

İmin Bağlı İnorganik ve Organik Bileşiklerin Plastikleştirilmemiş Poli(vinil klorür) İçin Termal Stabilizatör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Burak AY *¹, Yener GÖKBULUT ²

¹ Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adana

² Wavin Tr Plastik Sanayi Anonim Şirketi, Adana

*Sorumlu yazar e-posta: bay@cu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7055-8139>

yenergokbulut@hotmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6728-7654>

Geliş Tarihi: 30.11.2021

Kabul Tarihi: 05.04.2022

Öz

Anahtar kelimeler

PVC;
Termal Stabilizatör;
İmin Bağı;
Renk Bozulması

Bu çalışmada, imin bağı içeren inorganik ve organik bileşiklerin 190 °C sıcaklıkta sert PVC üretiminde termal stabilizatör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarında inorganik bileşiklerin organik bileşiklere göre termal kararlılıklarında artış olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen inorganik ve organik bileşiklerin baz stabilizatörü ile farklı oranlarda karıştırılması sonucunda, piyasada kullanılan referans stabilizatöre göre plastikleşme torku ve süresi ile termal dayanım süreleri kıyaslanmıştır. Bileşiklerin yüksek termal kararlılığa sahip olmasından dolayı endüstride kullanılan referans termal stabilizatöre oranla daha uzun sürede bozunmaya uğramasından dolayı tercih edilebileceği düşünülmektedir.

Investigation of Usability of Imine Bonded Inorganic and Organic Compounds as Thermal Stabilizers for Unplasticized Poly(vinyl chloride)

Abstract

Keywords

PVC;
Thermal Stabilizer;
Imine Bond;
Discoloration

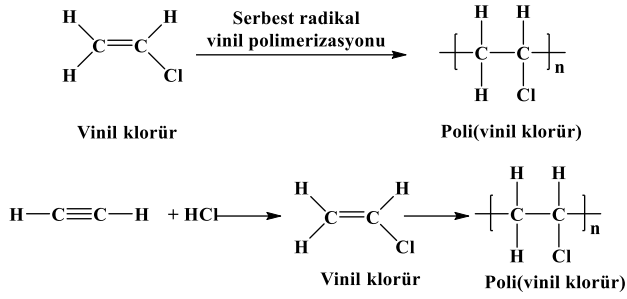
In this study, the usability of inorganic and organic compounds containing imine bonds as thermal stabilizers in rigid PVC production at 190 °C were investigated. In the results of thermogravimetric analysis, it was observed that the thermal stability of inorganic compounds increased compared to organic compounds. As a result of mixing the synthesized inorganic and organic compounds with the base stabilizer at different rates, the plasticization torque and time and thermal endurance times were compared with the reference stabilizer used in the market. Due to the high thermal stability of the compounds, it is thought that it can be preferred because it degrades in a longer time than the reference thermal stabilizer used in the industry.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

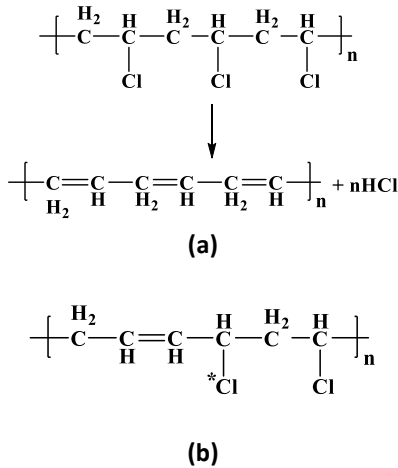
Poli(vinil klorür) (PVC), polietilen ve polipropilenden sonra en çok üretilen üçüncü plastiktir (Allsopp and Vianello 2012). Klor içerdiği için alev direncine sahiptir. PVC yakılmaya çalışıldığında, klor atomları açığa çıkar ve klor atomları yanmayı engeller. Yapısal olarak bir vinil polimeridir, polietilene benzer, ancak ana zincirindeki diğer her karbonda hidrojen atomlarından biri bir klor atomu ile yer değiştirir. PVC, vinil klorürün serbest radikal polimerizasyonu veya asetilenin hidroklorik asit (HCl) ile muamele

edilmesiyle de hazırlanabilir (**Şekil 1**) (Burke 1978, Tahira *et al.* 2014). Yüksek sıcaklıklarda işlendiğinde, dehidroklorinasyon, zincir kesilmesi ve makro moleküllerin çapraz bağlanmasıyla bozulur. Yani termal bir bozunmaya uğrar. Fiziksel ve kimyasal özelliklerde önemli değişikliklerle birlikte serbest HCl oluşur ve polimerik malzemede renk değişikliği meydana gelir. Oluşan konjuge çift bağlarının sayısına bağlı olarak sarı, turuncu, kırmızı, kahverengi ve sonunda siyah olur (Saba ve Mohammed 2007, Folarin ve Sadiku 2011).



Şekil 1. PVC'nin elde edilmiş yöntemleri

HCl'nin polimer omurgasından ayrılması, polimerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini etkiler. PVC'nin termal bozunması (**Şekil 2-a**), bir otokatalitik dehidroklorinasyon reaksiyonu sonucu konjuge çift bağların oluşumu ile meydana gelir (Simon ve Valko 1992, Simon 1992, Bacaloglu ve Fisch 1994). İlk HCl molekülünün kaybından sonra PVC zincirinde oluşan doymamış yapı alilik klor yapısıdır. Oluşan bu alilik klor (**Şekil 2-b**) bir HCl molekülü oluşumu sonucunda dehidroklorinasyonuna yol açar. Bu durum endüstride istenmeyen bir durumdur ve bunun önüne geçebilmek için iki genel yaklaşım vardır. İlki moleküler yapının modifikasyonu, diğeri ise katkı maddelerinin kullanılması ile klorun tutulması işlemidir.



