



## **Polistiren/Polivinilklorür Karışımlarına Maleik Anhidrit İçeren Kopolimer Etkisinin Termomekanik İncelenmesi**

**Ersen YILMAZ<sup>1\*</sup>, Ali BOZTUĞ<sup>2</sup>**

<sup>1\*</sup> Munzur University, Department of Machinery, Tunceli/Türkiye.  
ORCID No: 0000-0002-8567-1668, e-mail: ersenyilmaz@munzur.edu.tr

<sup>2</sup>Cumhuriyet University, Chemistry Department, Sivas/Türkiye.  
ORCID No: 0000-0003-2922-4481, e-mail: aboztug@gmail.com

(Alınış/Arrival: 08.05.2022, Kabul/Acceptance: 15.06.2022, Yayınlanma/Published: 30.06.2022)

### **Öz**

Polistiren (PS) ve Polivinilklorür (PVC) birbirleri ile uyumlu karışım oluşturmayan yaygın kullanıma sahip iki önemli polimerdir. İki polimere Maleik anhidrit/Stiren (MAS) kopolimeri eklenerek karışabilirliğe olan etkisi termomekanik olarak incelendi. Karışımların gerilim-gerinim analizi yapıldı. Artan yük ve sıcaklık altında elde edilen gerilim-gerinim eğrilerinden, sıcaklık-gerinim ve sıcaklık-logE eğrileri de oluşturularak termomekanik işlemler tamamlandı. Bu verilerin işlenmesiyle karışımlara ait Elastisite Modülü (E), Isısal uzama katsayısı (IUKS) ve Camı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) hesaplandı. PS/PVC karışımlarına uyumlaştırıcı olarak eklenen MAS kopolimerinin termomekanik dayanımı arttırdığı ve karışımların tek bir camı geçiş sıcaklığına sahip olmasıyla iyi bir uyumlaştırıcı olduğu görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Camı geçiş, Maleik anhidrit, Termomekanik analiz, Uyumlaştırıcı kopolimer

## **Thermomechanical Investigation of the Effect of Maleic Anhydride Containing Copolymer on Polystyrene/Polyvinylchloride Blends**

### **Abstract**

Polystyrene (PS) and Polyvinylchloride (PVC) are two widely used polymers that do not form compatible mixtures with each other. By adding Maleic anhydride/Styrene (MAS) copolymer to the two polymers, the effect on miscibility was investigated thermomechanically. Stress-strain analysis of the mixtures was performed. Thermomechanical processes were completed by creating temperature-strain and temperature-logE curves from the stress-strain curves obtained under increasing load and temperature. By processing these data, Modulus of Elasticity (E), coefficient of thermal elongation (CTE) and Glass transition temperatures (T<sub>g</sub>) of the mixtures were calculated. It was observed that MAS copolymer added to PS/PVC mixtures as a compatibilizer increased the thermomechanical strength and was a good compatibilizer as the mixtures had a single glass transition temperature.

**Keywords:** Glass transition, Maleic anhydride, Thermomechanical analysis, Compatibilizing copolymer

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda, karışmayan polimerleri karışabilir hale getirmek ve daha üstün özellikli harmanlar elde etmek için yapılan çalışmalar oldukça dikkat çekmektedir[1]. Ancak, polimerler büyük moleküller olduklarından birbirleri ile karışmaz. Karışabilir hale gelmeleri için aralarında oluşan ara-yüz geriliminin düşürülmesi gerekir [2]. Bu amaçla, polimer çiftlerini uyumlaştıran ajanlar kullanmak bir yöntemdir ve maleik anhidrit içeren ko- ve terpolimerler bu amaçla kullanılabilir. Böylece uyumsuz polimer karışımlarının fiziksel, optik ve mekanik özellikleri az miktarda eklenen uyumlaştırıcıyla geliştirilebilir[3,4]. Emülsifiye ajanı gibi davranan uyumlaştırıcı, ara-yüz adhezyonunu artırıcı etkiye neden olur [5,6]. Ara-yüz adhezyonundaki artış nedeniyle, sürekli ve dağılmış fazlar arasındaki stres transferinde bir artış olur, bu da karışımın mekanik özelliklerini iyileştirir [7-9].

