T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STİRENİN İTAKONİK ASİTLE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN FİZİKO-MEKANİK VE KAPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AHMET ALTUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KONYA, 2009

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STİRENİN İTAKONİK ASİTLE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN FİZİKO-MEKANİK VE KAPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Danışman : Doç.Dr.Gülnare AHMETLİ

AHMET ALTUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KONYA, 2009

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

STİRENİN İTAKONİK ASİTLE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN FİZİKO-MEKANİK VE KAPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet ALTUN

Selçuk Üniversitesi Fen Blimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ
2009, 73 sayfa

Jüri : Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd. Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Bu tez çalışmasında stirenin (St) itakonik asitle (İA) benzoil peroksit başlatıcı ortamında radikal kopolimerizasyonu, kopolimerleşme reaksiyonuna girdilerin farklı mol oranının etkisi ve elde edilen kopolimerin özellikleri incelenmiştir. İnceleme sonucu girdiler için en uygun reaksiyon şartı St:İA=6:4 mol oranı olarak belirlenmiş ve %80 verim ile kopolimer elde edilmiştir. Kopolimerin epiklorohidrinle reaksiyonu gerçekleştirilerek glisit esteri (St/İAGE) de sentezlenmiştir.

Her iki kopolimerin yapısı FTIR spektroskopisi ve kimyasal analiz metotları ile aydınlatılmış, TGA ve DSC analizleri yapılmış, St/İAGE'nin termal olarak daha kararlı olduğu belirlenmiştir. St/İA ve St/İAGE kopolimerleri ticari epoksi reçinede modifikatör olarak kullanılmış, numunelerin çekme testleri yapılmış, sertlikleri ölçülmüş, yumuşama noktaları tayin edilmiş ve kopolimerlerle modifiye ER'lerin daha yüksek kopma mukavemeti ve uzamaya sahip oldukları görülmüştür. St/İA kopolimerleriyle oluşturulan kaplamaların yüksek adhezyon özelliklerine sahip oldukları da gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Stiren, itakonik asit, kopolimerizasyon, kompozit

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF STYRENE COPOLYMERS WITH ITACONIC ACID AND INVESTIGATION OF PHYSICO-MECHANICAL AND COATING PROPERTIES OF REACTION PRODUCTS

Ahmet ALTUN

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gulnare AHMETLI
2009, 73 Pages

Jury: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd. Doç. Dr. Mahmut KUŞ

In this study, the radical copolymerization of styrene (St) with itaconic acid (IA) in the starting medium of benzoyl peroxide and the effect of different mole ratios of inputs on the copolymerization reaction and the properties of the obtained copolymer were investigated. As a result of investigation, the optimum reactin condition was determined as St:İA=6:4 mole ratio and copolymer was obtained with 80% efficiency. Glycide ester (St/IAEG) was also obtained by the reaction of copolymer with epichlorohydrin.

The structures of both copolymers were clarified by FTIR spectroscopy and chemical analysis methods. TGA and DSC analysis were performed and as a result, it was determined that St/İAGE was more stable from the thermal point of view. St/IA and St/IAGE copolymers were used as modificators in commercial epoxy resin, the tension tests of the samples were performed, their hardness was measured, their softening points were determined and it was observed that copolymers and modified

ERs have more tensile strength and elongation. It was also observed that the coatings made with St/IA copolymers have high adhesion properties.

Key Words: Styrene, itaconic acid, copolymerization, composite

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Öğretim üyelerinden 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 Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ'ye ve Prof.Dr.Refika KURBANLI'ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve desteğini gördüğüm Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği ve Kimya Bölümü öğretim üyelerine, çalışmalarım sürecinde bana yardımcı olan arkadaşlarıma ve hocalarıma teşekkür ederim.

Ahmet ALTUN

İÇİNDEKİLER

ÖZET……..... i
ABSRRACT…… ii
ÖNSÖZ……. iv
İÇİNDEKİLER…… v
ŞEKİL LİSTESİ……. vii
TABLO LİSTESİ…… viii
GRAFİK LİSTESİ…….. ix
1. GİRİŞ……..… 1
2. KURAMSAL TEMELER…….. 2
2.1. Polimer ve Polimer Biliminin Gelişimi……. 2
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması……. 3
2.3. Polimerizasyon Reaksiyonları……..… 4
2.3.1. Kondenzasyon polimerizasyonu……... 4
2.3.2. Katılma Polimerizasyonu……..… 4
2.3.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu…….. 4
2.3.2.2. İyonik polimerizasyon…….. 7
2.4. Polimerlerin Üretim Metotları…….. 8
2.4.1. Kütle polimerizasyonu metodu……... 9
2.4.2. Çözelti polimerizasyonu metodu…… 9
2.4.3. Emülsiyon polimerizasyon metodu…… 9
2.4.4. Süspansiyon polimerizasyon metodu……. 10
2.5. Stirenik Polimerler…… 11
2.5.1. Polistiren…….. 11
2.5.2. Stirenin Kopolimerleri……. 12
2.6. Epoksi Reçine……... 14
2.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi…….. 16
2.7.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)…… 16
2.7.2. Termogravimetrik metod (TGA)……. 17
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI……. 19
4. MATERYAL VE METOT……..... 30
4.1. Kullanılan kimyasal maddeler……...……..…. 30
4.1.1. İtakonik asit (İA)……..…… 30

4.1.2. Stiren (St)……... 31
4.1.3. D.E.R 321 Epoksi reçinesi (ER)..... 31
4.1.4. ER sertleştiricisi……. 32
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler…… 32
4.3. Stiren – İtakonik asit Kopolimerinin (St/İA) Sentezi……. 33
4.4. St/İA Kopolimerinin Glisit Esterinin (St/İAGE) Sentezi……... 33
4.5. Kopolimerlerin FTIR Analizi……. 34
4.6. Kopolimerin TGA ve DSC Analizi…… 34
4.7. Epoksit Grubu Tayini……. 35
4.8. Kopolimerlerin Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi…… 36
4.9. Kopolimer-ER numunelerinin Hazırlanması……. 37
4.10. Kopolimer-ER numunelerinin Kalıplanması……. 38
4.11. Kopolimer-ER numunelerinin Çekme Testi…….. 38
4.12. Kopolimer-ER numunelerinin Sertlik Tayini……. 39
4.13. Kopolimer-ER numunelerinin Yumuşama Noktasının Tayini…….. 39
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME……. 40
5.1. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin IR analiz sonuçları……. 40
5.2. St/İA kopolimer verimine girdilerin mol oranının etkisi……... 42
5.3. St/İAkopolimerlerinin asit sayıları tayini……... 44
5.4. St/İAGE numunesinde asit sayısı ve epoksit grubu tayini……. 45
5.5. ST/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin termal özellikleri……... 46
5.6. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin TGA ve DSC analiz sonuçları…… 46
5.7. St/İA kopolimerlerinin kaplama özellikleri……. 50
5.8. Kopolimerlerle modifiye edilen ER kompozitlerinin çekme test sonuçları 54
5.9. Kopolimerlerle modifiye edilen ER kompozitlerinin sertlik tayini……. 55
5.10. Kopolimerlerle modifiye edilen ER kompozitlerinin yumuşama noktaları. 56
6. SONUÇLAR…… 58
7. KAYNAKLAR…… 61
8. EKLER…….. 66

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Boncuk halinde polistiren (Şur 1971)…… 11
Şekil 2.2. Bisfenol A'nın diglisid eteri (epoksi reçine)…….. 14
Şekil 2.3. Epoksi reçine kürleştiricileri……... 15
Şekil 2.4. Epoksi reçinenin daiminle termoset polimere dönüştürülmesi…….. 15
Şekil 2.5. DSC termogramı (Tg: camsı geçis sıcaklığı, Tc: kristallenme sıcaklığı,Tm:erime.sıcaklığı)…….. 17
Şekil 3.1. İtakonik asidin akrilonitrille kopolimerizasyon reaksiyonu……... 22
Şekil 3.2. Stiren- *N*-1-alkilitakonamik asit kopolimerinin sentez reaksiyonu..... 25
Şekil 4.1. Kalıplanmış kompozitlerin boyutları…….. 38
Şekil 5.1. St/İA kopolimerinin sentez reaksiyonu……...40
Şekil 5.2. St/İAGE kopolimerinin sentez reaksiyonu…… 40
Şekil 5.3. St/İA (6:4 mol oranında sentezlenen) Kopolimerinin FTIR spektrumu. 41
Şekil 5.4. St/İAGE Kopolimerinin FTIR spektrumu…….…….....41
Şekil 5.5. St/İA kopolimerinin TGA analiz eğrisi……...47
Şekil 5.6. St/İAGE kopolimerinin TGA analiz eğrisi…… 47
Şekil 5.7. St/İA kopolimerinin DSC analiz eğrisi……... 49
Şekil 5.8. St/İAGE kopolimerinin DSC analiz eğrisi…….……50
Şekil 5.9. Kopolimerin atmosfer ortamındaki görüntüsü……... 52
Şekil 5.10. %3'lük NaCI çözeltisindeki kaplama……52
Şekil 5.11. %10'luk NaOH ortamındaki kaplama……...……53
Şekil 5.12. %10'luk HCI çözeltisindeki kaplama……...…… 53
Şekil 5.13. Saf su ortamındaki kaplama…….. 54

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. İtakonik asidin fiziksel özellikleri…… 30
Tablo 4.2. Stirenin fiziksel özellikleri……31
Tablo 4.3. D.E.R. 321 epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri……. 32
Tablo 4.4. Çekme testi için St/İAGE - ER numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar……..37
Tablo 4.5. Çekme testi için St/İAGE - ER numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar……...37
Tablo 5.1. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin IR spektrumunda görülen bantlar. 42
Tablo 5.2. St/İA'in farklı mol oranlarıyla elde edilen deney sonuçları…….. 43
Tablo 5.3. St/İA kopolimerlerinin asit sayısı…….. 44
Tablo 5.4. ST/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin yumuşama sıcaklıkları……..…. 46
Tablo 5.5. Kopolimerlerinin TGA analizine göre kütle kayıpları……. 48
Tablo 5.6. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları…… 50
Tablo 5.7. St/İA kopolimerlerinin kaplama özellikleri…….. 51
Tablo 5.8. St/İA –ER numunelerinin çekme test sonuçları…… 54
Tablo 5.9. St/İAGE –ER numuneleri çekme test sonuçları…… 55
Tablo 5.10. St/İA –ER numunelerinin sertlikleri……55
Tablo 5.11. St/İAGE –ER numunelerinin sertlikleri…….. 56
Tablo 5.12. St/İA-ER Numunelerinin Yumuşama Noktası…… 56
Tablo 5.13. St/İAGE-ER Numunelerinin Yumuşama Noktası…….. 57

1. GİRİŞ

Modern teknolojinin her geçen gün ilerlemesiyle polimer malzemelere olan ihtiyaç da katlanarak artmaktadır. Yaşantımızın hemen hemen her safhasında, geniş ölçüde polimere dayalı malzemeler kullanmaktayız. Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarında çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Sanayide polistiren (PS) üretimi polietilen ve PVC'den sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Polistiren yüksek dielektrik özellikli, kimyasallara ve suya dayanıklı materyaldir, fakat ısı ve mekanik darbeye dayanıklılığı, adhezyon özelliği düşüktür. Stirenin birçok monomer ile çok kolaylıkla kopolimerleşme reaksiyonlarına girerek homopolimerinden daha farklı özelliklere sahip materyallerin elde edilmesi sağlanabilir. Stirenin metilmetakrilat, akrilonitril, butadien gibi birçok momomerlerle kopolimerizasyonu sanayi uygulama alanı bulmuştur.

Yapılan tez çalışmasında, stirenin itakonik asitle çözelti polimerizasyonu ile yan zincirde karboksil grubu bulunduran kopolimer sentezlenmesi, bu kopolimere karboksil grubundan epoksi grubunun bağlanması ve elde edilen kopolimerlerin fiziko-mekanik, termal (TGA, DSC), kaplama (adhezyon, antikorozyon) özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, epoksit gruplu kopolimer tarafımızdan sentezlenen epoksi reçineye modifikatör olarak ilave edilerek elde edilen polimerin sertlik, yumuşama noktası, fiziko-mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

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). 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. 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 – 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 katılma 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 polimerleşme reaksiyondur. 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

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:

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

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'da 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· (fenil) ve OH· (hidroksil) radikallerini oluşturur;

d. Diazoaminobenzen - C_6H_5-N=N-NH- C_6H_5 120°C'da fenil ve C_6H_5NH · (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. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması "kombinasyon" veya "disproporsiyonasyon"la olur.

$$R^{I}\text{-}CH_2\text{-}CH^{\bullet} + R^{''}\text{-}CH_2\text{-}CH^{\bullet} \longrightarrow R^{I}\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}R^{''}$$

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:

$$R^{I}\text{-}CH_2\text{-}CH^{\bullet} + {}^{\bullet}C\text{-}CH_2\text{-}R^{"} \longrightarrow R^{I}\text{-}CH{=}C + R^{"}\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}H$$

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 stereodüzenli 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'a 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).

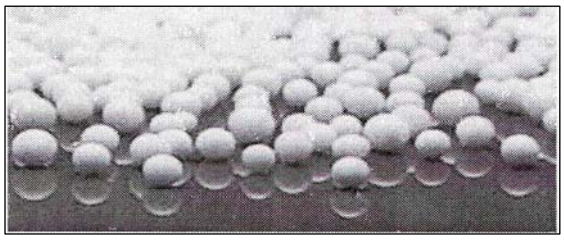
Stirenin süspansiyon polimerleştirilmesi 85-120°C'da 12-15 saat sürede yapılır. Reaksiyon sonucunda karışım 45-50°C'a kadar soğutulur ve H_2SO_4 ile nötrleştirilir, santrifüjle sudan ayrılır, yıkanır ve kurutulur. Kurutulmuş polistiren paslanmayan çelikten hazırlanmış kaplarda renklendiricilerle karıştırılır 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. Stirenik Polimerler

2.5.1. Polistiren

Stirenik polimerler günümüzde sanayide birçok kullanım alanı bulan maddelerdir. Bu grubun en önemli üyesi polistiren (PS)'dir. 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.

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'da elastik olmaktadır, 200-250°C'da 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).

2.5.2. Stirenin Kopolimerleri

Stirenin başlıca kopolimerleri stiren-akrilonitril, stiren-butadien, akrilonitril-stiren-butadien kopolimerleridir. Stiren aynı zamanda birçok kauçuk ile de karıştırılabilir. Böylelikle, stirenin saf polimeri olan polistirenin 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.

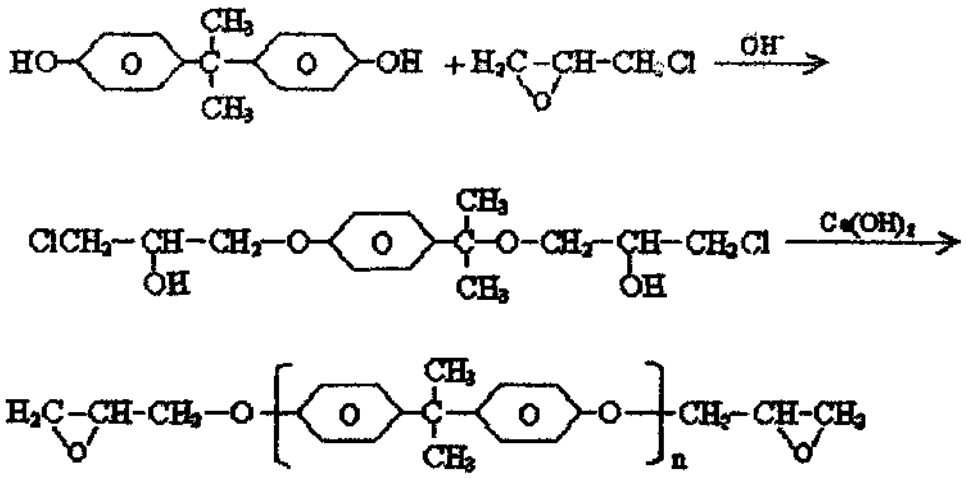
Stirenin divinilbenzen ile kopolimerleşmesinden çapraz bağlı polimer elde edilir. Kopolimerin gerilmeye karşı dayanıklılığı kopolimerin yapısında divinilbenzenin miktarına bağlı olarak değişir. Öyle ki, divinilbenzenin miktarı %5' e kadar arttığında kopolimerin sertliği artar. Böyle kopolimerler genellikle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

Stiren-butadien kopolimeri sentetik kauçuk olarak kullanılır, emülsiyon polimerleşme metodu ile elde edilir. 5°C'da 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).

2.6. Epoksi Reçine

Molekülünde aktif epoksi grup bulunduran bileşiklerin fenoller ve polifenollerle reaksiyonu sonucu elde edilen epoksi reçinelerin sanayide kullanım alanları oldukça yaygındır.