Şekil 2. PVC'nin termal bozunması (a) ve oluşan alilik klor atomu (b)

Bu konu ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde; bozunmayı, renk bozulmasını, yüzey çatlamasını ve mekanik özelliklerinin kaybını engellemek için PVC ile farklı stabilizatörler karıştırılarak bu sorun giderilmeye çalışılmıştır (Starnes 2005, Arslan *et al.* 2019). Stabilite sağlayan katkı maddelerinin genellikle iki temel rolü vardır. Bunlar hidrojen

klorürü tutmak ve kararsız klor atomlarını ikame etmektir (Arkiş ve Balköse 2005). Bununla birlikte, geleneksel termal stabilizatörlerin örnekleri arasında kurşun tuzları (Kalouskova *et al.* 2004), metal sabunları (Wang *et al.* 2006) ve organo-kalay bileşikleri (Wang *et al.* 2017) yer almaktadır. Ancak bu tip stabilizatörlerde yüksek maliyet ve toksite sorunları ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle, süreci daha ucuz hale getirmek ve ürün kalitesini iyileştirmek için multidisipliner işlemlere sahip tekli stabilizatörlerin bulunması gerekli hale gelmiştir. Dong ve arkadaşları, PVC için bir plastikleştirici ve termal stabilizatör olarak işlev gören cis-1,2-sikloheksandikarboksilik asit di-mannitol ester bazlı çinko alkoksitleri hazırlamış ve renk değişimini geciktirdiğini rapor etmişlerdir (Dong *et al.* 2018). Han ve arkadaşları, mannitol stearat ester bazlı alüminyum alkoksitlerin PVC için çok aktif yağlayıcılar, plastikleştiriciler ve termal stabilizatörler olduğunu bulmuşlardır (Han *et al.* 2019). Bunun yanı sıra, PVC için termal stabilizatör olarak Schiff bazları da kullanılmış ve PVC'nin fotostabilitesini iyileştirdiği (Ahmed *et al.* 2017) ve uzun vadeli termal stabilite sergilediği rapor edilmiştir (Ahmed *et al.* 2021). Farklı amin ve aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarının bazı gram pozitif ve gram negatif bakterilerine karşı antibakteriyel ajanlar olarak potansiyelleri açısından değerlendirilmiştir. Bu özellik içme suyu borusu olarak veya pencere profillerinde kullanılacak PVC'lerde artı bir özellik olarak öne çıkmıştır. Ayrıca bu organik bileşiklere çok değerlikli metal iyonları bağlandığında işlevselliğinde artışlar olduğu gösterilmiştir. Bu tür komplekslerin ana bileşiklerinkinden daha yüksek bir termal kararlılığa sahip oldukları önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Sabaa *et al.* 2009, Vaghasiya *et al.* 2004).

Bu çalışmada, klor tutma özelliğine sahip imin bağı içeren organik bileşikler ve bu bileşiklerin termal kararlılığını arttırmak için Zn²⁺ kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), nükleer manyetik rezonans (¹H/¹³C-NMR) ve indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca bileşiklerin termal özelliklerini incelemek için termogravimetrik

analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları kullanılmıştır. Yapıları aydınlatılan inorganik ve organik bileşiklerin PVC ürünleri ile birlikte plastikleştirme süresi ve tork değerine etkisi ile termal stabilite etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

1,2- 1,3- ve 1,4-fenilen diamin, 2-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ kimyasalları hiçbir saflaştırma olmadan ticari olarak satın alınmıştır. Kuru harman örneklerinde Mexichem P 225 PVC, Baz Stabilizatör 1742 GXO, Referans Termal Stabilizatör K492 ve Kalsiyum Stearat (CaSt) (Akdeniz Kimya) hammaddeleri kullanılmıştır. TG analizleri $N_{2(g)}$ atmosferi altında dakikada 10 °C sıcaklık artışında Perkin Elmer TGA 8000 cihazı ile 30-900 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Thermo Flash 2000 CHNS analizör ile elementel analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çinko analizleri Perkin-Elmer Optima 2100DV ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Fonksiyonel grup analizleri için Perkin Elmer Frontier FT-IR cihazı kullanılmıştır. 1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri yüksek çözünürlüklü Bruker Avance 300 MHz NMR Spektrometresi ile yapılmıştır. Perkin Elmer marka DSC cihazı ile yapılan çalışmalar 50 °C'den 300 °C'ye kadar dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile $N_{2(g)}$ atmosferinde, oksidasyon indüksiyon süreleri (OIT) analizi ise TS EN ISO 11357-6 metodu kullanılarak yapılmıştır.

2.1 H_2L^1 Sentezi (1)

Literatürde bilinen yöntemlerin kısmen modifiye edilmesi ile bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilmiştir (Chang *et al.* 2004, Yu *et al.* 2007). 2-hidroksibenzaldehit (0.04 mol, 4.885 g) etanolde (40 mL) çözüldü. Üzerine etanolde (40 mL) çözülmüş 1,2-fenilendiamin (0,02 mol, 2.163 g) eklenerek 1 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Çözeltinin soğuması ile birlikte çökme meydana geldi ve süzme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen turuncu renkli madde eter ve etanol ile yıkanarak kurutuldu. 1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 12.96 (s, 1H, Ar-OH), 8.95 (s, H, CH=N), 7.65 (d, 1H, Ar-H), 7.50-7.40 (m, 1H, Ar-H),

