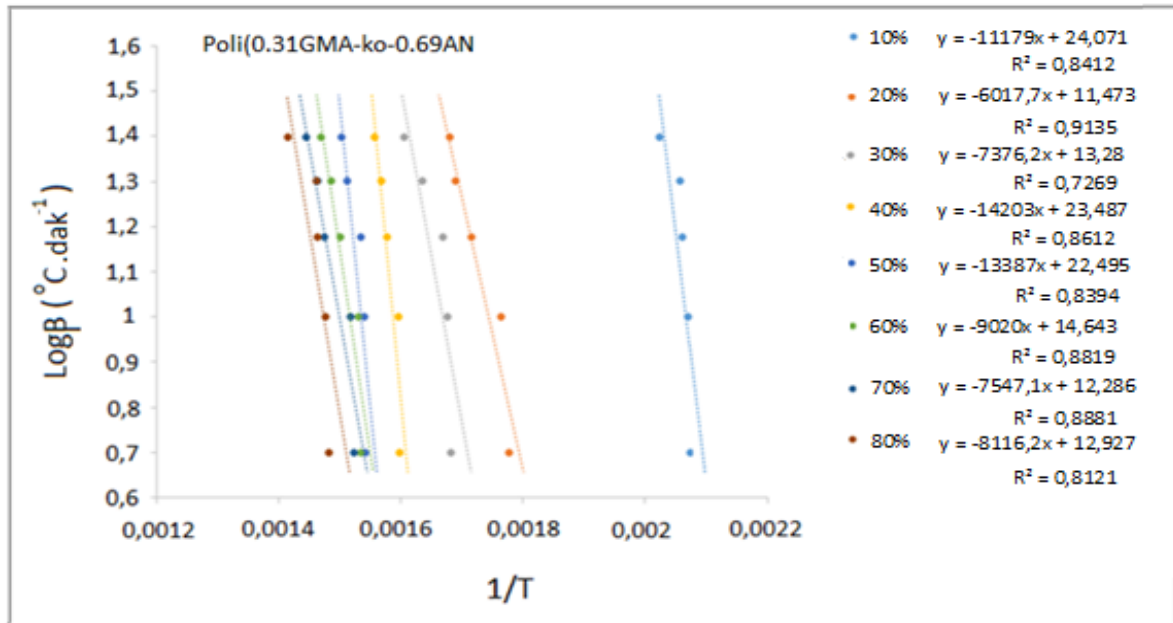
Şekil 5.13. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,76GMA-ko-0,24AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri



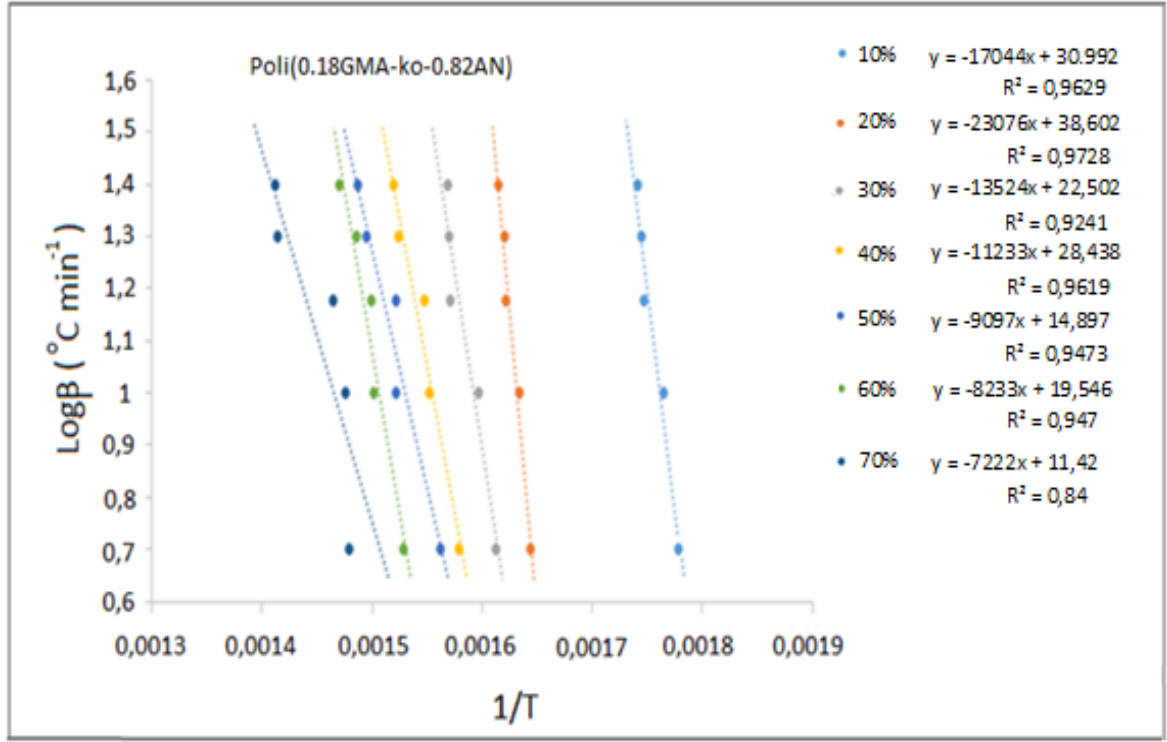
Şekil 5.14. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,56GMA-ko-0,44AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri



