



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Doymamış poli. reç.
ürt. olş. suyun ort. uzkl.

Yüksek Lisans Tezi

Gürkan Şanlı

100012
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4

DOYMAMIŞ POLİESTER REÇİNELERİ
ÜRETİMİNDE OLUŞAN SUYUN
ORTAMDAN UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM. MÜH. GÜRKAN ŞANLI

İSTANBUL 1984

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ

D.B. No 42671

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Comp

DOYMAMIŞ POLİESTER REÇİNELERİ ÜRETİMİNDE
OLUŞAN SUYUN ORTAMDAN UZAKLAŞTIRILMASI

4

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM.MÜH. GÜRKAN SANLI

İSTANBUL 1984

YILDIZ UNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

4

Kot :
Alındığı Yer : Pen. Bil. Enst.
Tarih : 7/9/1987
Fatura :
Fiatı : 1000Tl.
Ayniyat No : 1/6
Kayıt No : 44361
UDC : 54 378.242
Ek :

YILDIZ
UNİVERSİTESİ
1937
KÜTÜPHANESİ

Çalışmaya konu olan doymamış poliestereçineleri geniş uygulama alanları bulmaktadır. Günlük yaşamımızda otomobil lastiğinden katı roket yakıtlarına kadar geniş uygulaması olan bu maddelere ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

Tez konusunu öneren Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölüm Başkanı ve Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanı sayın hocam Doç Dr. Selâhattin Gökmen' e , kaynak araştırmalarında yardımcı olan sayın Doç.Dr. Mehmet Ali Gürkaynak' a, sayın Doç.Dr. Bedri Doğan Emir' e, sayın Yrd.Doç.Dr. Mehmet Filiz' e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca analizlerde yardımcı olan Marshall Boya ve Vernik Fabrikası Teknik Müd. sayın Kim.Y.Müh. Tunay Emir' e, gerekli maddelerin temininde yardımcı olan Kim.Müh. İsmet Çakar' a ve Kim.Müh. Zekariya Çolak' a teşekkür ederim.

Gürkan Sanlı

ÖZET

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında, doymamış poli-ester reçinesinin - poli(propilenglikol maleat ftalat) - oluşumu sırasında ortamdaki suyun ksilen, toluen yardımı ile azeotrop karışım teşkil ettirilerek uzaklaştırılması, asit indisi ve viskozite değerlerine göre reaksiyonun ilerleyişi incelenmiştir.

Polimerizasyon sonrasında kükürt klorürün stabili- zasyon ve sertleşme olayları üzerinde olumlu etkide bulunabi- leceği anlaşılmıştır.

SUMMMARY

In this study, water formed during the formation of unsaturated polyester resins is tried to eliminate from the reaction medium using the azeotropic mixtures with xylene and toluene. The extend of the reaction is followed by deter- mination of acid index and viscosity.

It is seen that, after the polimerization, there is a positive effect of sulfur choloride on the stabilisation and hardening of the resins.

İÇİNDEKİLER

SAYFA No.

ÖZET	I
SUMMARY	II
BÖLÜM 1 GİRİŞ	
1.1. POLİMER MADDELERE GİRİŞ VE TARİHÇE	1
BÖLÜM 2 MATERYEL VE YÖNTEM	
2.1. POLİMERİZASYONLA İLGİLİ TANIMLAR	3
2.1.1. Homopolimer	4
2.1.2. Kopolimer	4
2.1.2.1. Gelişigüzel kopolimer	5
2.1.2.2. Ardarda alternatif polimer	5
2.1.2.3. Düzenli kopolimer (blok kopolimer)	5
2.1.2.4. Dallı kopolimer	6
2.1.2.5. Zincirler arası köprülü polimer (kross-link polimer)	7
2.1.3. Polimerleşme derecesi	8
2.2. MOLEKÜL AĞIRLIĞI	9
2.2.1. Molekül ağırlığı sayı ortalaması	9
2.2.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı	10
2.3. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI VE POLİMERLEŞTİRME TÜRLERİ	10
2.3.1. Radikal zincir (katılma) polimerizasyonu	10
2.3.1.1. İyonik polimerizasyon	12
2.3.1.2. Kopolimerizasyon	14
2.3.2. Kondensasyon polimerizasyonu	15
2.3.2.1. Kondensasyon polimerizasyonu kinetiği (basamaklı polimerizasyon)	18
2.3.2.2. Endüstride kullanılan polikondensasyon ürünü polimerler	23

2.3.2.2.1.	Poli(etilenglikol tereftalat)	23
2.3.2.2.2.	Naylon 66	23
2.3.2.2.3.	Naylon 6	23
2.3.2.2.4.	Silikonlar	24
2.3.2.2.5.	Fenol-formaldehit reçineleri	25
2.3.2.2.6.	Üre-formaldehit reçineleri	26
2.3.2.2.7.	Epoksi reçineler	27
2.3.2.2.8.	Polisülfürler	28
2.3.2.2.9.	Poliüretanlar	29
2.3.2.2.10.	Poliester (alkid reçineleri)	29
2.4.	POLİESTER REÇİNELERİ ÜZERİNDE YAPILAN FİZİKSEL VE KİMYASAL ANALİZLER	32
2.4.1.	Kimyasal analizler	32
2.4.1.1.	Asit indisi tayini	32
2.4.2.	Fiziksel analizler	33
2.4.2.1.	Ozmotik basınç yöntemi	33
2.4.2.2.	Viskozite tayini	36
BÖLÜM 3	DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	39
3.1.	DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELER VE CİHAZ	39
3.1.1.	Kullanılan maddeler	40
3.1.1.1.	Denemelerin yapılışı sırasında kullanılan maddeler ve temin edildiği yerler	40
3.1.1.2.	Analizlerde kullanılan maddeler	42
3.1.2.	Çalışmada kullanılan cihaz	42
3.2.	POLİESTER REÇİNESİNİN HAZIRLANMASI VE SUYUN GİDERİLMESİ ÜZERİNDEKİ ÇALIŞMALAR	45
3.2.1.	Doymamış poliestester reçinesi üretimi	45
3.2.2.	Suyun giderilmesi için yapılan çalışmalar	48
3.3.	YAPILAN ANALİZLER VE BULGULAR	50
3.3.1.	Asit indisi tayini ile bulunan sonuçlar	51
3.4.	POLİESTER REÇİNESİNİN SERTLEŞMESİ	53

BÖLÜM 4

Sayfa No.

4.1. TARTIŞMA VE SONUÇ

54

KAYNAKLAR

55

EK 1

ÖZGEÇMİŞ

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. POLİMER MADDELERE GİRİŞ VE TARİHÇE

Kimyacılar ve kimya mühendisleri gerek laboratuvar gerekse endüstriyel uygulamalarında bir grup madde oluşturmışlardır ki; bu grup fiziksel ve mekanik incelemelerde farklılık göstermelerine rağmen yine de belirli bazı genel karakteristiklere sahiptir. Lastikler, lifler, reçineler veya plastikler olarak adlandırılan bu maddeler diğer kimyasal bileşiklerden de ayrı bir gruptur.

Bu maddeler birkaç binden milyarlara varan sayıda moleküllerden meydana gelir ve herbirinin molekül ağırlığı tüm molekül türlerinin ortalama olarak ifade edilir (1). Genellikle molekül ağırlığı 5000-250000 molekül ağırlığı arasında değişir. Büyük moleküllerden oluşan bu maddelere POLİMER adı verilir (2). Büyük molekülleri meydana getiren her bir molekülü monomer denir. Monomerlerden hareket ederek, bu monomerlerin birbirlerine bağlanmasıyla polimerizasyon denir (2).

Polimer maddelerden bahsedilirken, insanlar tarafından elde edilen yapay polimerler dışındaki polimer türlerinin doğa tabiatında, tabii polimer halinde bulunduğu da unutulmamalıdır. Örnek verdiğimiz : Tabii kauçuk (polisopren), ipek, yün, selüloz, nişasta ve tüm proteinlerdir. Tabii polimerlerin bugüne kadar değeri yüksek olarak elde edilmeleri mümkün olamamıştır. Yapı bakımından tabii olan çok benzeyen polisopren bugün dışında kalır (3).

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. POLİMER MADDELERE GİRİŞ VE TARİHÇE

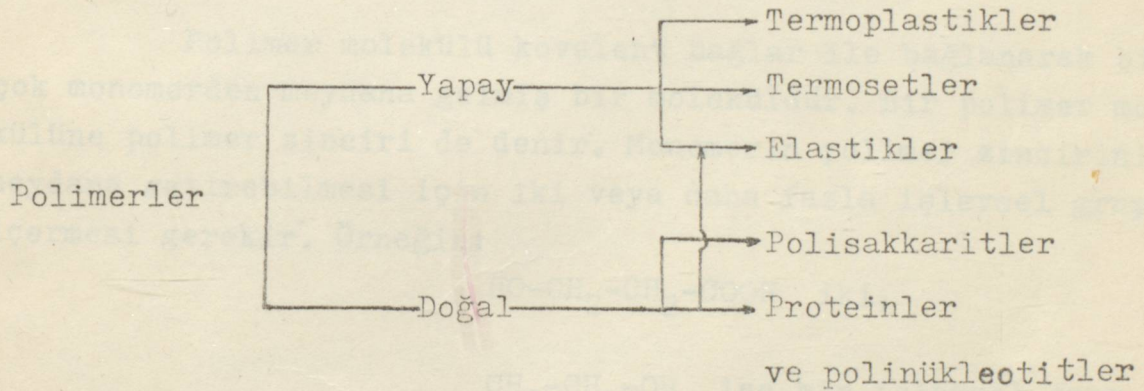
Kimyacılar ve kimya mühendisleri gerek laboratuvar gerekse endüstriyel uygulamalarında bir grup madde oluşturmuşlardır ki; bu grup fiziksel ve mekanik incelemelerde farklılık göstermelerine rağmen yine de belirli bazı genel karakteristiklere sahiptir. Lastikler, lifler, reçineler veya plastikler olarak adlandırılan bu maddeler diğer kimyasal bileşiklerden de ayrı bir gruptur.

Bu maddeler birkaç binden milyonlara varan sayıda moleküllerden meydana gelmiştir ve herbirinin molekül ağırlığı tüm molekül türlerinin istatistik ortalaması olarak ifade edilir (1). Genellikle molekül ağırlığı 5000-250000 molekül ağırlığı bölgesindedir. Büyük moleküllerden oluşan bu maddelere POLİMER adı verilmiştir (2). Büyük molekülleri meydana getiren herbir moleküle monomer denir. Monomerlerden hareket ederek, bu monomerlerin birbirlerine bağlanma reaksiyonlarına; Polimerizasyon denir (2).

Polimer maddelerden bahsedilirken, insanlar tarafından elde edilen yapay polimerler dışındaki polimer ürünlerinin çoğu tabiatıta, tabii polimer halinde bulunmaktadır. Örnek verirsek : Tabii kauçuk (poliizopren), ipek, yün, selüloz, nişasta ve tüm proteinlerdir. Tabii polimerlerin bugüne kadar sentetik olarak elde edilmeleri mümkün olamamıştır. Yapı bakımından tabii olana çok benzeyen poliizopren bunun dışında kalır (1).

Yapay polimer maddeler ile ilgili olarak 1839 yılında Goodyear kauçuğu kükürt ile vulkanize ederek ebonit elde etti. 1910 yılında Belçikalı Baekeland bakaliti buldu. Bu yıllarda henüz polimer kavramı bilinmiyordu, doğal kauçuğun iki izopren molekülünden oluşan bir halka yapısında olduğuna inanılıyordu (3). Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında H.Staudinger tarafından ileri sürüldü ve ispatlandı (2).

Yapay ve doğal polimer maddelerin sınıflandırılması:



Yapay polimer maddelerden olan doymamış poliestere reçinelerinin reaksiyonu sırasında teşekkül eden kondensasyon ürününün ortamdan uzaklaştırılması tezin konusudur.

BÖLÜM 2

MATERYEL VE YÖNTEM

2.1. POLİMERİZASYONLA İLGİLİ TANIMLAR

Polimer molekülü kovalent bağlar ile bağlanarak bir çok monomerden meydana gelmiş bir moleküldür. Bir polimer molekülüne polimer zinciri de denir. Monomerin polimer zincirini meydana getirebilmesi için iki veya daha fazla işlevsel grup içermesi gerekir. Örneğin:

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ iki,

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ ise bir işlevsel grup içermektedirler (4).

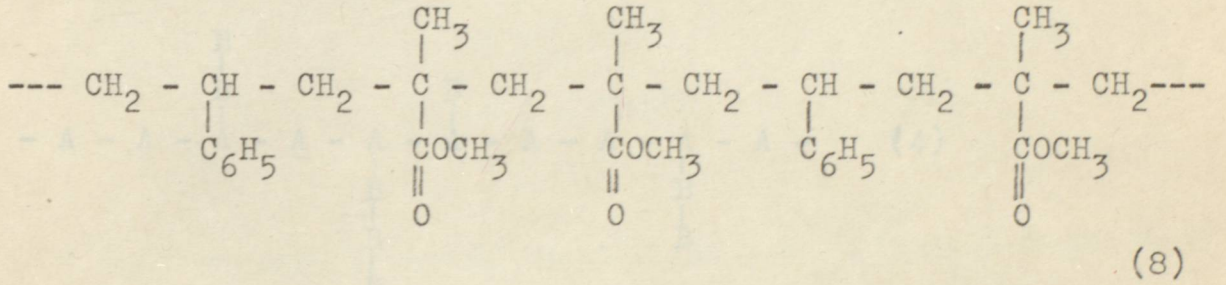
Yukarıda anlatıldığı gibi reaksiyon yürüyüşü sırasında bir, iki veya daha fazla grup bulunacak olursa, moleküle mono, bi veya polifonksiyonel adı verilir. Mono fonksiyonel grupbir noktada, bi fonksiyonel bir madde iki noktada ve poli fonksiyonel madde ise birçok noktada reaksiyon verebilir. Bi veya poli fonksiyonel gruplara örnek olarak hidroksi veya amino asitler, di veya poli alkoller, aminler veya asitler söylenebilir (5).

Polimer zincirindeki monomerin cinsi bir ise homopolimer, iki ise kopolimer ve üç ise terpolimer adını alır (4). Genelde homopolimer ve kopolimer zincirlerinden bahsedilmektedir.

