T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKİLEN OKSİTLERİN GLİSİDİLAKRİLATLARLA KOPOLİMERİZASYONU VE SENTEZLENEN DOYMAMIŞ OLİGO(ETER-ESTER)LERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ülkü SOYDAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

KONYA, 2006

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKİLEN OKSİTLERİN GLİSİDİLAKRİLATLARLA KOPOLİMERİZASYONU VE SENTEZLENEN DOYMAMIŞ OLİGO(ETER-ESTER)LERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ülkü SOYDAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSİLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 27.12.2006 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Prof Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Ahmet KOÇAK
(Üye)

Yrd. Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ
(Danışman)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALKİLEN OKSİTLERİN GLİSİDİLAKRİLATLARLA KOPOLİMERİZASYONU VE SENTEZLENEN DOYMAMIŞ OLİGO(ETER-ESTER)LERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ülkü SOYDAL

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: **Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ**

2006, 61 sayfa

Jüri: **Prof. Dr. Erol PEHLİVAN**
Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK

Bu tez çalışmasında alkilen oksidin glisidilakrilat ile katyonik katalizör ortamında kopolimerizasyonu ve elde edilen doymamış ester gruplu poli(eter-ester)in özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada alkilen oksit olarak kullanılan butilen oksidin (BO) glisidil metakrilat (GMA) ile $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde katyonik halka açılması polimerizasyon tekniği ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme reaksiyonu için en uygun şart araştırılmış, bu amaçla deneyler, farklı mol oranı, sıcaklık, süre ve katalizör miktarlarında ayrı ayrı incelenmiştir. İnceleme sonucu en uygun reaksiyon şartı sıcaklık için 0°C, BO:GMA mol oranı için 2:1, girdilere göre katalizör miktarı %1 ve 4 saat süre olarak belirlenmiş ve % 82,5 verim ile poli(eter-ester) elde edilmiştir. Elde edilen poli(eter-ester)in yapısı IR spektroskopisi yöntemi ile aydınlatılmış, stiren ile kompozitleri oluşturularak çapraz bağlı poli(eter-ester) reçinelerinin sertlik analizleri, yumuşama noktası tayini ve ayrıca TGA analizleri (termal analizi) yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: poli(eter-ester), halka açılması polimerizasyonu, çapraz bağlı reçine

ABSTRACT

Master Thesis

THE COPOLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES WITH GLYSIDYLACRYLATES AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SYNTHESIZED UNSATURATED OLIGO(ETHER-ESTER)S

Ulku SOYDAL

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Gulnare AHMETLI
2006, 61 Pages

Jury: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Asst. Prof. Ahmet KOÇAK
Asst. Prof. Gulnare AHMETLI

In the present study, the properties of polyether-esters containing unsaturated ester groups, obtained from the copolymerization of alkylene oxide with glycidyl acrylate in the presence of cationic catalyst, were investigated.

Butylene oxide (BO) as used alkylene oxide reacted with glycidyl methacrylate (GMA) by cationic ring cleavage in the presence of $BF_3.O(C_2O_5)_2$. The best conditions were investigated for polymerization. Therefore, different mol ratios, temperatures, durations and amounts of catalyst were performed separately. The best yield, 82.5%, were obtained at 0^oC using mol ratios of BO:GMA (2:1), catalyst 1%, for 4 hours. The structures of the obtained polyether-ester were confirmed by IR spectroscopy. The polyether-ester composite materials was obtained with styrene and strength analyses, determination of softening point, and TGA of crosslinked polyether-ester resins was performed.

Keywords: polyether-ester, ring cleavage polymerization, crosslinked resin

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma ayrıca Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından da desteklenmiştir.

Tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca maddi, manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye ve Prof. Dr. Refika KURBANLI'ya sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm saygıdeğer hocam Doç. Dr. Sultan KURBANLI'ya, Kimya Mühendisliği ve Kimya Bölümü öğretim Üyelerine ayrıca aileme ve değerli eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Ülkü SOYDAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa no

ÖZET i

ABSTRACT ii

ÖNSÖZ iii

ŞEKİL LİSTESİ vi

TABLO LİSTESİ vii

GRAFİK LİSTESİ viii

1.GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER 2

2.1. Polieterler ve Poliesterler 2

2.1.1. Polieter ve poliesterlerin tarihçesi 3

2.1.2. Polieter ve poliesterlerin fiziksel özellikleri 4

2.2. Poliformaldehit 5

2.3. Polioksialkilenler 6

2.4. Pentaplastlar 6

2.5. Doymamış Poliesterler 7

2.6. Çapraz Bağlayıcı Vinil Monomerleri 8

2.7. Polieter ve Poliesterlerin Analiz Yöntemleri 10

2.7.1. IR spektroskopisi 10

2.7.2. Termal analiz 10

2.7.3. Volumetrik analiz 10

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 12

4. MATERYAL VE METOD 18

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 18

4.1.1. Glidil metakrilat (GMA) 18

4.1.2.Butilen oksit (BO) 19

4.1.3.Stiren 19

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler 20

4.3. Doymamış Oligo(eter-ester)in Sentez yöntemi 21

4.4. Doymamış Oligo(eter-ester) Sentezi İçin

En Uygun Şartın belirlenmesi 22

4.5. Epoksit Grubu Tayini 22

4.6. Ester Sayısı Tayini 22

4.7. Çift Bağın (C=C) Tayini 23

4.8. Ortalama Molekül Kütlesi Tayini 24

4.9. IR Analizi 25

4.10. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinesinin Oluşturulması 25

4.11. Stirenle Çapraz Bağlı Oligo(eter-ester) Reçinenin Termal Analizi 25

4.12. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinesinin Yumuşama Noktası Tayini 26

4.13. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinesinin Sertlik Tayini 26

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME 27

5.1. Doymamış Oligo(eter-ester) Sentezi İçin En uygun Şartın Belirlenmesi 27

5.1.1. Doymamış oligo(eter-ester) sentezine girdilerin mol oranının etkisi 27

5.1.2. Doymamış oligo(eter-ester) sentezine katalizör etkisi 30

5.1.3. Doymamış oligo(eter-ester) sentezinde sıcaklığın etkisi 32

5.1.4. Doymamış oligo(eter-ester) sentezinde süre etkisi 34

5.2. Doymamış Oligo(eter-ester)in Ester Sayısı Tayini 35

5.3. Doymamış Oligo(eter-ester) yapısındaki Çift bağın (C=C) Tayini 36

5.4. Doymamış Oligo(eter-ester)in Molekül Kütlesi Tayini 37

5.5. Doymamış oligo(eter-ester)in IR sonuçları 37

5.6. Doymamış Oligo(eter-ester)in Kırılma İndisi 38

5.7. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinelerinin Termal Analizi 39

5.8. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinelerinin Yumuşama Noktası Tayini 46

5.9. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinelerinin Sertlik Tayini 46

6. SONUÇLAR 48

7. KAYNAKLAR 51

8. EKLER 55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Halka açılması reaksiyonu ile heterozincirli polieter sentezi 2

Şekil 2.2. Doymamış poliester sentezi 3

Şekil 2.3. Formaldehidin polimerizasyonu 5

Şekil 2.4. Stirenle çapraz bağlanmış poliester 8

Şekil 4.1. Kriyoskopik metodla molekül kütlesi tayini cihazı 24

Şekil 5.1. Doymamış oligo(eter-ester)in sentez reaksiyonu 27

Şekil 5.2. Polistirenin TGA eğrisi 39

Şekil 5.3. 9:1 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi 40

Şekil 5.4. 8:2 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi 41

Şekil 5.5. 7:3 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi 42

Şekil 5.6. 6:4 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi 43

Şekil 5.7. 5:5 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi 44

TABLO LİSTESİ

Sayfa no

Tablo 4.1. Glisidil metakrilatın fiziksel özellikleri 18
Tablo 4.2. Butilen oksidin fiziksel özellikleri 19
Tablo 4.3. Stirenin fiziksel özellikleri 20
Tablo 4.4. Stirenin kullanım alanları 20
Tablo 5.1. BO:GMA'nın farklı mol oranlarıyla elde edilmiş deney sonuçları 28
Tablo 5.2. Farklı katalizör miktarında elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in deney sonuçları 30
Tablo 5.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in deney sonuçları 32
Tablo 5.4. Farklı sürelerde sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)in deney sonuçları 34
Tablo 5.5. Doymamış oligo(eter-ester)in IR spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen bileşenler 38
Tablo 5.6. BO:GMA farklı mol oranlarından elde edilmiş oligomerlerin kırılma indisleri 38
Tablo 5.7. Farklı oranlardaki stiren: doymamış oligo(eter-ester) reçinelerinin sıcaklıkla kütle kaybı değerleri 45
Tablo 5.8. Stiren-oligo(eter-ester) kompozitlerinin yumuşama noktaları analiz sonuçları 46
Tablo 5.9. Stiren-oligo(eter-ester) kompozitlerinin sertlik değerleri 47

GRAFİK LİSTESİ

Sayfa no

Grafik 5.1. BO:GMA mol oranının doymamış oligo(eter-ester)in verimine etkisi 29

Grafik 5.2 . BO:GMA mol oranının doymamış oligo(eter-ester)in epoksit sayısına etkisi 29

Grafik 5.3. Doymamış oligo(eter-ester) verimine katalizör miktarı etkisi 31

Grafik 5.4. Doymamış oligo(eter-ester) epoksit sayısına katalizör miktarı etkisi 31

Grafik 5.5. Doymamış oligo(eter-ester) veriminin sıcaklıkla değişimi 33

Grafik 5.6. Doymamış oligo(eter-ester) epoksit sayısının sıcaklıkla değişimi 33

Grafik 5.7. Doymamış oligo(eter-ester) verimine süre etkisi 35

Grafik 5.8. Doymamış oligo(eter-ester) verimine epoksit sayısı etkisi 35

Grafik 5.9. Polistirenin TGA analiz sonuçlarına göre sıcaklıkla kütle kaybı değişimi 39

Grafik 5.10. 9:1 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi 40

Grafik 5.11. 8:2 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi 41

Grafik 5.12. 7:3 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi 42

Grafik 5.13. 6:4 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi 43

Grafik 5.14. 5:5 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi 44

Grafik 5.15. Farklı oranlardaki stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri 45

1. GİRİŞ

Yaşantımızın hemen hemen her safhasında, geniş ölçüde polimere dayalı malzemeler kullanmaktayız. Poliüretan yatak süngerinden polistiren diş fırçalarına, poliester gömlek ve elbiseye kadar bu örnekleri çoğaltmak mümkündür.

Polimerler, küçük molekül ağırlıklı polimerlerden (oligomerler), yüksek molekül ağırlıklı polimerlere (makromoleküller) kadar geniş bir molekül ağırlığı bölgesine sahiptirler. Polimer zincirinde, çoğunlukla reaksiyon etkinliği olan işlevsel gruplar olduğu için polimerler, küçük moleküllü bileşiklerin reaksiyonlarına benzer nitelikli reaksiyonlar verebilirler. Neticede hem polimerlerin özellikleri değişir, hem de yeni polimerler sentezlenmiş olur.

Hetero- veya karbon zincirli polimerler grubuna ait olan polieterler ve poliesterler otomotiv sanayide, yüzey kaplama ve boya sanayinde, gemicilikte, ev araçları yapımında, elektrik ve elektronik uygulamalarında kullanılmaktadır. Polimer zincirinde çapraz bağlanmayı sağlayıcı olarak; stiren, vinil toluen, divinil benzen, vinil asetat, vinil 2-kloroetil eter, n-vinil pirrolidon ve 2-vinil piridin monomerleri kullanılabilir.

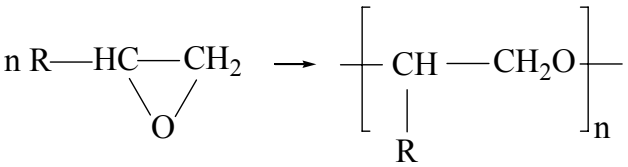
Yapılan tez çalışmasında, alkilen oksit olarak kullanılan butilen oksidin glisidil metakrilatla halka açılması polimerizasyonu ile yan zincirde doymamış ester grubu bulunduran oligo(eter-ester) sentezlenmesi ve daha sonra stirenle çapraz bağlanmış oligo(eter-ester)in termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polieter ve Poliesterler

Polieterler, molekül yapısında –C-O-C- bağı, poliesterler ise –CO-O- bağı bulunduran polimerlerdir. Eğer bu bağ polimerin ana zincirinde ise, polieter genel formülü $[– R -O- R' -]_n$ şeklinde (R,R' – radikal), poliester ise $[-OC-R-COO- R'-O-]_n$ seklinde gösterilen heterozincirli yüksek moleküllü bileşiklerdir. Eter veya ester bağlarını yan zincirde bulunduran polimerler ise karbon zincirli polieter veya poliesterlerdir (Mamedov ve ark. 1981).

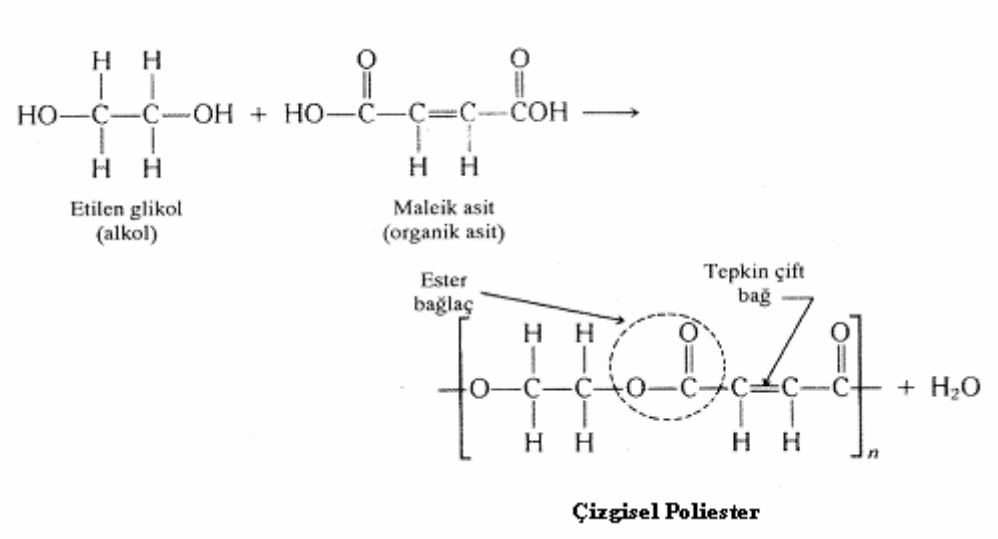
Polieterler, polikondensasyon, iyon polimerizasyonu veya halka açılması reaksiyonları ile sentezlenebilir (Şekil 2.1). Heterozincirli polieterlerin en önemli bileşikleri aldehit ve organik oksitlerin polimerleşme ürünleridir (poliformaldehit, poliasetaldehit, polipropilenoksit, epoksit reçinesi). Karbon zincirli polieterler, vinil alkil eterlerinin iyon polimerizasyonundan sentezlenirler (polivinilmetil eteri, polivinilizobutil eteri). Polieterler ve onların kopolimerleri yüksek adezyon ve elastik özellikli bileşiklerdir (Knunyans ve ark. 1965).



Şekil 2.1. Halka açılması reaksiyonu ile heterozincirli polieter sentezi (Knunyans ve ark. 1965)

Poliesterler doymuş ve doymamış olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Doymuş poliesterler alifatik C=C çift bağı içermeyen, poliüretan veya tereftalik asit ve glikolden elde edilen lineer polimerler gibi doğrusal poliesterleri kapsar.

Yapısında C=C çift bağı bulunduran doymamış poliester, doymamış bir dikarboksilik asit ve bir dialkolden üretilmiş lineer (düz zincirli) bir poliester olabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Doymamış poliester sentezi (Kurbanova ve ark. 1998)

Doymamış bağ bulunduran polieter veya poliesterler sonradan vinil monomerleri, aminler, formaldehit gibi maddelerle reaksiyona girerek çapraz bağlı polimer haline getirilebilirler (Kurbanlı ve ark. 2005).

2.1.1. Polieter ve poliesterlerin tarihçesi

Polieter sentezi ile ilgili çalışmalar ilk olarak 1861 yılında Butlerov tarafından yapılarak düşük moleküllü poliformaldehit elde edilmiştir. Yüksek moleküllü poliformaldehidin sanayi üretimi 1950 yıllarda önem kazanmıştır. Sonraki yıllarda formaldehidin dioksolanla kopolimerizasyon ve trioksanın polimerizasyon metotları geliştirilmiştir (Mamedov ve ark. 1981).

İlk poliester sentezini 1847 yılında Berzelius'un tartarik asit ve gliserol'den gerçekleştirdiği bilinmektedir. Dialkol ve maleatlarla ilgili en eski çalışma, Vorlander tarafından 1894'te yapılmıştır. 1916'da ftalik anhidrit ve gliserinden hazırlanan ürünler pazarlanmaya başlanmıştır. 1927 ve 1930'lu yıllarda Carothers etilen glikol – ftalik asit, etilen glikol – ftalik anhidrit, etilen glikol – maleik anhidrit poliesterlerini sentezleyerek modern poliester teknolojisi kimyasını geliştirmiştir (Boenig 1964).

İkinci Dünya Savaşından hemen sonra dayanıklı plastiklerin üretimine duyulan gereksinim, polieter ve poliesterle ilgili araştırmaların artmasına neden olmuştur. İlk poliester laminant 1948 yılında kullanılmıştır. Deniz uçaklarının kızakları ve benzer kalıplanmış ürünler 1947'de imal edilmeye başlanmıştır. Poliester üretimindeki artış 1952 yılından sonra gözlemlenmiştir. Poliformaldehit ise elyaf, otomobil ve elektronik cihaz parçalarının üretiminde kullanım alanı bulmuştur (Çataltaş 1980).