Polistiren çeşitli kullanımları olan endüstriyel polimerlerden biridir. Isıya karşı düşük direnci nedeniyle ısısal kararlılığı düşüktür ve uygulamalarda bu sorunu aşmak için genellikle başka polimerlerle harmanlanarak kullanılır[10]. Polivinilklorür ise geniş ticari uygulamaya sahip olan bir sert termoplastik reçinedir. Yüksek klor içeriği PVC'yi polistirenden daha polar yapar. Reçineler karışabilir olmadığından uyumlu olamazlar. İki polimerin karışımları eriyik karıştırma sırasında kolayca ayrılır, bu da kırılğan ve düşük mukavemetli malzemelerle sonuçlanır [11,12]. PS ve PVC'yi karıştırmanın amacı, PS ve PVC'nin özelliklerini birleştiren bir malzemenin elde edilmesidir. PVC, elde edilen malzemenin tokluğunu ve darbe direncini iyileştirir. PS ise çekme mukavemeti ve Young modülünü artırır[13,14]. Polimer karışımlarının hazırlanması; çözelti dökümü, yerinde polimerizasyon ve eriyik karıştırma gibi farklı yollarla gerçekleştirilebilir[15,16].

Bu çalışmada polimer karışımları çözelti dökümü yöntemiyle hazırlandı. Döküm yöntemi ile elde edilen ve % 0.0, 5.0 ve 10.0 oranlarında MAS uyumlaştırıcı kopolimer içeren karışımların termomekanik eğrileri kaydedildi. Artan sıcaklık ve yük altında kaydedilen bu eğrilerden yararlanarak gerilim-gerinim, sıcaklık-gerinim ve sıcaklık-logE grafikleri elde edildi. Gerilim-gerinim eğrilerinin doğrusal kısımlarının eğiminden her bir polimer ve karışımın Young(E) modülleri hesaplandı. Sıcaklık-gerinim eğrilerinden karışımlara ait ısısal uzama katsayıları (IUKS) hesaplandı. Sıcaklık-logE eğrilerinden ise karışımlara ait camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) hesaplandı. Eklenen MAS kopolimerinin, uyumsuz olan iki polimeri karışabilir hale getirdiği ve böylece uyumlu hale gelen karışımın mekanik dayanımını arttırdığı gözlemlendi.

### 1.1. Çalışmanın Katkısı

Bu çalışma, giriş kısmında da belirtildiği gibi; yaygın iki ticari polimeri (PS ve PVC) laboratuvarımızda sentezlediğimiz bir uyumlaştırıcı (MAS kopolimeri) kullanarak karışabilir hale getirerek mekanik özelliklerini geliştirmiştir. Bu yolla literatüre farklı özelliklere sahip yeni bir uyumlu reçine karışımı kazandırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

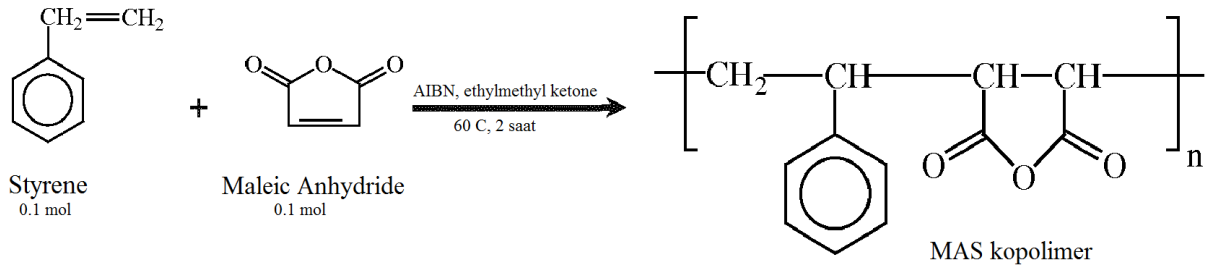
PS ve PVC Petkim (TÜRKİYE) markadır. İki polimerin ticari isim ve kodları sırasıyla Petren (K-560) ve Petvinil (P38/74) dir. PVC'nin klor içeriği % 57 dir. MAS kopolimerinin sentezinde

kullanılan Maleik anhidrit ile Stiren monomerleri ve Benzoil peroksit başlatıcı Sigma-Aldrich marka olup analitik saflıktadır. Kullanılan organik solventlerin tamamı Sigma-Aldrich markadır ve analitik saflıktadır.