2.1.2.1. Gelişigüzel kopolimer :

Örnek :

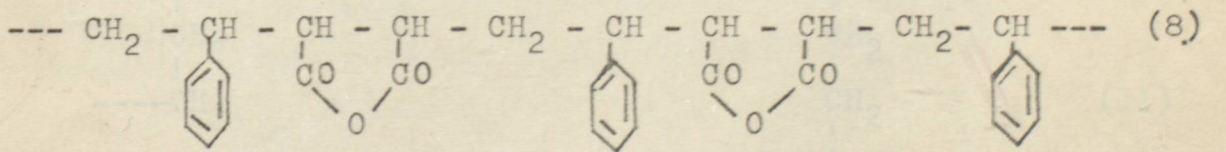
- A - B - A - A - B - B - B - A - A - B - şeklinde olabilir. A ve B ler gelişigüzel bir sıralanış göstermektedirler. Stiren ve metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile ilgili aşağıdaki polimer hali yazılabilir.



2.1.2.2. Ardarda alternatif polimer :

Örnek : Monomerler birbirlerini sıralı bir şekilde takip ederler.

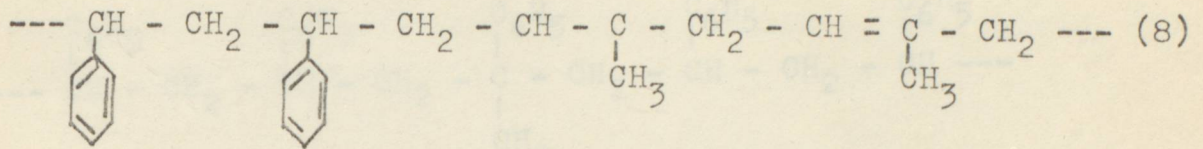
--- A - B - A - B - A - B - A - B --- şeklinde olup stiren ve maleik anhidrit örnek olarak verilebilir.



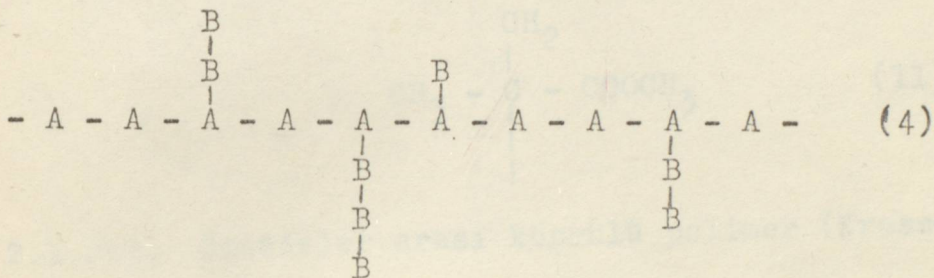
2.1.2.3 Düzenli kopolimer (Blok kopolimer)

-A-A-A-B-B-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-

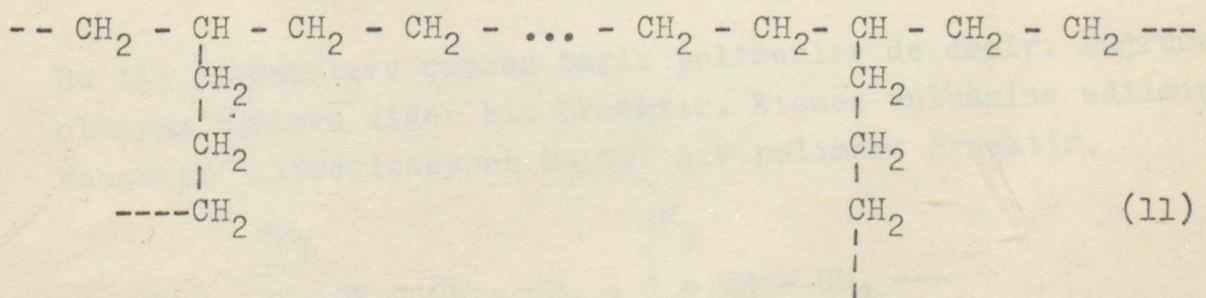
Stiren ve isoprenden bir blok kopolimeri oluşabilir.



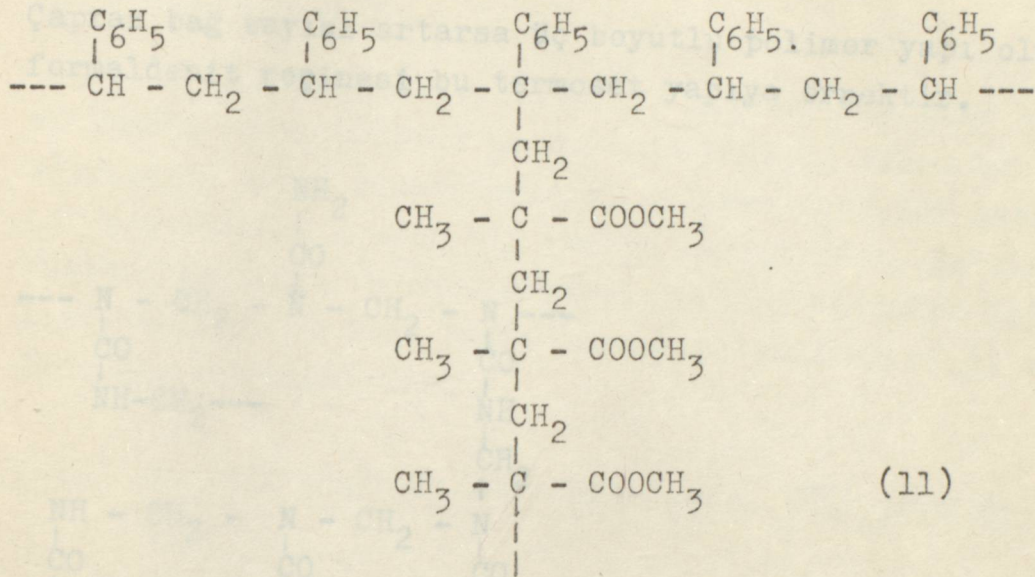
2.1.2.4. Dallı kopolimer



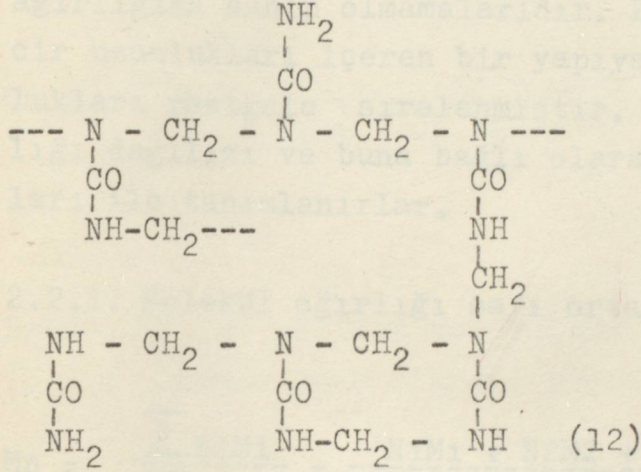
Bu yapıya örnek olarak polietilenin polimerizasyonu gösterilebilir. Örnek bir monomerden meydana gelen polimerdir :



Örnek farklı iki monomerden meydana gelen bir polimeri belirtirse GRAFT kopolimeri oluşur. Uzun stiren zincirleri üzerine metil metakrilatın zincirlerinin bağlanması gibi :



Çapraz bağ sayısı artarsa üç boyutlu polimer yapı oluşur. Üre-formaldehit reçinesi bu termoset yapıya örnektir.



2.1.3. POLİMERLEŞME DERECEŚİ (DP_n)

$$\text{Sayıca ortalama polimerleşme derecesi (DP}_n\text{)} = \frac{M_n}{M}$$

Mn: Sayıca ortalama molekül ağırlığı

M : Monomerin molekül ağırlığı

Polimerleşme derecesinin anlamı şöyle daha iyi açıklanabilir.

Bir tane monomer içeren zincir sayısı : n₁

İki " " " " " : n₂

Üç " " " " " : n₃

.

.

.

i " " " " " : n_i olursa

bütün monomer ünitelerinin sayısı : i x n_i

Bütün polimer zincirlerinin sayısı : n_i olur.

Neticede:

$$DP_n = \frac{\sum i n_i}{\sum n_i} \quad \text{olur.} \quad (13).$$

2.2 MOLEKÜL AĞIRLIĞI

Herhangibir bileşik ile polimer maddeler arasındaki en önemli fark, polimer maddelerin belirli sabit bir molekül ağırlığına sahip olmamalarıdır. Polimer maddeler çeşitli zincir uzunlukları içeren bir yapıya sahiptirler. Bu zincir uzunlukları rastgele sıralanmıştır. Polimer maddeler molekül ağırlığı dağılımı ve buna bağlı olarak molekül ağırlığı ortalamaları ile tanımlanırlar.

2.2.1. Molekül ağırlığı sayı ortalaması ($\bar{M}_n$) veya M_n

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots + N_n M_n}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n} \quad (14)$$

Molekül ağırlığı sayı ortalaması değeri yukarıda görüldüğü gibi polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam ağırlığının, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur. (15).

N_i = Molekül sayısı

M_i = Molekül ağırlığı

i = Merlerin sayısı (birden sonsuza kadar olabilir)

i merlerin mol kesrini X_i ile gösterirsek molekül ağırlığı sayı ortalaması değeri

$$\bar{M}_n = \sum X_i M_i \text{ yazılabilir.}$$

2.2.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$ veya M_w) :

$$\overline{M}_w = \sum \left(\frac{W_i}{\sum W_i} \right) \cdot M_i$$

$$\overline{M}_w = \frac{W_1 M_1 + W_2 M_2 + \dots + W_n M_n}{W_1 + W_2 + \dots + W_n} = \frac{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2 + \dots + N_n M_n^2}{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots + N_n M_n} \quad (14).$$

Burada W_i ler polimer molekülünün ağırlık konsantrasyonunu (birim hacimde gram olarak) gösterir (15).

2.3. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI VE POLİMERLEŞTİRME TÜRLERİ

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesine polimerleştirme denir. Örneğin: Stiren monomeri polimerleştirme ile polistirene dönüştürülebilir. Polimerleştirme reaksiyonları veya türleri iki ana bölümde toplanabilir (17).

- 1- Katılma polimerizasyonu (Radikal zincir polimerizasyonu)
- 2- Kademeli (basamaklı) reaksiyon polimerizasyonu (Kondensasyon polimerizasyonu)

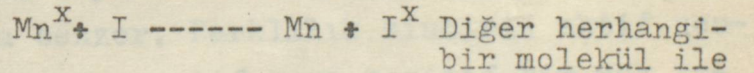
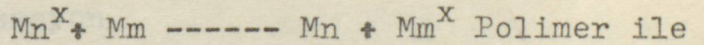
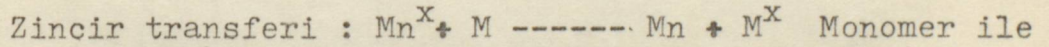
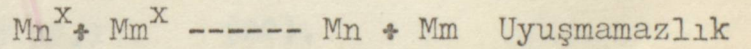
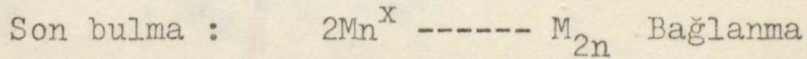
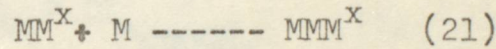
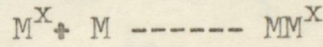
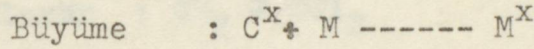
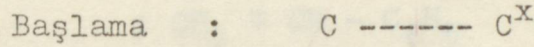
2.3.1. Radikal zincir (katılma) polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük moleküller oluştururlar (18). Polikondensasyon reaksiyonlarında oldukça farklı olan bu polimer reaksiyonlarda, genel formülü : $CH_2 - CR_1R_2$ olan monomerler kullanılır. Bu yüzden bu polimerler vinil polimerleşmesi

adını alır(36).

Radikal polimerizasyonlarının polikondensasyon reaksiyonlarından esas farkı, reaksiyon esnasında herhangi bir parçalanmış bir reaksiyon ürününün bulunmayışındır. Bir başlangıç bileşiği oluşumundan sonra polimer zinciri birdenbire meydana gelir ve ara ürünler dayanıksız türdendir (20).

Zincir reaksiyonu şeklinde yer alan katılma polimerizasyonunda reaksiyon dört ana adımda yürür :



(21).

Önemli bazı katılma polimerizasyon monomerleri tablo 2.1. de verilmiştir.

Örnek :

Bazı önemli katılma polimerizasyon polimerleri :

Etilen	: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
Propilen	: $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$
Vinil klorür	: $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$
Vinil asetat	: $\text{CH}_3\text{COOCH} = \text{CH}_2$
Stiren	: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$
Vinilidin klorür	: $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$
Metil akrilat	: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_3$
Metil metakrilat	: $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
Akrilonitril	: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$

TABLO 2.1 (22).

2.3.1.1. İonik polimerizasyon

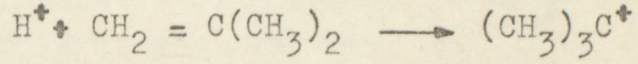
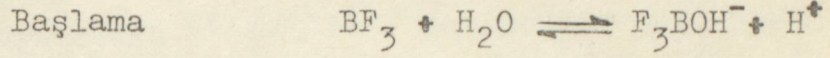
Katılma polimerizasyonunun bu önemli sınıfı, serbest radikal polimerizasyonuna benzer. Farklılık zincirin aktif ucunun, dayanıksız ara maddenin, negatif veya pozitif bir yük taşımasıdır (23).

a) Katyonik polimerizasyon

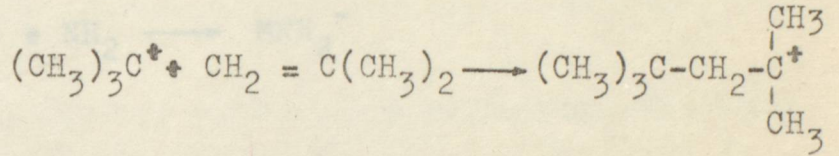
Katyonik polimerizasyon başlatıcıları asidiktir. Bu başlatıcılara kokatalizör mümkün görülen mekanizması için örnek izobutilenin bor trifluorür tarafından polimerizasyonu

gösterilebilir.

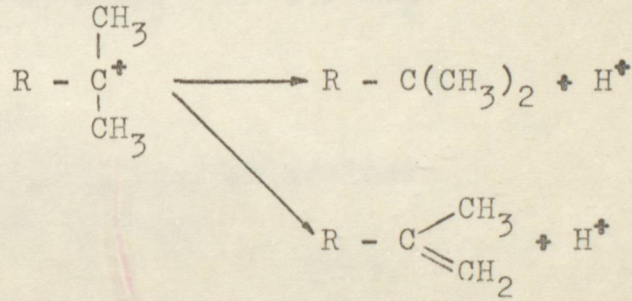
Örnek :



Büyüme



Son bulma



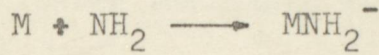
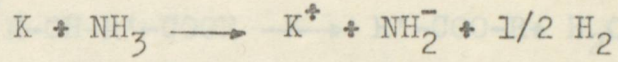
(24).

b) Anyonik polimerizasyon

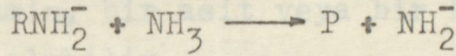
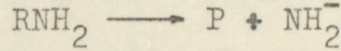
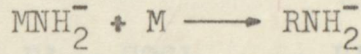
Potasyum, sıvı amonyak içerisinde potasyum amid oluşturur ve amid iyonu monomer ile reaksiyona girerek negatif bir iyon meydana getirir. Oluşan negatif iyon monomer ile reaksiyon vererek polimer oluşturur.