7.00 (t, 1H, Ar-H), 3.20 (s, 3H, SOCH₃). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 164.51, 160.84, 142.73, 133.91, 132.92, 128.28, 120.21, 119.95, 119.55, 117.14, 40.80

2.2 H_2L^2 Sentezi (2)

2'nin sentezi 1'e benzer şekilde yapıldı. Ancak burada 2-hidroksibenzaldehit yerine 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit (0.04 mol, 6.086 g), 1,2-fenilendiamin yerine ise 1,3-fenilendiamin (0.02 mol, 2.163 g) kullanıldı. 1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 13.14 (s, 1H, Ar-OH), 9.06 (s, H, CH=N), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.37 (d, 1H, Ar-H), 7.29-7.17 (d, 1H, Ar-H), 6.94 (t, 1H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 2.51 (s, 3H, SOCH₃). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 164.51, 164.83, 151.03, 149.58, 148.38, 130.87, 124.42, 120.73, 119.64, 119.16, 116.19, 114.14, 56.35, 40.52

2.3 H_2L^3 Sentezi (3)

3'ün sentezi 1'e benzer olarak yapıldı. Aldehit türü ve miktarı aynı iken 1,2-fenilendiamin yerine ise 1,4-fenilendiamin (0.02 mol, 2.163 g) kullanıldı. 1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 13.08 (s, 1H, Ar-OH), 9.03 (s, H, CH=N), 7.68 (d, 1H, Ar-H), 7.55 (s, 1H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.02 (t, 1H, Ar-H), 3.15 (s, 3H, SOCH₃). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 163.62, 160.76, 147.14, 133.83, 133.04, 123.03, 119.83, 119.68, 117.08, 40.24

2.4 $[Zn(L^1)H_2O]$ Sentezi (4)

1 (0.01 mol, 3.164 g) etanolde çözüldü (100 mL). Üzerine suda çözülmüş (10 mL) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol, 2.195 g) eklenerek 80 °C'de 6 saat kaynatıldı. Çözelti soğumaya bırakıldı ve oluşan katı ürün süzülerek sırasıyla saf su, seyreltik sulu $NaHCO_3$ ve metanol çözeltisi ile yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu. 1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 9.02 (s, H, CH=N), 7.92 (d, 1H, Ar-H), 7.44-7.22 (m, 1H, Ar-H), 6.52 (t, 1H, Ar-H), 3.26 (s, 3H, SOCH₃). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 172.72, 163.28, 139.86, 136.69, 134.77, 127.70, 123.55, 119.90, 116.94, 113.40, 40.81

2.5 $[Zn_2(L^3)_2(H_2O)_2]$ Sentezi (5)

5 bileşiğinin sentezi 4 sentezine benzer olarak yapıldı. Bu aşamada 3 bileşiğinden 0.01 mol (3.764

g), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzundan ise 0.02 mol (4.390 g) kullanılarak sentezler gerçekleştirildi. 1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 8.95 (s, H, CH=N), 7.69 (d, 1H, Ar-H), 7.46 (s, 1H, Ar-H), 7.35 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (t, 1H, Ar-H), 3.25 (s, 3H, $SOCH_3$). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 163.77, 151.00, 148.37, 146.96, 124.36, 123.02, 119.73, 119.15, 40.78

2.6 PVC Örneklerinin Hazırlanması

Numune hazırlama işlemleri PVC'ye 3 PHR (Per Hundred Resin) baz stabilizatör eklenerek yapıldı. Referans stabilizatör ile sentezlenen inorganik ve organik bileşikler ise 0.1 : 0.2 : 0.3 PHR oranlarında ilave edildi. Çinko içeren inorganik bileşiklerin termal stabilizatör özelliğini arttırmak amacıyla ortama CaSt ilavesi yapıldı. Örnekler Çizelge 1'de verilen miktarlarda hazırlanarak Vorwerk Thermomix Tm5 cihazında maksimum 10 devir/dakikada (dev/dk) 5 dk boyunca karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra numuneler Brabender GmbH8 Co.KG 835205 cihazında 180 °C sıcaklıkta 55 devir/dk ve 50 g doluluk kapasitesi ile Tork reometre testleri uygulandı. Tork reometre sonrasında elde edilen plastikleşen ürünlerin termal dayanım sürelerini tespit etmek amacıyla 190 °C Nüve FN500P etüvde bekletilerek termal dayanım süreleri gözlemlendi.

