



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİSTİRENİN ÇİFT FONKSİYONLAŞTIRILMASI

Hasan Hüseyin GÜNEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2012

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİSTİRENİN ÇİFT FONKSİYONLAŞTIRILMASI

Hasan Hüseyin GÜNEŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN

2012, 118 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada öncelikle polistirenin bazı anhidritlerle Lewis asidi katalizörü [$BF_3.O(C_2H_5)_2$] ortamındaki kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve modifikasyon için Friedel-Crafts reaksiyonlarından faydalanılmıştır. Bu reaksiyon için önceden belirlenen optimum şart kullanılmıştır. Elde edilen açil gruplu polistirenlerin yapısı spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmış, modifikasyon sonucu polistirene bağlanan karboksil grubu miktarı volumetrik olarak tayin edilmiştir.

Elde edilen modifiye polistirenler izosiyanat türevleri, izotiyosiyanat türevleri ve N,N-dimetilformamid ile ikinci kez n-BuLi katalizörü varlığında modifiye edilmiştir.

Elde edilen bütün ürünlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca elementel analiz sonuçlarına göre reaksiyon verimleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Açilasyon, amit, modifikasyon, n-BuLi, polistiren

ABSTRACT

MS THESIS

DUAL FUNCTIONALIZATION OF POLYSTYRENE

Hasan Hüseyin GÜNEŞ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Asst.Prof.Dr. Ahmet OKUDAN

2012, 118 Pages

Jury
Asst.Prof.Dr. Ahmet OKUDAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Asst.Prof.Dr. Nuriye KOÇAK

This study contains chemical modification of polystyrene with some anhydride in Lewis acid catalyst [$BF_3.O(C_2H_5)_2$] environment.

It has been used Friedel-Crafts reactions for modification. It has been used optimum condition predetermined. The molecular structures of synethesis acylated polystyrene were chracterized by spectroscopic tecniques and the amount of caboxyl group linked polystyrene as a result of modification have been identified as volumetric.

Obtained modified polystyrenes has been modified a second time with cyanate derivatives and N, N-dimethylformamide in the presence of n-BuLi catalyst.

Structure of all the products characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR and elemental analysis methods. In addition, reaction yields were determined according to the result of elemental analysis.

Keywords: Acylation, amide, modification, n-BuLi, polystyrene

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından 11201008 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve önerilerini esirgemeyen Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ hocama da sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkânı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda bana bilgi ve tecrübesiyle her konuda yardımcı olan ve tezimin hazırlanmasında emeği geçen Arş. Gör. Sait MALKONDU'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımın çeşitli aşamalarında bana yardımcı olan Mehmet BÜYÜKSARI, Ayşe KARASAKAL, Onur ŞENGÖZ, Özer IŞILAR, Nefise KILIÇ, Şengül YİĞİTER, Enise AKÖZ'e teşekkürler.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Hasan Hüseyin GÜNEŞ
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 6
1.2. Polimerlerin Modifikasyonu 12
1.2.1. Dönüşüm (çevrilme) reaksiyonları 14
1.2.2. Aşı veya graft polimerleşmesi 14
1.3. Aromatik Polimerler ve Özellikleri 16
1.3.1. Polistiren hakkında genel bilgi 17
1.3.2. Polistirenin özellikleri 18
1.3.3. Polistirenin modifikasyonu 19
1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı 23

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **25**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **36**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 36
3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler 37
3.3. Polistirenin Kimyasal Modifikasyonu 38
3.3.1. Polistirenin anhidritlerle kimyasal modifikasyonu 38
3.3.2. Polistirenin valeroilkloritle kimyasal modifikasyonu 39
3.3.3. Polistirene bağlanan açil grubu miktarının tayini 40
3.4. Modifiye Olmuş Polistirenin Bromlanması 41
3.5. Modifiye Olmuş Polistirenin İkinci Modifikasyonu 42
3.5.1. Modifiye olmuş polistirenlerin N,N-dimetilformamid ve izo(tiyo)siyanat türevleriyle modifikasyonları 42
3.5.2. Açil gruplu modifiye polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleriyle reaksiyonundan oluşan ürünlerin veriminin belirlenmesi 44

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **45**

4.1. Polistirenin Açilasyonu 45
4.1.1. Açilasyon sonucu A.S. ve %COOH değerlerinin hesaplanması 45
4.2. Modifiye Polistirenlerin İzo(tiyo)siyanat Türevleriyle Modifikasyonu 48
4.3. FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumlarının Değerlendirilmesi 57

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 74

5.1 Sonuçlar 74
5.2 Öneriler 75

KAYNAKLAR 76

EKLER 80

EK-1 FT-IR spektrumları 80
EK-2 ^{1}H-NMR Spektrumları 99

ÖZGEÇMİŞ 109

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	**:**	Konsantrasyon
N	**:**	Normalite
M	**:**	Molekül ağırlığı
m	**:**	Madde miktarı(g)
Te	**:**	Erime sıcaklığı
Tg	**:**	Camsı geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar

A.S.	**:**	Asit sayısı
BA	**:**	Benzoik anhidrit
BMPS	**:**	Benzoik anhidritle modifiye edilmiş polistiren
DMF	**:**	N,N-dimetilformamit
EİS	**:**	Etilizosiyanat
EİTS	**:**	Etilizotiyosiyanat
FT-IR	**:**	Fourier transform infrared spectroscopy
FİS	**:**	Fenilizosiyanat
FİTS	**:**	Fenilizotiyosiyanat
IBA	**:**	Izobutirik anhidrit
IBMPS	**:**	Izobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistiren
KEY	**:**	Kohezif Enerji Yoğunluğu
MPS	**:**	Modifiye polistiren
n-BuLi	**:**	n-butil lityum
NMR	**:**	Nükleer manyetik rezonans
PA	**:**	Propiyonik anhidrit
PMPS	**:**	Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistiren
PS	**:**	Polistiren
SHİS	**:**	Sikloheksilizosiyanat
SHİTS	**:**	Sikloheksilizotiyosiyanat
THF	**:**	Tetrahidrofuran
VC	**:**	Valeroilklorid
VMPS	**:**	Valeroilkloritle modifiye edilmiş polistiren

1. GİRİŞ

XX. yüzyılda doğan ve büyük bir hızla gelişen polimer kimyası günlük hayatımızda en fazla uygulama alanı bulan bilim dalıdır.

Polimerler de diğer birçok maddeler gibi moleküllerden, moleküller ise atomlardan ibarettir. Polimer maddeler kendilerini teşkil eden moleküllerin büyüklüğü ve molekül ağırlığı ile basit maddelerden ayrılırlar. Organik bir molekül, çeşitli atomların (özellikle karbon atomunun) kovalent bağlar ile birleşmesinden oluşur. Aynı yapıya sahip organik moleküllerin birbiri ile kovalent bağlar ile birleşmesinden ise bir makromolekül meydana gelir (Hazer 1993). Böylece polimerlerin molekül ağırlığı basit maddelerin molekül ağırlığından yüz binlerce daha fazla olur. Mesela, polistiren olarak adlandırılan polimer, binlerce karbon ve hidrojen atomlarından oluşmuştur. Polimer, Yunanca Polus (çok) ve meros (birim) kelimelerinden türetilmiş, çok birim anlamına gelen bir kelimedir. Kimyasal anlamda ise; Polimeri çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla bağlanan, uzun zincirli bir yapıda olan, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlayabiliriz.

Polimerler; Yüksek moleküllü birleşmeler veya makromoleküller olarak da adlandırılır. Buna göre polimer tekrarlanan küçük ve basit birimlerden oluşmuş büyük moleküllerdir. Polimer molekülü içerisinde tekrarlanan küçük ve basit kimyasal birime "mer", polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de "Monomer" adı verilir. Monomerin polimere dönüştüğü işleme polimerleşme veya polimerizasyon denir.

Günlük hayatımızın her alanında karşımıza çıkan polimerlerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır ve kullanım alanları genişlemektedir. Bunun sonucu olarak polimerlere duyulan talep de artmakta ve bu artan talebe karşılık polimer araştırmaları da büyük önem kazanmaktadır. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstrinin temel uygulamalarında kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanındaki yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımlarında kullanılmasından kontakt lens yapımına kadar değişen çok geniş bir aralıkta kullanılmaktadır.

Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının sebebi; Polimerlerin, hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert, korozyona uğramayan, yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından ileri gelen yüksek

viskozite ve yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasıdır. Bu ise monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur(Hazer, B. 1993).

Modern teknolojinin her geçen gün ilerlemesiyle polimer malzemelere olan ihtiyaçta katlanarak artmaktadır. Hayatın her alanında kendisine geniş bir kullanım alanı bulan polimer maddelerin özelliklerinin iyileştirilmesi ve daha verimli olarak kullanılması için bilim adamlarının çalışmaları geçmişten günümüze devam etmektedir.

Gelişen teknoloji ile birlikte yeni kullanım alanları için doğan farklı özellikte plastik malzeme ihtiyacını karşılamak amacıyla polimer maddelerin özelliklerinin değiştirilmesi, istenilen özelliklerin ilave edilmesi mümkündür. Polimerlerin özelliklerini iyileştirilebilmenin en önemli yolu modifikasyondur. Modifikasyon, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri arttırılabilmektedir. Kimyasal modifikasyon ise kelime anlamı itibariyle de kimyasal bir değişimi ifade eder ve polimerlerin, farklı küçük molekül ağırlıklı bileşikler (monomer) ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu oluşur. Bu metotla farklı özellikli polimer maddeler sentezlenebilir. Makromolekül zincirine bağlanan polifonksiyonel grubun özelliğine göre polimer maddenin özellikleri değiştirilmiş olur.

Çeşitli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi ile ilgili çalışmaların, son 10 yıl içinde hızla çeşitlenerek arttığı görülmektedir. Fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin, mekanik ve termal dayanıklılığını artırması(Jose, 1996), yüksek katalitik etki gösterebilmesi(Maurya, 2004), anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide(Varvara, 2004), su vb. kirliliğinin kontrol edilebilmesi ve biyoinorganik sistemlerde(Ciardelli, 1989; Nurkeeva, 2004) kullanılmasıyla birlikte, bu tür polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır(Aynacı, 2009).

Yapılan çalışmalarda daha çok yeni polimer türlerinin geliştirilmesi yerine, mevcut polimerlerin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle iyileştirilmesi ile üretim maliyetinin düşürülmesi, işleme tekniklerinin geliştirilmesi ve kullanım alanlarının genişletilmesi yönünde hız kazandığı da gözlenmektedir.

Polimerik maddeler; katı, sıvı ve çözelti halinde kullanılırlar. Bütün bu hallerde değişik polimer yapılarının bulunabilme ihtimali son derece yüksektir. Polimerin yapısı ile termal, mekanik ve diğer fiziksel özellikler yakından ilgilidir. Polimer yapılarının bölümlendirilmesinde ve polimer yapısı ile fiziksel ve mekanik özellikler arasındaki

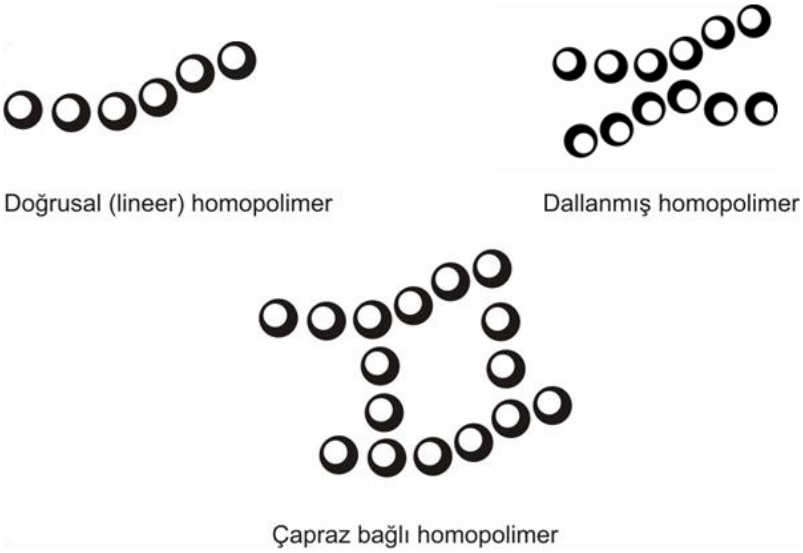
ilişkinin incelenmesi için molekül yapısının iki farklı yönünün incelenmesinde yarar vardır. Bunlar kimyasal bileşim ve moleküler mimaridir.

Kimyasal bileşim terimi; polimerde yinelenen birimleri, bir başka deyişle yerel yapıyı tanımlar. Polimerin kimyasal formülü ve adı kimyasal bileşimle belirtilir. Moleküler mimari terimi ise makromolekülün yapısını tümü ile kapsar. Polimerin doğrusal, dallanmış ya da üç boyutlu bir ağ örgüsü oluşuna göre yapısal düzen değişmektedir.

Kimyada molekül kütlesi kavramı bileşiğin kendine özgü bireysel bir özelliğidir ve bileşiğin her bir molekülü için ayrı dereceye sahiptir. Değerinin değişmesiyle bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliği de değişir. Hâlbuki polimer kimyasında 'molekül kütlesi' farklı büyüklükte yüzlerce, binlerce polimer molekülünün tümünü temsil eden kütlesel bir özelliktir. Polimerlerin molekül kütlesinde birkaç bin mertebesinde olan bir değişiklik, polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde hiçbir değişmeye neden olmayabilir. Farklı büyüklükteki moleküllerin molekül kütlelerinden oluşan ortalama bir değerdir. Bu nedenle polimer için molekül kütlesi değil ortalama molekül kütlesi kavramı kabul edilmiştir (Basan, 2001).

Yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından ileri gelen yüksek viskozite, sünebilme ve şekil verebilme, kalıplanabilme özellikleri polimerlerin aynı zamanda malzeme olarak kullanılabilmelerine de imkân sağlar. Burada çok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirine yapışması polimer maddenin malzeme olarak kullanılmasının ilk sebebidir ve bu da polimerlerin metallere tercih edilmesini sağlar. Yüksek viskozite, elastik ve plastik özellikler moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasının sonucu olarak ortaya çıkar.

Polimerler monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucunda meydana gelen makromoleküllerdir. Monomerler, polimerleri oluşturmak üzere zincirler şeklinde bir araya gelip, kimyasal olarak bağlanabilirler. Bu yolla lineer, dallanmış, ağ yapılı polimerler oluşabilir. Polimerler, büyük moleküller olarak bir arada genellikle kovalent bağlarla tutulurlar. Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler birbirinin tıpatıp aynısı moleküller olabileceği gibi iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilir. Bir polimer molekülünde bulunan ortalama monomer ünitesiyle sayısına polimerizasyon derecesi denir. Tek tür tekrar ünitesiyle oluşan polimerler homopolimer olarak adlandırılırlar. Homopolimerler lineer, dallanmış veya çapraz bağ yapıda olabilirler. Bunlar Şekil 1,1'de görülmektedir. İki farklı tekrar ünitesine sahip polimerler kopolimer, üç ayrı tür tekrar ünitesi içerenler ise terpolimer olarak adlandırılır.



Şekil 1.1. Homopolimer türleri

Kopolimerler dört grupta toplanabilir:

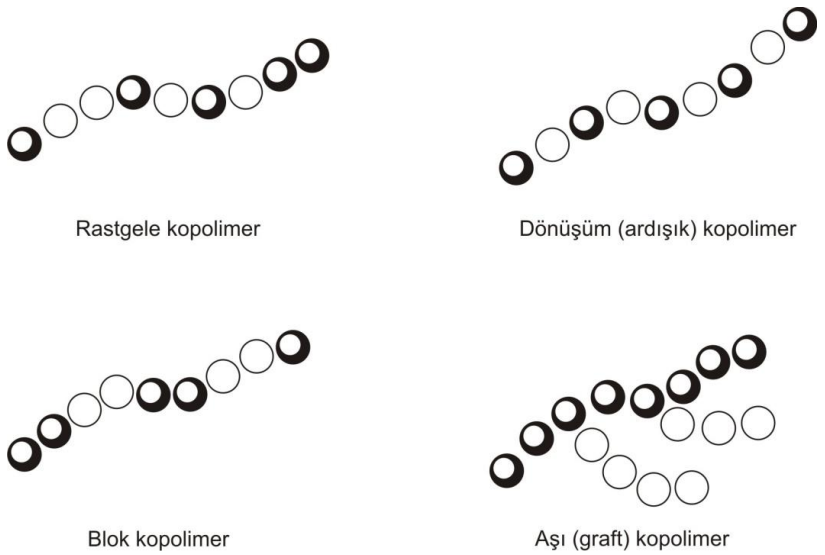
1) Rastgele kopolimer: İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri rastgele dizilmiştir.

2) Ardışık kopolimer: İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri dönüşümlü olarak sıralanmıştır.

3) Blok kopolimer: Bir tekrar ünitesinin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup, bir zincire öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.

4) Aşı kopolimeri: Bir polimerin uzun zincirine öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.

Kopolimer türleri şematik olarak Şekil 1.2'de görülmektedir.



Şekil 1.2. Kopolimer türleri

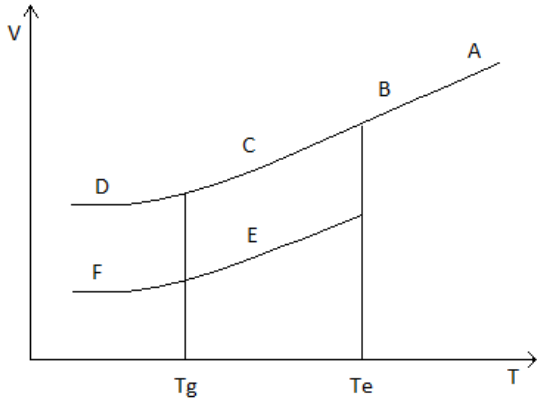
Polimerlerin birçok özelliği onları basit maddelerden üstün kılmaktadır. Polimerlerin basit maddelerden farklarını şu şekilde sıralayabiliriz:

● Küçük moleküllü maddeler (monomerler) genellikle gaz veya sıvı haldedirler, polimerler ise büyük moleküllü olduğu için katı ve genellikle serttirler. Polimer maddeler hem amorf hem de kristal bir yapı gösterirler. Bir polimer zincirinde bazı noktalar kristal, bazı noktalar ise amorf yapıda olabilir. Polimerlerin çoğu bir kristal katı düzenindeki katı ile viskozitesi çok yüksek sıvı halinin amorf karışımlarından oluşur. Genellikle yinelenen birimleri küçük ve özdeş olan zincirler bir kristal örgüsüne girebilir. Çeşitli büyüklükteki birimlerin rastgele bağlanması ile elde edilen zincirler ise kristalleşemez. Polimerlerin kristalleşme dereceleri, polimerlerin termal, mekanik ve diğer fiziksel özelliklerini büyük ölçüde etkiler, bu yüzden pratik uygulamalar için büyük önem taşır.

● Küçük moleküllü bileşikler genellikle çözücülerde kolay çözünürler. Polimerler ise hem zor çözünürler hem de çözünme şekilleri küçük moleküllü bileşiklerden tamamen farklıdır. Çözücü molekülleri polimer molekülünden çok küçük olduğu için, önce polimerin içine diffüziye olurlar. Bu sebeple polimer şişer, polimerin hacmi 1000 kat kadar artar. Bunun neticesinde mokromoleküller arasında olan bağ kuvvetleri zayıflar ve makromoleküller birbirinden ayrılarak çözeltiye geçerler.

