



Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Ümit M. KOÇYİĞİT¹, Hacı B. ZENGİN²

¹Cumhuriyet Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu 58140 SİVAS

²Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 58140 SİVAS

Received: 02.06.2014; Accepted: 04.07.2014

Özet. Bu çalışmada maleik anhidrit-stiren kopolimerinin ısıl kararlılığını artırmak için, maleik anhidrit-stiren kopolimeri; n-propil alkol, n-butil alkol ve amonyak ile tepkimeye sokularak onun monoester ve karboksilat tuzu türevleri elde edildi. Karakterizasyon için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve ısıl analiz için Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanıldı. Çalışma sonucunda TGA eğrilerine göre maleik anhidrit-stiren kopolimerinin ester türevleri normal kopolimere göre ısıya karşı daha az kararlılık göstermesine karşın ester türevlerinden elde edilen karboksilat türevlerinin hem normal kopolimere göre ve hemde onun ester türevine göre ısıya karşı daha kararlı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Maleik anhidrit-stiren kopolimeri, Esterleşme

The Synthesis and Characterization of Ester and Carboxy Salt of Maleic Anhydride Styrene Copolymer

Abstract. In this study, to increase thermal stability of maleic anhydride styrene copolymers; monoesters and carboxylate salt derivatives of maleic anhydride styrene were obtained by reaction of maleic anhydride styrene copolymer with n-propyl alcohol, n-butyl alcohol and ammonia. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used for characterization and Thermogravimetric Analysis (TGA) was used for thermal analysis. As a result of this study, when TGA curves were analyzed, though ester derivatives indicated less stability against temperature, thermal stability of carboxylate derivatives obtained from ester derivatives were more stable compared to normal copolymer and its ester derivative.

Keywords: Maleic anhydride-styrene copolymer, Esterification

GİRİŞ

Son yıllarda en fazla üretilen ve çok çeşitli alanlarda kullanılan modern endüstriyel malzemeleri metallere ve polimerik malzemelerdir. Büyük oranda yüksek teknolojik uygulamalarda, metallere yerine polimerik malzemeler kullanılmaya başlamıştır. Günümüzde polimerler ve türevlerinin çok fazla kullanım alanı bulmalarının nedeni, düşük yoğunluğa sahip olmalarının yanı sıra düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanıma ve esnekliğe, düşük işleme maliyetine v.b. önemli teknolojik özelliklere sahip olmalarıdır [1,2].

* Corresponding author. Email address: ukocyigit@cumhuriyet.edu.tr

Aynı zamanda bu maddelerin oldukça yaygın kullanılabilmelerinin asıl sebebi, çok çeşitli özelliklerde polimerlerin sentezlenebilmesidir. Bir bu kadar önemli başka bir nedeni ise, elde edilen bir polimerin eksik bulunan bir özelliğinin kimyasal modifikasyonla ya da karışımlarının hazırlanmasıyla değiştirilebilmesidir. Bu şekilde polimer özelliklerindeki iyileştirmelerinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisi kopolimer, özellikle de aş kopolimeri hazırlamaktır. Bir başkası ise polimerin ana zincirine değişik özelliklerde fonksiyonel gruplar takmaktır [1-3].

Çok çeşitli uygulama alanı olan bazı polimerlerin zayıflıklarından birisi ısıya ve ışıklara karşı dayanıksız olmalarıdır. Polimerlerin bu sakıncalarını gidermek için onların kopolimerlerinin hazırlanması uzun süren çalışmaların esasını oluşturmuştur. Bunun yanında polimerlerin yapısına çapraz bağ ve halkalı yapıların sokulması da iyi sonuçlar veren bir uygulamadır [3].

Gerek aş 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 [4,5].

Modifiye ve fonksiyonel grup takılmış polimerlerin sentezlenebilmesi aş kopolimer üretiminde ve polimer alaşımlarının hazırlanmasında yeni olanak sağlar. Maleik anhidrit ile bazı vinil ve allil monomerlerinin verdikleri kopolimerler bu grup içinde bulunan reaktif kopolimerlerdir [6].

Bu çalışmada, maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinde bulunan anhidrit grupları açılarak ester ve karboksilat türevlerinin elde edilmesi ile hazırlanan kopolimer türevlerinde ısıya karşı dayanıklılığı artırılmaya çalışılmıştır.