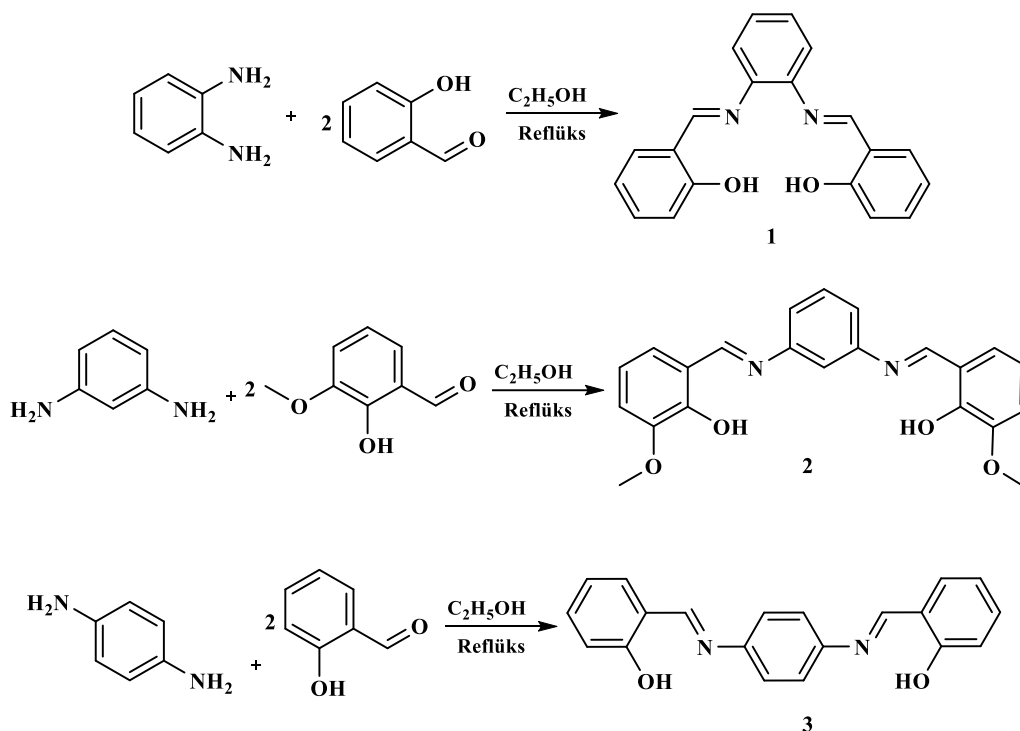
Çizelge 1. Hazırlanan numune içerikleri

Kod	PVC P225 (PHR)	Baz Stabilizatör (PHR)	Termal Stabilizatör (PHR)	CaSt (PHR)
K492	100	3.0	0.1	-
K492	100	3.0	0.2	-
K492	100	3.0	0.3	-
1-a	100	3.0	0.1	-
1-b	100	3.0	0.2	-
1-c	100	3.0	0.3	-
2-a	100	3.0	0.1	-
2-b	100	3.0	0.2	-
2-c	100	3.0	0.3	-
3-a	100	3.0	0.1	-
3-b	100	3.0	0.2	-
3-c	100	3.0	0.3	-
4-a	100	3.0	0.1	0.03
4-b	100	3.0	0.2	0.06
4-c	100	3.0	0.3	0.10
5-a	100	3.0	0.1	0.03
5-b	100	3.1	0.2	0.07
5-c	100	3.1	0.3	0.10

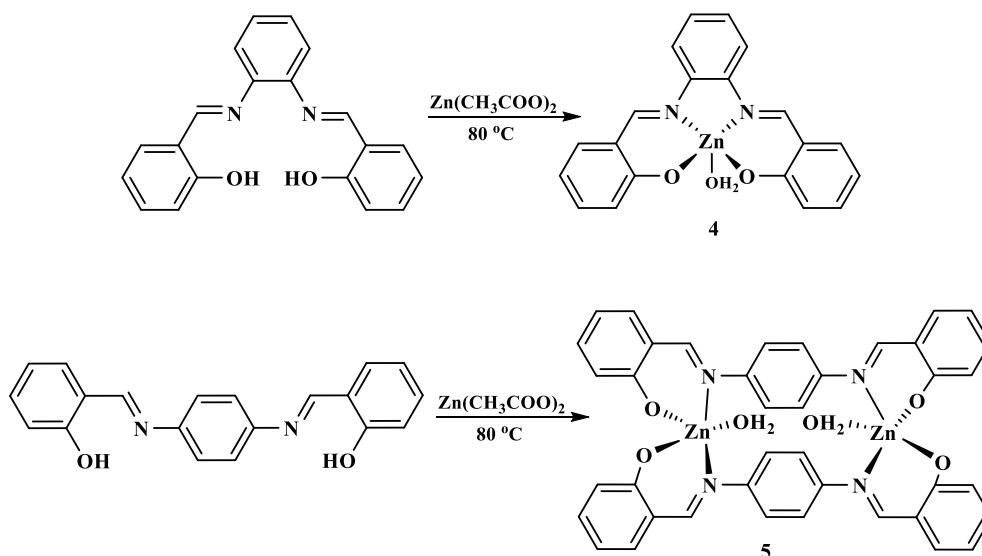
3. Bulgular

3.1. Sentez ve Karakterizasyon

1,2; 1,3; 1,4-fenilen diamin ile 2-hidroksi benzaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehitin kondenzasyon tepkimeleri sonucunda üç farklı organik termal stabilizatör (**1**, **2** ve **3**) sentezlenmiştir. Daha sonra bunlardan **1** ve **3**'ün $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ile tepkimesinden inorganik termal stabilizatörler (**4** ve **5**) elde edilmiştir. Benzer koşullar altında **2**'nin Zn^{2+} kompleksi elde edilememiştir. Elde edilen organik ve inorganik bileşiklerin genel sentez şemaları ve önerilen molekül şekilleri Şekil 3 ve 4'te görülmektedir. Bileşiklere ait elementel analiz sonuçları ile inorganik bileşiklere ait ICP-OES sonuçları önerilen moleküler şekillerini desteklemektedir. Bunlara ek olarak fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR, yapıdaki proton ve karbon atomlarını belirlemek için NMR analizleri ile karakterizasyonları tamamlanmıştır. Elde edilen spektroskopik ve analitik veriler Çizelge 2'de verilmiştir. Ayrıca tüm örneklerin termal kararlılıklarını ve inorganik bileşiklerde bulunan bağlı suların miktarını belirlemek için TG analizi gerçekleştirilmiştir. Organik bileşiklerin yapıları incelendiğinde yapılar O-H ve CH=N bağları olduğu görülmektedir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarında, **1**'de $\nu(O-H)$ gerilme titreşimi 3054 cm^{-1} 'de gözlenirken, yapıda bulunan imin bağına ait $\nu(CH=N)$ piki 1609 cm^{-1} 'de görülmektedir. **2** bileşiğinde $\nu(O-H)$ ve $\nu(CH=N)$ gerilme titreşimleri sırasıyla 3076 ve 1616 cm^{-1} 'de gözlenirken, yapıdaki alifatik C-H gruplarına ait pik ise 2942 cm^{-1} 'de görülmektedir. **3**'e ait $\nu(O-H)$ ve $\nu(CH=N)$ gerilme titreşimleri ise sırasıyla 3055 ve 1606 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. Kompleksleşme sonrasında inorganik bileşiklerin FT-IR spektrumuna bakıldığında, **4** kompleksinde $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen geniş pik metale koordine olmuş suya ait $\nu(O-H)$ gerilme titreşimine aittir. Yapıda bulunan imin bağlarına ait gerilme titreşimi ise 1612 cm^{-1} değerine kaymıştır. **5** kompleksinin infrared spektrumunda 3469 cm^{-1} 'de görülen pik koordine olmuş su moleküllerine ait $\nu(O-H)$ titreşimine aittir. Yapıdaki imin bağlarına ait $\nu(CH=N)$ gerilme titreşimi ise 1601 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır.