● Küçük moleküllü bileşiklerin çözeltileri şeffaf olduğu halde, polimerlerin çözeltilerinde ışığın dağılması gözlenir.

● Küçük moleküllü bileşiklerin kristalleşmesi genellikle kolay ve belli bir sıcaklıkta olduğu halde polimerlerin kristalleşme prosesi çok zor ve geniş bir sıcaklık aralığında olmaktadır. Polimerlerin kristalleşme prosesinde sıcaklığın azalması ve sistemin viskozitesinin artması sebebiyle makromoleküller kendi hallerini zor değiştirirler. Bunun için polimerler eriyik halinden katı haline dönüştüklerinde amorf maddelerde olduğu gibi, camsılaşma hali görülür, bunlardan farklı olarak polimerlerin camsılaşma hali geniş sıcaklık aralığında olur. Bu camsılaşma sıcaklığı polimerik maddelerde önem taşır ve bunun üzerinde polimere şekil verilebilir.



Şekil 1.3. Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri (A) sıvı bölgesi, (B) bir miktar esneklik gösteren sıvı, (C) kauçuksu bölge, (D) camsı bölge, (E) kauçuk, (F) camsı bir matris içindeki kristaller

Küçük moleküllü bileşiklerin kristalleşme sürecinde sıcaklık azaldıkça moleküller birbirine yakınlaşır ve sistemin hacmi azalır. Hacmin böyle düz bir şekilde değişmesi maddenin ani olarak sıçrayışıyla sıvı halden kristal haline dönüşümüne kadar devam eder. Bazı hallerde maddenin sıvı halinden kristal haline dönüşümü bozulur ve camsılaşma süreci başlar. Bu tür değişiklikler amorf maddelere aittir.

- Polimerler yüksek elastik kabiliyetine sahiptirler. Polimerik maddelerde elastomer özellik polimerin yapısıyla ilgilidir. Polimer zinciri düzenli bir yapıda olursa kristal oranı fazla olacağından elastomer özellik beklenemez. Bir polimerin elastomer özellik gösterebilmesi için polimerdeki amorf polimer oranının fazla olması gerekmektedir.
- Polimer çözeltilerinden veya eriyik hallerinden ince tabakalar meydana getirilebilir.

Polimerler bu özelliklerinden dolayı teknikte büyük önem taşırlar. Sanayinin hemen hemen tüm sahalarında polimerler kullanılmaktadır. Polimerler sertliğine, yüksek sıcaklığa ve darbeye dayanıklılığına, yüksek dielektrikliğine, korozyona karşı dayanıklılığına göre geniş kullanım alanına sahiptirler.

1.1. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içinde bazı bölgelerde düzenli bir şekilde istiflenebilirler(kristal bölgeler). Kristal bölgeler polimerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur.

Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu örgülerinde amorf ve kristal bölgeleri birlikte bulundururlar(yarı kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir(Saçak, 2002). Yani, bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılgandırlar(cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı(Tg) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa da sıvı gibi akar(Saçak, 2002).

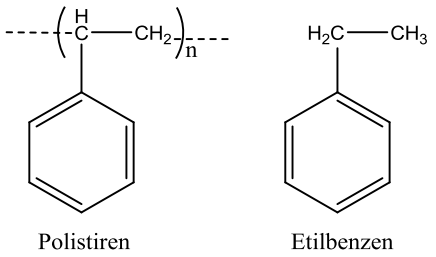
Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılgandırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar(Te) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler(Saçak, 2002).

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler(Saçak, 2002).

Polimerler oda sıcaklığında katıdırlar. Lineer ve dallanmış polimerler sıcaklığın yükselmesi ile polimerde amorf kısımlardan dolayı viskozitesi çok büyük sıvı haline dönüşürler. Çapraz bağlı ve üç boyutlu ağ yapıda olan polimerler çok zor erir veya hiç erimezler. Sıcaklığın etkisi ile molekül ağırlığı daha küçük olan maddelere parçalanırlar. Bu olaya ‘degrasyon’ denir.

Polimerlerin molekül ağırlığı belli bir değere (örneğin;10000) ulaştıktan sonra yoğunluk ve erime noktası gibi fiziksel faktörlerde artık bir değişme gözlenmez. Oysaki daha düşük molekül ağırlıklı polimerlerde bu özellikler polimerlerin molekül ağırlıklarıyla belirgin bir şekilde değişir. Yani polimerlerin molekül ağırlığı arttıkça yoğunluk artar ve erime noktası yükselir. Bir sistem için uygun çözücünün seçiminde polarite, farklı aktif taneciklere göre solvasyon gücü, çözücü ve başlatıcı arasındaki özel

etkileşimler ayrıca monomer, başlatıcı ve polimer sisteminin erime noktası, saflaştırma kolaylığı ve homojenliği gibi etkenler önemlidir (Beşergil, 2002). "Birbirlerine benzer maddeler birbirlerini çözerler" ilkesine uygun olarak her polimer kendi mer yapısına benzeyen çözücülerde çözünürler. Örneğin, şekil 1.4'deki polistiren ve etil benzenin molekül şekilleri verilmiştir. Polistiren ile etilbenzenin molekül şekillerinin birbirine benzerliği sebebiyle polistiren etilbenzende her oranda çözünür.



Şekil 1.4. Polistiren ve etilbenzenin molekül şekilleri

Bir polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri önce polimer içerisine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluştururlar. Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise ikinci aşamada polimer çözücü içerisinde gerçek bir çözelti vermek üzere çözünebilir. Polimer jelinin çözelti halinde dağılması karıştırma ile hızlandırılır. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler alabilir. Polimer molekülleri arasındaki çapraz bağlar, kristalik ya da kuvvetli hidrojen bağının bulunması, başlangıçta bulunan jelin dağılmasını bir başka deyişle polimerin çözünmesini önleyebilir.

Polar olmayan doğrusal, amorf bir polimer, birim hacimdeki buharlaşma enerjisi kendisininkine çok yakın olan bir çözücü ile her oranda karışabilir. Mesela; polistiren; benzen, toluen, karbontetraklorür ve metil etil keton ile her oranda karıştığı halde, hekzan ya da asetonda sınırlı oranda şişer. Hekzanın birim hacimdeki buharlaşma enerjisi düşük, asetonunki ise yüksektir. Oysa toluen, hem hekzan hem de asetonda her oranda karışabilir. Bu durum bir polimerin çözünmesi için, kullanılan çözücünün birim hacimdeki buharlaşma enerjisinin ne denli önemli olduğunu göstermektedir.

Bazen çözücü ve polimer moleküllerinin polariteleri birebir tutsa bile polimer çözünmeyebilir. Bu durum polimer ve çözücü moleküllerinin çözünürlük parametrelerinin bulunmasıyla ve bununla ilişkili olan Kohezif Enerji Yoğunluğu

(KEY) değerleriyle aşılabilmektedir. Sıvı moleküllerini bir arada tutan birim hacimdeki enerjiye KEY denir.

δ: Çözünürlük parametresi

KEY=CED: Kohezif enerji yoğunluğu

$\delta=(KEY)^{1/2}=(\Delta E_v/V)$ [(cal/cm^3)]

Polimer ve çözücülerin δ parametreleri arasındaki fark 1'den az ise çözünme gerçekleşir, aksi takdirde polariteleri tutsa bile çözünme olmaz.

Çözücülerin parametre hesaplaması için yukarıdaki denkleme göre buharlaşma entalpilerinin molar hacmine oranıyla elde edilen değerin karekökü alınarak hesap edilir; fakat polimerlerin buharlaşma entalpileri ısınmayla bozulacağından bu şekilde hesap edilemez. Polimerlerin çözünürlük parametreleri grup molar katkı sabitlerinin dikkate alınmasıyla hesap edilmektedir (Soykan, 2003).

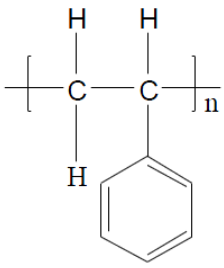
$$\delta = \frac{\mathbf{d} \times \sum F}{M}$$

M: Mol tartısı

d: Yoğunluk

F: Molar katkı sabitleri

Polistiren için bu formülü uygularsak;



Çizelge 1.1. Polistirenin molar katkı sabitleri

Grup	Fi	Grup sayısı	$\sum F_i$	Açıklama
CH_2	131.5	1	131.5	Density=1.05g/cm³
CH	85.99	1	85.99	M=104g/mol
-C= (aromatik)	117.12	6	702.72	$\delta = 1.05(896.77)/104 = 9.0(cal/cm^3)^{1/2}$
6-üyeli halka	-23.44	1	-23.44	$896.77\,(\frac{cal*cm^3}{mol})^{1/2}$

Tablodan Polistirenin katkı sabitlerine göre hesaplanan δ parametre değeri 9'dur ve toluen için ise 8,9 değerindedir. Bu iki değer arasındaki farkın başta belirtildiği gibi 1'den az olması çözünmenin gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Polimerin çözünürlük parametresi titrasyon yöntemiyle tayin edilebilir; Polimerin çözünürlük parametresi tayin edilirken kullanılan çöktürücülerin çözünürlük parametrelerinden birinin polimeri çözen çözücünün çözünürlük parametresinden küçük, diğerinin büyük olması gerekir. Bunun için polimeri çözecek miktarda çözücü kullanılır.

Çözünürlük parametresi çözücününkinden küçük olan çöktürücüyle bulanıklık gözleninceye kadar titre edilerek polimerin çözünürlük parametresi alt sınırı tayin edilir. Benzer işlem çözünürlük parametresi polimer çözücüsünün çözünürlük parametresinden büyük olan çöktürücü ilavede yapılarak polimerin çözünürlük parametresinin üst sınırı tayin edilir. Her iki karışımın ayrı ayrı çözünürlük parametreleri tayin edilir. Örneğin; yeni sentezlenmiş bir polimerin çözünürlük parametresi tayini için; öncelikle bunun diklorometan gibi bir çözücüde çözeltisi hazırlanır.

$$n^{CH_2Cl_2} = \frac{6,85}{85} = 0,08 \text{ mol.}$$

$$n^{C_6H_{14}} = \frac{7,01}{86} = 0,082 \text{ mol.}$$

$$V^{CH_2Cl_2} = \frac{85}{1,326} = 64,102 \text{ cm}^3.$$

$$V^{C_6H_{14}} = 130,243 \text{ cm}^3.$$

$$X^{CH_2Cl_2} = \frac{n_1}{n_T} = \frac{0,08}{0,08+0,082} = 0,494$$

$$X^{C_6H_{14}} = \frac{n_2}{n_T} = \frac{0,082}{0,082+0,08} = 0,506$$

$$\delta_{alt} = \frac{\delta_{CH_2Cl_2}.X_{CH_2Cl_2}.V_{CH_2Cl_2} + \delta_{C_6H_{14}}.X_{C_6H_{14}}.V_{C_6H_{14}}}{V_{CH_2Cl_2}.X_{CH_2Cl_2} + V_{C_6H_{14}}.X_{C_6H_{14}}}$$

$$\delta_{alt} = \frac{9,7.0,494.64,102 + 7,3.0,506.130,243}{64,102.0,494 + 130,243.0,506}$$

$$\delta_{alt} = 8,08 \text{ (cal / cm}^3)^{1/2}$$

Çözünürlük parametresi üst sınırı tayini için 0,03 gr polimer bir erlene konulur. Üzere 3,23 gr diklorometan (CH_2Cl_2) çözücüsü eklenir. Daha sonra etil alkol büret vasıtasıyla bulanıklık gözleninceye kadar damla damla ilave edildi. 0,09 gr etil alkol ilave edildi.

$$n^{CH_2Cl_2} = \frac{3,23}{85} = 0,038 \text{ mol.}$$

$$n^{C_2H_5OH} = \frac{0,09}{46} = 0,002 \text{ mol.}$$

$$V^{CH_2Cl_2} = \frac{85}{1,326} = 64,102 \text{ cm}^3.$$

$$V^{C_2H_5OH} = \frac{46}{0,78} = 58,974 \text{ cm}^3.$$

$$X^{CH_2Cl_2} = \frac{n_1}{n_T} = \frac{0,038}{0,,038+0,002} = 0,95$$

$$X^{C_2H_5OH} = \frac{n_2}{n_T} = \frac{0,002}{0,002+0,038} = 0,05$$

$$\delta_{üst} = \frac{9,7.0,95.64,102+12,7.0,05.58,974}{64,102.0,95+58,974.0,05}$$

$$\delta_{üst} = 9,83 \ (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$$

$$\delta_{\text{polimer}} = \frac{\delta_{alt}+\delta_{üst}}{2} = \frac{8,08+9,83}{2}$$

$$\delta_{\text{polimer}} = 8,96 \ (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$$

Polar olmayan polimerlerin çözünürlük davranışları çoğu kez birim hacimdeki buharlaşma enerjisi ile açıklanabildiği halde, polar polimerlerin polar çözücü molekülleri ile özgül çekim kuvvetlerinin de hesaba katılması gerekir. Örneğin; Lewis asit grupları ihtiva eden polimer molekülleri, Lewis bazı niteliğindeki çözücülerde çok kolay çözünürler. Bir sistem için uygun çözücünün seçiminde polarite, farklı aktif taneciklere göre solvasyon gücü, çözücü ve başlatıcı arasındaki özel etkileşimler ayrıca

monomer, başlatıcı ve polimer sisteminin erime noktası, saflaştırma kolaylığı ve homojenliği gibi etkenler önemlidir(Beşergil, 2002).

Kristal yapılı polimerlerin çözünürlüğü amorf polimerlere göre çok düşüktür. Polar olmayan kristal yapılı bir polimer, erime noktasının oldukça altındaki sıcaklıklarda, hiçbir çözücüde çözünmez. Polimer ile çözücünün birim hacimdeki buharlaşma enerjisi tıpatıp uysa bile, çözünme olayı yeterince endotermik olduğunu için, polimerlerin çözünmediği görülür. Amorf bölgelere girebilen çözücü molekülleri polimeri kısmen şişirir, ama kristal yapısını eriterek polimeri çözemez. Polimerin çözünmesi için, polimer çözücü sistemini kristallerin erime noktasına yakın ısıtmak gerekir.

Polar kristal polimerler de birçok çözücülerde çözülemez. Ancak polar polimerlerin uygun polar çözücülerle karışması ekzotermik bir olay olduğundan, polar bir polimer erime noktasının oldukça altındaki sıcaklıklarda bile çözebilen çözücüler olabilir.

1.2. Polimerlerin Modifikasyonu

Polimerlerin özelliklerini iyileştirebilmek için kimyasal reaksiyonlar ile polimer moleküllerinde bazı değişiklikler yapılmaktadır. Bu tür değişikliklere modifikasyon adı verilir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki çeşit modifikasyon metodundan yararlanılır.

Fiziksel modifikasyon metodunda polimerler mekanik olarak karıştırılır. Bu şekilde elimizdeki polimerin elastikliği, sıcaklığa dayanıklılığı, sertliği değiştirilerek istenilen duruma getirilir. Ancak bazı sorunlar da ortaya çıkabilir. Örneğin karışıma katılan bir polimer havadan etkilenebilir veya polimerler ayrı fazlar oluşturabilir ki bu, makromoleküller arası etkileşimin çok az olması anlamına gelir, dolayısıyla zaman ilerledikçe darbeye karşı dayanıklılık azalır.

Polimerlerin yüksek fiziko-mekanik özelliklere sahip olabilmeleri için bu fazlar arasında kimyasal bağlar olmalıdır. Muhtelif polifonksiyonel modifikatörlerle kimyasal modifikasyonu gerçekleştirmek mümkündür. Böylece ısıya ve darbeye dayanıklılığı artırılabilir. Kimyasal modifikasyon geniş bir alanı kapsadığından dolayı bilimsel açıdan da önem taşır. Öyle ki; büyük molekül ağırlıklı bileşikler, düşük molekül ağırlıklı bileşikler (monomerler) gibi muhtelif kimyasal reaksiyonlara girer. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile yeni polimerler sentezlenir ki; bu polimerleri,

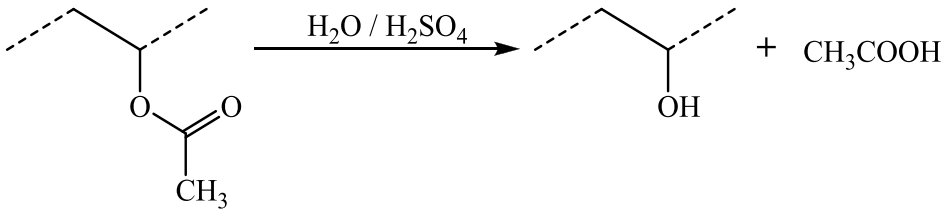
uygun monomerleri polimerleştirmekle sentezlemek mümkün değildir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu, pratik olarak kullanılmasına göre uygun monomerlerin sentezi ve onların polimerleşmesinden hem ucuz hem de daha kolaydır.

Büyük molekül ağırlıklı bileşiklerle, monomerlerin kimyasal reaksiyonları arasında bazı farklar vardır. Bu farklar;

Polimerlerin kimyasal modifikasyon reaksiyonlarında, polimerin esas reaksiyonu ile beraber yan reaksiyonları da olur ki, bunları birbirinden ayırmak mümkün değildir. Ancak monomerlerin kimyasal reaksiyonlarındaki yan reaksiyon ürünlerini fiziksel ve kimyasal metotlarla ayırmak mümkündür. Bu sebeple polimerlerin, kimyasal modifikasyon metotları yan reaksiyonlar meydana gelmemesi için çok dikkatli seçilmelidir.

Polimerlerde sterik ve statik sebeplerden dolayı bazı hallerde reaksiyon tamamıyla sonuna kadar gitmez ve reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini polimerden ayırmak zor olur. Ancak monomerlerin kimyasal reaksiyonlarında ise reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini ayırmak mümkündür.

Makromoleküller de genellikle reaksiyon kabiliyetli fonksiyonel gruplar olduğu için monomerlere benzer olarak muhtelif reaksiyonlar verirler. Kimyasal reaksiyonlar hem polimerin özelliklerini değiştirmek hem de yeni polimerin sentezi için imkânlar verir. Monomerlerden direkt olarak elde edilemeyen polimerlerin sentezi için polimerin dönüşüm reaksiyonlarının büyük önemi vardır. Mesela kimya sanayisinde önemli olan polivinilalkol, vinilalkolün polimerleşmesinden değil, polivinilasetatın hidrolizinden elde edilir.