2.1.2. Polieter ve poliesterlerin fiziksel özellikleri

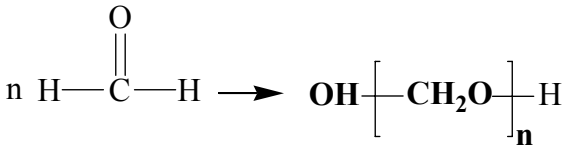
Alifatik polieterler kristalik yapılıdır ve aromatik hidrokarbonlarda çözünebilirler. Polietilenoksit dışında, diğerlerinin suda çözünürlükleri molekül kütlesi arttıkça azalmaktadır. Alifatik polieterler bazların etkisine karşı dayanıklı, asitlerle kolay hidrolize olabilen, 300°C'a kadar bozunmayan bileşiklerdir. Aromatik polieterler ise suda çözünmeyen, camsı görünümlü, hem asite, hem de baza dayanıklı, 350°C-400°C'a kadar bozunmayan bileşiklerdir (Vonski 1998).

Poliesterlerin fiziksel özellikleri kimyasal yapılarına ve mol ağırlığına bağlı olmaktadır. Birçok alifatik poliesterlerin erime noktası 100ºC'ın altındadır. Molekülünde çift sayıda C atomu bulunduran dikarboksilik asitlerin poliesterleri tek karbon atomu bulunduranlara göre daha yüksek erime sıcaklığına ve daha düşük çözünürlüğe sahiptirler. Dikarboksilli asit molekülünde metilen – CH_2 – gruplarının sayısının artması ile poliesterlerin erime noktası önemli ölçüde azalmaktadır. Yapısında aromatik halka bulunduran poliesterlerin özellikleri ise aromatik monomerlerin yapısına bağlı olmaktadır. Benzen halkasında para– durumunda fonksiyonel gruplar bulunduran aromatik monomerlerden sentezlenen poliesterler daha yüksek erime sıcaklığına ve daha az çözünürlüğe sahip bileşiklerdir (Vonski 1998).

2.2. Poliformaldehit

Günümüzde formaldehidin homo- ve kopolimerlerinin sanayi üretimi yapılmaktadır. Homopolimeri ‘delpin’, ‘tenak’ markaları altında üretilmektedir. Formaldehidin %2,5-3 oranında dioksolan ve diğer monomerlerle kopolimerleri ‘asetal reçineleri’ olarak (selkon, kematal, ultraform) bilinmektedirler. Asetal reçineleri İngiltere, ABD, Japonya gibi birçok gelişmiş ülkede üretilmekte olup, 1972 yılında üretim hacmi 120.000 ton olmuştur. Formaldehidin yüksek moleküllü homo- ve kopolimerleri (molekül kütlesi 30.000-70.000) suda ve bir çok organik çözücülerde çözünmeyen bileşiklerdir (Brazıkin ve Şulgina 1982).

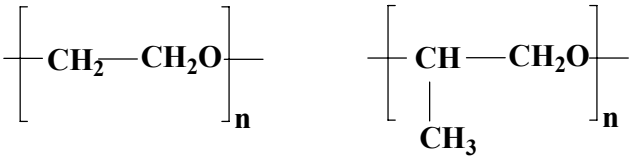
Poliformaldehidin üretim prosesi aşağıdaki basamakları içermektedir: formalinin hazırlanması, gaz halinde formaldehidin eldesi, formaldehidin polimerizasyonu, poliformaldehidin açillenmesi, polimerin yıkanması, kurutulması, sabitlenmesi ve tane şekline getirilmesidir. Poliformaldehidin depolimerizasyonunu önlemek için üretim 100°C’ın altında ve katyonik katalizör (örn., BF_3 kompleksi) ortamında gerçekleştirilir. Poliformaldehidin sentez reaksiyonu Şekil 2.3’de verilmiştir. Reaksiyondan elde edilen poliformaldehidin son hidroksil grupları, polimerin ısıya dayanıklılığını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu nedenle polimerin yüksek sıcaklıklara dayanıklılığının artırılması için son hidroksil gruplarının asetik anhidritle kimyasal modifikasyonu (açilleme) yapılmaktadır. Açillenmiş ürün $CH_3COO[\text{-}CH_2O\text{-}]_nCOCH_3$ atmosfer ortamında 160°C’a kadar dayanıklıdır. Poliformaldehidin oksitlenmeye karşı dayanıklılığının artırılması için ise polimere kütlece %1-2’i kadar antioksidanlar (aromatik aminler, fenoller) ve akseptörler (poliamidler, disiyandiamid) de katılmaktadır (Korşak 1976).



Şekil 2.3. Formaldehidin polimerizasyonu

2.3. Polioksialkilenler

Polioksialkilenlerden ticari öneme sahip olanı polioksietilen ve polioksipropilendir .

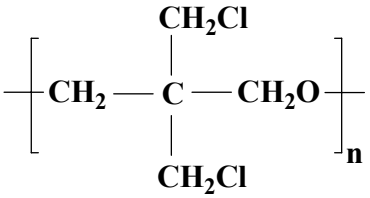


Polioksietilen Polioksipropilen

Her iki polimer halka açılması reaksiyonu ile etilen oksit ve propilen oksitten sentezlenmektedir (Şekil 2.1). Organik oksitlerin polimerizasyonu için çeşitli katalizörler (Zn- ve Mg-organik bileşikleri, amidler) uygulanabilir. Katyon polimerizasyonda Lewis asitleri, özellikle BF_3 kullanılmaktadır. Polioksietilen tekstil, boya, ilaç sanayisinde, polioksipropilen poliüretanların sentezinde kullanım alanı bulmuştur. Etilen ve propilen oksitlerin blok kopolimerleri yüzey aktif maddeler olarak bilinmektedirler (Korşak, 1976).

2.4. Pentaplastlar

Pentaplast klorlu polieter olup, 3,3-bis(klorometil) okzasiklobutanın polimerizasyonundan sentezlenmektedir. Polimerizasyon BF_3 katalizörlüğünde kuru azot ve organik çözücü ortamında (metilen klorür, metil klorür), 200°C'da gerçekleştirilir.



Pentaplast, kimyasalların etkisine, suya ve ısıya karşı yüksek dayanıklılığa sahip polimerdir. Bu özelliklerinden dolayı, metallerde koruyucu kaplamalar olarak, çeşitli kimyasal cihazların yapımında kullanılmaktadır (Brazıkin 1982).

2.5. Doymamış Poliesterler

Doymamış poliesterleri iki grupta toplamak mümkündür.

a) Döküm reçineleri

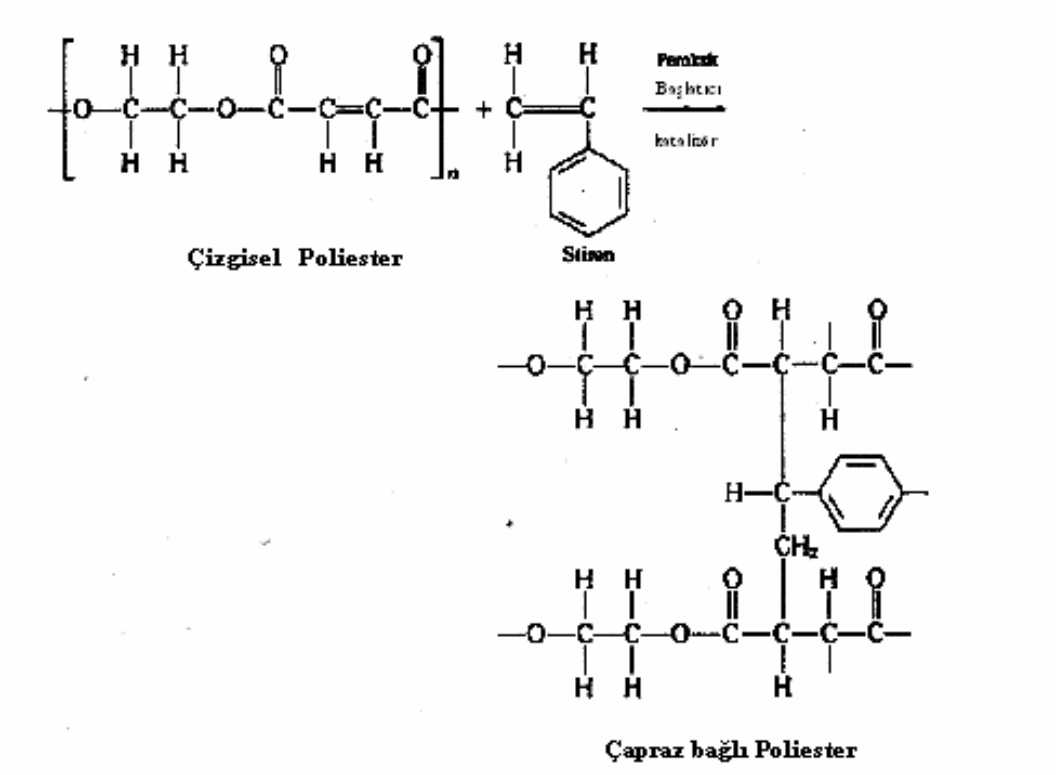
b) Alkidler

Döküm reçineleri

Vinil monomerleri ile kopolimerleşmeye uğrayabilen doymamış yapıya sahip dialkollerle dikarboksilli asitlerden elde edilirler. Bu şekilde elde edilen poliesterlerin yapısında çift bağ vardır. Uygun sıcaklıkta karışıma çapraz bağlanmayı sağlayıcı stiren ilave edilebilir (Şekil 2.4). Elde edilen ısıya dayanıklı çapraz bağlı son ürün, doğrudan kullanılabilir. Bunun yanında son ürüne, mekanik ve fiziksel özellikleri geliştirmek amacıyla, kullanım alanına göre uygun katkı maddeleri ilave edilebilir (Kurbanova ve ark. 2005).

Alkid reçineleri

Genel olarak döküm reçinelerine benzerler. Ftalik anhidrit ve gliserinden elde edilen alkid reçinesi "griftal" olarak bilinir. Gliserin yerine penta eritrol, sorbitol da kullanılır. Gliftaller kırılgan olduğu ve zor çözündüğü için pek kullanılamazlar. Bunları önlemek için modifiye olunmuş gliftaller üretilir. Gliftaller yağ asitleri ile modifiye edilebilirler. Doymamış yağ asidi kullanılmasıyla havada kuruyan bir reçine tipi elde edilir. Bunun için bitkisel yağlar, örneğin pamuk veya keten yağı uygulanabilir. Alkid reçineler yüzey kaplama ve boya sanayisinde geniş çapta kullanılır (Kurbanova ve ark. 2005).



Şekil 2.4. Stirenle çapraz bağlanmış poliester (Kurbanova ve ark. 2005)

2.6. Çapraz Bağlayıcı Vinil Monomerleri

Monomerlerin, polimerin çift bağları ile çok hızlı bir şekilde kopolimerize olması için monomer seçimi önemli bir faktördür. Aksi halde kopolimer ve polimerin bir karışımı elde edilir ve bunlar da çoğunlukla, birbiriyle uyuşmazlar. Buna göre kullanılacak vinil monomerinin aşağıda belirtilen özellikleri taşıması gerekir:

1) Polimerdeki çözünürlüğü yüksek olmalı
2) Parlama ve kaynama noktası yeterince yüksek olmalı
3) Doymamış poliester zincirleri arasında, çapraz bağlanmalar oluşturmalı (Boenig 1964).

Stiren

Bu alanda kullanılan endüstriyel monomerlerin %85'ini stiren oluşturur. Düşük fiyatta bulunabilmesi ve hızlı bir şekilde kopolimerize oluşunun yanında, kaynama noktasının yeterince yüksek olmasından dolayı, sıcak poliester üzerine, buharlaşma olmaksızın ilave edilebilir. Çözünürlüğü yüksek olduğu için, fazla miktarda poliesteri çözebilir. Endüstriyel ürünler %20-45 oranında stiren ihtiva ederler (Çataltaş 1980).

Poliester reçinesinin fiziksel özellikleri, poliester zincirinin özelliğine bağlı olduğu kadar, çapraz bağlanmayı sağlayan monomerlerin türüne ve derişimine de bağlıdır. Genelde propilen glikol-maleat-fumarat poliesterlerinin esneklik dayanım değerleri, stiren derişimi arttıkça artar. Ancak düşük oranda doymamışlık içeren reçinelerde esneklik dayanımı, stiren derişimi arttıkça azalır (Boenig 1964).

Vinil toluen

Vinil toluen içeren reçineler, son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Vinil toluen, α-metil stiren'in izomeridir. Stiren yerine vinil toluen kullanıldığında jelleşme süresinin %10-30 oranında azaldığı, korozyon direncinin ise değişmediği görülmüştür (Boenig 1964).

Divinil benzen

Bu monomer; poliester karışımları ile oda sıcaklığında kolayca polimerize olabilir. Ancak stiren ile eşit oranda karıştırılıp kullanıldığında, daha kararlı poliester çözeltileri elde edilir (Boenig 1964).

2.7. Polieter ve Poliesterlerin Analiz Yöntemleri

Doymamış poliester ve polieterin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin önceden belirlenmesinde başlıca şu metotları uygulamak mümkündür.

2.7.1. IR spektroskopisi

Doymamış poliester ve polieter bileşenlerinin tanımlamalarının yapılmasına yönelik olarak basit ve güvenilir bir yöntem olan IR metodu kullanılabilir. IR metodu, reçinenin yapısında bulunan fonksiyonel grupların karakteristik bantları yardımı ile kalitatif olarak numune analizine imkan sağlamaktadır. Ayrıca bazı kimyasal testlerle birleştirildiğinde, reçinede reaksiyona girmiş ve girmemiş bileşenleri, tespit etmek mümkündür (Paauw ve Pizzi 1991).

2.7.2. Termal analiz

Termal analiz, polimerlerin belirli oranlarda ısıtılması ya da soğutulması esnasında fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin kaydedilebileceği teknik bir yöntemdir. Termal analiz bugüne kadar hammaddelerin karakteristik özelliklerini belirlemede ve kalite kontrollerinin yapılmasında etkin olarak kullanılmıştır.

Polimerik materyallerin göze çarpan özelliklerinin üstün olduğundan bahsedebilmek için termal özelliklerinin yüksek olması gerekir ve gerçekten yeni polimerlerin gelişiminde ve üretiminde termal analiz işleminin yapılmasıyla birlikte pek çok problem ortadan kaldırılmıştır (Blazek 1973).

2.7.3. Volumetrik analiz

Asit sayısı tayini

Poliester zinciri sonundaki karboksil(- COOH) gruplarının sayısı, bunların alkollü NaOH ve KOH ile titrasyonu neticesinde bulunur. Poliesterleri teknik alanda

karakterize etmek için ‘asit sayısı’ tanımı altında bir gram poliesteri nötralize etmek için gerekli KOH miktarı mg olarak verilir (Kurbanlı ve ark. 2005).

Epoksit sayısı tayini

Epoksit sayısı tayini, polimerin bileşiminde bulunan epoksit halkasıyla HCI’in birleştirilmesi esasına dayanır. Eğer polimerin bileşiminde epoksit grubunun yanında asit grubu da varsa bu metod kullanılmaz (Kurbanlı ve ark. 2005).

Ester Sayısı Tayini

1 g polimer numunesindeki ester gruplarının sabunlaşması için gerekli olan KOH’un mg miktarıdır.

Makromolekülünde karboksil grubu olmayan polimerler için sabunlaşma sayısı ester sayısı ile, ester grubu olmayan polimerler için ise sabunlaşma sayısı asit sayısı ile aynıdır.

Ester sayısı tayini, polimer numunesinin KOH’ın alkollü çözeltisi ile nötralleşmesi ve bazın fazlasının asit ile geri titre edilmesine dayanır.

Ester grubu polimerin ana zincirinde ise esas zincir bozunur ve dikarboksilli asidin tuzu ile dioller oluşur. Ester grubu yan zincirde bulunduğunda ise poliasidin tuzu ve alkol oluşur (Kurbanlı ve ark. 2005).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürlerde; polieter ve poliesterler altında birçok çalışma mevcuttur. Bu bölümde verilen çalışmaların bir kısmında alkilen oksitlerden polieter ve poliesterlerin sentezlenmesi açıklanmıştır (Mamedova ve ark. 1983; Hesio ve ark. 1987; Bulai ve ark. 1988). Alkilen oksitlerden polieter sentezi genelde halka açılması reaksiyonu ile gerçekleşmektedir (Chen ve ark. 2004; Warwel ve ark. 2000; Alloin ve Sanchez 1995; Clericuzio ve ark. 1999). Çalışmaların diğer bir kısmı elde edilen ürün özelliklerinin incelenmesi ve yeni özellikler kazandırılması ile ilgilidir.

Mamedova ve arkadaşları, propilen oksidin Lewis asitleri katalizörlüğünde akrilik ve metakrilik asitlerle reaksiyonundan polimerleşebilen hidroksil gruplu oligomerler sentezlemişlerdir. Bu oligomerlerin kopolimerleri yapıştırıcı olarak kullanım alanı bulmuştur (Mamedova ve ark. 1983).

Başka bir çalışmada alkilen oksitlerin maleik asitle 40°C'da tetraalkil amonyum katalizörlüğünde hidroksil grubu içeren oligomer ve kopolimerleri sentezlenmiş, elde edilen ürünler poliüretan üretiminde uygulanmıştır (Hesio ve ark. 1987).

Bulai ve arkadaşları, Maleik anhidrit ile izobutilen oksit kullanarak doymamış poliester elde etmiş ve reaksiyon karışımının ^{1}H and ^{13}C NMR ile analizini yapmıştır. Reaksiyon karışımı, reaksiyona girmeyen izobutilen oksit ile yan ürünler muhteva etmektedir ve oligoester zincirindeki maleik asit ile izobutilen yapı birimlerinin konsantrasyonu prosesin farklı basamaklarında kalitatif olarak belirlenmiştir. Poliester sentezi süresince dört reaksiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir: izobutilen oksitin izobutirala izomerizasyonu, izobutiralin izobutilen oksit ile kondensleşerek ksiklik asetale dönüşümü, izobutilen oksitin homopolimerleşmesi ve maleik anhidrit ile kopolimerleşmesi (Bulai ve ark. 1988).