Şekil 3. Organik termal stabilizatörlerin sentez şeması ve moleküler yapıları

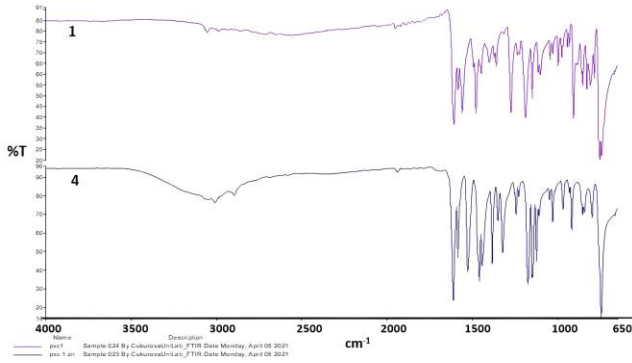


Şekil 4. İnorganik termal stabilizatörlerin sentez şeması ve olası molekül şekilleri

Çizelge 2. Stabilizatörlere ait spektroskopik ve analitik veriler

Stabilizatör	Verim (%)	ICP-OES ve Elementel Analiz (% Teorik / Deneysel)				FT-IR (cm ⁻¹)			
		Zn	C	H	N	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{CH=N})$	$\nu(\text{Zn-N})$	$\nu(\text{Zn-O})$
H ₂ L ¹	91	-	75.93/74.98	5.10/4.85	8.86/9.50	3054	1609	-	-
H ₂ L ²	71	-	70.20/69.44	5.36/5.10	7.44/7.94	3076	1616	-	-
H ₂ L ³	98	-	75.93/74.81	5.10/4.80	8.86/9.33	3055	1606	-	-
[Zn(L ¹)H ₂ O]	98	16.44/15.03	60.40/59.87	4.05/3.95	7.04/6.72	3500-3000	1612	854	799
[Zn ₂ (L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]	81	16.44/15.50	60.40/62.12	4.05/4.52	7.04/8.23	3469	1601	845	785

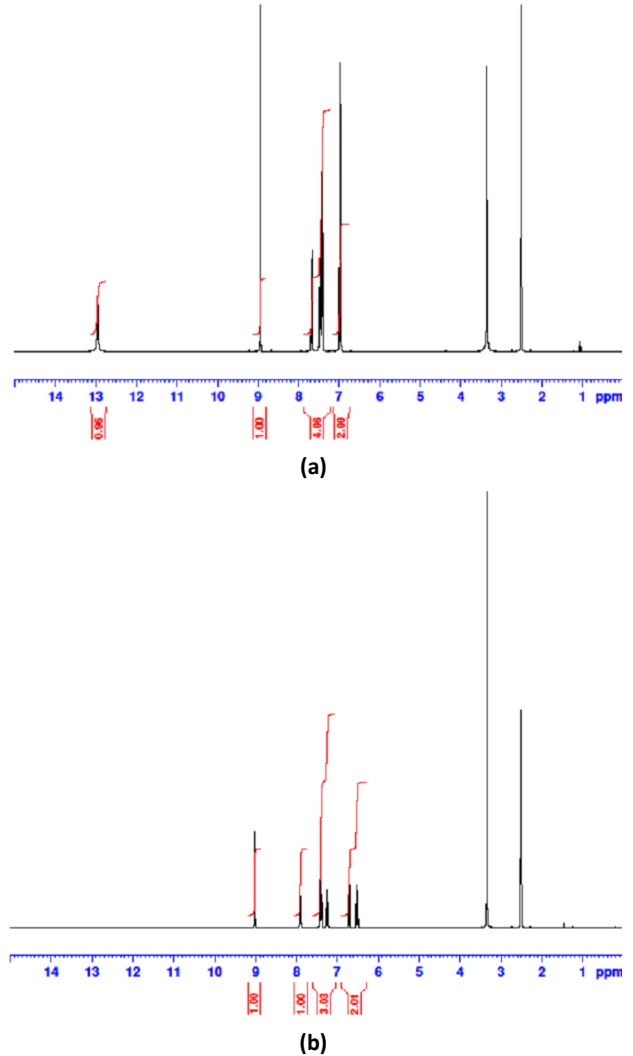
Komplekslerde parmak izi bölgesinde gözlenen ve organik stabilizatörlerin infrared spektrumlarında görülmeyen 855-740 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki pikler ise yapıda bulunan $\nu(\text{Zn-N})$ ve $\nu(\text{Zn-O})$ gerilme titreşimlerine ait piklerdir. İmin bağlarında gözlenen kaymalar ve parmak izi bölgesinde gözlenen yeni pikler inorganik termal stabilizatörlerin sentezlendiğini desteklemektedir (Şekil 5).