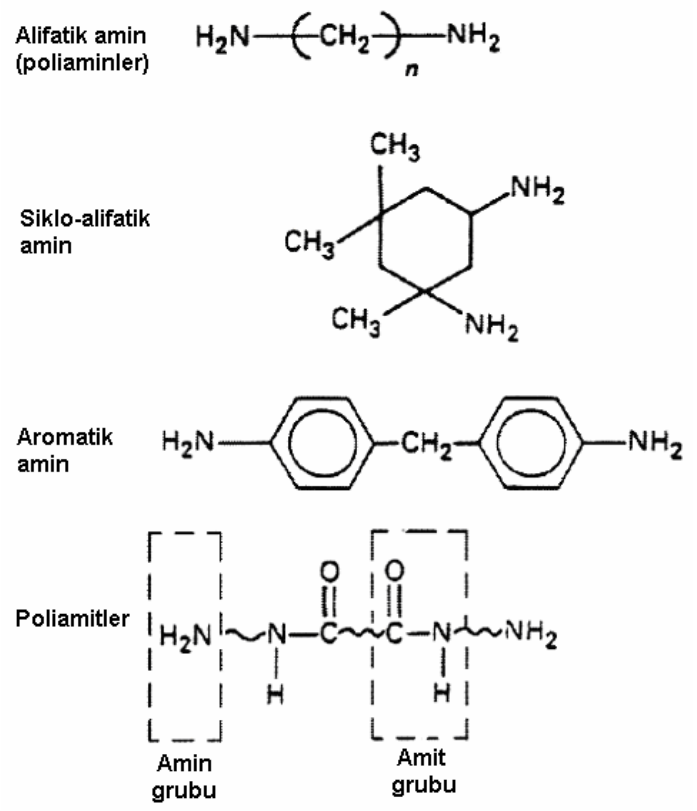
Epoksi reçine sentezi için hammadde olarak kullanılan bisfenol A ve epiklorhidrin bileşiklerinin kondensasyonundan (alkali katalizör ortamında) diglisid eteri sentezlenir. Reaksiyon iki basamakta gerçekleşir ve ekzotermiktir (Şekil 2.2):



Sekil 2.2. Bisfenol A'nın diglisid eteri (epoksi reçine)

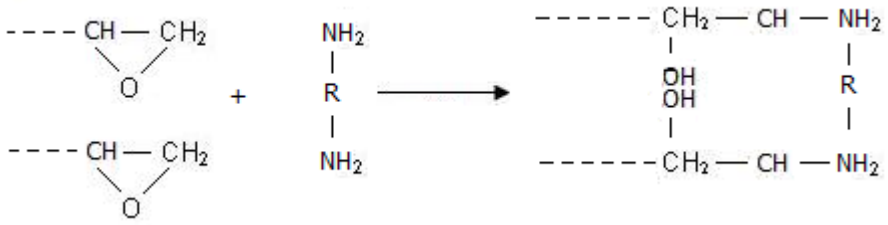
n= 4÷8 çeşitli rakamlar olabilir.

Elde edilen bu tür epoksi polimerler düz zincirli makro molekül yapıya sahiptirler. Böyle polimerleri çapraz bağlayarak sertleştirmek için çeşitli bileşikler kullanılır. Böyle sertleştiriciler makro molekülde olan fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek onları birbirine bağlarlar. Sertleştirici olarak diaminler, poliaminler ve poliamidler, çeşitli anhidritler kullanılır.



Şekil 2.3. Epoksi reçine kürleştiricileri

Sertleşme esnasında erimeyen ve çözünmeyen çapraz bağlı polimerler oluşur (Şekil 2.4):



Şekil 2.4. Epoksi reçinenin daiminle termoset polimere dönüştürülmesi

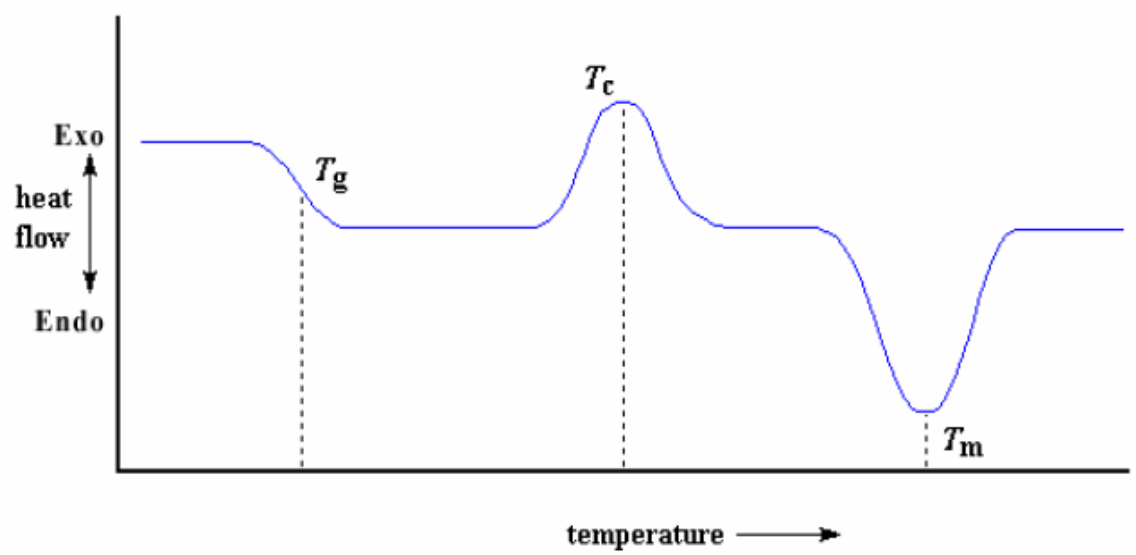
Sertleştirilmiş reçineler ketonlarda, klorobenzende, toluende kolay çözünürler. Isıya, kimyasal maddelere, suya dayanıklı sert maddelerdir. İyi adhezyon özelliğine sahiptirler. Kuvvetli yapıştırıcılardır. Demir, ağaç, cam, plastik eşyaları vs. birbirine yapıştırmak için geniş bir şekilde kullanılırlar. Bu plastik tabakalar yüksek mekanik, kimyasal ve dielektrik özelliklerine sahiptirler.

2.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları Tg ve kristal erime sıcaklıkları Tm bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem Tg, hem de Tm' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima Tg'nin üzerinde Tm'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı Tm'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Camsı geçiş sıcaklığı Tg'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek Tg gerekse Tm'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.7.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre, polimerik malzemelerin ısıl analizleri için en üstün tekniktir. Diferansiyel taramalı kalorimetrenin çalışma prensibi; aynı sıcaklık alanı etkisinde bulunan referans malzeme numuneye enerji girişi farkının ölçümüne dayanmaktadır. Bu ölçüm kantitatif bir prosestir. Diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC), polimer örneğinin bulunduğu ve bos veya bir referans maddesinin bulunduğu iki küçük metal kap özel elektrik ısıtıcısı ile ısıtılırlar. Numune ve referans malzeme aynı test sıcaklığı içindedir ve bir ısı sensörü ile her bir kabın sıcaklığı izlenir. Test sırasında genellikle sistemin sıcaklığı zamanın fonksiyonu olarak lineer biçimde arttırılır. Geçiş (transition) sırasında numune aniden ısı absorplar, eklenen ısı sensör tarafından bulunur. Bulunan sonuç DSC eğrisinin tepe noktasıdır. Sekil 2.5'de analiz çıktısı üzerinde kristalizasyon, erime ve camsı geçiş sıcaklıkları belirtilmiştir.



Şekil 2.5. DSC termogramı (Tg: camsı geçis sıcaklıgı, Tc: kristallenme sıcaklıgı, Tm: erime sıcaklığı)

Polimerlerden yapılan malzemeler sertliklerini ve şekillerini camsı geçiş sıcaklığı dolayına kadar koruyabilirler. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde, polimer zincirleri eğilme-bükülme hareketleri yapabildiğinden polimer ürünün geometrisi değişir. Polimerlerin sert yapılarını, genelde, camsı geçiş sıcaklıklarının yaklaşık ¾ katı sıcaklıklara kadar korudukları gözlemlenmiştir. Polimerlerden yapılan ürünlerin özelliklerini kaybettiği ve işlevini yapamadığı en düşük sıcaklığa *maksimum kullanım sıcaklığı* adı verilir. Bu nedenle, herhangi bir polimerin maksimum kullanım sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığının ¾ katı alınarak önceden belirlenebilir. Örn., camsı geçiş sıcaklığı 100ºC olan bir polimer en fazla 75ºC dolayında kullanılacak sert ürünlerin yapımına uygundur (Saçak 2005).

2.7.2. Termogravimetrik metod (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık

kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatür araştırmasında itakonik asidin kısıtlı sayıda homopolimerizasyon ve diğer monomerlerle kopolimerizayon çalışmaları mevcuttur (Kim ve ark 2002; Larez ve ark 2002; Uyanık ve Erbil 2000; Söylemez 2007; Erbil ve ark 2009; Devasia ve ark 2002). İtakonik asidin homo- ve kopolimerizasyon çalışmalarına literatürde ilk olarak Marvel ve Shepherd (1959) tarafından yapılan araştırmada rastlanmıştır.

Marvel ve Shepherd (1959) itakonik asidin homopolimerizasyonunu ve akrilik asit ve butadienle kopolimerlerini sentezlemişlerdir. İtakonik asidin homopolimerizasyonu 0,5*N* HCl asit çözeltisinde persülfat başlatıcısı ile 50ºC'da 68 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Polimer verimi %35 olarak bulunmuştur. Poliitakonik asidin suda çok az ve metanolde iyi çözünen bir polimer, diğer organik çözücülerde ise çözünmeyen olduğu tespit edilmiştir. Viskozimetrik metotla molekül kütlesini tayin etmek için poliasidin etanolle esteri sentezlenerek organik çözücülerde çözünebilen hale getirilmiş ve molekül kütlesinin $5x10^4$ olduğu hesaplanmıştır. İtakonik/akrilik asit kopolimerinin sentezi ise sulu çözeltide 26ºC'da potasyum persülfat başlatıcısı ile gerçekleştirilmiştir.

Kim ve ark (2002) poli(stiren-ko-itakonat) iyonomerlerini sentezleyerek özelliklerini incelemiş, bunların zayıf kümeleşen materyaller olduklarını belirlemişlerdir. Önce stirenin itakonik asitle dioksanda çözelti polimerizasyonu yapılmış, daha sonra kopolimer benzene/metanol karışımında çözülerek asit grupları NaOH ile nötralize edilmiştir. Çözelti vakumda 120ºC'da 24 saat buharlaştırılarak itakonat kopolimeri elde edilmiştir. İtakonat iyonomer kümelerinin T_g değeri iyi kümeleşen poli(stiren-ko-metakrilat) iyonomerine göre çok daha yüksek bulunmuştur.

Larez ve ark (2002) tarafından itakonik asit (İA) sulu ortamda potasyum persülfat başlatıcısı ile 60ºC'da 48 saat sürede sürekli karıştırılarak

homopolimerleştirilmiş, polimer veriminin başlangıç pH'a bağlı olduğu belirlenmiştir. En yüksek verim %49 olarak pH 2'de görülmüştür. Soğuk asetonla çöktürülen polimerin ataktik yapılı, 1,14 polidisperslik değerine ve $5x10^5$ g/mol kütlesine sahip olduğu tayin edilmiştir. Homopolimerler asit sayısı tayini, TGA, FTIR ve ^1H NMR analiz metotları ile karakterize edilmişlerdir. Homopolimerin FTIR spektrumu İA'in FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında C=C bandının olmaması homopolimerizasyonun monomerin çift bağından yürüdüğünü göstermektedir. 1731 cm^{-1}'de şiddetli C=O ve 3450 cm^{-1}'de –OH bantları homopolimerin yapısındaki karboksil grubuna ait olduğunu, 2610 cm^{-1}'de görülen zayıf bandın ise karboksil grupları arasındaki molekül dahili hidrojen bağından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Homopolimerlerdeki asit sayısı 322-387 mg KOH/g polimer olarak bulunmuştur. TGA analiz sonuçlarından ise homopolimerin düşük termal dayanıklılığa sahip olduğu görülmüştür.

Uyanık ve Erbil (2000) itakonik asidin (İA) akrilamidle (AA) kopolimerlerini çözelti polimerizasyonu ile potasyum persülfat kullanarak sentezlemişlerdir. Polimer bileşimi potansiyometrik titrasyon metodu ile belirlenmiştir. Sonuçlar farklı metotlarla değerlendirilmiştir. Fineman-Ross metodu ile be r_{IA}=0,99+/-0,04, r_{AAm}=0,58+/-0,02; Kelen-Tudos metoduna göre r_{IA}=1,05+/-0,10, r_{AAm}=0,62+/-0,06; Tidwell-Mortimer metoduna göre ise and r_{IA}=1,36+/-0,11, r_{AAm}=0,77+/-0,06 olarak bulunması İA-AA kopolimerlerinde İA'in reaksiyona girme yeteneğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Cowie ve ark (2000) itakonik asidin (İA) 2-hidroksietil akrilatla (HEA) kopolimerizasyonunu 60ºC'da değişik çözücü ortamlarında incelemişlerdir. Su, metanol, etanol, izobütanol ve n-bütanol gibi protik çözücülerde monomerlerlerin reaksiyona girme yetenekleri çözücüye göre farklı bağımlılık göstermiştir. Tüm protik çözücülerde HEA'nın reaksiyona girme yeteneği İA'den daha yüksek olmuştur. Aprotik çözücü olarak kullanılan dimetilformamidde ise İA daha aktif olmuş, r_{HEA} = 0,37, $r_{İA}$ = 0,47 olarak hesaplanmıştır.

Söylemez (2007) yaptığı çalışmada stiren, maleik anhidrid, n-butilmetakrilat ve itakonik asit monomerlerini kullanarak radikal çözelti polimerizasynu ile ko- ve terpolimerler sentezlemiştir. Sentezlenen polimerler metanolle çöktürülmüş, dietil eterle ise safsızlıklardan arındırmak için yıkanmıştır. Polimerler FTIR, H NMR, TGA, DSC analiz metotları ile karakterize edilmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında, itakonik asit (IA), stiren, n-bütilmetakrilat radikal terpolimerizasyonu ise 1:1:1,23 mol oranında organik silikat varlığında gerçekleştirilmiştir. Poli(itakonik asit-*alt*-stiren-*ko*-bütilmetakrilat) FTIR spektrumunu inceleme sonucu aşağıda gösterilen çeşitli fonksiyonel gruplara uygun gelen karakteristik absorpsiyon bantlarının varlığı tespit edilmiştir (cm-1): 1659, 1550-1520 (silikat tabakaları yüzeyinde –COO– . +NH–R seklinde kompleksleşmiş ve iyonlaşmış –COO– bandı), 1790 ve 1727 (kompleksleşmiş itakonik asidin güçlü C=O bantları gözlenildiği gibi daha düşük alanlara kaymıştır), 3060, 3030, 1600 (omuz) ve 762 (mono-substüte benzen halkasına ve CH= grubuna ait karakteristik bantlar), 2961-2780, 1495,1460, 1393 ve 702 (bütil grubunun ve zincirin, karakteristik CH, CH_2 ve CH_3 bantları), 1222-1039 (itakonik asit ve BMA'in ester birimlerinin geniş alana sahip C–O–C bantları), 916, 793 ve 669 (zincirin C–C kafes bantları).

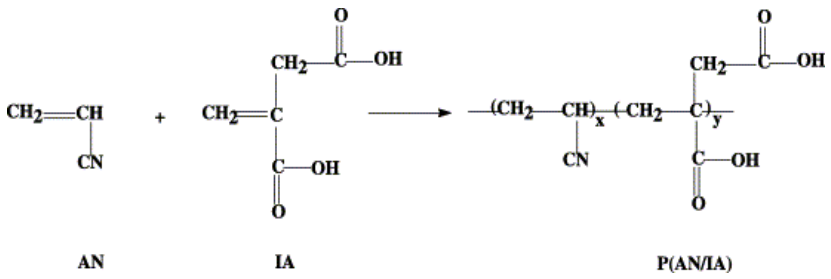
Şen ve Yakar (2005) itakonik asidin değişik miktarlarının *N*-vinil-2-pirrolidonla etilen glikol-dimetakrilat çapraz bağlayıcı varlığında gamma ışınlarının etkisiyle radyasyonla hidrojel kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Hidrojellerin şişme özelliğine pH etkisi incelenmiş, tüm hidrolellerde bu özelliğin pH yükseldikçe arttığını ve pH 7'de maksimum değere ulaştığını gözlemlemişlerdir.

Kantoğlu ve ark (1999) itakonik asidin *N*-vinil-2-pirrolidonla değişik mol oranlarını kullanarak gamma ışınlarının etkisiyle hidrojel kopolimerlerini sentezlemiş ve uranil iyonlarının adsorpsiyonunda denemişlerdir. Adsorpsiyona pH (2-3,7 aralığında) ve sıcaklık etkisi (15-35ºC) araştırılmış, düşük pH ve yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek (70 mg/g) olduğu görülmüştür.

Erbil ve ark (2009) itakonik asidin (İA) N-izopropilakrilamidle (NPAA) dioksanda serbest radikal çözelti polimerizasyonunu 50ºC'da 24 saat sürede

gerçekleştirmişlerdir. Kopolimerin FTIR spektrumundaki 1704 cm^{-1} (C=O) ve 3500-2500 cm^{-1} (-OH dimerleşmesi) bantları zincirde İA birimlerinin olduğunu göstermektedir. Çalışmada monomerlerin reaktiflik oranı kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyon metotları ile belirlenerek NPAA'nın daha aktif olduğu görülmüştür.

İtakonik asidin (İA) akrilonitrille (AN) azobisizobutiropnitril başlatıcısı ile dimetilformamid (DMF) ortamında 60ºC'da radikal kopolimerizasyon kinetiği Devasia ve ark (2002) tarafından araştırılmıştır (Şekil 3.1). Reaksiyon bitiminde polimer metanolle çöktürülmüş ve asit sayısı titrasyon metodu ile belirlenmiştir. Polimerizasyon itakonik asidin farklı mol oranları ile DMF'nin su ile 1:1 ve 3:1 (%1 İA mol oranı) oranı şartlarında incelenmiş, denenen tüm şartlarda İA'in reaksiyona girme yeteneğinin AN'den daha az olduğu görülmüştür. Kelen-Tudo metoduna göre $r_{İA}$ -0,28 ile -0,5, r_{AN} ise 0,53 ile 0,7 aralığında değerler almıştır. Sonuçlar polimer zincirine İA'nın %50'den daha fazlasının bağlanmasının mümkün olmadığını göstermiştir.



