

Maleik Anhidrit–Stiren Kopolimerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Davranışları

H. B. ZENGİN, S. BASAN*, O. H. EKBEROV**

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 58140 SİVAS

*Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü ÇORUM

**Bakü Devlet Üniversitesi Kimya Fakültesi Polimer Kimyası Bölümü Bakü–AZERBAIJAN

e-Mail hbzengin@cumhuriyet.edu.tr

Received:20.10.2005, Accepted: 21.02.2006

Özet: Bu çalışmada, maleik anhidrit-stiren kopolimerinin ısısal kararlılığını artırmak için, maleik anhidrit-stiren kopolimeri; amonyak, metilamin, anilin ve heksametilendiamin ile tepkimeye sokularak onun amid ve imid türevleri elde edildi. Kaydedilen FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler ile yeni örneklerde amid ve imid oluşumu belirlendi. Hem maleik anhidrit-stiren kopolimerinin hem de amid ve imid türevlerinin ısısal kararlılıkları TGA ve DSC ile incelendi.

Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin imid türevleri; hem kopolimerin kendisinden hem de onun amidik asit türevlerinden daha kararlı davrandığı bulundu.

Anahtar Kelimeler: Maleik anhidrit, amidik acid, maleimide, bismaleimide ve ısısal bozunma

Thermal Behaviours and Synthesis of Amid and Imid Derivatives of Maleik Anhydrite-Stiren Copolymer

Abstract: In this study, to increase thermal stability of maleic anhydrite-stiren, amidic and imidic derivatives of maleic anhydrite-stiren were obtained by the reaction of maleic anhydrite-stiren copolymer with , ammoniaque, metylamin, aniline.and hexamethylenediamine imides were also It were identified the formation of acid and imid on the new samples with characteristics IR peaks by using an IR-

spectrophotometre. Thermal properties of amidic and imidic derivatives of maleic anhydride-styrene samples were studied by TGA DTA and DSC

It has found that the imide derivatives of maleic anhydride-styrene copolymer have behavior more skable than both amidic acid derivatives and itself of maleic anhydride-styrene copolymer.

Key Words: Maleic anhydride, amidic acid, maleimide, bismaleimide and thermal degradation.

Giriş

Günümüzün en çok üretilen ve en geniş alanda kullanılan modern endüstriyel malzemeleri metaller ve polimerik malzemelerdir. Yüksek teknolojik uygulamalarda, çoğu zaman polimerik malzemeler metallerin yerini almaya başlamıştır. Polimerler ve türevlerinin bu kadar çok kullanım alanı bulunmalarının nedeni, düşük yoğunluğa sahip olmalarının yanında düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanıma ve esnekliğe, düşük işleme maliyetine v.b. önemli teknolojik özelliklere sahip olmalarıdır.

Ancak geniş uygulama alanı olan bazı polimerlerin zayıflıklarından birisi ısıya ve ışınlara karşı dayanıksız olmalarıdır. Polimerlerin bu sakıncalarını gidermek için onların kopolimerlerinin hazırlanması uzun yıllar süren çalışmaların esasını oluşturmuştur. Ayrıca, polimerlerin yapısına çapraz bağ ve halkalı yapıların sokulması da iyi sonuçlar veren bir yoldur.

Gerek aşı kopolimeri hazırlama yoluyla gerekse fonksiyonel grupların takılması yoluyla bir polimerin özelliklerinin geliştirilmesinde en önemli husus, her şeyden önce o polimerin bünyesinde bir karboksil, ester veya anhidrit gibi bir reaktif grubun bulunması gerekir. Çünkü aşılama veya fonksiyonel grupların polimer bünyesine sokulması bu reaktif gruplar üzerinde yapılır[1].

Modifiye ve fonksiyonel grup takılmış polimerlerin sentezlenebilmesi aşı kopolimer üretiminde ve polimer alaşımlarının hazırlanmasında yeni olanak sağlar. Maleik anhidrit ile bazı vinil ve allil monomerlerinin verdikleri kopolimerler bu grupta içinde bulunan reaktif kopolimerlerdir[2].

Yüksek sıcaklıklara dayanıklı polimerlerin en önemlilerinden birisi poliamidler ve onlardan elde edilen poliimidlerdir. Bu ürünlerin sentezinde ilk adım bir anhidrit grubu ile bir amin grubunun tepkimesiyle poliamidik asit birimlerini oluşturmaktır. Daha sonra, elde edilen ürünün 150°C' in üstünde bir sıcaklıkta ısıtılarak amidik asit'in halkalaşması sayesinde yüksek sıcaklığa dayanıklı imid yapısı meydana getirilir[3]. Bu şekilde elde edilen polimerik maddeler ısıya dayanıklı film ve yüzey kaplama malzemesi, yanmaz boya

malzemesi olarak kullanılır. Ancak bu tip polimerlerin en önemli zayıf yanı olağan çözücülerdeki çözünübilirliklerini ve ısı etkisiyle eriyebilme özelliklerini, diğer polimer ile karışabilme yeteneklerini tamamen kaybetmeleridir[4]. Bu nedenle, bu tip polimerik malzemelerin işlenmesi zorlaşır ve işleme maliyeti artar. Bu çalışmada, maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinde bulunan anhidrit grupları açılarak hazırlanan kopolimer türevlerinde stiren birimleri yanında amid veya imid grupları bulunacaktır. Bu sayede elde edilen kopolimer türevlerinin ısıya dayanıklılığı artmıştır.

Materyal ve Metot

Bu çalışmada, maleik anhidrit-stiren kopolimerine (MA-ST) göre ısıya daha dayanıklı bir polimerik yapıyı elde etmek için önce sentezlenen MA-ST kopolimer dimetilformamid (DMF) de çözülmüştür. Sonra (1:2) oranında anilin, heksametilendiamin, metilamin ve amonyak ile tepkimeye sokularak anhidrit grupları açılmış ve MA-ST poli(amidik asit)-stiren kopolimerine dönüştürülmüştür. MA-ST kopolimerinin amonyak, metilamin ve heksametilendiamin ile verdiği tepkimede ürün kısa bir sürede oluşurken anilin ile verdiği tepkimede meydana gelen ürünün 2 saat süreyle 60°C de sürekli karıştırıldıktan sonra çöktürüldü. Oluşan poli(amidik asit) ürünleri süzülüp ve 60°C vakumda kurutuldu.

MA-ST kopolimerinin imid oluşturma işlemi ise aynı maddelerden aynı oranlarda tepkimeye sokularak elde edilen poli(amidik asit)-stiren'in 150°C ye kadar bir saat süreyle ısıtılmasıyla yapılmıştır. Oluşan ürünler ortamdan süzülüp ve 150°C vakumda kurutulmuştur.

MA-ST kopolimerlerinden elde edilen amid ve imid türevlerinin spektrofotometrik karakterisasyonu için örneklerin KBr (100 mg KBr ve 2 mg örnek) ile peletleri hazırlanmıştır ve FTIR spektrumları Unicam marka Mattson 1000 model bir spektrofotometre kullanılarak kaydedilmiştir.

MA-ST kopolimeri ile anilin, heksametilendiamin, metilamin ve amonyak dan sentezlenen amid ve imid örneklerinin ısısal özellikleri de Shimadzu Marka TA-50 Model TGA ve DSC cihazları ile her örnekten yaklaşık 10 mg alınarak 10°Cdk⁻¹ ısıtma hızı ile 600°C ye kadar ve 25 cm³dk⁻¹ azot atmosferi akışında kaydedilmiştir. DSC ölçümlerinden referans madde olarak alimüna kullanılmıştır. Entalpi değerleri, saf bir metal olan

indiyumun entalpisi ile kıyaslama yapılarak hesaplanmıştır.

