T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STİRENİN METAKRİLİK VE AKRİLİK ASİTLERLE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İLKNUR ALTUĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA, 2007

Ö Z E T

YÜKSEK LİSANS TEZİ

STİRENİN METAKRİLİK VE AKRİLİK ASİTLERLE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İLKNUR ALTUĞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Refika KURBANLI

2007, 55 sayfa

Jüri : Prof. Dr. Pefika KURBANLI
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN

Bu çalışmada stirenin metakrilik asit (MA) ve akrilik asit (AA) ile benzoil peroksit (BP) başlatıcı ortamında, 70 ºC sıcaklık ve 4 saat sürede radikalik kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş kopolimerlerin özellikleri incelenmiştir. Deneylerde girdilerin mol oranı 9:1'den 5:5'e kadar değiştirilerek elde edilen kopolimerlerin verim hesapları yapılmış, asit sayıları tayin edilmiş, molekül kütleleri ve molekül yapıları belirlenmiş, kaplama özellikleri incelenmiş ve iyonlaşma dereceleri tayin edilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin yapısı IR spektroskopisi yöntemi ile de aydınlatılmıştır. Stirenin her iki monomerle de elde edilen en yüksek verim 5:5 oranında gözlenmiştir. Tüm kopolimerlerle oluşturulan kaplamaların yüksek adhezyon ve antikorozyon özelliklere sahip oldukları belirlendi.

Anahtar Kelimeler: kopolimer, stiren, adhezyon

ABSTRACT

MASTER THESIS

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF STYRENE WITH ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

ILKNUR ALTUG

Selcuk University Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Refika KURBANLI
2007, 55 page

Jury : Prof. Dr. Pefika KURBANLI
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN

In this study, in the initiator of benzoyl peroxide, the copolymerization of styrene with methacrylic acid and acrylic acid, at 70 °C, in the duration of four hours, was implemented, and the properties of copolymers obtained from this were investigated. In the experiments, the molecule rates of input were changed from 9:1 to 5:5, and the output calculation of copolymers obtained in this process were carried out, their acid numbers were appointed, their molecular mass and structures were determined and the coating characteristics of copolymers were examined and their ionization rates were assigned.

The structure of copolymers available was clarified by using IR spectroscopy method.

The highest output gained with two monomers of styrene was observed as 5:5 proportion.

Finally, the findings revealed that the coatings made up with all copolymers had some peculiarities of high adhesion and anticorrosion.

Key words: copolymer, styrene, adhesio

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Refika KURBANLI ve Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tezimin her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve önerileriyle yol gösteren danışmanım Prof. Dr. Refika KURBANLI ve Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ' ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve desteğini gördüğüm S. Ü. Müh. Fakültesi Kimya Mühendisliği ve Kimya Bölümü öğretim üyelerine, çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan eşim Hasan Alpaslan ALTUĞ' a ve aileme teşekkür ederim.

İlknur ALTUĞ

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
ŞEKİL LİSTESİ vi
TABLO LİSTESİ vii
GRAFİK LİSTESİ viii

1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 2
2.1. Polimerler ve Polimer Biliminin Gelişimi 2
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması 4
2.3. Polimerizasyon Reaksiyonları 4
2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu 4
2.3.2. Katılma Polimerizasyonu 5
2.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu 5
2.3.2.2. İyonik Polimerizasyon 8
2.4. Polimerlerin Üretim Metotları 9
2.4.1. Kütle Polimerizasyonu Metodu 9
2.4.2. Çözelti Polimerizasyonu Metodu 10
2.4.3. Emülsiyon Polimerizasyon Metodu 10
2.4.4. Süspansiyon Polimerizasyonu Metodu 11
2.5. Polistiren 11
2.6. Stirenin Kopolimerleri 12
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 15
4. MATERYAL VE METOT 19
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 19
4.1.1. Metakrilik Asit 19
4.1.2. Akrilik Asit 20
4.1.3. Stiren 20
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz Ve Aletler 21
4.3. Stiren Kopolimerlerinin Sentez Yöntemi 22
4.4. Kopolimerlerin Asit Sayısı Tayini 22

4.5. Kopolimerlerin Molekül Kütlesi Tayini 23
4.6. Kopolimerlerin Molekül Yapısının Tayini 24
4.7. Kopolimerlerin Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi 25
4.8. Kopolimerlerin IR Analizi 25
4.9. Kopolimerlerin İyonlaşma Derecesi Tayini 25
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME 27
5.1. Stiren ve Metakrilik Asitle Yapılan Çalışmalar 27
5.1.1. Stiren/MA Kopolimer Verimine Girdilerin Mol Oranının Etkisi 27
5.1.2. Stiren/MA Kopolimerlerinin Asit Sayıları Tayini 29
5.1.3. Stiren/MA Kopolimerlerinin Molekül Kütlesi Tayini 31
5.1.4. Stiren/MA Kopolimerlerinin Molekül Yapısının Bulunması 33
5.1.5. Stiren/MA Kopolimerlerinin Kaplama Özellikleri 35
5.1.6. Stiren/MA Kopolimerlerinin IR Analiz Sonuçları 36
5.1.7. Stiren/MA Kopolimerlerinin İyonlaşma Derecesi Tayini 37
5.2. Stiren ve Akrilik Asitle Yapılan Çalışmalar 37
5.2.1. Stiren/AA Kopolimerler Verimine Girdilerin Mol Oranının Etkisi 37
5.2.2. Stiren/AA Kopolimerlerinin Asit Sayıları Tayini 39
5.2.3. Stiren/AA Kopolimerlerinin Molekül Kütlesi Tayini 40
5.2.4. Stiren/AA Kopolimerlerinin Molekül Yapısının Bulunması 41
5.2.5. Stiren/AA Kopolimerlerinin Kaplama Özellikleri 43
5.2.6. Stiren/AA Kopolimerlerinin IR Analiz Sonuçları 44
5.2.7. Stiren/AA Kopolimerlerinin İyonlaşma Derecesi Tayini 44
6. SONUÇLAR 45
7. KAYNAKLAR 47
8. EKLER 51

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Boncuk halinde polistiren	12
Şekil 4.1. Oswald viskozimetresi	23
Şekil 5.1. Stiren / MA kopolimerinin sentez reaksiyonu	27
Şekil 5.2. Stiren / AA kopolimerinin sentez reaksiyonu	37

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 4.1. Metakrilik asidin fiziksel özellikleri	19
Tablo 4.2. Akrilik asidin fiziksel özellikleri	20
Tablo 4.3. Stirenin fiziksel özellikleri	21
Tablo 4.4. Stirenin kullanım alanları	21
Tablo 5.1. Stiren / MA 'in farklı mol oranlarıyla elde edilen deney sonuçları	28
Tablo 5.2. Stiren / MA mol oranı – asit sayısı ilişkisi	30
Tablo 5.3. Stiren / MA kopolimerlerinin kütleleri	32
Tablo 5.4. Girdilerin değişik mol oranlarında stiren birimlerinin sayısı	33
Tablo 5.5 Girdilerin değişik mol oranları için kopolimerlerin molekül formülleri	34
Tablo 5.6. Stiren / MA kopolimerlerinin kaplama özellikleri	35
Tablo 5.7. Stiren / MA kopolimerlerinin IR Spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen bileşenler	36
Tablo 5.8. Stiren / AA' ın farklı mol oranlarıyla elde edilen deney sonuçları	38
Tablo 5.9. Stiren / AA mol oranı – asit sayısı ilişkisi	39
Tablo 5.10. Stiren / AA kopolimerlerinin molekül kütleleri	40
Tablo 5.11. Girdilerin değişik mol oranlarında Stiren birimlerinin sayısı	41
Tablo 5.12. Girdilerin değişik mol oranları için kopolimerlerin molekül formülleri	42
Tablo 5.13. Stiren / AA kopolimerlerinin kaplama özellikleri	43
Tablo 5.14. Stiren / AA kopolimerlerinin IR Spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen bileşenler	44

GRAFİK LİSTESİ

	Sayfa No
Grafik 5.1. Stiren : MA mol oranının kopolimer verimine etkisi	28
Grafik 5.2. Stiren / MA mol oranı - %COOH ilişkisi	30
Grafik 5.3. Stiren / MA mol oranı - Molekül Kütlesi İlişkisi	32
Grafik 5.4. Kopolimer kaplamaların adhezyon özelliklerinin % COOH değerlerine bağlılık eğrisi	36
Grafik 5.5. Stiren / AA mol oranının kopolimer verimine etkisi	38
Grafik 5.6. Stiren / AA mol oranı - % COOH ilişkisi	39
Grafik 5.7. Stiren : AA mol oranı – molekül kütlesi ilişkisi	40

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. Sanayide polistiren üretimi polietilen ve PVC'den sonra üçüncü sırada yer almaktadır.

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.

Polistiren yüksek dielektrik özellikli, kimyasallara ve suya dayanıklı materyaldir, fakat ısı ve mekanik darbeye dayanıklılığı, adhezyon özelliği düşüktür. Stiren birçok monomer ile çok kolaylıkla kopolimerleşme reaksiyonlarına girerek homopolimerinden daha farklı özelliklere sahip materyaller elde edilmesi sağlanabilir. Stirenin metilmetakrilat, akrilonitril, butadien gibi birçok momomerle kopolimerizasyonu sanayi uygulaması bulmuştur.

Yapılan tez çalışmasında, stirenin metakrilik ve akrilik asitlerle çözelti polimerizasyonu ile yan zincirde karboksil grubu bulunduran polimerler sentezlenmesi ve daha sonra kaplama özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler ve Polimer Biliminin Gelişimi

Polimerler; çok sayıda aynı ya da farklı grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Polimerler doğal ya da sentetik olabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir (Kurimura and Kaneko, 1990).

Sentetik polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan, "mer" veya "monomer" denilen basit birimlerden oluşur. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara "polimerizasyon reaksiyonları'' denir. Ancak gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5,000-250,000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur. Molekül kütlesi 500-600 civarında olan polimerlere "oligomer" denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliğe sahip olabilmesi için molekül kütlesinin 10^{4}'ün üzerinde olması gerekir.

Doğal polimerlerin bazıları farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Biyopolimerler olarak adlandırılan ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bu tür doğal polimerlere örnektir. Bu karmaşık yapıdaki yüksek molekül kütleli bileşikler çoğu zaman, daha uygun bir sözcük olan "makromoleküller" olarak adlandırılmaktadır (Knunyans ve ark. 1965).

Polimerleri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile homopolimerler oluşurken, birden daha fazla farklı monomerin oluşturduğu polimerler "kopolimer" olarak adlandırılmaktadır.

Kopolimerler ya da homopolimerler oluşturulurken, doğrusal yada dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik yada homopolimerik yapılar elde edilebilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak, ağ yapıda bulundukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Kurbanova ve ark. 2005).

Polimerik ürünlerden biri olup, bugün de çok kullanılan maddelerden biri olan kauçuğun kullanımı 5.000 yıl öncesinde dayanır. Başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içerir. 1843 yılında Charles Goodyear doğal kauçuğu kükürt ile vulkanize ederek ilk sanayi plastik materyali olan eboniti elde etmiş oldu. 1868 yılında doğal polimer olan sellülözün nitratından sellüloid, 1987 yılında ise kazeinden galalit materyalleri sentezlenmiş oldu.

XX. yüzyılın başlarında bu maddeleri sentezlemek ve özelliklerini incelemek için gerekli yöntemlerin bulunması ile polimerler bağımsız ayrı bir madde grubu olarak kabul edilmişlerdir. 1930 yıllardan başlayarak polimerlerin polimerizasyon reaksiyonları ile sanayi üretimi çalışmalarına başlanıldı. Stiren monomerinin ekonomik sentez metotlarının geliştirilmesiyle 1938 yılında polistiren üretimi yapıldı.

Polimer kimyasında sağlanan bu gelişmeler kronolojik olarak şu şekilde özetlenebilir:

1937 – Polivinilklorür (PVC) üretimi;

1942 – Polietilen (yüksek basınçta) üretimi;

1956 – Polietilen (düşük basınçta, Ziegler kompleksi katalizörlüğünde) üretimi;

1960' lar:

-NMR'ın polimer yapı analizinde kullanımı

-Moore tarafından GPC ile polimerlerin molekül kütle dağılımının belirlenmesi

-DSC nin polimer analizinde ilk kez kullanımı

Bu gelişmeler sayesinde, çok kısa bir süre içinde polimer kimyasının çok büyük bir gelişme göstererek XX. yüzyılın en ileri giden ve günlük hayatta en fazla uygulama alanı bulan bir bilim alanına dönüştüğünü belirtmek gerekir (Korşak 1976).

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir:

a) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal- yapay)

b) Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)

c) Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül)

d) Isısal davranışlarına göre polimerler (termoplastik – termoset)

e) Zincir yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı) (Vonski 1998).

2.3. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon polimerizasyonu
2. Katılma polimerizasyonu
   a) Serbest radikal katllma polimerizasyonu
   b) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu
   c) Kontrollü radikalik polimerizasyon (CRP) (Mehmetov ve Zeynalova, 1981).