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada propilen oksidin halka açılması polimerizasyonu Fe/Zn çift metal siyanür (DMC) kompleksi katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörün özellikle az doymamışlığa sahip polieter poliollerin sentezinde etkili olduğu belirlenmiştir. DMC katalizörü çinko klorür ve potasyum heksasiyanoferrat içermektedir (Chen ve ark. 2004).

Petrokimyasal bileşiklerden elde edilen epoksitlerin, yüksek molekül ağırlıklı polieterler elde etmek için alüminyumoksan/asetil aseton katalizörlüğünde halka açılması ile homo- ve kopolimerizasyonu Warwel ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Reaksiyondan poli(metil ω-epoksi alkanoat) 100°C'de 72 saatte %56-92 verimle elde edilmiş ve C_{10}, C_{11} ve C_{14} ω-epoksi alkanoatlar ile 1,2-decene oksidin kopolimerizasyonu 24-48 saat sürede aynı koşullar altında yapılmıştır (M_w=1.5 × 10^5–8.3 × 10^5 g/mol) (Warwel ve ark. 2000).

Alloin ve Sanchez, halka açılması polimerizasyonu ile yüksek basınçlı reaktörde iki oksiran, etilen oksit ve allil glisidil eterinin kopolieterlerini elde etmiştir (Alloin ve Sanchez 1995).

Diğer bir çalışmada 7-tetradecene oksidin *cis* (%30) ve *trans* (%70) izomerlerinin başlatıcı olarak metiltriflorometan sülfonat ile (metil triflat) halka açılması polimerizasyonu araştırılmıştır. Temel reaksiyon ürünlerinin lineer polieter, silik dimer [2,3,5,6 tetra(*n*-heksil)dioksan], ve 7-tetradekanon olduğu belirlenmiştir ve halka açılması reaksiyonunun kinetiği NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. Çalışmada cis ve trans izomerlerin hız sabitleri belirlenmiş, cis izomerle reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Clericuzio ve ark. 1999).

Propilen oksit ve maleik anhidritten sentezlenen oligoesterlerdeki son grupların yapısı ve konsantrasyonları Bulai ve arkadaşları tarafından belirlenmiş, kısa propilen oksit blokları içeren oligoesterin bileşik ve yapı izomerleri ^{13}C NMR metodu ile analiz edilmiştir (Bulai ve ark. 1982).

Başka bir çalışmada, polieterlerden polipropilen oksit, polibutandien monoksit ve polistiren oksidin IR spektrumları araştırılmıştır. Polipropilen oksidin IR absorpsiyonu 3300–650 cm^{-1} aralığında incelenerek, polieterin amorf ile kristal yapılarının IR spektrumlarının farklı olduğu gözlemlenmiştir. Polibutandien monoksit için vinil grupları dışındaki CH_2 ve CH'ın iki bandının ve C-O-C bandının belirlenmesi polimerin epoksit halkasının açılmasıyla oluşumunu göstermektedir. Polistiren oksit için ise 697 ve 755 cm^{-1} bantları karakteristiktir. Bazı bantların şekli ve şiddetinin kristal izotaktik polistirene benzer olduğu gözlemlenmiştir (Kawasaki ve ark. 1960).

Pujari ve arkadaşları, dimetakrilik eter-ester serilerini (MEE), çözücü kullanmadan α,ω-dihidroksi poli(oksitetrametilen), (politetrahidrofuran, PTHF) ile ftalik anhidrit ve glisidil metakrilattan (GMA) hazırlamışlardır. MEE, GMA ile polimerize etmişler, terpolimer boncuklarını optik mikroskop kullanarak incelemişler ve gözenek hacmini karakterize etmişlerdir. Boncukların morfolojisinin MEE'nin molekül ağırlığı ve mol oranına bağlı olduğu, MEE'nin molekül ağırlığının yükselmesiyle gözenekliliğin de yükseldiğini bulmuşlardır. Sonuç olarak MEE'nin 1580, 2580 ve 3480 molekül ağırlıklarındaki gözeneklilik oranları sırasıyla %49, %50 ve %55 olarak gözlemlemişlerdir (Pujari ve ark 2006).

Asrar ve ark. tarafından yapılan çalışmada maleik ve ftalik anhidritten elde edilmiş doymamış poliesterler, 1,3,4- oksodiazol türevleri (2,5-bis-(*m*- veya *p*-karboksifenil)-1,3,4-oksoadiazol ve 5,5-bis-(*m*- veya *p*-karboksifenil)-1,3,4-oksodiazolil-2,2) ile modifiye edilmiş ve çalışmada kullanılan modifikatörlerin oligoester akrilatlar üzerindeki modifiye etkisi ayrıca elde edilmiş ürünlerin özellikleri incelenmiştir. Araştırma, katkı maddelerinin polikondensasyon reaksiyonunun hızını etkilediğini göstermiştir. Yapılan modifikasyon sonucunda poliesterlerin mekanik özelliklerinin iyileştiği, ısıya karşı dayanıklılığının, sertliğinin ve basınç altındaki kırılma direncinin arttığı gözlemlenmiştir (Asrar ve ark 1980).

Diğer çalışmada doymamış poliester ve stirenden elde edilen poliester kaplamalarının yapısı ve özellikleri üzerine polimerizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Polimerizasyon sırasında stiren ve doymamış poliesterin vinil

gruplarının yarısı reaksiyona girdiğinde makromolekül yapısının yükseldiği bulunmuştur. Bu sonuçları temel alarak, oligomer sistemden kaplamanın iki aşamada oluşumu önerilmiştir. İlk aşama polimerizasyon sonucunda makromoleküler yapının oluşumunu kapsamaktadır ve ikinci aşama bu yapılar arasında güçlü bağların oluşmasıdır (Sukhareva ve ark. 1969).

Stiren ile çapraz bağlanmış doymamış poliesterlerin parçalanmasına alkollerin etkisi Suyama ve ark. tarafından 300°C'de de-iyonize su içerisinde incelenmiştir. De-iyonize su içerisinde poliester zincirlerinin degradasyonu ile çapraz bağlı olmayan polimerler elde edilmiştir. 1-tetradekanol ve 3-pentadesilfenol gibi uzun alkil zincirine sahip fenol ve alkollerin ortama eklenmesiyle çapraz bağ bozunması artmıştır. Ancak diollerin varlığında, bu bileşikler uzun alkil zincirlerine sahip olsalar dahi çapraz bağ bozunmasının artmadığı gözlemlenmiştir. Bu bulgularla transesterleşmenin deiyonize su içerisindeki polimerlerin çapraz bağ yapısını bozduğu ileri sürülebilir (Suyama ve ark. 2006).

Diğer bir çalışmada, doymamış poliester numuneleri ile epoksi polimer malzemelerin eğilme kuvveti üzerine termal etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu amaçla iki farklı polimer malzemesinin -20°C ile +100°C gibi sıcaklık aralığında eğilme-bükülmesi test edilmiştir. Test sıcaklığındaki eğilme kuvvetleri ve yumuşama sonrası eğilme kuvvetleri belirlenmiştir. Sonuç olarak yapılan analizlerde pozitif termal dayanıklılık aralığı olarak (+20 °C/+100 °C) ve donma-erime noktası aralığı olarak da (−10 °C/+10 °C) bulunmuştur (Ribeiro ve ark. 2004).

Atta ve arkadaşları tarafından, polietilentereftalat atığının mangan asetat katalizörlüğünde dietilen- veya tetraetilen glikol varlığında depolimerizasyonundan oluşan oligomerlerin NaOH katalizörlüğünde epiklorhidrin ile reaksiyonu ile gerçekleştirilmiş ve epoksi reçine elde edilmiştir. Üretilen oligomerler doymamış poliester üretimi için maleik anhidrit ve etilen glikol ile kondense edilmiştir. Elde edilen doymamış poliester reçinelerin kimyasal yapısı ^{1}HNMR ile incelenmiştir. Vinil ester reçineleri, serbest radikalik başlatıcı ve hızlandırıcı ortamında stirende

çözünmüş doymamış poliester reçineleri için çapraz bağlayıcı maddeler olarak kullanılmıştır. Epoksit reçinelerde sertleştirici olarak 2-amino etil piprazin kullanılmış ve çelik üzerinde kaplama özelliklerini incelenmiştir. Sonuç olarak epoksit reçinelerinin ester gruplarına sahip oldukları ve yüksek çapraz bağ yoğunluğundan dolayı alkali ve asit çözücülerin karşı yüksek dayanıklılık gösterdikleri açıklanmıştır (Atta ve ark. 2006).

Prabu ve Alagar, iki farklı çapraz bağ örgülü poliüratan/epoksi doymamış poliester kaplamaları geliştirmişler, epoksi ve doymamış poliester reçinelerini katalizör olarak kullanılan dibutiltindilaurat ortamında poliüratan ve polidimetilsiloksan ile modifiye etmişlerdir. Reçinelerin çapraz bağlanması için aromatik poliamin ve alifatik amin epoksit reçinesi ve metil izobutil keton peroksit doymamış poliester için kullanılmıştır. Elde edilen kaplama materyallerinin TGA analizini yapmışlar ve kaplamaların termal dayanıklılığı modifiye edilmemiş epoksi/doymamış poliester sistemleri ile karşılaştırmışlardır (Prabu ve Alagar 2004).

Paci ve Campana tarafından, doymamış poliester-stiren reçinelerinde, radikal çapraz bağlı reaksiyonların kinetik hızına ve aktivasyon enerjisine katalizör konsantrasyonunun etkisi incelenmiş, proseste katalizör olarak kullanılan kobalt oktanoatın %0,05- %0,3 kontsantrasyon oranları araştırılmıştır. Sonuç olarak kobalt oktanoatın her %0,1 oranının polimerin çift bağının aktivasyon enerjisini,2.3 kcal mol^{-1} azalttığı bulunmuştur (Paci ve Campana1985).

Diğer bir çalışmada ftalik asit, maleik asit ve 1,2-propandiol girdileri kullanılarak sentezlenen doymamış poliesterler stiren ile çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlı ve çapraz bağlanmayan ürünlerin nitrojen ve hava ortamında 500°C sıcaklıkta bozunmaları incelenmiştir (Fink 1985).

Alekseyeva ve Spasskii, doymamış poliesterlerin vinil ve allil monomerleri ile kopolimerleşmesi konusunda polidietilenglikolfumaratın stirenle kopolimerlerini elde etmişler, IR-spektroskopisi ve kimyasal metotlarla kopolimerin yapısını ve doymamış bağ sayısını araştırmışlardır (Alekseyeva ve Spasskii 1962).

Birley ve arkadaşları tarafından Propilen glikol, tereftalik asit ve maleik anhidritten elde edilen doymamış poliester stirenle çapraz bağlanmış, kopolimer ^{13}C NMR ve IR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Çapraz bağlanma prosesi IR spektroskopisi ile direkt olarak gözlemlenmiş, kopolimerdeki stiren birimlerinin mol fraksiyonları ^{13}C NMR ile belirlenmiştir (Birley ve ark 1981).

Başka bir çalışmada farklı metil-[*p*-(2,3-epoksipropoksi)fenil] alkanoat esterleri farklı metodlar kullanılarak sentezlenmiş, daha sonra 0, 1, 2, 5, 8 ve 11 metilen grubuna sahip bu bileşikler iyonik başlatıcılar kullanılarak homopolimerize ve fenil glisidil eter ile kopolimerize edilerek ester gruplu polieter elde edilmiştir. Bütün homo- ve kopolimerler NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiş, termal özellikleri ise DSC ile incelenmiştir (Ronda ve ark. 1995).

4. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde; alkilen oksidin glisidil akrilat ile kopolimerleşmesinden elde edilen doymamış oligoeter-ester sentezinde kullanılan kimyasal maddeler, ayrıca bunların özellikleri ve deney sistemi anlatılmıştır.

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışmada; alkilen oksit olarak butilen oksit, glisidil akrilat olarak glisidil metakrilat, katyonik katalizör olarak $BF_3O(C_2H_5)_2$, çapraz bağlayıcı olarak stiren, radikalik başlatıcı olarak ise benzoil peroksit kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

Deney süresince ayrıca KOH, HCl, I_2, $Na_2S_2O_3$, nişasta, benzen, metanol, fenolftalein indikatörü, aseton vb. kimyasal maddeler kullanılmıştır.

4.1.1. Glisidil metakrilat (GMA)

Glisidil metakrilatın kimyasal yapısı aşağıdaki şekildedir. Fiziksel özellikleri ise Tablo 4.1'de verilmiştir.

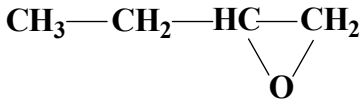


Tablo 4.1. Glisidil metakrilatın fiziksel özellikleri

Formülü	$C_7H_{10}O_3$
MA (g/mol)	142,15
k.n. (˚C)	190-195
d (g/mL)	1,0728
n_D^{20}	1,450

4.1.2. Butilen oksit (BO)

Butilen oksidin kimyasal yapısı aşağıdaki şekildedir. Fiziksel özellikleri ise Tablo 4.2'de verilmiştir.

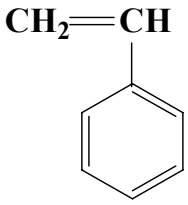


Tablo 4.2. Butilen oksidin fiziksel özellikleri

Formülü	C_4H_8O
MA (g/mol)	72
k.n. (˚C)	61-62
d (g/mL)	0,83
n_D^{20}	1,3855

4.1.3. Stiren

Stirenin kimyasal yapısı aşağıdaki şekildedir.



Stiren açık sarı renkte, keskin kokulu ve yağımsı bir sıvıdır. Polimerizasyon sırasında ısı açığa çıkaran ve patlayıcı hale gelebilen bir maddedir. Stiren; hızlı bir şekilde kopolimerize oluşunun yanında, kaynama noktasının yeterince yüksek olmasından dolayı, sıcak poliester üzerine buharlaşma olmaksızın ilave edilebilir. Çözünürlüğü yüksek olduğu için, fazla miktarda poliesteri çözebilir.

Stirenin fiziksel özellikleri Tablo 4.3'de, kullanım alanları ise Tablo 4.4'de, verilmiştir:

Tablo 4.3. Stirenin fiziksel özellikleri

Formülü	C_8H_8
M A (g/mol)	104,14
e.n. (˚C)	(-30,6)-(-23,1)
k.n. (˚C)	145,2
d (g/mL)	0,9060

Tablo 4.4. Stirenin kullanım alanları

Kullanım alanları	% Toplam tüketim
Polistiren üretimi	%65
Stiren-butadien kauçuğu üretimi	%13
Akrilonitril-butadien-stiren kauçuğu üretimi	%10
Oligo(eter-ester) üretimi	%8
Diğer amaçlar	%4

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler

Doymamış oligo(eter-ester)in IR analizleri için IR Spektrofotometresi: Pye UNİCAM SP 1025 (Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Doymamış oligo(eter-ester)in TGA ve DTA analizleri için Termal Analiz Cihazı: NETZSCH-Geratebau GmbH (Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Ar-Ge laboratuarı-ANKARA)

Doymamış oligo(eter-ester)in yumuşama noktası tayini için: CEAST HDT-VICAT cihazı (KOMPEN-KONYA)

Sertlik Ölçme Cihazı: SHORE DURAMETER TH 210 (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer ve Plastikler Araştırma Laboratuarı-KONYA)

Refraktometre: Bellingham+Stanley Limited 60/70 Abbe Refractometer (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Organik Kimya Proje ve Araştırma Laboratuarı-KONYA)

Molekül kütlesi tayini için: Kriyoskopi cihazı (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer ve Plastikler Araştırma Laboratuarı-KONYA)

Vakumlu etüv (Nüve EV 018), etüv (Nüve FN 500), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, analitik terazi, çalkalayıcı (Nüve SL 350), buz makinesi cihazı, termometre, vakum destilasyon cihazı, laboratuar kıskaç takımları, manyetik balıklar vb. (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer ve Plastikler Araştırma Laboratuarı-KONYA)

Deneylerde kullanılan cam malzemeler: geri soğutucu, büret, balon, balon joje, erlen, beher, pipet, mezür, tüp, huni, spatul, baget, (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer ve Plastikler Araştırma Laboratuarı-KONYA).

4.3. Doymamış Oligo(eter-ester)in Sentez Yöntemi

Hesaplanmış miktarlardaki BO ve GMA, 150 mL'lik bir balona alınarak kapağı sıkı kapatıldı. Balon gerekli sıcaklıkta hazırlanan su banyosuna konularak termometre ve karıştırıcı ile donatılmış sisteme yerleştirildi. Karışım sürekli karıştırılarak gerekli sıcaklığa ulaştığında içerisine katyonik katalizör ($BF_3O(C_2H_5)_2$) ilave edilip, reaksiyon süresi boyunca değişiklikler gözlendi. Reaksiyon sıcaklığı deney boyunca sabit tutuldu. Süre sonunda reaksiyon ortamına katalizörün aktifliğini durdurmak için 1 mL metanol eklendi, girdi bileşenlerinin fazlası ve metanol vakum destilasyon cihazında 53°C sıcaklık ve 2 mmHg basınç'ta ortamdan uzaklaştırıldı. Vakum sonrası oligo(eter-ester) verimi ise balonun son tartımı alınarak hesaplanmıştır.

4.4. Doymamış Oligo(eter-ester) Sentezi İçin En Uygun Şartın Belirlenmesi

Butilen oksidin glisidil metakrilat ile kopolimerleşmesi reaksiyonuna BO:GMA mol oranının, katalizör miktarının, reaksiyon süresinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiş, reaksiyon için en uygun şart bulunmuştur.

Deneylerde reaksiyon şartlarından birisi değiştirilerek diğerleri sabit tutulmuş, oligo(eter-ester)in verim hesabına göre en uygun şart tespit edilmiştir.

4.5. Epoksit Grubunun Tayini

0,2-0,5 g polimer numunesi, 25 mL çözücü karışımında (60 mL susuz aseton + 1,5 mL derişik HCl) iki saat sürede çözünmesi için beklenmiş ve karışıma fenolftalein damlatılarak, pembe renk dönüşümü gözleninceye kadar 0,1N'lik KOH çözeltisi ile titre edilmiştir.