Tartışma ve Sonuç

Polimerler ve türevlerinin çok kullanım alanı bulmalarının nedeni, düşük yoğunluğa, düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanım, esnekliğe ve düşük işleme maliyetine v.b önemli teknolojik özelliklere sahip olmalarıdır. Kopolimerlerde çapraz bağ oluşturulması çeşitli yol ve yöntemlerle yapılabilir. Bunlar ısısal ve kimyasal metotlarla gerçekleşir. polimerlerin bu yüksek vasıflı özelliklerinin istenen yönde kolaylıkla değiştirilebilmesidir. Elde edilen örnekler: Maleik anhidrit-stiren kopolimer (MA-ST) Mono Maleik fenil Amid Stiren (MfA-ST), Mono Maleik Methil Amid Stiren (MMeA-ST), Mono Maleik amid Stiren (MMA-ST), Maleic anhidrit-stiren amid ile hegzametilen-diamin (Bis-MA-ST), fenilmaleimid-stiren (fMİ-ST), Methilmaleimid-stiren (MeMİ-ST), Maleimide stiren (Mİ-ST) ve Maleic anhidrit-stiren ile hegzametilendiamin (Bis-Mİ-ST) gibi gösterilmiştir.

Şekil 1 ve şekil 2 de verilen maleik anhidrid kopolimerine ait FTIR spektrumlarında 1804-1855 cm^{-1} de iki ayrı band görülmektedir. FTIR atlaslarında, spektroskopi kitaplarında verilen korelasyon tablolarında ve literatürde verilen bilgiler ile kıyaslandığında kolaylıkla bu bandların anhidride ait olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 1-2

Yine aynı kaynaklarda verilen bilgilere göre, Şekil 1 de verilen maleik anhidrid kopolimerine ait spektrumlar ile onların amidik asit türevlerine ait olan spektrumlar kıyaslandığında, 1804-1855 cm^{-1} deki iki anhidrid bandlarının kaybolduğu, 3750-2500 cm^{-1} deki (vN-H) band genişliğinin ve şiddetinin arttığı [5], 1571 cm^{-1} de N-H eğilme ve C-N gerilme bandının ortaya çıktığı görülmektedir[6].

Buna göre, tüm kopolimerlerde bulunan anhidrid halkasının açılarak amidik asit, sübstitüe amidik asit ve bismaleamidik asit gruplarına dönüştüğü söylenebilir. Yine aynı kaynaklarda verilen bilgilere göre, Şekil 2 de verilen maleik anhidrid kopolimerine ait spektrumlar ile onların maleimid ve bismaleimid türevlerine ait olan spektrumlar kıyaslandığında, 1778-1727 cm^{-1} de iki imid bandı ortaya çıktığı [5], ısı etkisiyle 3750-

2500 cm⁻¹ deki geniş bandın daraldığı [7], 1395 cm⁻¹ de (v_{C-N-C}) bandın ortaya çıktığı [8], 731 cm⁻¹ karakteristik imid bandı ortaya çıktığı görülmektedir[13] Buna göre, tüm kopolimerlerde bulunan amidik asit gruplarından bir mol ve bismaleamidik asit gruplarından iki mol suyun çıkmasıyla imid halkalarının oluştuğu söylenebilir.

Maleik anhidrid-stiren kopolimeri ve onun amidik asit ve imid türevlerine ait TG ve DTG eğrileri Şekil 3 ve Şekil 4 da hep birlikte gösterilmiştir. Maleik anhidrid-stiren kopolimerleri ve onun türevlerinin ısısal kararlılıklarını birbirleri ile nitel olarak kıyaslayabilmek için, bu termogramlar dan tepkime başlama sıcaklığı (T_i), yarı ömür sıcaklığı (T_h), maksimum hız sıcaklığı (T_m), tepkime sonlanma sıcaklığı (T_f), maksimum hız (R_m) ve maksimum hızda geriye kalan madde miktarı (C_m) gibi ısısal analiz kriterleri elde edilmiş ve Çizelge 1 de verilmiştir

Şekil 3. -4

Örneğin, TG eğrilerinin nicel değerlendirilmesinde, ısısal bozunma tepkimesinin ilk basamağında MA-ST de meydana gelen yaklaşık kütle kaybı 300 °C de % 10 iken BMAA-ST kopolimerinde % 35 civarında olmaktadır. Anhidrid halkasının açılmasıyla elde edilen amidik asit kopolimerlerinde görülen bu basamaktaki kütle kaybının literatür bilgilerine göre iki nedeni olabilir. Bunlardan birisi amidik asit gruplarının bir veya iki mol su çıkararak imidleşmesi diğeri de, MA-ST kopolimerinde olduğu gibi, örneklerin yüzeylerinde tutunan CO₂ ve H₂O uzaklaşmasıdır [7]. Isı etkisi ile poli(amidik asit)lerin poliiimidlere dönüşümünün tamamlanması üzerinde belirsizlik vardır. Sacher ve Sodar[14] TG kullanarak 150°C civarındaki kütle kayıplarını belirlemek için kütle spektral yöntemlerini kullanan Teleshova ve arkadaşlarının daha önceki gözlemlerini doğrulamışlardır [10]. Buna göre, bu kütle kayıplarının tamamı imidleşmenin oluşmasına ve yüzeye tutunmuş olan CO₂ ve H₂O un kaybına bağlanmıştır [15].

Ayrıca, maleik anhidrid kopolimerlerinin ısısal kararlılıklarının nicel olarak karşılaştırılabilmesi için de şekillerde verilen her termogramın Freeman-Carroll yöntemine göre:

$$\frac{\Delta \ln \frac{dC}{dt}}{\Delta \ln(1-C)} = n - \frac{Ea}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-C)} \text{ (Freeman - Carroll eşitliği)}$$

kinetik analizi yapılmış ve her bir örneğin ısısal bozunma tepkimelerine ait kinetik parametrelerin bulunabilmesi için $[\Delta \ln(dC/dt)/\Delta \ln(1-C)]$ değerlerinin $[\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-C)]$ değerlerine karşı grafiği çizilmiş ve maleik anhidrid-stiren kopolimeri ve onun amidik asit ve imid türevlerine ait grafikler Şekil 5 ve Şekil 6 da, hep birlikte gösterilmiştir[16].

Şekil 5. -6

Bu grafiklerden elde edilen doğruların kesim noktasından ısısal bozunma tepkimelerinin tepkime dereceleri n ; eğiminden ise E_a/R değerleri bulunmuştur. Buradan da ısısal bozunma tepkimesinin aktifleşme enerjisi E_a hesaplanmıştır [11]. Elde edilen tüm kinetik parametreler toplu olarak Çizelge 1 de diğer ısısal analiz kriterleri ile birlikte sunulmuştur.

Çizelge 1 Maleik anhidrid-stiren kopolimerinin amidik asit ve imid türevlerinin ısısal analiz kriterleri ve kinetik parametre değerleri.