Şekil 5.15. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,43GMA-ko-0,57AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri



Şekil 5.16. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,31GMA-ko-0,69AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri



Şekil 5.17. Poli(GMA-ko-AN) kopolimerlerinin (0,18GMA-ko-0,82AN) $\log\beta$ ile $1/T$ grafikleri

Polimerlerin grafiklerden elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplanan farklı kütle kayıplarındaki termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Azot atmosferinde termal bozunan polimerlerin hesaplanan aktivasyon enerji değerleri

Polimer	Bozunma Oranı(%)									Ortalama
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Poli(GMA)	40.4	54.2	99.7	75.7	99.2	118.8	141.2	118.8	111.3	74.9
Poli(AN)	66.6	49.6	87.8	141.2	47.1	-	-	-	-	78.5
Poli(0.76GMA- ko-0.24AN)	43.6	53.2	59.7	57.2	66.1	166.6	149.9	147.2	120.5	96.0
Poli(0.56GMA- ko-0.44AN)	44.8	55.3	65.8	81.4	129.7	109.7	137.7	113.7	106.3	93.8
Poli(0.43GMA- ko-0.57AN)	40.6	55.1	60.8	76.3	111.6	112.5	109.4	120.0	-	85.8
Poli(0.31GMA- ko-0.69AN)	52.9	50.0	61.3	118.0	111.3	75.0	62.7	67.5	-	74.8
Poli(0.18GMA- ko-0.82 AN)	51.7	55.6	81.8	93.4	75.6	102.5	59.2	-	-	74.3

TGA eğrilerinden ve termal bozunma aktivasyon enerjisi değerlerinden kopolimerlerin homopolimerlerine benzer davranışlar sergilediği görülmüştür [58].

SONUÇLAR VE YORUM

1. Kopolimerlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde; monomerlerin yapısında yer alan ve $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen $\text{C}=\text{CH}_2$ titreşimlerine ait karakteristik pikin kopolimerlere ait FT-IR spektrumlarında görünmemesi ve polimerizasyondan dolayı $-\text{C}-\text{CH}_2-$ yapısına dönüştüğünden metilen ($-\text{CH}_2-$) gruplarına ait titreşim bantlarının $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ de piklerinin olduğu, yine $500-1400 \text{ cm}^{-1}$ parmak izi bölgesinde karakteristik sinyallerinin görülmesi, polimerizasyonun gerçekleştiği ve kopolimer yapılarının oluştuğunu göstermektedir.