Şekil 3.1. İtakonik asidin akrilonitrille kopolimerizasyon reaksiyonu

Velada ve ark (1996) bir sıra poli(monoalkilaril itakonat)ların termal bozunma prosesini DSC, TGA, FTIR ve EGA ile incelemişlerdir. Bu analizler denenen tüm polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının ve 120ºC'a kadar termal bozunma olayının olmadığını göstermiştir. Polimerlerin TGA eğrilerinde 250ºC'ın altında üç farklı bozunma prosesinin görülmesi bozunmada üç farklı reaksiyonun (su kaybı ile siklik ve doğrusal anhidrit oluşumu, alkol reaksiyonu ve karboksil giderme reaksiyonu) oluştuğunu göstermiştir.

Lopez-Carrasquero ve ark (2003) mono-*n*-alkilitakonatları sentezleyerek onların polimerlerini elde etmişlerdir. Monomerler itakonik asidin uygun alkolle 1:3 mol oranında asetil klorür katalizörü ile esterleşme reaksiyonu ile sentezlenmiş, kütle polimerizasyonu ile 96ºC'da 4 saat sürede benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak polimerleştirilmişdir. Polimerlerin saflaştırılması tetrahidrofuranda çözülerek metanolle çöktürülme ile yapılmıştır. Sentezlenen polimerler FTIR ve ^{13}C NMR analiz metotları ile karakterize edilmişlerdir. Tüm polimerler için benzer IR örneği (2925, 2860 cm^{-1} (C–H gerilmesi), 1738 cm^{-1} (C=O), 1635 cm^{-1} (C=C), 1184 cm^{-1} (C–O), 3400-2800 cm^{-1} (karboksil bandı) gözlemlenmiştir.

Kotzeva ve Mateva (1988) yaptıkları çalışmada itakonik asit ve dietil itakonatın vinil asetatla kopolimerizasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemişlerdir. Başlatıcı olarak azobisizobutironitril kullanmışlardır. Vinil asetat ve itakonik asit için sırasıyla $r_1 = 0{,}053$; $r_2 = 51$; vinil asetat ve dietil itakonat için $r_1 = 0{,}125$; $r_2 = 18$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar her iki teaksiyonda da itakonik asit monomerlerinin reaksiyona girme yeteneğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Literatürde; stirenin kopolimerizasyonu adı altında ise çok çalışma yapılmıştır. Bu bölümde verilen çalışmaların bir kısmında stirenin değişik organik asitlerle kopolimerizasyonu ve diğer kopolimerlerinin sentezlenmesi açıklanmıştır (Miranda ve ark 2003, Switala-Zeliazkow 1999a, Puzin ve ark. 2001, Masuda ve ark. 1998, Masa ve ark. 1993, Puig ve ark. 1990 vb.) Kopolimerizasyon reaksiyonları genelde radikal başlatıcı ortamında gerçekleştirilmiştir (Puzin ve ark. 2001, Sosanwo ve ark. 1982, Gridnev 1989, Mishra ve Daswal 2006, Shi ve ark. 2005). Çalışmaların birçoğunda elde edilen kopolimerler FTIR, ^{1}H NMR, ve TGA metotları ile analiz edilmişlerdir (Switala-Zeliazkow 1999b, Phelan ve ark. 2006, Azanova ve ark. 1990, Roberge ve Dube 2006, Andjelkovic ve ark. 2005, Rabagliati ve ark. 2005, Sharma ve Srivastava 2004, Zengin ve ark. 2005).

Sülfonatlanmış poli(stiren-akrilik asit) bazlı nemlilik ve pH algılayıcısı, da Silva ve ark (2009) tarafından sentezlenmiştir. Poli(stiren-akrilik asit) kopolimerleri

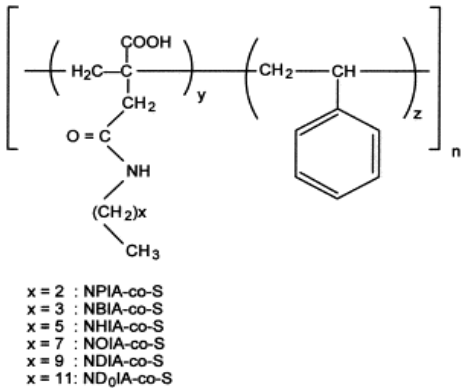
farklı mol oranlarında alınarak benzoil peroksit ile 110ºC'da 2 saat sürede sentezlenmiştir. Ortamdan metanolle çöktürülen kopolimerin CH_2Cl_2'daki çözeltisine damla-damla H_2SO_4 ilave edilerek 40ºC sıcaklıkta 90 dak. sürede reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri kopolimerlerin farklı bağıl nemlilik değerlerinde (RH%) yapılmış, 10-100 RH% aralığında lineer bağlılık göstermiştir. Kopolimerin pH algılama performansı farklı pH'da λ_{max} değerleri ölçülmüştür. pH 5,5-9 aralığında λ_{max} sabit değerde kalmıştır. En iyi sonuçlar stiren/akrilik asit 92:8 mol oranı için görülmüş, gıda kalite kontrolünde sensör olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

Yazıcıgil ve ark (2006) yaptıkları diğer çalışmada fatty asidin glisit esterini ve stirenle kopolimerini sentezlemişlerdir. Kopolimer yapısı IR spektroskopisi ve kimyasal analiz metotları ile karakterize edilmiş, adhezyon ve termal özellikleri incelenmiştir. Kopolimerin 300ºC'daki kütle kaybı %12, adhezyonu ise %93 olmuştur.

Yazıcıgil ve Ahmetli (2008) ayçiçeği rafinasyon atığı fatty asidin klorlanma ve glisidil metakrilatla esterleşme reaksiyonları ile fatty asidin stirenle kopolimerizasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Fatty asidin klorlu türevi (ClFA) ve glisit esteri (GEF) epoksi reçinede modifikatör olarak kullanılmış, kompozitlerin TGA analizleri yapılmıştır. ClFA ile hazırlanan kompozitin yanmaya dayanıklılığının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen kopolimerin ise yüksek adhezyon ve termal kararlı olduğu görülmüştür.

Deveci ve ark (2009) stirenin akrilik ve metakrilik asitlerle kopolimerlerini sentezleyerek kopolimerlerin ve değişik anhidritlerle modifiye polistirenlerin Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir. Adsorpsiyona pH, süre ve metal iyonu konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmış, her iki iyon için de 60 dak. sürede dengeğe ulaşıldığı görülmüştür. Her iki iyon için de en yüksek adsorplanma %'si pH 6 için elde edilmiştir.

Miranda ve ark (2003) tarafından *N*-1-alkilitakonamik asit-stiren kopolimerleri sentezlenerek yüzey özelliklerine 1-propil, 1-butil, 1-hekzil, 1-oktil, 1-desil ve 1-dodesil gibi alkil gruplarının etkisi araştırılmıştır (Şekil 3.2). *N*-1-alkilitakonamik asitler uygun 1-alkilaminin itakonik anhidritle reaksiyonundan elde edilmiş, daha sonra stirenle 354-388 K'de azobisizobutironitril başlatıcısı ile kütle polimerizasyonu yapılmıştır. Kopolimerler FTIR ve ^{1}H NMR ile karakterize edilmişlerdir.



Şekil 3.2. Stiren- *N*-1-alkilitakonamik asit kopolimerinin sentez reaksiyonu

Qi ve ark (2009) ise poli(stiren-akrilik asit) kopolimerlerini sentezleyerek Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının gideriminde denemişleridir. Aynı zamanda iyonların kopolimer ile kompleks oluşumu ve yapısını da incelemişlerdir. Kopolimerler ve onların metal komplekslerini FTIR, AAS, elementel analiz metotları ile karakterize etmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 7 değerinde Co(II) için 337 mg/g, Ni(II) için 338 mg/g ve Cu(II) için 341 mg/g olarak bulunmuştur.

Chen ve ark (2009) Fe-Al-Ce hidroksit adsorbentini poli(stiren-akrilik asit) kopolimeri ile püskürtme yöntemini uygulayarak 200 μm kalınlıkta kaplamış, kaplamanın adsorpsiyon özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Kaplama kütlesi artıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmış fakat adsorbent granüllerinin kararlılığı azalmıştır. Bu nedenle en uygun kapasite ve kararlılık için kaplama kütlesi %27,5 olarak belirlenmiştir. Kopolimerle kaplanmış adsorbent granüllerinin florür iyonlarını adsorbe etme kapasitesi pH 7'de 2,22 mg/g olarak bulunmuştur.

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).

Ahmetli ve Tarlan (2007) radikal süspansiyon polimerizasyonla 80ºC'da stirenin divinilbenzen ve allil metakrilatla terpolimerini sentezleyerek atık sudan Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının gideriminde denemişlerdir. Terpolimerin adsorpsiyon kapasitesi uygun olarak 79 mekv/100 g ve 70 mekv/100 g olarak bulunmuştur.

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 disülfür monomerlerinin stiren ve metilmetakrilatla kopolimerizasyonu 70-80ºC'da benzende AINB katalizörlüğünde yapılmış, elde edilen kopolimerler vakum etüvde 20ºC'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 80ºC'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 60ºC'da ve 24 saat 110ºC'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 200ºC'a kadar dayanıklı oldukları görülmüştür (Andjelkovic ve ark. 2005).

Stirenin akrilonitrille su-yağ emülsiyon sistemde polimerizasyonu 70-85ºC 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 60ºC'da toluende yapılmıştır. Başlatıcı sistem olarak difenilçinko–etenil-bis-indenilzirkonyum diklorür – metilalüminoksan kullanılmıştır. Reaksiyondan izotaktik kopolimerler elde edilmiş, metanolle çöktürülmüş ve 60ºC'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 80ºC'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 itakonik asitlle kopolimerizasyonunda kullanılan kimyasal maddeler, ayrıca bunların özellikleri ve deney sistemi anlatılmıştır.

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışmada; stiren (St), itakonik asit (İA), epiklorohidrin (ECH), çöktürücü olarak toluen, çözücü olarak dioksan, potasyum bromür, radikalik başlatıcı olarak ise benzoil peroksit (BPO) kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

Deney süresince ayrıca KOH, NaOH, HCl, NaCl, epoksi reçine (D.E.R. 321), sertleştirici Polypox H 043, fenolftalein indikatörü vb. kimyasal maddeler kullanılmıştır.

4.1.1. İtakonik asit (İA)

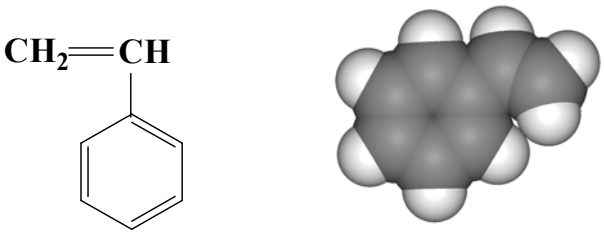
İtakonik asidin kimyasal yapısı $HOOC(C=CH_2)CH_2COOH$ şeklindedir. Fiziksel özellikleri ise Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. İtakonik asidin fiziksel özellikleri

Formülü	**$C_5H_6O_4$**
MA (g/mol)	130
e.n. (˚C)	167
Çözünebilirlik	Su, aseton, alkol

4.1.2. Stiren (St)

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 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Stirenin fiziksel özellikleri

Formülü	**C_8H_8**
M A (g/mol)	104,14
k.n. (˚C)	145,2
d (g/mL)	0,9060

4.1.3. D.E.R 321 Epoksi reçinesi (ER)

D.E.R.-321 – aromatik seyreltici ile modifiye edilmiş bisfenol-A ve epiklorohidrinin reaksiyon ürünü olan epoksi reçinedir. D.E.R 321 epoksi reçinesi sıvak veya soğuk olarak poliamin, poliamid veya onların türevleri ile kürleştirilebilir. Anhidrit türü kürleştirici kullanıldığında ise yüksek sıcaklık gerekmektedir. Epoksi reçine kompozit yapımında, koruyucu kaplamalar eldesinde, yapıştırıcı olarak kullanılabilir. D.E.R.-321 epoksi reçinesinin özellikleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. D.E.R. 321 epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri

Özellikler	Değer
Epoksit ekivalent kütlesi (g/eq)	180-188
Epoksit %'si	22,9-23,9
Epoksi grup içeriği (mmol/kg)	5320-5560
Yoğunluk (g/mL)	1,14 (25ºC için)
Parlama noktası (ºC)	121

4.1.4. ER sertleştiricisi

Polypox H 043 sikloalifatik poliamin olup epoksi reçinelerde sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Polypox H 043 ile kürleştirilmiş epoksi kaplamalar yüksek kimyasal ve mekanik özelliklere, UV ışınlarına ve suya karşı dirence sahip olmaktadırlar.

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler

Perkin Almer 1605 FT-IR Spektrofotometresi (Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümantal laboratuarı / KONYA)

Sertlik Tayin Cihazı (Shore Durometer TH 210) (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)

CEAST HDT-VICAT Test Cihazı (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)

Çekme-Basma Tayin Cihazı (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)

Seteram Thermagravimetric Analyzer (Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümantal laboratuarı / KONYA)

Seteram DSC 131 (Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümantal laboratuarı / KONYA)

Vakumlu etüv (Nüve EV 018), etüv (Nüve FN 500) (Selçuk Üniversitesi,

Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü/ KONYA)

Heidolph marka Evaporatör (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü/ KONYA)

James Swift marka MP 3500A model görüntülü mikroskop (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği 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 – İtakonik asit Kopolimerinin (St/İA) Sentezi

Stiren itakonik asitle BPO başlatıcısı ile çözücü ortamında radikal polimerizasyon ile kopolimerleştirildi. St / İA hesaplanan miktarlarda üç boyunlu balon içinde karıştırıldı ve üzerine dioksan eklenerek çözülmesi sağlandı. Daha sonra deney balonu geri soğutucu, kontrollü ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış sisteme yerleştirildi. Karışım sürekli karıştırılarak 70ºC sıcaklığa ulaştıktan sonra 8 saat süreyle reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sıcaklığı deney boyunca sabit tutuldu. Süre sonunda stirenin İA ile değişik mol oranlarında oluşmuş kopolimerleri hekzanla çöktürülerek süzüldü. Vakumlu etüvde 60ºC'da kurutuldu, son tartımları alınarak verimleri hesaplandı.

4.4. St/İA Kopolimerinin Glisit Esterinin (St/İAGE) Sentezi

Değişik mol oranlarında sentezlenen kopolimerlerden en yüksek verime sahip 6:4 mol oranında elde edilen kopolimer glisit esterinin elde edilmesi için seçildi.

10 g St/İA asit numunesi dioksanda çözülerek üzerine 8 mL %40'lık KOH çözeltisi ilave edilerek 40ºC'da 30 dk. karıştırıldı. Daha sonra 10 g ECH damla-damla ortama ilave edilerek sıcaklık 80ºC'a yükseltildi. Karıştırma işlemine 5 saat devam edildi. Ayırma hunisine alınan karışımdan organik faz ayrıldı ve KCl'den

temizlenmesi için $AgNO_3$'la kontrol edilerek beyaz çökelti oluşmayana kadar birkaç defa saf su ile yıkandı. Reaksiyona girmeyen ECH ve dioksan vakumlu evaporatörde uzaklaştırıldı.

4.5. Kopolimerlerin FTIR Analizi

6:4 mol oranında elde edilen St/İA kopolimeri ve St/İAGE numuneleri dioksanda çözülerek ayrı ayrı petri kablarına alındı. Önce oda sıcaklığında sonra vakumlu etüvde 60ºC'da kurutularak çözücü uzaklaştırıldı. İnce bir film tabakası halinde çıkarıldı. Elde edilen kopolimerlerin yapısı FTIR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak; her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

4.6. Kopolimerlerin TGA ve DSC Analizi

TGA analizi için toz halindeki numunelerin her birinden 100 mg alınarak sıcaklık artışıyla bozunmaları Seteram Thermagravimetric Analyzer cihazında azot atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500°C'a kadar tayin edildi.

Setaram DSC -131, çalışma aralığı (-100) –(+450)^oC olan DSC cihazi ile polimerik malzemelerde, camsı geçis (Tg), erime (Tm) ve kristallenme sıcaklıkları ile oksidasyon-indüksiyon süresi gibi ısıl analizler gerçekleştirilmektedir. Polimer numunelerinin DSC termogramları oda sıcaklığı ile 500°C aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızında azot atmosferinde alındı.

4.6. Kopolimerde Asit Sayısı Tayini

Kopolimer numunesi hesaplanan miktarda dioksanda çözülerek üzerine 20 ml 0,1N KOH (etanolde) çözeltisi ilave edildi ve geri soğutucu altında su banyosunda 1 saat kaynatıldı. Soğutulduktan sonra KOH fazlası fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N HCl ile titre edildi. Harcanan KOH miktarından, kopolimere bağlanan karboksil grubu (COOH) miktarı aşağıdaki gibi hesaplandı:

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

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)

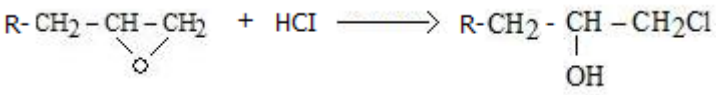
N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi

m : Numune miktarı (gr)

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

4.7. Epoksit Grubu Tayini

Epoksit grubunun tayini, polimerin yapısında bulunan epoksit halkasıyla HCI'ün birleştirilmesi esasına dayanır. Eğer polimerin birleşiminde epoksit grubunun yanında asit gurubu da varsa bu metot kullanılmaz.