Epoksit sayısı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\% \text{ ES} = \frac{(V_1 - V_2) \times 0{,}0043 \times 100}{m}$$

V_1 : Kontrolün titrasyonu için sarf edilen 0,1N KOH (mL),

V_2 : Numunenin titrasyonu için sarf edilen 0,1N KOH (mL),

m : Numune ağırlığı (g),

0,0043 : 1 mL 0,1N KOH'e uygun olan epoksit grubunun miktarı.

4.6. Ester Sayısı Tayini

En uygun şartta elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in yapısında bulunan ester miktarının tayini için, 250 mL'lik balona doymamış oligo(eter-ester) numunesinden 2-3 g alındı ve 25 mL etanol ve 50 mL benzenle karıştırılıp çözüldü. Balona KOH'in alkolde 2N'lik çözeltisinden 25 mL ilave edilip geri soğutucu altında bir saat süreyle kaynatıldı. Soğuduktan sonra KOH'in fazlası 1N HCl ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edildi.

Ester sayısı aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\text{Ester Sayısı} = \frac{56{,}1\ (V_1N_1 - V_2N_2)}{m}$$

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi,

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi,

V_1 : KOH çözeltisinin hacmi (mL),

V_2 : Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi (mL),

m : Numune miktarı (g).

4.7. Çift Bağın (C=C) Tayini

En uygun şartta elde edilen doymamış oligo(eter-ester) numunesinin yapısında bulunan çift bağ Margoseş metodu ile tayin edilmiştir.

Ağzı kapaklı erlene 0,2-0,4 g oligo(eter-ester) numunesi alınarak üzerine 15 mL etanol konuldu ve su banyosunda 50-60°C'de çözüldü. Sonra üzerine 25 mL iyot çözeltisi (2,57 g iyot 100 mL etanolde hazırlanmış) ilave edildi ve çalkalandı. Üzerine 30-35°C'ye kadar ısıtılmış 200 mL su ilave edildi. Erlenin ağzı kapakla kapatıldı ve iyicene çalkalanıp 5 dakika karanlıkta bekletildi. Sonra iyotun fazlası 0,1N $Na_2S_2O_3$ ile nişasta indikatörü kullanılarak titre edildi. Aynı şartlarda numunesiz kontrol deneyi yapıldı. Titrasyona mavi-mor renk kaybolana kadar devam edildi. İyot sayısı (İ.S.), mg/g olarak aşağıdaki formül ile hesaplandı:

$$\text{İ.S.} = \frac{(V_1 - V_2) \times 0{,}012697}{m} \times 100$$

V_1 : Kontrolün titrasyonu için sarf olunan 0,1N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi (mL),

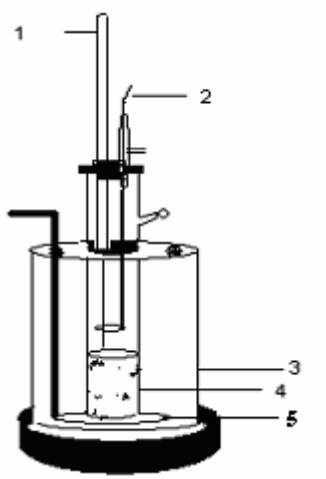
V_2 : Numunenin titrasyonu için sarf olunan 0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi (mL),

0,012697: 1 mL 0,1N $Na_2S_2O_3$'e uygun gelen iyot miktarı (g),

m : Oligo(eter-ester) numunesi (g).

4.8. Ortalama Molekül Kütlesi Tayini

Molekül Kütlesi tayini için kriyoskopik metod kullanıldı. Tayin için kullanılan cihaz Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1.
Kriyoskopik metodla Molekül Ağırlığı Tayini Cihazı:
(1) Beckman termometresi,
(2) Karıştırıcı,
(3) Soğutma beheri,
(4) Numune çözeltisi kabı,
(5) Hava ceketi

Doymamış oligo(eter-ester)in ortalama molekül ağırlığı tayini sabit bir sıcaklıkta (0°C) yapıldı. Belli miktarda alınan en uygun şartta elde edilmiş oligo(eter-ester) numunesi, öncelikle 20 ml benzen (çözücü) ile beraber bir erlen içerisine alınarak (benzen) çalkalayıcı cihazında bir gün süresiyle çözüldü. Çözünme gerçekleştikten sonra kriyoskopi cihazının soğutma beherine (3) yeteri kadar buz ve tuz konularak gerekli reaksiyon sıcaklığına ulaşıldı. 20 ml saf benzen (4) borusuna döküldü ve (5) hava ceketine yerleştirildi. Bu halde kristallenmiş benzen karışımı oluştu. Beckman termometresi (1)'ne dikkatlice bakılarak sıcaklığın düşmesinin ardından bir noktada ani artışı gözlendi ve sıcaklığın maksimum artması çözücünün donma noktası olarak kaydedildi. Ardından (4) borusu (5) yatağından çıkarıldı. Boşaltma ve temizleme işlemlerinin ardından (4) borusuna çözücüde çözünmüş olan poliester çözeltisi döküldü, (5) yatağına yerleştirildi. Çözelti karıştırılarak termometre ile dikkatli bir şekilde sıcaklığın artma noktası takip edildi. Sıcaklığın artmasının maksimum noktası çözeltinin donma noktası olarak kaydedildi.

Doymamış oligo(eter-ester)in ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki formül ile hesaplandı:

$$\overline{Mn} = \frac{k.g.1000}{g_1(t_2 - t_1)}$$

k : çözücünün kriyoskopik sabiti,

g : oligo(eter-ester) numunesinin kütlesi,

g_1: çözücü kütlesi,

t_1 : çözeltinin donma sıcaklığı,

t_2 : çözücünün donma sıcaklığı.

4.9. IR Analizi

Elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in yapısı IR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır. IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak; her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

4.10. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinesinin Oluşturulması

En uygun şartta sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)in stiren ile farklı oranlarında (stiren:doymamış oligo(eter-ester) = 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5) %1 benzoil peroksit katalizörlüğünde kompozitleri oluşturuldu. Numuneler 1cm yüksekliğindeki küçük tüplere alınarak etüvde bir gün süre ile sıcaklığı 25°C'den 95°C'e yükseltilerek sertleştirildi.

4.11. Stirenle Çapraz Bağlı Oligo(eter-ester) Reçinenin Termal Analizi

Oligo(eter-ester) reçineler toz haline getirildi. Farklı oranlardaki numunelerin her birinden 100 mg alınarak sıcaklık artışıyla bozunmaya karşı dayanıklılığı NETZSCH-Geratebau GmbH cihazında sıcaklığı 10°C/dk hızla artırmak suretiyle tayin edildi.

4.12. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinesinin Yumuşama Noktası Tayini

9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 oranlarında stiren ile sertleştirilen en uygun şartta elde edilmiş doymamış oligo(eter-ester) reçinelerinin yumuşama noktaları CEAST HDT-VICAT cihazı yardımıyla 23°C - 190°C sıcaklık aralığında belirlenmiştir.

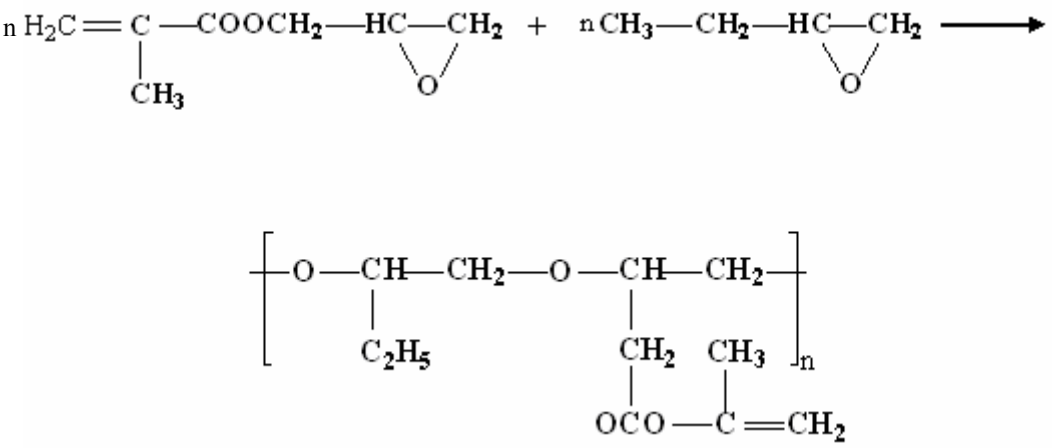
4.13. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinesinin Sertlik Tayini

9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 oranlarında en uygun şartta sentezlenen doymamış oligo(eter-ester) ve stirenden elde edilen reçinelerinin sertlikleri SHORE DURAMETER TH 210 Sertlik cihazında tayin edilmiştir.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışmada, BO ve GMA'ın kopolimerizasyonu değişik reaksiyon şartlarında (sıcaklık, katalizör miktarı, süre, farklı mol oranlarında) gerçekleştirilerek doymamış oligo(eter-ester) sentezi için en uygun şart arandı. En uygun şartta elde edilen oligo(eter-ester)in özellikleri incelendi.

Glisidil metakrilat ile butilen oksidin $BF_3O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde kopolimerleşme reaksiyonu Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Doymamış oligo(eter-ester)in sentez reaksiyonu

5.1. Doymamış Oligo(eter-ester) Sentezi İçin En uygun Şartın Belirlenmesi

5.1.1. Doymamış oligo(eter-ester) sentezine girdilerin mol oranının etkisi

Butilen oksit ve glisidil metakrilatın hangi oranda en uygun kopolimerleşme reaksiyonuna girdiklerinin incelenmesi için yapılan çalışmada, butilen oksit ve glisidil metakrilatın mol oranları BO:GMA= 1:1'den 6:1'e kadar değiştirilerek diğer deney şartları sabit tutulmuştur:

Sabit tutulan deney şartları

$BF_3O(C_2H_5)_2$: girdi bileşenlerinin %1'i
Reaksiyon sıcaklığı : 0°C
Reaksiyon süresi : 4 saat

Sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)in yapısındaki epoksit miktarı ve oligo(eter-ester)e göre reaksiyon verimi tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

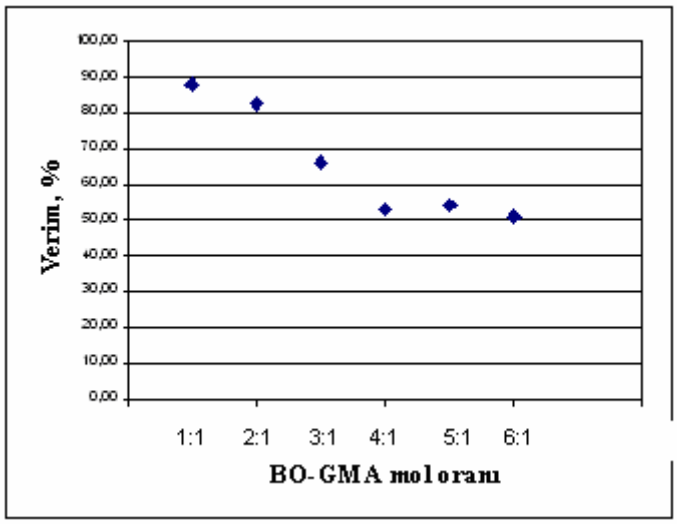
Tablo 5.1. BO:GMA'nın farklı mol oranlarıyla elde edilmiş deney sonuçları

BO : GMA, MOL ORANI ETKİSİ											
	BO		GMA		BO:GMA mol oranı	$BF_3O(C_2H_5)_2$		T	Süre	Verim	Epoksit grubu
	mol	mL	mol	mL		mol	mL	ºC	saat	%	%
1	**0,005**	0,43	**0,005**	0,66	1:1	$1x10^{-4}$	0,014	0	4	87,90	9,12
2	**0,010**	0,87	**0,005**	0,66	2:1*	$1,5x10^{-4}$	0,019	0	4	82,50	3,13
3	**0,015**	1,30	**0,005**	0,66	3:1	$2x10^{-4}$	0,026	0	4	66,00	3,23
4	**0,020**	1,74	**0,005**	0,66	4:1	$2,5x10^{-4}$	0,032	0	4	53,08	1,84
5	**0,025**	2,17	**0,005**	0,66	5:1	$3x10^{-4}$	0,039	0	4	54,20	1,79
6	**0,030**	2,60	**0,005**	0,66	6:1	$3,5x10^{-4}$	0,045	0	4	51,00	1,18

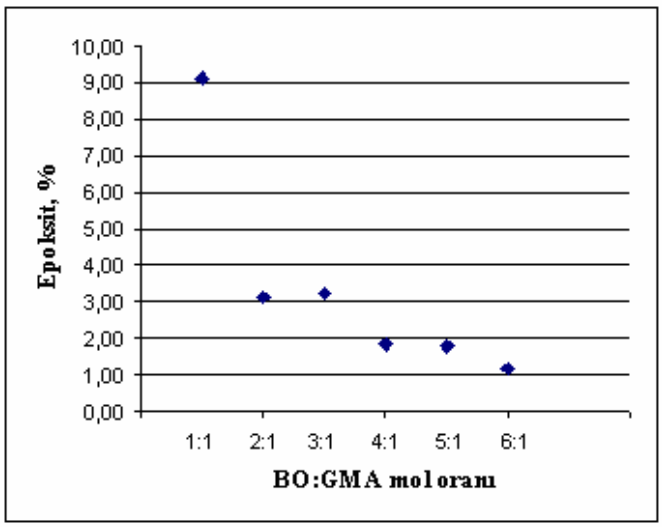
* BO:GMA için en uygun mol oranı

Tablo 5.1'e göre en yüksek verim BO:GMA= 1:1 oranında görülmektedir. Fakat 1:1 oranında elde edilen oligo(eter-ester) sert olması nedeniyle tez araştırması için düşünülen kimyasal incelemeler açısından uygun olmamaktadır. Ayrıca bu durum oligo(eter-ester)in zincirinin, daha çok glisidil metakrilatın çift bağı hesabına uzadığını göstermektedir. Verimler arasında kayda değer fark olmadığı da dikkate alınarak en uygun mol oranı BO:GMA= 2:1 kabul edilmiş, sonraki deneyler için bu veri sabit tutulmuştur.

Tablo 5.1'deki değerler sonuç olarak Grafik 5.1 ve Grafik 5.2'de gösterilmiştir.



Grafik 5.1. BO:GMA mol oranının doymamış oligo(eter-ester) verimine etkisi



Grafik 5.2. BO:GMA mol oranının doymamış oligo(eter-ester) epoksit sayısına etkisi

Butilen oksidin glisidil metakrilata göre mol oranı arttıkça verimin bir süre azaldıktan sonra sabitlendiği Grafik 5.1'den açıkça görülmektedir. Grafik 5.2'ye göre ise oligo(eter-ester) zincirindeki epoksit gruplarının sayısı mol oranı arttıkça azalmaktadır. Bu sonuç, mol oranı arttıkça oligo(eter-ester) zincirinin daha çok epoksit gruplarının açılması ile oluşumunu göstermektedir.

5.1.2. Doymamış oligo(eter-ester) sentezine katalizör etkisi

Polimerleşme reaksiyonuna katyonik katalizör ($BF_3O(C_2H_5)_2$) miktarının etkisini araştırmak amacıyla reaksiyon girdilerine göre $BF_3O(C_2H_5)_2$'ın değişik % miktarları (%0,5-%1,5) denenmiştir (Tablo 5.2). Sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)lerde verim ve epoksit grubu miktarları tayin edilmiştir. Sabit tutulan deney şartları aşağıdaki şekildedir. Deneyden elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.2'de verilmiştir.

Sabit tutulan deney şartları

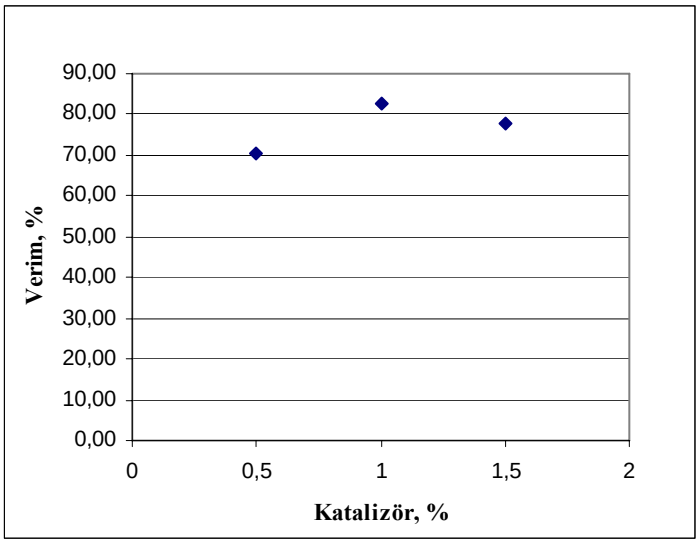
BO:GMA mol oranı : 2:1
Reaksiyon sıcaklığı (t) : 0°C
Reaksiyon süresi : 4 saat

Tablo 5.2. Farklı katalizör miktarında elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in deney sonuçları

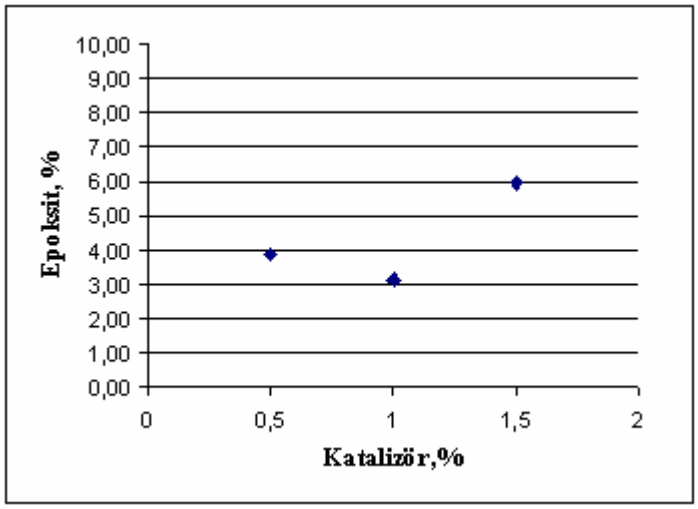
BO : GMA, KATALİZÖR MİKTARI ETKİSİ												
	BO		GMA		BO : GMA mol oranı	$BF_3O(C_2H_5)_2$			T	Süre	Verim	Epoksit grubu
	mol	mL	mol	mL		%	mol	mL	ºC	saat	%	%
1	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	**0,5**	$7,50x10^{-5}$	0,0097	0	4	70,59	3,87
2	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	**1,0***	$1,50x10^{-4}$	0,019	0	4	82,50	3,13
3	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	**1,5**	$2,25x10^{-4}$	0,029	0	4	77,92	5,97

* Doymamış oligo(eter-ester) sentezi için en uygun katalizör miktarı

Tablo 5.2'den en uygun katalizör miktarının %1 olduğu tespit edilmiştir. Katalizör için tespit edilen en uygun miktar, sonraki deneylerde sabit tutulmuştur. Tablo 5.2'deki değerler sonuç olarak Grafik 5.3 ve Grafik 5.4'de gösterilmiştir.