2. Glisidilmetakrilat (GMA) ile akrilonitril (AN)'in farklı oranlardaki kopolimerleri, 1,4-dioksan (monomer bu çözücüde çözüldüğünden dolayı kullanılmıştır) çözeltisinde toplam monomer miktarının %1'i kadar BPO başlatıcısı kullanılarak 70°C 'de $\sim \%15$ 'in altındaki dönüşümlerde hazırlanmıştır. Oluşan kopolimerlerin yapısı FT-IR, GPC ve SEM analizleri değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Kopolimer sisteminin FT-IR spektrumları incelendiğinde; monomer oranlarıyla doğru orantılı olarak AN oranı arttıkça CN yapısından kaynaklanan siyano grubuna ait pikin ($\sim 2235 \text{ cm}^{-1}$) giderek daha belirginleştiği ve şiddetinin arttığı, ester yapısından kaynaklanan karbonil ($\text{C}=\text{O}$) pikinin ($\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$) şiddetinin GMA oranındaki azalmaya bağlı olarak azalması kopolimerleşmenin istenilen doğrultuda gerçekleştiğini göstermektedir.

3. Serbest radikalik çözelti polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin GPC ile belirlenen sayıca ortalama molekül ağırlıkları (\overline{M}_n) : 3440 – 5820 aralığında ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (\overline{M}_w) : 5440 – 9430 aralığında değişmiştir. Sentezlenen polimerlerin heterojenlik indeksi (polidispersite indeksi) 1,53 ile 1,76 arasındadır. Radikalik yöntemlerle sentezlenen polimerlerde heterojenlik indeksi genellikle 1,5 - 2.0 arasındadır. Bu değerler polimerizasyonun zincir transfer tepkimeleri ile sonlandığını göstermektedir.

4. Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları r_{GMA} ve r_{AN} ; Fineman-Ross (F-R) lineer yöntemi, Kelen-Tüdös (K-T) lineer yöntemi ve bilgisayar programı olarak RREVM doğrusal olmayan bir sabit hata modeli yöntemi ile hesaplanmıştır. GMA/AN kopolimer sistemi için monomer reaktivite

oranları $r_{GMA}=0,76$ ve $r_{AN}=1,26$ olarak bulunmuştur. Oluşturulan kopolimer sistemi için r_1 (r_{GMA}) < 1 ve r_2 (r_{AN}) > 1 durumu söz konusudur. Monomer reaktivite oranları değerinden kopolimer sisteminde oluşan kopolimer zincirlerinde akrilonitril birimlerinin glisidil metakrilat birimlerine oranla fazla yer aldığı (4 GMA birimine karşılık yaklaşık 7 AN biriminin) söylenebilir. Oluşan kopolimer türü için alternatif kopolimer oluştuğu görülmektedir.

5. Polimerlerin termal kararlılıkları termogravimetri (TG) ile belirlenmiştir. Akrilonitril (AN) homopolimerinin TGA eğrisinden 500 °C'ye kadar olan ısıtmada ~%55 oranında kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu durumun AN birimlerinde yer alan CN gruplarından ileri geldiği söylenebilir. GMA/AN kopolimer sisteminde; GMA monomerinin mol kesri arttıkça kopolimer örneklerinin termal bozunma eğrilerinde daha az artık (~ 3-4) bıraktığı belirlenmiştir. GMA/AN kopolimer sistemindeki kopolimer örneklerinin termal bozunma aktivasyon enerjileri farklı ısıtma hızlarındaki (β : 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 °C.dak⁻¹) TGA sonuçlarından Ozawa Yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Kopolimer örneklerine ait sonuçların GMA ve AN homopolimerlerinin sonuçlarına benzer davranışlar sergilediği görülmüştür. Kopolimer bileşiminde GMA oranı arttıkça termal bozunma aktivasyon enerjisi (ΔE_d) değerlerinin arttığı (74.3 den 96.0 kJ.mol⁻¹) görülmektedir. Bu durumun GMA birimlerinde yer alan epoksi gruplarından kaynaklandığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. Akovalı, G., 1984, “Temel ve Uygulamalı Polimer”, A. Ü. F. F., Ankara.
2. Saçak, M., 2004, “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara.
3. Anonim, 2007, “Polimer hakkında bilgi”, <https://www.frmtr.com/fizik-kimya/746433-polimer-hakkinda-bilgi.html>.
4. Cheng, J., Lii T., Peng, N., Huang, R., Zhou, J.H. And Cen, K.F., 2015, “Combustion dynamics of biodiesel produced by supercritical methanol transesterification”, *Fuel Process Technol*, 131:409–413.
5. Cao, X., Wu, M., Zhou, A., Wang, Y., He, X. And Wang, L., 2017, “Non-isothermal crystallization and thermal degradation kinetics of MXene/linear low-density polyethylene nanocomposites”, *e-Polymers*, 17(5): 373-381.
6. Heidarzadeh, N., Rafizadeh, M., Taromi, F. A., del Valle, L. J., Franco, L. And Puiggali, J. 2017, “Thermal degradation of random copolyesters based on 1, 4-butanediol, terephthalic acid and different aliphatic dicarboxylic acids”, *Thermochimica acta*, 654:101-111.
7. Carrasco, F., Santana, O. O., Cailloux, J., Sánchez-Soto, M. And Maspoch, M. L., 2017, “Thermal degradation of poly (lactic acid) and acrylonitrile-butadiene-styrene bioblends: Elucidation of reaction mechanisms”, *Thermochimica acta*, 654: 157-167.
8. Arshad, M. A., Maaroufi, A., Benavente, R. And Pinto, G., 2017, “Thermal degradation mechanisms of epoxy composites filled with tin particles”, *Polymer Composites*, 38(8): 1529-1540.
9. Natarajan, M. And Murugavel, S. C., 2017, “Thermal stability and thermal degradation kinetics of bio-based epoxy resins derived from cardanol by thermogravimetric analysis”, *Polymer Bulletin*, 74(8): 3319-3340.
10. Zuo, X., Song, H., Shao, H., Au, M. H., Wei, T. And Guo, J., 2017, “Effects of OMMT on the aging behaviors of halogen-antimony flame-retarded LGFPA6 composites: Flammability and thermal degradation kinetics”, *Thermochimica Acta*, 653: 32-42.
11. Tranchard, P., Duquesne, S., Samyn, F., Estèbe, B. And Bourbigot, S., 2017, “Kinetic analysis of the thermal decomposition of a carbon fibre-reinforced epoxy resin laminate”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126: 14-21.