2 adet 250 mL'lik erlene 0.2-0.5 g polimer alınır, üzerine 25 mL çözüçü

karışımı (60 mL susuz aseton + 1,5 mL derişik HCI; aseton yerine dioksan da kullanılabilir) ilave edilip, 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra HCI'ün fazlası fenolftalein ortamında 0,1*N* KOH/H_2O çözeltisi ile pembe renk alana kadar titre edildi (çözücü karışımı kullanılacağı gün hazırlanmalı ve kullanılmadan önce 30 dakika karıştırılmalıdır).

Numunenin dışında bir de kontrol (numunesiz) analiz yapıldı. Epoksit grubunun (E.S.) miktarı % olarak aşağıdaki formül yardımı ile hesaplandı:

$$\%E.S.= \frac{(V_1 - V_2)\ 0.0043.f.100}{m}$$

V_1: Kontrolün titrasyonu için harcanan 0,1*N* KOH, mL

V_2: Numunenin titrasyonu için harcanan 0,1*N* KOH, mL

f: 0,1*N* KOH çözeltisinin faktörü

m: Numune ağırlığı, g

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

4.8. Kopolimerlerin Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi

St/İA'in 6:4 mol oranında elde edilen kopolimerin dioksanda %1'lik çözeltileri hazırlandı. Çelik metal plakalar kopolimer çözeltileri ile ayrı ayrı 100–120 μm kalınlığında 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 (a) kopan karelerin sayısı (b) çıkarılarak kalan karelerin sayısı % adhezyon olarak hesaplandı.

$$\%\ \text{Adhezyon} = \left(\frac{a - b}{a}\right) \times 100$$

Korozyon en genel anlamda malzemelerin çevre etkisiyle bozularak kullanılmaz hale gelmesidir. Korozyon ülke ekonomisi için çok önemlidir. Her yıl, yıllık çelik üretiminin dörtte biri kadar bir kayba sebep olmaktadır. Bunun bir ulusa

verdiği zarar, yıllık ulusal gelirin %3-4'ü kadar olabilir. Kentlerin havası, yağmur suları (sülfürik asit ya da nitrik asit izleri) ve deniz suyu korozyonun başlıca etkenleridir. Bu nedenle kaplamaların antikorozyon özelliklerinin incelenmesi için saf su ile %3'lük NaCl ve %10'luk NaOH çözeltileri hazırlandı, birer beher içine alındı. Kaplanan plakalar saf su, tuz ve baz çözeltilerinde 15 gün süreyle bekletilerek durumları gözlemlendi.

4.9. Kopolimer-ER numunelerinin Hazırlanması

6:4 mol oranında sentezlenen St/İA kopolimeri ve St/İAGE ticari epoksi reçinede modifikatör olarak kullanılmış, bu kopolimerlerin epoksi reçinenin fiziko-mekanik ve ısı özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sertleştirici olarak izoforondiamin (ticari ismi Polypox H 043) kullanılmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan oranlar Tablo 4.4 ve.4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Çekme testi için St/İA - ER numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar

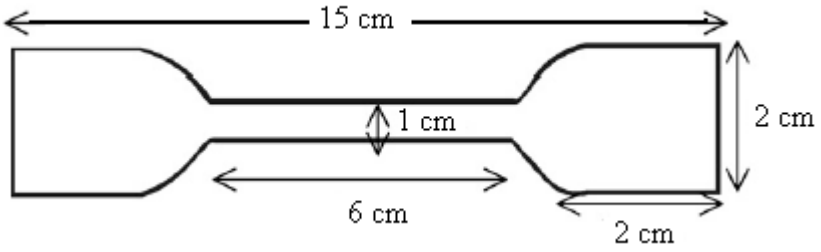
No	ER, g	St/İA, g	St/İA, %	Sertleştirici, g	Sertleştirici, %
1	6,055	0,6	10	1,98	30
2	6,18	1,93	20	2,2	30
3	6,00	1,8	25	2,34	30

Tablo 4.5. Çekme testi için St/İAGE - ER numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar

No	ER, g	St/İAGE, g	St/İAGE, %	Sertleştirici, g	Sertleştirici, %
1	5,5	0,55	10	1,8	30
2	5,5	0,82	15	1,9	30
3	5,5	1,1	20	2	30
4	5,5	1,36	25	2,1	30

4.10. Kopolimer-ER numunelerinin Kalıplanması

ASTMD 638 standardına (Plastiklerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metotları) uygun kalıplar kullanılarak numuneler hazırlandı. Numuneler kalıplarda önce 40ºC'da bir gün hava kabarcıklarının çıkması için bekletildi. Daha sonra sıcaklık 80ºC'a yükseltilerek sertleştirme işlemine 2 saat devam edildi. Son olarak numuneler 120ºC'da 2 saat daha bekletilerek kalıplardan alındı. Elde edilen kompozitlerin boyutları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kalıplanmış kompozitlerin boyutları

4.11. Kopolimer-ER numunelerinin Çekme Testi

Çekme testi polimerlerde mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en sık kullanılan test yöntemi olup, standartlara göre hazırlanmış numunenin tek eksende, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparılıncaya kadar çekilmesidir. Deney sırasında, standart numuneye devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulanır, aynı esnada da numunenin uzaması kaydedilir. Birim alana herhangi bir anda düsen yük miktarı ve gerilim olarak tanımlanır. Endüstriyel polimerlerin hemen hemen tümünün karakter çizelgesinde yer alan gerilim direnci ve uzama sonuçları, kopmada erişilen gerilim direnci ve uzamadır.

Çekme Dayanımı: Çekme dayanımı numunenin kopmadan önceki dayanabildiği maksimum gerilimdir. Gerilim numunenin ilk kesitindeki birim alanına herhangi bir anda düsen yük miktarı olarak da tanımlanır. Çekme dayanımı değerleri gerileme karsı uzama grafiklerinden bulunur [27].

$$F / A = Stres$$

Burada, F - kuvvet; A - alan

$$\sigma = \varepsilon * E$$

Burada, σ - çekme gerilim direnci; ε – uzama; E - modül

Çekme Modülü (Young modülü): Çekme modülü, bir malzemenin orantısal limitinin altında kalan gerilim/dayanım oranıdır. Malzemenin deformasyona ne kadar iyi dayandıgını gösterir. Çekme modülü, belli bir oranda çekme geriliminin uzama degerine bölünmesi ile elde edilen degerdir.

Kopolimer numunelerinin çekme testi ASTM standardına uygun D 638-01 Plastiklerin Çekme Özelliklerinin test metoduna göre 5 mm/dk hızla yapıldı. Numunelerin çekme test çıktıları EK 1-8'de verilmiştir.

4.12. Kopolimer-ER numunelerinin Sertlik Tayini

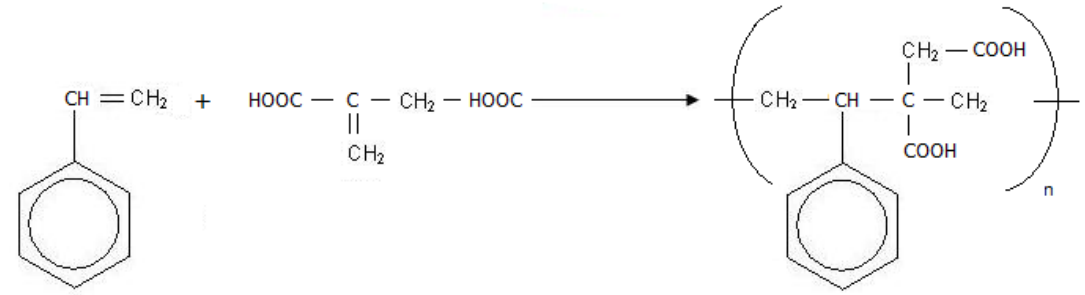
Sertliği ölçülecek numuneler Shore Durometer TH 210 sertlik tayini cihazına yerleştirildi ve en az 3 kez numunelere kuvvet uygulandı ve bu 3 değerin ortalaması hesaplanarak maddenin sertliği Shore-D değeri olarak alındı.

4.13. St/İA ve St/İA-ER numunelerinin Yumuşama Noktasının Tayini

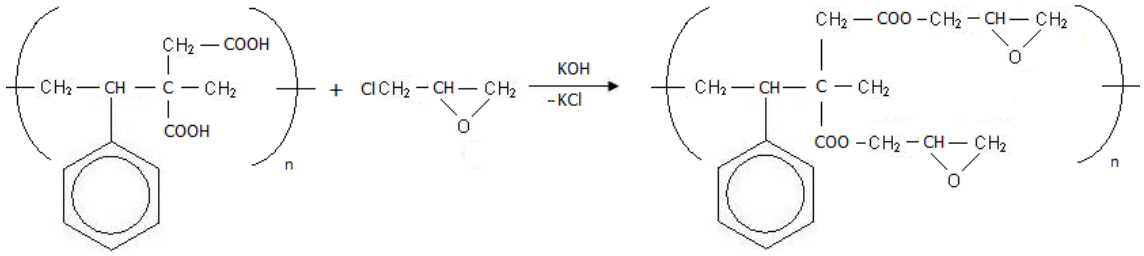
Analiz için hazırlanan numuneler cihazın gliserinle dolu kısmına daldırılarak numunelere 1 mm iğne batana kadar ısıtma yapıldı. Numuneye iğnenin 1 mm battığı andaki sıcaklık VİCAT'a göre yumuşama sıcaklığı olarak kaydedildi.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Stiren ve itakonik asidin kopolimerleşme reaksiyonu Şekil 5.1'de, St/İAGE'nin sentez reaksiyonu ise Şekil 5.2'de verilmiştir.



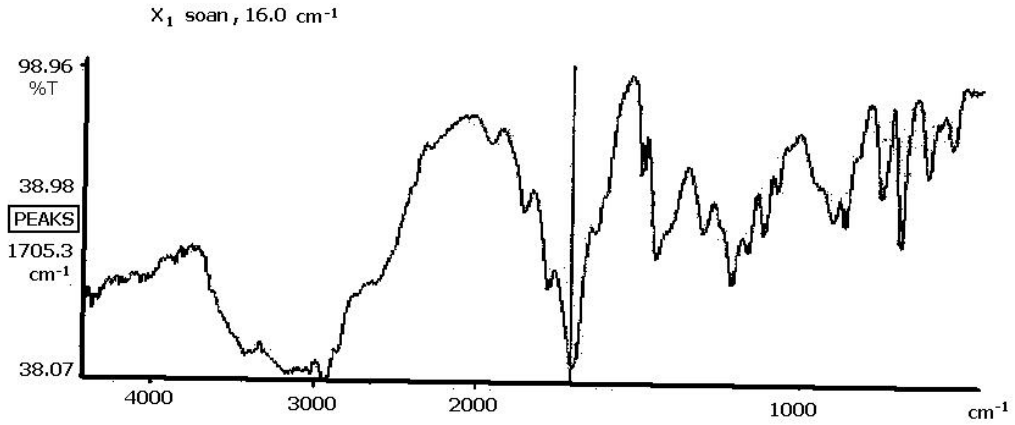
Şekil 5.1. St/İA kopolimerinin sentez reaksiyonu



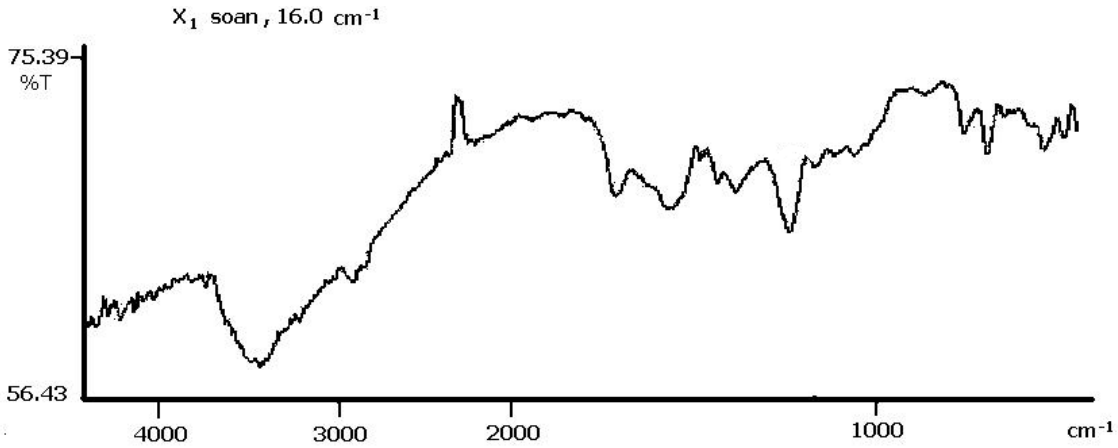
Şekil 5.2. St/İAGE kopolimerinin sentez reaksiyonu

5.1. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin IR analiz sonuçları

St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin molekül yapıları FTIR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır. Elde edilen FTIR spektrumları Şekil 5.3 ve 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.3. St/İA (6:4 mol oranında sentezlenen) Kopolimerinin FTIR spektrumu



Şekil 5.4. St/İAGE Kopolimerinin FTIR spektrumu

St/İA kopolimerinin FTIR spektrumunda (Şekil 5.3) karbonile komşu metilen grubu (-CH_2) 1433 cm^{-1}, asidin karbonil grubu (C=O) 1705 cm^{-1}'de şiddetli bant olarak, fenil çekirdeği 1500 cm^{-1}, asidin hidroksil grubu (OH) ise 3000-3400 cm^{-1}civarında geniş bant olarak görülmektedir.

St/İAGE kopolimerinin FTIR spektrumunda (Şekil 5.4) ise karbonile komşu metilen grubu (-CH_2) 1440 cm^{-1}, fenil çekirdeği 1500 cm^{-1}, epoksit 1246 cm^{-1}, ester grubu (C=O) 1731 cm^{-1}'de görülmektedir. 3000-3400 cm^{-1}civarındaki geniş bantın kaybolması İA'in karboksil grubunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

FTIR spektrumunda görünen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen gruplar Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin IR spektrumunda görülen bantlar

Fonksiyonlu grup	**St/İA için görülen Bantlar, cm^{-1}**	**St/İAGE için görülen bantlar, cm^{-1}**
Asidin OH grubu	3000-3400	
C = 0 asit	1705	
C=O gerilmesi ester		1731
Aromatik C=C	1500	1584
$-CH_2-$(karbonile komşu metilen grubu)	1433	1440
Epoksit		1246
Mono sübstitüe benzen	750	750

5.2. St/İA kopolimer verimine girdilerin mol oranının etkisi

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

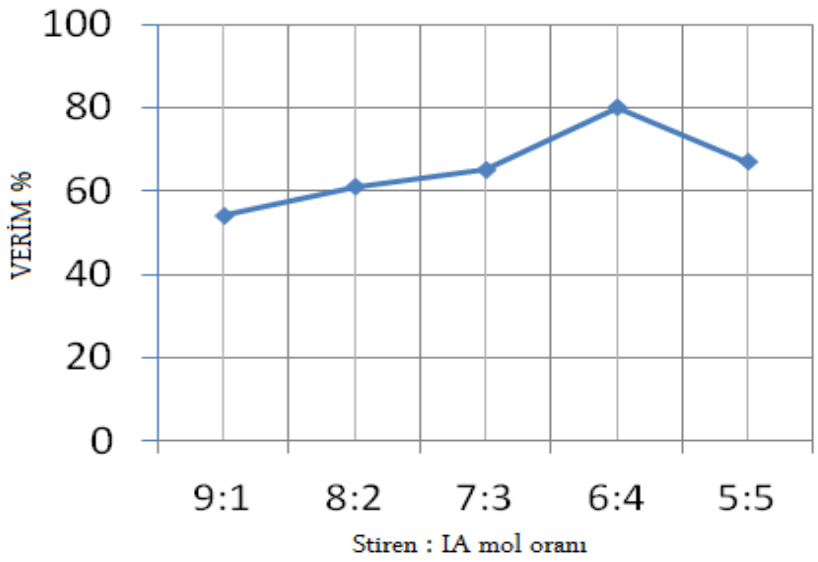
Sabit Tutulan Deney Şartları	
Benzoil peroksit (başlatıcı)	: girdi bileşenlerinin %0,5'i (kütlece)
Dioksan (çözücü)	: 10 mL
Reaksiyon sıcaklığı	: 70ºC
Reaksiyon süresi	: 8 saat

Sentezlenen St/İA kopolimerlerinin reaksiyon verimleri tayin edilmiş; elde edilen sonuçlar Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. St/İA'in farklı mol oranlarıyla elde edilen deney sonuçları

St :İA MOL ORANI ETKİSİ									
No	**Stiren**			**İA**		**St/İA mol oranı**	**BO**	**Kopolimer verimi**	
	mol	g	mL	mol	G		g	g	%
1	0,09	9,37	10,3	0,01	1,30	9:1	0,053	5,768	54
2	0,08	8,33	9,2	0,02	2,60	8:2	0,055	6,74	61
3	0,07	7,29	8,1	0,03	3,90	7:3	0,056	7,274	65
4	0,06	6,25	6,9	0,04	5,20	6:4	0,057	9,223	80
5	0,05	5,21	5,8	0,05	6,20	5:5	0,059	7,867	67

Tablo 5.2'e göre kopolimer verimi en az %54 olmuş, en yüksek verim ise %80 olarak St:İA=6:4 oranında görülmüştür. Tablo 5.2'deki değerler sonuç olarak Grafik 5.1'de gösterilmiştir.