2.3.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

Polikondensasyon reaksiyonları yüksek moleküllü bileşiklerin sentezi için çok yaygın kullanılan metotlardan biridir. En az iki fonksiyonlu grup (COOH, NH_2, OH) içeren monomerlerin küçük moleküllü bileşikler (H_2O, NH_3, HCl) ayrışmasıyla oluşturdukları polimerleşmereaksiyondur. Poliesterler, poliamidler bu tür polimerlerdir. Polikondensasyon reaksiyonları kademeli olur ve her kademede oluşan madde karışımdan kolay ayrılır. Bifonksiyonelli monomerlerin polikondensasyonundan düz zincirli (polietilentereftalat), ikiden fazla fonksiyonel grubu olan monomerlerden dallanmış veya çapraz bağlı polimerler (resol, poligliserinftalat) oluşur (Kurbanlı ve ark. 2005).

2.3.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, serbest radikal ve iyonik olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

2.3.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Serbest radikal, çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetden dolayı çok etkin, kısa ömürlü taneciklerdir. 1900 yılında Gomberg hekzafeniletanın benzendeki çözeltisinin ısıtıldığında sarı renge dönüştüğünü ve yüksek bir reaksiyona girme yeteneği kazandığını gözlemlemiştir:

$$\underset{\text{renksiz}}{(C_6H_5)_3C\text{-}C\text{-}(C_6H_5)_3} \leftrightarrow \underset{\text{sarı}}{2\,(C_6H_5)_3C^{\cdot}}$$

Reaksiyonda hekzafeniletan, trifenilmetil radikalleri oluşturarak parçalanır (Mustafayev ve ark. 2001).

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

Başlama Basamağı

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,

$$R\text{-}R \longrightarrow 2\,R\bullet$$

$$R\bullet + M \longrightarrow RM\bullet$$

şeklinde olur. Burada R-R ve R● ; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM● ; sırasıyla monomer ve radikali göstermektedir (Kurbanlı ve ark. 2005).

Başlatıcılar

En çok kullanılan radikalik başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir:

a. Benzoil peroksit – $(C_6H_5COO)_2$ 80°C' de iki benzoil radikaline ayrışır;

b. Azo-bis-izobutironitril (AIBN) 40-50°C arasında iki radikal $(CH_3)_2(CN)^{\cdot}$ oluşturur;

c. Kümol hidroperoksit düşük sıcaklıkta $C_6H_5^{\cdot}$ (fenil) ve $OH^{\cdot}$ (hidroksil) radikallerini

oluşturur;

d. Diazoaminobenzen - C_6H_5-N=N-NH- C_6H_5 120°C' de fenil ve $C_6H_5NH^{\cdot}$ (fenilimin) radikallerine ve azota ayrışır;

e. p – Brombenzen diazo hidroksit;

f. Trifenilmetil azobenzen;

g. Tetrafenil süksinonitril;

h. Persülfatlar (Losev ve Troyanskaya, 1960)

Gelişme Basamağı

Bir serbest radikalin bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar:

$$R\bullet + M \longrightarrow RM_1\bullet$$

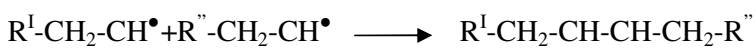
$$R\,M_1\bullet + M \longrightarrow RM_2\bullet$$

$$R\,M\bullet_{(n-1)} + M \longrightarrow RM_n\bullet$$

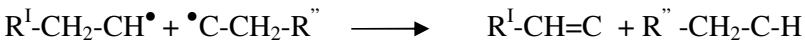
Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2}–10^{-3} saniyede oluşur. 1650 monomerli bir zincirin 1,24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır (Kurbanlı ve ark. 2005).

Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması "kombinasyon" veya "disproporsiyonasyon"la olur.



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse, "disproporsiyon" sonlanma olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir:



Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımasına karşı, disproporsiyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir:

1. Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,
2. Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar;
   - Monomere transfer
   - Polimer zincirine transfer
   - Başlatıcıya transfer
   - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
3. Safsızlıklarla sonlanma (Kurbanlı ve ark. 2005).

2.3.2.2. İyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon son yıllarda sanayide kapsamlı bir gelişme gösterememiş ve bu polimerizasyon yönteminin uygulama alanı başlıca poliizobutilen, butilkauçuk ve polimerik alkilvinileterlerin sentezi ile sınırlı kalmıştır. 1953 yılında Ziegler etilenin atmosfer basıncında polimerizasyon yöntemini geliştirdi, daha sonra Natta ilk olarak stereoregüler olefinleri sentezledi.

İyonik polimerizasyon katyon ve anyonların oluşumunu uyaran maddelerin katalizörlerin katılımı ile gerçekleşir. Buna göre iyonik polimerizasyon katalizörleri iki grupta toplanır:

1) Katyonik katalizörler: Friedel-Crafts katalizörleri (BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$), H_2SO_4, $HClO_4$, halojenalkiller
2) Anyonik katalizörler: Li, Na ve diğer alkali metaller, bu metallerin amitleri, organometallik bileşikler

Genellikle karbokatyonlar kararsız olduklarından, kolayca zincir transferi ve sonlanma reaksiyonlarına uğramaktadırlar. Bu nedenle katyonik polimerizasyon daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Katyonik polimerizasyon asenaftilen, inden, siklopentadien vb. monomerlerle yürütülür. Butadienin polimerizasyonu için ise anyonik polimerizasyon sanayide geniş uygulama alanı bulmuştur.

İyonik polimerizasyonlar radikal polimerizasyonundan birçok bakımdan, örn. başlatılma ve zincir uzama reaksiyonları yönünden farklıdırlar. Polimerizasyonun kokatalizörsüz oluşmadığı her yönüyle açıktır. Tamamen susuz, mutlak sistemlerde reaksiyon oluşmaz. Böylece su ve diğer bileşenler ortak katalizör (kokatalizör) rolünü üstlenirler. Suyun ortak katalizör olması için gerçekten az miktarda olması gerekmektedir. Suyun fazla miktarı Lewis asitlerini kendiliğinden bozabilir.

İyonik polimerizasyon sık sık zincir transferi reaksiyonları ile birlikte gerçekleşmektedir. Bu proses, yük içeren polimerin monomere ve çözeltiye proton

vererek, ucunda çift bağ oluşan polimere dönüşümünden oluşmaktadır (Mustafayev ve ark. 2001):

$$CH_3\text{-}CHX\text{-}[\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}]_n\text{-}^{+}CHXAlCl_4^{-} + CH_2{=}CHX \rightarrow$$

$$CH_3\text{-}CHX\text{-}[\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}]_n\text{-}CH_2{=}CHX + CH_3\text{-}^{+}CHXAlCl_4^{-}$$

2.4. Polimerlerin Üretim Metotları

Endüstride uygulanan polimerleşme metotları, monomerin yapısına, üretilen polimerin kullanım alanına ve maliyetine uygun olarak seçilir.

2.4.1. Kütle polimerizasyonu metodu

Kütle polimerizasyonu sadece ısı etkisi ile gerçekleştirilir. Reaksiyon ortamında sadece saf monomer ve başlatıcı bulunur. Kütle polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan ortamın viskozitesi artar ve sürekli karıştırma işlemi zorlaşır. Isı tüm kütleye homojen olarak yayılmadığından üründe kalite düşüklüğüne neden olur. Bunu önlemek için polimerizasyon önce monomerin %30-35 dönüşümüne kadar düşük sıcaklıkta, sonra sıcaklık arttırılarak %98 dönüşümüne kadar olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir.

Sanayide etilen, stiren, vinilasetat, metilmetakrilat gibi monomerlerin polimerizasyonunda bu metot uygulanmaktadır. Blok polistiren, toz (T markalı) ve iri taneler şekline (D markalı) üretilir. D markalı renklenmemiş polistiren yüksek kaliteli elektoizole mamullerinin üretiminde, T markalı renkli polistiren ise tekniğin çeşitli alanlarında kullanılır. (Kurbanova va ark. 2005).

2.4.2. Çözelti polimerizasyonu metodu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme seklidir. Çözücü olarak genelde organik bileşiklerin (örn., benzen, toluen, aseton, siklohezanon) kullanıldığı bu metotta hem monomer, hem de polimerin iyi çözünebileceği bir çözücü seçilir. Bu nedenle polimerizasyon prosesinde karıştırma ve sıcaklık kontrolü kolaylaşır ve daha yüksek molekül kütlesine sahip polimer elde edilebilir. Fakat polimerden çözünün uzaklaştırılması gibi zorluklardan dolayı bu metot sanayide çok fazla uygulanmaz. Akrilonitril, stiren, vinilklorür, akrilik ve metakrilik asitlerinin eterleri bu metotla polimerleştirilebilir (Korşak 1976).

2.4.3. Emülsiyon polimerizasyon metodu

Bu metod da hem kesikli, hem de sürekli yapılabilir. Her iki metot sanayide yaygın olarak uygulanır. Dispers ortam olarak su kullanılır. Reaksiyon ortamında monomer, yüzey aktif madde (doymamış yağ asitlerinin sodyum tuzları, aromatik sülfoasitlerin sodyum tuzları) ve suda çözünen bir başlatıcı (potasyum persülfat, hidrojen peroksit) bulunur. Aktif polar gruplara (karboksil, sülfo) sahip yüzey aktif maddeye emülgatör denir. Polimerleşme emülgatörün oluşturduğu misellerde başlayarak çabuk ve oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Bu metot sanayide polistirenin, stiren-butadien kauçuğunun üretiminde başarıyla uygulanmaktadır. Emülsiyon metodun dezavantajları: elde edilen polimerin içinde kalan emülgatör ve koagülant onun dielektrik özelliklerini olumsuz etkiler (Kurbanova va ark. 2005).

Stirenin emülsiyonda polimerizasyonu radikal mekanizması üzere gerçekleşir. Emülgatör ve başlatıcının çeşit ve miktarına, ortamın pH'na bağlı olarak reaksiyon hızı değişmektedir. Proses 5-6 saat devam eder ve polimerde serbest stirenin miktarı %0,5 kaldığında polimerleşme tamamlanmış olur ve dayanıklı süspansiyon (lateks) elde edilir. Karışım 85-95°C 'ye kadar 1,5-2 saat lateksin tam koagülasyonuna kadar ısıtılır ve iki tabakaya (üst tabaka su, alt tabaka ise polistiren) ayrılmasından sonra koagülasyon tamamlanmış olur. Polimer yıkandıktan sonra santrifüjle sudan ayrılır, %0,5 nem kalana kadar kurutulur ve doğranır (Korşak 1976).

2.4.4. Süspansiyon polimerizasyon metodu

Süspansiyon polimerleşmede önce başlatıcı (benzoil peroksit, peroksidikarbonatlar, dinitril azo-bis-izoyağ asidi) monomerde çözülür, sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözünebilen (polivinil alkol, karboksimetilselülöz) veya çözünmeyen (bentonit, kaolin, fosfatlar) stabilizatörler ilave edilir. Elde edilen polimer kolaylıkla reaksiyon ortamından ayrışarak küçük parçacıklar (granüller) şeklinde çökelir. Stiren, vinilklorür, metilmetakrilatın polimerizasyonunda bu metot uygulanabilir (Korşak 1976).

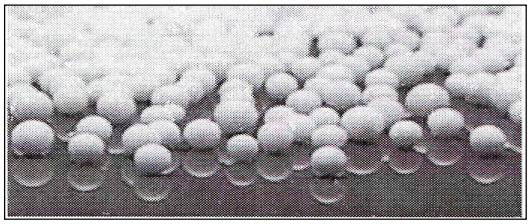
Stirenin süspansiyon polimerleştirilmesi 85-120°C'de 12-15 saat sürede yapılır. Reaksiyon sonucunda karışım 45-50°C' ye kadar soğutulur ve H_2SO_4 ile nötrleştirilir, santrifüjle sudan ayrılır, yıkanır ve kurutulur. Kurutulmuş polistiren paslanmayan çelikten hazırlanmış kaplarda renklendiricilerle karıştırılır ve kağıt torbalara doldurulur. Süspansiyon metodun avantajları: polimerleşme daha düşük sıcaklıklarda yapılır; polimer daha az miktarda (%0,1-0,5) serbest stiren içerir. Dezavantajları: oluşan süspansiyonun az dayanıklı olması sebebiyle proses sadece kesikli yapılabilir; proses çok basamaklıdır; fazla miktarda atık su oluşumu; blok polistirene göre maliyetin %30 daha fazla olması (Kurbanova va ark. 2005).

2.5. Polistiren

Polistiren kolay işlenen ve özellikleri iyi olan bir termoplastiktir. Kolay işlenmesi ve ucuzluğu sayesinde kağıt, tahta ve metallerin yerini almıştır. Polistirenin monomeri olan stiren, petrol rafinelerinde bazı ürünlerin krakinginden ayrılan franksiyonlardan veya sanayide etil benzenin katalizör ortamında dehidrojenasyonu ile sentezlenir. Stiren monomerinin polimerizasyonu ile polistiren elde edilmektedir:



Polistiren ilk olarak II. Dünya Savaşı öncesi üretilmiş ve özellikle Almanya ve Amerika tarafından kullanılmıştır. 1970' de polistiren ve stirenin kopolimerlerinden elde edilen plastikler dünyada üretimi yapılan plastiklerin %13' ü kadardır.