12. Supan, K. E., Robert, C., Miller, M. J., Warrender, J. M. And Bartolucci, S. F., 2017, "Thermal degradation of MWCNT/polypropylene nanocomposites: A comparison of TGA and laser pulse heating", *Polymer Degradation and Stability*, 141: 41-44.
13. Gang, Y., Gang, F. And Yan, L., 2003, "A Theoretical analysis on economic growth in china and total factor productivity", *Economic Research Journal*, 8: 13-20.
14. Gordina, N. E., Prokof'ev, V. Y., Smirnov, N. N. And Khramtsova, A. P., 2017, "The study of the thermal behavior of solid mixtures of metakaolin and sodium hydroxide by isoconversional model-free analyzes", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110: 297-306.
15. Attia, A. K., Abdel-Moety, M. M. And Abdel-Hamid, S. G., 2017, "Thermal analyses of some fluoroquinolone pharmaceutical compounds in comparison with molecular orbital calculations", *New Journal of Chemistry*, 41(18): 10189-10197.
16. Jape, S. P. And Deshpande, V. D., 2017, "Nonisothermal crystallization kinetics of nylon 66/LCP blends", *Thermochimica Acta*, 655: 1-12.
17. Wang, L., Zhang, F., Bai, Y. And Ding, L., 2016, "Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate-co-sodium-5-sulfo-iso-phthalate)", *Thermochimica Acta*, 645: 43-49.
18. Haratian, S. And Haddad-Sabzevar, M., 2015, "Thermal stability and non-isothermal crystallization kinetics of Ti₄₁. 5Cu₄₂. 5Ni₇. 5Zr₂. 5Hf₅Si₁ bulk metallic glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 429: 164-170.
19. Li, J., Chen, L.Z., Wang, J. L., Lan, G. C., Hou, H. And Li, M., 2015, "Crystal structure and thermal decomposition kinetics of byproduct of synthesis of RDX: 3, 5-dinitro-1-oxygen-3, 5-diazacyclohexane", *Acta Physico-Chimica Sinica*, 31(11): 2049-2056.
20. Ornaghi, F. G., Pistor, V. And de Oliveira, R. V. B., 2015, "Thermoplastic polyurethane synthesis with modified montmorillonite prepared by torque rheometry: Investigation of morphological, thermal, chemical, and physical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 132(41): 42640.
21. Paluvai, N. R., Mohanty, S. And Nayak, S. K., 2015, "Studies on thermal degradation and flame retardant behavior of the sisal fiber reinforced unsaturated polyester toughened epoxy nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 132(24): 42068.