Grafik 5.1. Stiren:İA mol oranının kopolimer verimine etkisi

1:1-3:1 mol oranlarında sentezlenen kopolimerler kurutma işleminden sonra beyaz renkli toz halinde, diğer iki oranda ise kopolimerler ise şeffaf camsı yapıda elde edilmiştir.

5.3. St/İA kopolimerlerinin asit sayıları tayini

Değişik mol oranlarındaki stiren/İA kopolimer numunelerinin yapısında bulunan karboksil grubu miktarının tespit edilmesi amacıyla asit sayısı tayini yapılmıştır. St:İA = 6:4 mol oranı için kopolimerin asit sayısı ve %COOH hesaplaması aşağıda verilmiştir:

m= 0,1020 gr polimer

V_1= 30 mL KOH

N_1= 0,08162 N KOH

V_2= 21,2 mL HCl

N_2= 0,09774 N HCl

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{(0{,}08162 \cdot 30 - 0{,}09774 \cdot 21{,}2)}{0{,}1020}$$

$$= 210{,}5\ \text{mgrKOH}/_{\text{grkopolimer}}$$

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

$$\%\ \text{COOH} = \frac{(0{,}08162 \cdot 30 - 0{,}09774 \cdot 21{,}2)\ 10\text{-}3 \cdot 45 \cdot 100}{0{,}1020}$$

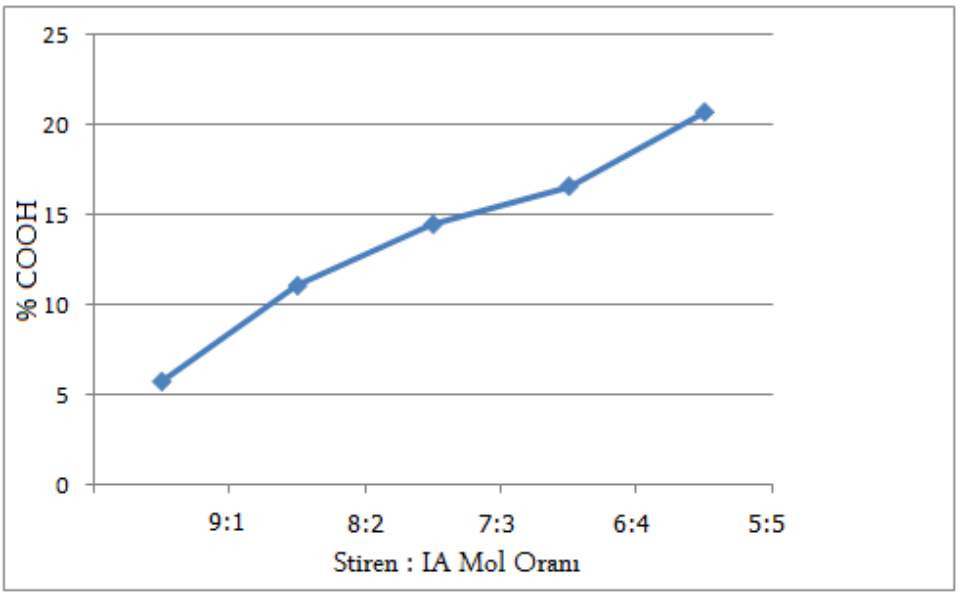
$$= \%16{,}6$$

Girdilerin diğer mol oranları için asit sayılarının tayin edilmesinde aynı yöntem uygulanmış ve hesaplanan değerler Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. St/İA kopolimerlerinin asit sayısı

Stiren : IA mol oranı	Asit sayısı, mgKOH/g kopolimer	%COOH
9:1	74	5.8
8:2	139,8	11.1
7:3	178,3	14.5
6:4	210,5	16.6
5:5	260	20.7

Tablo 5.3'e göre itakonik asidin stirene göre mol oranı arttıkça asitlik özelliğinin de arttığı açıkça görülmektedir. En yüksek asitlik özelliğinin St:İA = 5:5 oranında olduğu tespit edilmiş ve asit %'si 20,7 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Grafik 5.2'den de görülmektedir.



Grafik 5.2. St:İA mol oranı - % COOH ilişkisi

5.4. St/İAGE numunesinde asit sayısı ve epoksit grubu tayini

6:4 mol oranında sentezlenen St/İA kopolimerinin ECH'le reaksiyonu sonucu elde edilen St/İAGE'nin yapısındaki epoksit grubu tayinindeki sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Kopolimer numunesi – 0,2053 g

Kontrol için harcanan 0,1N KOH hacmi – 78,2 mL

Numune için harcanan 0,1N KOH hacmi – 75,1 mL

Numunedeki %ES = 6,49 olarak hesaplanmıştır.

St/İAGE kopolimeri için asit sayısı ise "Materyal ve Metot"'da belirtilen titrasyon yöntemiyle tayin edilmiş, 6:4 mol oranında sentezlenen St/İA kopolimeri

için hesaplanan asit sayısının 210,5 mg KOH/g'dan 51,7 mg KOH/g (%COOH = 4,2)'a azalması görülmüştür.

Elde edilen tüm sonuçlar kopolimerin yapısına epoksit grubunun bağlandığını göstermektedir.

5.5. ST/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin termal özellikleri

ST/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin yumuşama sıcaklıkları tayin edilerek Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. ST/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin yumuşama sıcaklıkları

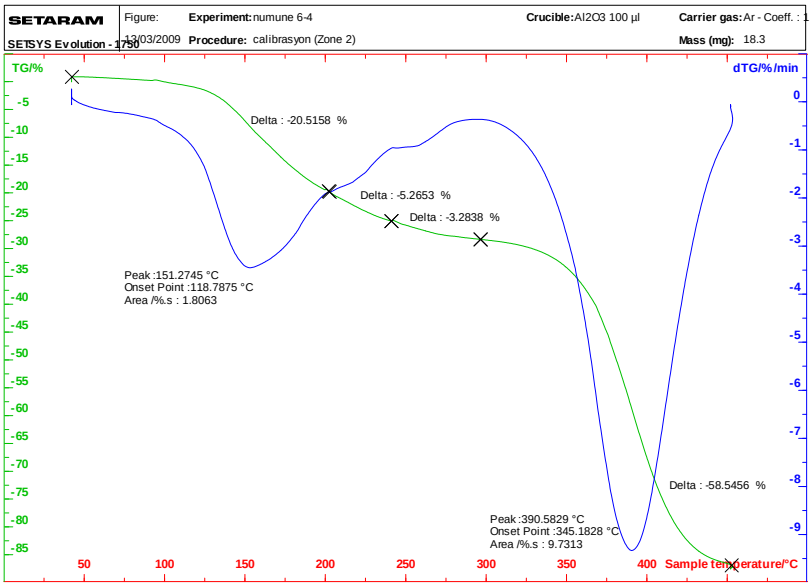
St : IA mol oranı	Yumuşama sıcaklığı, ºC
9:1	145
8:2	130
7:3	127
6:4	120
5:5	115
St/İAGE	180
PS*	240

*PS – saf polistiren

Tablo 5.4'den görüldüğü gibi, St/İA kopolimerlerinde en yüksek yumuşama sıcaklığı 9:1 mol oranında sentezlenen kopolimerde görülmüştür. Kopolimer yapısına epoksit grubunun bağlanması, erime sıcaklığını 6:4 oranında elde edilen St/İA kopolimerine göre yaklaşık 1,5 katına yükseltmiştir.

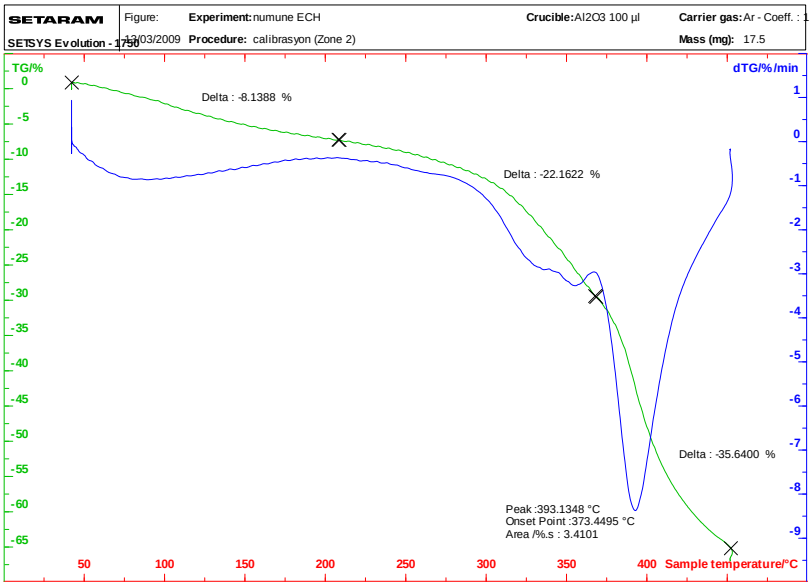
5.6. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin TGA ve DSC analiz sonuçları

6:4 mol oranında sentezlenen St/İA ve St/İAGE numunelerinin TGA eğrileri Şekil 5.5 ve 5.6'de, DSC eğrileri ise Şekil 5.7 ve 5.8'de verilmiştir. Her iki polimer için TGA eğrilerinden elde edilen farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları sonuçları Tablo 5.5'de, DSC yorumları ise Tablo 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.5. St/İA kopolimerinin TGA analiz eğrisi

St/İA kopolimerinin TGA eğrisinde iki farklı bozunma basamağı görülmektedir. İlk bozunma basamağı 125-250ºC aralığında olup bozunma %25, II aşama ise 350-450ºC aralığında olup bozunma yaklaşık %50 olarak görülmektedir. %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 380ºC'dır. 500ºC'da toplam kütle kaybı %87'dir.



Şekil 5.6. St/İAGE kopolimerinin TGA analiz eğrisi

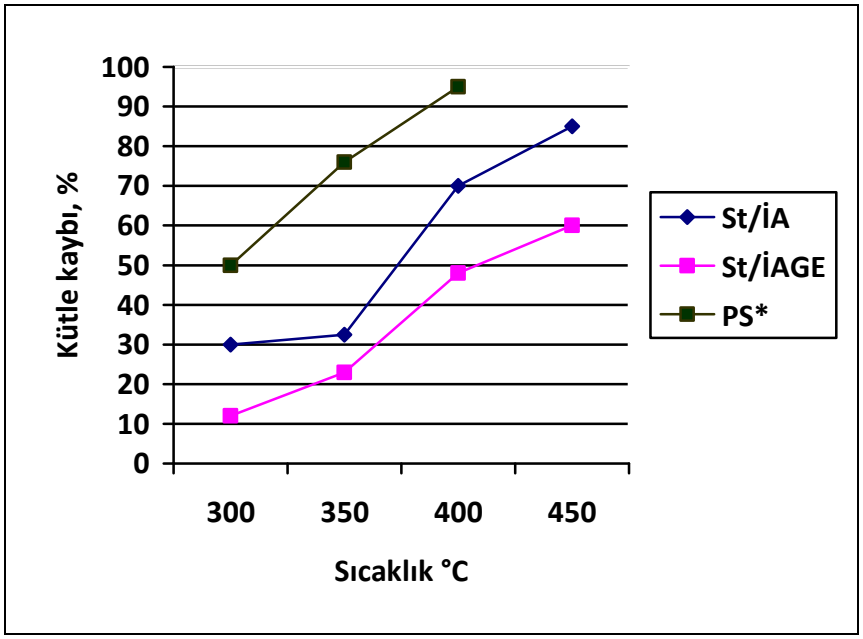
St/İAGE kopolimerinin TGA eğrisinde de iki bozunma basamağı görülmekte, fakat St/İA kopolimerinin TGA eğrisinden farklı olarak çok keskin ayırım olmamaktadır ki, bu da yapıda çok az karboksil grubunun olması ile açıklanabilir. İlk basamak 50-200ºC aralığında olup bozunma %7, II basamak ise 275-425ºC aralığında olup bu basamak için bozunma yaklaşık %50 olarak görülmektedir. %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 405ºC'dır. 500ºC'da toplam kütle kaybı %65'dir.

Poliitakonik asitle (PİA) karşılaştırma yaptığımızda ise, St/İA kopolimerinin termal olarak çok daha kararlı olduğunu görmekteyiz. PİA'in %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 190ºC'dır (Larez ve ark 2002). Yapılan kısıtlı sayıdaki diğer çalışmalarda ise İA kopolimerlerinin TGA analizi yapılmamıştır.

Tablo 5.5. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin TGAanalizine göre kütle kayıpları

Polimer	**Kütle kaybı, %**			
	300°C	**350°C**	**400°C**	**450°C**
St/İA	30	32,5	70	85
St/İAGE	12	23	48	60
PS*	50	76	95	-

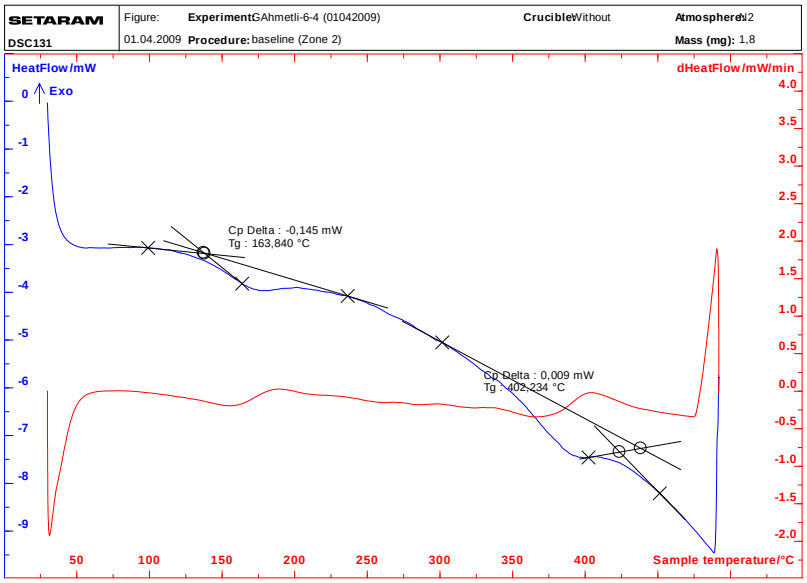
*PS – saf polistiren



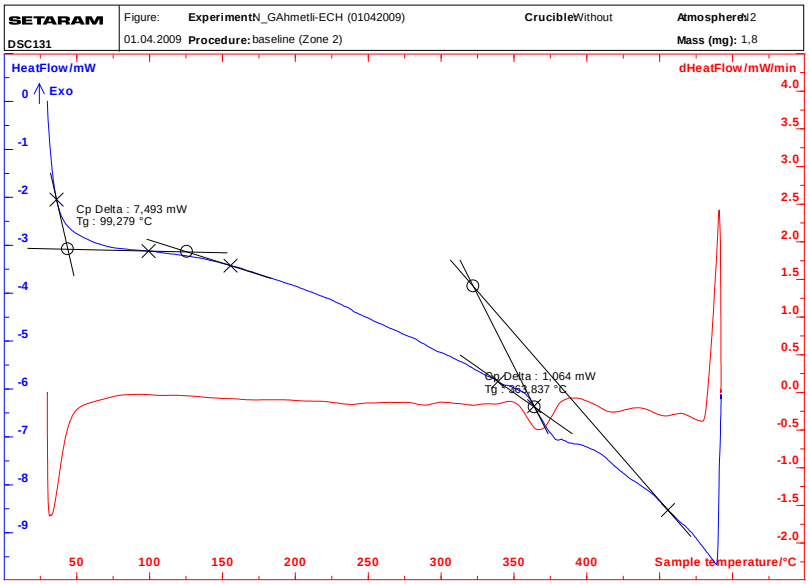
Grafik 5.3. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin ve PS'nin TGA analizine göre kütle kayıpları

Her iki kopolimerde de yaklaşık 100- 250°C'da -COOH grubu bozunmakta, 300-450°C'da ise kopolimer molekülü parçalanmaktadır. Tablo 5.5'deki TGA sonuçlarından görüldüğü gibi St/İAGE kopolimeri St/İA kopolimerine göre yüksek sıcaklıklara termal olarak daha dayanıklıdır. Kopolimerler saf PS ile karşılaştırıldığında, her iki kopolimerle daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) polimerler için ayırdedici bir özelliktir. Her polimerin farklı bir T_g'ı vardır. Polimerler T_g'nın altındaki sıcaklıklarda sert ve kırılganken, T_g'nın üstündeki sıcaklıklarda yumuşak ve esnektirler. Sentezlenen kopolimerlerin DSC eğrilerinden görüldüğü gibi (Şekil 5.6 ve 5.7), T_g değerleri farklılık göstermektedir. Polistirenin T_g değeri ile karşılaştırdığımızda, St/İA için T_g değeri 163,8ºC olup PS'den yüksek olduüu belirlenmiş, St/İAGE için ise T_g değeri görülmemiştir. Her iki kopolimerin T_m erime sıcaklıkları ise PS'den çok yüksek olmaktadır (Tablo 5.6).