Örnek : kuller birbirlerine bağlanırken, parçalanarak
birbirini molekülleri oluştururlar.

Başlama:



Büyüme :



M : Monomer

P : Son bulmuş inaktif polimer

R : Büyüyen zincir

(25).

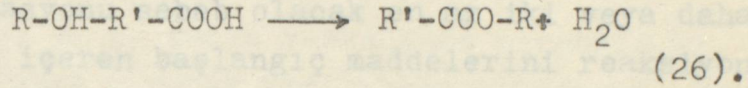
2.3.1.2. Kopolimerizasyon

Katılma polimerizasyonunun bir tipi de kopolimerizasyondur; bunlarda iki veya daha fazla monomer bir araya gelerek bir kopolimer zinciri veya bir ağ dokusu oluşturur. 2.1.2 de zincirlerin bağlanmaları ile ilgili bilgi verilmiştir.

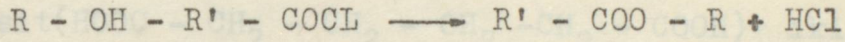
2.3.2. Kondensasyon polimerizasyonu

Kondensasyon (basamaklı) polimerizasyonu reaksiyonunda küçük moleküller birbirlerine bağlanırken, parçalanarak yeni bazı küçük molekülleri oluştururlar.

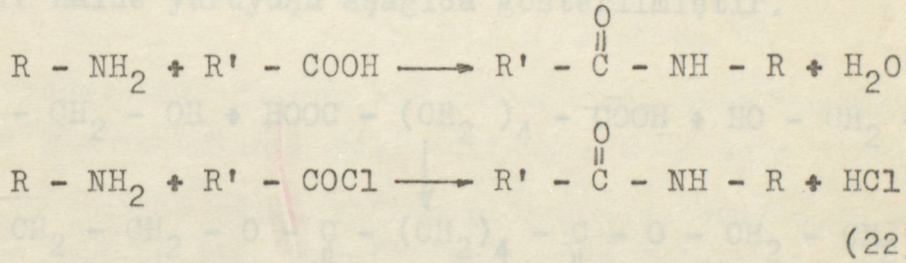
Örnek :



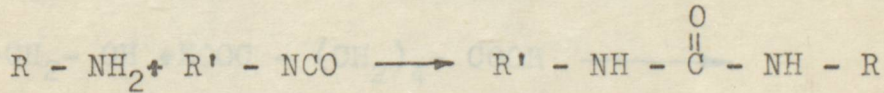
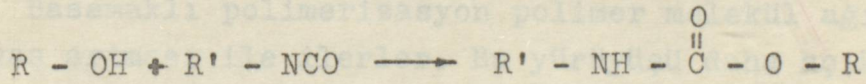
Bir alkol ile bir asit klorür reaksiyonunda ester teşekkülü :



Bir amin, bir asit veya bir klorür ile amid vermek üzere kondanse olabilir.



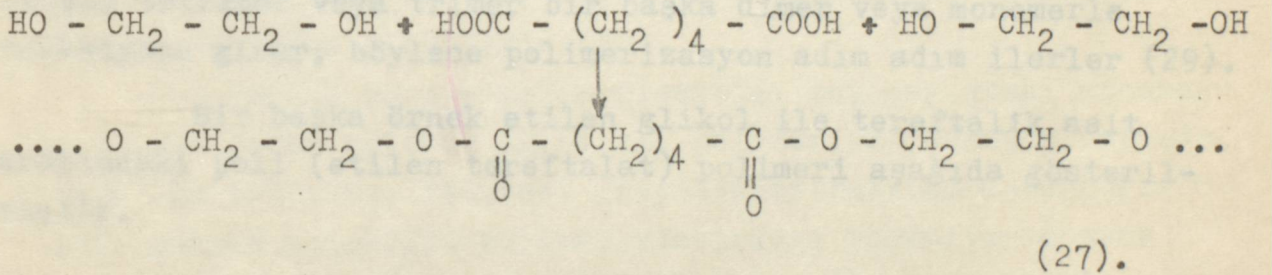
Bir izosiyanat, bir alkol ile üretan teşekkülü veya bir amin ile üre teşekkülü reaksiyonunda :



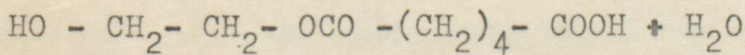
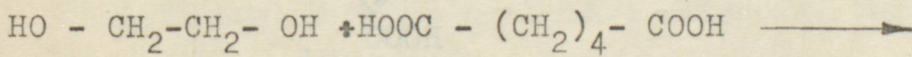
Bu örnekler kondensasyon gruplarının teşekkülünde geniş yer alırlar (27).

Yukarıdaki örneklerde reaksiyonlarda kullanılan reaktanlarda, gerek alkol gerekse asitte yalnız bir işlevsel (fonksiyonel) grup bulunmaktadır. Bu nedenle bu moleküllere tek fonksiyonlu moleküller denir (28). Oysa bir polimerin oluşması için polikondensasyon reaksiyonunun yer alması gerekir. Polikondensasyonu sebep olacak en az iki veya daha fazla fonksiyonlu grup içeren başlangıç maddelerini reaksiyona sokmak gerekir (28).

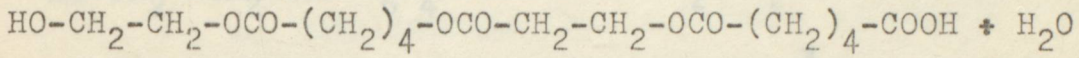
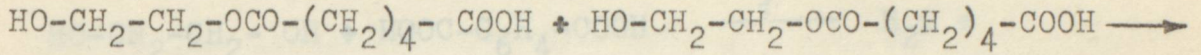
Örnek : Etilen glikolün adipik asit ile esterleşmesinde, kullanılan etilen glikol ($\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$) ve adipik asit($\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$) iki fonksiyonel grup içermektedirler (27). Yani alkol bir diol ve asit ise bir diasittir. Polikondensasyon reaksiyonunun kademeli (basamaklı) bir halde yürüyüşü aşağıda gösterilmiştir.



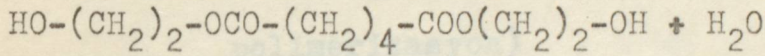
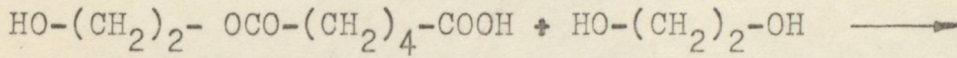
Basamaklı polimerizasyon polimer molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Bu yürüyüşü daha açık bir halde aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterebiliriz .



Meydana gelen bu dimer kendi gibi bir dimer ile reaksiyon vererek bir tetramer oluşturur,



şeklinde bağlanır, ya da henüz reaksiyona girmemiş bir monomer ile kondensasyona girerek bir trimer oluşturur. Trimerin oluşumu aşağıda gösterilmiştir.

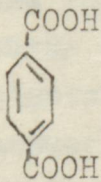


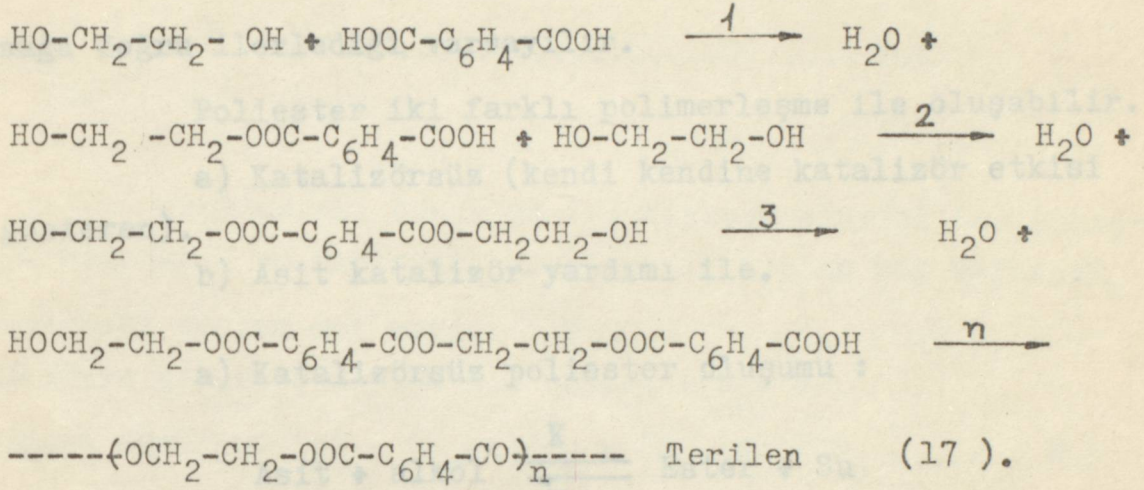
Oluşan tetramer veya trimer bir başka dimer veya monomerle reaksiyona girer, böylece polimerizasyon adım adım ilerler (29).

Bir başka örnek etilen glikol ile tereftalik asit arasındaki poli (etilen tereftalat) polimeri aşağıda gösterilmiştir.

Etilen glikol : $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Tereftalik asit :





2.3.2.1. Kondensasyon polimerizasyonu kinetiği (basamaklı polimerizasyon)

Basamaklı polimerizasyona örnek olarak glikoller ile dikarboksilli asitler arasındaki esterleşme reaksiyonlarını gözönüne alabiliriz (30).

Ancak bu tip polimerleşmede, başlangıçtaki monomerler önce düşük molekül ağırlıklı polimerlere dönüşür, zincir uzunluğu arttıkça, işlevsel grup konsantrasyonu azalacağı için yüksek moleküllü polimer zincirleri reaksiyon sonuna doğru oluşurlar. Dolayısı ile polimer ortamında çeşitli uzunluklarda zincirler bulunmaktadır. Böyle bir sistemde kinetiği bazı varsayımlara dayanarak inceleyebiliriz(31).

1- Bütün işlevsel (fonksiyonel) gruplar, zincir uzunluğuna ve cinsine bakılmaksızın eşit kimyasal aktifliğe sahiptirler. Monomerin zincire eklendiği her kademedede hız sabiti (k) aynı değerdedir.

2- Esterleşme bir denge tepkimesidir. Ürünlerden biri olan su ortamdan çekilirse reaksiyon dengeyi kurabilmek için ester ve su teşekkülü yönünde devam eder. Reaksiyonun

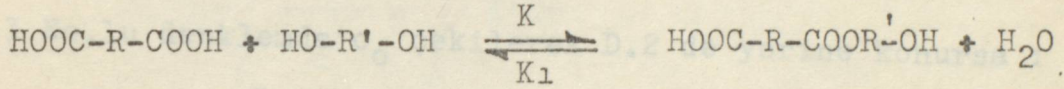
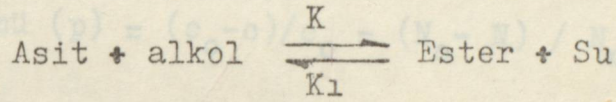
sağa doğru ilerlediği varsayılır.

Poliester iki farklı polimerleşme ile oluşabilir.

a) Katalizörsüz (kendi kendine katalizör etkisi gösteren).

b) Asit katalizör yardımı ile.

a) Katalizörsüz poliester oluşumu :



Alkol grubu konsantrasyonu : (OH)

Asit grubu konsantrasyonu : (COOH)

$$-\frac{d(\text{COOH})}{dt} = k (\text{OH})(\text{COOH})^2 \quad \text{D.1}$$

Aside göre ikinci mertebeden oluşu, asit hem reaksiyona girmekte, hem de katalizör görevi yapmaktadır.

OH ve COOH konsantrasyonları eşit ve bir (c) değerine eşit alınırsa :

$$(\text{OH}) = (\text{COOH}) = c$$

$$\text{1 No.lu denklem} \quad -\frac{dc}{dt} = k (c)^3$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt \dots\dots\dots D.2$$

Tepkimedeki dönüşüme (p) diyecek olursak başlangıçtaki hidroksil ve karboksil gruplarının toplam mol sayısı: N_0

t anındaki toplam mol sayısı : N

Tepkimeye girmemiş toplam mol sayısı : $N_0 - N$

$$\text{Tepkime dönüşümü } (p) = (c_0 - c) / c_0 = (N_0 - N) / N_0 \dots\dots\dots D.3$$

D.3 No.lu denklemde c_0 çekilerek D.2 de yerine konursa :

$$2c_0^2 kt = \frac{1}{(1-p)^2} - 1 \dots\dots\dots D.4$$

Polimerleşme derecesi

$$(DP_n) = \frac{\text{Başlangıçtaki toplam mol}}{\text{Tepkime sonundaki toplam mol}}$$

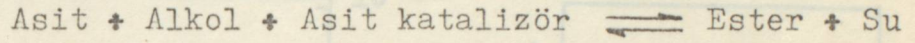
Yani ;

$$(DP_n) = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \dots\dots\dots D.5$$

Bu değer (D.4) denkleminde yerine konursa

$$(DP_n)^2 = 2c_0^2 kt + 1 \dots\dots\dots D.6$$

b) Asit katalizör kullanılırsa :



$$(\text{OH}) = (\text{COOH}) = c$$

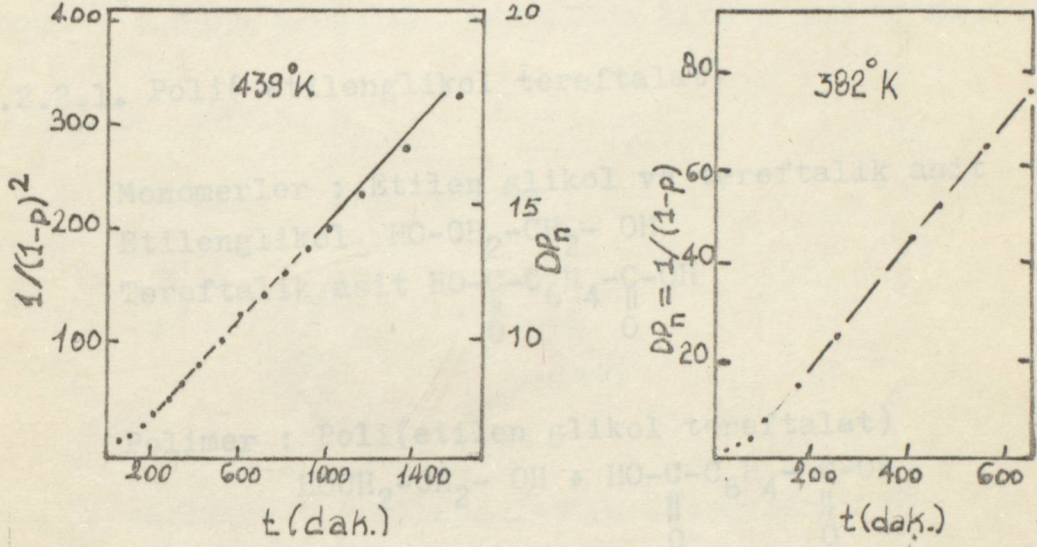
A : Asit katalizör konsantrasyonu =sabit) yani ;

$$k(A) = K' = \text{Sabit}$$

$$-\int_0^c \frac{dc}{c^2} = \int_0^t K' dt$$

$$c_0 kt = \frac{1}{1-p} - 1 \dots\dots\dots \text{D.7}$$

(D.4) ve (D.7) denklemlerinin geçerliliği Flory tarafından deneysel olarak gösterilmiştir. Şekil 2.1.(a) ve şekil 2.1. (b) (31).