Şekil 2.1. Boncuk halinde polistiren (Şur, 1971)

Polistiren renksiz, şeffaf, suya dayanıklı, yüksek dielektrik özelliğine sahip lineer bir polimerdir. Ticari polistiren ataktik ve amorftur. Polistiren sıcaklığa karşı dayanıklı değildir. Polistiren açık alevde tutuşur, fakat çok yavaş yanar. Kimyasal olarak bazlar ve asitler polistirene etki etmezler. Polistiren, optik bakımdan tabii olarak berraktır. Ancak berrak saydamlıktan donuk siyahlığa kadar çeşitli renkler verilebilir. Isıya ve darbeye karşı az dayanıklı olması kullanım alanını daraltmaktadır. Polistirenin bu özelliklerinin geliştirilmesi için stirenin aşı ve blok kopolimerleri sentezlenmektedir.

Polistirene kolayca şekil verilebilir ve 80-150°C' de elastik olmaktadır, 200-250°C' de ise parçalanır. Optik özellikleri mükemmeldir. Plastik optik parçalar yapımında kullanılır. İyi bir elektrik yalıtkanıdır. Isı ve elektrik yalıtkanı olarak, ambalaj malzemesi olarak, şişe mantarı, kondensatörler için kaplamalar, kabloların izolesi için kablo sanayisinde, bardak, makine aksamı, mutfak malzemeleri yapımında kullanılır (Mindlin, 1973).

2.6. Stirenin Kopolimerleri

Stirenin başlıca kopolimerleri stiren-akrilonitril, stiren-butadien, akrilonitril-stiren-butadien kopolimerleridir. Stiren aynı zamanda birçok kauçuk ile de karıştırılabilir. Böylelikle, poIistirenin eksik özellikleri (ısıya ve darbeye karşı az dayanıklı olması) giderilebilir.

Stirenin kauçukla kopolimerleri darbeye karşı oldukça dayanıklıdır ve bunlara darbeye karşı dayanıklı polistiren denir. Stirenin kauçuk ve akrilonitrille olan üçlü kopolimerleri darbeye karşı daha yüksek dayanıklılığa sahip olup, ABS plastikleri adı altında üretilmektedir.

Stiren-akrilonitril kopolimeri çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon metotları ile elde edilir. Kopolimerin yapısında %10-30 akrilonitril olmalıdır. %20 akrilonitril ve % 80 stiren olan kopolimerin mekaniki özellikleri ve ısıya dayaıklılığı polistirene göre daha yüksektir.

Stirenin metilmetakrilatla kopolimeri (MS) süspansiyon metotla elde edilir. Kopolimerleşme için %40 stiren ve %60 metilmetakrilat karışımı kullanılır. Bu kopolimerlerden basınç altında dökme metodu ile benzine dayanıklı malzemeler hazırlanır.

Sanayide stiren, akrilonitril ve metilmetakrilatdan oluşan terpolimerleri de üretilir ki, bu monomerlerden her biri kopolimerin belirli bir özelliğini iyileştirir. Mesela, akrilonitril kopolimerin ısıya ve mekanik dayanıklılığını yükseltir; Metilmetakrilat kırılganlığını azaltır, stiren ise dielektrik ve suya dayanıklılık özelliklerini iyileştirir. Böyle terpolimerler benzoil peroksit başlatıcısı ortamında süspansiyon polimerleşme metodu ile elde edilir. Kopolimerleşme için %52,2 metilmetakrilat, %40 stiren ve %7,5 akrilonitril kullanılır.

Stirenin α-metilstirenle kopolimeri daha yüksek ısıya dayanıklı olup, yükse dielektrik özelliğine sahiptir. Böyle kopolimer emülsiyon polimerleşme metodu ile elde edilir.

Stirenin divinilbenzen ile kopolimerleşmesinden çapraz bağlı polimer elde edilir. Kopolimerin gerilmeye karşı dayanıklılığı kopolimerin yapısında divinilbenzenin miktarına bağlı olarak değişir. Öyle ki, divinilbenzenin miktarı %5' e kadar arttığında kopolimerin sertliği artar. Böyle kopolimerler genellikle katyon değiştirici reçineler hazırlanmasında kullanılır.

Stiren-butadien kopolimeri sentetik kauçuk olarak kullanılır, emülsiyon polimerleşme metodu ile elde edilir. 5°C'de yapılan bu işlemde amonyak gazı soğutucu olarak kullanılır. Stiren-butadien kauçuğu doğal kauçuktan farklı olarak kristallenmez ve vulkanize edildiğinde daha üstün özellikler kazanır. Araba lastiği üretiminde ve aynı zamanda lateks olarak kullanılır (Brazıkin, E. ve Şulgina, E., 1982).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Stiren ile maleik asidin radikal kopolimerizasyonu, 70°C'da dioksan çözeltisinde yapılmış, stiren ile maleik asidin kopolimerizasyonu terminal modelin kullanılmasıyla tanımlanmış ve reaktiflik oranlarını belirlenmiştir. Reaktif oranlarına dayanarak, kopolimerdeki sıra dağılımı belirlenmiş ve stiren - maleik anhidritin hidroliziyle gerçekleşen kopolimerdeki dağılım ile karşılaştırılmıştır ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Switala-Zeliazkow 1999a).

Switala-Zeliazkow (1999b) tarafından yapılan diğer çalışmada stirenin fumarik asitle DMF ortamında 70°C'da radikal kopolimerizasyonu gerçekleştirilmişdir. Elde edilen kopolimerler FTIR, ^{1}H NMR and TG metotları ile analiz edilmişlerdir.

Vinil monomerlerinden stiren ve metil metakrilatın radikal polimerizasyonu çeşitli yapılı ftalidler ortamında yapılmıştır. Halojen atomları içeren ftalidlerin zincir-transfer özellikli oldukları ve sabitleri belirlenmiş, ftalidlerin polimerizasyondaki katılım mekanizması tartışılmıştır (Puzin ve ark. 2001).

Masuda ve ark. (1998) tarafından α-asetilaminoakrilik asidin polimerizasyonu ve stirenle kopolimerizasyonu dimetilsülfoksit ortamında kinetik olarak incelenmiş, kopolimerleşme parametreleri r_1=0,53, r_2=0.11, Q_1=2,43 ve e_1=0,89 olarak bulunmuştur. Polimerizasyon hızının pH'a bağlı olduğu ve pH'nın 1'den 6'ya yükselmesiyle hızın da arttığı da belirlenmiştir.

Diğer bir çalışmada stirenin 2-etilakrilat ve metakrilik asitle emülsiyon terpolimerizasyonu yapılmış, yüzey madde miktarı ve cinsinin polimerizasyona etkisi incelenmiştir. Emülsiyon sistemler olarak: 1) anyonik emülsifiyer sodyum lauril sülfat; 2) anyonik etoksillenmiş emülsifiyer Alipal CO-436; ve 3) non-iyonik emülsifiyerler denenmiştir (Masa ve ark. 1993).

Stiren-glisidil metakrilat-etilen glikol terpolimerleri süspansiyon radikalik polimerizasyonla Azanova ve ark. (1990) tarafından sentezlenmiş ve yüksek kapasiteye

sahip asidik iyon değiştirici elde edilmesinde kullanılmıştır. Sülfonat grupları içeren terpolimerin yapısı IR spektrumu ile aydınlatılmıştır.

Stirenin akrilik asitle kopolimerizasyonu düşük sıcaklıklarda (77-300 K) kalorimetri ve ESR spektroskopi yöntemleriyle araştırılmıştır. Stirenin polimerizsyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olduğu belirlenmiştir. Polimerizasyon 320-340K sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde, stirenin reaksiyona daha kolay girdiği ve proseste yavaşlamanın olmadığı görülmüştür (Volshakov ve ark. 1990).

Karboksillenmiş stiren-butadien kauçuğunun lateksleri emülsiyon kopolimerizasyonla akrilik asidin değişik miktarlarında Mahdavian ve Abdollahi (2004) tarafından hazırlanmıştır. Partikül oluşumuna akrilik asit miktarının etkisi incelenmiş, partikül sayısının ve polimerleşme hızının asit miktarı arttıkça yükseldiği görülmüştür. Polimerizasyon hızı,sıvı fazdaki lateks partikül birimlerinin sayısı gibi bazı parametreler hesaplanmıştır.

Stirenin akrilik asitle katyonik emülsiyon kopolimerizasyonunun dodesiltrimetilamonyum bromürle yapıldığı Puig ve ark. (1990) tarafından açıklanmıştır. Dönüşümün %60 olduğu ve reaksiyon hızı belirlenmiştir. Elde edilen lateks, monodispers sferik 21 nm çapında partiküllerden oluşmaktadır.

Sosanwo ve ark. (1982) N-(3-dimetilamino-6-metilfenil) maleamik (I) ve N-(2,4,6-trimetilfenil) maleamik (II) asitlerini sentezlemiş, onların stiren ve butadienle radikalik copolimerizasyonunu araştırmışlar. Reaksiyonlar için monomer oranları belirlenmiş, Alfrey-Price kopolimerleşme sabitleri (e, Q) hesaplanmıştır. Radikal polimerizasyon inhibitörlerinin stirenle kopolimerleşmeyi durdurduğunu, fakat butadienle kopolimerleşmede etkili olmadıkları görülmüştür.

Yapılan diğer bir çalışmada metakrilatların ve stirenin Co (III) dioksimatlarla (kobalt oksimler) radikalik polimerizasyonunun önemli hatları incelenmiştir. Metil metakrilat ve metakrilik asit oligomerlerinin radikalik kopolimerizasyonla çapraz bağlı

kopolimerlerinin sentezlenebilmesi açıklanmıştır. Kobalt oksimerin yapısı ile onların katalitik özellikleri arasındaki bağlılık araştırılmıştır (Gridnev 1989).

Allil lakton ve disülfid monomerlerinin stiren ve metilmetakrilatla kopolimerizasyonu 70-80^{0}C'da benzende AINB katalizörlüğünde yapılmış, elde edilen kopolimerler vakum etüvde 20^{0}C'da 2 gün boyunca kurutulmuş ve yapıları NMR analizi ile incelenerek kopolimerlerde çapraz bağlanmanın olmadığı tespit edilmiştir (Phelan ve ark. 2006).

Mishra ve Daswal (2006) stiren ve metilmetakrilatın piren, 1-asetilpiren ve 1-bromoasetilpiren ortamında fotokimyasal polimerizasyonunu incelemişler. Piren reaksiyon için efektif bulunmamış, 1-asetilpiren ise 15 saat sürede etkili olabilmiştir. 1-asetilpirenini α-metil grubuna Br dahil edilmesi polimerizasyon verimini önemli ölçüde arttırmıştır. Bu nedenle stirenin metilmetakrilatla Br-piren fotobaşlatıcı ile kütle polimerizasyonun mekanizması ve kinetiği detaylı şekilde araştırılmıştır. Polimerizasyonun serbest radikal mekanizması üzere gerçekleştiği ve benzokinonun inhibitör etkisi belirlenmiştir.

Stirenin butilakrilatla %99 verimle emülsiyon radikal kopolimerizasyonu 80^{0}C'da Roberge ve Dube (2006) tarafından yapılmıştır. Çalışmada gravimetri ve ATR-FTIR spektroskopi yöntemleri uygulanmıştır. Elde edilen lateks polietilen tereftalat plaka üzerine kaplanmış ve 2 gün sürede oda sıcaklığında kurutulmuş, adhesiv özelliklerine kopolimerin tane boyutunun ve yapısının etkisi incelenmiştir. Kopolimerin molekül kütlesi ve Mark–Houwink parametreleri tayin edilmiştir.

Diğer bir çalışmada bazı bitkisel yağların stiren ve divinilbenzenle katyonik $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde 12 saat 60^{0}C'da ve 24 saat 110^{0}C'da kopolimerleri ve çapraz bağlı terpolimerleri sentezlenmiştir. Yağların doymamış fatty asit içeriği NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir, terpolimer veriminin bitkisel yağın doymamışlık derecesinin yükselmesi ile arttığı gözlemlenmiştir. Polimerlerin incelenmesi için FTIR, TGA ve NMR spektral analiz metotları uygulanmış, polimerlerin 200^{0}C'a kadar dayanıklı oldukları görülmüştür (Andjelkovic ve ark. 2005).