Örnek Adı	n	E / kJ mol ⁻¹	r	T _i / °C	T _f / °C	T _h / °C	T _m / °C	R _m / mgdk ⁻¹	C _m / %
MA-ST	2.1	123.9	0.994	339	421	382	386	0.0123	46
MfA-ST	1.2	194.7	0.993	376	433	391	408	0.0161	32
MMeA-ST	1.7	271.4	0.997	388	437	396	417	0.0292	31
MMA-ST	1.6	196.4	0.999	368	420	385	394	0.0183	50
BiMA-ST	1.9	121.4	0.997	379	474	411	414	0.0722	49
FMİ-ST	0.5	108.7	0.996	386	443	412	417	0.0243	41
MeMİ-ST	1.9	290.8	0.991	384	436	405	413.	0.0286	31
Mİ-ST	1.9	235.2	0.996	374	431	397	397	0.0245	50
BisMİ-ST	0.4	137	0.985	419	491	455	457	0.0190	48

Isısal analiz kriterlerine göre, incelenen örnekler içinde en kararsız davranan orijinal kopolimer olan MA-ST kopolimeri en kararlı davranan ise BisMI-ST kopolimerleridir. MI-ST kopolimerine ait ısısal analiz kriterleri ile BisMI-ST kopolimerlerine ait kriterlerin karşılaştırılması, çapraz bağlı bismaleimid yapısının normal maleimid yapısından daha kararlı davrandığını göstermektedir. Mİ-ST, MeMİ-ST ve FMİ-ST kopolimerlerine ait ısısal analiz kriterlerinin karşılaştırılması ise, maleimid gruplarında bağlı bulunan sübstitüentlerin maleimid-stiren kopolimerlerinin ısısal kararlılıklarına

etkisini göstermektedir. Buna göre, tüm sübstitüentli maleimid kopolimerlerinde Mİ-ST<MeMİ-ST<FMİ-ST sırasının olduğu görülmektedir. Bu durumda, amidik asit-stiren kopolimerlerinin aksine fenil grubunun sübstitüent olarak bağlanması maleimid-stiren kopolimerlerinin ısısal kararlılıklarına metil grubundan daha fazla katkı sağladığı söylenebilir. Şema-1 de verilen tepkime mekanizmasında görüldüğü gibi, amidik asit-stiren kopolimerlerinde karboksil yan grubu ile fenil yan grubu arasında MMeA-ST kopolimerinde metil amid, FMA-ST kopolimerinde ise fenil amid grubu bulunmaktadır. Maleimid-stiren kopolimerlerinin ana zincirinde ise, amidik asit-stiren kopolimerlerinde bulunan karboksil ve amid gruplarının birleşmesiyle bu iki yan grup ortadan kalkmış yerine ardışık olarak MeMİ-ST kopolimerinde metil maleimid ve fenil FMİ-ST kopolimerinde ise fenil maleimid yan grupları yan yana gelmiştir. Böylece yan gruplarda sübstitüent olarak bulunan metil ve fenil grupları ile fenil yan grubu arasındaki sterik engel etkisi azalmıştır. Bu nedenle, FMİ-ST kopolimeri MeMİ-ST kopolimerinden ısısal olarak daha kararlı davranabilmektedir. Tablo 1 da görüldüğü gibi elde edilen yeni kopolimer türevlerinin aktifleşme enerjilerinin kopolimere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Kaydedilen termogramların ısısal analizinden sentezlenen amid ve imid örneklerin MA-ST kopolimerine göre ısıya karşı daha dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Özellikle Hegzametilendiamin ile elde edilen amidik asit ve imid türevleri daha yüksek sıcaklıklarda ısısal bozunmaya başlaması tepkime sırasında oluşan çapraz bağlara bağlanmıştır. MA-ST kopolimerinin anilin ile oluşturduğu örneklerin, amonyak ve metilaminin ile oluşan örneklerden daha yüksek sıcaklıklarda bozunuyor. Bunun nedeni ise anilin anhidrit zincirine bir aromatik grup olarak bağlanmasından kaynaklanmaktadır.

Genel bir DSC eğrisinde meydana gelen endotermik ve ekzotermik sapmalar polimerlerin bir çok fiziksel özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bunlar, camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme, çapraz bağ oluşumu, erime sıcaklığı ve çalışma ortamına göre bozunma yada oksitlenmedir. Bu özelliklerden, kristallenme ve çapraz bağ oluşumu ekzotermik bir olay diğerleri ise endotermik bir olaydır.[17]

DSC eğrileri örnek ile referans madde arasındaki ısı akış hızındaki değişimleri göstermektedir. Bu da polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının saptanmasında DSC'ye DTA'ya göre belirli bir üstünlük sağlamaktadır. İşte bu nedenle bu çalışmada kullanılan tüm maleik anhidrid kopolimerleri ile onların amidik asit ve imid türevlerinin oda sıcaklığı ile 600°C arasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal dönüşümleri DSC ile de

incelenmiştir.

Bu çalışmada örneklerin DSC termogramları toz alimüna referans alınarak azot atmosferinde kaydedilmiştir.

Şekil 7 -8

Maleik anhidrid-stiren kopolimeri ve onun amidik asit ve imid türevlerine ait DSC eğrileri Şekil 7 ve Şekil 8 da, hep bir arada sırasıyla gösterilmiştir. DSC piklerinde yüksek sıcaklık bölgesinde görülen iki tane belirgin endotermik pikler ise kopolimerlerin verdikleri ısısal bozunma tepkimelerinin ikinci basamağından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [8]. Burada iki endotermik pikin gözlenmesi kopolimerin ana zincirinde ardışık olarak nispeten birbirinden farklı ısısal karalılığa sahip olan amidik asit ve stiren birimlerinin bulunmasından kaynaklanabilir. Şekil 7 de verilen tüm DSC eğrilerinde gözlenen sapma veya küçük piklerden örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları, ısısal bozunma piklerinden de ısısal bozunma tepkimesinin entalpileri saptanmış ve Çizelge 2 de toplu olarak verilmiştir.

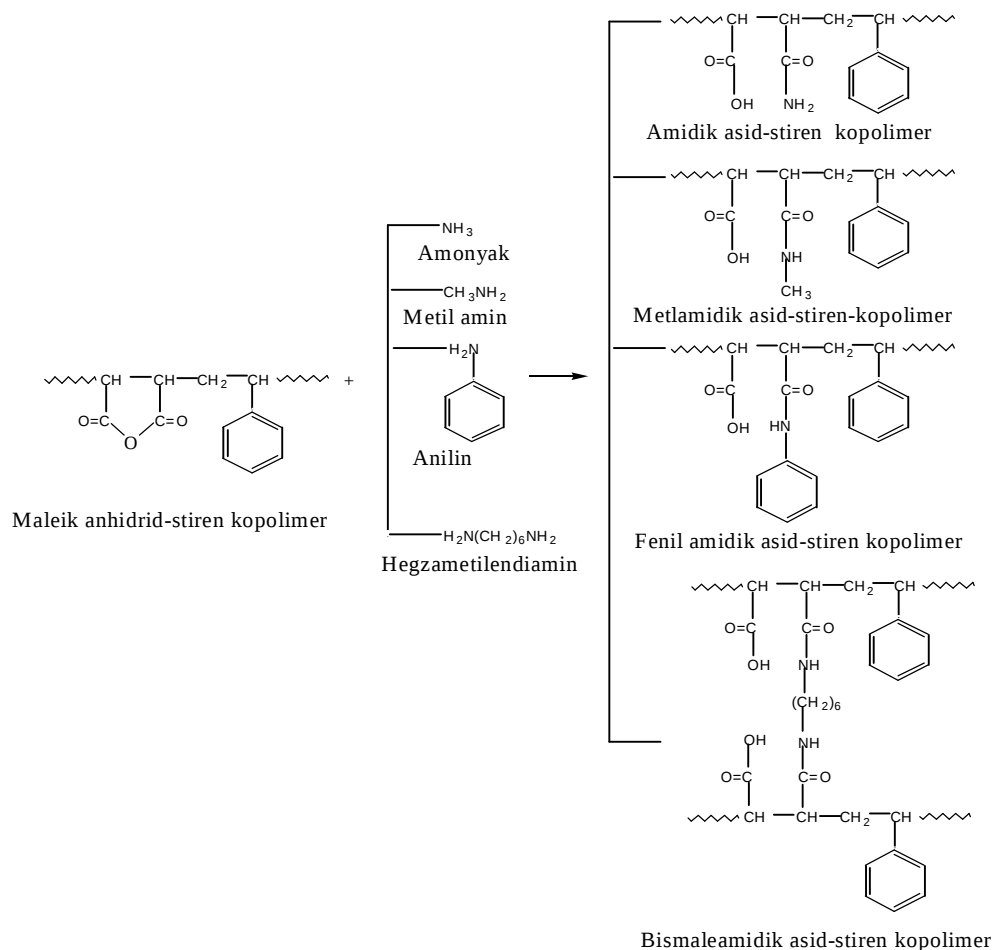
Şekil 8 de verilen imid-stiren kopolimerlerine ait DSC eğrilerinin özellikle 150°C - 250°C arasına düşen bölgede amidik asit-stiren kopolimerlerine göre çok daha düzgün bir hale geldiği görülmektedir. DSC eğrilerde 150-200°C arasında belirli belirsiz gözlenen endotermik sapmalar veya pikler camsı geçiş olayından kaynaklanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen büyük endotermik pikler ise imid-stiren kopolimerlerinin ısısal bozunma tepkimesine ait piklerdir. Bu eğrilerden elde edilen T_g değerleri ve ısısal bozunma tepkimesinin entalpileri Çizelge 2 de verilmiştir.