MATERYAL VE METOD

Maleik anhidrit-stiren kopolimeri (MA-ST) elde etmek için geri soğutucu ve termometre takılabilen bir balon alınıp içine 20 g maleik anhidrit ve 20 mL de yeni damıtılmış stiren konulmuş ve bunların üzerine 0,2 g Azoizobutironitril (AIBN) ve 250 mL de benzen ilave edilmiştir. Elektrikli ısıtıcı üzerine konulan balonun içine birde karıştırıcı yerleştirilmiştir. Bu üçlü karışım AIBN'nin radikalleşme sıcaklığına kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Karışım içinde zaman zaman gaz çıkışı gözlenmiştir.

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevleri

Isıtma işlemi maleik anhidrit-stiren kopolimerinin çökmeye başladığı 65 °C' ye kadar devam ettirilmiş ve bu noktadan itibaren üzerine çözücü ilave edilerek bulunduğu kaptan alınıp kopolimer buhner hunisinden süzülerek açık havada kurutulmuştur [7].

Maleik anhidrit stiren n-propil ester ve n-bütül ester eldesi: MA-ST kopolimerinden her biri için 2 g alınarak üzerine 35 mL dimetilformamid (DMF) ilave edilerek sıcak su banyosunda 1 saat bekletilerek kopolimerlerin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışımlara (1:4) oranında 100 mL n-propil alkol ve 100 mL n-bütül alkol ilave edilerek etkileşmeleri için 12 saat sıcak su banyosunda bekledikten sonra süzme işleme ile çökelekler alınmıştır [8]. Çökelekler küçük parçacıklara ayrılarak hegzan ile yıkanmış ve açık havada kurutulmuştur.

Maleik anhidrit-stiren n-propil karboksilat tuzu eldesi için Maleik anhidrit-stiren n-propil esteri yeteri kadar benzende çözülmüştür. 3 g kopolimer esteri ve 6 mL % 90 'lık amonyak (oran olarak 4:1, NH₃:MA) karışımı kopolimer tam çözünene kadar ilave edilmiş ve 1 saat kadar sıcak su banyosunda bekletildikten sonra çökelek karışımdan alınmıştır [9]. Çökelek küçük parçacıklara ayrılarak hegzan ile yıkanmıştır. Aynı işlemler maleik anhidrit-stiren n-bütül karboksilat tuzu eldesi içinde yapılmıştır.

Elde Edilen Örneklerin Karakterizasyonu: Bu çalışmada sentezlenen tüm kopolimer ve türevlerinin çözücüleri araştırılmıştır. Bu amaçla sentezlenen her örnekten 5 mg alınarak 20 ml dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), aseton (A), toluen (T), sikloheksanon (SH) ve su içine konulmuş ve oda sıcaklığında çözünüp çözünmedikleri kontrol edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için; sentezlenen bütün örneklerden 2 mg alınarak 100 mg KBr ile agat havanda iyice karıştırılarak öğütülmüştür. Daha sonra preslenerek Unicam Marka Mattson 1000 Model bir FTIR Spektrofotometresinde FTIR spektrumları alınmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TGA) : 10°C/dk ısıtma hızında ve 25cm³/dk azot atmosferi akış hızında ısıtılan maddede meydana gelen kütle kaybının sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülerek kaydedilmesidir. Isısal analiz sentezlenen türevlerin ısısal kararlılığı ya da bileşimi hakkında bilgi sağlayıcı değişikliklerin takip etmek için kullanılmıştır.

Bu çalışmada her bir örnekten yaklaşık 10 mg tartılmış ve 10 °C/dk ısıtma hızında 25 cm³/dk akış hızında dinamik azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C ye kadar ısıtılarak Shimadzu Marka TA-50 Model bir Termogravimetri (TGA) Cihazında kaydedilmiştir. Termogramlardan ısısal kriterler saptanmıştır. Elde edilen termogramların Freeman-Carroll yöntemine göre kinetik parametreleri belirlenmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