FT-IR analizi Unicam Mattson 1000 FT-IR spektrofotometre ile TMA analizleri ise Shimadzu TMA-50 cihazları kullanılarak gerçekleştirildi.

## 2.2. Uyumlaştırıcı Kopolimer Sentezi

Maleik anhidrit/Stiren kopolimeri sentezi aşağıdaki şekilde özetlenmiştir;



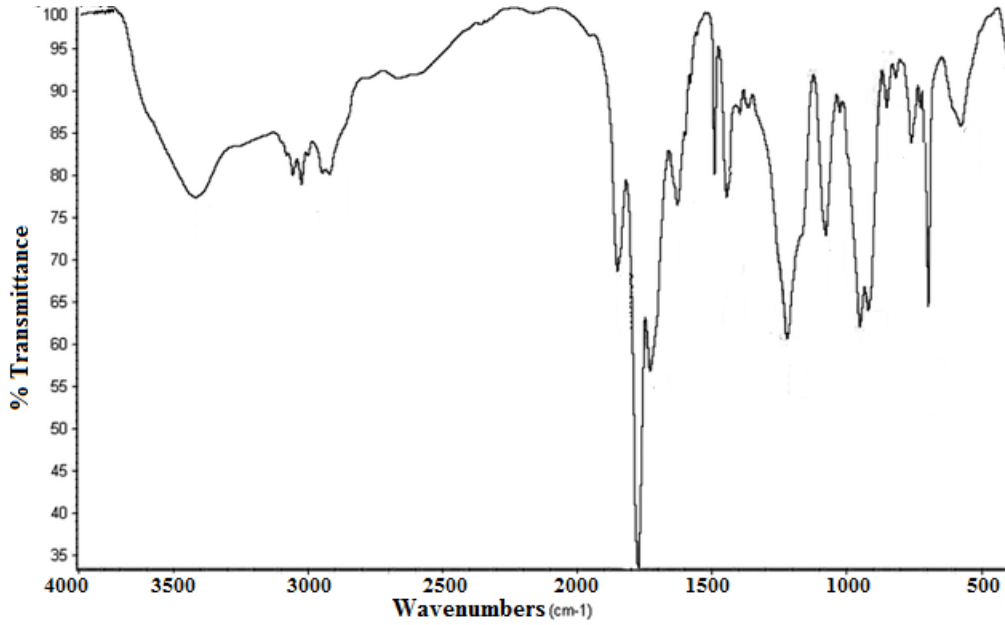
Şekil 1. MAS kopolimeri sentez reaksiyonu

Bir schlenk tüpüne eş molar miktarlarda alınan maleik anhidrit ve stiren monomerleri etil metil keton (2-bütanon) çözücüsünde çözüldü. Bu karışıma % 0,2 oranında AIBN başlatıcı eklendi. 60 °C sıcaklıkta 2 saat reaksiyona sokuldu. Oluşan viskoz karışım alınarak soğumaya bırakıldı. Fazla miktarda etil alkol dökülerek kopolimer çöktürüldü. Birkaç kez etil alkol ile yıkandı ve 40 °C etüvde kurutuldu.

## 2.3. Polimer Harmanlarının Hazırlanması ve Termomekanik Analizleri

Eşit kütlede PS ve PVC alınarak 0,5 g/dL derişimde çözeltiler hazırlandı. Çözücü olarak Tetrahidrofur (THF) kullanıldı. Bu çözeltilerin birine uyumlaştırıcı kopolimer eklenmedi (% 0.0 MAS). Hazırlanan iki çözeltiye ise kütlece % 5.0 ve 10.0 oranında sentezlenen MAS kopolimeri eklendi. Elde edilen bu üç çözelti bir gece bekletildikten sonra petri kaplarına döküldü. Uçucu olan THF buharlaştıktan sonra petri kaplarının dibinde polimer filmler oluştu. Bu filmler bir spatula ile kazındı ve kesilerek 0.5x1.0 cm ebatlarında, termomekanik analizör için uygun örnekler oluşturuldu. Bu polimer filmlerin termomekanik ölçümleri 10 °C/dk ısıtma hızı, 5 g/dk yükleme hızında azot atmosferinde yapılarak gerilim-gerinim eğrileri elde edildi.