Çizelge 2. Maleik anhidrid-stiren kopolimerinin amidik asit ve imid türevlerinin DSC eğrilerinde elde edilen camsı geçiş (T_g) ve ısısal bozunma tepkimesinin entalpi değerleri.

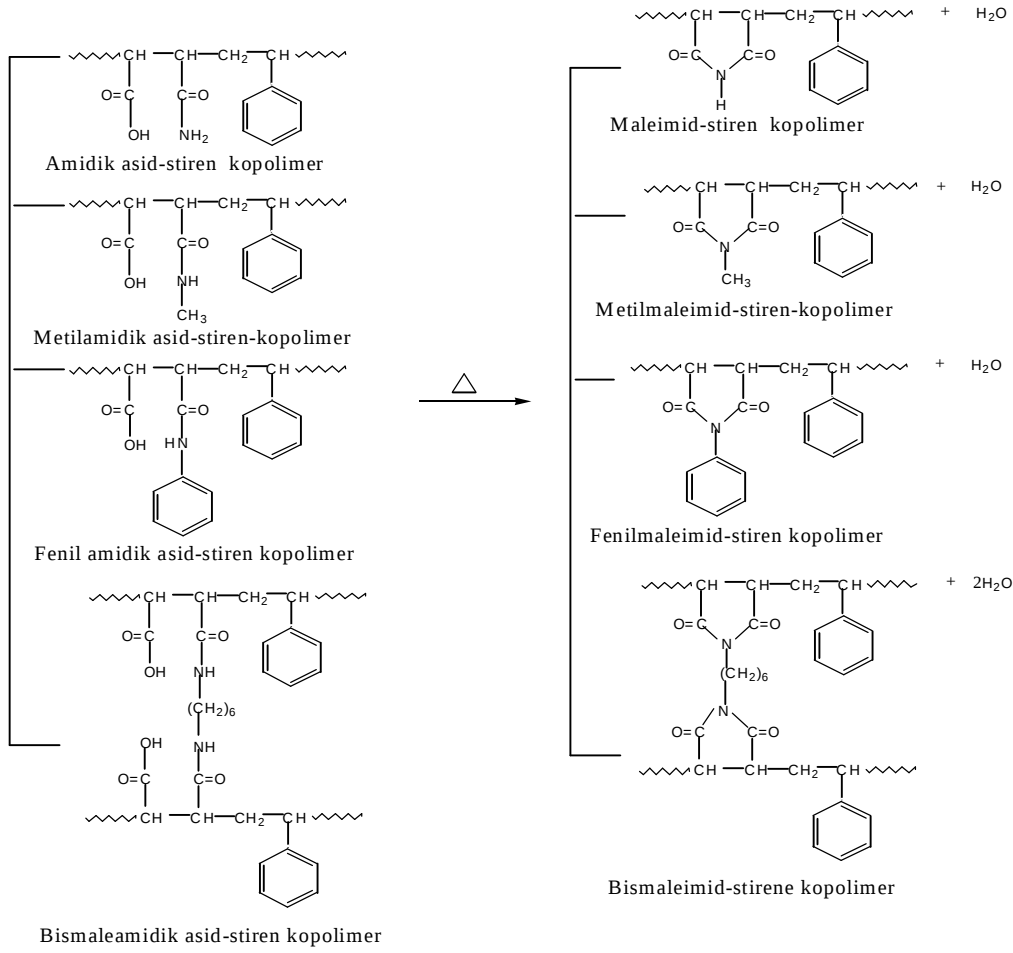
Örnek Adı	T_g / °C	ΔH_1 / kJg ⁻¹	ΔH_2 / kJg ⁻¹	ΔH_3 / kJg ⁻¹
MA-ST	110	0.82	1.41	1.02
MfA-ST	131	1.22	-	-
MMeA-ST	146	-0.67	1.10	-

MMA-ST	136	-0.23	1.55	-
BisMA-ST	168	-0.02	0.57	1.79
FMİ-ST	210	1.05	-	-
MeMİ-ST	140	0.73	-	-
Mİ-ST	160	0.17	1.63	-
BisMİ-ST	153	1.80	-	-

MA-ST kopolimeri ile anilin, amonyak, hegzametilendiamin ve metilamin tepkenleri arasındaki poli(amidik asit)-stiren kopolimeri ve bunların imidlerinin oluşumu için en uygun tepkime aşağıda gösterilmiştir.[13,7, 18]



Şema 1 Maleik anhidrid-stiren kopolimerinden türetilen amidik asit kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları.



Şema 2 Maleik anhidrid-stiren kopolimerinden türetilen imid kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları.

Sentezlenen örneklerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri nitel olarak incelendi. Polimerlerin çoğu DMF gibi polar aprotik çözücü ve tetrahidrofuran(THF), aseton (Ac) ve siklohegzanon (Cyc) gibi organik çözücülerde çözündü. Çapraz bağ oluşturan Bis-MA-ST ve Bis-MI-ST çözücülerin hiç birinde çözünmedi. Çözünürlük sonuçları çizelge 3 sunulmuştur.

Çizelge 3 Örneklerin Çözünürlüğü

Örnekler	Çözücüler				
	DMF	THF	Ac	Cyc	S
MA-ST	+	÷	+	+	-
MMA-ST	+	-	+	+	+
MfA-ST	+	÷	÷	-	+
Bis-MA-ST	-	-	-	-	-

MMeA-ST	-	÷	÷	-	+
Mİ-ST	-	-	+	+	-
FMI-ST	+	+	+	+	-
Bis-Mİ-ST	-	-	-	-	-
MeMİ-ST	+	+	+	+	-

Çözünüyor: (+) az çözünüyor (÷) çözünmüyor (-) oda sıcaklığında. DMF, N,N-dimethylformamid, THF, tetrahidrofur, Ac,aseton, Cyc. siklohexanone ve S, su

Sonuç

1-Bu çalışmada kimyasal modifikasyonu yapılan MA-ST kopolimeri beyaz toz halde olduğu halde onların türevleri olan amidik asit ve imid türevlerinin beyaz, sarı, kırmızı, gibi çeşitli renklerde ve toz, granül, sert ve yumuşak reçinemsilerde olduğu görülmüştür. Ayrıca, elde edilen amidik asit ve imid kopolimerlerinin orijinal kopolimerler gibi çözeltilerinden dökülerek film haline gelmedikleri saptanmıştır.

2- FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu, maleik anhidridin stiren ile kopolimerleştiği polimerleşme tepkimesinin maleik anhidridin ve içerdiği çift bağlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır.

3- FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu, MA-ST kopolimerinde bulunan anhidrid birimlerinin amonyak, anilin metilamin ve hegzametilendiamin ile etkileşmesi sonucunda anhidrid birimlerinin açılmasıyla amidik asit kopolimerlerinin oluşukları ve amidik asit gruplarının ısısal olarak imidleşmesi ile de imid kopolimerlerinin oluştuğu görülmüştür.

4- TG termogramlarının değerlendirilmesi sonucu, MA-ST kopolimeri ile amonyak, anilin metilamin ve hegzametilendiaminin etkileşmesi ile oluşturdukları amidik asit ve imid türevlerin T_i , T_h , T_m , T_f ve E_a değerlerinin orijinal kopolimerlerden daha büyük olduğu ve buna göre de tüm amidik asit ve imid türevlerinin ısısal karalılığının orijinal kopolimerlerden daha iyi olduğu görülmüştür

5- DSC termogramlarının değerlendirilmesi sonucu, MA-ST kopolimerleri amonyak, anilin metilamin ve hegzametilendiamin ile etkileşerek oluşturdukları amidik asit ve imid türevlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) orijinal kopolimerlere göre daha büyük olduğu görülmüştür.

6- Sonuç olarak, bu çalışmanın amacı olan MA-ST ardışık kopolimerinden ısıya daha dayanıklı ve camsı geçiş sıcaklığı daha yüksek imid kopolimerlerinin elde edildiği TG ve

DSC verilerinin değerlendirilmesi ile anlaşılmıştır. Bundan başka, amidik asit gruplarına ve imid halkasına fenil sübstituentlerinin bağlanmasının kopolimerlerin ısısal kararlılıklarına ve camsı geçiş sıcaklıklarına etkisi gözlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen imid kopolimerleri elyaf, elektronik uygulamalarda polimerik malzeme yapıştırıcı, köpük ve yüzey kaplayıcı olarak orijinallerine göre 70-80°C daha yüksek sıcaklıkta bulunan ortamlarda hiçbir ısısal bozunmaya uğramadan 30-40°C daha yüksek sıcaklıkta bulunan ortamlarda hiçbir yumuşama gözlenmeden kullanılabilir.

Sonuçta, bu çalışmada elde edilen imid kopolimerlerinin renk ve fiziksel halinde sağlanan değişiklikler ile boyanmaya ihtiyaç göstermeden çeşitli doğal renklerde orijinallerine göre daha yüksek sıcaklık ortamlarında ısısal bozunmaya uğramadan ve yumuşamadan kullanılabilecek yeni malzemeler ortaya konmuştur.

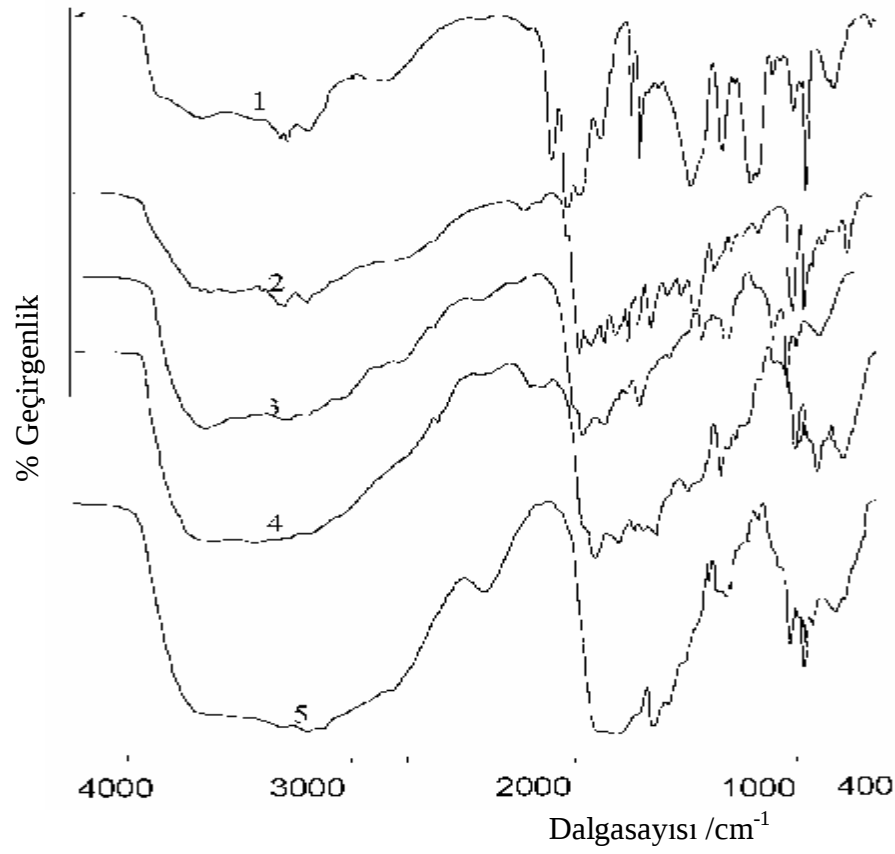
Teşekkür

Bu çalışmada maddi destek sağlayan Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fonuna ve Laboratuvar imkanı sağlayan Bakü Devlet Üniversitesine çok teşekkür ederim.