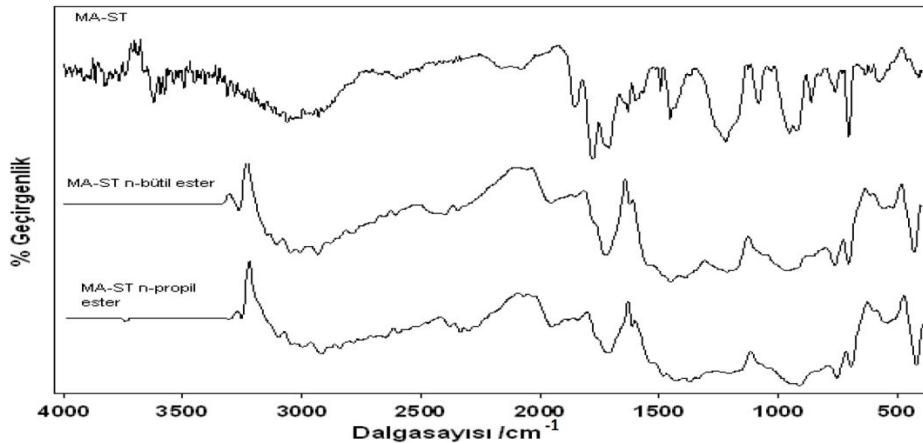
Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinin değişik çözücülerdeki çözünürlükleri ve renkleri Çizelge 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinin değişik çözücülerdeki çözünürlükleri, renkleri (Dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), aseton (A), toluen (T), sikloheksanon (SH) ve (+) : polimer çözünüyor (-) : polimer çözünmüyor

Polimerler	THF	A	SH	DMF	T	Su	Renk
MA-ST	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-ST Propil alkol Ester	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-ST Bütil alkol Ester	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-ST Propil alkol Karboksilat Tuzu	+	+	+	+	-	-	Beyaz
MA-ST Bütil alkol Karboksilat Tuzu	+	+	+	+	-	-	Beyaz

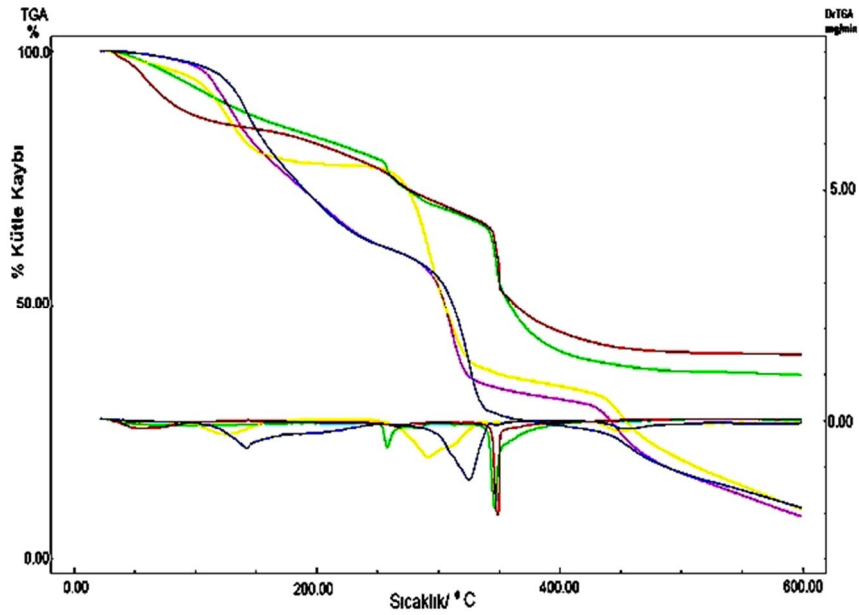
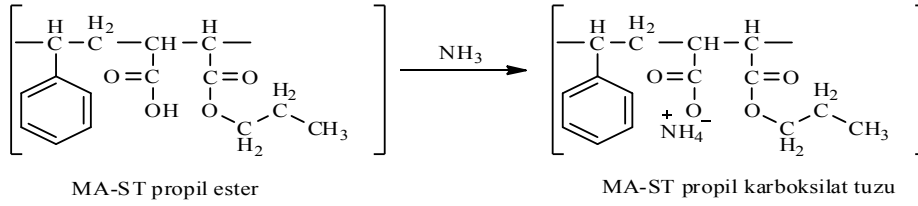
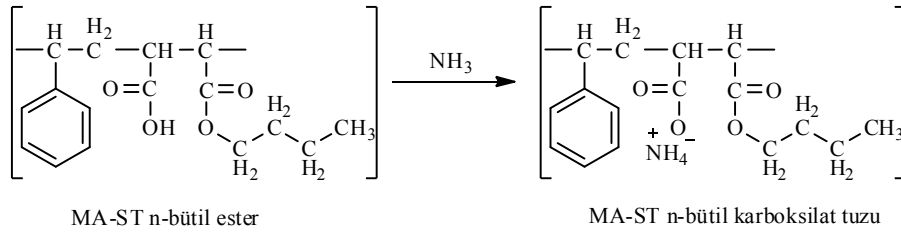
Verilere göre MA-ST kopolimerlerinin, bu kopolimerlerin ester ve karboksilat tuzu türevlerinin aynı tür çözücülerde gözlenen çözünürlüklerinde bir fark olmadığı anlaşılmıştır