(a)

(b)

Şekil 2.1. (a) : Kendi katalitik olarak etkilediği durumda adipik asit ile etilen glikolün 439°K de poliester oluşumu.

(b) Aynı poliester oluşumunun % 0.4 mol p-toluen sulfonik asit katalizörü kullanıldığı, 382°K deki durumdur(31).

2.3.2.2. Endüstride kullanılan polikondensasyon ürünü polimerler

2.3.2.2.1. Poli(etilenglikol tereftalat)

Monomerler : Etilen glikol ve tereftalik asit

Etilenglikol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

$$\text{Tereftalik asit } \text{HO}-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$$

Polimer : Poli(etilen glikol tereftalat)

$$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$$
$$\text{---O---}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{---} \quad (37).$$

Kullanıldığı yerler : Filmler, elektriksel yalıtkan olarak, fiberler ve dokuma endüstrisi.

2.3.2.2.2. Nylon 66

Monomerler : Hekzametilendiamin ve adipik asit

Hekzametilendiamin : $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

Adipik asit : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

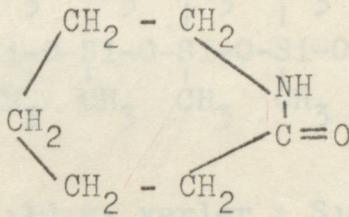
Polimer : Poli (heksametilen adipamid)

$$\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---(CH}_2\text{)}_4\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---} \quad (37).$$

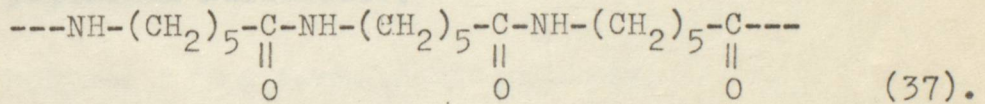
Kullanıldığı yerler : Otomobil lastiklerinde, halat, ip, iplik yapımında, mil yatağı, dişli takımı gibi aşınmaya dayanıklı makina parçaları yapımında önemli yer tutar.

2.3.2.2.3. Nylon 6

Monomer : Kaprolaktam



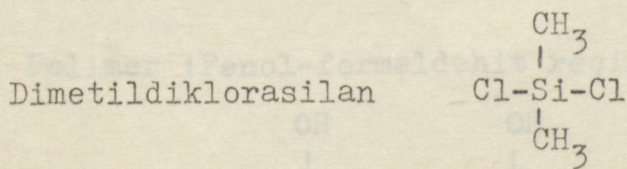
Polimer : Polikaprolaktam (kaprolan)

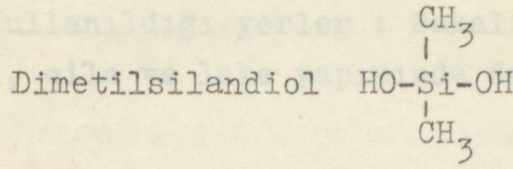


Kullanıldığı yerler : Perlon, geniş kalıplama amaçlarına uygundur, otomobil lastiklerinde (kört) olarak kullanılır.

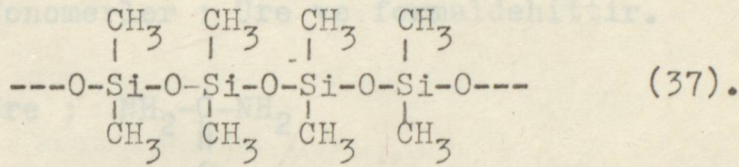
2.3.2.2.4. Silikonlar

Monomerler : Dimetildiklorasilan ve dimetilsilandiöl





Polimer: Polidimetilsiloksan

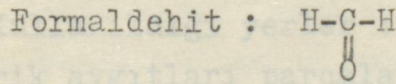
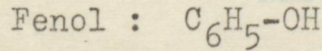


Kullanıldığı yerler : Sıcaklığa dayanan yağ ve kauçuk yapımında, su geçirmez örtüler, elektriksel yalıtkan maddeler yapımında kullanılır.

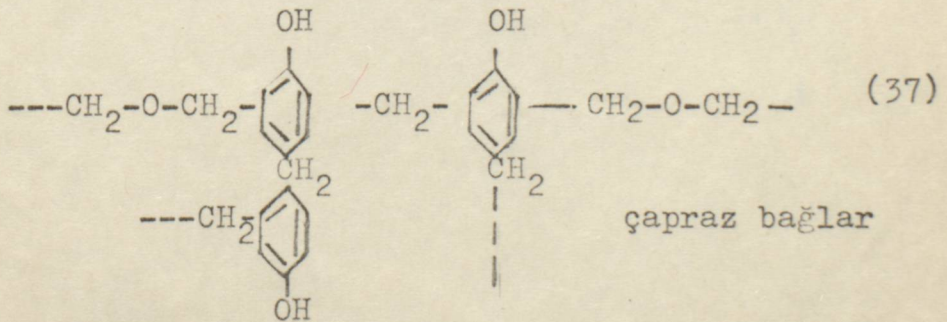
Polimer : Üre formaldehit reşinesi

2.3.2.2.5. Fenol-formaldehit reşineleri

Monomerler : Fenol ve formaldehittir.



Polimer : Fenol-formaldehit reşinesi

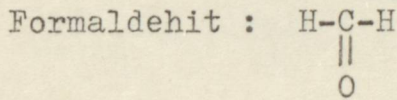
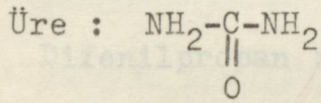


Kullanıldığı yerler : Bakalit türünden kalıplanmış eşya yapımı, cila ve lake yapımında da kullanılır.

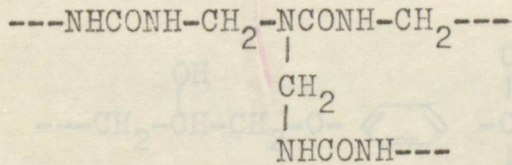
Monomerler : Epiklorhidrin ve difenilpropan

2.3.2.2.6. Üre-formaldehit reçinesi

Monomerler : Üre ve formaldehittir.



Polimer : Üre formaldehit reçinesi



(37).

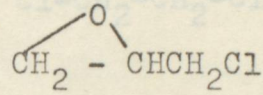
Kullanıldığı yerler : Kalıplanmış eşya, yapıştırıcılar, elektrik aygıtları parçaları, tekstil, kaplama sanayiinde kullanılmaktadır.

120
5
185

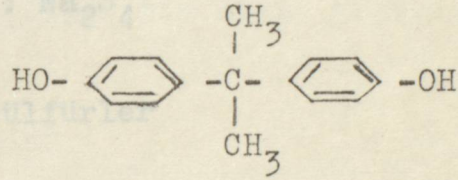
2.3.2.2.7. Epoksi reçineler

Monomerler : Epiklorhidrin ve difenilpropan

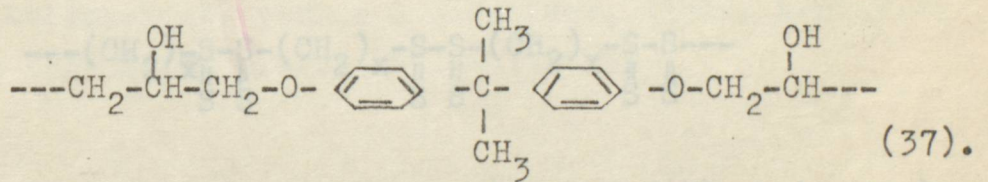
Epiklorhidrin :



Difenilpropan :



Polimer : Epoksi reçinesi



Kullanıldığı yerler : Yüzey kaplamalarında, yapıştırıcılar, metal bağlayıcı yapıştırıcı olarak 80 C da kadar dayanıklıdır.

2.3.2.2.8. Polisülfürler :

Monomerler : Etilen diklorür ve sodyumsülfür

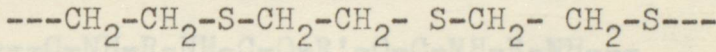
Etilen diklorür : $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$

R : Bir alkil grubudur.

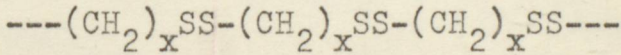
Sodyum sülfür : Na_2S veya

Sodyum disülfür : Na_2S_4 bir alkil grubudur.

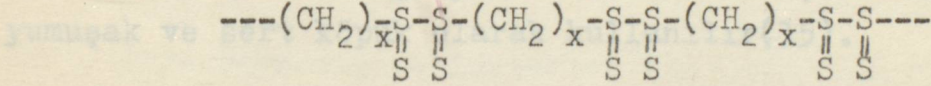
Polimer : Poli sülfürler



(37).



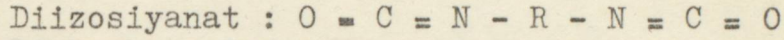
Kullanıldığı yerler : Elastomer, fiber, kaplayıcı



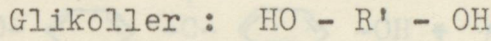
2.3.2.2.10 Kullanıldığı yerler : Yağ ve çözücülere karşı dayanıklı olup benzin hortumları ve benzin tankları, sıvı poli sülfürler şiddetli gaz çıkışı ile yandıklarından roket yakıtı olarak kullanılırlar

2.3.2.2.9 Poliüretanlar

Monomerler : Diizosiyanatlar ve glikoller

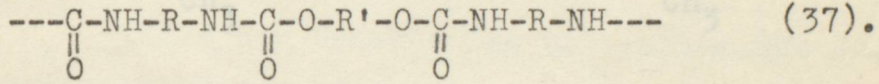


R : Bir alkil grubudur.



R' : Diğer bir alkil grubudur.

Polimer : Poliüretan



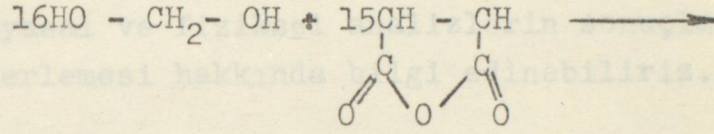
Kullanıldığı yerler : Elastomer, fiber, kaplayıcı yumuşak ve sert köpük olarak kullanılır(15).

2.3.2.2.10 Poliesterler (alkid reçineleri)

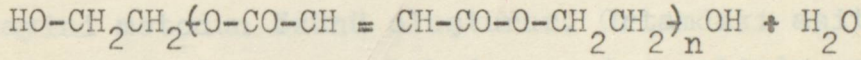
1- Doymuş poliesterler

2- Doymamış poliesterler

B) Stiren monomeri ile birlikte döküm için düzgün veya uzun kollu alkid reçineleri

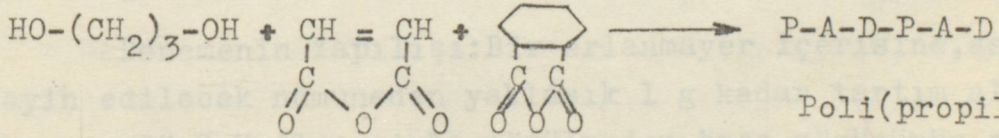


Etilen glikol Maleik anhidrid



$$n(\text{ortalama}) = 15 \quad (32)$$

Diğer bir örnek : Tez çalışmalarında kullanılan doymamış poliester reçinesinin reaksiyon maddelerinden (Propilen glikol, malaik anhidrid, ftalik anhidrid) hareketle elde edilen polimer maddenin genel gösterilişi :



Poliol

Doymamış
asit

Poli
asit

Poli(propilen
glikol maleat-
ftalat)

P

A

D

Propilen
glikol

Maleik
anhidrid

Ftalik
anhidrid

2.4 POLİESTER REÇİNELERİ ÜZERİNDE YAPILAN FİZİKSEL VE KİMYASAL ANALİZLER.

Poliester reçinelerinin elde edilişleri sırasında yapılan kimyasal ve fiziksel analizlerin sonuçları ile reaksiyonun ilerlemesi hakkında bilgi edinebiliriz.

2.4.1. Kimyasal Analizler:

2.4.1.1. Asit indisi tayini: Reaksiyona girerek polimer zincirine katılmamış olan, ortamdaki serbest asit miktarı tayini metodum özünü oluşturur. Ortamdaki asit indisi tayini, arzu edilen asitlik derecesine gelinip gelinmediğini kontrol ile, reaksiyonun durdurulması veya devam edilmesi kararını etkiler.

Denemede Kullanılan çözeltiler : 0.1 N metanollü potasyum hidroksit, alkollü fenolftalein, metiletil keton veya aseton , etil asetat çözeltileridir. Çözeltilerin kullanımları:0.1 N Metanollü potasyum hidroksit çözeltisi titrasyon çözeltisi olarak, alkollü fenolftalein indikatör, metiletil keton numune reçineyi çözmek amacıyla kullanılırlar.

Denemenin Yapılışı: Bir erlanmayer içerisine, asitliği tayin edilecek numuneden yaklaşık 1 g kadar tartım alınarak konur. Çözücü ilavesiyle çözülmeden önce çözücünün asitliği nötralleştirilir. Şayet bu nötralleştirme işlemi yapılmaz ise ; asit indisi tayininde sonuç, gerçek değerden fazla çıkar. Nötralleştirme işlemi, çözücüye bir kaç damla fenolftalein damlatılıp, hafif pembe renk meydana gelinceye kadar metanollü potasyum hidroksit ilavesi ile yapılır. Erlanmayer içerisindeki numune, nötralleştirilen çözücü ile çözülür. Çözeltiye fenolftalein ilave edilerek titrasyona başlanır.