Stirenin akrilonitrille su-yağ emülsiyon sistemde polimerizasyonu 70-85^{0}C aralığında Shi ve ark. (2005) tarafından yapılmıştır. Reaksiyonda suda çözünen potasyum persülfat ve yağda çözünen AINB başlatıcı, n-butanol yüzey aktif madde olarak kullanılmış, reaksiyondan dayanıklı polimer lateksleri elde edilmiştir. Copolimerleşme reaksiyonuna başlatıcı ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiş, kopolimerin molekül kütlesi GPC analiz metoduyla tayin edilmiştir. n-Butanol miktarının arttırılması ile kopolimerizasyon hızı yavaşlamakta, fakat tane boyutu büyümektedir. Kopolimerizasyon hızı sıcaklıkla artmakta, potasyum persülfatla ise daha yüksek verim elde edilmektedir.

α-Olefinlerin (C_nH_{2n}, $n = 6$, 8, 10, 12, 16 ve 18) homopolimerizasyonu ve stirenle kopolimerizasyonu 60^{0}C'da toluende yapılmıştır. Başlatıcı sistem olarak difenilçinko–etenil-bis-indenilzirkonyum diklorür – metilalüminoksan kullanılmıştır. Reaksiyondan izotaktik kopolimerler elde edilmiş, metanolle çöktürülmüş ve 60^{0}C'da vakum altında kurutulmuştur. Aynı sistemde elde edilen polistirenin ise ataktik yapıya sahip olması NMR spektroskopi metoduyla belirlenmiştir (Rabagliati ve ark. 2005).

AINB başlatıcılığında stirenin limonen ile ksilende radikal kopolimerizasyonu 80^{0}C'da 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin FTIR ve ^{1}H-NMR spectrumlarındaki 3000 ve 1715 cm$^{-1'}$deki bandlar ve 6.8 δ and 5.3 δ'deki pikler stirenin fenil protonlarına ve limonenin trisübstite olefin protonlarına karşılık gelmektedir. Reaksiyon kinetiği de incelenmiş, r_1(Sty)=0.0625 ve r_2(Lim)=0.014 olarak Kelen-Tüdos metodu ile hesaplanmıştır (Sharma ve Srivastava, 2004).

4. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde; stirenin metakrilik ve akrilik asitlerle kopolimerleşmesinden elde edilen polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler, ayrıca bunların özellikleri ve deney sistemi anlatılmıştır.

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışmada; stiren, akrilik asit, metakrilik asit, çöktürücü olarak toluen, çözücü olarak dioksan, radikalik başlatıcı olarak ise benzoil peroksit kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

Deney süresince ayrıca KOH, NaOH, HCl, NaCl, fenolftalein indikatörü vb. kimyasal maddeler kullanılmıştır.

4.1.1. Metakrilik asit (MA)

Metakrilik asidin kimyasal yapısı $CH_2 = C(CH_3)COOH$ şeklindedir. Fiziksel özellikleri ise Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Metakrilik asidin fiziksel özellikleri

Formülü	$C_4H_6O_2$
MA (g/mol)	86
k.n. (˚C)	160,5
d (g/mL)	1,015
n_D^{20}	1,4314

4.1.2. Akrilik asit (AA)

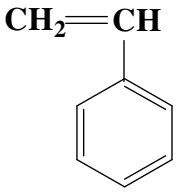
Akrilik asidin kimyasal yapısı $CH_2 = CHCOOH$ şeklindedir. Fiziksel özellikleri ise Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Akrilik asidin fiziksel özellikleri

Formülü	$C_3H_4O_2$
MA (g/mol)	72
k.n. (˚C)	140,9
d (g/mL)	1,05
n_D^{20}	1,4224

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

Kopolimerlerin IR analizleri için IR Spektrofotometresi: Pye UNİCAM SP 1025 (Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Elektronik Terazi: Chyo J-L-180 Model (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü/ KONYA)

Vakumlu etüv (Nüve EV 018), etüv (Nüve FN 500) (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü/ KONYA)

Oswald viskozimetresi, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, sıcaklık kontrollü su banyosu (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)

Deneylerde kullanılan cam malzemeler: üç boyunlu balon, büret, balon joje, erlen, beher, huni, termometre, baget, pipet, petri kabı, havan, mezür, damlalık (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer ve Plastikler Araştırma Laboratuarı-KONYA).

4.3. Stiren Kopolimerlerinin Sentez Yöntemi

Stiren Metakrilik asit (MA)/Akrilik asit (AA) hesaplanan miktarlarda değişik mol oranları ile bir üç boyunlu balon içinde karıştırılarak üzerine toluen eklendi. Geri soğutucu altında 70ºc sıcaklıkta, kontrollü ısıtıcıda ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış sisteme yerleştirildi. Karışım sürekli karıştırılarak gerekli sıcaklığa ulaştıktan sonra 4 saat süreyle reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sıcaklığı deney boyunca sabit tutuldu. Süre sonunda stirenin MA/AA ile değişik oranlarda oluşmuş kopolimerleri süzüldü. Vakumlu etüvde 60ºC'de kurutuldu, son tartımları alındı, buna göre verimleri hesaplandı.

4.4 Kopolimerlerin Asit Sayısı Tayini

Denenen mol oranlarında elde edilen kopolimerin numunesi hesaplanan miktarda dioksonda çözülür, üzerine 20 ml 0,1N KOH (etanolde) çözeltisi ilave edilir. Sonra geri soğutucu altında su banyosunda 1 saat kaynatılır. Soğutulduktan sonra KOH fazlası fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N HCl ile titre edilir.

Harcanan KOH miktarından, polistirene bağlanan karboksil grubu (COOH) miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$A.S.(mgKOH/g) = \frac{56.1\ (V_1N_1 - V_2N_2)}{m}$$

V_1 : İlave edilen KOH hacmi (mL)

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi

V_2 : Titrasyon için harcanan HCl hacmi (mL)

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi

m : Numune miktarı (gr)

A.S. : Asit sayısı

$$\%COOH = \frac{[N_1V_1 - N_2V_2]\ .\ 10^{-3}\ .\ MA\ .\ 100}{m}$$

V_1 : İlave edilen KOH hacmi (mL)

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi

V_2 : Titrasyon için harcanan HCl hacmi (mL)

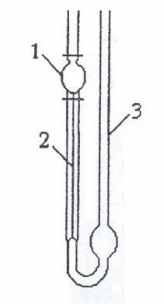
N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi

m : Numune miktarı (gr)

M.A.. : COOH'in molekül kütlesi, [gr/moL]

4.5. Kopolimerlerin Molekül Kütlesi Tayini

Molekül kütlesi tayini için viskozimetrik metod kullanıldı. Tayin Oswald viskozimetresinde yapıldı.



Şekil 4.1. Oswald viskozimetresi

Molekül ağırlığı tayini, sabit bir sıcaklıkta (25^{o}C) yapıldı. Viskozimetre önce kromik asit çözeltisi, sonra saf su ve daha sonra da alkolle yıkandı ve kurutuldu. Önce saf dioksanın temiz ve kuru viskozimetrede akış süresi ölçüldü, not edildi.(t_1).

Denenen mol oranlarında elde edilen kopolimerin numunesi hesaplanan miktarda dioksanda beher içinde çözüldü. Çözünme gerçekleştikten sonra temiz ve kuru viskozimetrede akış süreleri ölçüldü. (t_2).

$$\eta_{nisbi} = \frac{t_1}{t_2}$$

Bulunan bu sonuçtan yararlanılarak Ek 1'de verilen tablodan yararlanılarak [η] bulundu.

Oluşan kopolimerlerin molekül kütleleri Mark-Hauwink Denklemine göre hesaplandı.

$$[\eta] = K.M^{\alpha}$$

$$\log[\eta] = \log K + \alpha.\log M$$

$$\log M = \frac{\log[\eta] - \log K}{\alpha}$$

M: kopolimerlerin mol kütlesi

K ve α : kopolimer – çözücü sistemi için 25ºC'de sabitler

[η] : karakteristik viskozite

4.6. Kopolimerlerin Molekül Yapısının Tayini

Denenen mol oranlarında elde edilen kopolimer numunesinin molekül yapısının tayininde kopolimer zincirinde bulunan monomer birimlerinin sayısı hesaplandı. Hesaplama yönteminde % COOH ve molekül kütlesi değerlerinden yararlanıldı.

4.7. Kopolimerlerin Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi

Denenen mol oranlarında elde edilen kopolimer numuneleri az miktar diaksonda çözüldü. Çelik metal plakalar kopolimer çözeltileri ile ayrı ayrı kaplandı. Kaplanmış plakalar oda sıcaklığında kurutuldu.

Kaplamaların adhezyon özelliklerinin incelenmesi için 'Lattice notch' metodu kullanıldı. Kaplanan plakalar üzerinde 3x3 mm ebatında kareler oluşturuldu ve üzerine bir bant yapıştırılıp bant kuvvetle çekildi. Toplam kare sayısından kopan karelerin sayısı çıkarılarak kalan karelerin sayısı % adhezyon olarak hesaplandı.

Kaplamaların antikarozyon özelliklerinin incelenmesi için saf su ile %3'lük NaCl, %10'luk NaOH, %10'luk HCl çözeltileri hazırlandı, birer beher içine alındı. Kaplanan plakalar saf su ve hazırlanan NaCl, NaOH, HCl çözeltilerinde 15 gün süreyle bekletildi. Kaplamaların durumları gözlemlendi.

4.8. Kopolimerlerin IR Analizi

Denenen mol oranlarında elde edilen kopolimerin numunesi dioksan da çözüldü, ayrı ayrı petri kaplarına alındı. Çözücü oda sıcaklığında uçurulup önce oda sıcaklığında sonra vakumlu etüvde 60ºC'de kurutuldu. İnce bir film tabakası halinde çıkarıldı. Elde edilen kopolimerlerin yapısı IR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak; her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

4.9. Kopolimerlerin İyonlaşma Derecesi Tayini

Denenen mol oranlarında elde edilen kopolimer numunesi tartıldı. Hesaplanan miktarda diaksonda çözüldü, 90ºC'ye kadar ısıtıldı. Üzerine manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hesaplanan miktarda 1N KOH'in metanolde çözeltisi ilave edildi, geri

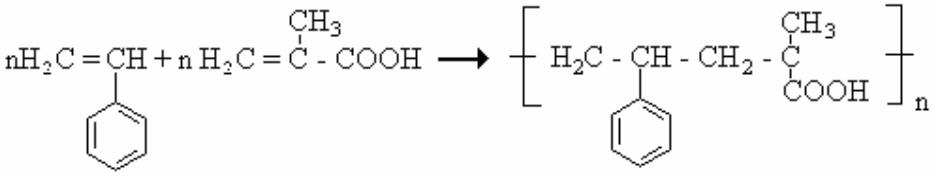
soğutucu altında kontrollü ısıtıcıda manyetik karıştırıcı ile donatılmış sisteme yerleştirildi, 1 saat süreyle karıştırıldı, soğutuldu. Soğutulan çözelti sonra bir behere alınıp hekzanla çöktürüldü. Çökelti su ile yıkandı. Daha sonra vakumlu etüvde 60ºC'de kurutuldu. Çözünürlüğe göre % iyon derecesi tayin edildi.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. Stiren ve Metakrilik Asitle Yapılan Çalışmalar

Yapılan çalışmada stiren ve MA'in kopolimerizasyonu 9:1'den başlayarak 5:5'e kadar değişen mol oranlarında benzoil beroksit başlatıcılığında, 70ºC sıcaklıkta 4 saat süreyle gerçekleştirildi. Elde edilen kopolimerlerin özellikleri incelendi.

Stiren ve metakrilik asidin kopolimerleşme reaksiyonu Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Stiren/MA kopolimerinin sentez reaksiyonu

5.1.1. Stiren/MA kopolimer verimine girdilerin mol oranının etkisi

Yapılan kopolimerizasyon çalışmasında stiren ve metakrilik asidin mol oranları (stiren:MA) = 9:1'den başlayarak 5:5'e kadar değiştirilmiş diğer deney şartları sabit tutulmuştur.