Elde edilen maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinin ve türevlerinin kimyasal yapısını aydınlatabilmek amacıyla FTIR spektrumları alınmıştır. Kıyaslamamanın kolay yapılabilmesi için MA-ST'nin ester türevleri Şekil 1'de, MA-ST'nin karboksilat tuz türevleri bir arada Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. MA-ST kopolimerinin, n-propil alkol esteri ve bütil alkol esterlerinin FTIR spektrumları

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin ester türevleri MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütül esterinin amonyak ile etkileşmesi sonucu sentezlenen karboksilat tuzu türevleri n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül karboksilat tuzunda anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında $1804-1855\text{ cm}^{-1}$ 'de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir [11,12]. Tepkime mekanizmaları aşağıda gösterildiği gibidir. MA-ST ve tüm türevlerinin TGA eğrileri Şekil 3'de daha kolay kıyas yapılabilmesi için bir arada sunulmuştur.



Şekil 3. — MA-ST, — MA-ST n-propil ester, — MA-ST n-bütül ester, — MA-ST n-propil tuz, — MA-ST n-bütül tuzu TGA eğrileri.

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevleri

Çalışmada TGA'ler için Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin ve ester türevlerinden her birinden 10 mg tartılmış ve 10 °C/dk ısıtma hızında 25 cm³/dk akış hızında dinamik azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C' ye kadar ısıtılarak TGA eğrisi elde edilmiş ve bu eğriler incelenmiştir. Burada 200 °C'den önceki bozunma adımı polimerde bulunan çözücü ve uçucu gruplardan (H₂O, CO₂, C₆H₆...) kaynaklanmaktadır [13,14].

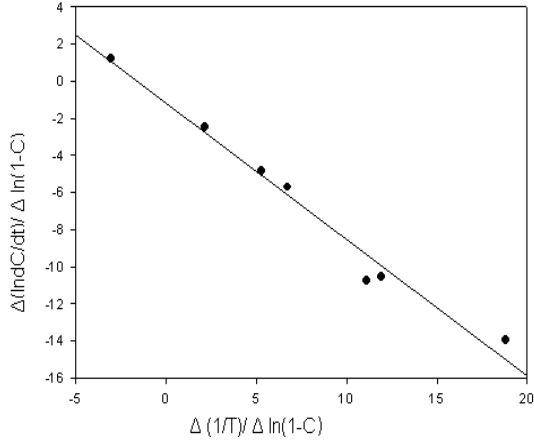
Sonuç olarak 200 °C'den sonraki ikinci adımdaki bozunma polimerin degradasyon bozunma adımıdır. Bu adımda polimer ısısal olarak parçalanmıştır. Kopolimer ve türevlerinin tepkime başlama sıcaklıkları (T_i) incelendiğinde; MA-ST 342 °C, MA-ST propil esterinin 336 °C, MA-ST bütül esterinin 330 °C MA-ST n-propil karboksilat tuzu 347 °C, MA-ST n-bütül karboksilat tuzu 361 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-ST kopolimerinin ısısal kararlılığının ester türevlerine göre daha yüksek olduğu buna karşın karboksilat tuzu türevlerine göre daha düşük olduğu ve esterleşmenin ısısal kararlılığı azalttığı buna karşın karboksilat tuzu oluşumunun ısısal kararlılığını artırdığı anlaşılmıştır.

Karboksilat tuzlarına bakıldığında yaklaşık 340 °C ye kadar düzenli bir kütle kaybı görülmektedir buda bahsedildiği gibi yapıdaki ısısal dönüşümden dolayı imidleşme olabilir. Bundan sonraki sıcaklıklarda polimer yapısında yapısal bir bozunma söz konusudur. Yaklaşık 350 °C' den sonra yapısal bozunma başlıyor. Bunun nedeni olarak ısısal etki yapıda kimyasal bir dönüşüm olması olasılığıdır. Bu dönüşümde NH₄ gruplarından dolayı kondenzasyonla imid yapısal dönüşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir [15,16].