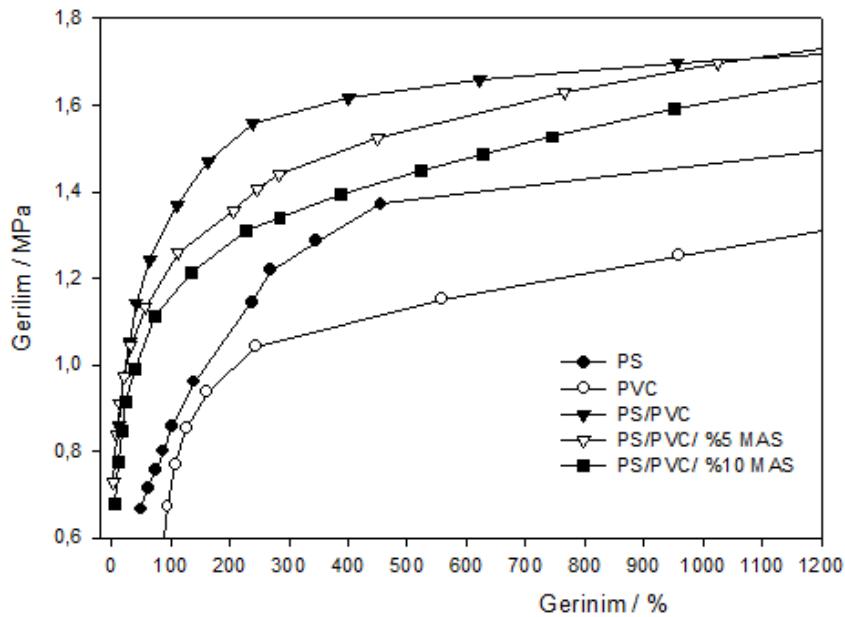
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA



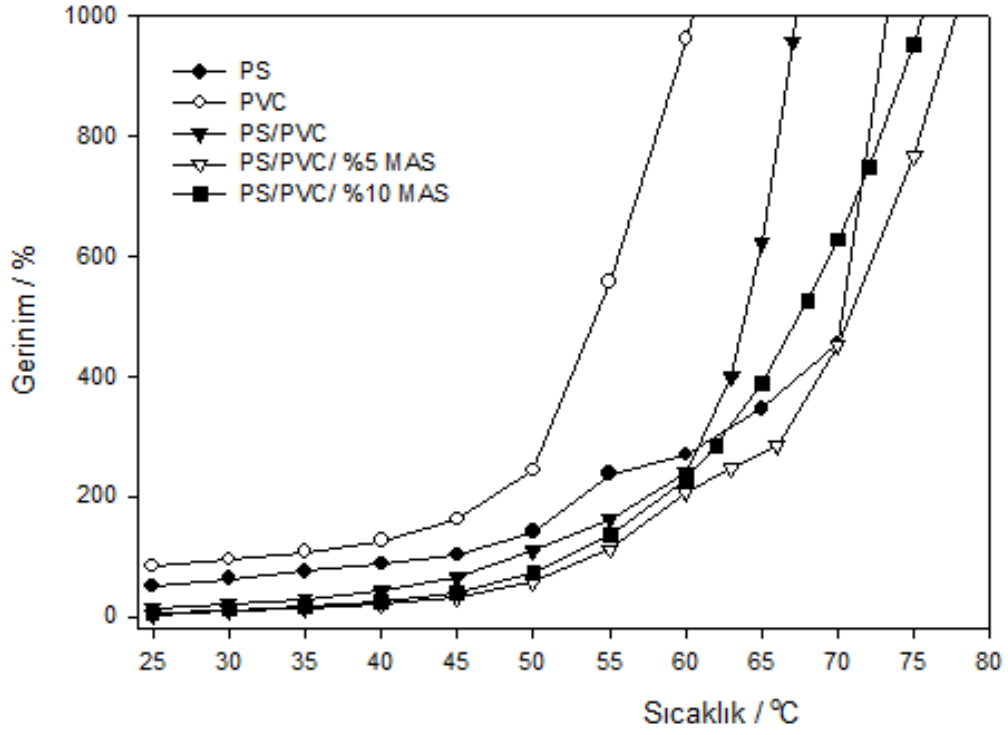
Şekil 2. Uyumlaştırıcı MAS kopolimerinin FT-IR spektrumu.