Şekil 1.5. Polivinilasetatın hidrolizi

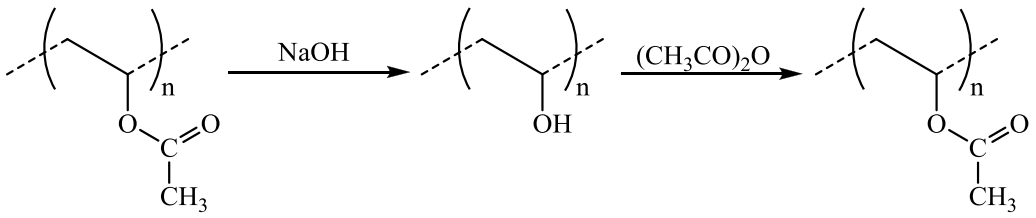
Polimerlerin kimyasal reaksiyonları küçük moleküllü bileşiklerin reaksiyonları ile aynıdır. Ancak polimer moleküllerinin çok büyük olmaları ve fonksiyonel grupların çok olması nedeniyle onların girebildiği reaksiyonlar bazı özel durumları gerektirir. Polimer moleküllerinin reaksiyonları, küçük moleküllü bileşiklerin reaksiyonlarına göre

daha yavaştır ve polimer molekülündeki fonksiyonel grupların tamamı reaksiyona girmez(Kurbanova(a), 1997).

Polimerlerin kimyasal metotlar ile değişik özellikli polimerlere çevrilme reaksiyonlarından bazıları şunlardır(Kurbanova, 1995).

1.2.1. Dönüşüm (çevrilme) reaksiyonları

Bu şekildeki bir reaksiyonda polimerleşme derecesi ve makromolekülün zincir yapısı değişmez sadece polimerdeki fonksiyonel gruplardan bir kısmı başka gruplar ile yer değiştirir ve polimer yeni özellikler kazanır. Çevrilme (Dönüşüm) reaksiyonuna örnek olarak; polivinilasetatın polivinilalkole veya polivinilalkolün polivinilasetata dönüşümünü verebiliriz.



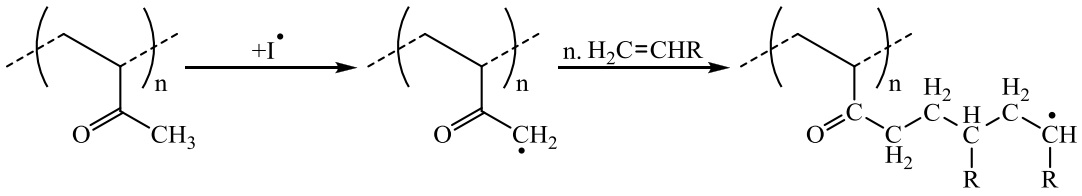
Şekil 1.6. Polivinilasetatın polivinilalkole ve polivinilalkolün polivinilasetata dönüşümü

1.2.2. Aşı veya graft polimerleşmesi

Bu reaksiyonlarda bir polimer zincirine başka monomerlerden oluşmuş diğer bir polimer zincirinin aşılanması meydana gelir. Bu şekildeki karışık polimerleşmede çok dallanmış veya çapraz bağlı polimerler oluşabilir. Eski polimerin hem polimerleşme derecesi hem de yapısı değişir. Bu aşılanma reaksiyonları çeşitli şekillerde olabilir:

1.2.2.1. Transfer reaksiyonları ile aşılama

Radikalik veya iyonik başlatıcılar ile ana polimer zinciri üzerinde radikaller veya iyonlar meydana gelir. Bu aktif noktalara ortamdaki monomerler katılarak yeni bir polimerizasyon başlar;



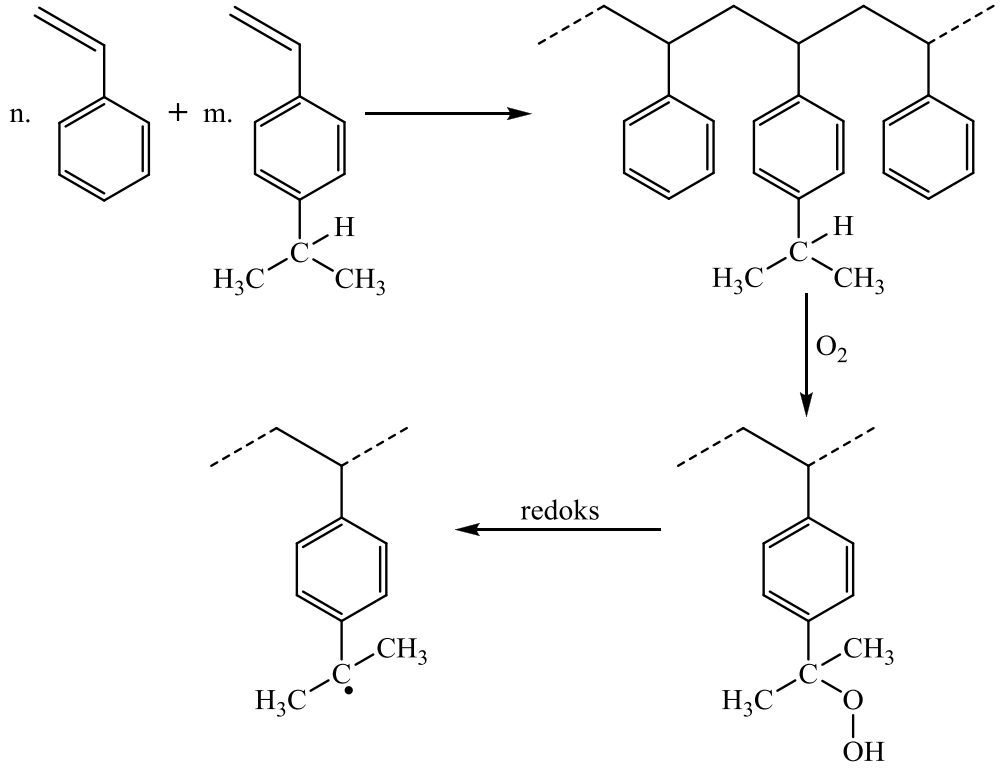
Şekil 1.7. Radikalik aşı polimerizasyonu

1.2.2.2. Yüksek enerjili ışınlar ile aşı polimerizasyonu

Bu reaksiyonda yüksek enerjili ışınlar ile polimerler üzerinde radikallerin oluşmasından faydalanılır. Ortamda bulunan oksijen bu ışınlar ile polimer zinciri üzerinde ilk adımda peroksit grupları oluşturur ve bunların bozulmasıyla oluşan radikallerde polimerizasyon başlar.

1.2.2.3. Polimer zinciri üzerindeki gruplardan başlatılan aşı polimerizasyonu

Ana polimer zinciri üzerinde bulunan bazı etken gruplar vasıtası ile aşı polimerizasyonu yapılabilir. Örneğin; stirenin, p-izopropilstiren ile oluşturduğu kopolimerdeki aromatik halka üzerindeki propil gruplarında radikaller oluşturulabilir. Bu radikallerden polimer reaksiyonu gidebilir.



Şekil 1.8. Stirenin-p-izopropilstiren kopolimerinden radikal oluşum reaksiyonu

1.3. Aromatik Polimerler ve Özellikleri

Aromatik hal, beşli veya altılı düzlemsel halkada 6 elektron orbitalinin özel bir pi molekül orbitali meydana getirmesi veya 6 elektronun özel bir rezonansıdır. Bu tanımlamalar, Hückel tarafından kondanse halkalı sistemlere de uzatılmıştır. Buna göre aromatik hal, beşli veya altılı halkalardan meydana gelmiş kondanse bir sistemde 4n+2 sayıda elektronun özel bir rezonansıdır.

Hückel kuralına göre bir bileşiğin aromatik olabilmesi için (4n+2) π elektronuna sahip olması gerekir. n pozitif bir tam sayıdır, buna göre düşük enerjili orbitallerinde 2,6,10 ve 14 π elektronu taşıyan halkalar aromatik olabilir. Molekülün aromatik olabilmesi için bütün π elektronları ortaklaşa kullanılmalı ve bütün bağlayıcı orbitaller dolu olmalıdır. Böyle bir sistem, aromatik kararlılık için gerekli ve maksimum örtüşmeyi sağlar. π orbitallerinden bazıları dolu olmazsa yani ortaklaşa kullanılmamış π elektronu varsa örtüşme maksimum olmaz ve bileşik aromatik özellik göstermez.

Benzenin 6 π elektronu, üç tane bağlayıcı π orbitali vardır. Üç π orbitali tam doludur, bütün π elektronları ortaklaşa kullanılmıştır, bu yüzden benzen aromatik bir bileşiktir.

Aromatik bileşikler, Asit-baz, yükseltgen, indirgen gibi kimyasal etkenlere karşı oldukça dayanıklıdırlar.

Aromatik bileşikler, elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları olan halojenleme, nitrolama, sülfolama, Friedel-Crafts alkilleme ve açilleme reaksiyonlarını verirler.

Bileşiminde aromatik hidrokarbonlar, fenil, benzen ve türevlerini bulunduran polimerlere Aromatik Polimerler denir. Polimerlerin yapısında fenil halkasının olması onların kimyasal aktifliğini artırır. Böyle polimerler benzen ve türevlerinin kimyasal reaksiyonlarını verirler.

Aromatik polimerlere örnek olarak "Polistiren'i" gösterebiliriz. Polistirenin aromatik halkası bütün aromatik hidrokarbonların kimyasal reaksiyonlarını verebilir.

1.3.1. Polistiren hakkında genel bilgi

Polistirenin monomeri olan stiren, petrol rafinerilerinde bazı ürünlerin krakinkinden ayrılan fraksiyonlardan veya sanayide etilbenzenin katalizör ortamında dehidrojenasyonu ile elde edilir.

1930 yılında monomeri olan stirenin sentezi ile beraber polistiren de sanayide üretilmeye başlanmıştır. 1970'de polistiren ve onun kopolimerlerinden elde edilen plastikler, dünyada üretimi yapılan tüm plastiklerin % 13'ü kadardır (3,3 milyon ton). Isıya dayanıklılığına göre termoplastik bir polimer olan polistirenin üretiminin oldukça ucuz olması, birçok metallerin ve diğerlerinin yerine polistiren plastiklerinin kullanılmasına sebep olmuştur. Ekonomik açıdan çok önemli olan plastiği polistiren çeşitlerinin artırılması ve bu polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılması gerekmektedir. Polistiren, stirenin radikalik veya iyonik olarak polimerleşmesinden elde edilir. Katyonik metotla stirenin polimerleşmesinden yalnız düşük molekül ağırlıklı polistirenler elde edilirken, radikalik metotla sentezlenen polistirenler amorf ve büyük molekül ağırlıklı olabilmektedir. Stiren; kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu olmak üzere dört şekilde polimerleştirilebilir(Memmedov ve Zeynelova, 1981).

Kütle polimerizasyonu metoduyla elde edilen polistiren bu metotlarla elde edilen polimerlere göre nispeten daha temiz olur. Ancak reaksiyon sonucu sıcaklığın değişmesi (artması ve azalması) ile elde edilen üründe orta molekül ağırlığı az olur. Süspansiyon polimerizasyon metodunda kullanılan çözücüde, hem monomer hem de elde edilen

polimer çözülmemelidir. Bu metotla elde edilen polistirenin özellikleri blok polimerleşme metodunda elde edilen polistirenin özelliklerine yakındır. Çözücüde polimerizasyon metodunda kullanılan çözücü hem monomeri hem de polimeri iyi çözmelidir. Sonuçta elde edilen polistirenin, sıcaklığın her yerde aynı olmasından ve stirenin çözücü ile etkileşmesinin kolay olmasından bu metotla elde edilen polistirenin orta molekül ağırlığı yüksek olur. Ancak meydana gelen polimeri çözücüden ayırmak oldukça zordur. Emülsiyon polimerizasyon metodunda; polistiren elde etmek için stiren, su, emülgatör ve başlatıcı ($K_2S_2O_8$ veya H_2O_2) kullanılır. Emülsiyon polimerleşme metodunda elde edilen polistirenin molekül ağırlığı diğer metotlarla elde edilen polistirenlerinkinden yüksek olur. Bahsedilen metotlarla elde edilen polistirenlerin ortalama molekül ağırlıkları 50.000-500.000 arasında değişmektedir.

1.3.2. Polistirenin özellikleri

Polistiren renksiz, şeffaf, suya dayanıklı olup, yüksek dielektrik özelliğine sahip olan inert, lineer bir polimerdir. Ticari polistiren, ataktik ve amorftur. Polistiren, yoğunluğu 1,05-1,08 g/cm3 olan beyaz, amorf bir maddedir. Polistirene kolayca şekil verilebilir ve 80-150 °C de elastiki olur, 200-250 °C de stirene ve diğer maddelere destruksiyon olur, parçalanır. Polistiren, aromatik bileşiklerde, halojenli (en çok klorlu) hidrokarbonlarda, ketonlarda ve esterlerde kolay çözünür. Ancak alifatik hidrokarbonlarda, eterlerde, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlarda çözünmez.

Isıya ve darbeye karşı az dayanıklı olması onun birçok kullanım alanlarını azaltmaktadır. Polistirenin bu özellikleri iyileştirilebilmesi için stirenin aşı ve blok kopolimeri sentezlenmektedir.

Polistiren asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Polistirenin yüksek dielektrik özelliğine sahip olduğu için optik camlar ve optik cihazlar yapımında kullanılır. Polistirenin elektrik yalıtımının kuvvetli oluşu, üretim ucuzluğu, nem tutmaması, rutubetli ortamda elektrik özelliğini kaybetmemesi, şeffaflığı, kalıplanabilme özelliğinin iyi olması gibi artılarından dolayı kullanım alanı geniş bir plastik maddedir. Termoplastik olduğu için ısı ile kolay şekil verilebilir.

Polistirenin bu iyi özelliklerinin yanı sıra mekanik dayanıklılığının az olması yani gevrek olması, sıcaklığa, atmosfere ve darbeye karşı dayanıklılığının az olması ve muhtelif substratlara adezyon kabiliyetinin olmaması gibi önemli eksiklikleri de vardır.

Polistirenin eksiklerinin giderilebilmesi için son yıllarda bazı özelliklerini geliştirmek maksadıyla modifikasyon metoduyla polifonksiyonel polistiren plastiklerin elde edilmesi yönünde çalışmalara hız verilmiştir.

1.3.3. Polistirenin modifikasyonu

Fiziksel modifikasyon metodunda, polistiren bazı kauçuklarla (reçinelerle) mesela; polibütadien, polibütadienstiren, polikloropren vs. mekanik olarak karıştırılır. Bu metotla elde edilen polistirenlerin elastikliği yüksek olup darbeye karşı dayanıklıdırlar. Ancak polistirenle karıştırılmış kauçukta bulunan çift bağın varlığı dolayısıyla atmosfere karşı dayanıklılıkları azdır. Çift bağ, atmosferde oksidasyona uğrayıp materyalin bozulmasına ve darbeye karşı dayanıklılığının azalmasına sebep olur. Ayrıca, polistirenin fiziksel modifikasyon metodunda birbirine karışmayan iki fazlı sistem meydana gelir. Kauçuk çok küçük hissecikler halinde polistiren fazında yayılmıştır. Bu fazlar arasında hiç bir kimyasal bağ olmadığı için fazlar arasında ilişki zayıf olur ve zaman geçtikçe materyalin özelliklerinin kötüleşmesine sebep olur. Polistiren plastiklerinin yüksek fizikomekanik özelliklere sahip olması için bu fazlar arasında kimyasal bağ olmalıdır(Braun, 1970).

Kimyasal modifikasyon ise son yıllarda modern tekniğin taleplerini karşılayabilen muhtelif polimer materyallerine olan ihtiyaç ile ilgili olarak sürekli gelişme göstermekte, özellikle polifonksiyonel gruplu polimerler kimyası sürekli gelişmektedir (Losev, 1971; Strepihiyev, 1976; Phillip, 1972; Kurbanova(b), 1997). Böylece sanayide çok yaygın olarak kullanılan polistirenin, muhtelif polifonksiyonel modifikatörler kullanmak suretiyle yapılan kimyasal modifikasyon ile elde edilen polistiren plastiklerinin ısıya ve darbeye karşı olan dayanıklılığının artırılması ve muhtelif substratlara adezyon kabiliyeti sağlaması, polistirenin önemini daha da artırmaktadır. Polimerlerin kimyasal modifikasyon reaksiyonları yalnız pratik olarak değil aynı zamanda ilmi olarak da önem taşımaktadır. Modifikasyonla; büyük molekül ağırlıklı bileşikler, küçük molekül ağırlıklı bileşikler (monomerler) gibi muhtelif kimyasal reaksiyonlara girerler. Kimyasal modifikasyon metodu ile yeni tip polimerler sentezlenir. Bu polimerleri, uygun monomerleri polimerleştirmekle sentezlemek mümkün değildir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu, pratik olarak kullanılmasına göre uygun monomerlerin sentezi ve onların polimerleşmesinden hem ucuz hem de kolaydır. Kimyasal modifikasyon uygulamasında bazı zorluklar da vardır. Örneğin;

Polimerlerde sterik ve statik sebeplerden dolayı bazı hallerde reaksiyon tamamıyla sonuna kadar gitmez ve reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini polimerden ayırmak zor olur. Monomerlerin kimyasal reaksiyonunda ise, reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini ayırmak mümkündür. Polimerlerin kimyasal modifikasyon reaksiyonlarında, polimerin esas reaksiyonu ile beraber yan reaksiyonlar da olur, bunları birbirinden ayırmak mümkün değildir. Monomerlerin kimyasal reaksiyonlarındaki yan reaksiyon ürünlerini ise fiziksel veya kimyasal metotlarla ayırmak mümkündür. Bu sebeple polimerlerin kimyasal modifikasyon metotları, yan reaksiyonlar meydana gelmemesi için çok dikkatle seçilmelidir.