Şekil 5.7. St/İA kopolimerinin DSC analiz eğrisi



Şekil 5.8. St/İAGE kopolimerinin DSC analiz eğrisi

Tablo 5.6. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları

Polimer	**T_g, °C**	**T_m, °C**
St/İA	163,8	402
ST/İAGE	-	363,8
PS*	100	180

*PS – saf polistiren

5.7. St/İA kopolimerlerinin kaplama özellikleri

St/İA kopolimerinin kaplama özelliklerinin incelenmesi için 5:5 ve 6:4 mol oranında sentezlenen kopolimerler seçildi, çünkü bu şartlarda elde edilen kopolimerlerin diğer mol oranlarında sentezlenen kopolimerlerden farklı olarak kurutuldukları kaba yapışma özelliklerinin olduğu görüldü. Girdilerde İA'in mol aranı arttıkça kopolimerlerdeki asit miktarı da artmaktadır. Ahmetli ve ark (2008) yaptıkları çalışmada da epiklorhidrin, maleik anhidrit ve asetik anhidrit ile modifiye edilmiş polistiren (PS) kaplamaların adhezyon ve antikorozyon özelliklerinin polimerin yapısına bağlanan fonksiyonel grup miktarıyla bağlantılı ve yapısında karboksil grubu içeren modifiye PS'lerin adhezyon özelliklerinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Saf PS ise adhezyon özelliğine sahip olmayıp adhezyon değeri %2'dir.

Girdilerin her iki mol oranında sentezlenen kopolimerlerin çelik plaka yüzeyine yapışma özelliğinin çok yüksek olduğu (%100) görüldü. Korozyon testinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. St/İA kopolimerlerinin kaplama özellikleri

St:İA mol oranı	% COOH	Adhezyon, %	Korozyon test sonuçları				
			%3 NaCl	%10 NaOH	%10 HCl	Atmosfer	Saf su
6:4	16,6	100	-	-	-	++	++
5:5	20,7	100	-	-	-	++	++

++ : çok iyi , +- : orta , -:kötü

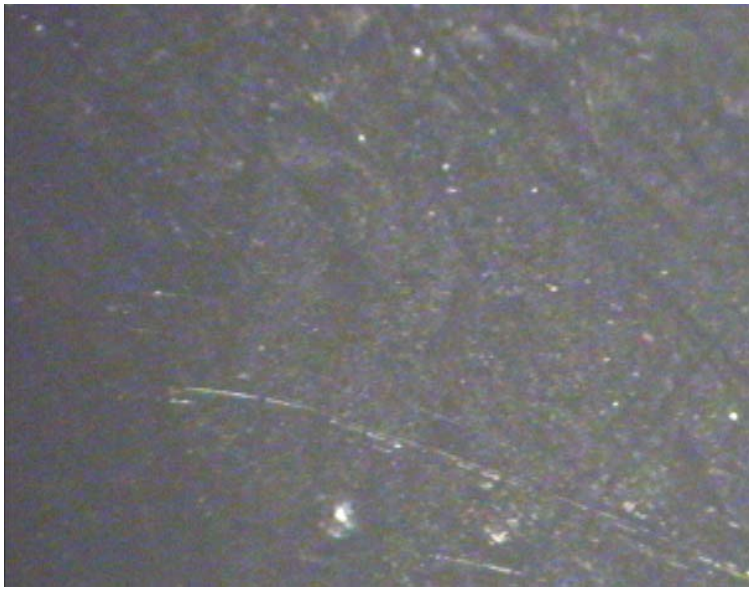
Polimerlerin kimyasal dirençleri reaktif maddenin cinsine ve konsantrasyonuna, polimerik yapıya, sıcaklığa, uygulanan gerilmeye, yüzey pürüzlüğüne ve morfolojisine bağlıdır. Tablo 5.7'den görüldüğü gibi girdilerin denenen mol oranlarında elde edilen kopolimerlerin korozyon direnci saf su ve atmosfer ortamında çok yüksektir. Fakat korozyon testi sonucu kaplamaların kimyasal etkisine dayanıksız oldukları belirlendi. Bazik ortamda kaplamaların bozulması yapıdaki asit grubunun NaOH'le reaksiyona girmesi ile yorumlanabilir.

Deniz suyu içinde hemen hemen bütün elementler değişik oranlarda bulunur. Bunların çoğunun korozyon üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Deniz suyu içinde bulunan tuzların yaklaşık % 70'ini sodyum klorür oluşturur. İyon olarak da en çok klorür iyonu bulunur. Deniz suyu içinde bulunan iyonların kütlesel olarak yaklaşık yarısı klorür iyonudur. Boyalı yüzeylerin deniz ortamlarındaki, yani NaCl ortamında korozyonu katodik reaksiyon sonucu oluşan OH- iyonları veya NaOH ortamın bazikliğini arttırır. Yüksek alkali özellikteki şartlar, boya tabakasını çelik yüzeye bağlayan bağları bozar ve boya tabakasının kalkmasına neden olur. St/İA kopolimer kaplamanın tuz çözeltisinde diğer bir bozulma nedeni olarak kaplama yapısındaki –COOH gruplarının iyon değiştirme özelliği sayesinde yapısına Na^+ iyonlarının dahil olması ve yüzeyinin tuz kristalleri ile örtülerek yapısının bozulması düşünülebilir.

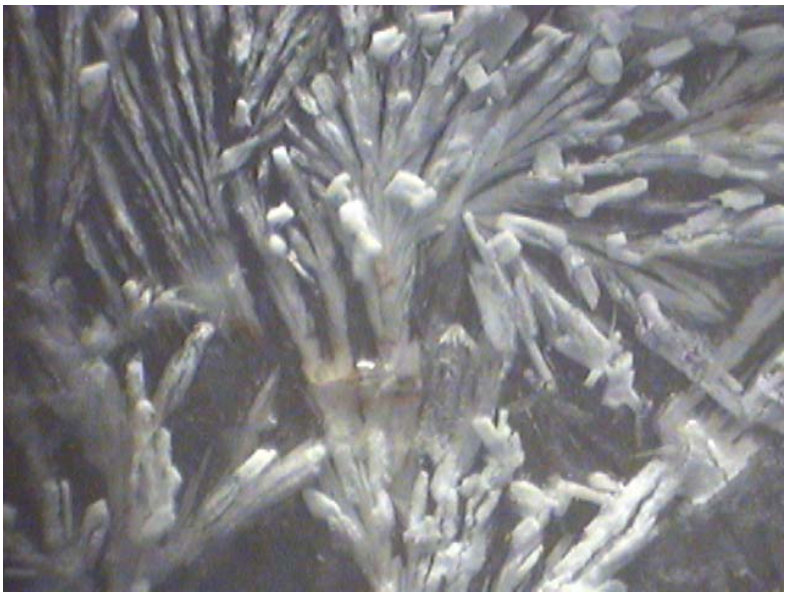
Sonuncu yorumu kaplamaların mikroskop görüntüleri de desteklemektedir. Asit ve baz çözeltilerinde kaplamaların bozulma şekli tuz çözeltisinden farklıdır.

Asidik ve bazik ortamda bozulma pul-pul kabarma şeklinde, tuz ortamında ise kristal parçacıkların oluşumu görülmektedir.

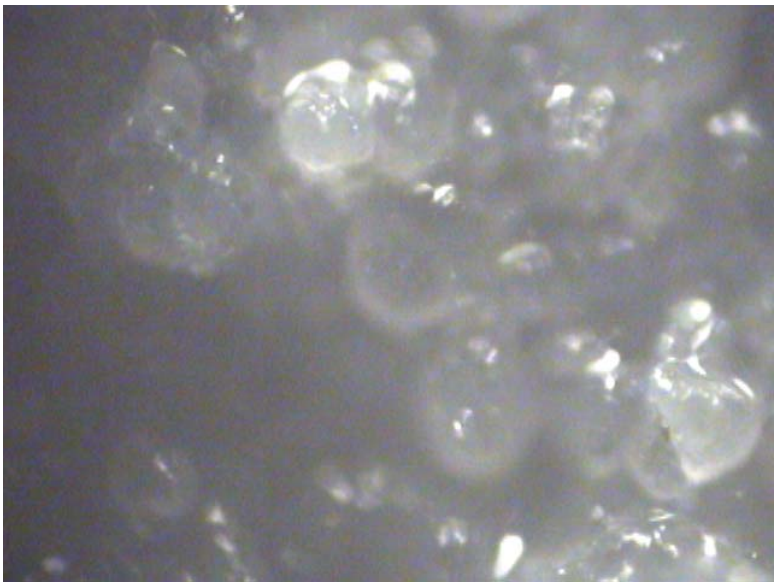
6:4 oranı örneğinde kopolimer kaplamaların mikroskopla incelenen hava, %3'lük NaCl, %10'luk HCl, %10'luk NaOH ve saf sudaki görüntüleri (1x40 boyutunda büyütülmüş) Şekil 5.9-5.13'de verilmiştir.



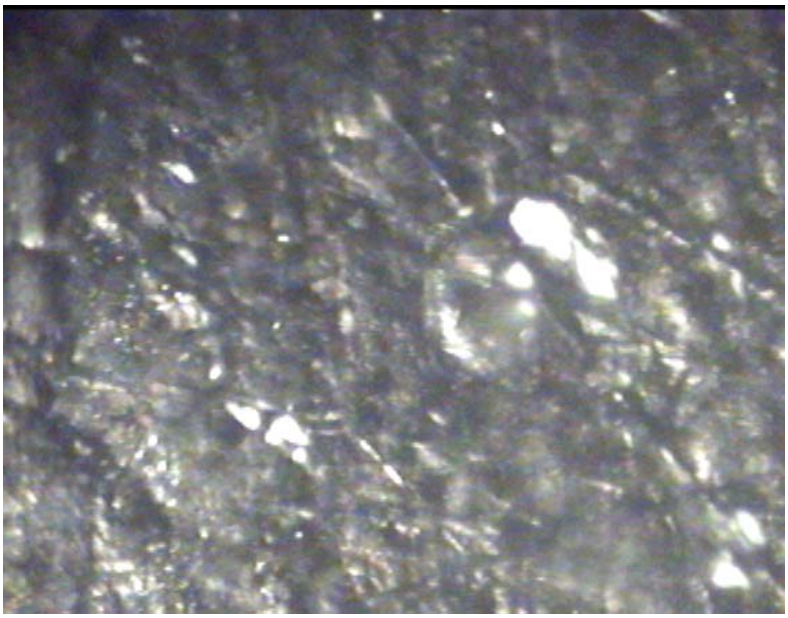
Şekil 5.9. Kopolimerin atmosfer ortamındaki görüntüsü



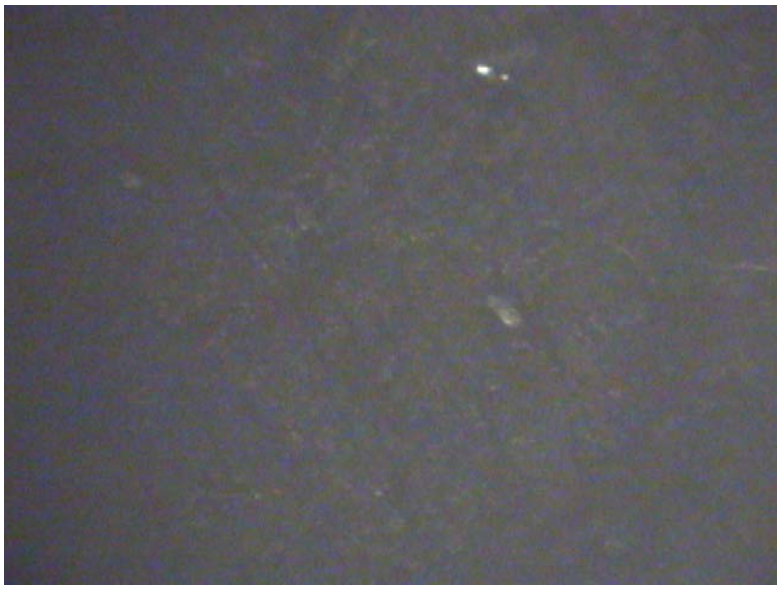
Şekil 5.10. %3'lük NaCI çözeltisindeki kaplama



Şekil 5.11. %10'luk NaOH ortamındaki kaplama



Şekil 5.12. %10'luk HCI çözeltisindeki kaplama



Şekil 5.13. Saf su ortamındaki kaplama

5.7. Kopolimerlerle modifiye edilen ER kompozitlerinin çekme test sonuçları

Çekme testinde numuneler cihazın analiz haznesine yerleştirilerek yukarı doğru çekme yapılır, numunelerin koptuğu andaki uygulanan kuvvet ve uzama miktarı kaydedilir. St/İA ve St/İAGE ile modifiye edilen ER kompozitlerinin çekme testi de bu şekilde yapılarak elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 5.8 ve 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.8. St/İA –ER numunelerinin çekme test sonuçları

Numune No	**Kopmada uzama, mm**	**Kopmada uzama, %**	**Maks.muk., kg/mm^2**	**Maks.muk., N/mm^2**	**e-mod**
0*	0,324	0,219	1,90	18,63	7,000
1	0,385	0,260	11,90	116,69	23,468
2	0,622	0,42	33,40	327,52	37,330
3	0,520	0,352	32,30	316,73	39,643

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tablo 5.9. St/İAGE –ER numuneleri çekme test sonuçları

Numune No	Kopmada uzama, mm	Kopmada uzama, %	Maks. muk., kg/mm^2	Maks. muk., N/mm^2	e-mod
0*	0,324	0,219	1,90	18,63	7,000
1	0,696	0,470	7,50	73,54	14,667
2	0,765	0,18	12,8	125,52	29.286
3	0,831	0,562	20,30	199,06	20,067
4	1,081	0,730	19,30	189,26	28,214

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Elde edilen analiz sonuçlarından görüldüğü gibi saf ER daha düşük kopma mukavemetine ve uzamaya sahip olduğu halde, kopolimerlerle modifiye ER'nin daha yüksek kopma mukavemeti ve uzamaya sahip olduğu görülmektedir. Tablo 5.8 ve 5.9'dan görüldüğü gibi, çekme testinde en iyi sonuçlar St/İA %20 ve St/İAGE %25 oranında modifikatör olarak kullanıldığı numunelerle elde edilmiştir. Tüm numunelerde kopolimer miktarları arttıkça e-modül değerinin de arttığı görülmektedir ki, bu da kompozitlerde elastikiyetin arttığını göstermektedir.

5.7. Kopolimerlerle modifiye edilen ER kompozitlerinin sertlik tayini

Kopolimerlerle modifiye ER numunelerinin sertlik tayini yapılarak elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 5.10 ve 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.10. St/İA –ER numunelerinin sertlikleri

Numune No	Sertlik, Shore D
0*	22,1
1	67,5
2	73,5
3	74,5

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tablo 5.11. St/İAGE –ER numunelerinin sertlikleri

Numune No	Sertlik, Shore D
0*	22,1
1	64,5
2	69
3	72
4	73

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tablo 5.10 ve 5.11'den görüldüğü gibi, her iki kopolimer ER'de modifikatör olarak kullanıldığında, saf ER'nin sertliği 22,1 Shore D'den en az 3 katına artmıştır. Kopolimerleri karşılaştırdığımızda, her iki kopolimer için oluşturulan numunelerde benzer sertlik değerleri görülmekte, numunelerde modifikatör miktarı arttıkça ise sertlikleri de buna bağlı olarak artmaktadır.

5.8. Kopolimerlerle modifiye edilen ER kompozitlerinin yumuşama noktaları

Modifiye ER numunelerinin Vicat yumuşama noktaları ise Tablo 5.12 ve 5.13'de verilmişir.

Tablo 5.12. St/İA-ER numunelerinin yumuşama noktası

Numune No	Vicat yumuşama noktası, ^{o}C
0*	45
1	52,3
2	60
3	66,1

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tablo 5.13. St/İAGE-ER numunelerinin yumuşama noktası

Numune No	Vicat yumuşama noktası, ºC
0*	45
1	61
2	65,5
3	69
4	72,2

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tablo 5.12 ve 5.13'den görüldüğü gibi, her iki kopolimer ER'de modifikatör olarak kullanıldığında, saf ER'nin yumuşama noktası önemli derecede yükselmiştir. Kopolimerleri karşılaştırdığımızda, St/İAGE ile daha iyi sonuçlar görülmektedir. Her iki kopolimerle yapılan numunelerde modifikatör miktarı arttıkça, yumuşama noktası da yükselmektedir.

6. SONUÇLAR

Yapılan tez çalışmasında stirenin itakonik asitle kopolimerleşme reaksiyonuna girdilerin mol oranının etkisi incelenmiş, kopolimer verimine göre en uygun şart belirlenmiştir. Reaksiyonda stiren:İA mol oranları 9:1 ile 5:5 arasında değiştirilerek radikalik başlatıcı miktarı %0,5; sıcaklık 70°C; süre ise 8 saat olarak sabit tutularak inceleme gerçekleştirilmiş, polimer sentezi için en uygun mol oranı şartının 6:4 olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen reaksiyon verimi St/İa kopolimeri için %80 tespit edilmiştir. Bu en uygun şartta elde edilen St/İA kopolimerinin ECH'le glisit esteri (St/İAGE) de sentezlenmiştir.

St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin yapısı FTIR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır. St/İA kopolimerinin FTIR spektrumunda karbonile komşu metilen grubu (-CH_2) 1433 cm^{-1}, asidin karbonil grubu (C=O) 1705 cm^{-1}'de şiddetli bant olarak, fenil çekirdeği 1500 cm^{-1}, asidin hidroksil grubu (OH) ise 3000-3400 cm^{-1}civarında geniş bant olarak görülmektedir. St/İAGE kopolimerinin FTIR spektrumunda ise karbonile komşu metilen grubu (-CH_2) 1440 cm^{-1}, fenil çekirdeği 1500 cm^{-1}, epoksit 1246 cm^{-1}, ester grubu (C=O) 1731 cm^{-1}'de görülmektedir. 3000-3400 cm^{-1}civarındaki geniş bantın kaybolması İA'in karboksil grubunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Değişik mol oranlarındaki St/İA kopolimer numunelerinin yapısında bulunan karboksil grupları için asit sayısı tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan İA'in stirene göre mol oranı arttıkça kopolimerlerin asitlik özelliğinin de arttığı görülmektedir. En yüksek asitlik özelliğinin girdilerin 5:5 mol oranında olduğu tespit edilmiş ve asit %'si 20,7 olarak hesaplanmıştır.