Şekil 2' de, sentezlenen MAS kopolimerine ait FT-IR spektrumunda; 1735, 1784  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) gerilmesine ait keskin pikler, 1856  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C) gerilme pikidir. Bu üç pik ise birlikte değerlendirildiğinde anhidrit fonksiyonel grubuna ait karakteristik piklerdir. Spektrumun sol tarafında görülen 2927 ve 3031  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler stiren halkası aromatik (C-H) gerilme titreşimlerine ait piklerdir. 1455, 1495 ve 1633  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler stiren halkası aromatik (C=C) gerilme titreşimlerine ait piklerdir.

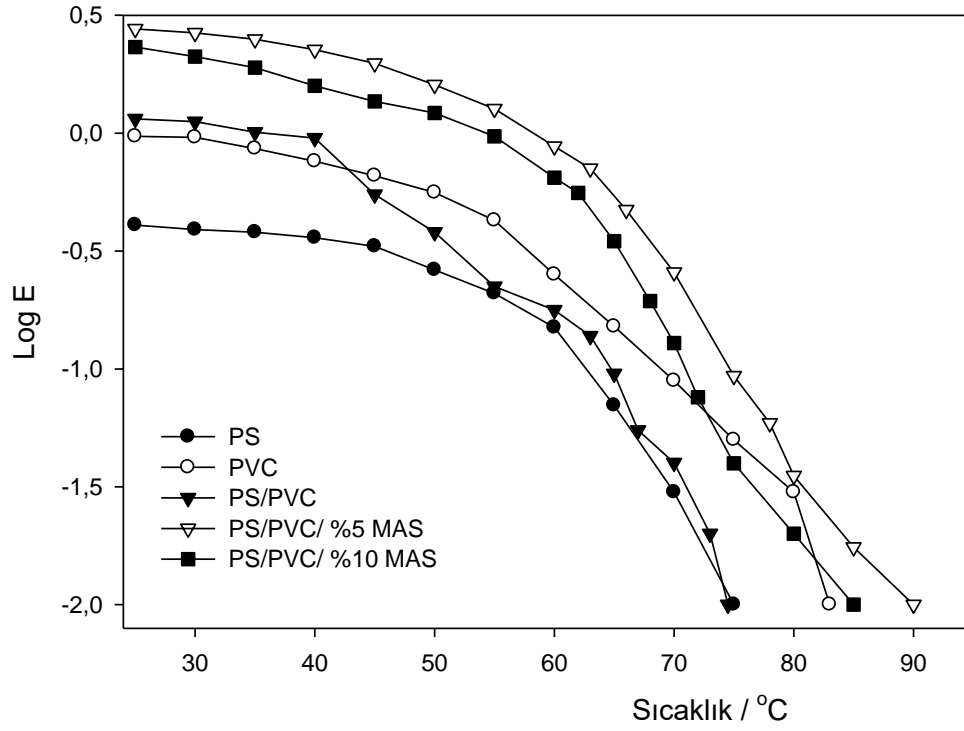
Anılan tüm bu IR pikleri birlikte değerlendirildiğinde, MAS kopolimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Polimer ve karışımların gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 4. Polimer ve karışımların gerinim-sıcaklık eğrileri.



Şekil 5. Polimer ve karışımların LogE-sıcaklık eğrileri.

Termomekanik ölçümlerden elde edilmiş olan Şekil 3’deki gerilim-gerinim eğrilerinin doğrusal kısımlarının eğiminden her bir polimer ve karışımın Young(E) modülleri hesaplandı. Şekil 4’deki sıcaklık-gerinim eğrilerinden ise karışımlara ait ısısal uzama katsayıları (IUKS) hesaplandı. Şekil 5’deki sıcaklık-logE eğrilerinden de karışımlara ait camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) hesaplandı. Hesaplanan bu değerler Tablo 1’de verildi.