Grafik 5.3. Doymamış oligo(eter-ester) verimine katalizör miktarı etkisi



Grafik 5.4. Doymamış oligo(eter-ester) epoksit sayısına katalizör miktarı etkisi

Grafik 5.4'den tespit edilen en uygun katalizör miktarında epoksit sayısının en düşük olduğu görülmektedir. Bu değerden, oligo(eter-ester) zincirinin daha çok epoksit gruplarının açılması ile oluştuğu sonucuna varılmaktadır.

5.1.3. Doymamış oligo(eter-ester) sentezine sıcaklığın etkisi

Reaksiyon sıcaklığının doymamış oligo(eter-ester) sentezine etkisini incelemek amacıyla -5°C'la +10°C aralığında farklı denemeler yapılmış, elde edilen verim sonuçlarına göre en iyi deney sıcaklığı 0°C olarak tespit edilmiştir. Sonraki deneylerde bu sıcaklık sabit tutulmuştur. Sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)in epoksit tayini volumetrik yöntem ile tayin edilmiştir. Sabit tutulan deney şartları aşağıda verilmiştir:

Sabit tutulan deney şartları

BO:GMA mol oranı : 2:1
$BF_3O(C_2H_5)_2$: girdi bileşenlerinin %1'i
Reaksiyon süresi : 4 saat

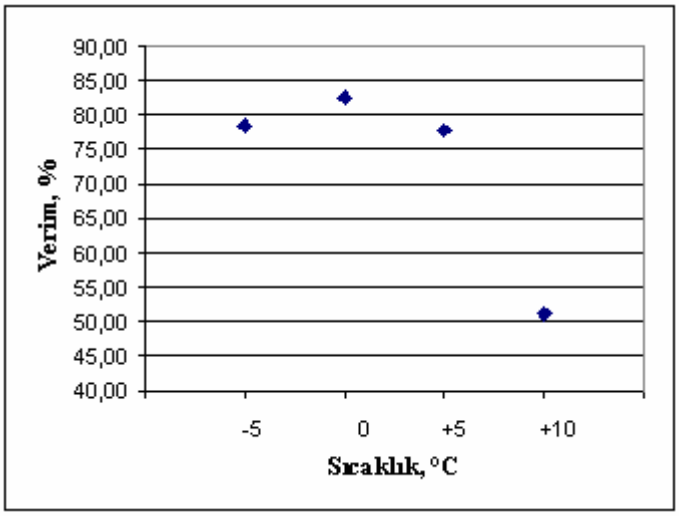
Sıcaklık etkisiyle elde edilen deney sonuçları Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in deney sonuçları

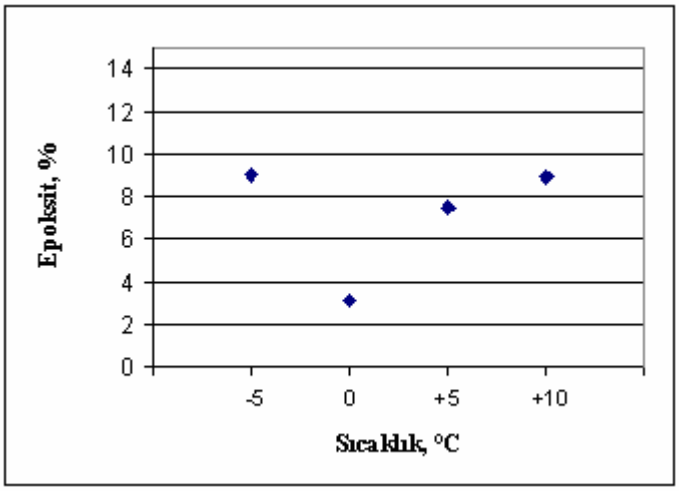
BO : GMA, SICAKLIK ETKİSİ											
	BO		GMA		BO : GMA mol oranı	$BF_3O(C_2H_5)_2$		T	Süre	Verim	Epoksit grubu
	mol	mL	mol	mL		mol	mL	ºC	saat	%	%
1	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	**-5**	4	78,38	9,03
2	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	**0***	4	82,50	3,13
3	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	**+5**	4	77,78	7,5
4	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	**+10**	4	51,11	8,93

* Doymamış oligo(eter-ester) sentezi için en uygun sıcaklık değeri

Tablo 5.3'deki sonuçlar Grafik 5.5 ve Grafik 5.6'da da görülmektedir.



Grafik 5.5. Doymamış oligo(eter-ester) veriminin sıcaklıkla değişimi



Grafik 5.6. Doymamış oligo(eter-ester)in epoksit sayısının sıcaklıkla değişimi

Tablo 5.3 ve Grafik 5.6'den görüldüğü gibi, en yüksek verim 0°C'da gözlemlenmiştir. Grafik 5.6'dan görülen sonuca göre ise, oligo(eter-ester) zinciri 0°C'da diğer sıcaklıklara göre daha çok epoksit gruplarının açılması ile oluşmaktadır.

5.1.4. Doymamış oligo(eter-ester) sentezine süre etkisi

Doymamış oligo(eter-ester)in sentez reaksiyonuna süre etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmada farklı sürelerde (1, 3, 4, 5, 8 saat) reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Sabit tutulan deney şartları aşağıdaki şekildedir.

Sabit tutulan deney şartları

BO:GMA mol oranı : 2:1
$BF_3O(C_2H_5)_2$: girdi bileşenlerinin %1'i
Reaksiyon sıcaklığı : 0°C

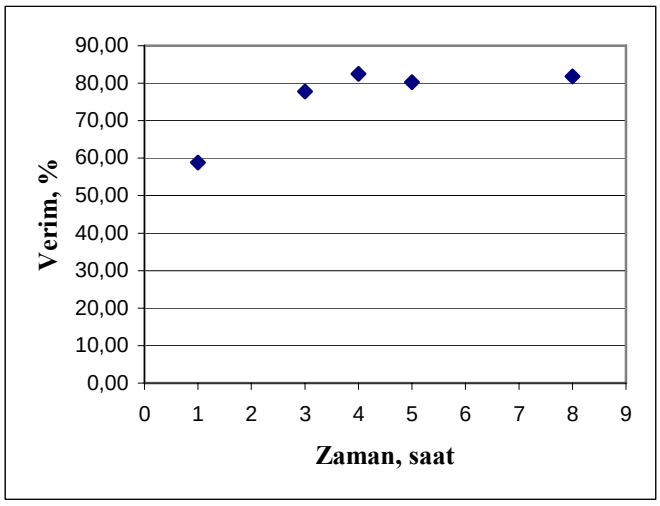
Sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)lerin verimi ve yapısında bulunan epoksit miktarı tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Farklı sürelerde sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)in deney sonuçları

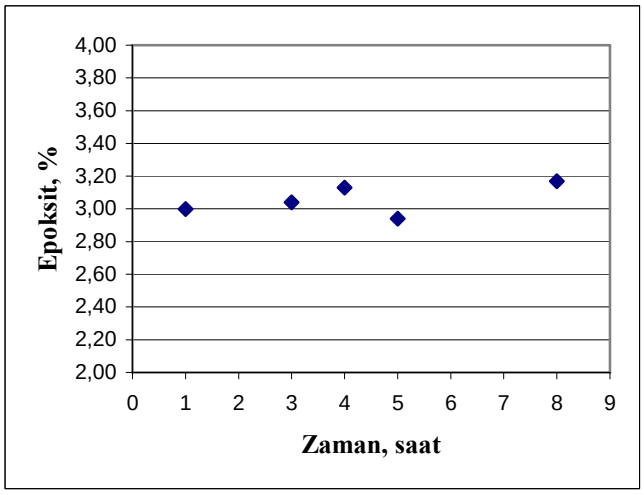
BO : GMA, SÜRE ETKİSİ											
	BO		GMA		BO : GMA mol oranı	$BF_3O(C_2H_5)_2$		T	Süre	Verim	Epoksit grubu
	mol	mL	mol	mL		mol	mL	°C	saat	%	%
1	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	0	**1**	58,80	3,00
2	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	0	**3**	77,78	3,04
3	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	0	**4***	82,50	3,13
4	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	0	**5**	80,27	2,94
5	0,010	0,87	0,005	0,66	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	0	**8**	81,82	3,17

* Doymamış oligo(eter-ester) sentezi için en uygun deney süresi

Tablo 5.4'den görüldüğü gibi, reaksiyon 4 saatte tamamlanmış, epoksit sayısının ise süreden etkilenmediği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Grafik 5.7 ve Grafik 5.8'den de görülmektedir.



Grafik 5.7. Doymamış oligo(eter-ester) verimine süre etkisi



Grafik 5.8. Doymamış oligo(eter-ester) epoksit sayısına süre etkisi

5.2. Doymamış Oligo(eter-ester)in Ester Sayısı Tayini

En uygun şartta elde edilen doymamış oligo(eter-ester) numunesinin yapısında bulunan ester miktarının tespit edilmesi amacıyla ester sayısı tayini yapılmıştır.

Ester sayısı tayini sırasında kullanılan veriler ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir:

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi: 2N

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi: 0,5N

V_1 : İlave edilen KOH hacmi: 25 mL

V_2 : Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi: 66,4 mL

m : Numune miktarı ise 2,16 g alınmıştır.

$$\text{Ester Sayısı} = \frac{56,1x(25x2 - 66,4x0,5)}{2,16}$$

Ester Sayısı = 477,55 mg KOH / g oligo(eter-ester) olarak hesaplanmıştır.

5.3. Doymamış Oligo(eter-ester) Yapısındaki Çift bağın (C=C) Tayini

En uygun şartta elde edilen doymamış oligo(eter-ester) numunesinin yapısında bulunan çift bağ (C=C) Margoseş metodu ile tayin edilmiştir.

Çift bağ tayini sırasında kullanılan veriler ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir:

V_1 : Kontrolün titrasyonu için sarf olunan 0,1N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi: 49,1 mL,

V_2 : Numunenin titrasyonu için sarf olunan 0,1N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi: 45,6 mL,

m : Oligo(eter-ester) numunesi: 0,215 g

$$\%İS = \frac{(49,1 - 45,6)x0,012697}{0,215} x100$$

$$\%İS = 20,68 \text{ mL/ g oligo(eter-ester)}$$

İyot sayısının (İS) yüzde değeri oligo(eter-ester) yapısı içerisindeki çift bağ yüzde değerini vermektedir.

5.4. Doymamış Oligo(eter-ester)in Molekül Kütlesi Tayini

En uygun şartta elde edilen doymamış oligo(eter-ester) numunesinin ortalama molekül kütlesi tayini kriyoskopik metod ile tayin edilmiştir.

Ortalama molekül kütlesi tayini sırasında kullanılan veriler ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir:

k : çözücünün kriyoskopik sabiti: 5,1 der.mol^{-1},
g : oligo(eter-ester) numunesinin kütlesi: 0,2 g,
g_1 : çözücü kütlesi,0.5 g
t_1 : çözeltinin donma sıcaklığı, 0,97°C
t_2 : çözücünün donma sıcaklığı: 5,5°C

$$\overline{Mn} = \frac{5,1x0,2x1000}{0,5x(5,5 - 0,97)}$$

Elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in ortalama molekül kütlesi 450g/mol olarak belirlenmiştir.

5.5. Doymamış Oligo(eter-ester)in IR Sonuçları

En uygun şartta elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in yapısı IR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır. Elde edilen IR spektrum bantları Ek-1'de verilmiştir. Tablo 5.5'de ise IR spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen gruplar verilmiştir.

Tablo 5.5. Doymamış oligo(eter-ester)in IR spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen bileşenler

Bant (cm^{-1})	Bileşenler
1065	C – O – C eter
1255	- C – C - epoksit (O)
1638	C = C çift bağ yapısı
1724	C = O esterin karbonil grubu
2900	C – H alifatik C-H

5.6. Doymamış Oligo(eter-ester)in Kırılma İndisi

BO:GMA farklı mol oranlarından (0°C sıcaklık, %1 katalizör miktarı, 4 saat sürede) elde edilmiş oligomerlerin kırılma indislerine bakılmış ve sonuçlar Tablo 5.6'da verilmiştir.

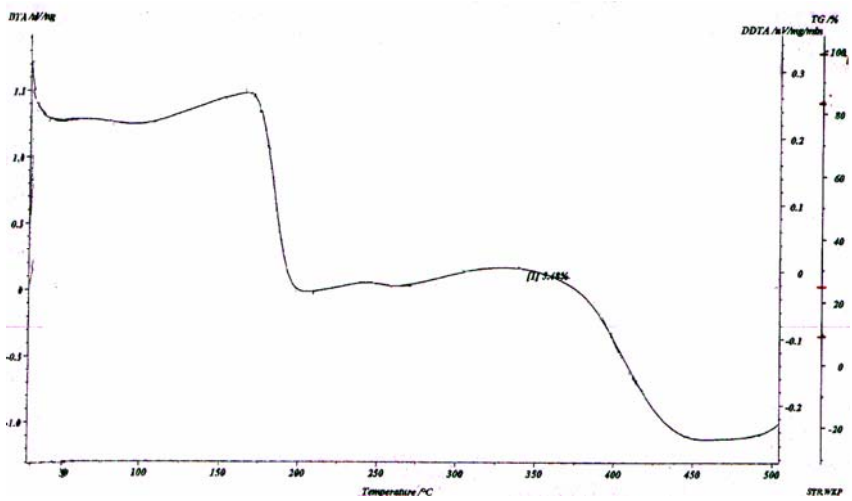
Tablo 5.6. BO:GMA farklı mol oranlarından elde edilmiş oligomerlerin kırılma indisleri

BO:GMA mol oranı	Kırılma indisi, n_D^{20}
1:1	-
2:1	1,4650
3:1	1,4640
4:1	1,4615
5:1	1,4610
6:1	1,4590

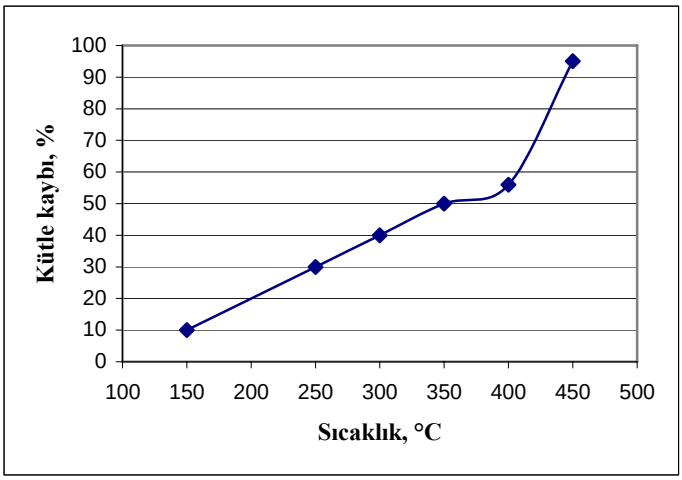
Tablo 5.6'ya göre BO:GMA mol oranına bağlı olarak kırılma indisi değerlerinin düşmesi doymamış oligo(eter-ester)in yoğunluğunun azaldığını göstermektedir.

5.7. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinelerinin Termal Analizi

Stiren ile en uygun şartta sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)den farklı kütle oranlarında oluşturulan kompozitlerin TGA eğrileri Şekil 5.3-5.7'de verilmiştir. Kompozitlerin DTA ve TGA eğrilerinin tamamı ise EK 2-7'de yer almaktadır. Saf polistirenin TGA eğrisi ise Şekil 5.2'de verilmiştir.