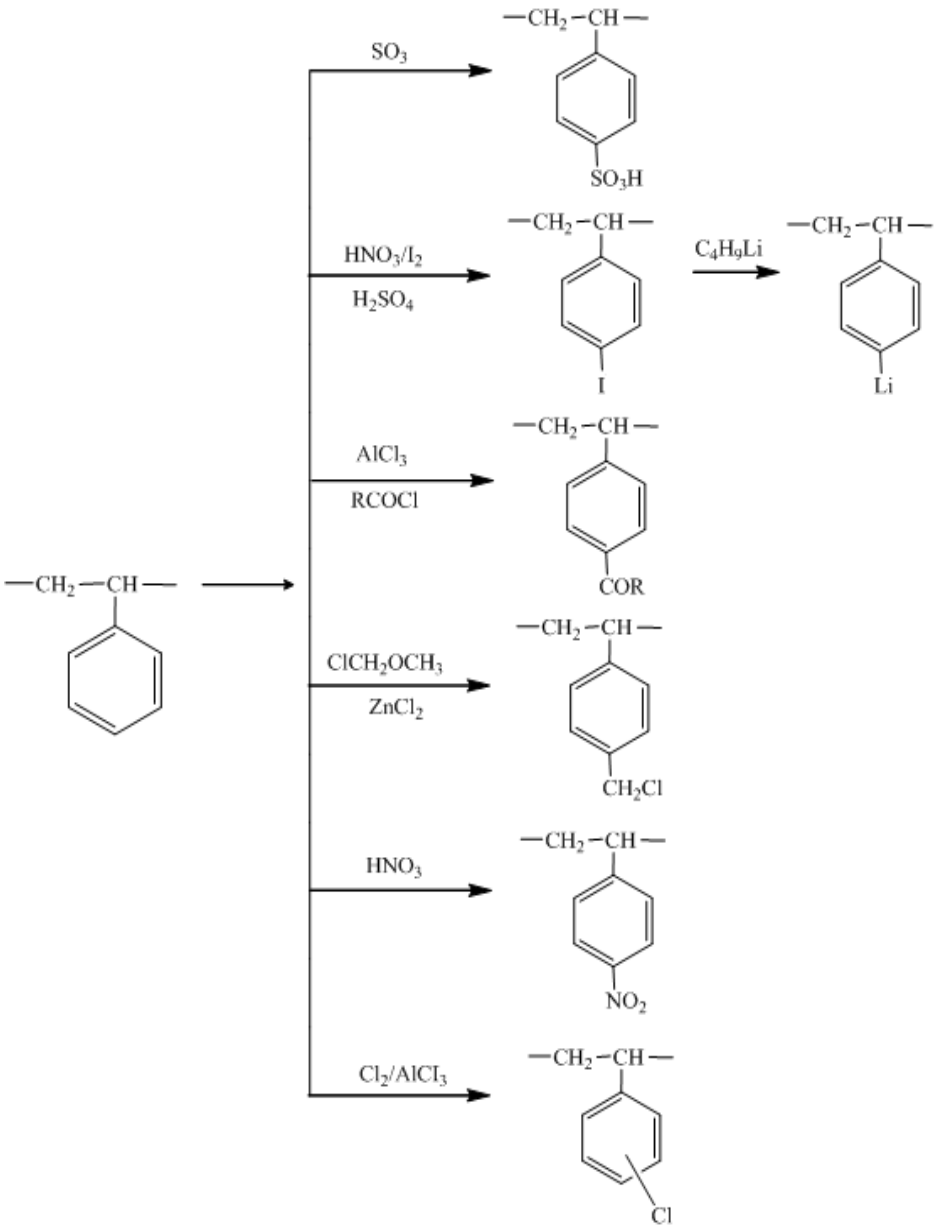
1.3.3.1. Polistirenin modifikasyon reaksiyonları

Polistiren, düşük molekül ağırlıklı bileşiklere göre çok daha az aktif bir bileşiktir ve reaksiyon kabiliyeti daha zayıftır. Ancak muayyen reaksiyon şartlarında polistiren, hem düz zincirinden yani alifatik karbon zincirinden hem de aromatik halkasından yer değiştirme reaksiyonu verir (Tonimoto,1968). Fonksiyonel grup, katyonik katalizörler kullanıldığında polistirenin, aromatik halkasına, radikalik katalizör kullanıldığında ise polistirenin alifatik zincirine bağlanır.

Polistirenin aromatik halkasındaki reaksiyonlar, gün geçtikçe alifatik düz zincirdeki reaksiyonlara göre daha da artış göstermektedir. Polistirenin aromatik halkasının alifatik zincirine göre, daha fazla reaksiyona girmesinin sebebi polistirenin aromatik halkasındaki aktif fenil grubundan ileri gelmektedir. Polistirenin aromatik halkası birçok kimyasal reaksiyonlara mesela; sülfolama, sülfoklorlaşma, klorlaşma, nitrolaşma ve sonra aminleşme, açilleşme, alkilleşme, klorometilleşme, metalleşme vs. girebilir.

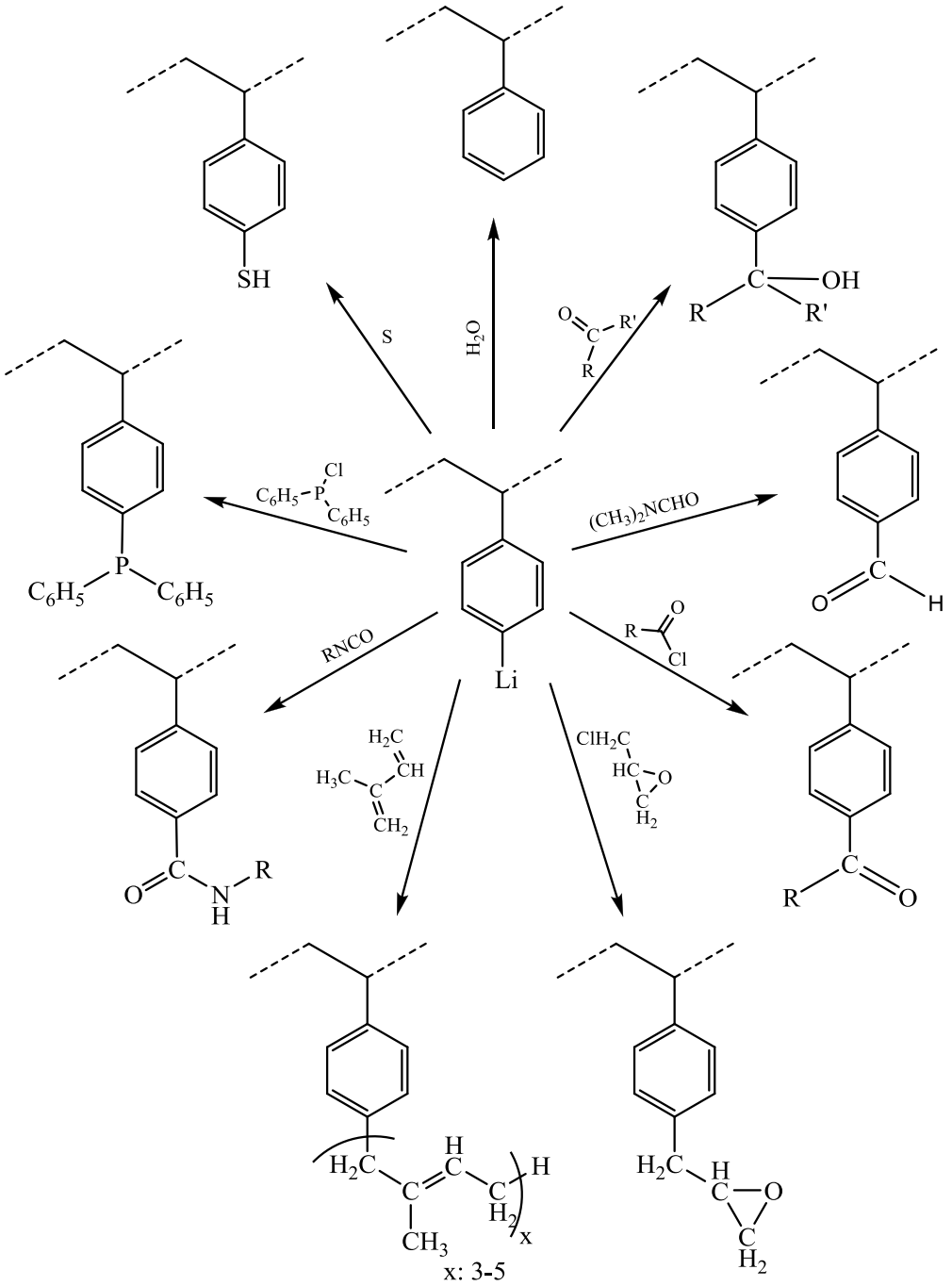
Polistirenin kimyasal modifikasyon reaksiyonları; yani halojenleşme, nitrolama, metalleşme, sülfolama, açilleşme, alkilleşme reaksiyonları vs oldukça fazla incelenmiştir (Mets,1971; Garney, 1967; Mogno,1977; Gibson,1980; Swiger,1976; Kurbanova,1976; Beffor,1979).

Polistirenin aromatik halkasında yapılan kimyasal modifikasyon reaksiyonlarından nitrolama, sülfolama, halojenleme gibi reaksiyonları aşağıda görülmektedir.



Şekil 1.9. Polistirenin aromatik halkasında yapılan bazı kimyasal modifikasyon reaksiyonları

Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi polistirenden iyot ve iyodat asidi ile H_2SO_4 katalizörlüğünde poli-p-iyotstiren sentezlenir ve ondanda poli-p-lityumstiren sentezlenmektedir. Polistirenin birçok türevleri poli-p-lityumstirenden sentezlenmektedir. Zira poli-p-lityumstiren büyük molekül ağırlıklı metal organik bir bileşiktir ve reaksiyon kabiliyetine göre düşük molekül ağırlıklı metal organik bileşiklere benzer özellikler göstermektedir(Braun, 1959).



Şekil 1.10. p-lityumpolistirenden sentezlenen bazı polistiren türevleri

Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi, poli-p-lityumstirenin hidrolizinden polistiren, dimetilformamit ile reaksiyonundan poli-p-formalstiren, nitrillerle reaksiyonundan ise polimer ketonlar elde edilir ki, bunları aynı zamanda Friedel-Crafts reaksiyonu ile polistirenden sentezlemek mümkündür. Elementel kükürtle, poli-p-lityumstirenin etkileşmesinden poli-p-merkaptostiren elde edilir ki, bu polimer elektron değiştirici reçine olarak kullanılabilir. Karbonil ihtiva eden bileşiklerle (aldehitler,

ketonlar) etkileştirildiğinde sekonder ve tersiyer alkolleri meydana getirir. Poli-p-lityumstiren'in bazı reaksiyonları yukarıda gösterilmektedir (Frect, 1979; Braun, 1959; George, 1972; Hartmon, 1977).

1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Polimerler, yüksek fizikomekanik özelliklere sahip malzeme olarak sanayide çokça kullanılmaktadır. Adezyon kabiliyeti yüksek darbeye, sıcaklığa, korozyona karşı dayanıklı, ışığa hassas özelliklere sahip polimer materyallerin sentezi ve kullanım alanlarının genişletilmesi, polimer kimyasının önemli konularından biridir. Modifikasyon metoduyla elde edilen fonksiyonel gruplu polistirenlerin, sanayide birçok alanda kullanım sahası bulunmaktadır. Mesela, imidazol halkalı polistiren, elektriği iletmeyen malzeme ve aynı zamanda sentetik liflerin boyanmasında katkı maddesi olarak, sikloalkil grupları bağlanan polistiren sıcaklığa dayanıklı materyal olarak alkilleşmiş polistiren ışığa hassas polimerler olarak kullanılmaktadır (Kenyon, 1958, Hulsbergen, 1977).

Polistiren, mekanik dayanıklılığı az olan, adezyon kabiliyeti olmayan ışığa hassaslık özelliği göstermeyen, sıcaklığa, atmosfere ve darbeye karşı dayanıklılığı az olan bir polimerdir. Polistirenin bu özelliklerini (adezyon, ışığa hassaslık) iyileştirmek için kimyasal modifikasyona tabi tutulduğu bilinmektedir. Bu bilgiden hareketle Kurbanova ve arkadaşları (1998), kimyasal modifikasyon metoduyla karboksil gruplu polistiren sentezlemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada polistirene bağlanan karboksil grubu miktarının, modifiye ürünü termogravimetrik ve fizikomekanik özelliklerini doğrudan etkilediğini gözlemişlerdir. Karboksil grubu miktarının artışıyla modifiye ürünün adezyon kabiliyeti, ışığa karşı hassaslığı, yüksek sıcaklığa, gerilmeye, atmosfere ve darbeye karşı dayanıklılığının arttığı gözlenmiştir.

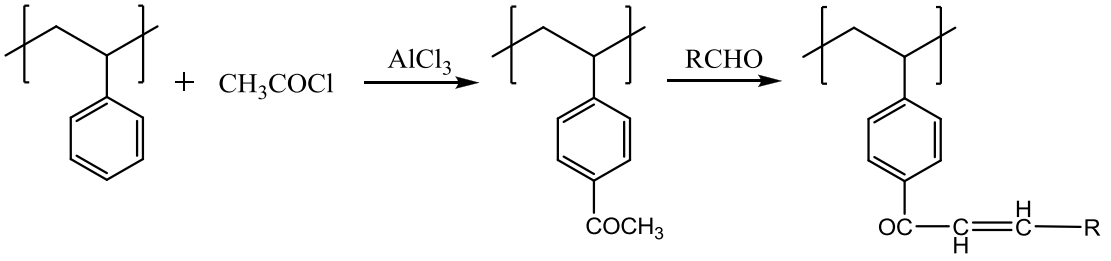
Bu çalışmada bazı halkalı olmayan anhidritlerle kimyasal modifikasyonu ve açil gruplu polistirenin modifiye olmamış halkalarının bromlanarak farklı fonksiyonel gruplu maddelerle yeni modifiye polistirenler sentezlenmesi amaçlanmaktadır.

Polistiren Lewis Asitleri katalizörlüğünde farklı anhidritlerle modifiye edilecektir. Sentezlenecek keton gruplu polistirenin modifiye olmamış halkaları I_2 katalizörlüğünde bromlanacak ve halojen üzerinden n-BuLi katalizörü ortamında yeni modifiyeler elde edilecektir.

Elde edilen ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılacak, polistirenin aromatik halkasına bağlı karboksil grubu miktarı volumetrik olarak tayin edilecektir.

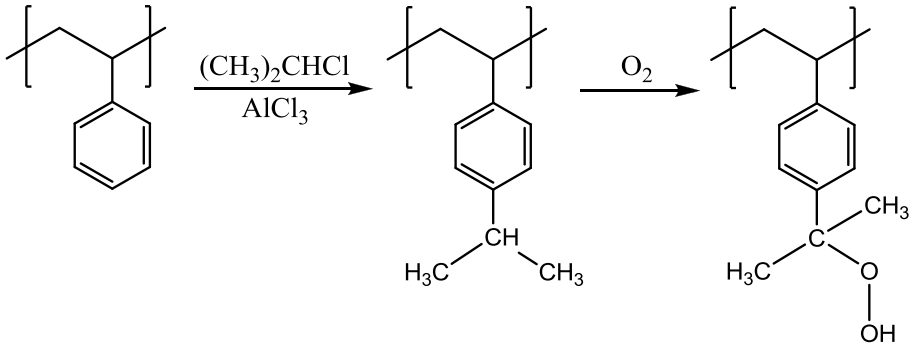
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kenyon (1955), Friedel-Crafts reaksiyonu ile açilpolistireni (polivinilasetofenon) elde etmiş ve bu elde edilen açilpolistirenin aldehitlerle reaksiyonundan da ışığa hassas polistireni sentezlemiştir.



Şekil 2.1. Açil polistirenin sentezi ve aldehitlerle reaksiyonu

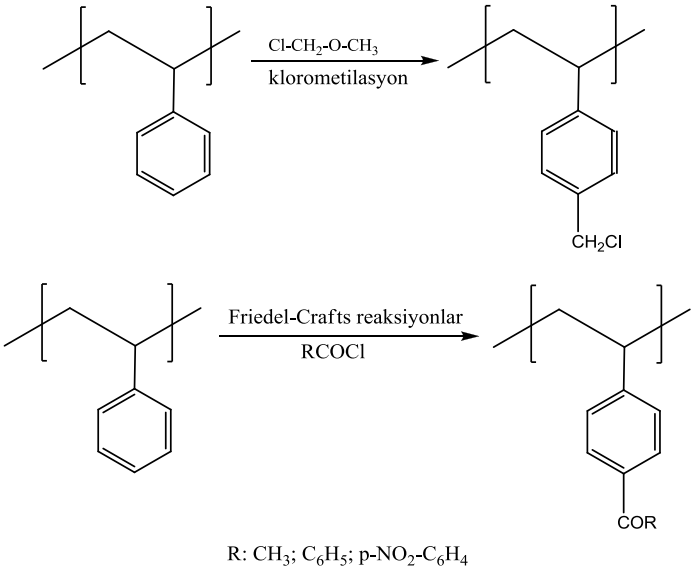
Mets ve ark. (1971), polistiren kendiliğinden oksitleşip peroksit meydana getiremez. Polistirenin izopropilklorürle Friedel- Crafts reaksiyonu ile alkilleşmesi ile elde edilen izopropilpolistiren benzoilperoksitle çok kolay oksitleşip hidroperoksit gruplar meydana getirebilir.



Şekil 2.2. Polistirenin izopropilklorürle alkilasyonu ve oluşan üründen hidroperoksit oluşumu

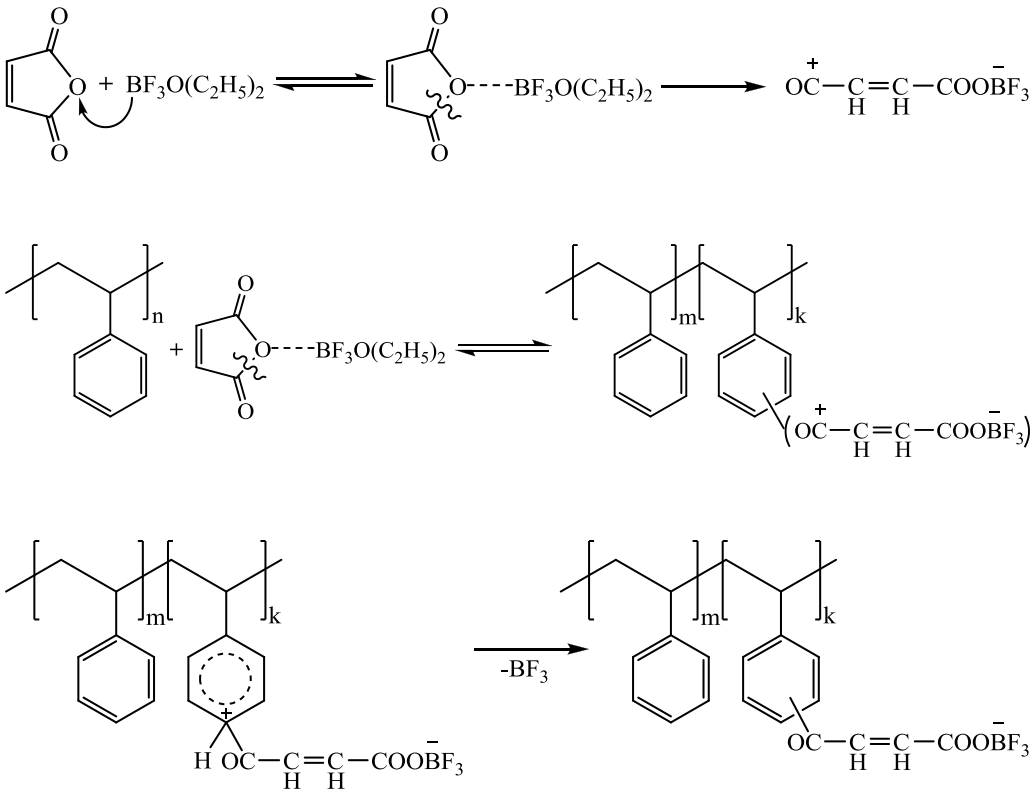
Elde edilen bu hidroperoksit gruplar stirenin ve metilmetakrilatın polimerleşmesi için başlangıç basamağında aktif merkez (radikal) gibi davranabilmektedir.

Kumari ve Sreekumar (1995), klorometilmetil eteri ile polistirenin Friedel-Crafts reaksiyonuyla klorometilpolistiren elde etmişler ve ayrıca asetilbenzoil veya p-nitrobenzoilklorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuyla polistirene bağlı ketonlar sentezlemişlerdir.



Şekil 2.3. Polistirenin klorometilasyonu ve açilasyonu

Kurbanova ve ark. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada yüksek molekül kütlesine sahip emülsiyon PS maleik anhidritle kloroform ortamında Lewis asidi katalizörleriyle ($BF_3.OEt_2$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ ve $SnCl_4$) kimyasal olarak modifiye edilmiştir.