**Tablo 1.** Termomekanik eğrilerden elde edilen modül, camsı geçiş sıcaklığı, ısısal uzama katsayısı ve deformasyon olmaksızın taşınabilecek gerilim değerleri.

Örnekler	Ex10 <sup>3</sup> / MPa	Tg / °C	IUKS / °C <sup>-1</sup>	Gerilim* / MPa
PS	3.57	56.0	2.50	1.21
PVC	4.70	53.0	2.80	1.04
PS/PVC	9.43	59.2-55	1.96	1.34
PS/PVC/ %5 MAS	13.65	60.5	1.16	1.55
PS/PVC/ %10 MAS	12.63	61.0	1.20	1.44

TMA grafiklerinden elde edilerek Tablo 1’de verilen değerler incelendiğinde; kütlece % 5 ve % 10 oranında uyumlaştırıcı MAS kopolimeri eklenen karışımların Elastik modül değerlerinin gerek PS ve PVC gerekse PS/PVC karışımlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Isıl uzama katsayılarında da yine MAS eklenmiş karışımların ısıya daha dirençli oldukları anlaşılmaktadır. Yine, polimerlerin kalıcı deformasyon olmadan taşıyabileceği gerilim (ultimate strength) değerleri kıyaslandığında da MAS eklenmiş karışımların hem PS ve PVC’ ye hem de iki polimerin uyumlaştırıcı eklenmemiş karışımına (PS/PVC) üstünlüğü görülmektedir. Uyumlaştırıcı ajanların eklendiği polimer karışımlarının mekanik özelliklerini arttırdığına dair pek çok çalışma mevcuttur [17,19].

Tablo1’ de görülen ve LogE-sıcaklık eğrilerinden dolayı yoldan elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) incelendiğinde, MAS eklenmemiş PS/PVC karışımına ait iki Tg değerinin olduğu görülür. Bir karışımda iki Tg değeri karışımdaki bileşenlerin uyumsuzluğuna işaret eder[20-23]. % 5.0 ve 10.0 uyumlaştırıcı eklenmiş iki karışımda ise karışımların tek bir Tg değerine sahip oldukları görülmektedir. Bu durum, MAS kopolimerinin karışmaz PS/ PVC karışımlarını karışabilir hale getirdiğini gösterir.

Son tahlilde, eklenen MAS kopolimerinin, uyumsuz olan iki polimeri uyumlu hale getirdiği ve karışımın mekanik dayanımını arttırdığı söylenebilir

#### 4. ÖNERİ

Maleik anhidrit ko- ve terpolimerleri, karışmayan polimerlerin uyumlu hale getirilmesi için hem bu çalışmada gösterildiği gibi hem de metinde atıf yapılan yayınlardaki gibi önemli ajanlar olarak değerlendirilebilir. Polimer karışımları arasında oluşan ara-yüz gerilimlerini azalttığı bu çalışmadaki gibi, farklı ticari polimer çiftlerini uyumlu hale getirmek için yapılacak başka çalışmalarda da kullanımı önerilebilir. Böylece, farklı polimerler çiftleri seçilerek bu polimerlerin üstün özelliklerinin bir araya getirildiği yeni malzemeler elde etmek mümkün olur. Bu çalışmada sentezlenen ve karakterize edilen MAS kopolimeri, ileride yapılabilecek bu çeşit araştırmalarda uyumlaştırıcı ajan olarak seçilebilir.