Şekil 5. Sentezlenen 1 ve 4 nolu örneğin FT-IR spektrumları

1'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 12.96 ppm değerindeki sinyal aromatik halkaya bağlı OH protonuna aittir. 4 örneğinin spektrumunda bu sinyalin kaybolmuş olması çinkonun OH üzerinden bağlandığını desteklemektedir. Benzer şekilde organik bileşikte CH=N grubuna ait protona ait sinyal 8.95 ppm değerinde tekli sinyal olarak gözlenirken kompleks oluşumundan sonra bu değer 9.02 ppm değerine kaymıştır (Şekil 6). 2 nolu moleküle ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik halkaya bağlı olan OH'a ait protonun sinyali tekli olarak 13.14 ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki imin grubunda bulunan CH protonu ise 9.06 ppm değerinde tekli sinyal olarak gözlenmiştir. Yapıdaki aromatik halkalarda bulunan protonlara ait pikler tekli ve ikili sinyaller olarak 7.54-6.94 ppm arasında gözlenmiştir. Son olarak diğer organik bileşiklerden farklı olarak yapıda bulunan CH_3 'e ait üç protonun tekli sinyali 2.51 ppm'de gözlenmiştir. 3 nolu organik stabilizatörüne ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik halkada bulunan OH'a ait proton tekli sinyal olarak 13.08 ppm'de gözlenmiştir. Metal bağlanmasından sonra bu sinyal kaybolmuştur. Organik yapıdaki imin bağına ait proton 9.03 ppm değerinde gözlenmiş

kompleks oluşumunda sonra ise bu sinyal 8.95 ppm değerine kaymıştır. İnorganik yapılarda bulunan su miktarlarını belirlemek üzere termal analiz çalışması yapılmıştır. 4'e ait TG eğrisi incelendiğinde 160-210 $^{\circ}\text{C}$ arasında yaklaşık %5'lik bir kütle kaybı gözlenmektedir. Bu kayıp çinkoya koordine olmuş bir mol suya ait kütle kaybına karşılık gelmektedir (Teorik: %4.52). 5 örneğine ait TG eğrisinde ise 180-234 $^{\circ}\text{C}$ arasında yaklaşık %5.5'lik bir kütle kaybı gözlenmektedir. Bu kayıp da moleküldeki çinkolara koordine olmuş birer mol suya ait kütle kaybına karşılık gelmektedir (Teorik: %4.50). Elde edilen tüm spektroskopik ve analitik veriler, sentezlenen organik ve inorganik termal stabilizatörlerin önerilen yapıları ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



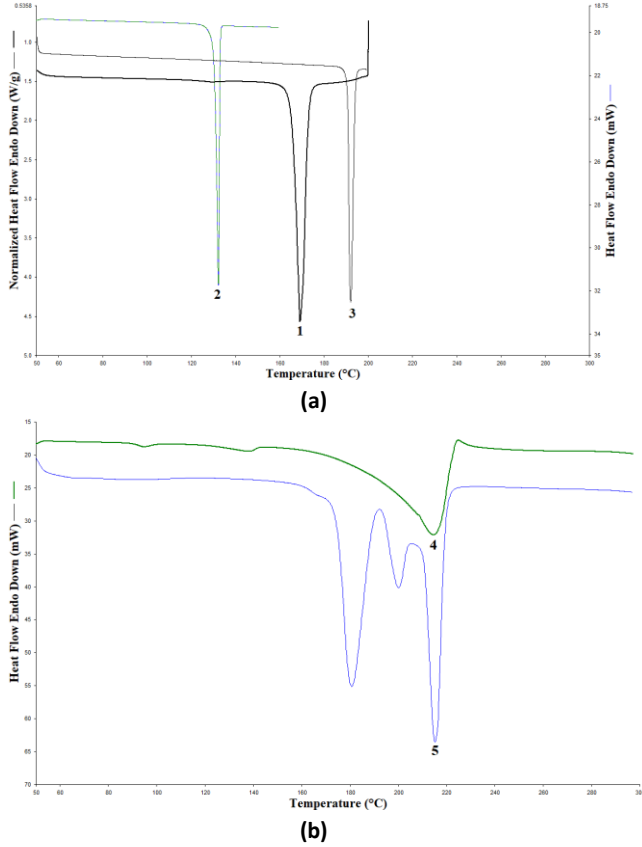
Şekil 6. Sentezlenen 1 (a) ve 4 (b) nolu örneğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

3.2. Termal Dayanım Özellikleri

Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarını ve oksijen ortamındaki dayanımını belirlemek için OIT ve DSC analizleri (**Şekil 7**) gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde (**Çizelge 3**) örneklerin oksijen ortamında kararlı olduğu ve PVC üretiminde termal stabilizatör olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 3. OIT ve DSC analiz sonuçları

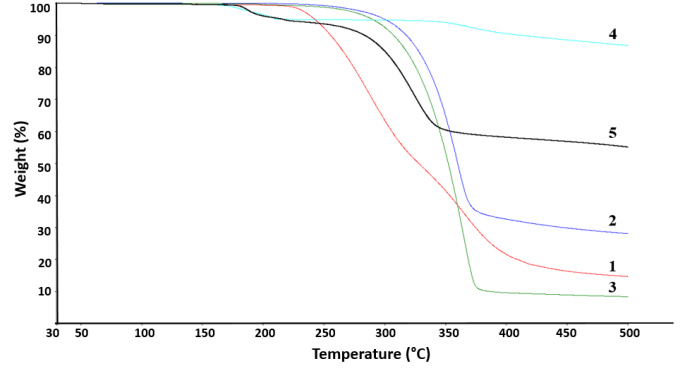
Kod	OIT (dk)	DSC (°C)
1	30+	169.7
2	30+	132.3
3	30+	192.1
4	30+	214.5
5	30+	215.3