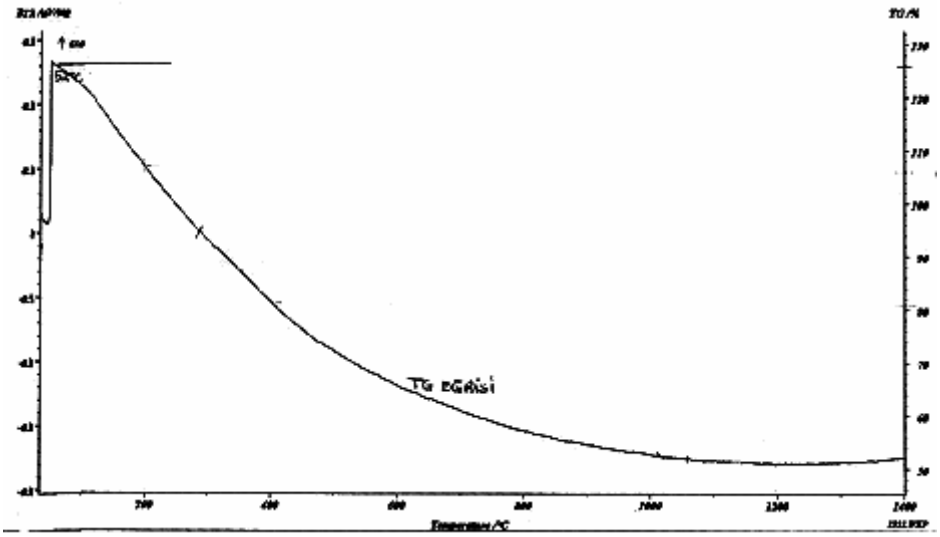
Şekil 5.2. Polistirenin TGA eğrisi



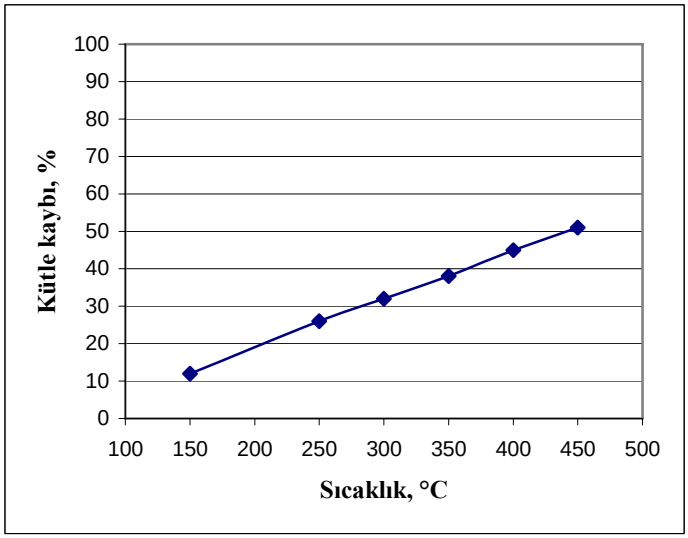
Grafik 5.9. Polistirenin TGA analiz sonuçlarına göre sıcaklıkla kütle kaybı değişimi

Şekil 5.2 ve Tablo 5.7'den, polistirende 150°C'dan başlayarak kütle kaybının meydana geldiği, 300°C'da polistirenin kütle kaybının %50'e, 450°C'da ise %95'e ulaştığıgörülmektedir.

9:1 oranında hazırlanmış stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA sonuçlarına göre kütle kaybı grafiği Grafik 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.3. 9:1 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi

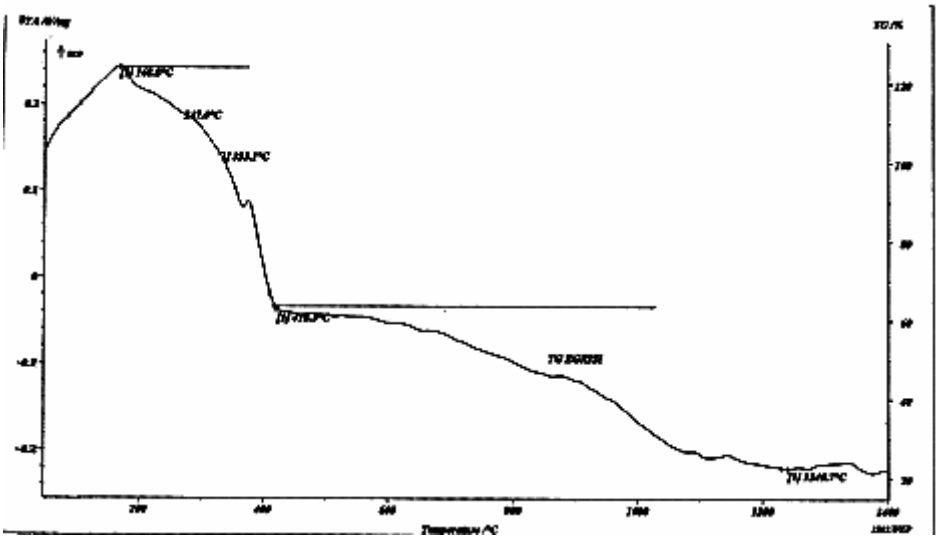


Grafik 5.10. 9:1 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi

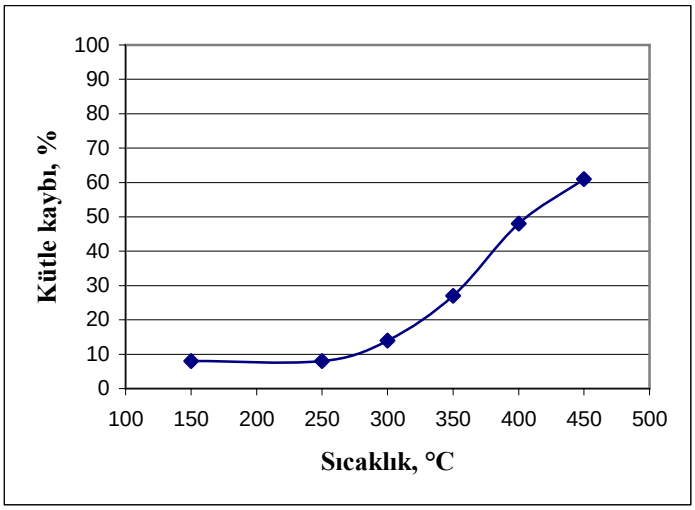
Şekil 5.3'den ve Grafik 5.10'dan görüldüğü gibi, doymamış oligo(eter-ester) ile 9:1 oranında çapraz bağlanan stirenin aromatik halkasına azda olsa ester grubu bağlandığından saf polistirenin TGA analiz sonucundan daha iyi bir analiz sonucu elde edilmiştir. Oligo(eter-ester) reçinesinin kütle kaybının 450°C'da sadece %51

olduğu görülmektedir.

Şekil 5.4'de stirenin 8:2 oranında doymamış oligo(eter-ester)le ile çapraz bağlanmasından elde edilen reçinenin TGA analiz eğrisi verilmiş ve sonuçlar Tablo 5.7'de ve Grafik 5.11'da gösterilmiştir.



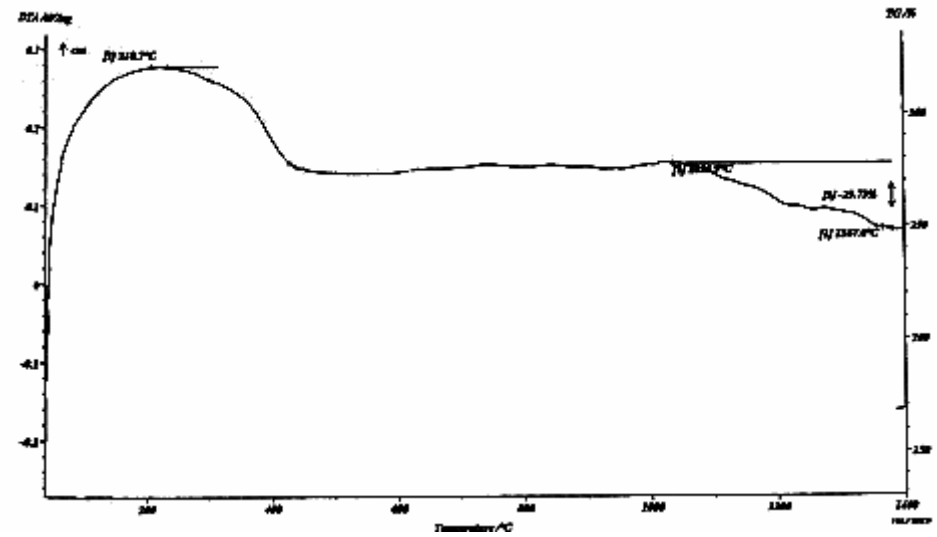
Şekil 5.4. 8:2 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi



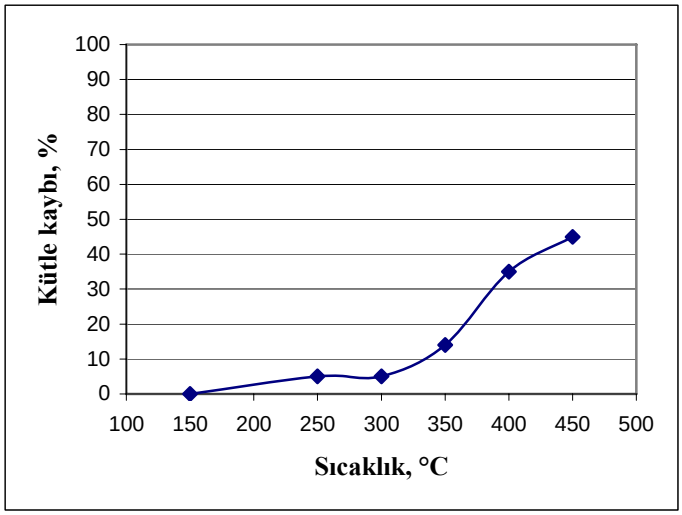
Grafik 5.11. 8:2 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi

Şekil 5.4, Grafik 5.11 ve Tablo 5.7'den görüldüğü gibi, 8:2 oranındaki kompozitin 250°C'a kadar kütle kaybı sabit iken, 450°C'da termal bozunması %61 olmuştur.

Şekil 5.5'de stirenin 7:3 oranında doymamış oligo(eter-ester)le ile çapraz bağlanmasından elde edilen reçinenin TGA analiz eğrisi verilmiş ve sonuçlar Tablo 5.7'de ve Grafik 5.12'de gösterilmiştir.



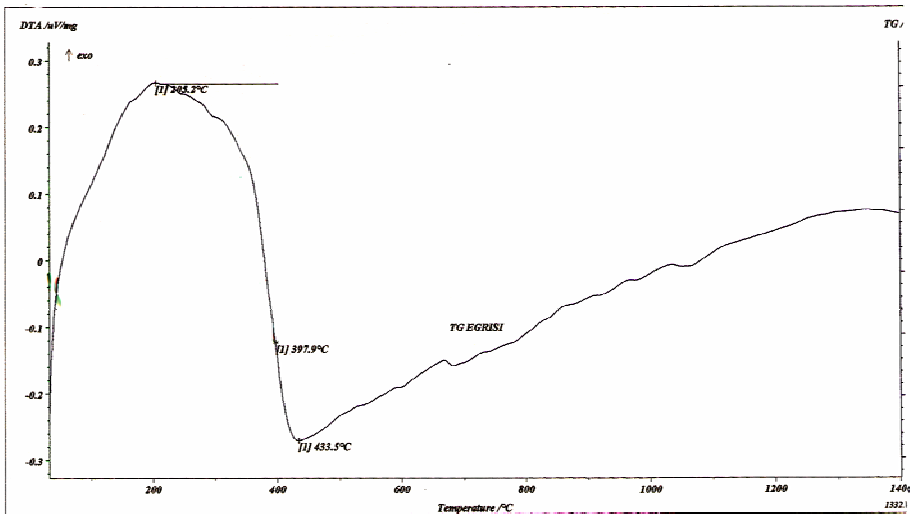
Şekil 5.5. 7:3 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi



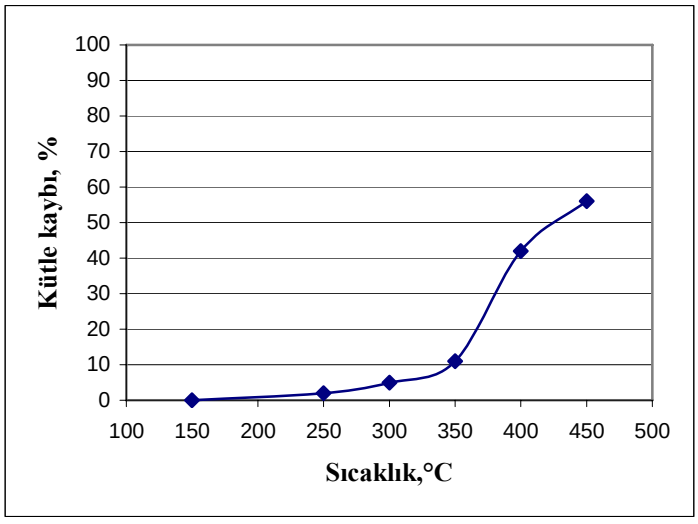
Grafik 5.12. 7:3 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi

7:3 oranındaki kompozitin 300°C'e kadar kütle kaybında önemli bir değişiklik olmazken 450°C'de kütle kaybı % 45 olmuştur.

Şekil 5.6'da stirenin 6:4 oranında doymamış oligo(eter-ester)le ile çapraz bağlanmış yapısının TGA analiz eğrisi verilmiş ve sonuçlar Tablo 5.7'de ve Grafik 5.13'de gösterilmiştir.

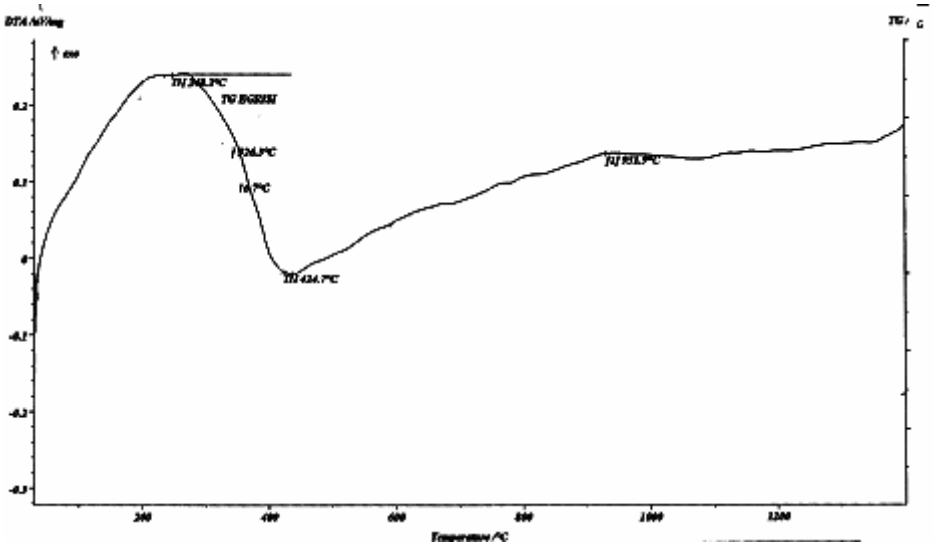


Şekil 5.6. 6:4 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi

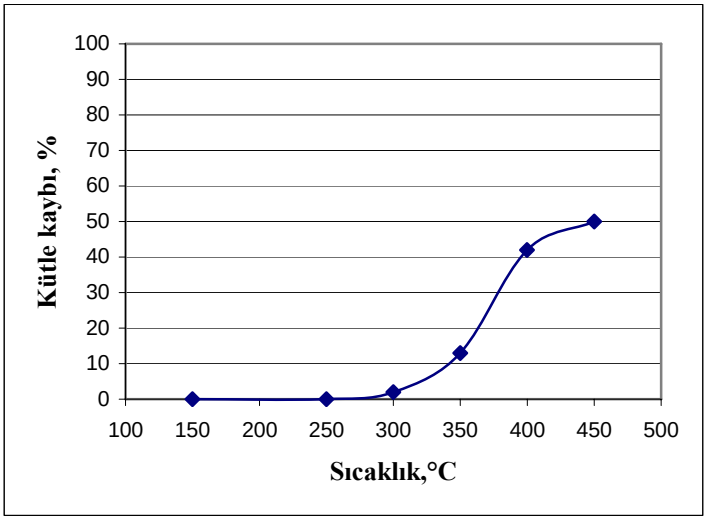


Grafik 5.13. 6:4 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) Kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi

Şekil 5.7'de stirenin 5:5 oranında doymamış oligo(eter-ester)le ile çapraz bağlanmış yapısının TGA analiz eğrisi verilmiş ve sonuçlar Tablo 5.7'de ve Grafik 5.14'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7. 5:5 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin TGA eğrisi



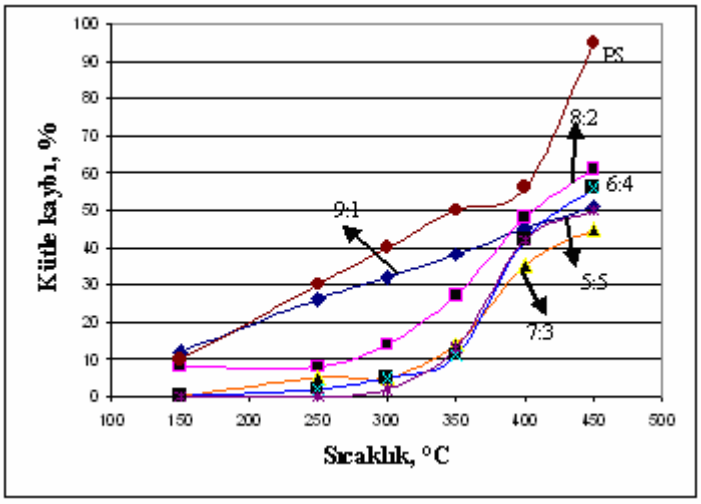
Grafik 5.14. 5:5 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi

Yukarıda verilen Grafik 5.9-5.14'deki sonuçların tamamı Tablo 5.7 ve Grafik 5.15'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Farklı oranlardaki stiren: doymamış oligo(eter-ester) reçinelerinin sıcaklıkla kütle kaybı değerleri

Stiren:doymamış poli(eter-ester) oranı	Kütle kaybı, %					
	150°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
9:1	12	26	32	38	45	51
8:2	8	8	14	27	48	61
7:3	0	0	5	14	35	45
6:4	0	2	5	11	42	56
5:5	0	0	2	13	42	50
PS	10	30	40	50	56	95

*PS – polistiren



Grafik 5.15. Farklı oranlardaki stiren: doymamış oligo(eter-ester) kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri

Yukarıda verilen Tablo 5.7 ve Grafik 5.15'den görüldüğü gibi, reçinenin yapısında oligo(eter-ester) oranı arttıkça, ısıya dayanıklılığı artmaktadır. 7:3, 6:4 ve 5:5 oranlarındaki kompozitlerin 300°C'a kadar hemen hemen termal olarak bozunmadıkları, daha yüksek sıcaklıklarda ise yakın kütle kaybı değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde 7:3 stiren:oligo(eter-ester) oranında hazırlanmış reçinenin en iyi termal analiz sonucunu verdiği kaydedilmiştir.