## 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı F-184 no ile yüksek lisans projesi olarak destekleyen Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Projeler (CUBAP) birimine teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- [1] Imren D, Boztug A, Yilmaz E, Zengin H.B. Viscometric investigation of compatibilization of the poly(vinyl chloride)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends by terpolymer of maleic anhydride-styrene-vinyl acetate, *Journal of Molecular Structure*, 2008;891, 329-332.
- [2] Unuabonah E.I, Taubert A. Clay–polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment, *Applied Clay Science*, 2014; 99, 83–92.
- [3] Boztug A, Yilmaz E. Effects of reactive terpolymer containing maleic anhydride on thermomechanical properties of poly(vinyl chloride) based multicomponent blends, *Materials Research Innovations*. 2007;11(3), 158-160.
- [4] Imren D. Compatibilization of immiscible poly(vinyl chloride) (PVC)/polystyrene (PS) blends with maleic anhydride-styrene-vinyl acetate terpolymer (MAStVA), *Journal of Molecular Structure*. 2010; 963, 245-249.
- [5] Wool R. P. *Polymer Interfaces, Structure and Strength*; Hanser: Munich, 1995.
- [6] Esumi K. *Polymer Interfaces and Emulsion*; Marcel Dekker: New York, 1999.
- [7] Chen C.C, and White J.L. Compatibilization agents in polymer blends: Interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* 1993;33, 923-930.
- [8] Pawda A. R. XI NRCC/IMI Symposium Polyblends 91, Boucherville, Que'bec, Canada, 1991.
- [9] Bolayir G, Soygun K, Simsek S, Yilmaz E, Dogan A, Boztug A, Dogan O.M. Effects of the Different Methacrylate Monomers on Bond Strength Between Soft Liner and Acrylic Resin, *Asian Journal of Chemistry*, 2013; 25(14), 8079-80819.
- [10] Aseeri J. Alandis N, Mekhamer W, & Alam M. Miscibility studies of polystyrene/polyvinyl chloride blend in presence of organoclay. *Open Chemistry*. 2019; 17(1), 927-935.
- [11] Boztug A, Zengin H.B, Basan S. Thermomechanical and thermogravimetric analysis of blends of poly (vinyl chloride)(PVC) with maleic anhydride–allyl propionate copolymer. *Journal of Molecular Structure*. 2004;697(1-3), 61-64.

- [12] Boztug A. Preparation and thermomechanical characterization of poly (vinyl chloride) blends compatible with terpolymer-containing maleic anhydride. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; 94, 1586–1589.
- [13] Caneba G. T, Kandiraju S. PS–PMMA Block copolymer system as compatibilizer for PS–PVC blends. *Adv Polym Technol.* 1990; 10(3), 237-242.
- [14] Boztug A, Basan S. The modification and characterization of maleic anhydride-styrene-methyl methacrylate terpolymer by poly(ethylene adipate). *J. Mol. Struct.* 2007;830, 126-130.
- [15] Gelfer M.Y, Song H.H, Liu L, Hsiao B.S, Chu B, Rafailovich M, Si M, Zaitsev V. Effects of organoclays on morphology and thermal and rheological properties of polystyrene and poly ( methyl methacrylate) blends. *J. Polym. Sc. Part B: Polym. Phy.*, 2003;41(1), 44-54.
- [16] Das G, Banerjee A.N. Rheological Studies of the Poly(styreneco-acrylonitrile) and Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998; 69, 2577–2583.
- [17] Yoo T, Yoon H, Choi S.J, Kim M, Kim Y, Kim W. Effects of compatibilizers on the mechanical properties and interfacial tension of polypropylene and poly(lactic acid) blends. *Macromolecular Research.* 2010;18. 583-588.
- [18] Inuwa I, Hassan A, Samsudin S. Effect of Compatibilizer Content on the Mechanical and Morphological Properties of PET/PP (70/30) Blends. *Applied Mechanics and Materials.* 2015; 735. 70-74.
- [19] Halimatudahliana H. I, Nasir M. The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene/polypropylene blend. *Polymer Testing.* 2002; 21(2), 163-170.
- [20] Askadskii A.A, Matseevich T.A, Popova M.N, Kondrashchenko V.I. Prediction of the compatibility of polymers and analysis of the microphase compositions and some properties of blends. *Polym. Sci. Ser. A.* 2015; 57, 186–199.
- [21] Kismet Y, Wagner M.H. Utilizing hydrolyzed powder recyclates as filler in polystyrene. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* 2019; 50(1), 25 – 32.
- [22] Kismet Y, Wagner M. H. Mechanical and flow properties of blends of polypropylene and powder coating recyclates with and without addition of maleic anhydride. *Advances in Polymer Technology.* 2018; 37(8), 3511-3518.
- [23] Kismet Y. Change of mechanical properties of powder recyclate reinforced polyolefin based on gamma radiation. *Polymers,* 2017; 9(9), 25 – 32.