Kaynaklar

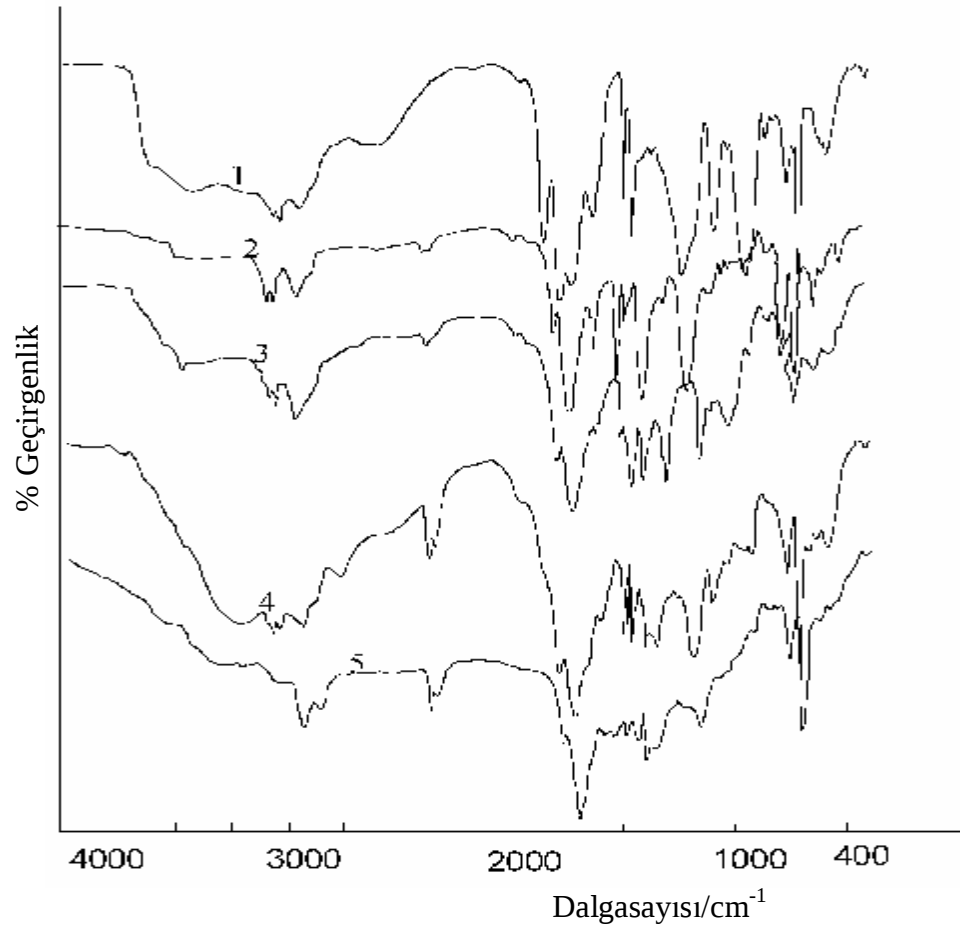
1. Li Nie and Raman Narayan, *Journal of Applied Polymer Science*, 54, **1994** 601-607.
2. Mathisen R. and Sung S. P. *Polymer Prepr.* 28 1 **1987** pp 82-83.
3. Mitsuru Ueda and Tomonari Nakayama *Macromolecules* 29 **1996** 6427-6431.
4. S.Viswanathan, R. Nagarathinam and N. Rajeswari *Polymer* vol.38 no 1 **1997** pp. 217-224
5. Chin W Joannie and Wightman P. James *Compos., Part A: Appl. Sci. Manuf.* 27 A **1996** 419
6. K. E. Uhrich, D. R. Larrier, C. T. Laurencin and R. Langer *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol 34, **1996** 1261-1269
- 7 Kim woo-Sik, Seo Kwan-Ho *Macromol. Rapid Commun.* 17, **1996** 835-841.
8. Chih-Rong Chiang and Feng-Chih Chang *Polymer* vol.38. No. 19, **1997** pp. 4807-4817,
- 9 Lin king-Fu, Lin jin-Sing and Cheng chen-Hwa *Polymer* 37 no. 21 **1996** pp. 4729-4737.
10. Batzer H and F.Lohse, "Intraduction to Macromolecular Chemistry.", John Wiley and Sons, Heidelberg. **1979** p. 108-109.

11. Avella Nicola, Maglio Giovanni and Palumbo Rosario, *Journal of Polymer Science* 34 7 **1996** 1219.
12. Varma Indra K., Sneh Saxena, and D.S. Varma *Journal of Applied Polymer Science*, 37, **1989** 1299-1310
13. Mari'a Victoria Roux, Pilar Jime'nez, Maria AÄ ngeles Marti'n-Luengo, Juan Z. Da'valos, Zhiyuan Sun, Ramachandra S. Hosmane, and Joel F. Liebman *J. Org. Chem.*, 62, **1997** 2732-2737.
- 14 Sroog C. E. *Polym. Sci.* 16, **1991** 561-694.
15. Teleshova A. S. and Teleshov E. N. and Pravednikov A. N. *Polym Sci U:S:S Part A* 13,**1971** 2593-2601.
16. Freeman E.S. and Carroll B. *J. Phys. Chem.* 62, **1958** pp. 394-397.
17. Rabek J. F. 'Expermental Methods in Polymer Chemistry' John Wiley & Sons, New York **1980** p. 128.
18. Koning Cor.; Ikker Adreas; Rein Borggreve; Luc. Leemans and Martin Möller, *Polymer*, 34-21-**1993** 4410-4416.



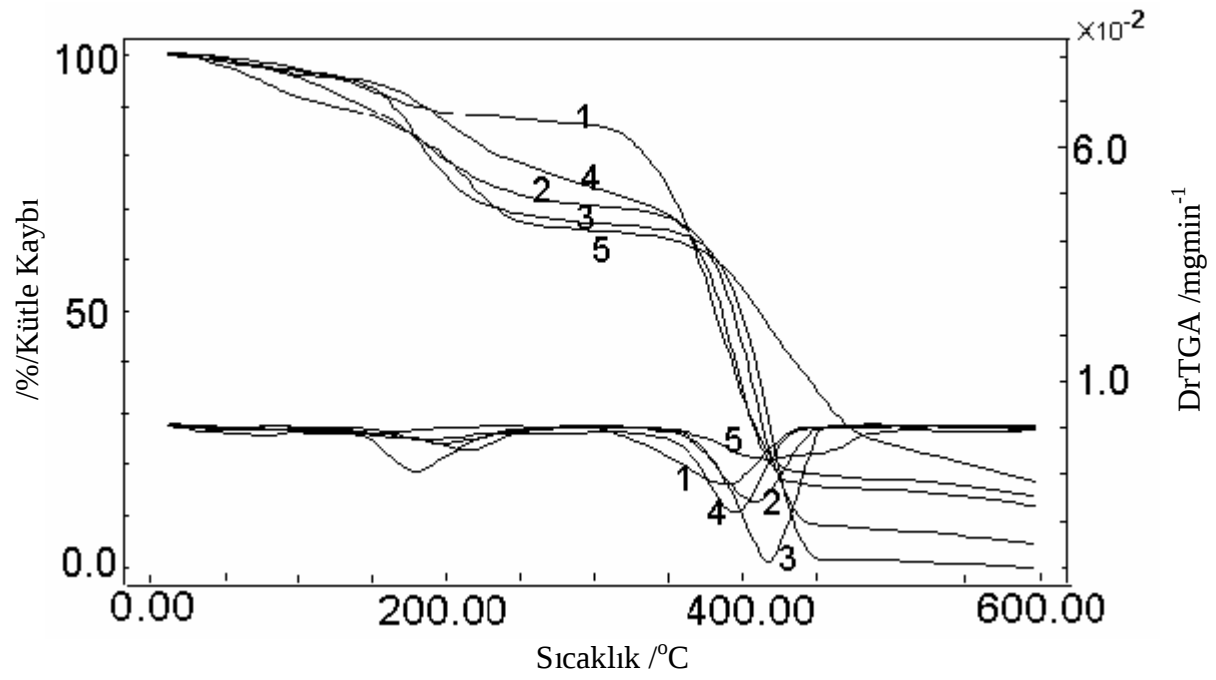
Şekil 1. Maleik anhidrid –stiren kopolimerinden elde edilen amidik asit ve bismaleamidik asid kopolimerin FTIR spektrumları.