Sarfedilen metanollü potasyum hidroksit miktarı büretten okunur. Aşağıdaki ifadede yerine konarak asit miktarı tayin edilir.

$$A_i = \frac{S \times N \times E \times F}{T} \dots\dots\dots D.8$$

A_i : Asit indisi

S : Sarfedilen metanollü KOH çözeltisi cc olarak

N : Metanollü KOH çözeltisinin normalitesi

E : Potasyum hidroksitin ekivalent gramı

F : Titrasyon çözeltisinin faktörü

T : Numune tartımı gram olarak.

2.4.2. Fiziksel Analizler:

Fiziksel analizler ve metodlar kullanılarak molekül ağırlığı değerleri bulunabilir. Farklı uzunluktaki polimer zincirleri dağılımı, polimerin çözünürlüğünü, elastikliğini, sertliğini ve viskozitesini etkiler (43). Bu değişimlerin ölçülmesi polimerin molekülü hakkında bilgi verir. Ayrıca birim hacimdeki moleküllerin sayısına bağlı olan Colligative özelliğin ölçülmesi de polimer maddenin mol ağırlığının bulunmasını sağlar. Böyle bir ölçüm osmotik basınç yöntemi ile yapılabilir (43).

2.4.2.1. Ozmotik basınç yöntemi

Yöntemde çözücü moleküllerinin geçtiği, polimer moleküllerinin geçemediği yarı geçirgen bir zar kullanılmıştır.

Başlangıçta çözeltiler eşit seviyede bulunurlar. Bir zaman sonra çözelti seviyeleri farklı yüksekliklere erişirler (şekil 2.2). Dengeye eriştiklerindeki bu yükseklik farkı π ile gösterilmiştir. Polimer çözeltisinin bulunduğu boruda yükselme olmuştur. Çünkü saf çözücüye göre polimer içeren çözücünün aktivitesi daha azdır. Aradaki fark π yüksekliğine eriştiği zaman, her iki koldaki basınç eşittir. Böylece

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} \dots\dots\dots D.9$$

İdeal olmayan sistemlerde ozmotik basınç konsantrasyona bağlı olduğu için

Mc Millan ve Meyer

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + B.c + C.c \dots\dots\dots D.10$$

$$\frac{\pi}{RT.c} = \frac{1}{M_n} + A_2.c \quad (\text{İdeale yakın seyreltik çözeltiler})$$

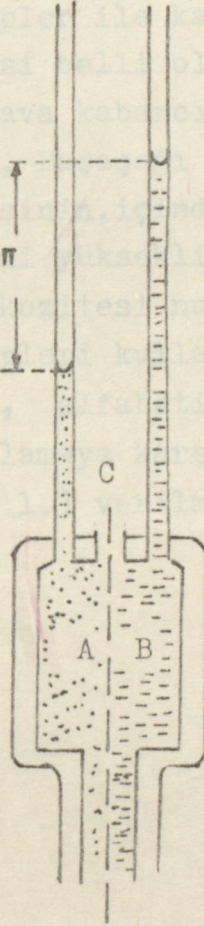
İfadeleri grafiksel olarak ordinata $\pi / RT.c$ ve apsise c konularak çizilen eğrilerin ordinatı kesim noktası $1/M_n$ yi verir.

Denklemden kullanılan :

- | | |
|--|--------------------------|
| R (lt.amt.mol ⁻¹ . derece ⁻¹) | : 0.082 |
| π (atm.) | : Ozmotik basınç |
| c (g.lt ⁻¹) | : Çözelti konsantrasyonu |
| M_n (g.mol ⁻¹) | : Mol ağırlığı |
| A, B, C | : Sabitler |

2.4.2.2. Viskozite Tayini

Viskozite tayini için önce poliestar reçinesinden bir birim alınıp ve üzerine iki birim stiren konularak inceltirilir. Bir tüp içine konulan numune çözeltisi, aynı cins tüpler içerisinde bir seri hazırlanmış ve viskozitesi belli olan diğer tüplerle karşılaştırılır. Karşılaştırma: numune ve viskozitesi belli olan tüplerin başaşağı edilerek içlerinde bulunan hava kabarcıklarının yükselmelerinin incelenmesi şeklindedir. π şeklinde olan viskozitesi bilinen tüplerden hanginin içine hava kabarcığı numune tüpü ile aynı zamanda aynı yüksekliğe erişiyorsa, o tüpün içinde bulunan sıvının viskozitesi numune viskozitesine eşittir. Teknikte Gardner 100-1000 kullanılmaktadır. Bu tüplerin çapları aralıkları, alfabetik bir dizi olarak verilmektedir. Alfabetik sıralanmış sıvıların viskozite değerleri puar olarak (Tablo 1.1) verilmiştir.



Şekil 2.2. Ozmometre ve yarı geçirgen zar.

A: saf çözücü, B: Polimer Çözelti

C: Yarı geçirgen zar.

2.4.2.2. Viskozite Tayini

Viskozite tayini için önce poliestere reşinesinden bir birim alınır ve üzerine iki birim stiren konularak inceltirilir. Bir tüp içerisine konulan numune çözeltisi, aynı cins tüpler içerisinde bir seri hazırlanmış ve viskozitesi belli olan diğer tüpler ile karşılaştırılır. Karşılaştırma: numune ve viskozitesi belli olan tüplerin başaşağı edilerek içlerinde bulunan hava kabarcıklarının yükselmelerinin incelenmesi şeklindedir. Başaşağı edilmiş olan viskozitesi bilinen tüplerden hangisinin, içindeki hava kabarcığı numune tüpü ile aynı zamanda aynı yüksekliğe erişiyorsa, o tüpün içinde bulunan sıvının viskozitesi numune viskozitesine eşittir. Teknikte Gardner tüpleri kullanılmaktadır. Bu tüplerin çalışma aralıkları , alfabetik bir dizi olarak verilmektedir. Alfabetik sıralamaya karşı gelen viskozite değerleri puaz olarak (Tablo 1.) verilmiştir.

2.00	H
2.25	I
2.50	J
2.75	K
3.00	L
3.20	M
3.40	N
3.70	O
4.00	P
4.70	Q
4.70	R
5.00	S
5.50	T
6.20	U
8.85	V
10.70	W

Tablo 1

Viskozite (puaz)

Gardner Serisi

.01	A-5
.10	A-4
.15	A-3
.22	A-2
.32	A-1
.50	A
.65	B
.85	C
1.00	D
1.25	E
1.40	F
1.65	G
2.00	H
2.25	I
2.50	J
2.75	K
3.00	L
3.20	M
3.40	N
3.70	O
4.00	P
4.70	Q
4.70	R
5.00	S
5.50	T
6.30	U
8.85	V
10.70	W

Tablo(1)e devam

Viskozite (puaz)

Gardner Serisi

12.90	X
17.60	Y
22.70	Z
27.00	Z-1
36.20	Z-2
46.30	Z-3
63.40	Z-4
98.50	Z-5
148.00	Z-6

Alkid pişirme olarak da adlandırılan reaksiyonda, metodlardan biri çözücü ile pişirmedir. Çözücü ile pişirmede genellikle su ile azeotrop veren, fakat soğukta su ile faz teşkil eden bir çözücü kullanılır. Çözücünün kaynama aralığı esterleşme için gerekli reaksiyon sıcaklığına uygun olmalıdır. Çözücünün oluşturduğu azeotropun, kaynama aralığı yüksek olan bir çözücü kullanılması halinde sirkülasyonu sağlamak için fazla enerji gerektirir. Bu şekilde bir çözücü seçimi reaksiyonun ekonomisini kötü yönde etkiler(33).

Bu ile azeotrop veren organik maddelere ait bir tablo ek 1'de verilemiştir.

Çalışmadaki deneylerin ana hattını bu azeotrop teşkil edici maddelerin seçimi ve ayırılması oluşturmaktadır. Ayrıca reaksiyon ürünü olan polimer maddenin stabilizasyonunu (dayanıklılık) sağlamak için, inhibitör (geciktirici) olarak kullanılan birkaç komponentin ilavesi de deneylerde yer almıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

3.1.1. Kullanılan Maddeler

Deneylerde kullanılan maddeleri deneylerin yapılarına göre gruplayabiliriz.

3.1. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELER VE CİHAZ

Alkid reçinelerinin hazırlanmasında, poliestere reaksiyonunun istenilen asit ve viskozite değerine ulaşması reaksiyonun poliestere oluşumu yönünde ilerlemesi ile mümkündür. Doymamış poliestere reçinesi teşekkül ederken, sistemde su oluşmaktadır. Suyun ortamdan uzaklaştırılması reaksiyonun poliestere teşekkülü lehine gelişmesine neden olur.

Alkid pişirme olarak da adlandırılan reaksiyonda, metodlardan biri çözücü ile pişirmedir. Çözücü ile pişirmede genellikle su ile azeotrop veren, fakat soğukta su ile faz teşkil eden bir çözücü kullanılır. Çözücünün kaynama aralığı esterleşme için gerekli reaksiyon sıcaklığına uygun olmalıdır. Çözücünün oluşturduğu azeotropun, kaynama aralığı yüksek olan bir çözücü kullanılması halinde sirkülasyonu sağlamak için fazla enerji gerektirir. Bu şekilde bir çözücü seçimi reaksiyonun ekonomisini kötü yönde etkiler(33).

Su ile azeotrop veren organik maddelere ait bir tablo ek 1'de verilmiştir.

Çalışmadaki denemelerin ana hattını bu azeotrop teşkil edici maddelerin seçimi ve uygulanışı oluşturmaktadır. Ayrıca reaksiyon ürünü olan polimer maddenin stabilizasyonunu (dayanıklılık) sağlamak amacı ile, inhibitör (geciktirici) olarak kullanılan birkaç komponentin ilavesi de denemelerde yer almıştır.

3.1.1. Kullanılan maddeler

Denemelerde kullanılan maddeleri denemelerin yapılışı sırasında kullanılan ve analizlerde kullanılan maddeler olarak iki grupta toplayabiliriz.

3.1.1.1 Denemelerin yapılışı sırasında kullanılan maddeler ve temin edildiği yerler.

Denemelerde kullanılan maddelerin listesi aşağıda verilmiştir.

- 1- Yüksek alüminli çimento
- 2- Kükürt klorür
- 3- Stiren
- 4- Ksilen
- 5- Toluen
- 6- Propilen glikol
- 7- Maleik anhidrid
- 8- Ftalik anhidrid
- 9- Karbondioksit
- 10- Hidrokinon

Yukarıda belirtilen sıralamaya göre ilk sırayı alan beş madde poliestere reçinesinin hazırlanışında su çekici olarak kullanılmışlardır. Diğer maddeler ise poliestere reçinesinin hazırlanışında kullanılan ana maddelerdir.

Doymamış poliestere reçineleri üretiminde kullanılan temel maddelerin özelliklerini ve elde edilmelerini şöyle özetleyebiliriz.

Propilen Glikol : Birçok organik solvent ve su ile her oranda karışabilen renksiz, likid bir maddedir. Toksik tesiri yoktur. mol ağırlığı: 76.09 gr , Özgül ağırlığı: 1.0381 g/cm^3 , kaynama noktası: 187°C , içinde bulunan su % ağırlık: 0.20 , mutlak viskozite: 56, maksimum asit: 0.005 (41).

Temin edilişi: Poliya Maltepe , Selhan sanayi sitesi A-Blok Topkapı Maleik Anhidrid: Beyaz, iğne ve payet halinde kristalleri olan katı bir maddedir. Molekül ağırlığı: 98.06 g (42), erime noktası: $57 - 60^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası: 202°C (42). % 99 saflıkta

Temin edilişi: Poliya Maltepe, Selhan sanayi sitesi A-Blok topkapı

Ftalik anhidrid: Rombik, beyaz katı madde. Erime noktası 130.8°C , kaynama noktası: 285.4°C , Molekül ağırlığı: 148.11 g (42)

Temin edilişi: Poliya Maltepe, Selhan sanayi sitesi A-Blok Topkapı

Ksilen(Ksilol) : Su ile karışmayan, renksiz, benzen kokusunda, parlayıcı bir solventtir. Toksik etkisi vardır. Korrozitif etkisi yoktur. Mol ağırlığı: 106.16 g , özgül ağırlığı 0.8816 g/cm^3 , donma noktası: -25.2°C , kaynama noktası 144.4°C , içinde bulunan su : yok, viskozite: 0.7 , asit: yok.

Temin edilişi: Poliya Maltepe, Selhan sanayi sitesi A-Blok Topkapı

Toluen(Tolüol) : Su ile karışmayan, uçucu, parlayıcı, karakteristik kokulu bir solventtir. Mol ağırlığı: 92.13 g, Özgül ağırlığı 0.8678 g/cm^3 , donma noktası: -95.2°C , kaynama noktası 110.7°C , içinde su: yok, mutlak viskozite: 0.58 , içinde asit: yok

Temin edilişi: Poliya Maltepe, Selhan sanayi sitesi, A-Blok Topkapı

3.1.1.2. Analizlerde kullanılan maddeler :

Reaksiyonun tamamlanmasını incelemeye asit indisi tayini yapılmaktadır. Bu tayinin yapılması için gerekli olan maddeler şunlardır :

- 1- Metanol
- 2- Potasyum hidroksit
- 3- Fenolftalein
- 4- Metiletil keton

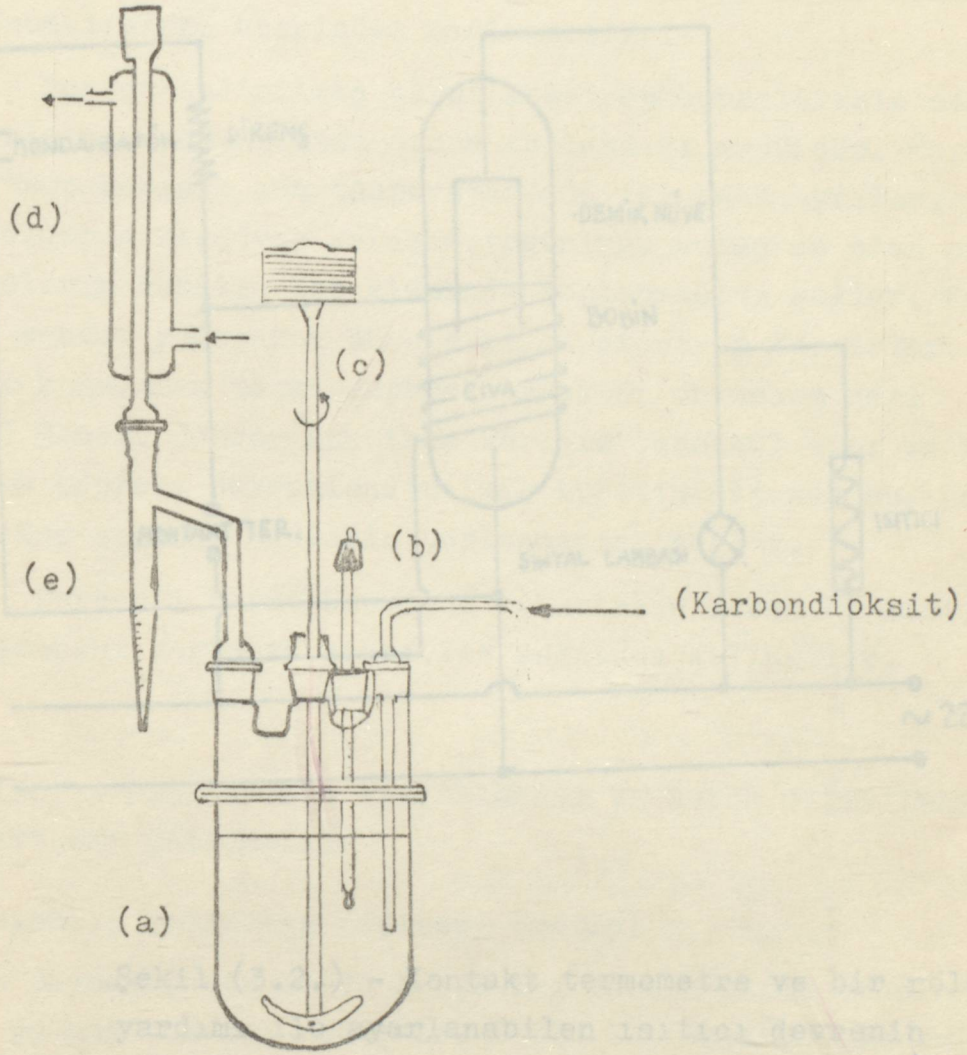
3.1.2. Çalışmada kullanılan cihaz

Reaksiyonun yapıldığı cihaz cam bir reaktör olup şekil(3.1) de gösterilmiştir. Reaksiyon cihazı elemanları aşağıdadır.