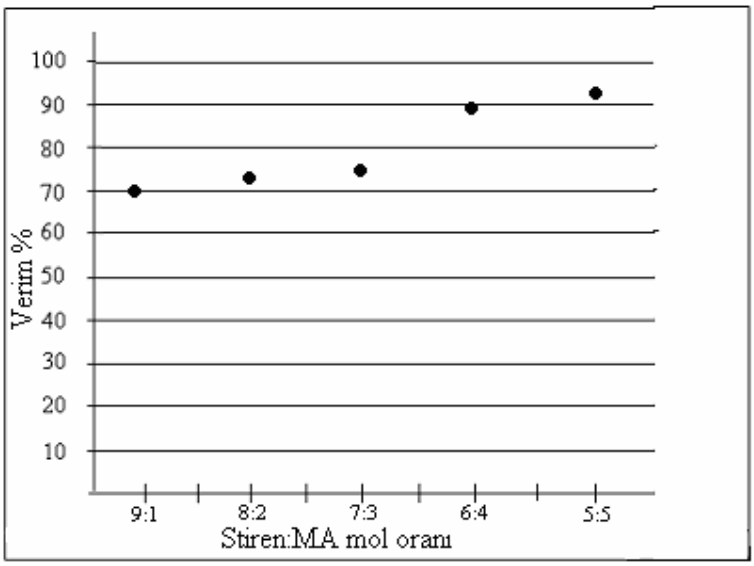
Sabit Tutulan Deney Şartları	
Benzoil peroksit (başlatıcı)	: girdi bileşenlerinin %0,5'i
Toluen (çöktürücü)	: 10 mL
Reaksiyon sıcaklığı	: 70ºC
Reaksiyon süresi	: 4 saat

Sentezlenen Stiren/MA kopolimerlerinin reaksiyon verimleri tayin edilmiş; elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Stiren/MA'in farklı mol oranlarıyla elde edilen deney sonuçları

STİREN:MA MOL ORANI ETKİSİ									
No	**Stiren**			**MA**			**Stiren:MA mol oranı**	**Verim**	
	mol	**g**	**mL**	**mol**	**g**	**mL**		**g**	**%**
1	0,09	9,36	10,3	0,01	0,86	0,8	9:1	7,15	70
2	0,08	8,32	9,2	0,02	1,72	1,7	8:2	7,33	73
3	0,07	7,28	8,1	0,03	2,58	2,5	7:3	7,41	75
4	0,06	6,24	6,9	0,04	3,44	3,4	6:4	8,64	89
5	0,05	5,20	5,7	0,05	4,3	4,2	5:5	8,79	92

Tablo 5.1'e göre kopolimer verimi en az %70 olmuş, en yüksek verim ise %92 olarak stiren:MA=5:5 oranında görülmüştür. Tablo 5.1'deki değerler sonuç olarak Grafik 5.1'de gösterilmiştir.



Grafik 5.1. Stiren:MA mol oranının kopolimer verimine etkisi

Metakrilik asidin stirene göre mol oranı arttıkça polimer veriminin arttığı Grafik 5.1'den de açıkça görülmektedir.

5.1.2 Stiren/MA kopolimerlerinin asit sayıları tayini

Değişik mol oranlarındaki stiren/MA kopolimer numunelerinin yapısında bulunan asit miktarının tespit edilmesi amacıyla asit sayısı tayini yapılmıştır.

Stiren:MA=5:5 oranı için kopolimerin asit sayısı ve %COOH hesaplaması aşağıda verilmiştir:

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{56,1 \,.\, (V_1 N_1 - V_2 N_2)}{m}$$

m= 0,1184 gr polimer + 10 ml diaksonda çözüldü

V_1= 30 mL KOH

N_1= 0,1N KOH

V_2= 29 mL HCl

N_2= 0,008N HCl

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{56,1 \,.\, (0,1.30-0,08.29)}{0,1184}$$

$$= 322,2 \text{ mgrKOH}/_{\text{grkopolimer}}$$

$$\%COOH = \frac{[N_1 V_1 - N_2 V_2] \,.\, 10^{-3} .\, MA \,.\, 100}{m}$$

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi

V_1 : İlave edilen KOH hacmi (mL)

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi

V_2 : Titrasyon için harcanan HCl hacmi (mL)

m : Numune miktarı (gr)

M.A.. : COOH'in molekül kütlesi, [gr/moL]

$$\% \text{ COOH} = \frac{(0,1 - 30 - 0,08 \,.\, 29) \,.\, 10\text{-}3.45.100}{0,1184}$$

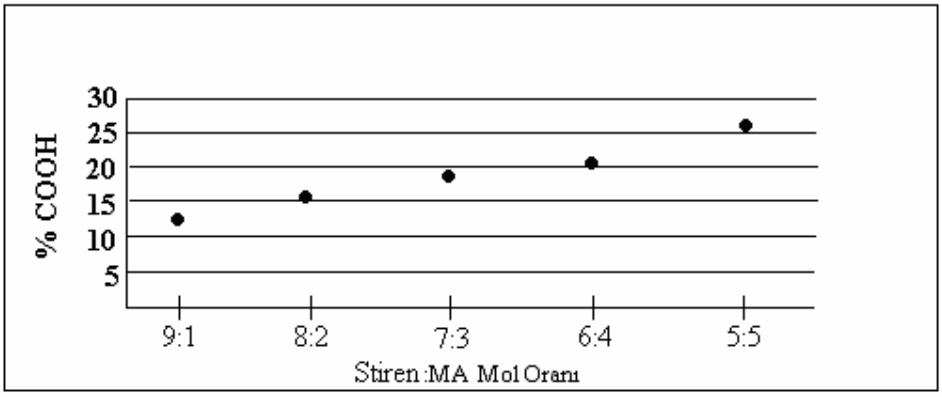
$$= \%25,9$$

Girdilerin diğer mol oranları için asit sayılarının tayin edilmesinde aynı yöntem uygulanmış ve hesaplanan değerler Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Stiren/MA kopolimerlerinin asit sayısı

Stiren:MA mol oranı	**Asit Sayısı, mgKOH/g kopolimer**	**%COOH**
9:1	152,5	13,1
8:2	190,7	15,3
7:3	217,5	17,5
6:4	256,9	20,7
5:5	322,2	25,9

Tablo 5.2'ye göre metakrilik asidin stirene göre mol oranı arttıkça asitlik özelliğinin de arttığı açıkça görülmektedir. En yüksek asitlik özelliğinin stiren:MA = 5:5 oranında olduğu tespit edilmiş ve asit %'si 25,9 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Grafik 5.2'den de görülmektedir.



Grafik 5.2. Stiren:MA mol oranı - % COOH ilişkisi

5.1.3. Stiren/MA kopolimerlerinin molekül kütlesi tayini

Değişik mol oranlarındaki stiren/MA kopolimer numunelerinin molekül kütlesi viskozimetrik metod ile tayin edilmiştir.

Deneyler sırasında çözücü olarak kullanılan dioksan için 25ºC'de *K* ve *α* sabitlerinin değerleri aşağıda verilmiştir:

K= 4,52.10 $^{-4}$

α = 0,62

Stiren:MA=5:5 oranı için kopolimerin molekül kütlesi hesaplaması aşağıda verilmiştir. Diğer oranlar için aynı hesap yöntemi kullanılmıştır.

$$\eta_{nisbi} = \frac{t_1}{t_2}$$

t_1 - af dioksanın akış süresi

t_2 - kopolimer çözeltisinin akış süresi

$$\eta_{nisbi} = 1,5515$$

$$[\eta_{nisbi}] = 0,4659 - \frac{(0,4659-0,4623)}{5}$$

$$= 0,4652$$

$$\log M = \frac{\log[\eta] - \log K}{\alpha}$$

M: kopolimerin molekül kütlesi

K ve α: dioksan için 25ºC'de sabitler

K= 4,52.10 $^{-4}$

α = 0,62

$[\eta]$: Karakteristik viskozite

$$\log M = \frac{\log 0,4652 - \log 4,52.10^{-5}}{0,62}$$

log M = 4,85

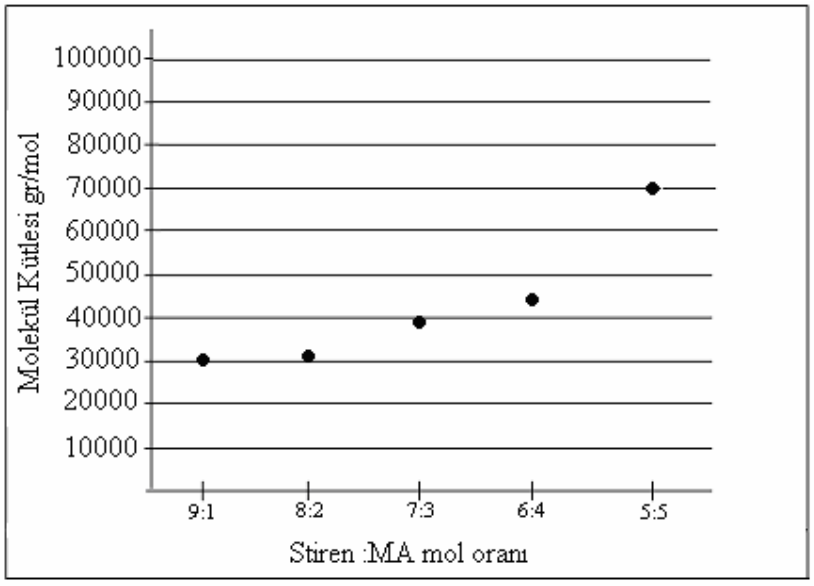
M = 70 794 g/mol

Stiren/MA kopolimerlerinin molekül kütlesi tayini sırasında kullanılan veriler ve hesaplanan sonuçlar Tablo 5.3' de verilmiştir.

Tablo 5.3. Stiren/MA kopolimerlerinin molekül kütleleri

Stiren:MA mol oranı	η_{nisbi}	$[\eta_{nisbi}]$	**Molekül kütlesi, g/mol**
9:1	1,27	0,26	30 624
8:2	1,29	0,27	31 622
7:3	1,31	0,28	39 512
6:4	1,39	0,34	43 561
5:5	1,55	0,46	70 794

Tablo 5.3'e göre elde edilen tüm kopolimerler yüksek molekül kütlesine sahip polimerlerdir. Metakrilik asidin stirene göre mol oranı arttıkça oluşan kopolimerin molekül kütlesi de artmaktadır. En yüksek molekül kütlesinin stiren:MA=5:5 oranında 70 794 g/mol olduğu tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Grafik 5.3'den de görülmektedir.



Grafik 5.3. Stiren:MA mol oranı - molekül kütlesi ilişkisi

5.1.4. Stiren/MA Kopolimerlerinin Molekül Yapısının Bulunması

Değişik mol oranlarındaki stiren/MA kopolimer numunelerinin molekül yapısının bulunması için kopolimerlerin yapısında tayin edilen %COOH ve molekül kütlesi değerlerinden yararlanılmıştır.

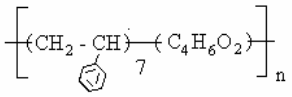
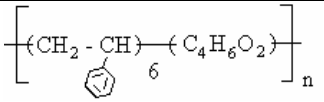
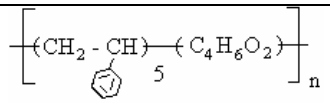
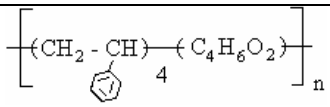
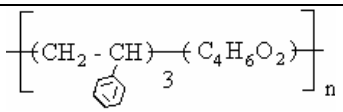
Girdilerin 9:1 mol oranı için, stiren birimlerinin sayısı

13,1 birim COOH için → 86,9 birim stiren

1 birim COOH için → 7 birim stiren olarak hesaplanmıştır.

Aynı hesap yöntemi diğer mol oranları için de kullanılmıştır. Stiren/MA kopolimerlerinin molekül yapısının bulunması sırasında kullanılan veriler ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Girdilerin değişik mol oranlarında stiren birimlerinin sayısı

Stiren:MA mol Oranı	**% COOH**	**m**	**Formül**
9:1	**13,1**	**7**	
8:2	**15,3**	**6**	
7:3	**17,5**	**5**	
6:4	**20,7**	**4**	
5:5	**25,5**	**3**	

Tablo 5.4'e göre girdilerin mol oranının 9:1'den 5:5'e değişmesi ile kopolimer

birimindeki stiren birimlerinin sayısı 7'den 3'e azalmaktadır.

Kopolimer yapısındaki monomer birimlerinin sayısının hesaplanmasında ise Tablo 5.4'deki formül ve Tablo 5.3'deki molekül kütlesi verilerinden yararlanılmıştır.

Mstiren=104 gr/mol

M_{MA} = 86 gr/mol

Stiren:MA = 5:5 oranı için:

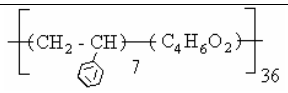
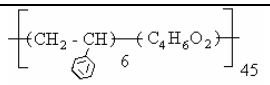
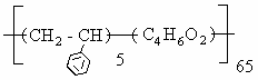
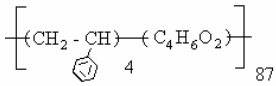
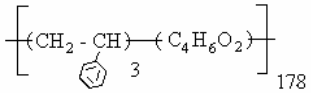
Kopolimer biriminin mol kütlesi = (104x3) + 86 = 398 g/mol

70 794 / 398 = 175 = n

M=3 için n=178

Girdilerin diğer mol oranları için de aynı hesaplama yöntemi kullanılmış ve stiren/MA kopolimerlerinin yapıları için elde edilen sonuçlar Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Girdilerin değişik mol oranları için kopolimerlerin molekül formülleri

Stien:MA mol oranları	**Formül**
9:1	
8:2	
7:3	
6:4	
5:5	

Tablo 5.1'den görüldüğü gibi, girdilerin mol oranının 9:1'den 5:5'e değişmesi ile sentezlenen kopolimerlerdeki kopolimer birimlerinin sayısı 36'dan 178'e artmaktadır.

5.1.5. Stiren/MA kopolimerlerinin kaplama özellikleri

Girdilerin değişik mol oranlarında elde edilen kopolimerlerle kaplanmış metal plakaların adhezyon ve antikorozyon özellikleri incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.6'da verilmiştir.