Şekil 2.4. Polistirenin maleik anhidrit ile açilasyonu

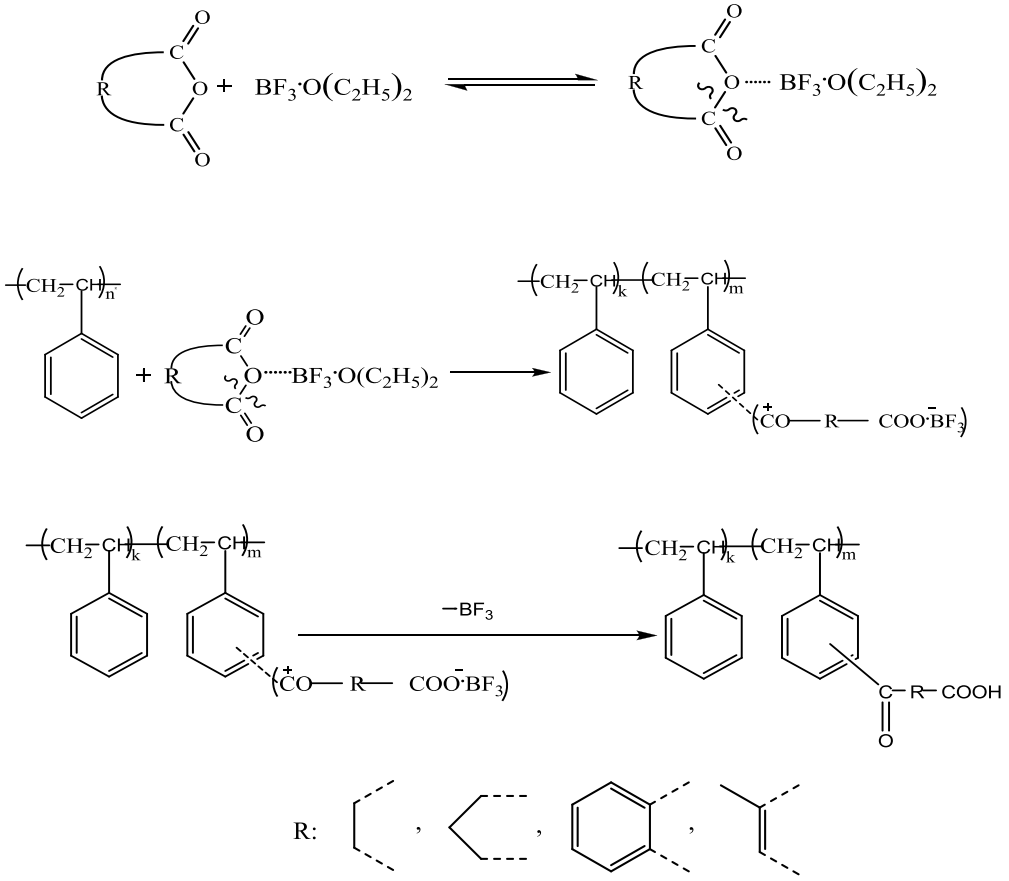
Karboksil gruplarının miktarı ve kullanılan katalizörün aktivitesi arasında bir bağ kurulmuştur ve karboksil gruplarının en yüksek değere $BF_3.OEt_2$ katalizörü kullanıldığında ulaşıldığını bulmuşlardır. PS'in açilleme derecesinin esasen, kullanılan katalizörün tipine ve açillemede kullanılan PS'in molekül kütlesine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. PS'nin maleik anhidrit ile açilleme reaksiyonunda katalizörlerin (Lewis asitlerinin) etkinlikleri aşağıdaki gibidir;

$$BF_3.O(C_2H_5)_2 \geq TiCl_4 > AlCl_3 > SnCl_4 > FeCl_3 > ZnCl_2$$

Mirzaoğlu ve ark. (1997) göre, PS'in modifikasyonu konusunda, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki metot düşünülebilir. Bu metotlar polistirenin basınç, sıcaklık ve havanın etkisine karşı fiziko-mekanik özelliklerini artırmak için kullanılır. Fiziksel modifikasyon metodu kullanıldığı zaman polistiren polibütadien, polibütadien-stiren, poliizopren, polikloropen, polibutadien-stiren-akrilonitril kopolimerleri gibi çeşitli sentetik kauçuklar ve plastiklerle mekanik karıştırmayla modifiye edilir. Kimyasal modifikasyonda, polistiren katyonik katalizörler ortamında polifonksiyonel modifikatörlerle modifiye edilir. PS'in Lewis asiti katalizörlüğünde dien hidrokarbonlarla (bütadien, izopiren) kimyasal modifikasyonu, darbeye dayanıklı ve yüksek adezyona sahip elastik materyaller üretmek için çok önemlidir. Farklı Lewis asiti katalizörlüğünde PS'in epiklorhidrin ile kimyasal modifikasyonunu model alarak katalizörlerin etkinliklerini çok olandan az olana doğru şu şekilde belirtmişlerdir;

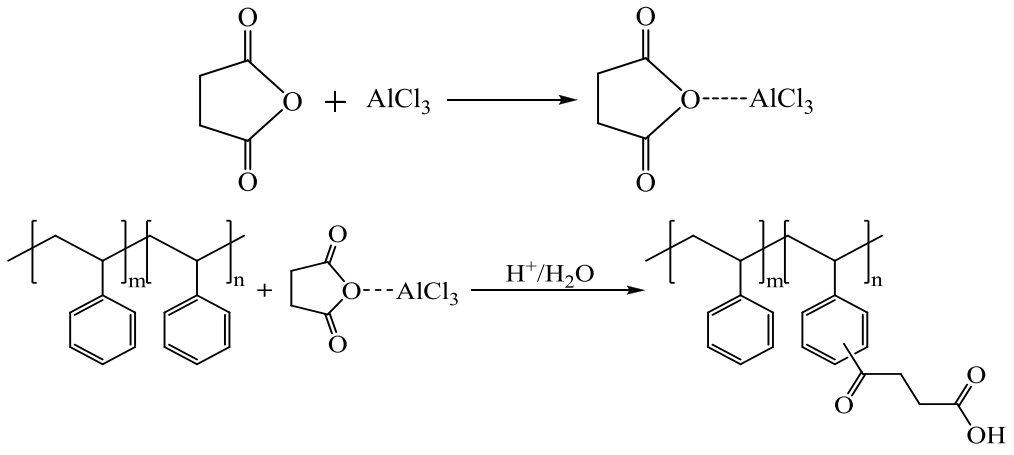
$$BF_3.O(C_2H_5)_2 \geq TiCl_4 > AlCl_3 > SnCl_4 > FeCl_3 > ZnCl_2.$$

Önder ve Okudan (2012) polistireni, 1,2-dikloroetan çözücüsünde süksinik anhidrit ve kloroform çözücüsünde glutarik anhidrit, strakonik anhidrit ve ftalik anhidrit gibi halkalı anhidritlerle $BF_3.O(C_2H_5)_2$ varlığında kimyasal modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen ürünü FT-IR ve ^{1}H-NMR ile açıklamışlar ve daha sonra ürünün adezyon ve korozyon özelliklerini incelemişlerdir.



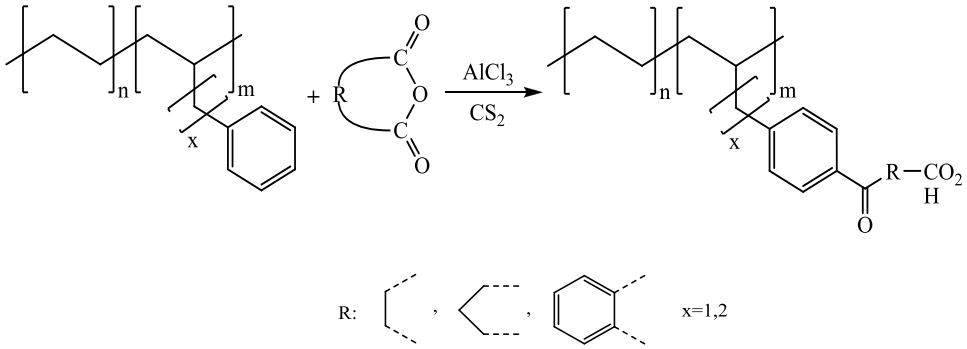
Şekil 2.5. Halkalı anhidritlerle polistirenin Friedel-Crafts açilasyon reaksiyonu

Li ve Li (2004) yaptıkları çalışmada; sindiotaktik polistiren için kimyasal modifikasyonu süksinik anhidrit ile Friedel-Crafts açilasyon reaksiyonu ile gerçekleştirmişlerdir.



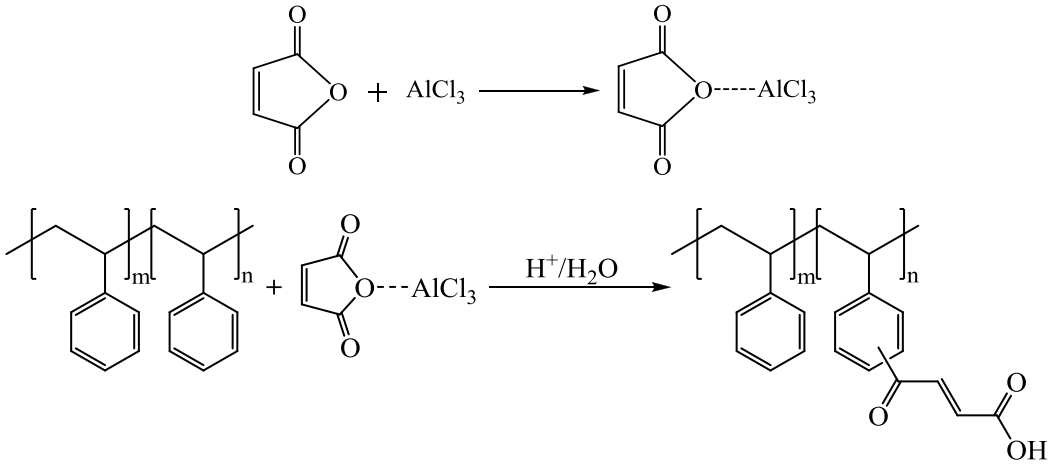
Şekil 2.6. Sindiotaktik polistirenin süksinik anhidritle açilasyonu

Zheng ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada; Güçlü polar gurup içeren, karboksilik asit gibi, etilen ve alil benzen kopolimerlerinin içine bozulma ya da çapraz bağ olmaksızın Friedel-Crafts açilasyon reaksiyonları sayesinde glutarik anhidrit, süksinik anhidrit, ftalik anhidrit ile sentezlenebildiğini göstermişlerdir.



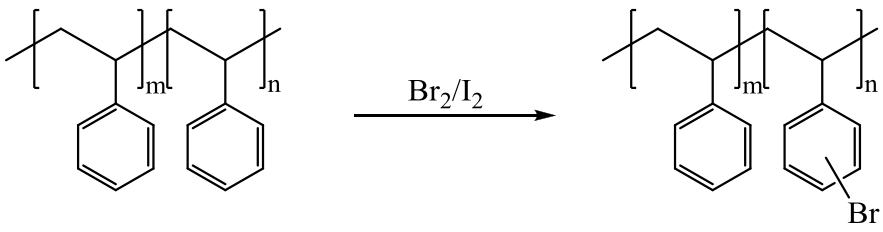
Şekil 2.7. Etilen-allil benzen kopolimerinin halkalı anhidritlerle açilasyonu

Chen ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada; Maleik anhidriti Friedel-Crafts açilasyon reaksiyonu ile sindiotaktik polistiren üzerine modifiye etmişlerdir.



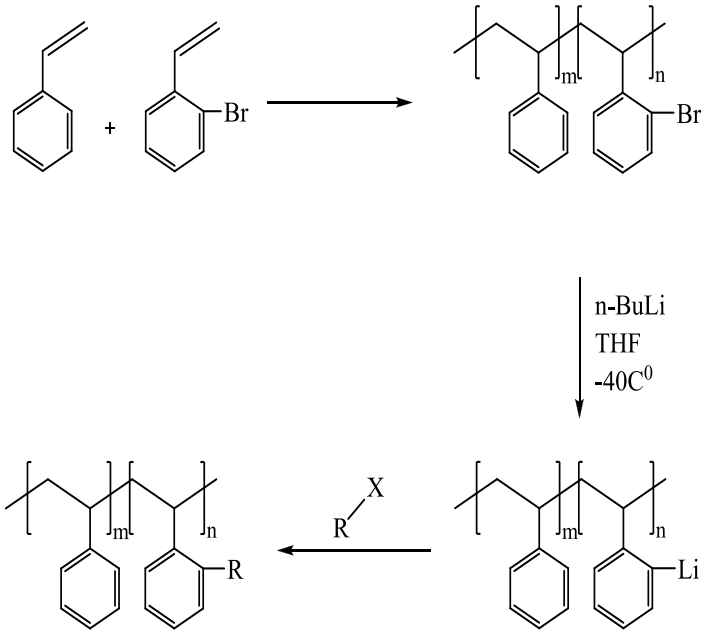
Şekil 2.8. Sindiotaktik polistirenin maleik anhidritle açilasyonu

Çakmak ve Coşkun (2005) yaptıkları çalışmada; Polistirenin aromatik halkasını elementel bromla(Br_2) ve iyot(I_2) halojen taşıyıcısının yanında bromlamışlardır. Bromlamada reaksiyona girmeyen brom, açığa çıkan HBr ve polimerin elementel analizi ile reaksiyonu incelemişlerdir. Aromatik halkaya bağlanmayı da IR ve ^{1}H NMR ile karakterize etmişlerdir.



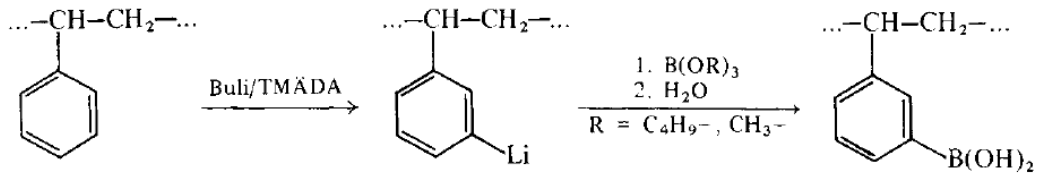
Şekil 2.9. Polistirenin halojenlenmesi

Frederick ve ark. (1966); o-bromo stiren-stiren kopolimerini elde etmişler. Elde ettikleri ürünü -40^{o}C'de n-BuLi ile muamele ederek o-Lityum stiren-stiren kopolimeri ara basamağına dönüştürmüşlerdir. Bu o-lityumstiren-stiren kopolimeri ile de fenilizosiyanat, benzoilklorid, epiklorhidrin, vinilbenzilklorid, stiren, izopren, stiren oksit, aseton ve etilkloroformat ile reaksiyona sokarak farklı fonksiyonel gruplara sahip polimerler elde etmişlerdir.(patent: 3,234,196)



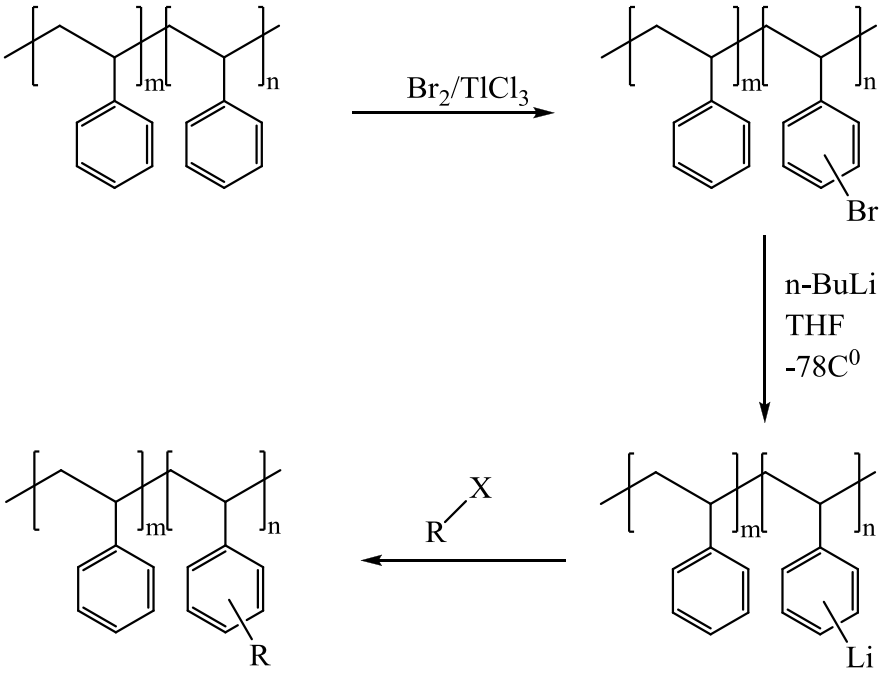
Şekil 2.10. o-bromostiren-stiren kopolimerinden farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin oluşması

Hartmann ve Carlsohn (1977); Lineer ve çapraz bağlı polistireni önce N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin varlığında bütillityum ile reaksiyona sokarak m-lityum polistiren elde etmişlerdir. Elde edilen ürünü tekrar boronik asit esterleriyle reaksiyona sokarak boronik asit gruplu polimer elde etmişlerdir.



Şekil 2.11. Polistirenin lityumlanarak boronik asit gruplu polistiren eldesi

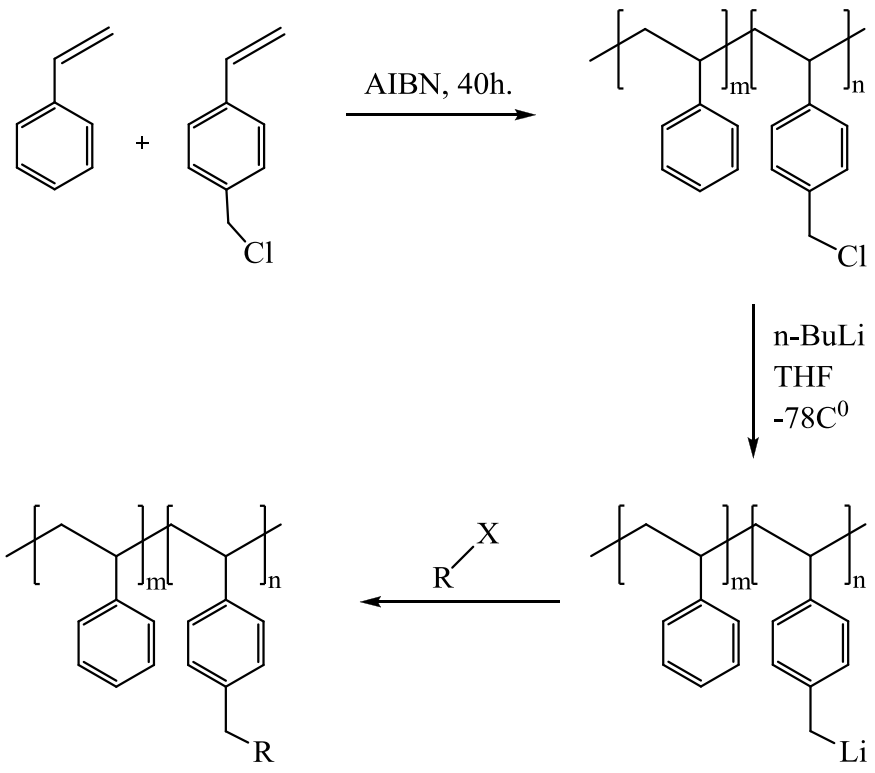
Farral ve Frechet (1976); Çapraz bağlı polistirenin bromlaşması ve lityumlaşması için kullanılan reaksiyonları araştırmışlardır. Katalitik miktarda Talyum tuzu ve brom varlığında çapraz bağlı polistireni bromlamışlardır. Bromlamadaki amacın polistirenin n-BuLi ile daha kolay reaksiyona sokmak olduğunu dile getirmişlerdir. Daha sonra bromopolistireni n-BuLi ile etkinleştirerek lityumlu reçineyi elde etmişler ve bu reçineyi karboksilik asit, tiyol, sülfit, boronik asit, amide, alkil bromür, aldehit, alkol gibi fonksiyonel grup içeren polimerlerin hazırlanmasında kullanmışlardır.