22. Wei, P., Wang, L., Wang, X., Chen, Y., Wang, Y. And Wang, Y., 2014, "Nonisothermal and isothermal oxidative degradation behavior of thermotropic liquid crystal polyesters containing kinked bisphenol AF and bisphenol A units", *High Performance Polymers*, 26(8): 935-945.
23. Rajeshwari, P. And Dey, T. K., 2014, Structural and thermal properties of HDPE/n-AlN polymer nanocomposites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(3): 1513-1530.
24. Ting Wu, J., Guo Zhang, J., Yin, X. And Lai Zhang, T., 2014, "Preparation, structural characterization, and thermal analysis of nitrogen-rich energetic ionic salts based on 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(12-13): 2544-2549.
25. Feng, Y., Wang, B., Wang, F., Zhao, Y., Liu, C., Chen, J. And Shen, C., 2014, "Thermal degradation mechanism and kinetics of polycarbonate/silica nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 107: 129-138.
26. Cui, H. W., Jiu, J. T., Nagao, S., Sugahara, T., Sukanuma, K. And Uchida, H., 2014, "Using Ozawa method to study the curing kinetics of electrically conductive adhesives", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(3): 1365-1373.
27. Chen, M. F., Zhou, Q., Ni, L. Z. And Wang, G. C., 2013, "Synthesis, cure kinetics, and thermal properties of a novel boron-silicon hybrid polymer", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(3): 1317-1324.
28. Saltan, F. And Akat, H., 2013, "Synthesis and thermal degradation Kinetics of D-(+)-galactose containing polymers", *Polímeros*, 23(6): 697-704.
29. Kaya, E., Kurt, A. And Er, M., 2012, "Thermal degradation behavior of methyl methacrylate derived copolymer", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(11): 8502-8512.
30. Erol, İ. And Kolu, S., 2011, "Copolymers of a new methacrylate monomer bearing oxime ester and ether with methyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, monomer reactivity ratios, and biological activity", *Journal of Applied Polymer Science*, 120(1):279 - 290
31. Akar, A., 1981, "Polimer Kimyasına Giriş", *İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları*, İstanbul, 400.

32. Tudos F., Kelen T., Turcsanyi B. And Kennedy J.P., 1981, "Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. VI. A comprehensive critical reexamination of oxonium ion copolymerizations", *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, 19: 1119–1132.
33. Finemann, M. And Ross, S.D., 1950, "Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization", *Journal of Polymer Science*, 5: 259–265.
34. Canomero, P. F., Fluente, J. L., Madruga, E. L. And Garcia, M. F., 2004," Atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate: A functional monomer", *Macromol.Chem. Phys.*, 205: 2221-2228
35. Ma, Z. Y., Guan, Y. P. And Liu, H. Z., 2005, "Synthesis of monodisperse nonporous crosslinked poly(glycidyl methacrylate) particles with metal affinity ligands for protein adsorption", *Poly. Int.*, 54: 1502-1507.
36. Altıntaş, E. B., Uzun, L. And Denizli, A., 2007, "Synthesis and characterization of monosize magnetic poly(glycidyl methacrylate) beads", *China Particuology*, 5: 174-179.
37. Çakar, F., 2006, "Poli(glisidil metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) mikroküre sentezi ve değişik gruplarla modifiye edilmesi", *Yüksek Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
38. World Health Organization, 1999. "IARC International Agency for Research on Cancer. Acrylonitrile", IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (Vol.71, Pt.1), Lyon, 43-108.
39. World Health Organization, 1983. "Acrylonitrile", Environmental Health Criteria 28, Geneva.
40. Guide World Health Organization, 1986. "IPCS International Programme on Chemical Safety Division of Environmental Health", Acrylonitrile Health and Safety, Geneva.
41. United Nations Environment Programme, 1978. "Data Profiles for Chemicals for the Evaluation of Their Hazards to the Environment of the Mediterranean Sea", Geneva, 793-823.
42. Leonard, A.,Gerber, G.B., Stecca, C, Rueff, J., Borba, H., Farmer, P.B., Sram, R.J.,

Czeizel, A.J.E. And Kalina, I., 1999, "Mutagenicity, carcinogenicity, and teratogenicity of acrylonitrile", *Mutat. Res.*, 436: 263-283.