St/İAGE kopolimerinin yapısı kimyasal analiz metodu ile de aydınlatılmaya çalışılmış, asit sayısı ve epoksit grubu tayinleri yapılmıştır. Kopolimerdeki %ES =

6,49 olarak hesaplanmıştır. St/İAGE kopolimeri için asit sayısı 6:4 mol oranında sentezlenen St/İA kopolimeri ile karşılaştırıldığında, asit sayısının 210,5 mg KOH/g'dan 51,7 mg KOH/g (%COOH = 4,2)'a azalması görülmüştür. Elde edilen tüm sonuçlar kopolimerin yapısına epoksit grubunun bağlandığını göstermektedir.

St/İA kopolimerlerinin yumuşama sıcaklıkları tayin edilmiş, en yüksek değer 9:1 mol oranında sentezlenen kopolimerde görülmüştür. Kopolimer yapısına epoksit grubunun bağlanması, yumuşama sıcaklığını 6:4 oranında elde edilen St/İA kopolimerine göre yaklaşık 1,5 katına yükseltmiştir.

Kopolimerlerin termal özelliklerinin incelenmesi için TGA ce DSC analizleri de yapılmıştır. St/İA kopolimerinin TGA eğrisinde iki farklı bozunma basamağı görülmüştür. İlk bozunma basamağı 125-250ºC aralığında olup bozunma %25, II aşama ise 350-450ºC aralığında olup bozunma yaklaşık %50 olmuştur. 500ºC'da ise toplam kütle kaybı %87'dir. St/İAGE kopolimerinin TGA eğrisinde de iki bozunma basamağı görülmekte, fakat St/İA kopolimerinin TGA eğrisinden farklı olarak çok keskin ayırım olmamaktadır ki, bu da yapıda çok az karboksil grubunun olması ile açıklanabilir. 500ºC'da toplam kütle kaybı %65 olması St/İA kopolimerinden termal olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir. Kopolimerler saf PS ile karşılaştırıldığında, her iki kopolimerle daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir. Poliitakonik asitle (PİA) karşılaştırma yaptığımızda ise, St/İA kopolimerinin termal olarak çok daha kararlı olduğu görülmüştür.

Sentezlenen kopolimerlerin T_g değerleri farklılık göstermiştir. Polistirenin T_g değeri ile karşılaştırıldığında, St/İA için T_g değeri 163,8ºC olup PS'den yüksek olduğu belirlenmiş, St/İAGE için ise T_g değeri görülmemiştir. Her iki kopolimerin T_m erime sıcaklıkları ise PS'den çok yüksek olmaktadır

Girdilerin 6:4 ve 5:5 mol oranlarında elde edilen kopolimerlerle kaplanmış metal plakaların adhezyon özelliklerinin çok yüksek olduğu (%100) belirlenmiştir ki, bu da kopolimer yapısındaki –COOH gruplarının varlığı ile açıklanmaktadır, çünkü saf polistirenin adhezyonu %2 değerinde olmaktadır. Korozyon testi sonucu

kaplamaların saf su ve atmosfer ortamında 15 gün deney süresinde bozulmadıkları, fakat kimyasal etkisine dayanıksız oldukları belirlendi. Bazik ortamda kaplamaların bozulması yapıdaki asit grubunun NaOH'le reaksiyona girmesi ile yorumlanabilir.

St/İA ve St/İAGE kopolimerleri ticari epoksi reçinede modifikatör olarak kullanılmış, numunelerin çekme testleri yapılmış, sertlikleri ölçülmüş ve yumuşama noktaları tayin edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre saf ER daha düşük kopma mukavemetine ve uzamaya sahip olduğu halde, kopolimerlerle modifiye ER'ler daha yüksek kopma mukavemeti ve uzamaya sahip olmuşlardır. Çekme testinde en iyi sonuçlar St/İA %20 ve St/İAGE %25 oranında modifikatör olarak kullanıldığı numunelerle elde edilmiştir. Tüm numunelerde kopolimer miktarları arttıkça e-modül değerinin de arttığı görülmektedir ki, bu da kompozitlerde elastikiyetin arttığını göstermektedir. Her iki kopolimer ER'de modifikatör olarak kullanıldığında, saf ER'nin sertliği 22,1 Shore D'den en az 3 katına artmıştır. Kopolimerleri karşılaştırdığımızda, her iki kopolimer için oluşturulan numunerde benzer sertlik değerleri görülmekte, numunelerde modifikatör miktarı arttıkça ise sertlikleri de buna bağlı olarak artmaktadır. Benzer sonuçlar yumuşama noktalarında da görülmektedir. Her iki kopolimer ER'de modifikatör olarak kullanıldığında, saf ER'nin yumuşama noktası önemli derecede yükselmiştir. Kopolimerleri karşılaştırdığımızda, St/İAGE ile daha iyi sonuçlar görülmektedir. Her iki kopolimerle yapılan numunelerde modifikatör miktarı arttıkça, yumuşama noktası da yükselmektedir.

7. KAYNAKLAR

262, 1-3, 191-197.

Ahmetli, G., Kaya, A., Ozkececi, A., 2008. Adhesion and Corrosion Resistance Properties of Modified Polystyrenes, J Appl Pol Sci, 107, 3, 1373-1377.

Ahmetli, G., Tarlan, E., 2007. Fe(II/III) Adsorption onto Styrene/Divinyl Benzene Based Polymers, J Appl Pol Sci, 104, 4, 2696-2703.

Analizler. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.

Andjelkovic, D., Valverde, M., Henna, Ph., Li, F., 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., Panarin, E., 1990. Glycidyl methacrylate-styrene-ethylene Dimethacrylate Terpolymers Modified with Strong-acid Groups, Reac Polym, 12, 3, 247-260.

Brazıkin, E., Şulgina, E., 1982. Plastik Kütlelerin Teknolojisi, Kimya Yayınevi,

Chen, L., Wu, H.-X., Wang, T.-J., Jin, Y., Zhang, Y., Dou, X.-M., 2009. Granulation of Fe–Al–Ce Nano-adsorbent for Fluoride Removal from Drinking Water by Spray Coating on Sand in a Fluidized Bed, Powder Technol, 193, 59–64.

Cowie, J.M.G., McEwen, I.J., Yule, D.J., 2000. The Influence of Solvent on the Apparent Reactivity Ratios in Free Radical Copolymerisation Reactions Between Itaconic acid and 2-Hydroxyethyl Acrylate, Eur Polym J, 36, 1795-1803.

da Silva, L., da Silva, F.E., Franco, C.V., Nuernberg, R.B., Gomes, T., Miranda, R., da Silva Paula, M.M., 2009. Humidity and pH Sensor based on Sulfonated Poly-{styrene–acrylic acid} Polymer. Synthesis and Characterization, Mat Sci Eng C, 29, 599–601.

Devasia, R., C.P. Reghunadhan Nair, C.P., Ninan, K.N., 2002. Solvent and Kinetic Penultimate Unit Rffects in the Copolymerization of Acrylonitrile with Itaconic Acid, Eur Polym J, 38, 2003-2010.

Deveci, H., Ahmetli, G., Ersoz, M., Kurbanli, R., 2009. Synthesis and Metal Ions Sorption Properties of Styrene based Polymers, J Appl Pol Sci, 119, 3, 1192-1198.

Erbil, C., Terlan, B., Akdemir, Ö., Gökçeören, A.T., 2009. Monomer Reactivity Ratios of N-isopropylacrylamide–itaconic acid Copolymers at Low and High Conversions, Eur Polym J, 45, 1728-1737.

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.

Kantoğlu, Ö., Şen, M., Güven, Ö., 1999. Nucl Instrum Meth B, 151, 1-4, 218-221.

Kim, J.-S., Hong, M.-Ch., Yeon Hwa Nah, Y.H., 2002. Effects of Two Ionic Groups in an Ionic Repeat Unit on the Properties of Styrene Ionomers, Macromolecules, 35, 1, 155–160.

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

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

Kurbanlı,R., Mirzaoğlu,R., Karataş, İ., Kara,H., 2005. Polimer Kimyası Deneyler ve

Kotzeva , L., Mateva, R., 1988. On the Kinetics and Mechanism of Copolymerization of Vinyl Acetate and İtaconic Monomers, J Polym Sci A, 27,4, 1325-1332.

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

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

Larez, C.V., Canelon, F., Millan, E., Perdemo, G., Katime, I., 2002. New Results on the Polymerisation of the Itaconic Acid in Aqueous Medium, Polym Bull, 49, 2-3, 119–126.

Lopez-Carrasquero, F., de Ilarduya, A.M., Cardenas, M., Carrillo, M., Arnal, M.L., Laredo, E., Torres, C., Mendez, B., Müler, A.J., 2003. New Comb-like Poly(*n*-alkyl itaconate)s with Crystalizable Side Chains, Polymer, 44,17, 4969-4979.

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

Mahdavian, A., 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.

Marvel, C., Shepherd, T., 1959. Polymerization Reactions of Itaconic Acid and Some of Its Derivatives, J Org Chem, 24, 5, 599-605.

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

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

Mehmetov, S., Zeynalova, M., 1981. Plastik Kütlelerin Teknolojisi, Bakü.

Mindlin, S., 1973. Polimerlerin Üretim Teknolojisi, Kimya Yayınevi, St.-Petersburg.

Miranda B., Gargallo, L., Urzu, M., Leiva, A., Gonzalez-Nilo, F., Radic, D., 2003. N-1-Alkylitaconamic acids-co-styrene Copolymers. Surface Characterization, Polymer, 44, 3969-3975.

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

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

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

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

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

Qi, X., Jia, X., Yang, Y., Niu, L., 2009. Formation and Recovery of Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} Macromolecular Complexes with Polystyrene and Acrylic acid, Hydrometallurgy, 96, 269–274.

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

Roberge, S., 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.

Saçak, M., 2005. Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara.

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

Shi, Y., Wu, Y., Hao, J., Li, G., 2005. Kinetics of Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Cosurfactant, Colloid Surface A,

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

Söylemez, A.E., 2007. Kopolimer/Organo-silikat Hibrit Nanokompozitlerin Lamellerarası Kopolimerizasyon Yöntemiyle Sentezi ve Karakterizasyonu, YL Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
St.-Petersburg.

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

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

Şen, M., Yakar, A., 2005. Enhancement of Copolymerization of İtaconic Acid with *N*-vinyl 2-pyrrolidone by Radiation in the Presence of Cross-linking Agent, Nucl Instrum Meth B, 234, 3, 226-234.

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

Uyanık, N., Erbil, C., 2000. Monomer Reactivity Ratios of Itaconic Acid and Acrylamide Copolymers Determined by Using Potentiometric Titration Method, Eur Polym J, 36, 12, 2651-2654.

Velada J.L., Hernaez E., Cesteros L.C., Katime, I., 1996. A study of the thermal degradation of several poly(monoalkylaryl itaconates), Polym Degrad Stabil, 52, 3, 273-282.

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

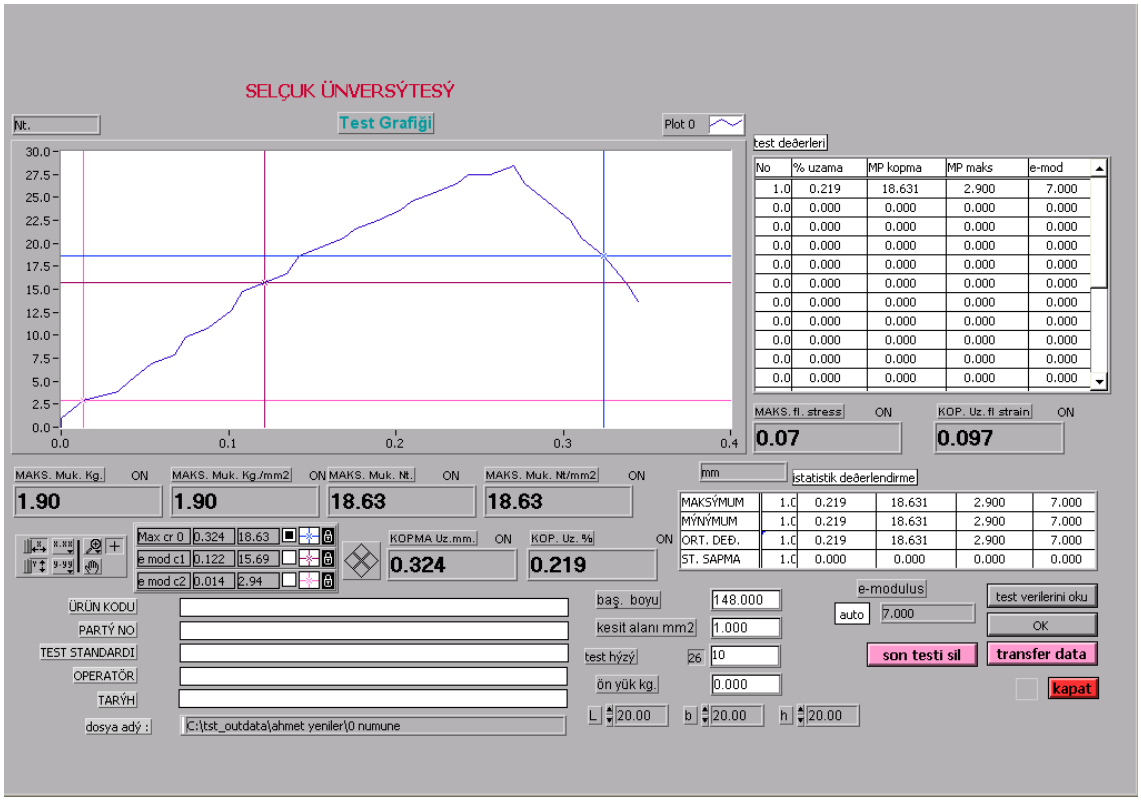
Vonski, E.V., 1998. Kimya Ansiklopedisi, Sovyet Ansiklopedisi Yayınevi, Moskova.

Yazıcıgil, Z., Ahmetli, G., 2008. Synthesis of the Fatty Acid Compounds Obtained from Sunflower Oil Refinig Products, J Appl Pol Sci, 108, 1, 541-547.

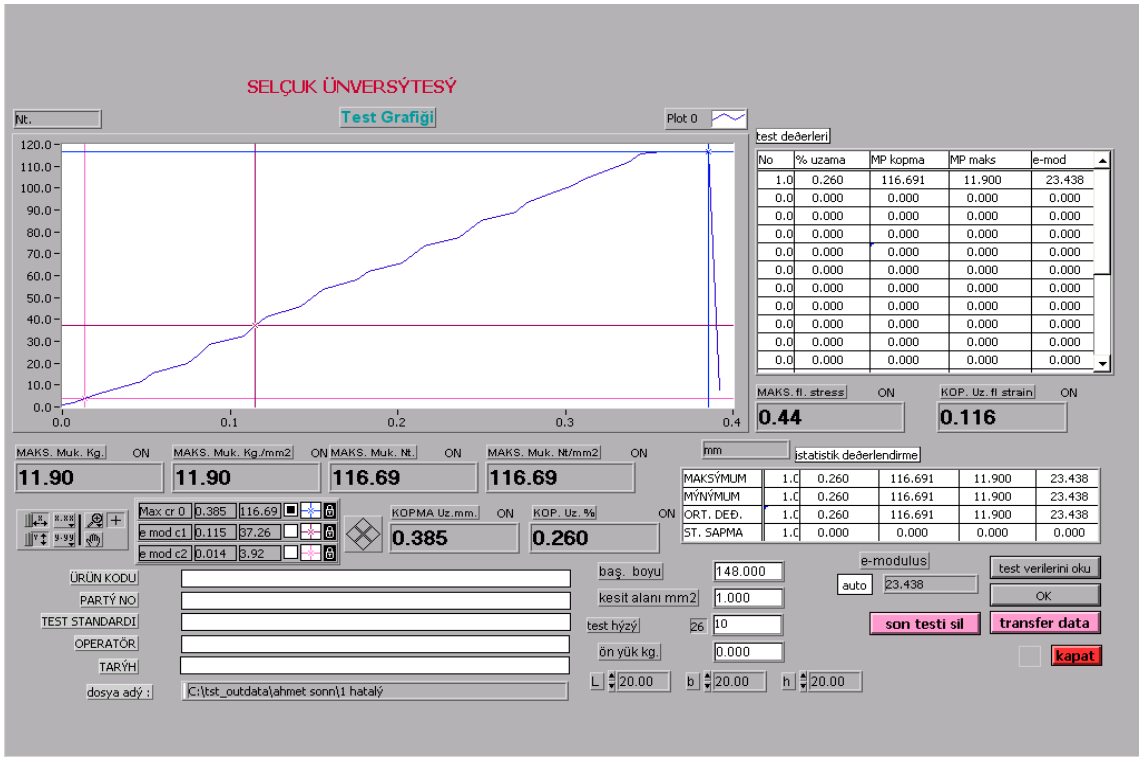
Yazıcıgil, Z., Ahmetli, G., Kara, H., Kocak, A., 2006. Investigation of Synthesis of Copolymers from the Waste Products of Industrial Oil Refinement having Adhesion Properties and Strength to the Thermal Destruction", J Polym Environ, 14, 353-357.