1:MA-ST, 2:MfA- ST, 3: MMeA- ST 4. MMA- ST and 5: Bis-MA- ST



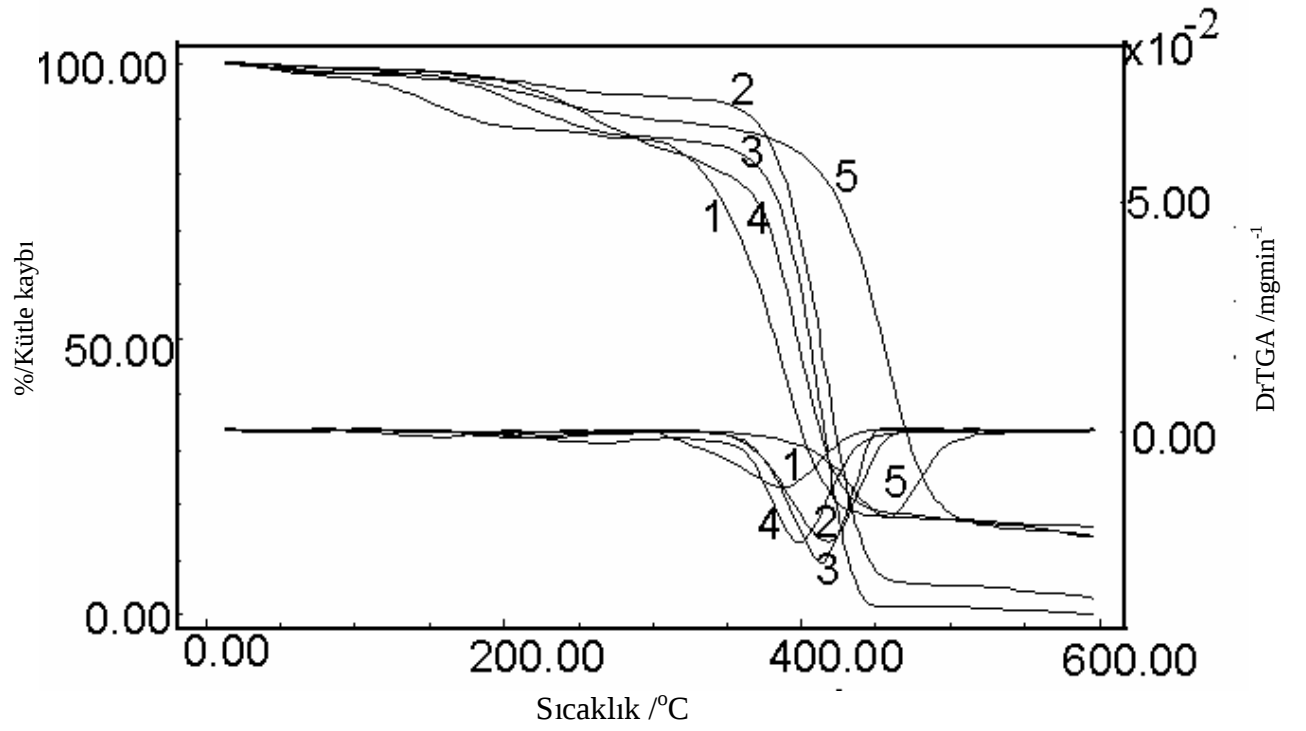
Şekil 2. Maleik anhidrid –stiren kopolimerinden elde edilen imid ve bismaleimid kopolimerin FTIR spektrumları.

1: MA- ST, 2:FMİ- ST 3: MeMİ- ST 4. Mİ- ST and 5. Bis-Mİ- ST



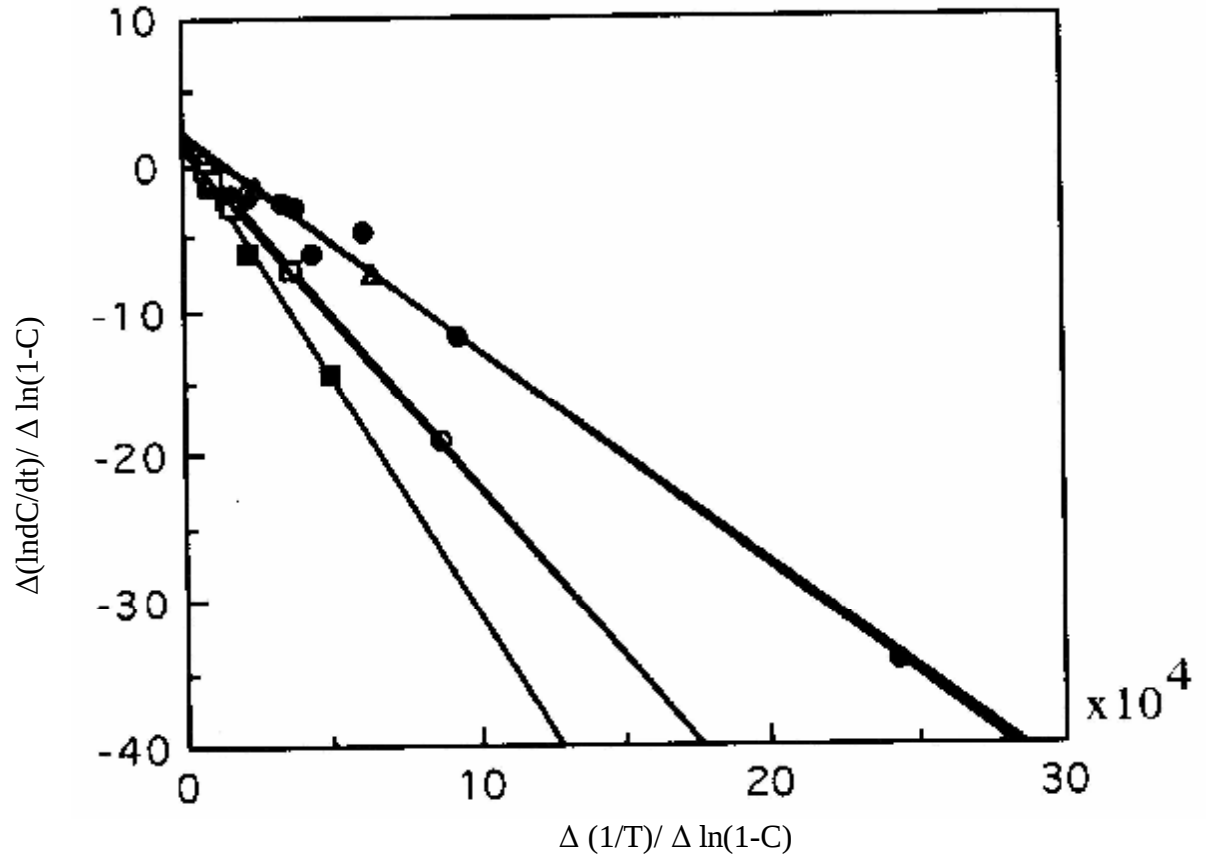
Şekil 3. Maleik anhidrid–stiren kopolimerinden elde edilen amidik asit ve bismaleamidik asid kopolimerin. TG veDTG eğrileri