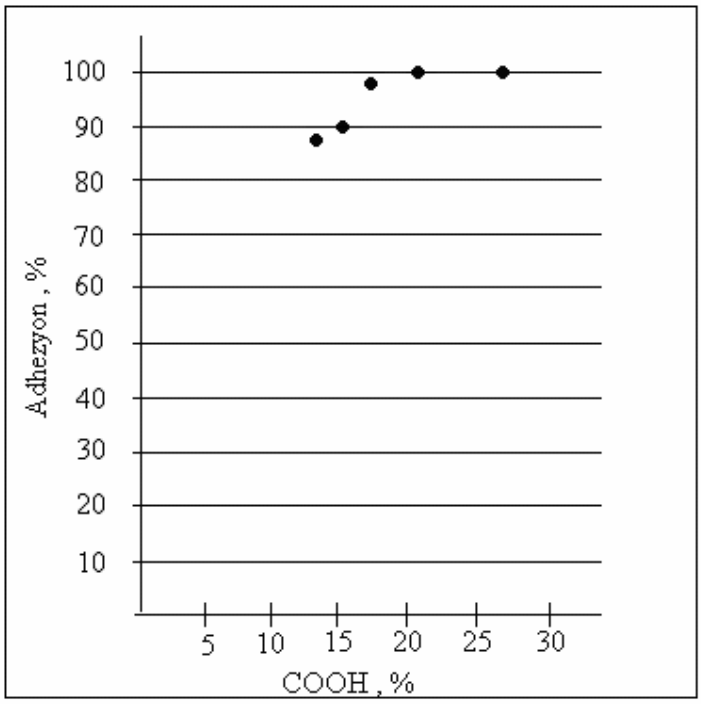
Girdilerin değişik mol oranlarında elde edilen kopolimerlerle kaplanmış metal plakaları 15 gün süre ile %3'lük NaCl, %10'luk NaOH, %10'luk HCl ve saf su ile temas ettirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Stiren/MA kopolimerlerinin kaplama özellikleri

Stiren:MA mol oranı	**%COOH**	**Adhezyon, %**	**Antikorozyon**			
			%3 NaCl	**%10 NaOH**	**%10 HCl**	**Saf su**
9:1	13,1	87	**++**	**++**	**++**	**++**
8:2	15,3	90	**++**	**++**	**++**	**++**
7:3	17,5	98	**++**	**++**	**++**	**++**
6:4	20,7	100	**++**	**++**	**++**	**++**
5:5	25,9	100	**++**	**++**	**++**	**++**

++ : çok iyi , +- : orta , -:kötü

Tablo 5.6'dan görüldüğü gibi girdilerin denenen bütün mol oranlarında elde edilen kopolimerlerin antikorozyon özellikleri çok yüksektir. Adhezyon özelliğinde en iyi sonuç %100 olarak stiren/MA 5:5 ve 6:4 mol oranında sentezlenen kopolimerle elde edilmiştir. Kopolimer kaplamaların adhezyon özelliklerinin kopolimerin yapısındaki karboksil gruplarının miktarına bağlı olarak arttığı da Tablo 5.6'dan görülmektedir. Adhezyonla ilgili bu sonuçlar Grafik 5.4'de de gösterilmiştir.



Grafik 5.4. Kopolimer kaplamaların adhezyon özelliklerinin %COOH değerlerine bağlılık eğrisi

5.1.6. Stiren/MA kopolimerlerinin IR analiz sonuçları

Değişik mol oranlarındaki stiren/MA kopolimerlerinin molekül yapıları IR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır. Elde edilen IR spektrum bantları EK-2'de verilmiştir. Tablo 5.7' de ise IR spektrumunda görünen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen gruplar verilmiştir.

Tablo 5.7. Stiren/MA kopolimerlerinin IR spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen bileşenler

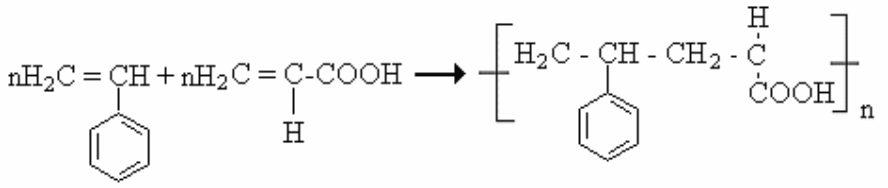
Bant (cm^{-1})	**Bileşenler**
1450	CH_3 Grubu
1580	Aromatik C = C gerilmesi
1700	Asidin karbonil grubu (C = 0)
2000	Aromatik C-H Bağı

5.1.7. Stiren/MA kopolimerinin iyonlaşma derecesi tayini

En iyi verimle elde edilen stiren:MA için 5:5 mol oranında elde edilen kopolimerin iyonlaşma derecesi tayin edildi ve bu oran için iyonlaşma derecesi %0,2 olarak hesaplandı.

5.2. Stiren ve Akrilik Asitle Yapılan Çalışmalar

Yapılan çalışmada stiren ve AA'nın kopolimerizasyonu metakrilik asitle aynı şartlarda yapıldı. Stiren ve akrilik asidin kopolimerleşme reaksiyonu Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Stiren/AA kopolimerinin sentez reaksiyonu

5.2.1. Stiren/AA kopolimer verimine girdilerin mol oranının etkisi

Yapılan kopolimerizasyon çalışmasında stiren ve metakrilik asidin mol oranları 9:1'den başlayarak 5:5'e kadar değiştirilmiş, diğer deney şartları sabit tutulmuştur.

Sabit Tutulan Deney Şartları	
Benzoil peroksit (başlatıcı)	: girdi bileşenlerinin %0,5'i
Toluen (çöktürücü)	: 10 mL
Reaksiyon sıcaklığı	: 70ºC
Reaksiyon süresi	: 4 saat

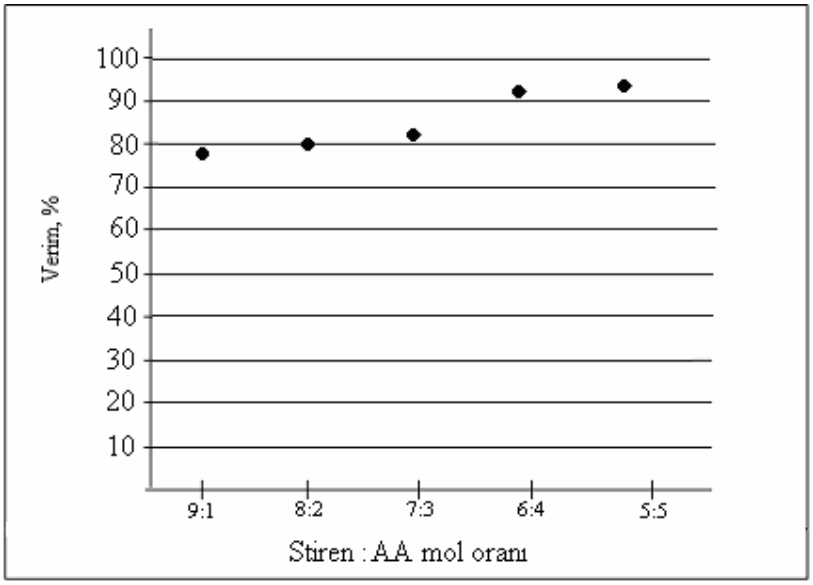
Sentezlenen stiren/AA kopolimerlerinin reaksiyon verimleri tayin edilmiş; elde edilen sonuçlar Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Stiren/AA'nın farklı mol oranlarıyla elde edilen deney sonuçları

Stiren:AA MOL ORANI ETKİSİ									
No	Stiren			AA			Stiren:AA mol oranı	Verim	
	mol	g	mL	mol	g	mL		g	%
1	0,09	9,36	10,3	0,01	0,86	0,18	9:1	8,17	78
2	0,08	8,32	9,2	0,02	1,72	1,64	8:2	7,83	80
3	0,07	7,28	8,1	0,03	2,58	2,5	7:3	8,13	82
4	0,06	6,24	6,9	0,04	3,44	3,3	6:4	9.00	92
5	0,05	5,20	5,7	0,05	4,1	4,3	5:5	8,89	93

Tablo 5.8'e göre kopolimer verimi en az %78 olmuş, en yüksek verim ise %93 olarak stiren:AA=5:5 oranında görülmüştür. Denenen tüm mol oranları için akrilik asitle elde edilen kopolimerlerin verimi metakrilik aside göre daha yüksek olmuştur.

Tablo 5.1'deki değerler sonuç olarak Grafik 5.5'de gösterilmiştir.



Grafik 5.5. Stiren:AA mol oranının kopolimer verimine etkisi

Akrilik asidin stirene göre mol oranı arttıkça verimin arttığı Grafik 5.5'den de açıkça görülmektedir.

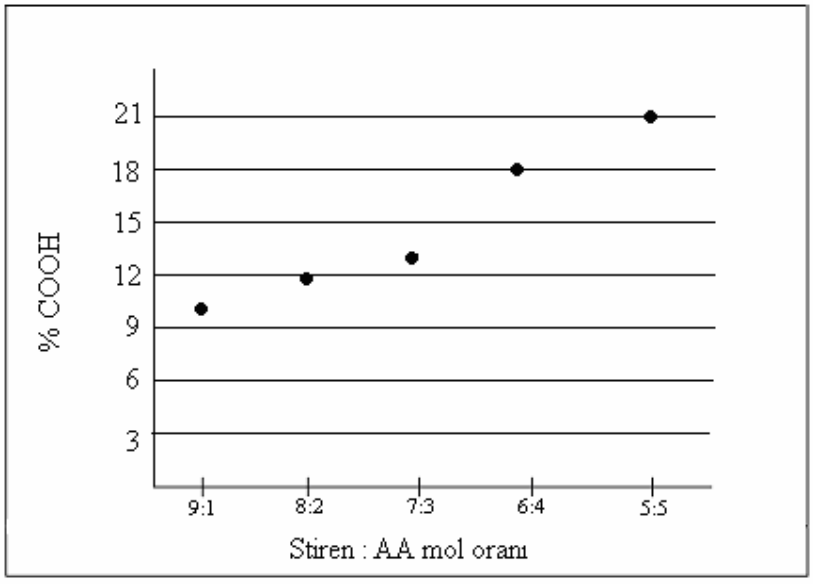
5.2.2 Stiren/AA kopolimerlerinin asit sayıları tayini

Değişik mol oranlarındaki stiren/AA kopolimer numunelerinin yapısında bulunan asit sayısı tayini yapılmıştır. Asit sayılarının tayin edilmesinde hesaplanan değerler Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9. Stiren/AA mol oranı – asit sayısı ilişkisi

Stiren:AA mol oranı	**Asit sayısı, mgKOH/g kopolimer**	**%COOH**
9:1	122,5	9,7
8:2	148,44	11,9
7:3	168,25	13
6:4	220	18
5:5	262	21

Tablo 5.9'a göre akrilik asidin stirene göre mol oranı arttıkça asitlik özelliğinin de arttığı açıkça görülmektedir, fakat metakrilik aside göre bu değerler daha düşüktür. En yüksek asitlik özelliğinin yine stiren:AA = 5:5 oranında olduğu tespit edilmiş ve asit %'si 21 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Grafik 5.6'dan da görülmektedir.



Grafik 5.6. Stiren:AA mol oranı - % COOH ilişkisi

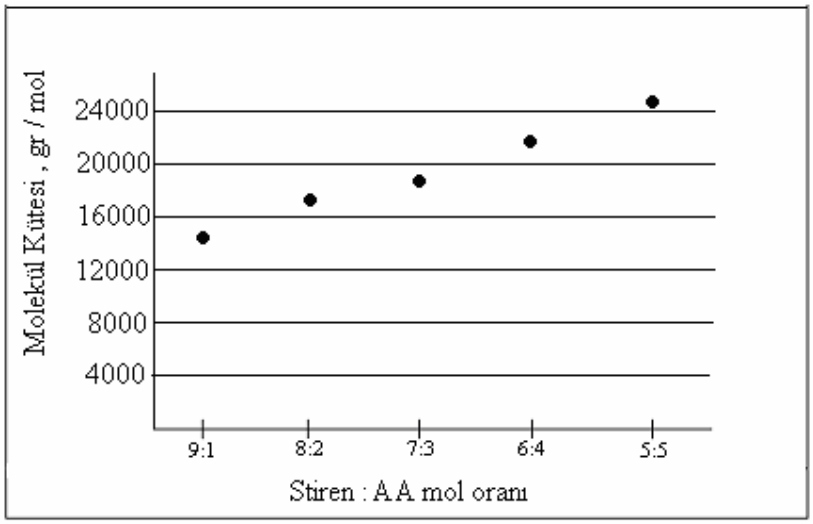
5.2.3. Stiren/AA kopolimerlerinin molekül kütlesi tayini

Stiren:AA'in tüm mol oranları için kopolimerlerin molekül kütleleri metkrilik asitle olduğu gibi hesaplanmıştır. Stiren/AA kopolimerlerinin molekül kütlesi tayini sırasında kullanılan veriler ve hesaplanan değerler Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10. Stiren/AA kopolimerlerinin molekül kütleleri

Stiren:AA mol oranı	$\eta_{n.sb:}$	$[\eta_{n:sb:}]$	**Molekül kütlesi, g/mol**
9:1	1,19	0,17	14 789
8:2	1,21	0,19	17 378
7:3	1,22	0,20	18 801
6:4	1,25	0,22	22 387
5:5	1,26	0,23	24 547

Tablo 5.10'a göre akrilik asitle elde edilen kopolimerlerin molekül kütleleri metakrilik aside göre daha düşüktür. Fakat metakrilik asitle olduğu gibi, akrilik asidin de stirene göre mol oranı arttıkça oluşan kopolimerin molekül kütlesinin arttığı açıkça görülmektedir. En yüksek molekül kütlesinin yine siren:AA=5:5 oranında 24 547 g/mol olduğu tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Grafik 5.7'den de görülmektedir.