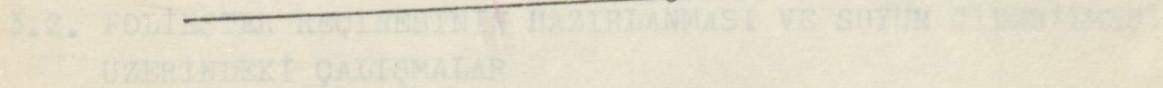
- 1- Reaksiyon kabı
- 2- Isıtıcı manto
- 3- Kontakt termometre
- 4- Karıştırıcı
- 5- Variak
- 6- Karbon dioksit tübü
- 7- Soğutucu ve ksilol büreti (kapan)

Denemede temperatur kontrolü bir kontakt termometre ve bir ısıtıcı devre üzerinden sağlanmaktadır. Bu devreye ait şema şekil (3.2) de verilmiştir.

Deneme ortamında ısının homojen dağılımını sağlamak amacı ile bir karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırıcının devir sayısı polimer ortamında bir variak vasıtası ile ayarlanmıştır.



Şekil(3.1)- Polimerleşme için kullanılan reaksiyon cihazı: (a) : Polimerleşme kabı, (b): Kontakt termometre,(c): Karıştırıcı, (d): Soğutucu,(e) Toplama mezürü(Kapan) (16).



Şekil (3.2.) - Kontakt termometre ve bir röle yardımı ile ayarlanabilen ısıtıcı devrenin bağlantı şeması

Sistemde suyu taşıyıcı inert komponent olarak karbon dioksit kullanılmıştır. Karbon dioksit, bir karbon dioksit tübü ve monometreleri üzerinden sağlanmıştır.

Derecelendirilmiş büret azeotrop buharlarının soğutucu içerisinde yoğuştuğundan sonra toplandığı mezürdür. Toplanan azeotrop karışım oda temperaturünde iki faza ayrılır. Büreti dolduran azeotrop karışım, yoğunluğu sudan az olan organik maddelerin büretin üst kısmında toplanmasını sağlar. Buharlaşma sonucu yoğuşarak bürete gelen azeotrop faz artar. Büretin üst kısmından taşma yaparak, reaktör ortamına geri (riflaks) döner. Tekrar azeotrop karışım teşekkül eder ve böylece devam ederek, derecelendirilmiş büretin altında su, üst kısmında ise organik maddenin toplanmasını sağlar.

Dereceli büret üzerinde buharlaşan azeotrop karışımın yoğuşmasını sağlamak amacı ile soğutucu kullanılır.

3.2. POLİESTER REÇİNESİNİN HAZIRLANMASI VE SUYUN GİDERİLMESİ ÜZERİNDEKİ ÇALIŞMALAR

3.2.1. Doymamış poliestester reçinesi üretimi :

Doymamış bir madde komşu iki karbon atomu arasında iki veya üç bağ bulunan maddedir. Böyle iki veya üç bağ bulunan karbon atomları ilave edilen maddeler ile birleşerek, bağları kalkarak reaksiyon verirler. Etilen ($H_2C = CH_2$) en basit doymamış organik maddedir. Polimer, karboksil ve hidroksil gruplar içeren maddelerin kondensasyonu ile ilerler. Küçük moleküller ester gruplarını meydana getirerek birleştirirler ve kondensasyonun bir ürünü olan ortamdan uzaklaştırılan su, bu birleşmeye bir örnektir. Polimerizasyon aynı maddeler sebebiyle

kendi kendine devam eder. Su molekülleri ortamdan ayrılır, en son analizlerde polimerin, oluştuğu maddelerden farklı yapıda olduğu görülür (34).

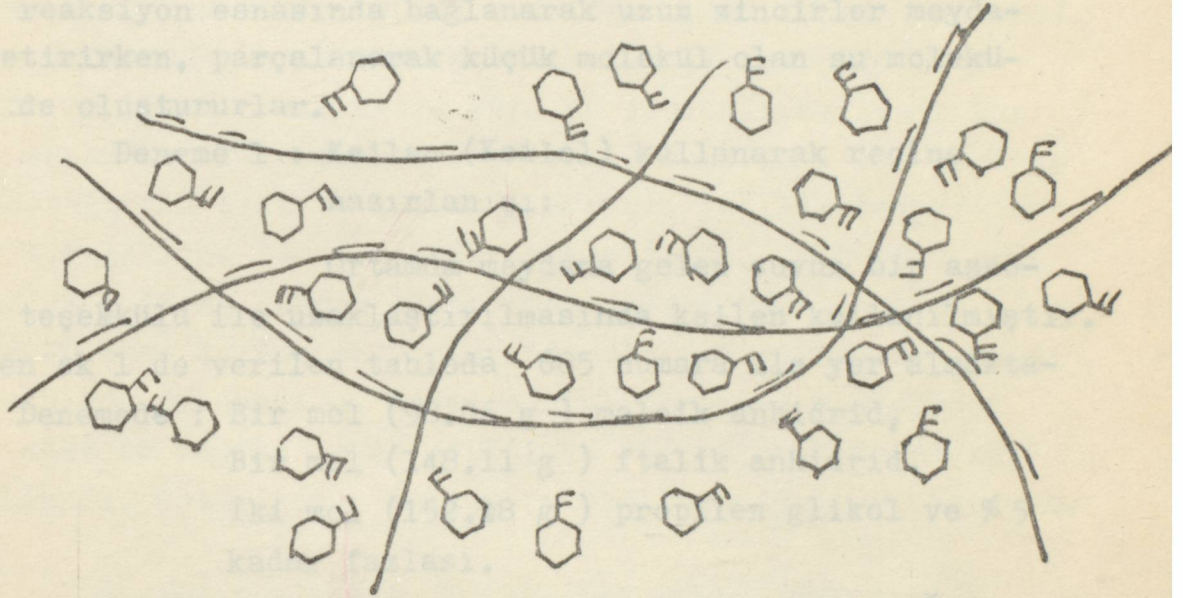
Doymamış bir poliestere reçinesi, dietilen glikol gibi bir glikol ile, maleik anhidrid gibi doymamış bir dibazik asit reaksiyon vererek oluşabilir. Asit ısıtılmış glikol içinde süratli bir şekilde eritilir. Reaksiyon, reaksiyon sıcaklığına (genellikle $80 - 90^{\circ}\text{C}$) kadar yavaş yavaş ısıtılır.

Asit sayısı ve viskoziteyi kontrol için ölçümler bu sırada yapılır. Karışım, arzu edilen asit sayısı ve viskozite değerlerine erişilinceye kadar, reaksiyon sıcaklığında tutulur. Sonra karışım $83 - 93^{\circ}\text{C}$ arasına soğutulur. Arzu edilen miktarda monomer ilave edilir. Ürün kullanılacağı sıcaklığa kadar soğutulur (35).

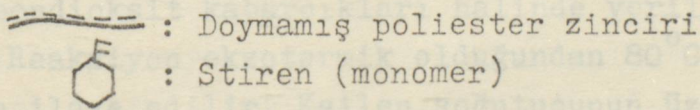
Doymamış poliestere eldesinde seçilecek dibazik asit ve glikoller arzu edilen ürüne uygun olmalıdır. Reçinenin uygunluğu, özel uygulamalar ile elde edilecek, poliestere zincirinin ortalama uzunluğu ile ilgilidir (35). Ürünün kaliteli olması, özel fabrika kontrol teknikleri ve iyi yetişmiş teknik ekiplere ihtiyaç gösterir.

Doymamış poliestere reçinesi, lineer bir poliestere ve bir vinil monomerinden meydana gelmiştir. Doymamış poliestere önce vinil monomeri içinde çözünür ve onunla kopolimerize olur. Meydana gelen şurup kıvamındaki ürün yaygın şekilde, fakat yanlış olarak poliestere reçinesi adıyla adlandırılır. (38). Polimerize olan monomer genellikle stiren (vinil benzen) dir. Önceki çalışmalarda metil metakrilat ve vinil asetat da kullanılmıştır. Stirenin büyük miktarlarda üretimi ve ucuz oluşu kullanılışını arttırmıştır. Monomer seçimi yapılırken; monomer poliestere çifte bağları ile, kendisine ait olanlardan çok daha hızlı bir şekilde kopolimerize olmalıdır (39).

3.2.2. Stiren ilavesi ile henüz sertleşmemiş olan poliesterin yapısı şekil (3.3) de gösterilmiştir.



Yukarıdaki karışım bağlayıcı madde olarak alınır. Önce propilen glikol reaktöre yüklenir ve 50°C ye kadar ısıtılır. Ftalik ve maleik anhidridler ilave edilir. Tekrar sıcaklık artırılarak karışım sıcaklığı 80°C ye gelmesi sağlanır. Şekil (3.3) : Sertleşmeye hazır doymamış poliestereçinesini (40).



Reaktöre kilitlenir. Reaktöre toz toz ilave edilir (şekil 3.1). Kilitlenmiş maddelerden sonra toz toz reaktörün içerisine akar. Isıtıcı durdurulur veya termometre 130°C ye getirilir. Reaksiyon başlaması ile sıcaklık yükselir. Kontakt termometre sıcaklığı keser. Reaktör sıcaklığı yükselmesi ile birlikte reaksiyon başlar, toz toz eden su

3.2.2. Suyun giderilmesi için yapılan çalışmalar :

Poliester reaksiyonunun ilerlemesi için ortamda oluşan suyun uzaklaştırılması gerekir. Çünkü ester reaksiyonu çift yönlü bir denge reaksiyonudur. Reaksiyon maddeleri reaksiyon esnasında bağlanarak uzun zincirler meydana getirirken, parçalanarak küçük molekül olan su moleküllerini de oluştururlar.

Deneme 1 : Ksilen (Ksilol) kullanarak reçine hazırlanışı:

Ortamda meydana gelen suyun bir azeotrop teşekkülü ile uzaklaştırılmasında ksilen kullanılmıştır. Ksilen ek 1 de verilen tabloda 685 numara ile yer almaktadır. Denemede : Bir mol (98.06 g) maleik anhidrid,
Bir mol (148.11 g) ftalik anhidrid.
İki mol (152.18 g) propilen glikol ve % 5 kadar fazlası.

Yukarıdaki karışım başlangıç maddesi olarak alınır. Önce propilen glikol reaktöre yüklenir ve 50°C ye kadar ısıtılır. Ftalik ve maleik anhidridler ilave edilir. Tekrar temperatur arttırılarak karışım temperaturü 80°C ye gelmesi sağlanır. Reaktör ortamında bulunan havanın oksidasyon etkisine engel olmak için, sisteme karbondioksit verilir. Sisteme verilen karbondioksit yavaş bir şekilde reaktör tabanından karbondioksit kabarcıkları halinde verilir.

Reaksiyon ekzotermik olduğundan 80°C ye gelen reaktöre ksilen ilave edilir. Ksilen soğutucunun üzerinden ilave edilir (şekil 3.1). Ksilen mezürü doldurduktan sonra taşarak reaktörün içerisine akar. Isıtıcı durdurulur veya termometre 130°C ye getirilir. Reaksiyon başlaması ile temperatur yükselir. Kontakt termometre ısıtıcı devreyi keser. Reaktör temperaturü yükselmesi ile birlikte reaksiyon başlar, teşekkül eden su

ksilen ile birlikte buharlaşarak mezürün kolu üzerinden soğutucu içerisine gider. Buharlar yoğunlaşarak mezürün içerisine tekrar geri akarlar. Mezurün dibindeki sıcaklık oda sıcaklığına yakın olduğundan dipte su, üstte ise ksilen fazları oluşmaya başlar. Ester reaksiyonu devam ettikçe bu olay da devam eder ve mezürden taşan ksilen reaktöre geri döner (riflaks). Deneme sırasında üç saat kırk dakikalık çalışma 130°C de yapıldı ve 10 cc (santimetre küp) su toplandı. Ksilenin bir kısmı ortamdan uzaklaşan karbondioksit buharları ile beraber uzaklaştığından sisteme ksilen ilaveleri yapıldı. Sıcaklık yavaş bir şekilde 160°C e kadar yükseltildi. Dört saat otuz dakikalık çalışma sonucu 11 cc (santimetre küp) daha su alındı. Geçen süre içinde su miktarında bir değişiklik izlenmedi ve reaksiyon durduruldu. Sonuç olarak sistemde reaksiyona sekiz saat on dakika devam edildi ve 21 cc (santimetre küp) su toplandı. Reaksiyonun asit ve viskozite değerleri bulundu.

Deneme 2 : Toluen kullanarak reçine hazırlanışı:

Deneme 1 de yapılan aynı yol izlendi. Reaksiyon sonunda su miktarında değişme olmadığı görülerek reaksiyon durduruldu. Reaksiyonun asit ve viskozite değerleri saptandı.