Şekil 7. Organik (a) ve inorganik (b) termal stabilizatörlere ait DSC eğrileri

Ayrıca bu bileşiklerin termal kararlılıklarını belirlemek için TG analizi yapılmıştır (**Şekil 8**). **1**, **2** ve **3**'ün sırasıyla 220, 260 ve 240 °C sıcaklığına kadar termal olarak kararlı olduğu görülmektedir. **1** ve **3**

nolu organik bileşiklerine çinko bağlandığında ise bu sıcaklıkların **4** nolu örnek için 330 °C, **5** nolu örnek için ise 265 °C sıcaklıklarına çıkarak termal kararlılıklarında artışlar meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 8. Stabilizatörlere ait TG eğrileri

Bu sonuçlar sentezlenen bileşiklerin PVC üretiminde termal stabilizatör olarak kullanılabilceğini göstermektedir. **Çizelge 4**'de piyasada kullanılan ve çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin 190 °C sıcaklığındaki termal dayanımları ve plastikleşme özellikleri görülmektedir. Çizelgedeki her bir örnek için paralel iki deney yapılmış olup tekrarlanabilirliği olan sonuçların ortalaması alınmıştır. Piyasada referans olarak kullanılan karışımın (K492) plastikleşme torku %28 civarında olup plastikleşme süresi ortalama 245 saniyenin (s) üzerinde gerçekleşirken, eklenen termal stabilizatör miktarı ile orantılı olarak termal dayanımının sırasıyla 26, 28 ve 30 dk sonrasında dehidroklorinasyondan dolayı renginin sarardığı gözlenmiştir. **1** örneğinin plastikleşme tork değerinde bir miktar düşme gözlenirken plastikleşmenin daha geç olduğu görülmüştür. Bunun ile birlikte termal dayanımının ise ortalama 24 dk olduğu gözlenmiştir. **2** örneğinin plastikleşme tork değerini bir miktar arttırdığı gözlenirken plastikleşmenin ise daha geç olduğu görülmüştür. Bu örneğin termal dayanımının kayda değer derecede arttırdığı gözlenmiş (47 dk) ve eklenen numune miktarı arttıkça karışımın termal dayanımının azaldığı gözlenmiştir. **3** kodlu örnek incelendiğinde, plastikleşme tork değerini referansa göre düşürdüğü gözlenmiş, plastikleşmenin ise daha geç olduğu görülmüştür. Bunun ile birlikte termal dayanımının arttığı gözlenmiştir. **2**'nin aksine **3** örneğinde numune miktarı arttıkça karışımın termal

dayanımının arttığı tespit edilmiştir. **1, 2 ve 3** moleküllerinin termal kararlılıklarını arttırmak için Zn^{2+} kompleksleri sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda **3** nolu örneğin Zn^{2+} kompleksi ile hazırlanan karışımlarda belirlenen mevcut şartlarda plastikleşme gerçekleşmediği tespit edilmiştir. **4** kompleksinde, plastikleşme tork değerinin referansa göre azaldığı, plastikleşme süresinin ise daha geç olduğu ve bunun ile birlikte termal dayanımının eklenen numune miktarı arttıkça karışımın termal dayanımını azalttığı gözlenmiştir. Molekül şekilleri incelendiğinde, elde edilen termal dayanım sonuçlarına göre yapıda aktif metal bağlanma noktalarının sayısının artması ve elektron sağlayıcı grupların da yapıda bulunması bileşiğin termal kararlılığının ve termal dayanım sürelerinin artmasına neden olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu özelliklere sahip farklı imin bağı içeren bileşiklerin sentezlenmesi ile termal dayanım sonuçlarında iyileştirmeler yapılabilir. Üretimi kolay olan farklı fonksiyonel gruplara sahip bu bileşiklerin PVC üretiminde termal kararlılığı arttıran stabilizatörler olarak sanayide kullanılabileceğini gösteren bir ön çalışma olması bakımından yönlendirici olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4. Referans ve örneklerin termal dayanım sonuçları

Numune Kodu	Plastikleşme Torku (dev/dk)	Plastikleşme Süresi (s)	Termal Dayanım Süresi (dk)
K492	28.8	246.0	26.0
K492	28.0	256.0	28.0
K492	28.7	240.0	30.0
1-a	27.9	263.0	24.0
1-b	26.7	292.0	23.0
1-c	28.4	247.0	24.0
2-a	29.1	272.0	47.0
2-b	28.8	264.0	42.0
2-c	29.5	262.0	32.0
3-a	27.4	274.0	35.0
3-b	27.2	302.0	47.0
3-c	26.0	304.0	47.0
4-a	24.6	348.0	36.0
4-b	25.6	354.0	34.0
4-c	27.6	354.0	30.0
5	Plastikleşme gerçekleşmedi		

4. Tartışma ve Sonuç

İmin bağı içeren inorganik ve organik bileşiklerin sert PVC üretiminde faydalı termal stabilizatörler olduğu görülmüştür. Plastikleşme torku ve süresi ile termal dayanım süreleri ölçülerek elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Organik termal stabilizatörlerde aktif metal bağlanma noktası arttıkça ve elektron sağlayıcı gruplar olduğunda bileşiklerin termal dayanım sürelerinde artışlar olduğu gözlenmiştir.

2. İnorganik termal stabilizatörlerin organik termal stabilizatörlere göre termal kararlılıklarında artışlar olduğu TG analizi ile ispatlanmıştır.