43. The National Safety Council, 1997. "Environmental Health Center Acrylonitrile Chemical Backgrounder", <http://www.nsc.org/EHC/ew/chems/acryloni.htm>.

44. US Environmental Protection Agency, 1994. "Chemicals under the Toxic Substances Control Act (TSCA)", <https://www.epa.gov/chemicals-under-tsca>.

45. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1990. Toxicological profile for Acrylonitrile. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

46. Occupational Safety and Health Administration, 1998. Substance Safety Data

Sheet for Acrylonitrile.

https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10066.

47. Hashimoto, K. And Sangyo, I., 1980, "Toxicology of acrylonitrile(AN) (author's transl)", *Japanese Journal of Industrial Health*, 22(5): 327-347.

48. US Environmental Protection Agency Office of Water, 1998. "Ambient Water Quality Criteria for the Protection of Human Health: Acrylonitrile", <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=20003NUD.TXT>.

49. IARC International Agency for Research on Cancer. 1979. "Acrylonitrile, acrylic and modacrylic fibers, and acrylonitrile-butadiene-styrene and styrene-acrylonitrile copolymers", IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, (Vol.19), Lyon, pp.73-113.

50. The International Technical Information Institute, 1976. "Toxic and Hazardous Industrial Chemicals Safety Manual (For Handling and Disposal with Toxicity and Hazard Data)" Japan, 6-17.

51. Occupational Safety and Health Administration, 1998. "Substance Technical Guidelines for

Acrylonitrile", https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10067.

52. Dearfield, K.L., Abernathy, CO., Ottley, M.S., Brantner, J.H. And Hayes, P.F., 1988, "Acrylamide: its metabolism, developmental and reproductive effects, genotoxicity and carcinogenicity" *Mutat. Res.*, 195:45-77.
53. Mostafa, A.M., Abdel-Naim, A.B., Abo-Salem, O., Abdel-Aziz, A.H. And Hamada, F.M.A., 1999, "Renal metabolism of acrylonitrile to cyanide:In vitro studies" *Pharmacol.Res.*, 40(2):195-200.
54. Hamada, F.M., Abdel-Aziz, A.H., Abd-Allah, A.R. And Ahmed, A.E., 1998, "Possible functional immunotoxicity of acrylonitrile (VCN)", *Pharmacol.Res.*, 37(2):123-129.
55. Teramachi, S., Hasegawa, A., Akatsuka, M., Yamashita, A. & Takemoto, N., 1978, "Molecular weight distribution and correlation between chemical composition and molecular weight in a high-conversion copolymer of styrene-methyl acrylate", *Macromolecules*, 11: 1206-1210.
56. Polic, A.L., Duever, T.A. And Penlidis, A., 1998, "Case studies and literature review on the estimation of copolymerization reactivity ratios", *J.Polym.Sci. Part A:Polym.Chem.*, 36: 813-822.
57. Ozawa, T., 1965, "A new method of analyzing thermogravimetric data", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11): 1881-1886.
58. Ballistreri, A., Foti, S., Montaudo, G., Pappalardo, S., Scamporrino, E., Arnesano, A. And Calgari, S., 1979, "Thermal decomposition of acrylonitrile copolymers investigated by direct pyrolysis in the mass spectrometer", *Macromol. Chem. And Phys.*, 180(12): 2835-2842

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : OBUZ HİLAL
Uyruğu : T.C
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.05.1993 ESKİPAZAR
Medeni Hali : BEKAR
Telefon : 542 280 59 40
e- mail : hilalobuz93@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	: Uşak Üni./Kimya Mühendisliği	2015
Lise	: İzmir Menemen Anadolu Lisesi	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer
2016-2016	C.C.C. Tekstil Boyahane Sorumlusu/Uşak
2016-2018	Nurel Group Boyahane Takip Sorumlusu/ İnegöl-Bursa

Yabancı Dil : İngilizce

Hobiler : Kitap okumak, karikatür çizmek