Şekil 2.12. Polistirenin bromlaşması ve farklı fonksiyonel polimerlerin oluşması

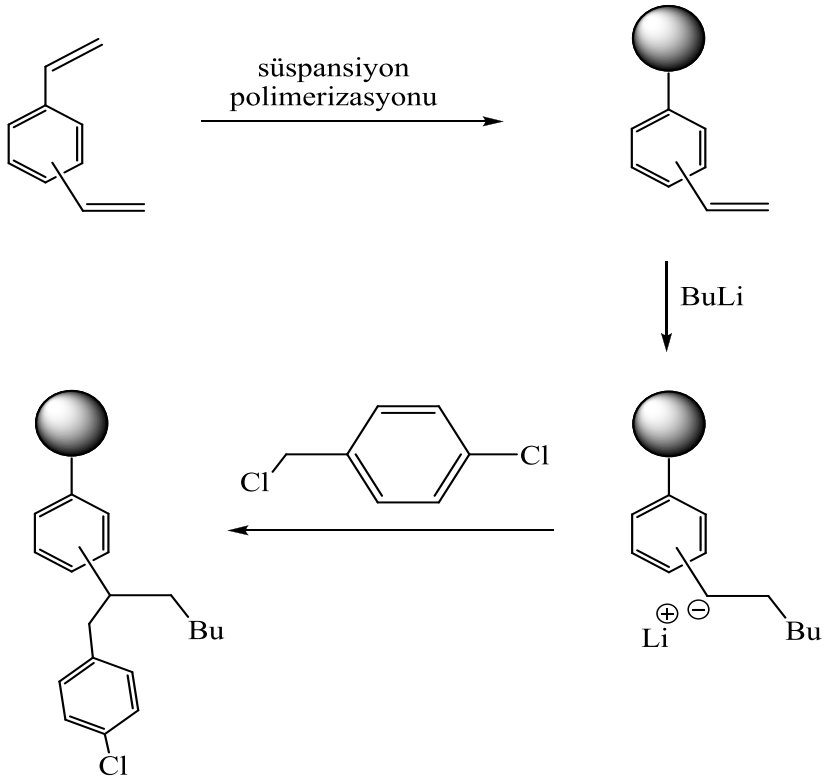
Yus ve ark. (2001) ; Stiren ve 4-klorostirenden elde ettikleri lineer ve çapraz bağlı kopolimerleri n-BuLi ile reaksiyona sokarak elde ettikleri lityumlu ara ürünlerin farklı elektrofillerle (H_2O, D_2O, Me_3SiCl, Et_3SiCl, $PhMe_2SiCl$, Bu^tCHO, PhCHO,

Et_2CO, $(CH_2)_5CO$, Ph_2CO, Ph_2PCl) reaksiyonu sonucunda farklı fonksiyonel polimerler elde etmişlerdir.



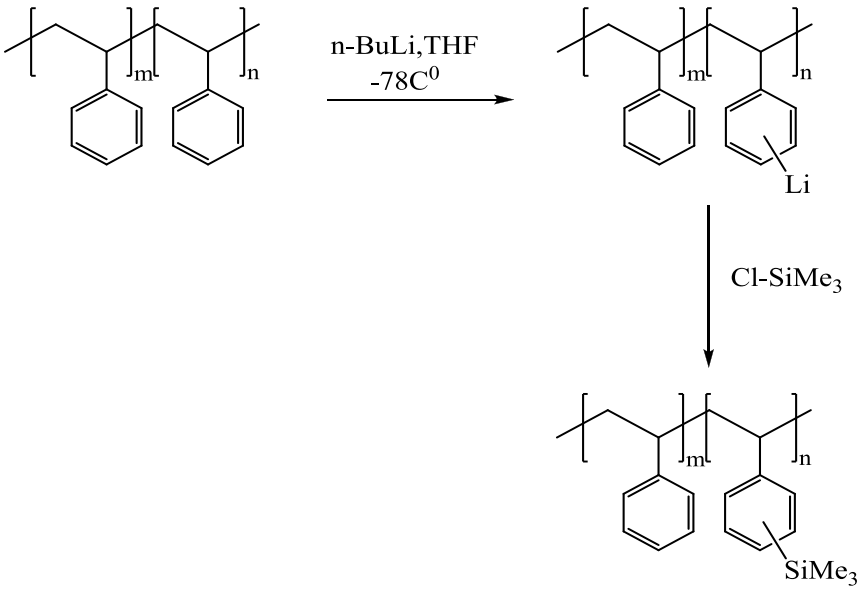
Şekil 2.13. Klorometilpolistirenden farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin oluşması

Itsuno ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada; Benzen halkalarına konjüge olan askıda çift bağlara sahip olan çapraz bağlı polistireni hem polimerizasyon metodu ile hem de kimyasal modifikasyonla elde etmişlerdir. Bu çift bağları, polimer üzerinde benzillityum türevlerini elde etmek için n-butillityumla lityumlamışlardır. Elde ettikleri çok yönlü organometalik polimerle farklı elektrofilleri reaksiyona sokarak yeni fonksiyonel gruplu polimerler elde etmişlerdir. Elde ettikleri ürünlerden bir tanesi şekil 2.14'te görülmektedir.



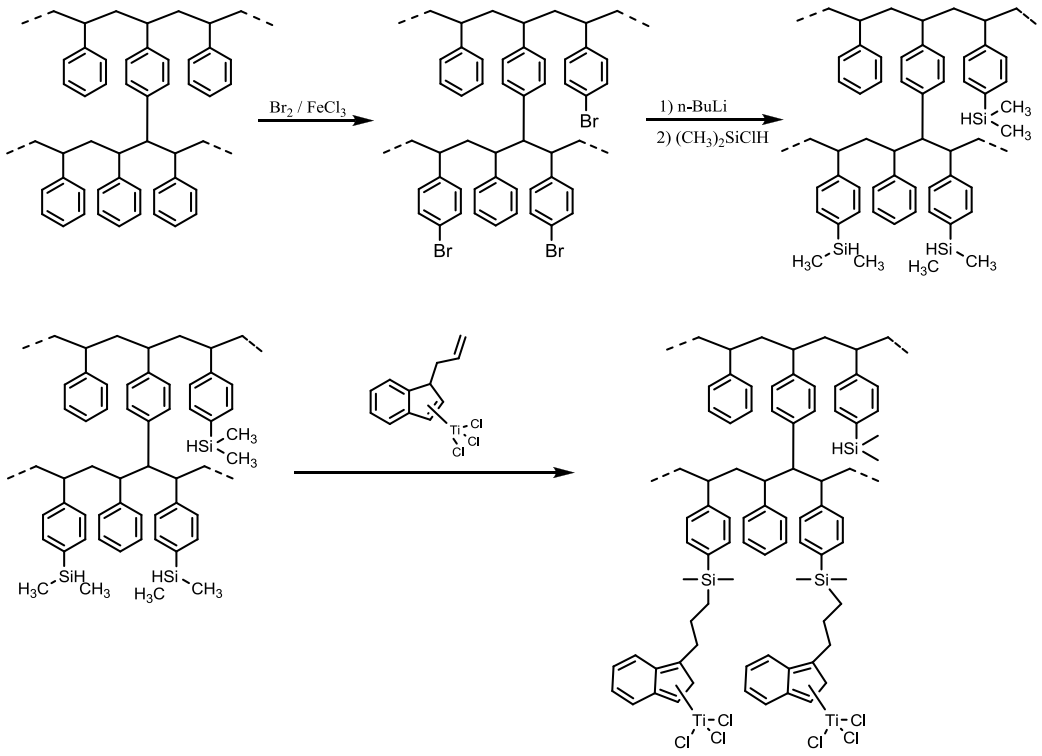
Şekil 2.14. (Vinil)Polistirenin lityumlanması ve elektrofille reaksiyonu

Xue ve ark. (1997) yaptıkları çalışmada polistireni organolityum reaktifi ile muamele ettikten sonra klorotrimetilsilanla reaksiyona sokmuşlar ve oluşan ürünü C-NMR ile açıklamışlardır.



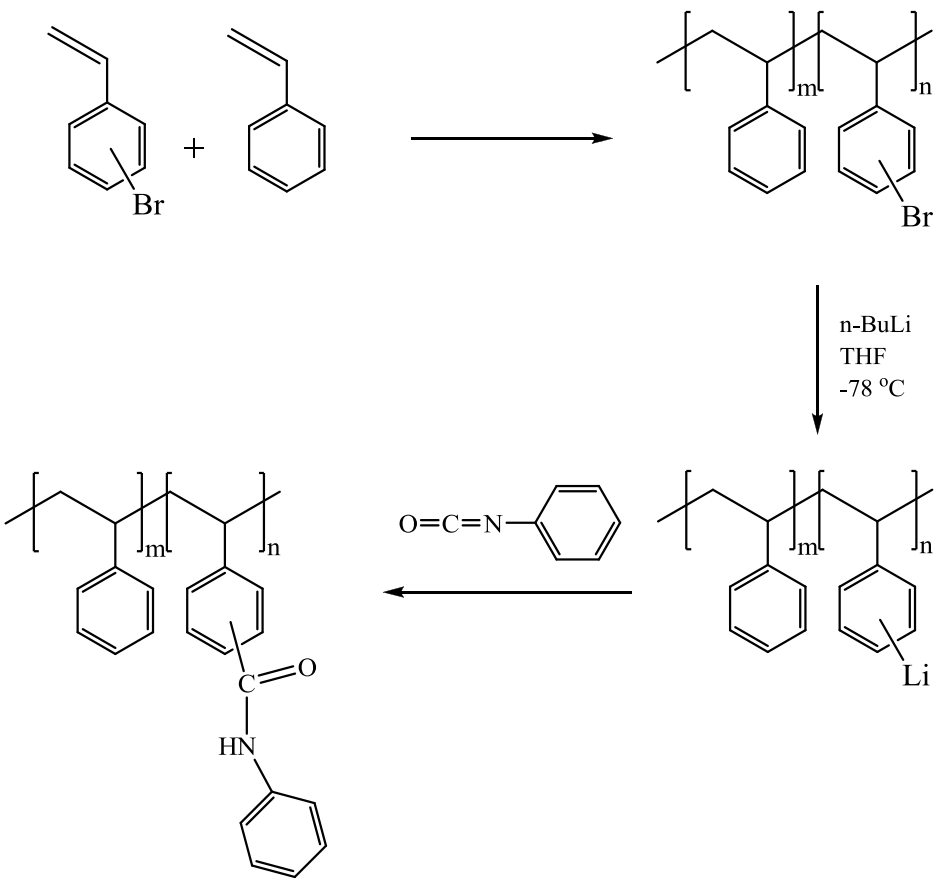
Şekil 2.15. (Trimetilsilan)Polistiren oluşumu

Rahmani ve Entezami (2010) yaptıkları çalışmada; Çapraz bağlı polistireni elementel bromla, $FeCl_3$ katalizörü varlığında bromlamışlardır. Elde edilen çapraz bağlı bromopolistireni n-BuLi ile muamele edip klorodimetilsilan ile reaksiyona sokarak sililhidritle fonksiyonlaştırılmış çapraz bağlı polistireni elde etmişlerdir. Daha sonra silil fonksiyonlu çapraz bağlı polistireni indeniltriklorotitanyumla reaksiyona sokarak bir kokatalizör elde etmişlerdir. Elde edilen katalizörü farklı reaksiyonlarda denemişlerdir. Ayrıca ürünü SEM görüntüsü, C-NMR ve DSC ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2.16. Fonksiyonlandırılmış çapraz bağlı polistirene alkenil fonksiyonlu indeniltriklorotitanyum kompleksinin immobilizasyonu

Frederick ve ark. (1966) yapmış oldukları çalışmada; stiren ve brom sübtütientli stireni kopolimerleştirerek bromoplistiren elde etmişler ve daha sonra n-BuLi katalizörü ile etilkloroformat, epiklorhidrin, fenilizosiyanat, vinilbenzilklorid, aseton gibi farklı bileşikleri polistirene modifiye etmişlerdir. Bu reaksiyonlardan bir tanesi şekil 2.17 de görülmektedir.



Şekil 2.17. Stiren kopolimeri oluşturma ve farklı elektrofillerle modifiyesi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- **Polistiren(PS):** Aromatik halkası farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilen polimerdir. Ortalama molekül ağırlığı(Mw) 230.000 olan lineer polistiren kullanılmıştır. Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- **Benzoik anhidrit(BA):** PS'nin ilk modifiyesinde kullanılan modifikatör. Across firmasından temin edilmiştir.
- **Propiyonik anhidrit(PA):** PS'nin ilk modifiyesinde kullanılan modifikatör. Across firmasından temin edilmiştir.
- **İzobutirik anhidrit(IBA):** PS'nin ilk modifiyesinde kullanılan modifikatör. Across firmasından temin edilmiştir.
- **Valeroilklorid(VC):** PS'nin ilk modifiyesinde kullanılan modifikatör. Merck firmasından temin edilmiştir.
- **$BF_3.O(C_2H_5)_2$:** PS'nin ilk modifikasyon reaksiyonunda kullanılan Lewis Asidi katalizörüdür. Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Fenilizosiyanat(FİS):** PS'nin ikinci modifikasyon reaksiyonunda kullanılan modifikatör. Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- **Fenilizotiyosiyanat(FİTS):** PS'nin ikinci modifikasyon reaksiyonunda kullanılan modifikatör. Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
- **Sikloheksilizosiyanat(SHİS):** PS'nin ikinci modifikasyon reaksiyonunda kullanılan modifikatör. Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- **Sikloheksilizotiyosiyanat(SHİTS):** PS'nin ikinci modifikasyon reaksiyonunda kullanılan modifikatör. Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
- **Etilizosiyanat(EİS):** PS'nin ikinci modifikasyon reaksiyonunda kullanılan modifikatör. Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- **Etilizotiyosiyanat(EİTS):** PS'nin ikinci modifikasyon reaksiyonunda kullanılan modifikatör. Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
- **N,N-dimetilformamid(DMF):** PS'nin ikinci modifikasyon reaksiyonunda kullanılan modifikatör. Merck firmasından temin edilmiştir.

- **n-BuLi:** İkinci modifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Across firmasından temin edilmiştir.
- **Sıvı Azot:** Reaksiyon ortamını soğutmak için kullanılmıştır. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinden temin edilmiştir.
- **Aseton:** Reaksiyon ortamını soğutmada sıcaklık kontrolünü sağlamak için kullanılmıştır.
- **Kloroform:** Polimerin ilk modifikasyonunda çözücü olarak kullanılan maddedir. J.T.Baker firmasından temin edilmiştir.
- **Toluen:** Polimerin modifikasyon sonucunda oluşan ürünü saflaştırma aşamasında çözücü olarak kullanılan maddedir. J.T.Baker firmasından temin edilmiştir.
- **Diklormetan:** Anhidritler ve valeroilkloritle modifiye olmuş polistireni bromlanma reaksiyonunda çözücü olarak kullanılan maddedir. J.T.Baker firmasından temin edilmiştir.
- **Tedrahidrofuran(THF):** Polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleri ve N,N-dimetilformamitle ikinci modifikasyon reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir. Sodyumhidrür varlığında destilleme yaparak kurutulmuş bir şekilde kullanılmıştır.
- **Metanol:** Polistirenin çöktürülmesinde kullanılan maddedir. J.T.Baker firmasından temin edilmiştir.
- **Brom:** Anhidritler ve valeroilkloritle modifiye olmuş polistireni bromlamak için kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- **İyot:** Anhidritler ve valeroilkloritle modifiye olmuş polistireni bromlama reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

^{1}H-NMR Spektrofotometresi: Varian 400 MR (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

IR Spektrofotometresi: Perkin-Elmer spektrum 100 spektrometresi (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Elementel Analiz Cihazı: CHNS-932 (LECO) (İnönü Üniversitesi Element Analiz Lab.)

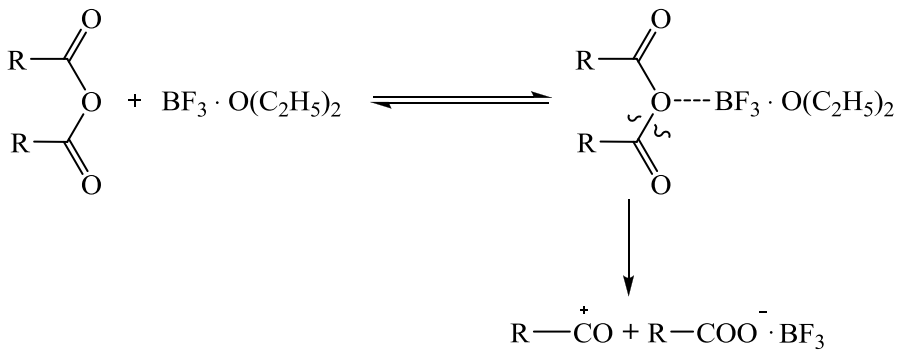
Analitik terazi, manyetik karıştırıcı, etüv, vakumlu etüv, cam malzeme olarak damlatma hunisi, kurutma başlığı, iki ve üç boyunlu balonlar, ayırma hunileri, geri soğutucu, büret, balon jojeler, erlenler, beherler, huniler, saat camları, petri kapları, pipetler, mezürler, bagetler, termometre ve manyetik karıştırıcı kullanıldı.

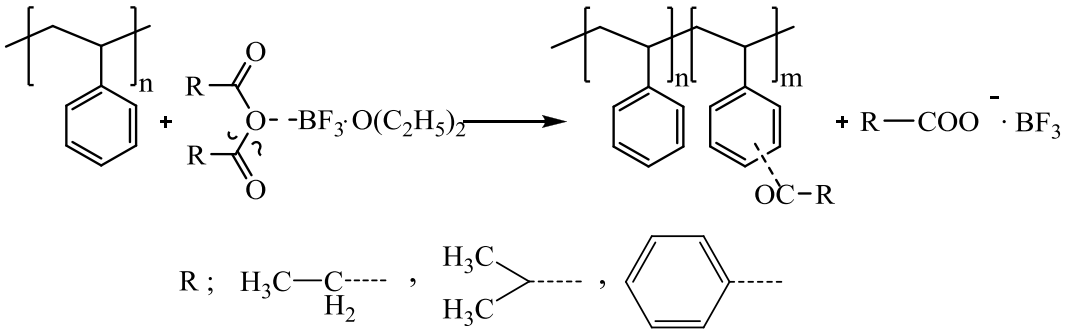
3.3. Polistirenin Kimyasal Modifikasyonu

3.3.1. Polistirenin anhidritlerle kimyasal modifikasyonu

Polistirenin kimyasal modifikasyonunda ortalama molekül ağırlığı Mw=230000 olan lineer polistiren optimum şartta (Okudan, 1998) modifiye edildi. Optimum şarta göre; polistirenden (monomere göre) 0.05 mol (5,2 gram) alındı ve üç boyunlu balonda 70 mL kloroformda oda koşullarında çözüldü. Üzerine 0.01 mol (polistirene göre %20) anhidrit(PA, BA ve İBA) ilave edildikten sonra çözünene kadar(yaklaşık 1 saat) karıştırıldı. Çözülmüş polistiren-anhidrit karışımına sıcaklık değiştirilmeden 0,01 mol (1.26 ml) damla damla $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katalizörü ilave edildi ve 2 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen modifiye polistirenler metanol de çöktürüldü, vakumda 55°C de 5 saat süreyle kurutuldu (Okudan 1998).