Deneme 3 : Kükürt klorür kullanımı:

Reaksiyon ortamına kükürt klorür ilave edildi ve reaksiyon başlatıldı. Klor gazı çıkışı ile birlikte bir bulanıklık meydana geldi. Reaksiyona devam edildi polimerleşme olmadı. Kükürt klorür propilen glikol ile su banyosu üzerinde reaksiyona sokuldu, alt kısımda kavuniçi renkli polisülfür polimeri oluştu. Oda sıcaklığında katı hafif ısıtılınca akıcı bir hal aldı.

Elde edilen doymamış poliestер reçineleri üzerine bir tüp içerisinde, kükürt klorür ilave edildi ve ayrıca sertleştirici ilavesi yapılarak inhibitör etkisi incelendi. Sertleşmenin tam olmadığı görüldü. Tüp içerisindeki kütle kolay akmayan bir jel kıvamını aldı.

3.3.1. Asit İncisi Tayini ile Bulunan Sonuçlar

Deneme 4 : Yüksek alüminli çimento kullanımı :

Özel olarak hazırlanan çimento önce etüvde 80°C de kurutuldu. Hazırlanan polimer ortamına az miktarda ilâve edildi. Polimerizasyon ortamında çimento partikülleri bir değişikliğe uğramadan ve dağılmadan aynı kaldılar. Polimerizasyona devam edildi, ilerleme görülmedi.

yapılar, kullanılan çözücü aseton, etil asetat, metil etil

keton ol. Deneme 5 : Stiren kullanarak reçine hazırlanışı: içinde bulunduğu asit kükürünün giderilmesidir. Deneme-

de metil Doymamış poliestер reçineleri reçine hazırlanm - sından sonra çözücü olarak stiren kullanılmaktadır. Alkid pişirmenin bir yolu da çözücü ile pişirme olduğundan (33) ve stirenin azeotrop teşkil ederek su taşıma özelliğinin yüksekliği nedeniyle (ek tablo 1, 647 no.lu madde) kullanıldı. İki mol propilen glikol, bir mol ftalik anhidrid, bir mol maleik anhidrid ve stirenden oluşan karışım polimerizasyon şartlarına getirildiğinde stiren beyaz tanecikler halinde yapışkan bir kütle oluşturdu. Alkid reçinesinin ilerlemesine bir katkısı olmadı.

3.3. YAPILAN ANALİZLER VE BULGULAR

Doymamış poliestер reçinesinin hazırlanmasında reaksiyonun ilerleyişi hakkındaki bilgiyi ortamın asitliliğinin ve viskozitesinin tayini ile öğrenebiliriz(2.4.).

T : Viskozitenin grafiği

Sistemin asit indisi tayini ile ortamda bulunan reaksiyona girmemiş serbest asit miktarı bulunur. Ayrıca oluşan reçinenin viskozitesinin tayini de reaksiyon yürüyüşü hakkında bilgi verir.

3.3.1. Asit indisi tayini ile bulunan sonuçlar

0.1 normal metanollü potasyum hidroksit çözeltisi titrasyon çözeltisi olarak kullanılır.

Poliester reçinesinden belli bir miktar (yaklaşık 1 gr kadar) alınır. Bir erlenmayer içinde bu tartımı yapmak uygundur. Poliester reçinesini bir çözücü ile çözdükten sonra fenolftalein indikatörü ilavesiyle titrasyon yapılır. Kullanılan çözücü aseton, etil asetat, metiletilketon olabilir. Burada dikkat edilecek husus çözücünün içinde bulundurduğu asit köklerinin giderilmesidir. Denemede metiletilketon çözücü olarak kullanıldı. Metiletilketon önce fenolftalein ilave edilerek hafif penbe bir renk alınmaya kadar alkollü potasyum hidroksit ilavesiyle nötralleştirildi. Reçine bulunan erlenmayere kondu. Reçine çözeltisi fenolftalein ilâvesi ve alkollü potasyum hidroksit titrasyonu ile hafif penbe bir renk aldı. Sarfedilen çözelti miktarı büretten okundu.

$$A_i = \frac{S \times N \times E \times F}{T}$$

A_i : Asit indisi

S : Sarfedilen titrasyon çözeltisi cc olarak

N : Titrasyon çözeltisi normalitesi

E : Potasyum hidroksitin ekivalent gramı

F : Çözeltinin faktörü

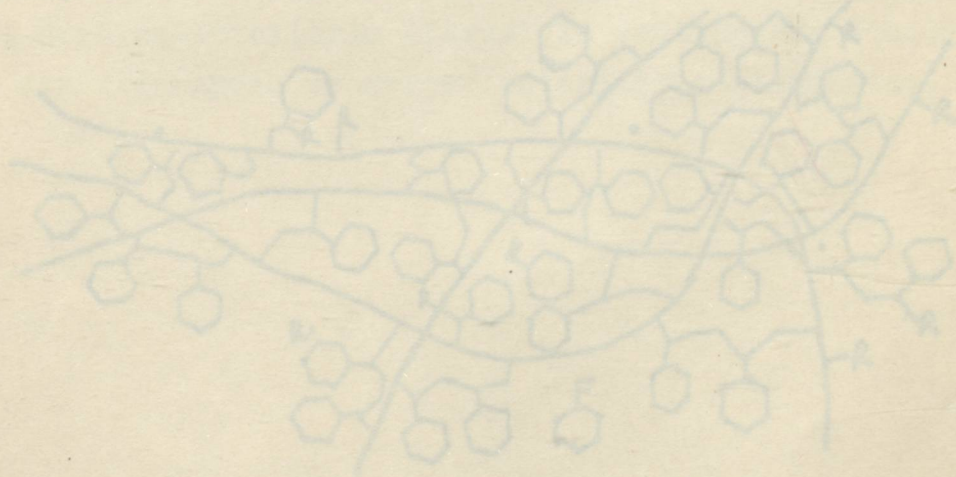
T : Nümunenin gramı

3.4. Azeotrop olarak ksilen kullanılan denemede reaksiyon sonunda elde edilen reçineden 1.3368 gr tartım alındı. Metiletil keton içerisinde çözüldü, fenolftalein ilâvesiyle titrasyon yapıldı. Metanollü potasyum hidroksit (0.1N) sarfiyatı 11.4 cc okundu. Titrasyon çözeltisi faktörü 1.3524 olup (D-8) de yerine konularak asit değeri 64.7 olarak bulundu.

Toluen ile yapılan denemede ise reçineden 1.2035 gr alındı, titrasyon çözeltisinden 10 cc sarfedildi. Asitlik tayininde asit sayısının 63 olduğu bulundu.

3.3.2. Viskozite tayini ile bulunan sonuçlar.

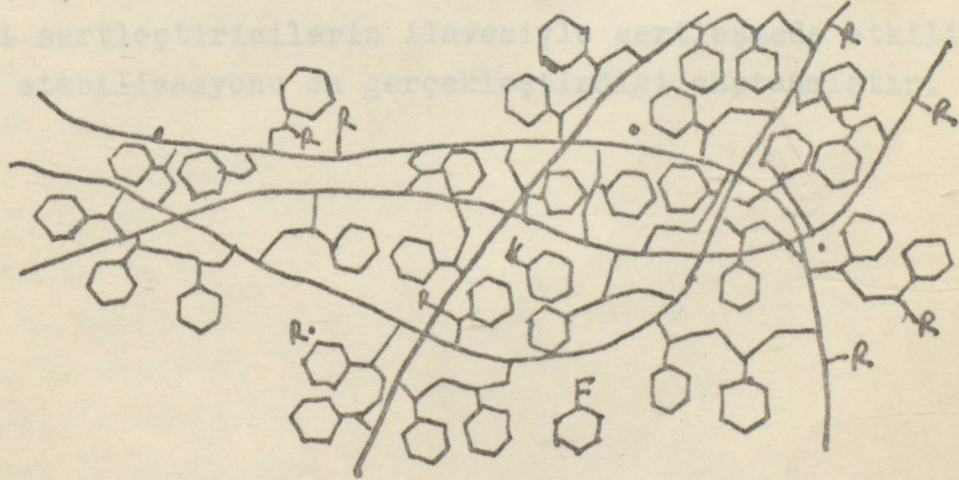
Viskozite tayini için nümune 2.4.2.2. bölümünde anlatıldığı şekilde hazırlandı. Gardner tüpleri kullanılarak viskozite değeri 0.85 ile 0.65 puaz aralığında bulundu.



Şekil(3.4). Sertleşmiş poliester reçinesinin 3g boyutlu yapısı

3.4. POLİESTER REÇİNESİNİN SERTLEŞMESİ

Stiren ilâve edilerek hazırlanan şurup kıvamındaki poliester kalıp ve döküm işlemlerinde kullanılmak üzere katı hale dönüştürülür. Poliester, aslında stabil olmayan bir üründür. Isı ve ışığın tesiri ile kısa zamanda sertleşebilir. Sertleşmeyi önlemek amacı ile inhibitör (geciktirici) adı verilen ve sertleşmeyi geciktirici etki yapan % 0.01 oranında hidrokinon ilave edilir. Ayrıca fenoller, nitrofenoller, bakır bileşikleri, kükürt ve bir kısım bileşikler gibi daha birçok madde doymamış poliesteri dayanıklı kılmakla beraber reçinenin olgunlaşmasını uzattıkları veya durdurdıkları izlenmiştir (39). Sertleşme bir kopolimerizasyon reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Sertleşmeyi sağlamak amacı ile serbest radikaller oluşturulur. Organik peroksitler bu iş için en uygun maddelerdir. Uygulamada % 1 metiletilketon peroksit, kumen, tersiyer butil hidroperoksit kullanılır. Hızlandırıcı olarak kobalt naftenat kullanılmaktadır. Radikaller önce inhibitörler ile birleşerek inhibisyonu önlerler. Sonra polimerizasyon başlar, neticede sert bir polimer madde oluşur (şekil 3.4).



Şekil(3.4). Sertleşmiş poliester reçinesinin üç boyutlu yapısı

BÖLÜM 4

KAYNAKLAR

4.1. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan denemeler sonucunda, doymamış polimer maddelerin üretilmesinde seçilecek olan azeotrop maddenin reaksiyon temperaturünde polimerizasyona uğramaması ve seçilen bu maddenin asıl polimerizasyon olayı üzerinde olumsuz herhangibir etkisinin olmaması gerektiği görülmüştür.

Azeotroplar ile yapılan denemelerde ksilen ve toluen kullanılarak polimerizasyon asit indisinin 63 ile 66 arasında bir değer aldığı izlenmiştir. Vakum tatbik edilmeden asitlik değerini teknikte kullanıldığı gibi asit indisinin 40-50 arasındaki değerlerine indirilmesi için diğer azeotropların kullanılması düşünülebilir.

Çalışmada, kükürt klorürün doymamış poliester reçinesinin (poli(propilenglikol maleat-ftalat)) polimerizasyonundan sonra %1 metiletil keton peroksit ve kobalt nafenat gibi sertleştiricilerin ilavesiyle sertleşmede etkili olduğu ve stabilizasyonu da gerçekleştirdiği saptanmıştır.

14) Akar, A. sayfa 5

15) Baykal, B. sayfa 10

16) Akar, A. sayfa 32

17) Akar, A. sayfa 3

18) Baykal, B. sayfa 69

19) Baykal, B. sayfa 39

20) Cataltas, I. sayfa 996

21) Cataltas, I. sayfa 1001

22) Alfrey, T. sayfa 24, 25

23) Çataltaş, İ. sayfa 1010

24) Çataltaş, İ. sayfa 1011

25) Çataltaş, İ. sayfa 1012

26) Alfrey, T. sayfa KAYNAKLAR

27) Alfrey, T. sayfa 23

- 1) Çataltaş, İ., Kimya endüstrisinde organik prosesler 2 (çeviri). Sayfa 984, İstanbul İnkilap ve Aka basımevi 1980.
- 2) Baysal, B., Polimer kimyası, sayfa 1, İstanbul Çağlayan basımevi, 1981.
- 3) Akar, A., Polimer kimyasına giriş, sayfa 1, İ.T.Ü.Kimya fakültesi matbaası, 1982.
- 4) Akar, A. sayfa 2
- 5) Çataltaş, İ. sayfa 986
- 6) Baysal, B. Sayfa 4
- 7) Alfrey, T., Gurnee, E.F., Organic polymers, sayfa 2, New Jersey Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs. 1967
- 8) Baysal, B. sayfa 5
- 9) Alfrey, T. sayfa 3
- 10) Çataltaş, İ. sayfa 990
- 11) Baysal, B. sayfa 6
- 12) Baysal, B. sayfa 8
- 13) Akar, A. sayfa 7
- 14) Akar, A. sayfa 5
- 15) Baysal, B. sayfa 10
- 16) Akar, A. sayfa 32
- 17) Akar, A. sayfa 3
- 18) Baysal B. sayfa 69
- 19) Baysal, B. sayfa 39
- 20) Çataltaş, İ. sayfa 996
- 21) Çataltaş, İ. sayfa 1001
- 22) Alfrey, T. sayfa 24, 25

- 23) Çataltaş, İ. sayfa 1010
24) Çataltaş, İ. sayfa 1011
25) Çataltaş, İ. Sayfa 1012
26) Alfrey, T. sayfa 22
27) Alfrey, T. sayfa 23
28) Baysal, B. sayfa 40
29) Baysal, B. sayfa 41
30) Baysal, B. sayfa 44
31) Akar, A. sayfa 27
32) Rodriguez, F., Principles of polymer systems, sayfa 42,
New Delhi McGraw-Hill 1970
33) Yüksek, O., alkid reçineleri, sayfa 137, 143, Kimya ve
sanayi dergisi sayı 102, haziran 1975
34) Rubin, M.in Plastics World-Technical Editor Rosato,V. Boston
35) Rubin, M., sayfa (23-25)
36) Akar, A. sayfa 49
37) Baysal, B. sayfa 25-36
38) Çataltaş, İ. sayfa 1105
39) Çataltaş, İ. sayfa 1106, 1107
40) Goerden, Kuntstoff Handbuch, band 8, Polyester
41) BP kimyasal maddeler kataloğu, sayfa 21, 50, 1975
42) Perry, J. Chemical engineers' handbook, sayfa 3-38
Tokyo 1963
43) Akar, A. sayfa 94-97