Grafik 5.7. Stiren:AA mol oranı - molekül kütlesi ilişkisi

5.2.4. Stiren/AA kopolimerlerinin molekül yapısının bulunması

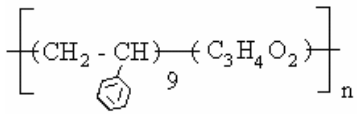
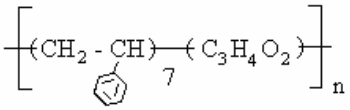
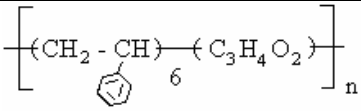
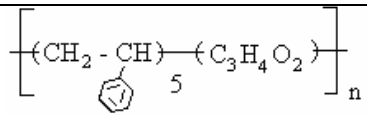
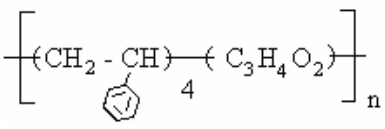
Değişik mol oranlarındaki stiren/AA kopolimer numunelerinin molekül yapısının bulunması için kopolimerlerin yapısında tayin edilen %COOH ve molekül kütlesi değerlerinden yararlanılmıştır.

Girdilerin 9:1 mol oranı için, stiren birimlerinin sayısı

9,7 birim COOH için → 90,3 birim stiren
1 birim COOH için → 9 birim stiren olarak hesaplanmıştır.

Aynı hesap yöntemi diğer mol oranları için de kullanılmıştır. Stiren/AA kopolimerlerinin molekül yapısının bulunması sırasında kullanılan veriler ve hesaplanan sonuçlar Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11. Girdilerin değişik mol oranlarında stiren birimlerinin sayısı

Stiren:AA mol oranı	**%COOH**	**m**	**Formül**
9:1	**9,7**	**9**	
8:2	**11,9**	**7**	
7:3	**13**	**6**	
6:4	**27**	**5**	
5:5	**25,5**	**4**	

Tablo 5.11'e göre kopolimer yapısındaki stiren birimlerinin sayısı metakrilik aside göre daha yüksek olmakta ve girdilerin mol oranının 9:1'den 5:5'e değişmesi ile bu sayı 9'den 4'e azalmaktadır.

Girdilerin 9:1 mol oranından 5:5 mol oranına kadar kopolimer birimlerinin sayısı ise Tablo 5.11'deki formül ve Tablo 5.10'daki molekül kütlesi verilerinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Mst=104 gr/mol

M_{AA} = 72 gr/mol

Stiren:AA = 5:5 oranı için

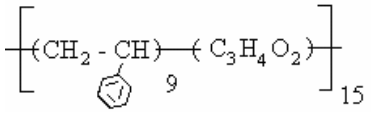
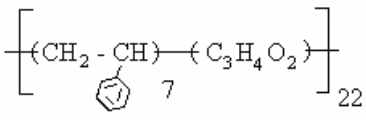
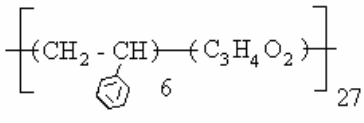
Kopolimer biriminin mol kütlesi = (104x4) + 72 = 488 g/mol

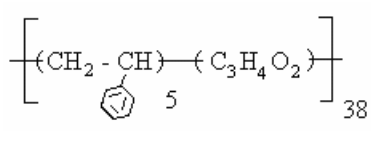
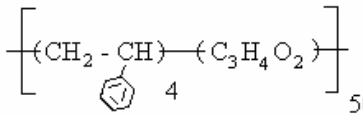
24547 / 488 = 50 = n

M=4 için n=50

Girdilerin diğer mol oranları için de aynı hesaplama yöntemi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12. Girdilerin değişik mol oranları için kopolimerlerin molekül formülleri

Stiren:AA mol oranları	**Formül**
9:1	
8:2	
7:3	

6:4	
5:5	

Tablo 5.12'den görüldüğü gibi, metakrilik aside göre kopolimer yapısındaki kopolimer birimlerinin sayısı daha az olmakta, fakat yine girdilerin mol oranının 9:1'den 5:5'e değişmesi ile sentezlenen kopolimerlerdeki kopolimer birimlerinin sayısı 15'den 50'e artmaktadır.

5.2.5. Stiren/AA kopolimerlerinin kaplama özellikleri

Girdilerin değişik mol oranlarında elde edilen kopolimerlerle kaplanmış metal plakaların adhezyon ve antikorozyon özellikleri metakrilik asitle sentezlenen kopolimerlerle aynı şartlarda incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.13. Kopolimerlerin kaplama özellikleri

Stiren:AA mol oranı	**%COOH**	**Adhezyon,%**	**Antikorozyon**			
			%3 NaCl	**%10 NaOH**	**%10 HCl**	**Saf su**
9:1	9,7	68	++	++	++	++
8:2	11,9	73	++	++	++	++
7:3	13	88	++	++	++	++
6:4	18	94	++	++	++	++
5:5	21	100	++	++	++	++

++ : çok iyi , +- : orta , -:kötü

Tablo 5.12'den görüldüğü gibi girdilerin denenen tüm mol oranlarında elde edilen kopolimerlerin adhezyon özellikleri metakrilik aside göre daha düşüktür. Tablo 5.12'den görüldüğü gibi girdilerin denenen bütün mol oranlarında elde edilen kopolimerlerin antikorozyon özellikleri de yüksektir.

5.2.6. Stiren/AA kopolimerlerinin IR analiz sonuçları

5:5 mol oranındaki stiren/AA kopolimerinin molekül yapısı IR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır. Elde edilen IR spektrum bantları EK-2'de verilmiştir. Tablo 5.13'de ise IR spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen gruplar verilmiştir.

Tablo 5.14. Stiren/AA kopolimerinin IR spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen bileşenler.

Bant (cm^{-1})	**Bileşenler**
1580	Aromatik C = C gerilmesi
1700	Asidin karbonil grubu (C = 0)
2000	Aromatik C-H Bağı

5.2.7. Stiren/AA kopolimerinin iyonlaşma derecesi tayini

En iyi verimle elde edilen stiren:AA için 5:5 mol oranında elde edilen kopolimerlerin iyonlaşma dereceleri tayin edildi.

Stiren/AA için iyonlaşma derecesi %1,52 olarak hesaplanmıştır.

6. SONUÇLAR

Yapılan tez çalışmasında stirenin akrilik ve metakrilik asitlerle kopolimerleşme reaksiyonuna girdilerin mol oranının etkisi incelenmiş, kopolimer verimine göre en uygun şart belirlenmiştir. Reaksiyonda stiren:MA ve stiren:AA mol oranları 9:1 ile 5:5 arasında değiştirilerek radikalik başlatıcı miktarı %0,5; sıcaklık 70°C; süre ise 4 saat olarak sabit tutularak inceleme gerçekleştirilmiş, polimer sentezi için en uygun mol oranı şartının her iki asit için de 5:5 olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen reaksiyon verimi stiren/Ma kopolimeri için %92; stiren/AA kopolimeri için ise %93 tespit edilmiştir. Denenen tüm mol oranları için akrilik asitle elde edilen kopolimerlerin verimi metakrilik aside göre daha yüksek olmuştur.

En uygun şartta elde edilen kopolimerlerin yapısı IR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır. Kopolimerlerin IR spektrumunda 1700 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1}'de görülen bantlar sırasıyla asidin karbonil grubu (C = 0), aromatik C = C ve 2000 cm^{-1}' de aromatik C-H gerilmesine karşılık gelmektedir.

Değişik mol oranlarındaki stiren/MA ve stiren/AA kopolimer numunelerinin yapısında bulunan asit sayısı tayini yapılmıştır. Her iki asidin stirene göre mol oranı arttıkça kopolimerlerin asitlik özelliğinin de arttığı görülmektedir, fakat metakrilik aside göre akrilik asitle sentezlenen kopolimerde bu değerler daha düşüktür. En yüksek asitlik özelliğinin her iki asitle de girdilerin 5:5 mol oranında olduğu tespit edilmiş ve asit %'si stiren/MA için %25,9; stiren:AA için ise %21 olarak hesaplanmıştır.

Değişik mol oranlarındaki stiren/MA ve stiren/AA kopolimer numunelerinin molekül kütleleri viskozimetrik metod ile tayin edilmiştir. Elde edilen tüm kopolimerler yüksek molekül kütlesine sahip polimerlerdir. Her iki asidin stirene göre mol oranı arttıkça oluşan kopolimerlerin molekül kütleleri de artmaktadır, fakat akrilik asitle elde edilen kopolimerlerin molekül kütleleri metakrilik aside göre daha düşüktür. En yüksek molekül kütlesinin her iki asit için girdilerin 5:5 mol oranında stiren/MA için 70 794 g/mol, stiren/AA için 24 547 g/mol olduğu tayin edilmiştir.

Her iki asit için girdilerin değişik mol oranlarındaki kopolimer numunelerinin molekül yapısının bulunması için kopolimerlerin yapısında tayin edilen %COOH ve molekül kütlesi değerlerinden yararlanılmıştır. Stiren/MA kopolimeri için girdilerin mol oranının 9:1'den 5:5'e değişmesi ile kopolimer birimindeki stiren birimlerinin sayısı 7'den 3'e azalmakta, sentezlenen kopolimerlerdeki kopolimer birimlerinin sayısı ise 36'dan 178'e artmaktadır. Stiren/AA kopolimer yapısındaki stiren birimlerinin sayısı metakrilik aside göre daha yüksek olmakta ve girdilerin mol oranının 9:1'den 5:5'e değişmesi ile bu sayı 9'den 4'e azalmaktadır. Akrilik asitle sentezlenen kopolimerdeki kopolimer birimlerinin sayısı ise metakrilik aside göre daha düşük olmakta ve 15'den 50'e artmaktadır.

Her iki asit için girdilerin değişik mol oranlarında elde edilen kopolimerlerle kaplanmış metal plakaların adhezyon ve antikorozyon özellikleri incelenmiş, tüm mol oranlarında elde edilen kopolimerlerin antikorozyon özelliklerinin çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Kopolimer kaplamaların adhezyon özelliklerinin kopolimerin yapısındaki karboksil gruplarının miktarına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Stiren/AA kopolimerlerinin adhezyon özelliğinde en iyi sonuç %100 olarak girdilerin 5:5 mol oranında sentezlenen kopolimerle elde edilmiştir. Stiren/MA kopolimerleri için girdilerin denenen tüm mol oranlarında elde edilen kopolimerlerin adhezyon özellikleri çok daha yüksek olup %87-100 aralığında değişmekte ve akrilik aside göre daha iyi sonuçlar göstermektedir.

En iyi verimle elde edilen stiren/MA ve stiren/AA için 5:5 mol oranında elde edilen kopolimerlerin iyonlaşma dereceleri de tayin edilmiştir. Metakrilik asitle sentezlenen kopolimer için iyonlaşma derecesi %0,2; akrilik asitle sentezlenen kopolimer için ise %1,52 olarak hesaplandı.

7. KAYNAKLAR

Andjelkovic, D., Valverde, M., Henna, Ph., Li, F. and Larock, R., 2005. Novel Thermosets Prepared by Cationic Copolymerization of Various Vegetable Oils—Synthesis and Their Structure–property Relationships, Polymer, 46, 23, 9674-9685.

Azanova, V., Hradil, J., Svec, F, Pelzbauer, Z. and Panarin, E., 1990. Glycidyl methacrylate-styrene-ethylene dimethacrylate Terpolymers Modified with Strong-acid Groups, Reac Polym, 12, 3, 247-260.

Brazıkin, E. ve Şulgina, E., 1982. Plastik Kütlelerin Teknolojisi, Kimya Yayınevi, St.-Petersburg. Gridnev, A. A., 1989. Features of the Radical Polymerization of Styrene and Methacrylates in the Presence of Cobalt-oximes, Polym Sci USSR, 31, 10, 2369-2376.

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

Kurimura, Y. and Kaneko, M., 1996. Metal- Polymer Complexes, ed. Salamone, J.C., Polymeric Materials Encyclopedia, 6 (M-O), 4149-4155.