Reaksiyonlar sonrasında propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistiren(PMPS), benzoik anhidritle modifiye edilmiş polistiren(BMPS) ve izobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistiren(İBMPS) sentezlenmiştir. Polistirenin anhidritlerle olan kimyasal reaksiyonunun mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



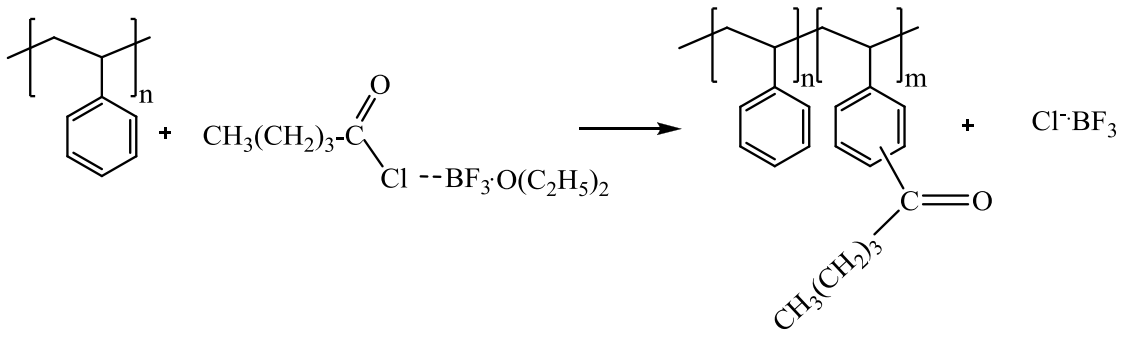


Şekil 3.1. Polistirenin anhidritlerle açilasyon reaksiyonu mekanizması

3.3.2. Polistirenin valeroilkloritle kimyasal modifikasyonu

1,30 g (12,5 mmol) polistiren alındı ve iki boyunlu balonda 20 ml kloroformda oda koşullarında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Üzerine 1,08 g (13,8 mmol) (polistirene göre %10 fazlası) valeroilklorit(VC)'in 20 ml kloroformda seyreltik çözeltisi ilave edildi. Polistiren-valeroilklorit karışımına sıcaklık değiştirilmeden 2,3 ml (18,0 mmol) $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katalizörü damla damla ilave edildi ve 2 saat daha karıştırıldıktan sonra valeroilklorid ile modifiye edilmiş polistiren(VMPS) metanol de çöktürüldü ve 70°C de 5 saat süreyle vakumda kurutuldu.

Polistirenin valeroilklorid ile kimyasal reaksiyonunun mekanizması da aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.2. Polistirenin valeroilklorit ile açilasyon reaksiyonu mekanizması

3.3.3. Polistirene bağlanan açil grubu miktarının tayini

Polistirenin farklı anhidritle kimyasal modifikasyon sonucu polimerin aromatik halkasına bağlanan açil grubunun miktarı, reaksiyon ortamında oluşan organik asidin (CH_3CH_2COOH vs.) 0,1 N KOH ile titrasyonundan hesaplanmaktadır.

Sıcaklık sabit olacak şekilde katalizörün ilavesi ile başlayan reaksiyondan 0. dakikada 2 mL numune alınır ve reaksiyonu durdurmak amacıyla alınan numune 10 mL saf su bulunan erlene konulur ve aşağıda anlatıldığı gibi titre edilir.

Katalizörün ilavesiyle numune alındıktan sonra, reaksiyonun tamamen sonlanması için 2 saat daha karıştırılır. Reaksiyon sonunda tekrar 2 mL numune alınır. Reaksiyon başlangıcında ve reaksiyon sonunda polistirene bağlanan açil grubu, reaksiyon ortamında oluşan organik asit miktarına bağlı olarak, asidin fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N KOH ile titre edilmesiyle tayin edilir. Aynı işlemlerle valeroilklorid reaksiyonunda da oluşan HCl'ün hesaplanmasıyla açil grubu miktarı bulunur.

Titrasyonda harcanan 0,1N KOH miktarından açillemeye giren propiyonik, benzoik ve izobütirik anhidritin ve valeroilkloridin mol miktarı hesaplanır:

$$\left[AA_{mol}\right] = \frac{\Delta V(mL).\ T_{KOH}\ .(g/mL).1000}{2_x Ma_{KOH}(g/mol)}$$

ΔV: İki numunedeki polistirenin ihtiva ettiği açil grubunun tayini için ortamda oluşan asitlerin titrasyonuna sarf olunan 0,1N KOH miktarı (mL).

T_{KOH} : 1 mL 0,1*N* KOH çözeltisinde olan KOH miktarı (g/mL).

MA_{KOH} : 56 g/mol

Anhidritin başlangıç mol miktarından açillemeye giren anhidritin % miktarı hesaplanır:

$$[AA_o] = \frac{n_{bas.}}{V_{coz}}$$

$[AA_o]$: Başlangıçtaki maddelerin(anhidritler ve valeroilklorid) mol miktarı(g/mol)

$n_{bas.}$: Reaksiyona giren maddelerin toplam mol miktarı

$V_{coz.}$: Çözeltinin hacmi

$$\%[AA_{mol}] = \frac{[AA_{mol}] \text{ x } 100}{[AA_o]}$$

$[AA_{mol}]$: Açillemeye giren propiyonik, benzoik, izobütirik anhidritin ve valeroilklorid mol miktarı(g/mol)

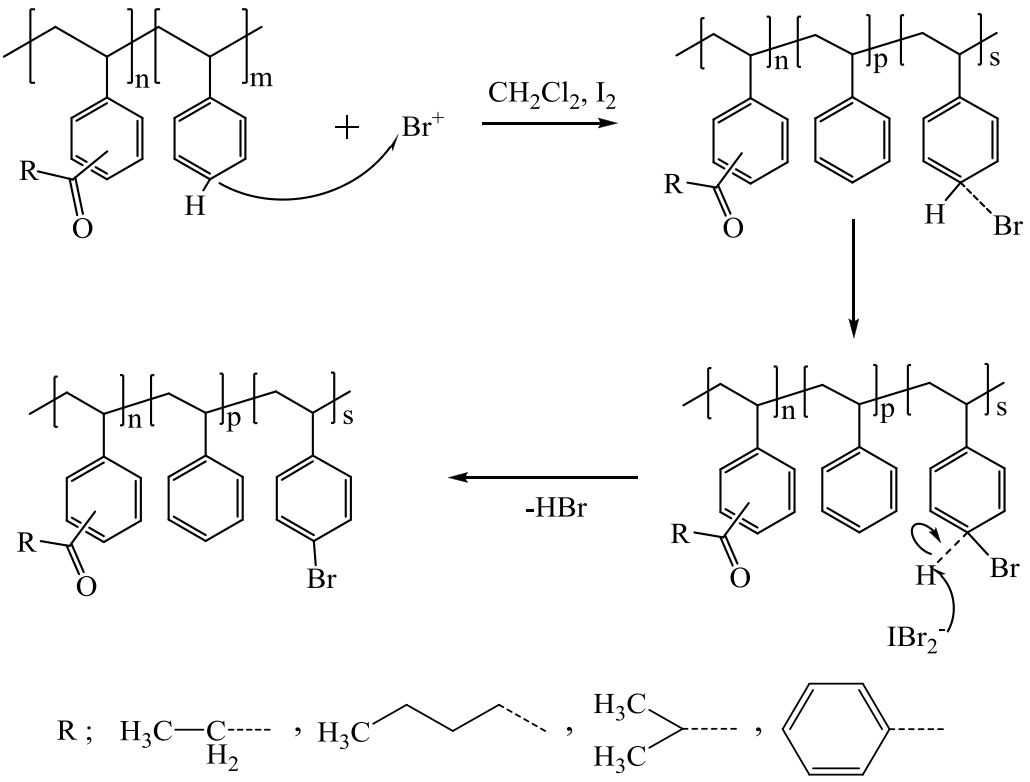
3.4. Modifiye Olmuş Polistirenin Bromlanması

Lineer polistirenin modifikasyonu sonucunda elde edilen açil gruplu polistirenin bromlanması optimum şarta göre yapılmıştır(Çakmak ve Coşkun, 2005). Deney iki boyunlu bir balonda geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Önce deney için kullanılan açil gruplu modifiye polistirenin farklılığına göre 5.66 gram(PMPS), 5.94 gram(BMPS), 5,78 gram(IBMPS) ve 5.9 gram(VMPS) (0,05 mol) alındı ve 90 ml CH_2Cl_2 de yarım saat karıştırılarak çözüldü. Polimer çözündükten sonra 7,62 gram I_2 (0.03 mol) katalizörü ilave edildi ve yarım saat daha karıştırıldı. Daha sonra 10 ml CH_2Cl_2 içinde 3 ml Br_2 (0,06 mol) damla damla ilave edildi ve 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen bromlanmış modifiye polistiren metanol ile çöktürüldü. Daha sonra saflaştırmak için tekrar 40 ml CH_2Cl_2 de çözüldü ve sulu KI çözeltisiyle ekstraksiyon yapıldı. Sulu KI fazına reaksiyona girmeyen brom alındı. Ekstraksiyon sonrasında bromlanmış modifiye polistiren metanol ile çöktürüldü, süzüldü ve önce oda koşullarında daha sonrada 70 $^{\circ}$C'de vakumda kurutuldu.

$$Br_2 + I_2 \rightleftharpoons 2IBr$$

$$IBr + Br_2 \rightleftharpoons IBr_3$$

$$IBr_3 \rightleftharpoons IBr_2^- + Br^+$$



Şekil 3.3. MPS'in bromlanma reaksiyon mekanizması

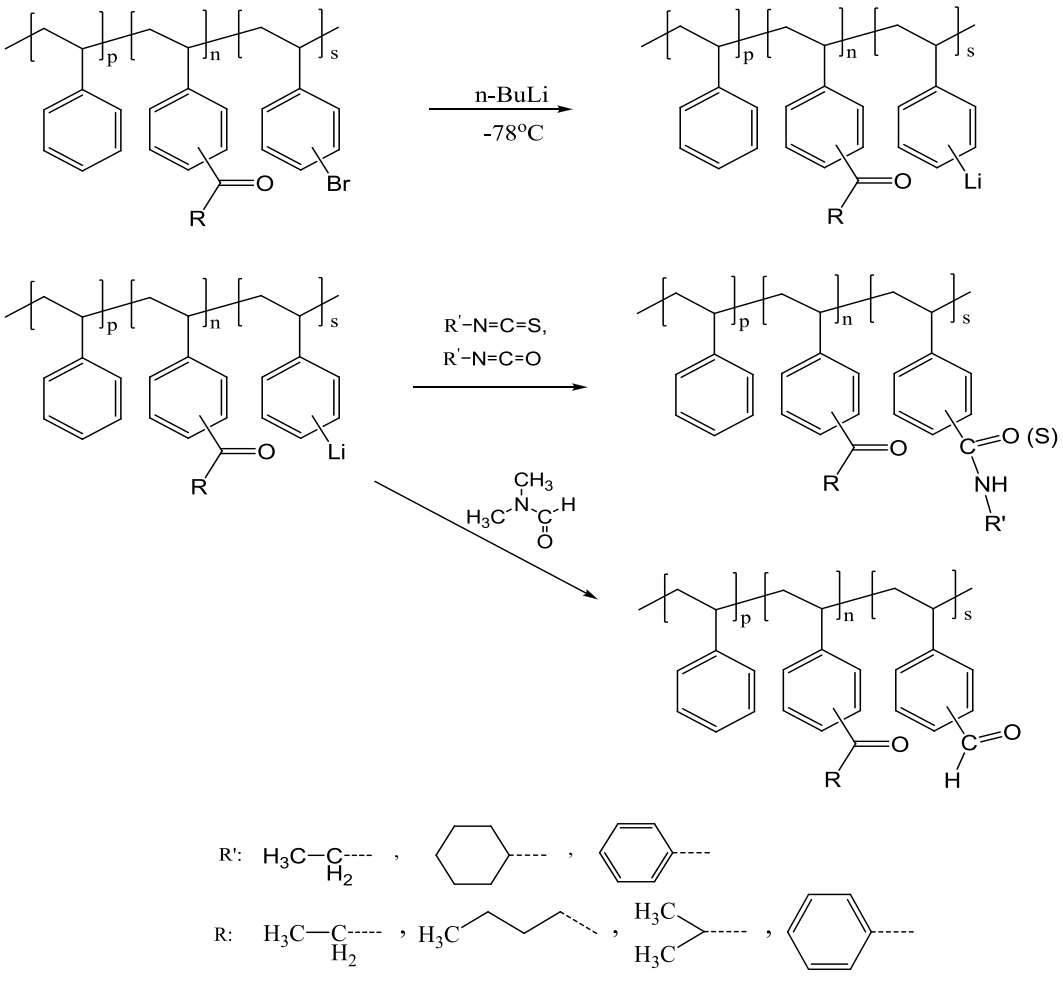
3.5. Modifiye Olmuş Polistirenin İkinci Modifikasyonu

3.5.1. Modifiye olmuş polistirenlerin N,N-dimetilformamid ve izo(tiyo)siyanat türevleriyle modifikasyonları

3 boyunlu 250 ml'lik balona damlatma hunisi, termometre ve azot gazı düzeneği birleştirildi. Deney düzeneği devar kabı içine yerleştirildi. Deneyde kullanılan THF destilasyonla NaH varlığında kurutuldu. 70 ml THF çözücüsünde, bromlanmış açil gruplu modifiye polistirenin farklılığına göre 10 mmol (1,53 gram Br-PMPS, 1,53 gram Br-BMPS, 1,55 gram Br-IBMPS ve 1,58 gram Br-VMPS) ilave edildi ve çözülmesi için yarım saat karıştırıldı. Sıcaklığı düşürmek için içinde aseton bulunan devar kabına sıvı azot konuldu, aynı zamanda kapalı reaksiyon düzeneğine sürekli olarak azot gazı verildi. Sıcaklık -78^{0}C ye geldiğinde 5ml THF içinde 10 mmol n-BuLi(4ml) katalizörü damla damla sıcaklık kontrol edilerek ilave edildi. n-BuLi ilavesi bittikten sonra 1 saat -78^{0}C'de karıştırıldı ve sonra 5ml THF çözücüsü içinde 10 mmol modifiye edeceğimiz elektrofil(N,N-dimetilformamid ve izo(tiyo)siyanat türevleri) damlatma hunisiyle damla damla ilave edildi. Daha sonra sıcaklık kontrol edilerek -78^{0}C'de 2 saat daha karıştırıldı. 2 saat sonunda ikinci kez modifiye edilmiş polistirenler metanol ile çöktürüldü, çöken

polimer önce oda koşullarında daha sonra da 70^0C'de vakumlu etüvde 5 saatte kurutuldu.

Reaksiyonlar sonrasında fenilizosiyanatla ikinci kez modifiye edilmiş polistirenler(FİS-PMPS, FİS-BMPS, FİS-İBMPS ve FİS-VMPS), fenilizotiyosiyanatla ikici kez modifiye edilmiş polistirenler(FİTS-PMPS, FİTS-BMPS, FİTS-İBMPS ve FİTS-VMPS), sikloheksilizosiyanatla ikinci kez modifiye edilmiş polistirenler(SHİS-PMPS, SHİS-BMPS, SHİS-İBMPS ve SHİS-VMPS), sikloheksilizotiyosiyanatla ikinci kez modifiye edilmiş polistirenler(SHİTS-PMPS, SHİTS-BMPS, SHİTS-İBMPS ve SHİTS-VMPS), etilizosiyanatla ikinci kez modifiye edilmiş polistirenler(EİS-PMPS, EİS-BMPS, EİS-İBMPS ve EİS-VMPS), etilizotiyosiyanatla ikinci kez modifiye edilmiş polistirenler(EİTS-PMPS, EİTS-BMPS, EİTS-İBMPS ve EİTS-VMPS) ve N,N-dimetilformamitle ikinci kez modifiye edilmiş polistirenler(DMF-PMPS, DMF-BMPS, DMF-İBMPS ve DMF-VMPS) sentezlenmiştir. Reaksiyon denklemi aşağıda gösterilmiştir:



Şekil 3.4. Br-MPS'lerin izo(tiyo)siyanat türevleri ve N,N-dimetilformamit ile reaksiyonu

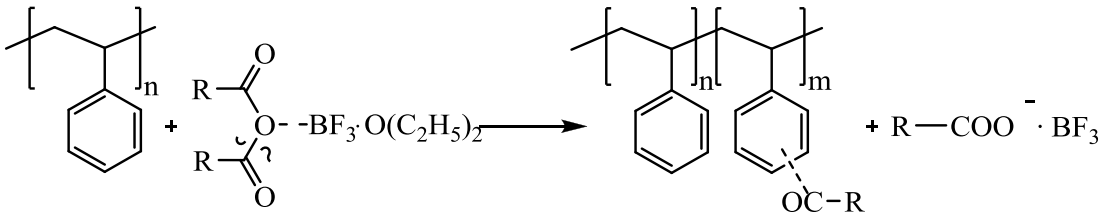
3.5.2. Açil gruplu modifiye polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleriyle reaksiyonundan oluşan ürünlerin veriminin belirlenmesi

Şekil 3.4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonda amit türevleri elde edildi. Gerçekleşen reaksiyonların verimleri elementel analiz sonucu ile belirlendi ve H-NMR spektrumlarıyla desteklendi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Polistirenin Açilasyonu

Polistirenin, anhidritlerle açilleşme reaksiyonu, katyonik katalizörler ortamında anhidrit grubunun kırılması ile başlamaktadır. Birinci basamakta anhidrit, Lewis asidi ile etkileşip bir kompleks meydana getirmektedir. İkinci basamakta bu kompleks polistirenle etkileşmekte, üçüncü basamakta ise BF_3 ve polistirenin aromatik halkasından bir hidrojenin ayrılmasıyla açilasyon grubu aromatik halkanın o- ve p-köşesine bağlanarak açilleşmeyi gerçekleştirmektedir.



Şekil 4.1. Halkalı yapıya sahip olmayan anhidritlerin reaksiyonu

4.1.1. Açilasyon sonucu A.S. ve %COOH değerlerinin hesaplanması

Ortalama molekül ağırlığı Mw=230000 olan polistiren, anhidritlerle $BF_3.O(C_2H_5)_2$ ortamında modifiye edilmiştir. Modifikasyon için aşağıdaki optimum şartta çalışılmıştır (Okudan 1998).