EK: 1

Weast, R.C., Handbook of chemistry and physics

D-1 - D-36

Su ile azeotrop veren organik maddeler

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışımın yüzdesi
58	Aseton siyanidrin	76.3	99.9	15.0
67	Asetonitril	82.0	76.5	83.7
70	Akrolein	52.5	52.4	97.4
74	Akrilonitril	78.0	70.6	85.7
75	Allil asetat	104.1	83.0	83.3
84	Allil alkol	97.1	88.2	72.9
85	Allil klorür	44.9	43.0	97.8
86	Allil siyanür	118.9	89.4	66.0
111	Benzen	80.1	69.4	91.1
161	1-Butanol	117.7	93.0	55.5
167	2-Butanol	99.5	88.5	68.0
174	1-Buteniletıl eter cis.	72.0	64.0	93.9
175	1-Butenilmetil eter	76.7	67.0	92.8
176	1-Butoksi-2-propanol	170.1	98.6	28.0
183	Bütil asetoasetat	213.9	99.4	15.9
184	Bütil akrilat	118.0	94.3	62.0
189	N-Bütil anilin	240.9	99.8	5.6
190	Bütil benzoat	250.2	99.9	5.0
191	Bütil bütirat	166.4	97.9	47.0
193	Bütil-2-etoksietanol	171.1	98.8	20.8
194	Bütil klorür	78.0	68.0	93.0
199	Bütil eter	142.0	94.1	66.6
201	2-Bütil oktanol	253.4	99.9	2.5
202	Bütil salisilat	268.0	99.9	4.2
204	Butiraldehit	75.7	68.0	90.3
206	Butirik asit	163.5	99.4	18.4

Azeotrop maddelere devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışımın Yüzdesi
211	Butironitril	118.0	88.7	67.5
235	Karbon tetraklorür	76.8	66.8	95.9
237	Kloral	98.0	95.0	93.0
256	2-kloroetil eter	179.2	98.0	34.5
281	Kroton aldehid	104.0	84.0	75.2
293	Sikloheksan	81.4	69.8	91.5
297	Sikloheksanol	161.5	97.8	20.0
301	Sikloheksanon	155.4	95.0	38.4
302	Sikloheksilamin	134.0	96.4	44.2
303	Siklopentanol	140.9	96.3	42.0
305	Siklopentanon	130.7	93.5	58.0
306	Diaseton alkol	169.2	99.6	13.0
307	Diallil asetal	150.9	95.3	59.0
308	Diallil amin	110.5	87.2	76.0
314	Dibutil asetal	189.4	98.7	33.7
315	Dibutil amin	159.6	97.0	49.5
316	Dibutil etanolamin	228.7	99.9	9.0
317	Dibutil formal	181.8	98.2	38.0
318	Dibutil fumarat	285.1	99.9	1.5
319	Dibutil maleat	280.6	99.9	1.6
329	1,2-Dikloreten	83.5	72.0	80.5
330	Di(2-kloroetil) formal	218.1	99.4	13.2
334	2,3-Dikloropropanol	182.0	99.4	13.0
335	Disiklopentadien	170.0	98.0	32.3
336	Dietil asetal	102.1	82.6	85.7
338	Dietilaminoetil amin	144.9	99.8	20.5
339	Dietil butiral	146.3	94.2	65.5

Azeotrop maddelere devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışımın Yüzdesi
344	Dietilenglikol dibutil eter	254.6	99.8	5.8
345	Dietil etanolamin	162.1	98.9	25.6
347	Dietil fumarat	218.1	99.5	12.5
348	Di(2-etilhekzil)asetat asetat	144.0	99.9	1.0
349	Dietilizopropanol amin	150.5	97.2	45.0
351	Dietil maleat	225.0	99.6	11.9
352	Dietil ftalat	296.0	99.9	1.6
353	Dimetil pimelat	268.1	100.0	1.7
354	Dietil süksinat	217.7	99.9	9.0
355	Diheksil amin	239.8	99.8	7.2
357	Diizobutilen	102.6	82.0	88.0
359	Diizobutil keton	168.0	97.0	48.1
361	Diizopropil amin	84.0	74.1	91.0
362	Diizopropilenetanol amin	190.0	99.2	15.0
363	Diizopropil maleat	228.7	99.9	7.0
365	Dimetil asetat	64.5	61.3	96.4
366	1,3-Dimetilbutil amin	108.5	89.5	71.4
367	Dimetil butiral	114.0	87.3	79.7
371	2,5-Dimetil furan	93.3	77.0	88.3
372	2,6-Dimetil -4- Heptanol	178.1	98.5	29,6
373	Dimetilizobutiral	104.7	83.9	85.7
374	2,6 Dimetil morfolin	146.6	99.6	30

Azeotrop Maddelere Devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışım Yüzdesi
375	Dimetil ftalat	282.9	100.0	1.1
376	Dimetil pimelat	248.9	99.9	3.2
377	1,4-Dioksan	101.3	87.8	81.6
379	1,3-Dioksolan	75.6	71.9	93.0
380	Dipropil asetal	146.6	95.0	63.4
381	Dipropil keton	144.0	94.3	59.5
384	Epiklorhidrin	117.0	88.5	74.0
411	Etanol	78.5	78.2	95.6
416	2-Etoksi etanol	135.1	99.4	28.8
419	1-Etoksi-2-propanol	132.2	97.3	49.9
423	Etil asetat	77.2	70.4	91.9
425	N-Etil anilin	204.8	99.2	16.1
427	Etil benzen	136.2	92.0	67.0
429	2-Etil butanol	146.0	96.7	42.0
430	2-Etilbutil asetat	162.3	97.0	47.6
432	2-Etilbutil butirat	199.6	98.6	25.1
434	Etilbutil eter	92.2	76.6	88.1
435	Etilbutil keton	148.0	94.6	57.8
436	2-Etilbutiraldehid	116.9	87.5	76.3
437	2-Etilbutirik asit	194.2	99.7	13.0
440	Etil krotonat	137.8	93.5	62.0
441	N-Etilsikloheksil amin	164.0	97.1	42.0
443	Etilen klorhidrin	128.7	97.8	42.3
446	Etilen diamin	116.5		81.6
452	Etilen diklorür	84.0	71.6	91.8
459	Etil eter	34.6	34.2	98.8
460	Etil-3-etoksi propionat	170.1	97.0	37.0

Azeotrop maddelere devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışım Yüzdesi
462	Etil format	54.2	52.6	95.0
463	2-Etilheksanoik asit	228.0	99.9	3.6
465	2-Etil heksanol	185.0	99.1	20.0
466	2-Etilheksil asetat	199.0	99.0	26.5
467	2-Etilheksil amin	169.1	92.8	36.0
468	N-Etilheksil anilin		100.0	0.7
469	Etilheksil klorür	173.0	97.3	45.0
470	2-Etilheksil krotonat	241.2	99.9	6.6
471	2-Etilheksil eter	269.8	99.8	3.6
472	Etilheksil heksanoat	267.2	99.9	3.6
473	Etilidin aseton	123.5	92.0	71.4
474	N-Etil morfolin	138.3	96.7	53.8
475	4-Etil oktanol	220.5	99.9	6.0
479	Formik asit	100.7	85.8	50.0
489	Glikol diasetat	190.8	99.7	15.4
492	Heptan	98.4	79.2	87.1
493	2-Heptil asetat	176.4	97.8	41.1
494	3-Heptil asetat	173.8	97.5	42.4
495	Hekzaldehit	128.5	91.0	68.7
505	Hekzan	69.0	61.6	94.4
506	Hekzanoik asit	205.0	99.9	7.9
507	Hekzanol	158.0	97.8	32.8
508	2-Hekzenal	149.0	95.1	51.4
509	Hekzil asetat	169.2	97.4	39.0
510	Hekzil amin	132.7	95.5	51.0
511	Hekzil klorür	133.9	91.8	70.3
512	Hekzil-2-Etil butirat	230.3	99.7	11.2

Azeotrop maddelere devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışım Yüzdesi
513	Hekzil hekzanoat	245.2	99.8	6.7
514	Hidrojen brom	-67.0	126.0	47.5
515	Hidrojen klorür	-87.7	108.6	20.2
517	Hidrojen fluorür	19.4		35.6
518	Hidrojen iyodür	-35.5	127.0	57.0
519	Hidrojen nitrat	86.0	121.0	68.5
525	İzoamil alkol	130.5	95.2	50.4
532	izobutil alkol	108.4	89.7	70.0
535	İzoforon	215.2	99.5	16.1
538	İzopropil asetat	89.0	75.9	88.9
547	İzopropil alkol	82.3	80.4	87.8
548	İzopropil benzen	152.4	95.0	56.2
549	İzopropil klorür	36.5	35.0	99.0
550	İzopropil eter	67.5	62.2	95.4
552	İzov raldehit	92.5	77.0	88.0
553	Mesitil oksit	128.7	91.8	65.3
554	Metakrilaldehit	67.5	63.6	92.3
568	1-Metoksi-1,3- butadien	90.9	76.2	87.3
569	3-Metoksibutil asetat	171.3	96.5	34.6
571	2-Metoksi etanol	124.6	99.9	15.3
572	1-Metoksi-2-propanol	118.5	97.5	51.0
573	Metil asetat	57.0	56.1	95.0
574	Metilal	42.3	42.1	98.6
575	Metilamil keton	150.5	95.2	54.6
576	x-Metilbenzil amit	187.4	99.4	16.2
577	x-Metilbenzil eter	286.7	100.0	1.3
578	N-Metilbutil amin	91.1	82.7	85.0

Azeotrop maddelere devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışım Yüzdesi
579	N-Metildibutil amin	162.9	96.5	52.0
580	Metilen klorür	40.0	38.8	99.0
581	Metiletil keton	79.6	73.4	88.0
582	2-Metil-5-etil piridin	177.8	98.4	28.0
583	5-Metil-2-hekzanon	144.0	94.7	56.0
584	Metilizobutil keton	115.1	87.9	76.0
585	Metilizopropenil keton	97.9	81.5	81.6
586	N-Metil morfolin	115.0	94.2	76.0
588	2-Metil pentanal	118.3	88.5	77.0
589	2-Metilpentanoik asit	196.4	99.4	12.1
590	2-Metil pentanol	148.0	97.2	40.0
591	4-Metil-2-pentanol	131.0	94.3	56.7
593	4-Metil-2-pentanon	116.9	87.9	75.7
594	4-Metil-2-penten	56.7	53.3	96.5
595	4-metil-2-pentil asetat	146.1	94.8	63.3
596	4-Metil-2-pentil butirat	182.6	98.2	39.2
597	Metilfenil karbinol	205	99.7	11.0
598	Metilfenil keton	202.3	99.1	18.5
599	2-Metil -2-propanol	82.6	79.9	88.3
600	2-Metilpropil asetat	117.3	88.4	78.0
601	Metilpropil keton	101.7	83.8	80.4
602	Metilvinil klorür(cis)	32.8	33.0	99.1
603	Metilvinil keton	80.0	75.8	85.0
608	Nonan	150.8	95.0	60.2

Azeotrop maddelere devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama temperatürü °C	Azeotrop Karışım Yüzdesi
610	1-Oktanöl	195.0	99.4	10.0
611	Paraldehit	124.5	90.8	74.8
613	Pentan	36.1	34.6	98.6
614	2,4-Pentanediön	140.6	94.4	59.0
616	Pentanöl	138.0	95.4	45.0
617	3-Pentanöl	115.6	91.5	65.0
618	2-Pentanön	102.0	83.3	80.5
619	4-Pentenäl	106.2	84.3	79.0
620	Fenöl	182.0	99.5	9.21
621	Fenil eter	259.0	99.0	4.3
622	-Pikolin	144.6	97.4	36.5
629	Propanöl	97.2	88.1	71.8
631	Propionaldehit	48.8	47.5	98.0
634	Propionik asit	141.6	99.9	17.7
637	Propionitril	97.2	82.2	76.0
638	Propil asetat	101.6	82.4	86.0
639	Propil klorür	46.6	44.0	97.8
640	Propilen klorhidrin	127.0	95.4	54.2
642	Propilen diklorür	96.8	78.4	89.4
646	Piridin	115.5	92.6	57.0
647	Stiren	145.2	93.9	59.1
648	Stiren oksit	194.2	99.2	22.4
649	Tetrakloretilen	121.0	88.5	82.8
650	1,2,3,6-Tetrahidrobenzaldehit	164.2	96.9	40.0
651	Tetrahidrobenzonitril	195.1	98.8	21.7
652	1,4-Tioksan	149.2	95.6	52.0
653	Toluen	110.6	85.0	79.8
654	Triallil amin	151.1	95.0	62.0

Azeotrop maddelere devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışım Yüzdesi
655	Tributil amin	213.9	99.8	18.0
656	1,1,2-Triklorethan	113.7	86.0	83.6
657	1,1,2-Trikloretilen	87.1	73.1	93.7
658	1,1,2-Triklortri- fluoretan	47.7	44.5	99.0
659	Tridekanol	244.0	100.0	2,2
660	Tridesil akrilat		100.0	1.2
661	1,1,3-Trietoksietan		99.6	15.0
662	1,1,3-Trietoksipropan		99.0	30.0
663	Trietil amin	89.5	75.8	90.0
664	Triglikol diklorür	240.9	99.7	6.0
665	Trimetiltetrahidro- benzaldehit	204.5	99.0	23.0
666	Valeraldehit	103.3	83.0	81.0
667	Valerik asit	186.2	99.8	11.0
668	Vinil asetat	72.7	66.0	92.7
669	Vinilallil eter	67.4	60.0	94.6
670	Vinil benzoat		99.3	17.4
671	Vinilbutil eter	94.2	77.5	88.4
672	Vinil butirat	116.7	87.2	79.6
673	Vinil-2-kloretil eter	109.1	84.0	83.0
674	Vinil krotonat	133.9	92.0	69.0
675	Vinil eter	35.5	34.6	98.5
676	Vinil-2-etil hekzonat	185.2	98.6	32.0
677	Vinil-2-etilhekzil eter	177.7	97.8	40.9
678	2-Vinil-5-etil piridin		99.4	15.0

Azeotrop maddelere devam

No	Maddeler	Kaynama Temperatürü °C	Azeotropun Kaynama Temperatürü °C	Azeotrop Karışım Yüzdesi
679	Vinilizobutil eter	83.4	70.5	92.2
680	Vinil izobutirat	105.4	83.5	83.0
681	Vinil izopropil eter	55.7	51.8	97.3
682	Vinil-2-metil pentanoat	148.8	95.0	62.0
683	Vinil propionat	94.9	79.0	87.0
684	Vinilpropil eter	65.1	59.0	95.0
685	m-Ksilen	139.1	94.5	60.0

ÖZGEÇMİŞ

1946 yılında İstanbul'da doğdum. İlk, orta, lise öğrenimimi yine İstanbul'da tamamladım. 1967 yılında , Galatasaray Kimya Mühendisliği Yüksek Okulu akşam bölümüne girdim, beş yıllık öğrenim süresini 1972 yılında tamamladım. 1972 yılında Galatasaray Kimya Mühendisliği Yüksek Okulunda açılan asistanlık sınavını başarıarak asistanlık görevine başladım. Halen Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

Evli olup bir çocuk sahibiyim.