Farklı oranlarda stiren ile sertleştirilen tüm doymamış oligo(eter-ester) numuneler için elde edilen termal analiz sonuçları polistirenle karşılaştırıldığında ise, oligo(eter-ester) reçinelerin yapılarındaki fonksiyonel grupların miktarına bağlı

olarak termal bozunmaya karşı dayanıklılıklarının polistirenden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.8. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinesinin Yumuşama Noktası Tayini

9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 kütle oranlarında stiren ile sertleştirilen en uygun şartta elde edilmiş doymamış oligo(eter-ester) numunelerinin VICAT cihazında yumuşama noktaları tayin edilmiş, analiz sonucu Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Stiren-oligo(eter-ester) kompozitlerinin yumuşama noktaları analiz sonuçları

Stiren:oligo(eter-ester) oranı	Yumuşama noktası, °C
9:1	61,2
8:2	92,7
7:3	141,8
6:4	34,7
5:5	39,8

Tablo 5.8'den görüldüğü gibi, 7:3 oranında hazırlanmış stiren-oligo(eter-ester) reçinesi sıcaklık etkisine daha dayanıklıdır.

5.9. Stiren-Oligo(eter-ester) Reçinelerinin Sertlik Tayini

9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 oranlarında stiren ile sertleştirilen en uygun şartta elde edilmiş doymamış oligo(eter-ester) kompozitleri sertlik cihazına yerleştirilerek sertlikleri tespit edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9. Stiren-oligo(eter-ester) kompozitlerinin sertlik değerleri

Stiren:oligo(eter-ester) oranı	Sertlik değerleri
9:1	73,0
8:2	39,0
7:3	26,0
6:4	22,0
5:5	13,7

Tablo 5.9'dan en sert kompozit oranının stiren:doymamış oligo(eter-ester) = 9:1 olduğu görülmektedir.

6. SONUÇLAR

Yapılan tez çalışmasında butilen oksit ve glisidil metakrilatın kopolimerleşme reaksiyonuna girdilerin mol oranı, katalizör miktarı, süre ve sıcaklık etkisi incelenmiş, oligo(eter-ester) verimine göre en uygun şartlar belirlenmiştir. Reaksiyonda BO:GMA mol oranları 1:1 ve 6:1 arasında; katalizör miktarı %0,5 ile %1,5 arasında; sıcaklık (-5)°C ile(+10)°C arasında; süre ise 1-8 saat zaman aralıklarında değiştirilerek inceleme gerçekleşmiştir. Doymamış oligo(eter-ester) sentezi için en uygun mol oranı şartının BO:GMA=2:1, katalizör miktarının butilen oksit ile glisidil metakrilatın toplam mol oranının %1'i, reaksiyon sıcaklığının 0°C ve reaksiyon süresinin ise 4 saat olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen reaksiyon verimi %82,5 olmuştur.

En uygun şartta elde edilen doymamış oligo(eter-ester)in yapısı IR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır. Doymamış oligo(eter-ester)in IR spektrumunda 1065 cm^{-1}, 1255 cm^{-1}, 1638 cm^{-1}, 1724 cm^{-1}'de görülen bantlar sırasıyla eter, epoksit, çift bağ ve esterin karbonil grubuna karşılık gelmektedir.

Butilen oksidin glisidil metakrilata göre mol oranı arttıkça oligo(eter-ester) zincirindeki epoksit gruplarının sayısı azalmaktadır ki, bu da mol oranı arttıkça oligo(eter-ester) zincirinin daha çok epoksit gruplarının açılması ile oluşumunu göstermektedir. Epoksit sayısı, farklı katalizör miktarı ve sıcaklık etkisi ile de değişmektedir. Fakat reaksiyon süresinin değiştirilmesi epoksit sayısını etkilememektedir.

Tespit edilen en uygun şartlarda elde edilen doymamış oligo(eter-ester) yapısında epoksit grubunun %3,13 oranında ve çift bağın %İS = 20,68 olarak bulunduğu tayin edilmiştir. Bu sonuçlar reaksiyonun, daha çok girdilerin epoksit gruplarının açılması ile yürüdüğünü, fakat az da olsa glisidil metakrilatın çift bağı hesabına yan zincirden de uzayabileceğini göstermektedir. Sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)deki ester sayısı 477,55 mg KOH /g oligo(eter-ester) olarak

hesaplanmış ve ortalama molekül kütlesi ise 450g/mol olarak belirlenmiştir.

BO:GMA farklı mol oranlarında elde edilmiş oligomerlerin kırılma indisi verilerinden, farklı BO:GMA mol oranlarına bağlı olarak kırılma indisi değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu ise bize butilen oksit oranı arttıkça doymamış oligo(eter-ester)in yoğunluğunun azaldığını göstermiştir.

En uygun şartta sentezlenen doymamış oligo(eter-ester)in 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5 oranlarında stirenle kompozitleri oluşturularak, radikalik başlatıcı olan benzoil peroksit ortamında 25°C'dan 95°C'a kadar bir gün sürede ısıtılarak çapraz bağlanmış oligo(eter-ester) reçineleri elde edilmiştir. Elde edilen doymamış oligo(eter-ester) kompozitlerin sertlikleri tespit edilmiş, en sert kompozit oranının stiren:doymamış oligo(eter-ester) =9:1 olduğu görülmüştür.

Stiren ile çapraz bağlı oligo(eter-ester) reçinelerin termal özellikleri incelenmiş, 150°C ile 450°C aralığında ısıya dayanıklılıkları analiz edilmiştir. Reçinenin yapısında oligo(eter-ester) oranı arttıkça, ısıya dayanıklılığının arttığı görülmektedir. 7:3, 6:4 ve 5:5 oranlarındaki kompozitlerin 300°C'a kadar hemen hemen termal olarak bozunmadıkları, daha yüksek sıcaklıklarda ise yakın kütle kaybı değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde 7:3 stiren:oligo(eter-ester) oranında hazırlanmış reçinenin en iyi termal analiz sonucunu verdiği kaydedilmiştir. Bu oranda oligo(eter-ester) reçinesinin 450°C'da kütle kaybı en az, yani %45 olmuştur.

Farklı oranlarda stiren ile sertleştirilen tüm doymamış oligo(eter-ester) numuneler için elde edilen termal analiz sonuçları polistirenle karşılaştırıldığında ise, oligo(eter-ester) reçinelerin kimyasal yapılarındaki fonksiyonel grupların miktarına bağlı olarak termal bozunmaya karşı dayanıklılıklarının polistirenden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Termal analiz sonuçlarından polistirende 150°C'dan başlayarak kütle kaybının meydana geldiği, 300°C'da polistirenin kütle kaybının %50'e, 450°C'da ise %95'e ulaştığı görülmektedir. Oligo(eter-ester) reçinelerinin 450°C'da kütle kayıpları ise yaklaşık %50 değerindedir.

Stirenle çapraz bağlı oligo(eter-ester) reçinelerin VICAT cihazında yumuşama noktaları da tayin edilmiş, yine 7:3 oranında hazırlanmış stiren-oligo(eter-ester) kompozitinin sıcaklığın etkisine daha dayanıklı olduğu, yumuşama noktasının ise 141,8°C olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan analizlerden, yapısındaki çift bağ sayesinde doymamış oligo(eter-ester)e farklı fiziko-kimyasal özellikler kazandırılması ve değişik kullanım alanları bulma imkanı görülmektedir.

7. KAYNAKLAR

Alekseyeva, I. and Spasskii, S., The copolymerization of unsaturated polyesters with vinyl and allyl monomers—XII.Investigation of polydiethyleneglycolfumarate-styrene copolymers by infra-red spectroscopy and by chemical methods, Polym Sci USSR, 3, 3, 440-451.

Alloin, F. and Sanchez, J.-Y., 1995. New Solvating Polyether Networks, Electrochim Acta, 40, 13-14, 2269-2276.

Asrar, J., Fedotova, O. Ya., Korshak, V. V., Brysin, Yu. P. and Smirnova T.A., 1980 Synthesis and Investigation of Unsaturated Polyesters Modified by 1,3,4-Oxadiazole Derivatives, Polym Sci USSR, 22,12, 2975-2980.

Atta, Ayman M., Abdel-Raouf, M., Elsaeed, Sh. M., and Abdel-Azim, A., 2005. Curable Resins Based on Recycled Poly(ethylene terephthalate) for Coating Applications, Prog Org Coat 55, 1, 50-59.

Birley, A., Dawkins, J. and Kyriacos, D., 1981. Unsaturated polyesters based on terephthalic acid: 4. Sequence distribution of crosslinks in styrene cured resins, Polymer, 22, 6, 812-817.

Blazek, A., 1973. Thermal Analysis, Van Nostrand Reinhold Company, London.

Boenig, V. H., 1964. Untaturated Polyester Structure and Properties. Elsever Compony, Amsterdam Library of Congress Catalog Card Number 63-19822, 6-169.

Brazıkin, Y. ve Şulgina, E., 1982. Polimer Teknolojisi, Khimiya Yayınları, S.Petersburg.

Bulai, A. Kh., Urman, Ya. G., Slonim, I. Ya., Filippenko, D. Ya., Strokova, L. D. and Bulgakova, M. A., 1982. A^{13}C NMR Study of Structural Isomers and Compositional Sequences in Oligoeter-esters Based on Propylene Oxide and Maleic Anhydride, Polym Sci USSR, 24, 3, 549-556.

Bulai, A. Kh., Slonim, I. Ya., Filippenko, D. Ya. and Khrenova, N. V., 1988. Synthesis of Unsaturated Polyesters from Maleic Anhydride and Isobutylene Oxide, Polym Sci USSR, 30, 8, 1874-1879.

Chen, S., Zhang, P. and Chen, L., 2004. Fe/Zn Double Metal Cyanide (DMC) Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide, Prog Org Coat, 50, 4, 269-272.

Clericuzio, M., Cobianco, S., Fabbi, M., Lezzi, A. and Montanari, L., 1999. The cationic ring-opening polymerization of 7-tetradecene oxide with methyl trifluoromethansulfonate, Polymer, 40, 7, 1839-1851.

Çataltaş, İ., 1980. Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler 2., 1104-1105.

Fink, J.K., 1985. Investigation of the chlorine balance in the degradation of unsaturated polyesters based on HET acid, Polym Degrad Stabil, 13, 2, 147-160.

Hesio, T. and Osuke, A., 1987. Patent 57-59834, Japan.

İkizler, A., 1985. Organik Kimyaya Giriş, Karadeniz Üniversitesi Basımevi,Trabzon.

Kawasaki, A., Furukawa, J., Tsuruta, T., Saegusa, T., Kakogawa, G. and Sakata, R., 1960. Infra-red spectra of polyethers: I. Polyalkylene oxides, Polymer, 1, 315-329.

Korşak, V., 1976. Plastik Materyallerin Teknolojisi, Khimiya Yayınları, Moskova.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.

Kurbanlı,R., Mirzaoğlu,R., Karataş,İ. ve Kara,H., 2005. Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Uçan, İ., 2005. Polimer ve Plastikler Teknolojisi. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.

Knunyans, İ., Bakarovski, G., Busev, A. ve Varşavski, Y., 1965. Kısa Kimya Ansiklopedisi, Sovyet Ansiklopedisi Yayınları, Moskova.

Mamedov, F., Zeynalova, M. ve Tagiyeva, F., 1981. Plastik Kütlelerin Teknolojisi, Maarif Yayınları, Bakü.

Mamedova, E., Mehtiyev, S., Aslanov, Ç., Tasiev, R., Miriaşvili, V., 1983. Patent 50-14976, USSR.

Paauw, M. and Pizzi, A., 1991. A IR Analysis Method for Simple Unsaturated Polyesters, J Appl Polym Sci, 42, 1377-1384.

Paci, M. and Campana, F., 1985. Unsaturated Polyester-styrene resins: Effect of the catalyst concentration on the kinetic rate and activation energy of the radical crosslinking reactions, Polymer, 26,12, 1885-1887.

Prabu, A. and Alagar, M., 2004. Mechanical and Thermal Studies of Intercross-linked Networks Based on Siliconized Polyurethane-epoxy/Unsaturated Polyester Coatings, Prog Org Coat, 49, 3, 236-243.

Pujari, N.S., Trivedi, J., Ingavleand, G.C., Ponrathnam, S., 2006. Novel Beaded Polymers from Telechelic Methacrylic Ether Esters, React Funct Polym, In Press.

Ribeiro, M. C. S., Nóvoa, P. R., Ferreira, A. J. M. and Marques, A. T., 2004. Flexural Performance of Polyester and Epoxy Polymer Mortars Under Severe Thermal Conditions, Cement and Concrete Composites, 26, 7, 803-809.

Ronda, J.C., Serra, A., Mantecon, A. and Cadiz, V., 1995. Polymerization of Phenylglycidylether Derivatives with Functional Ester Groups, React Funct Polym, 28 ,1–11.

Sukhareva, L. A., Kovrizhnykh, Yu. P. and Zubov, P. I., 1969. The Formation of Supermolecular Structures in Polymerization of Unsaturated Polyesters, Polym Sci USSR, 11, 9, 2147-2153.

Suyama, K., Kubota, M., Shirai, M. and Yoshida, H., 2006. Effect of alcohols on the degradation of crosslinked unsaturated polyester in sub-critical water, Polym Degrad Stabil, 91, 4, 983-986.

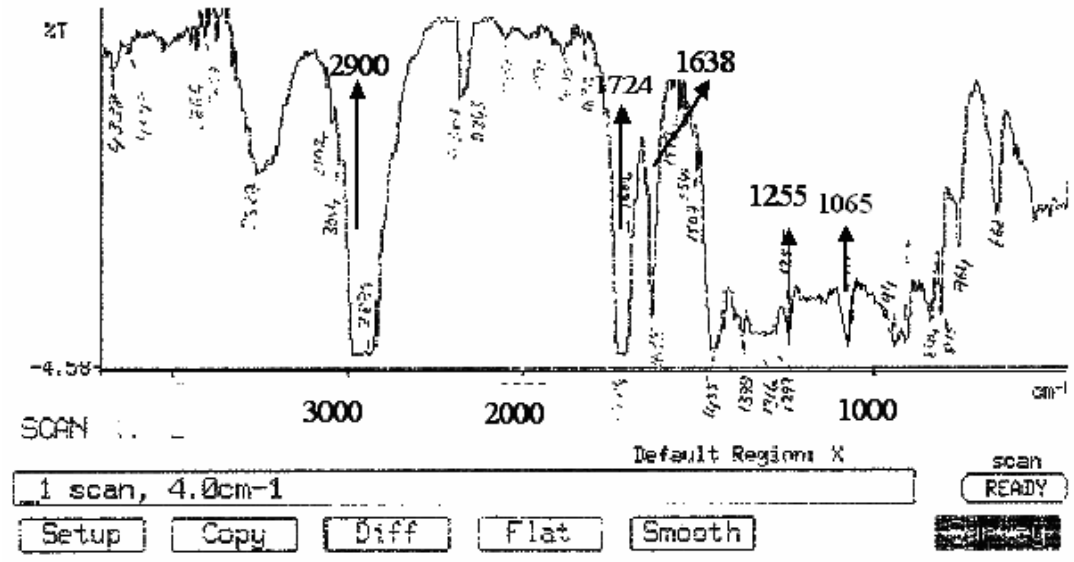
Tüzün, C., 1992. Organik Kimya, Okan Yayın Dağıtım, Ankara.

Vonski,E.V., 1998. Kimya Ansiklopedisi, Sovvet Ansiklopedisi Basımevi, Moskova.

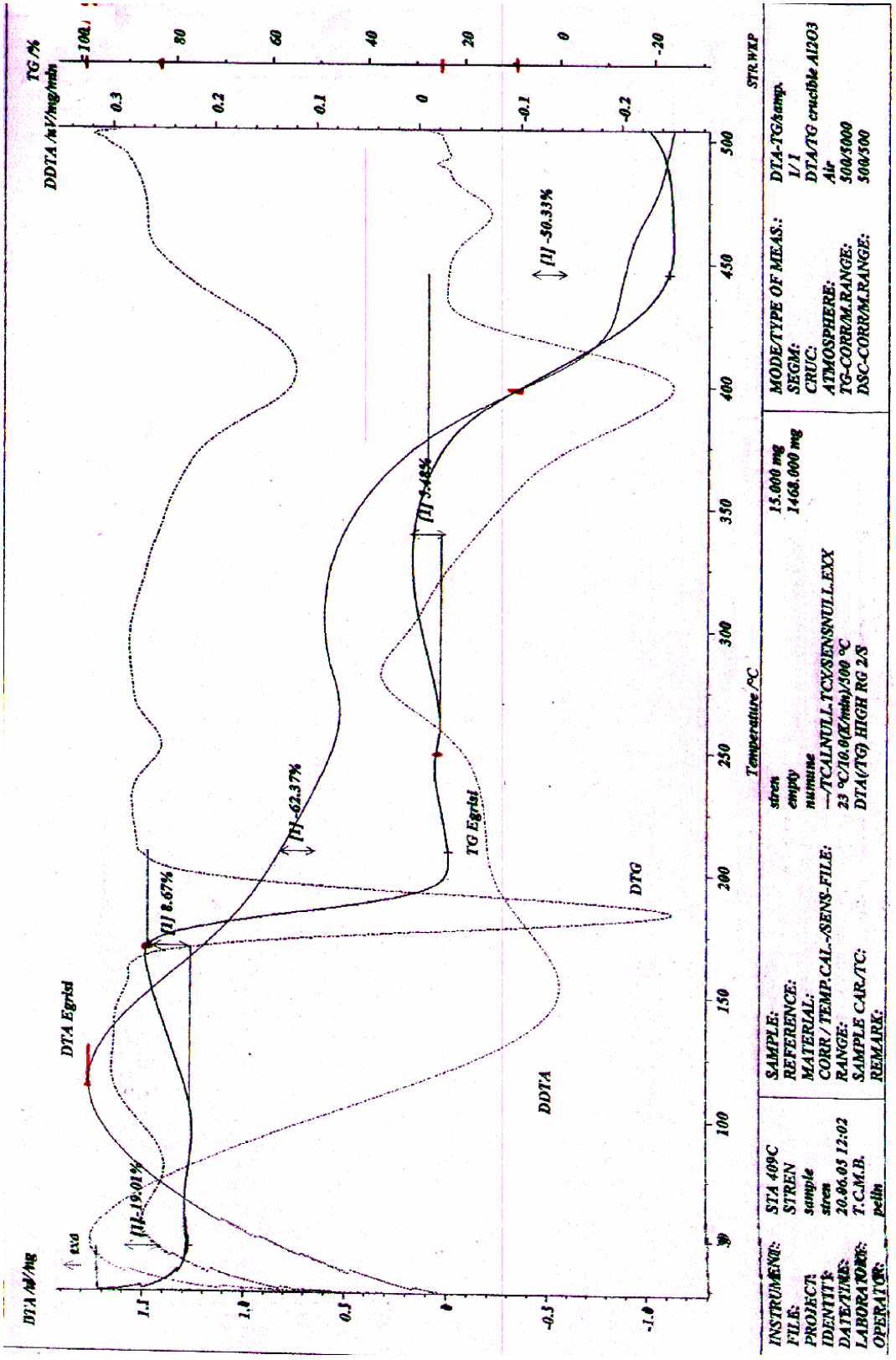
Warwel, S., Wiege, B., Fehling, E. and Kunz, M., 2000. Ring-opening Polymerization of Oleochemical Epoxides Catalyzed by Aluminoxane/acetyl Acetone, European Polym J, 36, 12, 2655-2663.