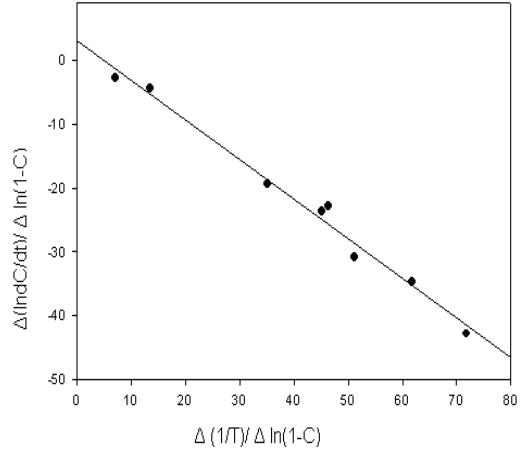
Ayrıca maleik anhidrid kopolimerlerinin ısısal kararlılıklarının nicel olarak karşılaştırılabilmesi için de şekillerde verilen her termogramın Freeman Carroll yönetimine göre:

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

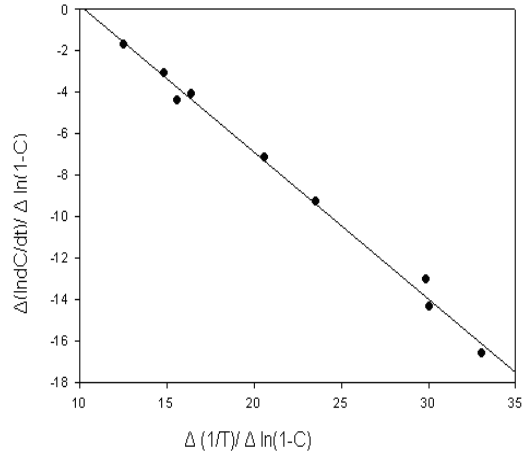
kinetik analizi yapılmış ve her bir örneğin ısısal bozunma tepkimelerine ait kinetik parametrelerin bulunabilmesi için $[\Delta \ln(dC / dt) / \Delta \ln(1 - C)]$ değerlerinin $[\Delta(1 - T) / \Delta \ln(1 - C)]$ değerlerine karşı grafikleri çizilmiş ve Şekil 6, Şekil 7, Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10'da verilmiştir [17]. Bu grafiklerden elde edilen doğrunun dik eksenini kesim noktası ısısal bozunma tepkimelerinin tepkime dereceleri, n; eğim den ise E_a/R oranları bulunmuştur. Buradan da ısısal bozunma tepkimesinin aktifleşme enerjisi E_a hesaplanmıştır [13,14]. Elde edilen tüm kinetik parametreler Çizelge 3'de sunulmuştur.



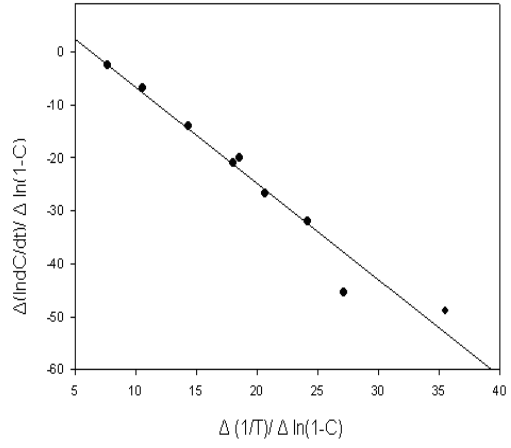
Şekil 6. MA-ST n-bütül ester kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



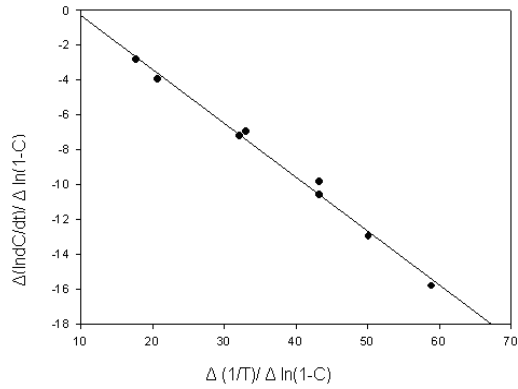
Şekil 7. MA-ST kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 8. MA-ST n-propil ester kopolimerinin Freeman-Carroll eşitliğine göre aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 9. MA-ST n-bütül karboksilat tuzunun Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 10. MA-ST n-propil karboksilat tuzunun Freeman-Carroll eşitliğine göre Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevleri

Çizelge 2. Kopolimerler ve türevlerinin TGA verileri

	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$T_h / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	C_m	R_m
MA-ST	342,2	273,17	303,88	290,48	61,76	0,81
MA-ST n-propil Ester	336,4	307,76	312,34	325,03	38,35	1,29
MA-ST n-bütil Ester	330,1	289,24	305,29	308,81	47,23	0,69
MA-ST n-propil Tuzu	347,7	277,95	358,87	345,48	59,74	1,93
MA-ST n-bütil Tuz	361,3	261,47	363,81	349,00	53,76	2,06