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

Losev, I. ve Troyanskaya, E., 1960. Sentetik Polimerler Kimyası, Devlet İlmi-Teknik Yayınevi, Moskova.

Masa, J.A., Forcada, J. and Asua, J.M., 1993. High-solids-content Seeded Semicontinuous Emulsion Terpolymerization of Styrene, 2-Ethylhexyl Acrylate and Methacrylic Acid**,** Polymer, 34, 13, 2853-2859.

Mahdavian, A. and Abdollahi, M., 2004. Investigation Into the Effect of Carboxylic Acid Monomer on Particle Nucleation and Growth in Emulsifier-free emulsion Copolymerization of Styrene–butadiene–acrylic Acid, Polymer, 45, 10, 3233-3239.

Masuda, S., Minagawa, K., Kobayashi, T. and Tanaka, M., 1998. Polymerization and Copolymerization of α-Acetylaminoacrylic Acid, European Polym J, 34, 8, 1081-1083.

Mehmetov, S. ve Zeynalova, M., 1981. Plastik Kütlelerin Teknolojisi, Bakü. Mindlin, S., 1973. Polimerlerin Üretim Teknolojisi, Kimya Yayınevi, St.-Petersburg.

Mishra, A. and Daswal, S., 2006. 1-(Bromoacetyl)pyrene, a Novel Photoinitiator for the Copolymerization of Styrene and Methylmethacrylate, Radiation Physics Chem, 75, 9, 1093-1100.

Mustafayev, M., Osada, Y., Mustafayeva, Z. ve Karahan, M., 2001. Polimer Kimyası (çeviri), Seç Yayın, ISBN 975-7670-31-6, İstanbul.

Phelan, M., Aldabbagh, F., Zetterlund, B. and Yamada, B., 2001. Copolymerization of Eight-membered Ring-opening Allylic Sulfide Lactone and Disulfide Monomers with Methyl Methacrylate and Styrene, European Polym J, 42, 10, 2475-2485.

Puig, J., Corona-Galvan, S., Maldonado, A., Schulz, P. C., Rodriguez, B. E. and Kaler, E. W., 1990. Microemulsion copolymerization of styrene and acrylic acid, J Colloid Interface Sci, 137, 1, 308-310.

Puzin, Yu. I., Egorov, A.E. and Kraikin,V. A., 2001. Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Presence of Phthalides, European Polym J, 37, 6, 1165-1173.

Rabagliati, F.M., Cancino, R.A., de Ilarduya, A.M. and Munoz-Guerra, S., 2005. Homo- and Copolymerization of Styrene and 1-Alkene Using Ph_2Zn–$Et(Ind)_2ZrCl_2$–MAO Initiator Systems, European Polym J, 41, 5, 1013-1019.

Roberge, S. and Dube, M., 2006. The Effect of Particle Size and Composition on the Performance of Styrene/butyl acrylate Miniemulsion-based PSAs, Polymer, 47, 3, 799-803.

Sharma, S. and Srivastava, A.K., 2004. Synthesis and Characterization of Copolymers of Limonene with Styrene Initiated by Azobisisobutyronitrile, European Polym J, 40, 9, 2235-2240.

Shi, Y., Wu, Y., Hao, J. and Li, G., 2005. Kinetics of Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Cosurfactant, Colloids and Surfaces,
262, 1-3, 191-197.

Sosanwo, O., Lokaj, J. and Hrabak, F., 1982. Copolymerizations of *N*-arylmaleamic Acids with Styrene and Butadiene, European Polym J, 18, 4, 341-345.

Switala-Zeliazkow, M.,1999a. Radical Copolymerization of Maleic Acid with Styrene, European Polym J, 35, 1, 83-88.

Switala-Zeliazkow, M.,1999b. Radical Copolymerization of Fumaric Acid with Styrene in DMF Solution**,** European Polym J, 35, 9, 1591-1597.

Şur, A., 1971. Yüksek Moleküllü Bileşikler, Yüksekokul Yayınevi, Moskova.

Volshakov, A. I., Kuzina, S. I. and Barkalov, I. M., 1990. Study of the Polymerization Capacity of Styrene at Low Temperatures, Polym Sci USSR, 32, 8, 1554-1559.

Vonski,E.V., 1998. Kimya Ansiklopedisi, Sovyet Ansiklopedisi Yayınevi, Moskova.

8. EKLER

Ek-1. Molekül Ağırlığı Tablosu

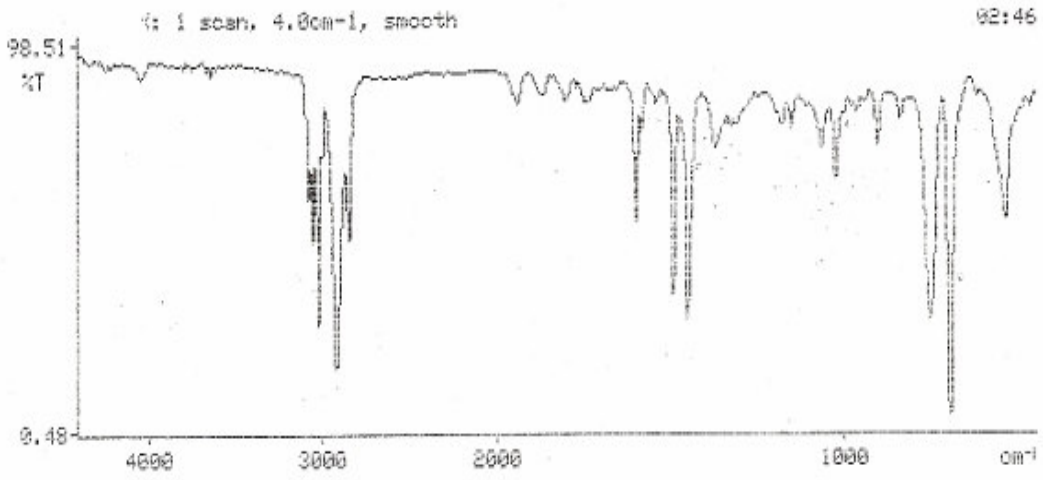
MOLEKÜL AĞIRLIĞI TABLOSU

η_{OTH}	0	5	η_{OTH}	0	5
1,05	0,0491	0,0539	1,78	0,6258	0,6291
1,06	0,0587	0,0635	1,79	0,6324	0,6357
1,07	0,0683	0,0730	1,80	0,6390	0,6423
1,08	0,0777	0,0825	1,81	0,6455	0,6488
1,09	0,0872	0,0918	1,82	0,6521	0,6553
1,10	0,0965	0,1012	1,83	0,6586	0,6618
1,11	0,1059	0,1104	1,84	0,6651	0,6683
1,12	0,1151	0,1197	1,85	0,6715	0,6748
1,13	0,1242	0,1288	1,86	0,6780	0,6812
1,14	0,1334	0,1370	1,87	0,6844	0,6876
1,15	0,1424	0,1469	1,88	0,6908	0,6940
1,16	0,1514	0,1553	1,89	0,6972	0,7003
1,17	0,1604	0,1648	1,90	0,7035	0,7067
1,18	0,1633	0,1737	1,91	0,7098	0,7130
1,19	0,1781	0,1825	1,92	0,7161	0,7193
1,20	0,1869	0,1913	1,93	0,7224	0,7255
1,21	0,1956	0,2000	1,94	0,7287	0,7318
1,22	0,2043	0,2086	1,95	0,7349	0,7380
1,23	0,2129	0,2172	1,96	0,7411	0,7442
1,24	0,2215	0,2253	1,97	0,7473	0,7504
1,25	0,2301	0,2343	1,98	0,7535	0,7565
1,26	0,2385	0,2428	1,99	0,7596	0,7627
1,27	0,2470	0,2511	2,00	0,9657	0,7688
1,28	0,2553	0,2595	2,01	0,7718	0,7749
1,29	0,2636	0,2678	20,2	0,7779	0,7860
1,30	0,2719	0,2760	2,03	0,7840	0,7870
1,31	0,2832	0,2843	2,04	0,7900	0,7930
1,32	0,2884	0,2925	2,05	0,7960	0,7990
1,33	0,2965	0,3006	2,06	0,8020	0,8050
1,34	0,3046	0,3087	2,07	0,8080	0,5110
1,35	0,3127	0,3167	2,08	0,8140	0,8170
1,36	0,3208	0,3247	2,09	0,8199	0,8229
1,37	0,3287	0,3327	2,10	0,8258	0,8288
1,38	0,3367	0,3406	2,11	0,8317	0,8347
1,39	0,3446	0,3585	2,12	0,8376	0,8406
1,40	0,3524	0,3564	2,13	0,8435	0,8464
1,41	0,3633	0,3642	2,14	0,8493	0,8522
1,42	0,3681	0,3719	2,15	0,8552	0,8581
1,43	0,3758	0,3797	2,16	0,8610	0,8639
1,44	0,3835	0,3874	2,17	0,8668	0,8696
1,45	0,3912	0,3950	2,18	0,8725	0,8754
1,46	0,3988	0,4026	2,19	0,8753	0,8812
1,47	0,4064	0,4002	2,20	0,8840	0,8869
1,48	0,4140	0,4178	2,21	0,8897	0,8926

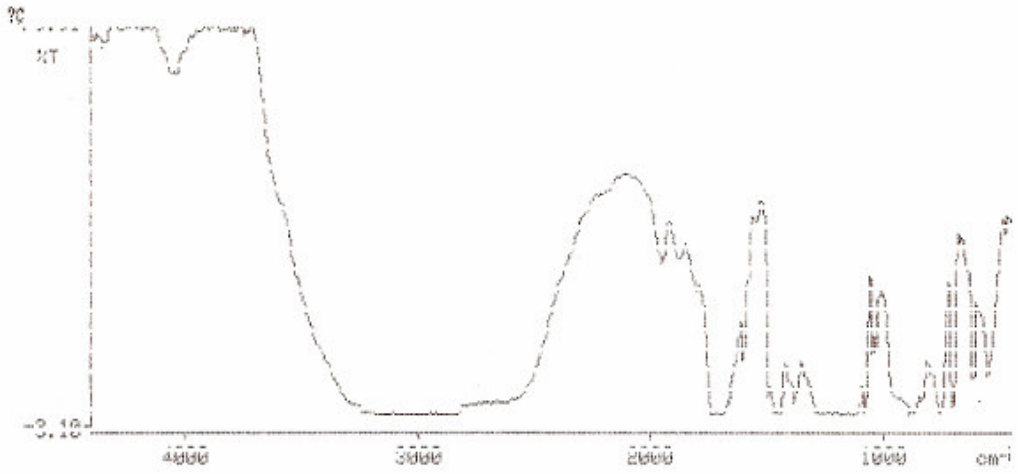
Molekül Ağırlığı Tablosu 2. Sayfası

η_{OTH}	0	5	η_{OTH}	0	5
1,49	0,4215	0,4252	2,22	0,8954	0,8983
1,50	0,4290	0,4327	2,23	0,9811	0,9040
1,51	0,4364	0,4402	2,24	0,9068	0,9096
1,52	0,4439	0,4476	2,25	0,9124	0,9153
1,53	0,4512	0,4549	2,26	0,9181	0,9209
1,54	0,4586	0,4623	2,27	0,9237	0,9265
1,55	0,4659	0,4696	2,28	0,9293	0,9321
1,56	0,4732	0,4768	2,29	0,9349	0,9376
1,57	0,4805	0,4841	2,30	0,9404	0,9432
1,58	0,4877	0,4913	2,31	0,9460	0,9487
1,59	0,4949	0,4984	2,32	0,9515	0,9543
1,60	0,5020	0,5056	2,33	0,9570	0,9598
1,61	0,5091	0,5127	2,34	0,9625	0,9653
1,62	0,5162	0,5198	2,35	0,9680	0,9707
1,63	0,5233	0,5268	2,36	0,9435	0,9762
1,64	0,5303	0,5338	2,37	0,9789	0,9816
1,65	0,5373	0,5408	2,38	0,9844	0,9871
1,66	0,5443	0,5478	2,39	0,9898	0,9925
1,67	0,5512	0,5547	2,40	0,9952	0,9979
1,68	0,5582	0,5616	2,41	1,0009	1,0036
1,69	0,5680	0,5685	2,42	1,0063	1,0089
1,70	0,5719	0,5753	2,43	1,00116	1,0143
1,71	0,5787	0,5921	2,44	1,0170	1,0196
1,72	0,5855	0,5885	2,45	1,0223	1,0250
1,73	0,5923	0,5957	2,46	1,0276	1,0303
1,74	0,5990	0,6024	2,47	1,0329	1,0356
1,75	0,6057	0,6091	2,48	1,0382	1,0409
1,76	0,6125	0,6158	2,49	1,0435	1,0461
1,77	0,6191	0,6225	2,50	1,0487	

Ek-2. Saf Polistirenin IR Spektrumu



Ek-3. Stiren Metakrilik Asitin 5:5 Oranlı Kopolimerinin IR Spektrumu



Ek-4. Stiren Akrilik Asitin 5:5 Oranlı Kopolimerinin IR Spektrumu