8. EKLER

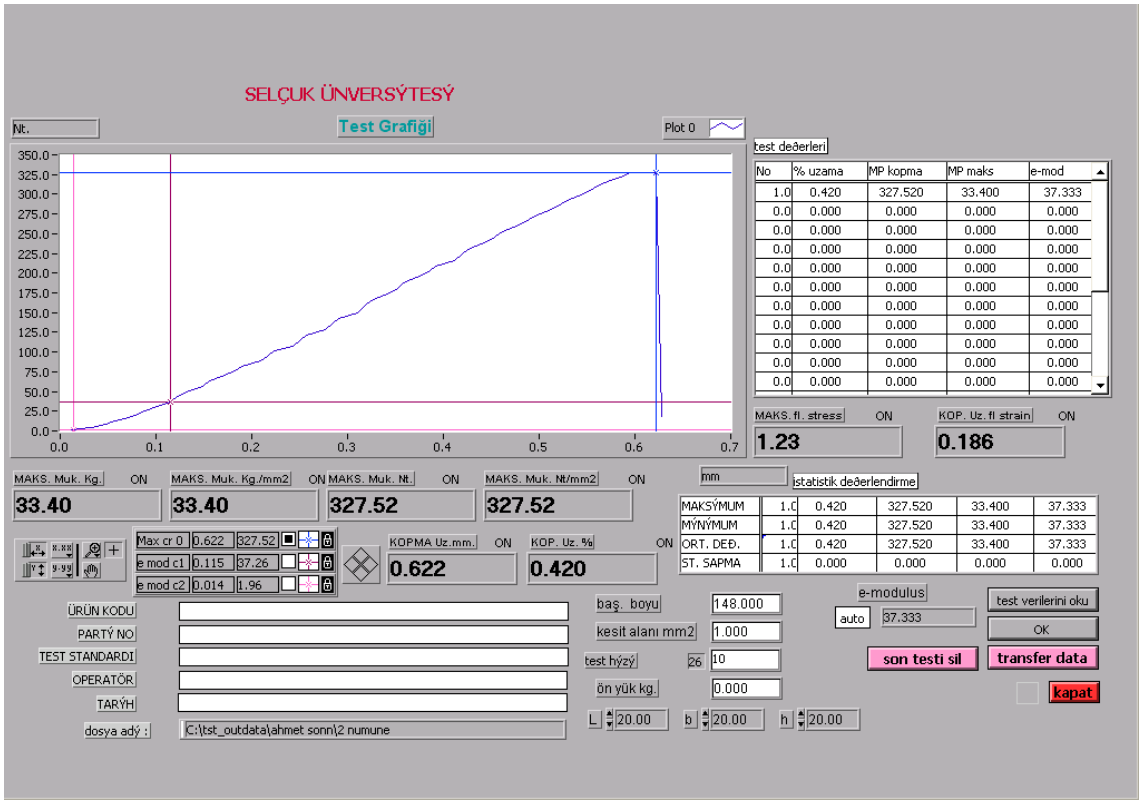
EK 1. Saf ER'nin çekme test grafiği



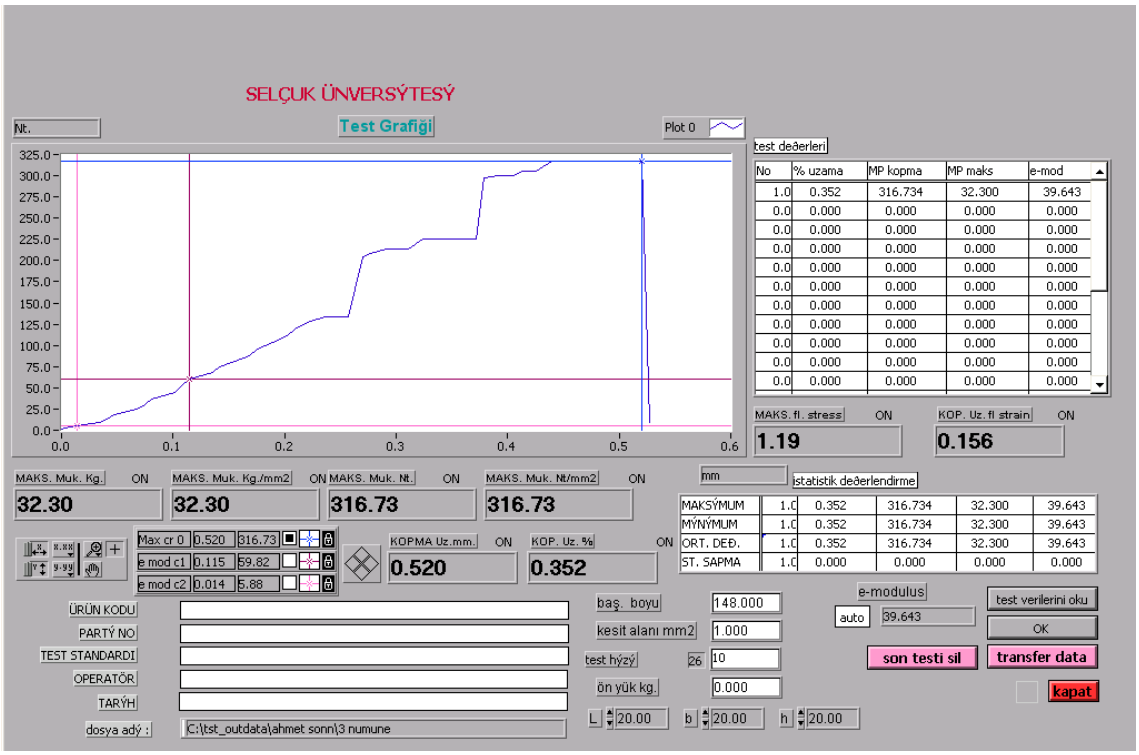
EK 2. St/İA 1 No'lu numunenin çekme test grafiği



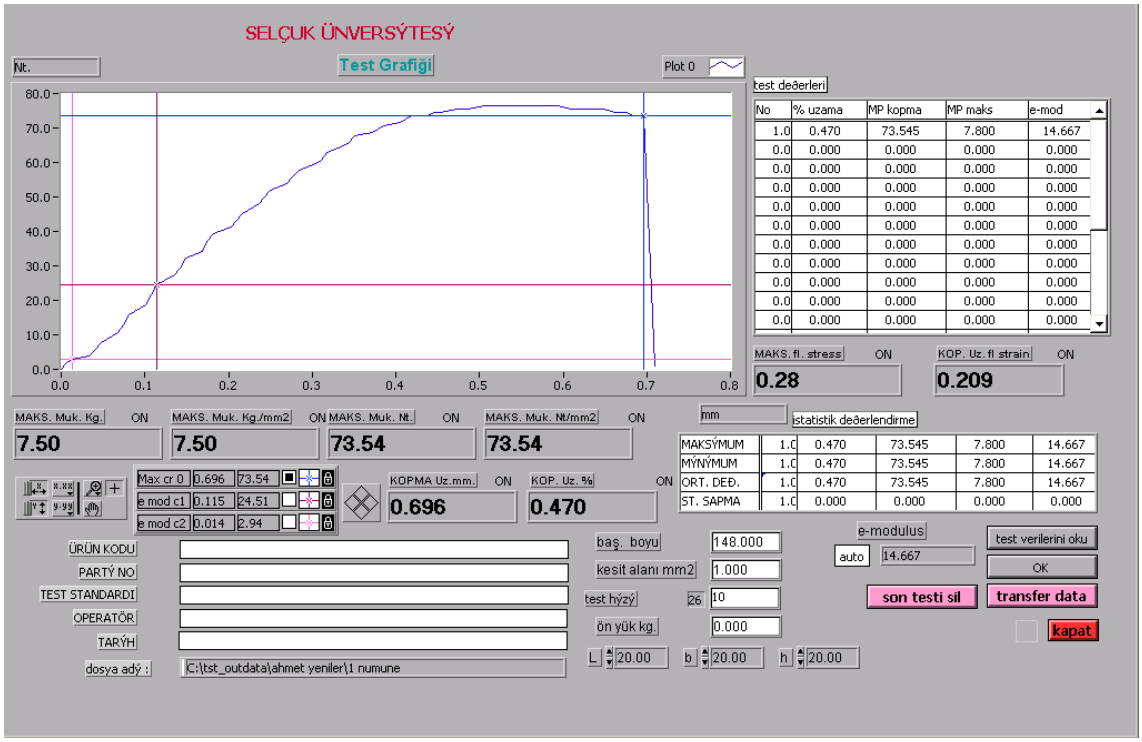
EK 3. St/İA 2 No'lu numunenin çekme test grafiği



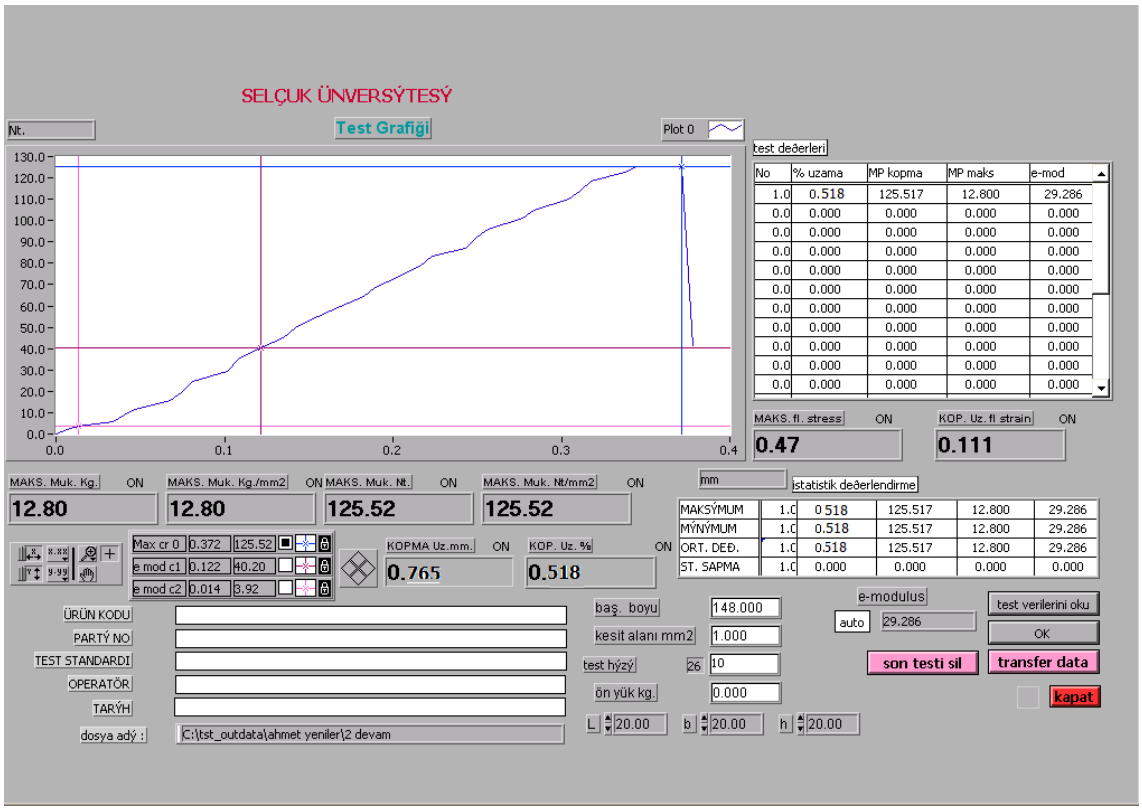
EK 4. St/İA 3 No'lu numunenin çekme test grafiği



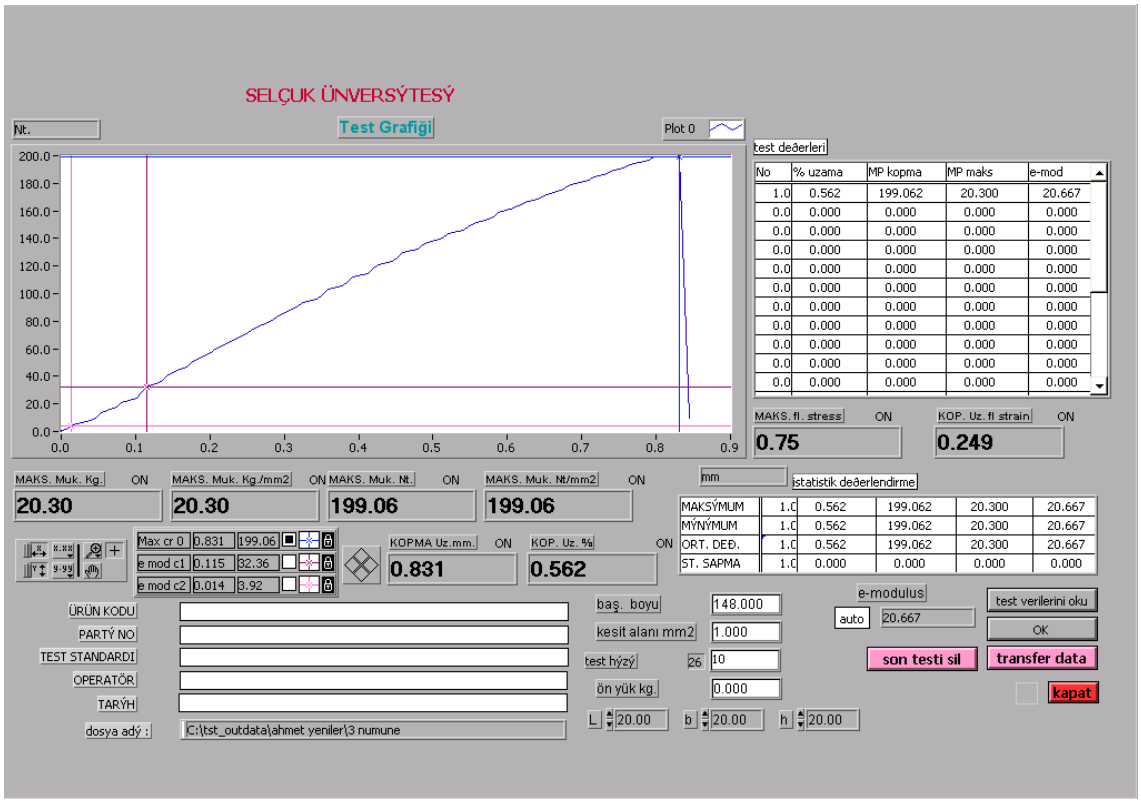
EK 5. St/İAGE 1 No'lu numunenin çekme test grafiği



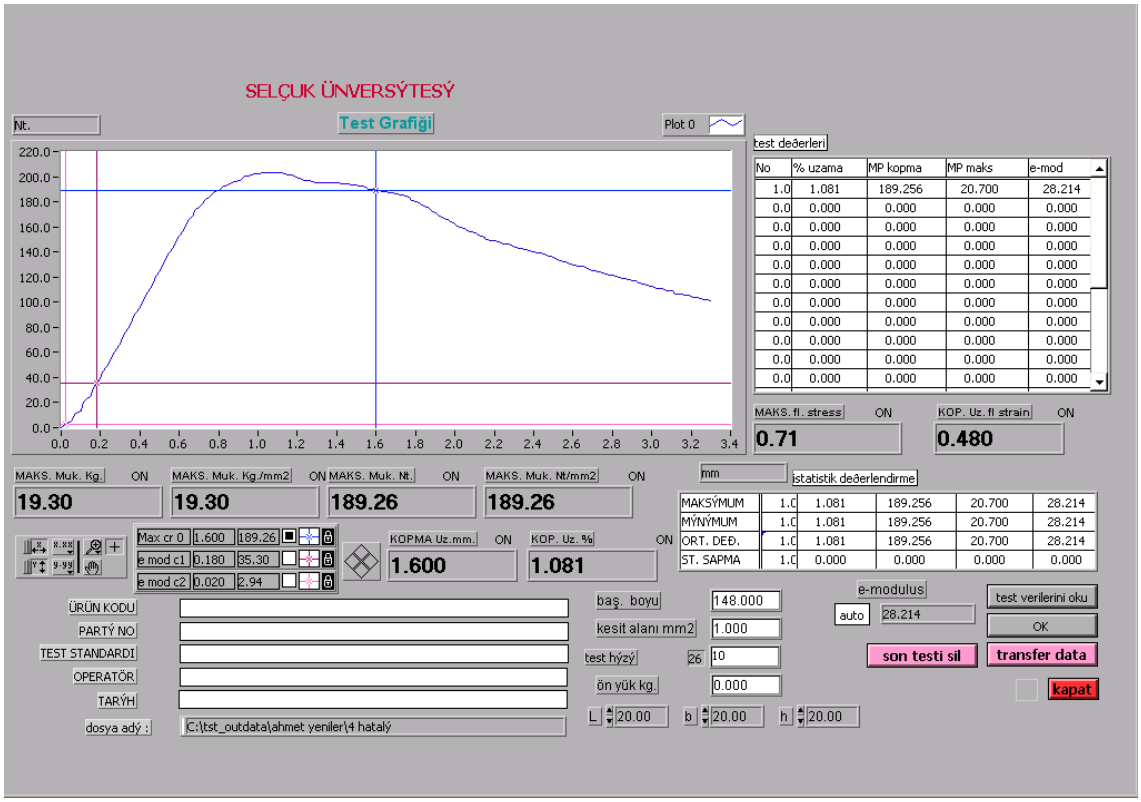
EK 6. St/İAGE 2 No'lu numunenin çekme test grafiği



EK 7. St/İAGE 3 No'lu numunenin çekme test grafiği



EK 8. St/İAGE 4 No'lu numunenin çekme test grafiği



GRAFİK LİSTESİ

Grafik 5.1. Stiren:İA mol oranının kopolimer verimine etkisi…… 43
Grafik 5.2. St:İA mol oranı - % COOH ilişkisi…… 45
Grafik 5.3. St/İA ve St/İAGE kopolimerlerinin ve PS'nin TGA analizine göre kütle kayıpları…… 48