Maleik anhidrit kopolimerlerinin ısıl kararlılıklarını birbiri ile nitel olarak kıyaslayabilmek için, termogramlardan tepkime başlama sıcaklığı (T_i), yarı ömür sıcaklığı (T_h), tepkime sonlanma sıcaklığı (T_f), maksimum hız (R_m) ve maksimum hızda geriye kalan madde miktarı (C_m) gibi ısıl analiz kriterleri elde edilmiş ve edilen bulgular Çizelge 2' de verilmiştir.

Maleik Anhidrit Stiren kopolimeri ve türevlerinin TGA verileri incelenmiş ve yukarıdaki çizelgede sunulmuştur. Buna göre tepkimeye başlama sıcaklığına göre kopolimerler sıralandığında MA-ST n-bütil ester < MA-ST n-propil ester < MA-ST < MA-ST n-bütil ester şeklinde olduğu bulunmuştur.

Maksimum hızda geriye kalan madde miktarına kopolimer sıralandığında MA-ST n-propil ester < MA-ST n-bütil ester < MA-ST n-bütil tuz < MA-ST n-propil tuz < MA-ST şeklinde olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3. Kopolimer ve türevlerinin Freeman – Carroll yöntemiyle hesaplanan kinetik parametreleri

	N	r	$E / \text{kJ mol}^{-1}$
MA-ST	2,4	0,9925	50,7
MA-ST n-propil Ester	0,6	0,9889	55,31
MA-ST n-bütil Ester	2,2	0,9915	60,52
MA-ST n-bütil Tuz	0	0,9985	301
MA-ST n-propil Tuz	0	0,9979	27

Maleik Anhidrit Stiren kopolimerleri ve türevlerinin kinetik parametreleri incelenmiş ve hesaplanan kinetik parametrelerde yukarıdaki Çizelge 3’de sunulmuştur. Çizelgede sunulduğu gibi kopolimerlerin tepkime derecesi olan ‘n’ değerlerinin 0-2 aralığında çıkması teorik bilgilerle paralel olduğu sonucunu göstermiştir. Tüm kopolimerler için aktifleşme enerjileri hesaplanmıştır. Aktifleşme enerjisine göre kopolimer sıralandığında MA-ST n-propil tuz < MA-ST < MA-ST n-propil ester < MA-ST n-bütül < MA-ST n-bütül tuz olduğu bulunmuştur. Yapılan tüm işlemler için korelasyon katsayısı hesaplanmış ve bulunan tüm değerlerin bire çok yakın çıkması yapılan işlemlerin doğru olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak MA-ST kopolimerlerinin, bu kopolimerlerin ester türevlerinin ve karboksilat tuzu türevlerinin aynı tür çözücülerde gözlenen çözünürlüklerinde bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

FTIR’ların yorumu; spektrumların değerlendirilmesi sonucu maleik anhidritin stirenin kopolimerleştiği, polimerleşme tepkimelerinin maleik anhidritin ve içerdiği çift bağlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır.

Maleik anhidrit-stiren kopolimeri için spektrum incelenmiş; 3400–3500 cm^{-1} ’de gözlenen piklerin molekül içi hidrojen bağının, 2950–3000 cm^{-1} ’de gözlenen piklerin alifatik CH_3 ve CH_2 yapılarının, 1804-1855 cm^{-1} ’de anhidrit halkasının; 1640 cm^{-1} ’de, 910 cm^{-1} ’de benzen halkasının varlığını gösteren piklerin olduğu gözlenmiştir.