8. EKLER

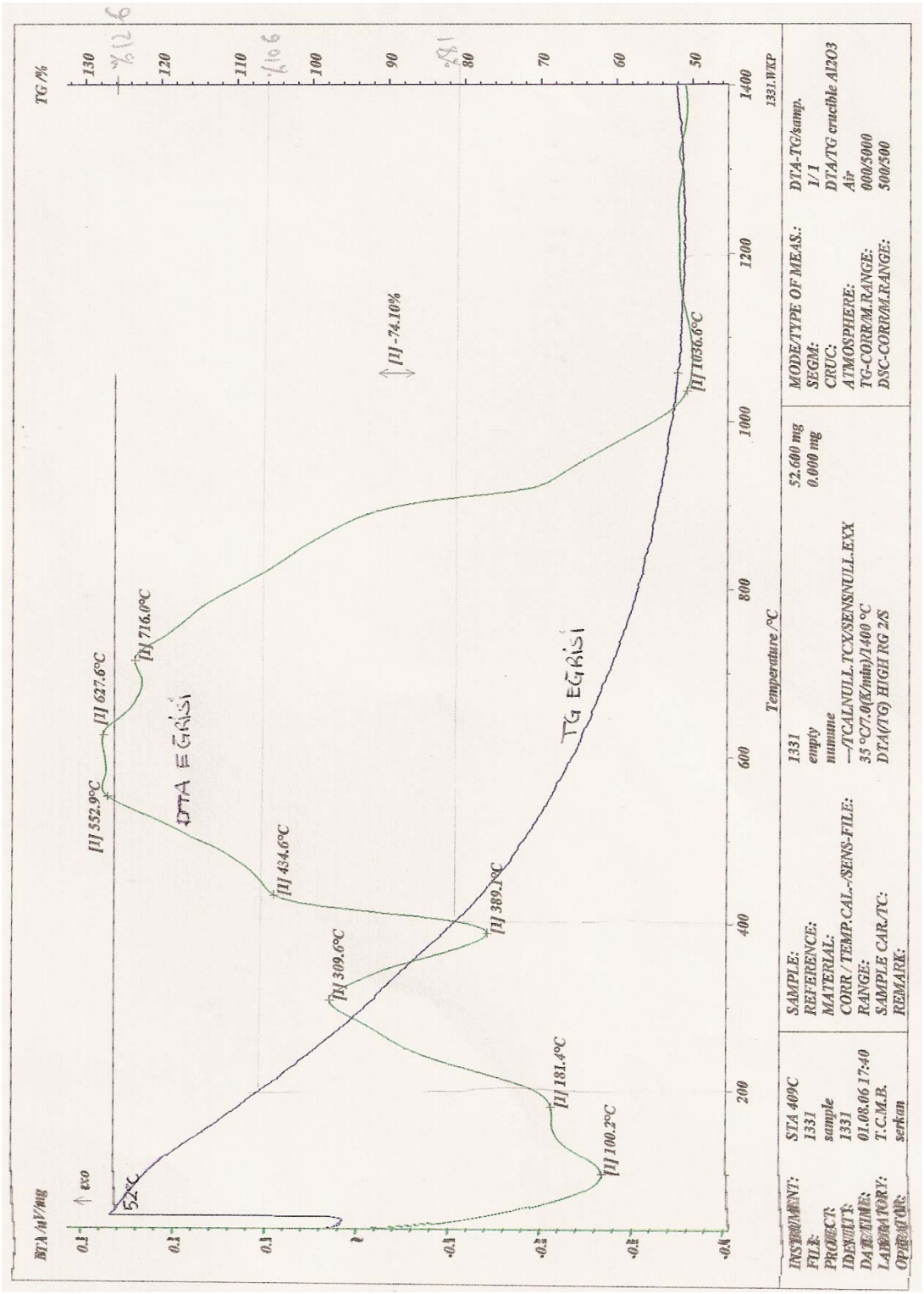
Ek-1. Doymamış oligo(eter-ester)in IR analiz grafiği



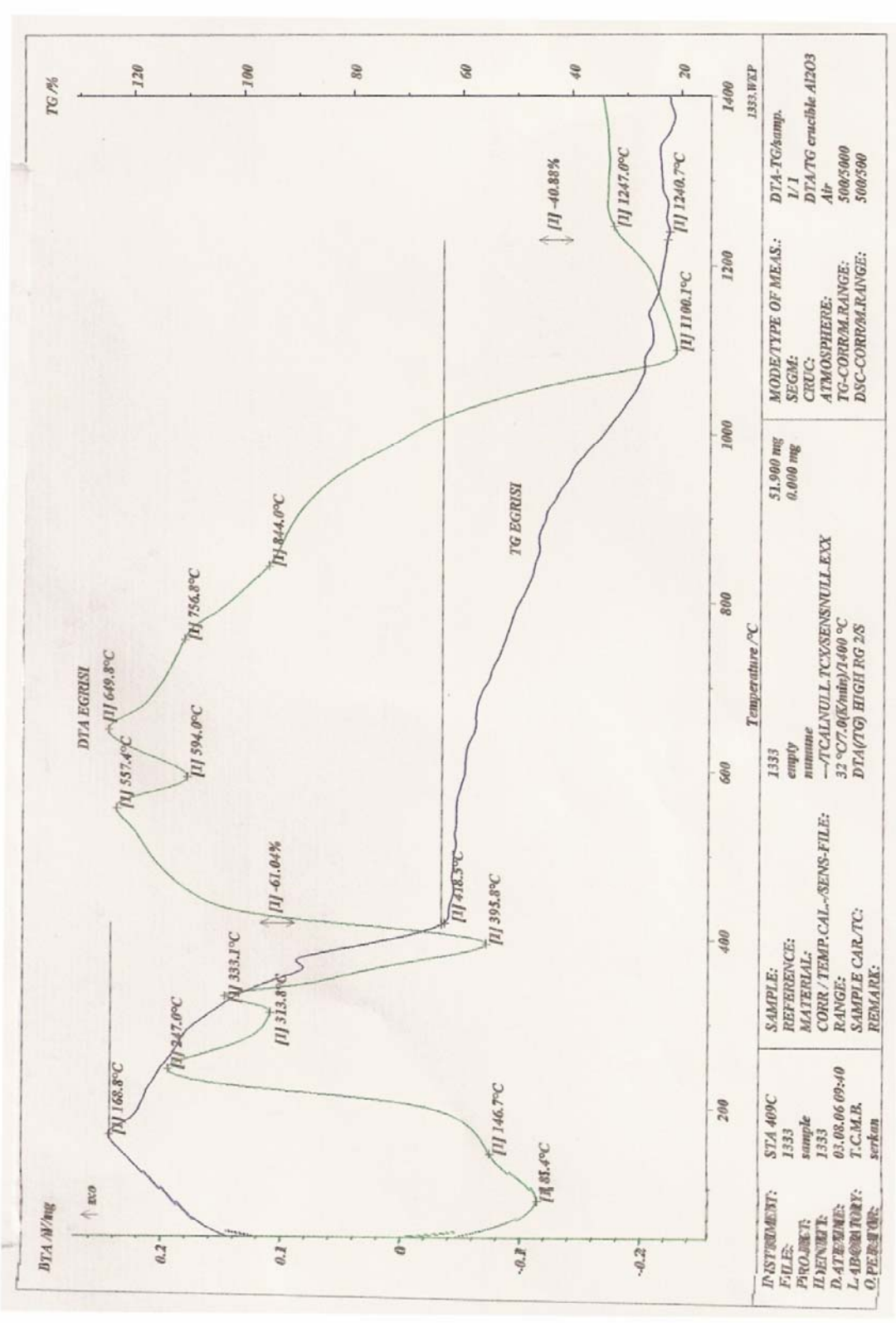
Ek-2. saf polistirenin DTA e TGA eğrileri



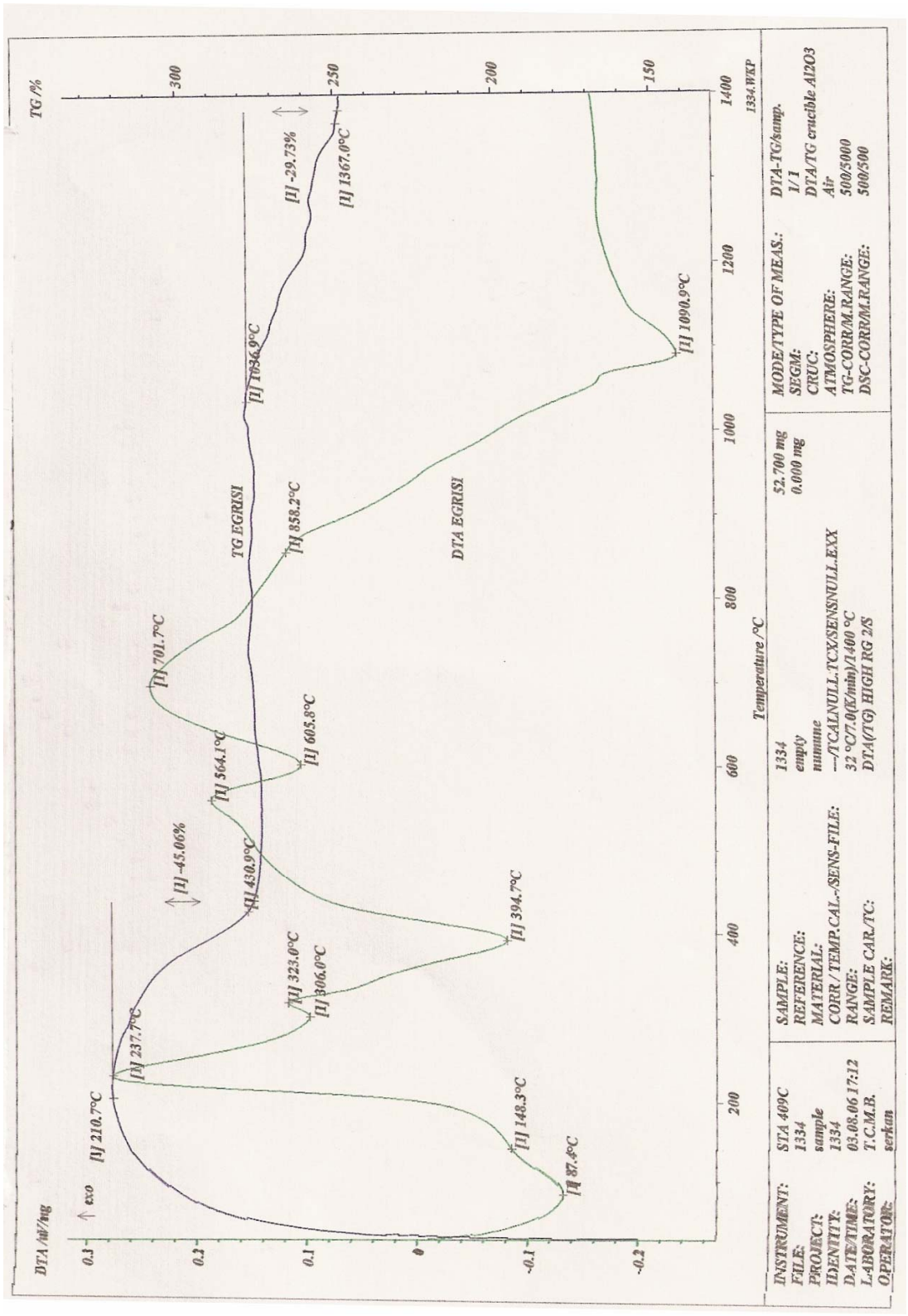
Ek-3. 9:1 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin DTA e TGA eğrileri



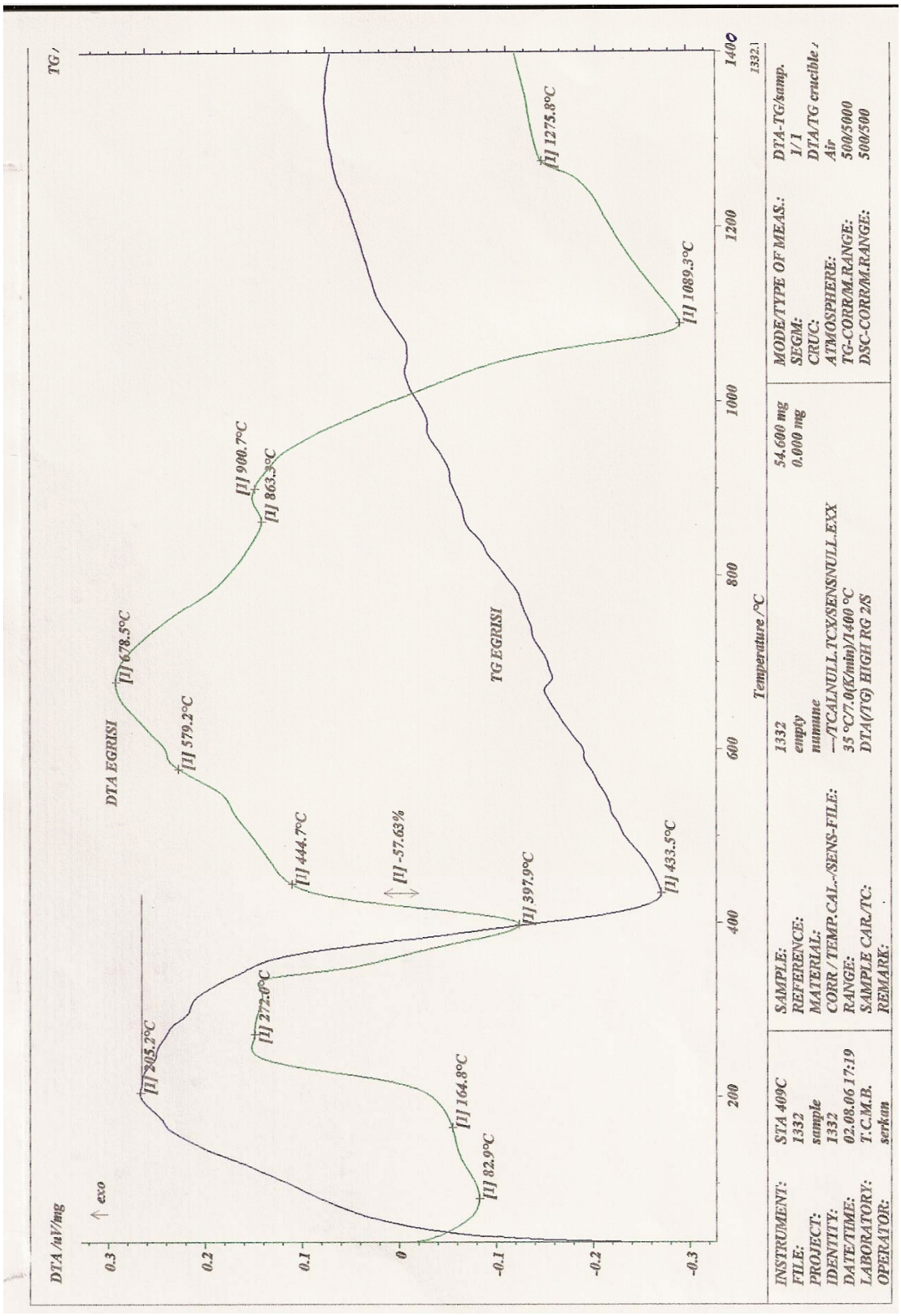
Ek-4. 8:2 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin DTA e TGA eğrileri


DTA EGRISI
TG EGRISI
[1] 168.8°C
[1] 247.0°C
[1] 333.1°C
[1] 313.8°C
[1] 146.7°C
[1] 85.4°C
[1] 557.4°C
[1] 649.8°C
[1] 594.0°C
[1] 756.8°C
[1] 844.0°C
[1] -61.04%
[1] 418.5°C
[1] 395.8°C
[1] -40.88%
[1] 1247.0°C
[1] 1240.7°C
[1] 1100.1°C
Temperature /°C
DTA /W/mg
TG /%
exo
INSTRUMENT: STA 409C
FILE: 1333
PROJECT: sample
ELEMENT: 1333
DATE/TIME: 03.08.06 09:40
LABORATORY: T.C.M.B.
OPERATOR: serkan
SAMPLE: 1333
REFERENCE: empty
MATERIAL: nunune
CORR / TEMP.CAL.-/SENS-FILE: -/TCALNULL.TCX/SENSNULL.EXX
RANGE: 32 °C/7.0(K/min)/1400 °C
SAMPLE CAR./TC: DTA(/TG) HIGH RG 2S
REMARK:
51.900 mg
0.000 mg
MODE/TYPE OF MEAS.: DTA-TG/&

Ek-5. 7:3 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin DTA e TGA eğrileri



Ek-6. 6:4 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin DTA e TGA eğrileri



Ek-7. 5:5 oranında stiren:doymamış oligo(eter-ester) kompozitinin DTA e TGA eğrileri