3. Sentezlenen inorganik ve organik termal stabilizatörlerin endüstride kullanılan referans termal stabilizatöre göre kıyaslaması yapılmıştır. **1** örneğinin piyasada kullanılanlardan daha verimsiz olduğu diğer bileşiklerin (**2, 3, 4 ve 5**) ise referans maddeden daha yüksek termal dayanım süreleri gösterdiği belirlenmiştir.

4. PVC miktarına bağlı olarak sentezlenen stabilizatörlerin miktarları %1-3 oranında değiştirildiğinde örneklerin termal dayanımlarında artış ve azalmalar olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle stabilizatörün türüne bağlı olarak optimum şartların sağlanarak en yüksek termal dayanımın sağlandığı koşulların dikkate alınarak eklemelerin yapılmasının daha yararlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışmaya verdiği destekten dolayı Serap KOZAN'a teşekkür ederiz. Termal dayanım çalışmalarına verdikleri destekten dolayı Akdeniz Kimya (Akdeniz Chemson) grubuna teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Ahmed, D.S., El-Hiti, G.A., Hameed, A.S., Yousif, E., Ahmed, A., 2017. New Tetra-Schiff Bases as Efficient Photostabilizers for Poly(vinyl chloride), *Molecules*, **22**, 1506-1521.

Ahmed, D.S., Kadhom, M., Hadi, A.G., Bufaroosha, M., Salih, N., Al-Dahhan, W.H., Yousif, E., 2021. Tetra

- Schiff Bases as Polyvinyl Chloride Thermal Stabilizers, *Chemistry*, **3**, 288-295.
- Allsopp, M.W., Vianello, G., 2012. Poly (Vinyl Chloride), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A22, John Wiley, Hoboken, NJ, 441-468.
- Arkiş, E., Balköse, D., 2005. Thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by organotin compounds, *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 46-51.
- Arslan, M., Acik, G., Tasdelen, M.A., 2019. The emerging applications of click chemistry reactions in the modification of industrial polymers, *Polymer Chemistry*, **10**, 3806-3821.
- Bacaloglu, R., and Fisch, M.H., 1994. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride) II. Kinetics of the thermal degradation of poly(vinylchloride). *Polymer Degradation and Stability*, **45**, 325-333.
- Burke, J., 1978. Connections, V. 10, Little, Brown, Fenichell, 21-22.
- Chang, K., Huang, C., Liu, Y., Hu, Y., Chou, P., Lin Y., 2004. Synthesis of photo-luminescent Zn(II) Schiff base complex and its derivative containind Pd(II) moiety, *Dalton Transactions*, **11**, 1731-1738.
- Dong, T., Li, D., Li, Y., Han, W., Zhang, L., Xie, G., Sunarso, J., Liu, S., 2019. Design and synthesis of polyol ester-based zinc metal alkoxides as a bi-functional thermal stabilizer for poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, **159**, 125-132.
- Folarin, O.M., and Sadiku, E.R., 2011. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review, *International Journal of the Physical Sciences*, **6**(18), 4323-4330.
- Han, W., Zhang, M., Li, D., Dong, T., Ai, B., Dou, J., Sun, H., 2019. Design and Synthesis of a New Mannitol Stearate Ester-Based Aluminum Alkoxide as a Novel Tri-Functional Additive for Poly(Vinyl Chloride) and Its Synergistic Effect with Zinc Stearate, *Polymers*, **11**, 1031-1056.
- Kalouskova, R., Novotna, M., Vymazal, Z., 2004. Investigation of thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by lead stearate and its combination with synthetic hy- drotalcite. *Polymer Degradation and Stability*, **85**, 903-909.
- Sabaa M.W., Mohamed, R.R., 2007. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XIII. Eugenol (4-allyl-2-methoxy-phenol). *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 587-595.
- Sabaa, M.W., Mohamed, R.R., Oraby, E.H., 2009. Vanillin-Schiff's bases as organic thermal stabilizers and co-stabilizers for rigid poly(vinyl chloride), *European Polymer Journal*, **45**, 3072-3080.
- Simon, P., and Valko, L., 1992. Kinetics of polymer degradation involving the splitting-off of small molecules: Part 6-Dehydrochlorination of PVC in an atmosphere of HCl, *Polymer Degradation and Stability*, **35**, 249-253.
- Simon, P., 1992. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: Part VII- Thermo-oxidative dehydrochlorination of PVC. *Polymer Degradation and Stability*, **36**, 85-89.
- Starnes, W.H., 2005. Structural Defects in Poly(vinyl chloride). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **43**, 2451-2467.
- Tahira, B. E., Khan, M. I., Saeed, R., Akhwan, S., 2014. AReview: Thermal Degradation and stabilization of Poly (Vinyl Chloride), *International Journal of Research (IJR)*, **1**(6), 732-750.
- Vaghasiya Y.K., Nair R., Soni, M., Baluja, S., Chanda, S., 2004. Synthesis, structural determination and antibacterial activity of compounds derived from vanillin and 4-aminoantipyrine, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **69**(12), 991-998.
- Wang, M., Xu, J., Wu, H., Guo, S., 2006. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 2101-2109.
- Wang, M., Song, X., Jiang, J., Xia, J., Li, S., Li, M., 2017. Excellent hydroxyl and nitro-gen rich groups-containing tung-oil-based Ca/Zn and polyol stabilizers for enhanced thermal stability of PVC, *Thermochimica Acta*, **658**, 84-92.
- Yu, T., Su, W., Li, W., Hong, Z., Hua, R., Li, B., 2007. A schiff base zinc complex and its electroluminescent properties, *Thin Solid Films*, **515**, 4080-4084.