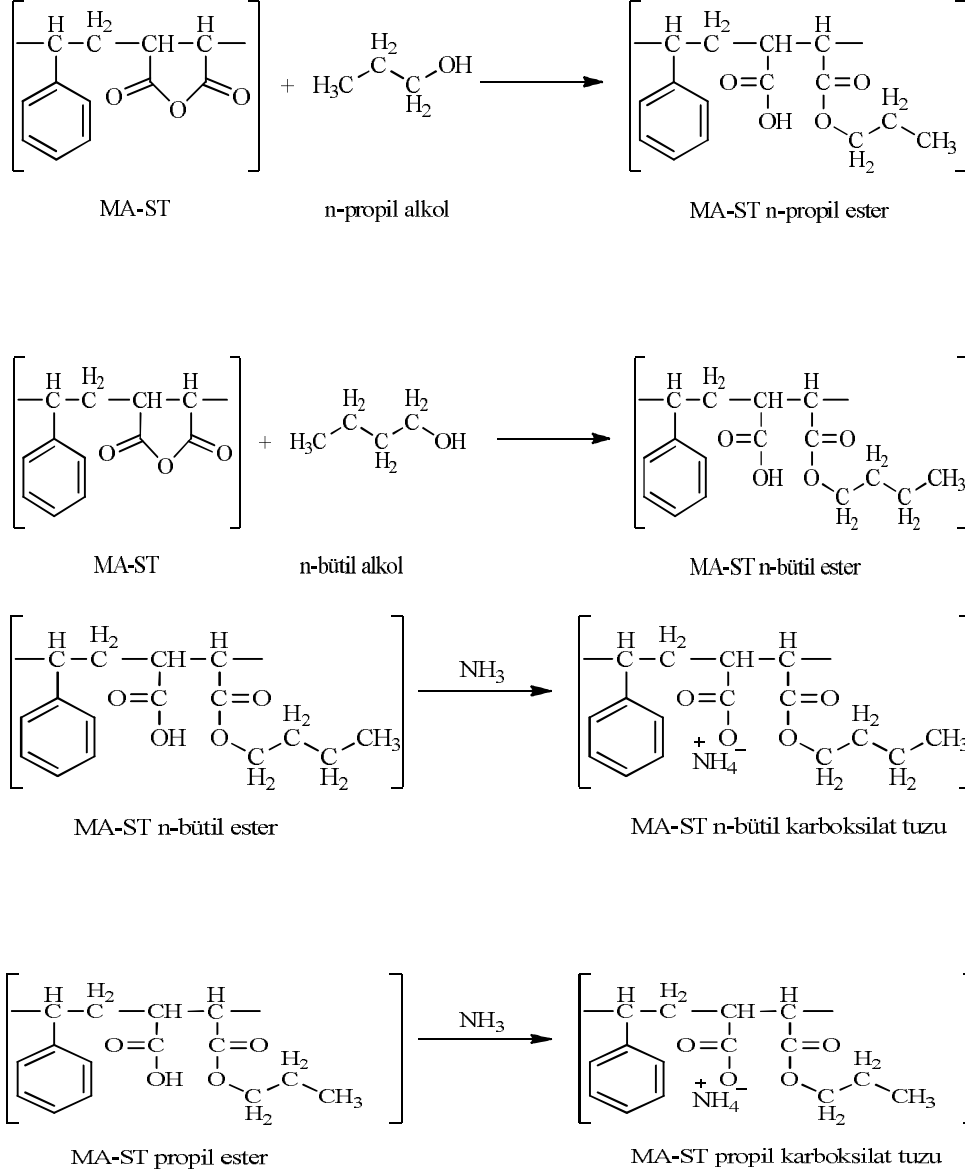
Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin n-propil alkol ve n-bütül alkol ile etkileşmesi sonucu oluşan MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütül esterde anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} ’de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin ester türevleri MA-ST n-propil ester ve MA-ST n-bütül esterinin amonyak ile etkileşmesi sonucu sentezlenen karboksilat tuzu türevleri n-propil karboksilat tuzu ve n-bütül karboksilat tuzunda anhidrit halkasına ait FTIR spektrumlarında 1804–1855 cm^{-1} ’de iki ayrı pikin kaybolması burada anhidrit halkasının açılmış olduğunu göstermiştir.

Aşağıda Maleik anhidrit-stiren kopolimerinden türetilen ester ve karboksilat tuzu türevlerinin tepkime mekanizmaları topluca sırasıyla Şema 1’ de sunulmuştur.

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevleri

Şema 1. Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinden türetilen ester ve karboksilat tuzu kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları



Kopolimer ve türevlerinin tepkime başlama sıcaklıkları (T_i) incelendiğinde;

MA-ST 342 °C, MA-ST propil esterinin 336 °C, MA-ST bütül esterinin 330 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-ST kopolimerinin ısıl kararlılığının ester türevlerine göre

daha yüksek olduğu ve bunun ester gruplarının daha düşük sıcaklıkta kopolimerden kopmasından kaynaklandığı, buda ısısal kararlılığı azalttığı anlaşılmıştır.