1:MA-ST, 2:MfA- ST, 3: MMeA- ST 4. MMA- ST and 5: Bis-MA- ST

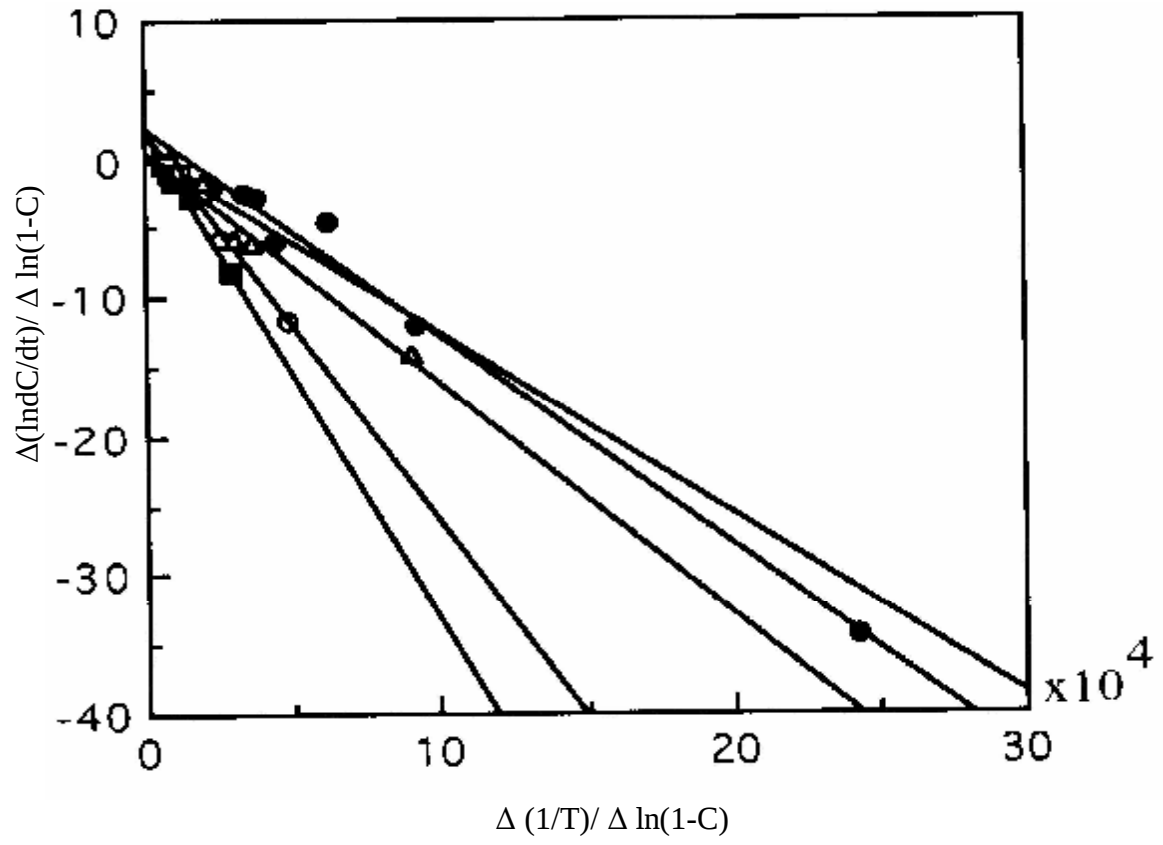


Şekil 4. Maleik anhidrid–stiren kopolimerinden elde edilen imid ve bismaleimid kopolimerin. TG veDTG eğrileri

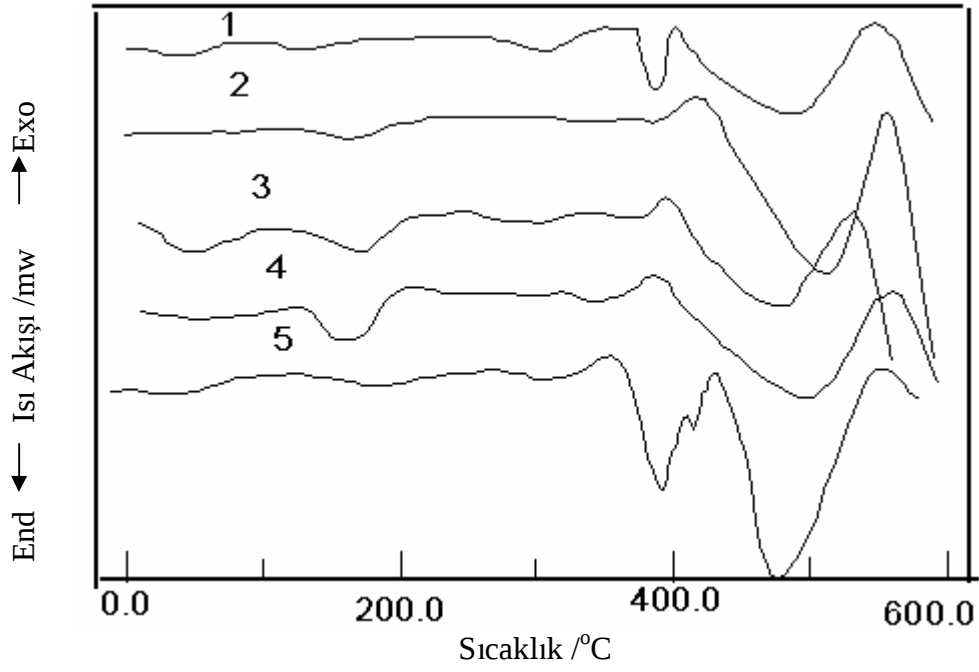
1: MA- ST, 2:FMİ- ST 3: MeMİ- ST 4. Mİ- ST and 5. Bis-Mİ- ST



Şekil 5. Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi ●:MA-ST, ■:MFA-ST, □: MMeA-ST o. MMA-ST ve △: Bis-MA-ST

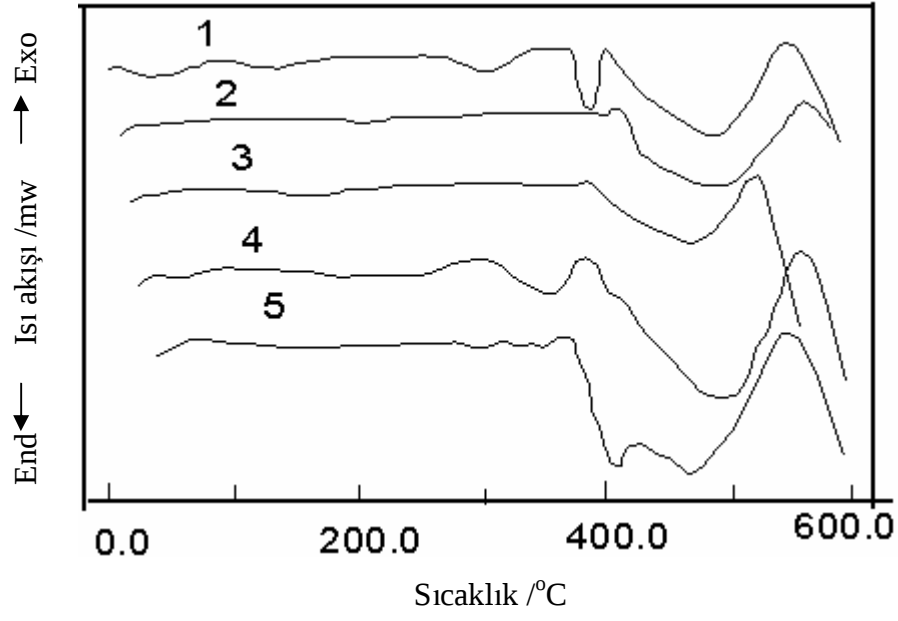


Şekil 6. Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi ●:MA-ST, ■:FMİ-ST □: MeMİ-ST o. Mİ-ST and Δ. Bis-Mİ-ST



Şekil 7. Maleik anhidrid-stiren kopolimerinde elde edilen amidik asit ve bismaleamidikasit kopolimerin DSC eğrileri

1:MA-ST, 2:MfA- ST, 3: MMeA- ST 4. MMA- ST and 5: Bis-MA- ST



Şekil 8. Maleik anhidrid-stiren kopolimerinde elde edilen imid ve bismaleimid kopolimerin DSC eğrileri
1:MA- ST, 2:FMİ- ST 3: MeMİ- ST 4. Mİ- ST ve 5. Bis-Mİ- ST