MA-ST 342 °C, MA-ST n-propil karboksilat tuzu 347 °C, MA-ST n-bütül karboksilat tuzu 361 °C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MA-ST kopolimerinin ısısal kararlılığının karboksilat tuzu türevlerine göre daha düşük olduğu ve buradan karboksilat tuzu oluşumunun kopolimerin ısısal kararlılığı artırdığı anlaşılmıştır.

Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinden sentezlenen karboksilat türevlerinin ısıya karşı daha dayanıklı olduğu buna karşın ester türevlerin ısıya karşın dayanıksız olduğu sonucuna varılmıştır. Bu kopolimerin ve ester türevinin kullanım yerlerine göre ısıya karşı dayanıksız olarak görülüyorsa bunları dayanıklı hale getirmek için karboksilat türevi sentezlenebileceği düşünülmektedir.;

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada maddi destek sağlayan Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fonuna (F-268) ve Laboratuvar imkanı sağlayan Cumhuriyet Üniversitesine Fen Fakültesi Kimya bölümüne çok teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- [1] Zengin H. B., Boztuğ A., Basan S. Synthesis and comparative study of thermal stabilities of the imidization of some maleic anhydride copolymers, 2005, 101: 2250–2254.
- [2] Zengin H. B., Basan S., Ekberov . “Maleik anhidrit kopolimerinin amid ve imid türevlerinin sentezi ve ısısal davranışları” C.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2006, 26-2.
- [3] Boztuğ A.. Bazı maleik anhidrit terpolimerlerinin ester türevlerinde bilişimin ısısal ve termomekanik özelliklere etkisi. Doktora tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Sivas, 1999.
- [4] L, Nie ve Ramani N. “Grafting cellulose acetate with styrene anhydride random copolymers improved dimensiona stability of cellulose acetate”, Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 601-607
- [5] Koning Cor., Ikker, A., Rein, B., Luc. Leemans ve Martin M., “Reactive Blending” of poly(styrene-co-maleic anhydride) with Poly(Phenylene oxide) by Addition of-amino-Polystyrene”, Polymer, 34-21-4410-4416
- [6] Mathisen R. and Sung S. P. *Polymer Prepr.* 28 1 1987 pp 82-83.
- [7] Atıcı, G. Oya, Akar, A. ve Rahıman, R. “ Modification of Poly(Maleic anhydride-co-styrene) with Hydroxyl Containing Compounds”, Turk J Chem 25, TÜBİTAK, 2001, 259-266.

Maleik Anhidrit Stiren Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevleri

- [8] Gamal, R. Saad, Rania E. Morsi, Sayed Z. Mohammady ve Maher Z. Elsabee, *J Polym Res*,2008, 15:115–123.
- [9] V. P. Lesnyak, D. I. Shiman, L. V. Gaponik, F. N. Kaputskii, A. I. Lamotkin, and Zh. V. Bondarenko. ‘Copolymers of the C9 Hydrocarbon Fraction of Liquid Pyrolysis Products with Maleic Anhydride and Their Esterification Products as Additives to Paper Pulp’, Belarus, 2006.
- [10] Zengin H. Bayram. ‘Bazı maleik anhidrit kopolimerlerinin değişik amid ve imid türevlerinin sentezi ve ısıl bozunması’ Doktora tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Sivas,1999.
- [11] FTIR atlası ‘‘An infrared spectroscopy atlas for the coatings industry (Federation of Societies for coatings Technology)’’
- [12] McNeill, I.C., Polischuk, A.Y. ve Zaikov, G.E.. Thermal Degradation Studies of Alternating Copolymers: Maleic anhydride- Vinyl acetate, *Polymer Degradation and Stability*, 1992,37, 223-232.
- [13] Sroog C. E. ‘‘Polyimides’’ *Polym. Sci.* 1991.16, 561-694.
- [14] Kim woo-Sik, Seo Kwan-Ho *Macromol. Rapid Commun.* 17, 1996, 835-841.
- [15] Padwa Allen R; C.W. Macosko; K.A. Woiske and Y.Sasaki, ‘Kinetic of amine anhydride reactions for reactive processing’.*Polym.Prepr.*1993,34-3,842-843.
- [16] Rzaev Z.M. . ‘‘Maleik Anhidrid Kopolimeri’’ Baku,1984.
- [17] Freeman, E.S. ve Carroll, B.. The Application of Thermoanalytical to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of The Kinetic Of The Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate., *J. Phys. Chem.*.1958, 62,394-396
- [18] Avella Nicola, Maglio Giovanni and Palumbo Rosario, *Journal of Polymer Science* 347, 1996, 1219.