XA: BA, PA, İBA ve VC den herhangi biri

PS:XA: 1:0,20 mol veya XA - % 20 (Polistirene göre)

$BF_3.O(C_2H_5)_2$: % 100 XA'e göre

Sıcaklık: 20 °C

Reaksiyon süresi: 2 saat

Ortalama molekül ağırlığı Mw=230000 olan polistirenin optimum şartta modifiye edilmesi sonucu elde edilen modifiye polistirenlere bağlanan açil grubu miktarı titrasyon metoduyla hesaplandı.

Hesaplama reaksiyon ortamında oluşan asidin titre edilmesiyle aşağıdaki gibi bulunur.

$$[AA_{mol}] = \frac{\Delta V(mL).T_{KOH}(g/mL).1000}{2 \text{ x } Ma_{KOH}(g/mol)}$$

$[AA_{mol}]$: Açillemeye giren propiyonik, benzoik, izobütirik anhidrit ve valeroilklorit'in mol miktarı(g/mol)

ΔV: İki numunedeki polistirenin ihtiva ettiği açil grubunun tayini için ortamda oluşan asitlerin titrasyonunda sarf olunan 0,1N KOH miktarı (mL): 2,4 mL

T_{KOH} : 1 mL 0,0863N KOH çözeltisinde olan KOH miktarı (g/mL): $4.84.10^{-3}$ g/mL

Ma_{KOH} : 56,1 g/mol

Anhidritin başlangıç mol miktarından açillemeye giren anhidritin % miktarı hesaplanır:

$$[AA_o] = \frac{n_{bas.}}{V_{coz}}$$

$[AA_o]$: Başlangıçtaki maddelerin mol miktarı(mol)

$n_{bas.}$: Reaksiyona giren maddelerin toplam mol miktarı: 0.06 mol

$V_{coz.}$: Çözeltinin hacmi: 0.075 L

$$\%[AA_{mol}] = \frac{[AA_{mol}] \text{ x } 100}{[AA_o]}$$

Örnek olarak propiyonik anhidrit bağlı polistirene bağlanan açil grubu miktarını hesaplayalım:

$[AA_{mol}] = (2,4x4.84.10^{-3}x1000)/(2x56.1)$

$= 0,1035$ mol

$[AA_o] = 0,06/0.075 = 0,8$

$\%[AA_{mol}] = 0,1035x100/0,8$

$= \%12,9$

Modifiye polistirene bağlanan açil grubunun tekrarlanan biriminin bulunuşu da şöyledir;

Yine propiyonik anhidrit modifiyesini baz alırsak;

2 ml polimer çözeltisinde 11,62 mg(2,4 ml) KOH vardır buradan toplam çözeltide(75ml) 435 mg KOH olduğu bulunur. Toplam çözeltide de 5,2 g polistiren

vardır. 5,2 g polistirende 435 mg KOH varsa, 56100 mg KOH'e karşılık gelen değer 670 g polistirendir.

670 g polistirenin içinde 160 g fonksiyonlaşmış polistiren olduğuna göre;

670-160=510 g fonksiyonlaşmamış polistirene kalacaktır. Bir tek polistiren biriminin ağırlığı 104 g olduğuna göre;

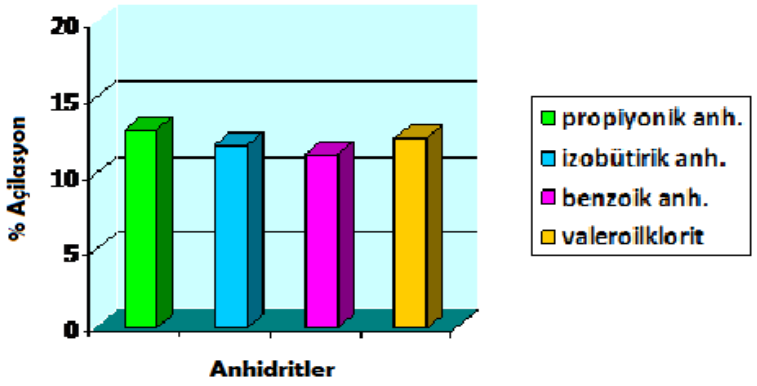
510/104≅5 tekrarlanan stiren birimlerinin değeri bulunmuş olur.

Buna göre polistirendeki aromatik halkalardan yaklaşık 6 tanesinin sadece birine açil grubu bağlanmaktadır(5 stiren + 1fonksiyonlaşmış polistiren).

Çizelge 4.1. Anhidritlerin modifikasyonu sonuçları

	[AAmol]	%[AAmol]	Tekrarlanan birim sayısı(n:m)
Propiyonik Anhidrit	0,1035	12,9	5:1
İzobütirik Anhidrit	0,0949	11,9	5:1
Benzoik Anhidrit	0,0906	11,3	6:1
Valeroilklorit	0,0992	12,4	5:1

Elde edilen verilere göre açilasyon reaksiyonunda en iyi verim propiyonik anhidrit modifikasyonundadır. Bunları sırasıyla valeroilklorit, izobutirik anhidrit ve benzoik anhidrit takip etmiştir.

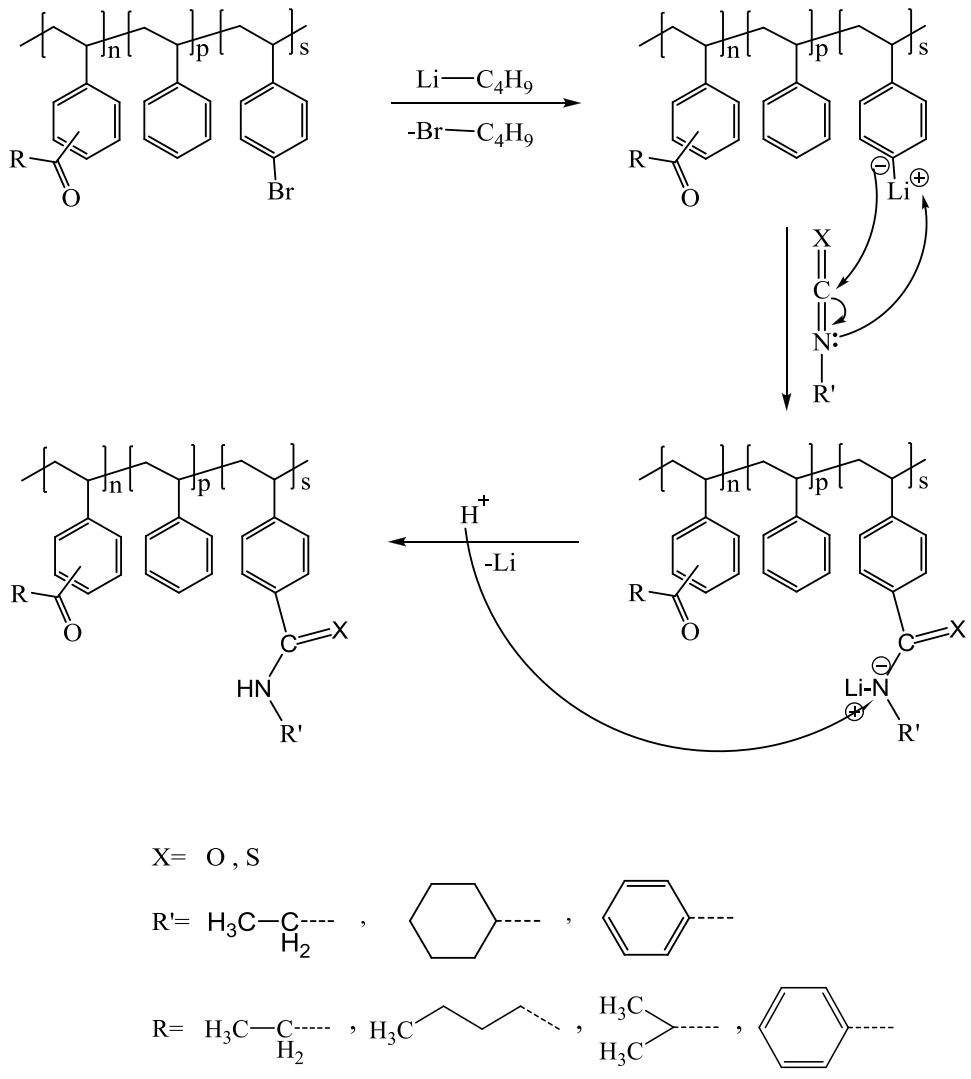


Şekil 4.2. Polistirene bağlanan anhidritlerin bağlanma yüzdeleri

4.2. Modifiye Polistirenlerin İzo(tiyo)siyanat Türevleriyle Modifikasyonu

Modifiye polistirenlerin izo(tiyo)siyanat türevleriyle ve N,N-dimetilformamid ile ikinci kez modifikasyonu kuvvetli bir baz olan n-BuLi katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Bunun için, modifiye polistirenin aromatik halkasına (bölüm 3.4 de belirtildiği gibi) bağlanan brom lityumla yer değiştirerek aromatik halkasında lityum içeren modifiye lityum polistiren elde edildi. İkinci basamakta organometal bileşik olan lityum polistiren izo(tiyo)siyanat türevlerindeki karbon-azot(-N=C=O) çift bağına katılma yaparak lityum tuzu olan amit ürünü oluşturuldu. Son basamakta da bu tuz asitlendirilerek amit türevli ürünler elde edildi.

Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir;



Şekil 4.3. MPs'nin izo(tiyo)siyanat türevleriyle reaksiyon mekanizması

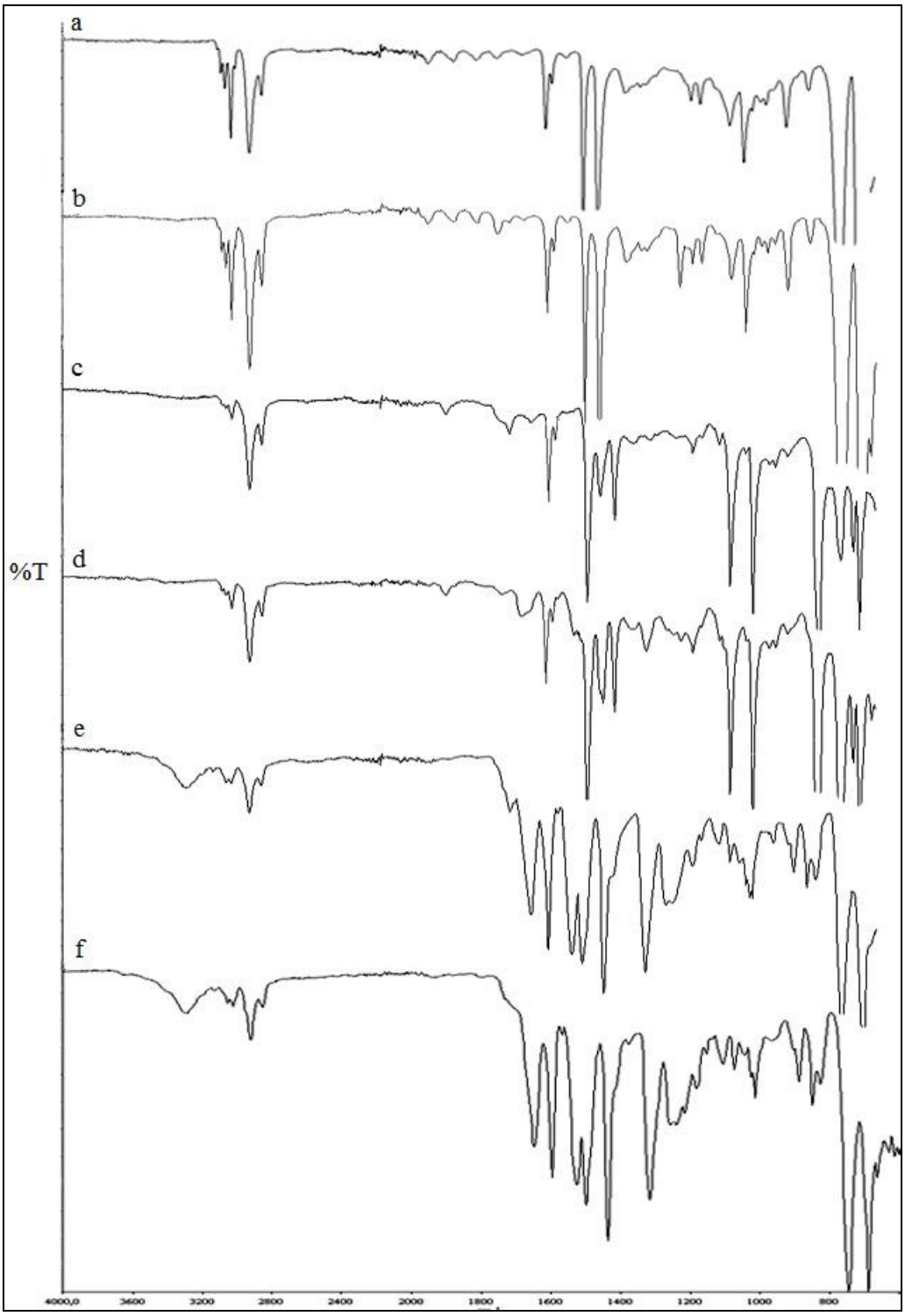
Açilllenmiş MPS'lerin izo(tiyo)siyanat ve türevleri ile reaksiyonu için optimum şart fenilizosiyanat ile yapılan deneyler sonucunda belirlenmiştir. Bunun için 5 mmol'den 15 mmol'e kadar polistiren kullanılmış, 2 mmol'den 25 mmol'e kadar farklı miktarlarda katalizör(n-BuLi) kullanılmış, reaksiyon süresi 1, 2 ve 3 saat olarak çalışılmış ve ayrıca reaksiyonlarda kullanılan fenilizosiyanat miktarı ise 5 mmol'den 25 mmol'e kadar değiştirilmiştir. Sonuçlar çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Fenilizosiyanatla optimum şartı bulmak için yapılan deneyler sonucu reaksiyon şartlarının reaksiyon verimine etkisi

Deney no	Polistiren (mmol)	Katalizör Miktarı (mmol)	Reaksiyon süresi (saat)	fenilizosiyanat miktarı (mmol)	N (%)
1	10	10	1	10	2,740
2*	10	10	2	10	4,380
3	10	10	3	10	4,278
4	10	5	2	10	-
5	10	25	2	10	4,224
6	10	10	2	5	2,242
7	10	10	2	25	4,212
8	10	2	2	10	-
9	5	10	2	10	3,068
10	15	10	2	10	4,252

*Optimum şart

Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi belirlenen optimum şart deney no 2 de olduğu gibidir. Ürünlerdeki % N miktarı elementel analiz sonuçlarına göre belirlenmiş olup, buna göre optimum şart; polistiren miktarı 10 mmol, katalizör miktarı 10 mmol, fenilizosiyanat miktarı da yine 10 mmol olarak bulunmuş ve reaksiyona giren maddelerin mol oranlarının 1:1:1 olduğu belirlenmiştir, ayrıca reaksiyon süresinin de 2 saat olduğu bulunmuştur. Bu sonucu FT-IR spektrumları (Şekil 4.4) desteklemektedir.

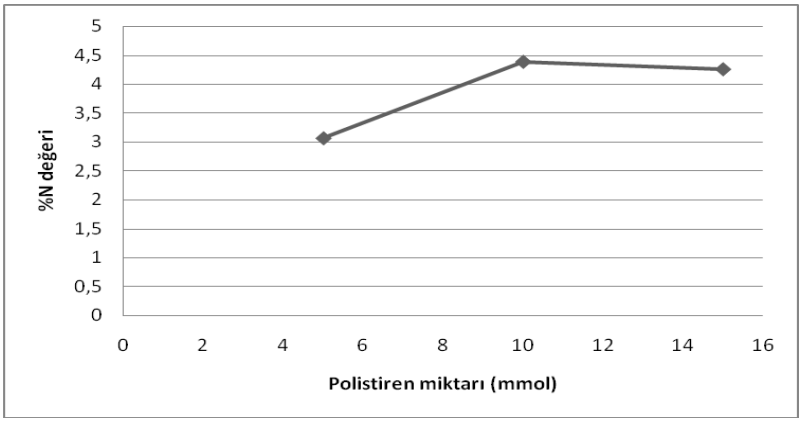


Şekil 4.4. Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin fenilizosiyanatla ikinci kez modifiye edilerek oluşan ürünün FT-IR spektrumları [a;polistiren, b;propiyonik anhidritle modifiye olmuş polistiren, c; 2 mmol n-BuLi, d;5 mmol n-BuLi, e;10 mmol n-BuLi, f; 25 mmol n-BuLi kullanılarak elde edilen ürünlerdir.]

Fenilizosiyanatın farklı katalizör miktarları kullanılarak modifiyesi sonucu oluşan ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde 2 ve 5 mmol katalizör kullanılarak

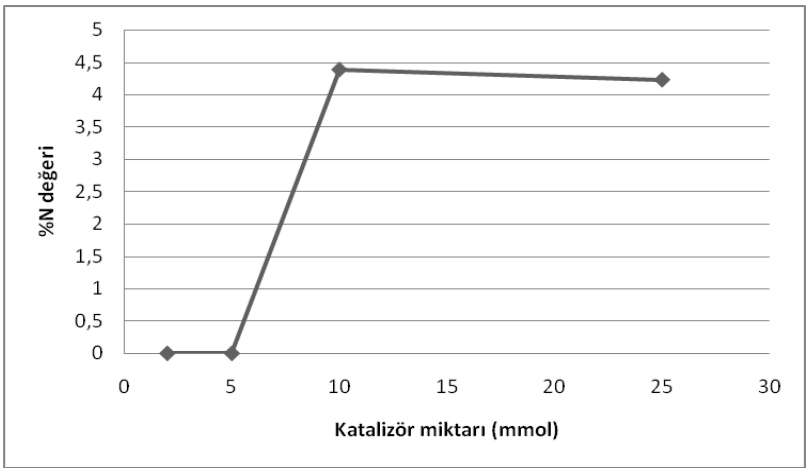
yapılan deneylerde(c ve d) propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin(b) FT-IR spektrumuna göre önemli bir değişme olmadığı, dolayısıyla reaksiyonun gerçekleşmediği, 10 ve 25 mmol katalizör miktarı ile yapılan deneylerin(e ve f) FT-IR spektrumlarında ise 3300 cm^{-1} civarında -NH gerilme titreşimi, 1650 cm^{-1} de amit -C=O gerilme titreşimi(1. Amit bandı), 1540 cm^{-1} de 2. Amid bandı(-NH) ve 1320cm^{-1} civarında da -CN gerilme titreşim pikleri görülmektedir. Bu piklerin varlığı da 10 ila 25 mmol katalizör miktarı arasında çalışıldığında reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 4.2 de görüldüğü gibi elementel analiz sonuçlarına göre belirlenen %N miktarı da optimum katalizör miktarının 10 mmol olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi kullanılan polimer miktarının %N değerine etki ettiği belirlenmiştir. Kullanılan polimer miktarının 5 mmol'dan 15 mmol'a kadar değiştirilmesine karşılık %N değeri %3,068 ile %4,380 arasında değişmektedir. Polimer miktarı değiştirilerek yapılan 2, 9 ve 10 numaralı deneylerinin %N değerlerine göre en yüksek değer 10 mmol polimer kullanılarak(2 nolu deney) elde edilmiştir.



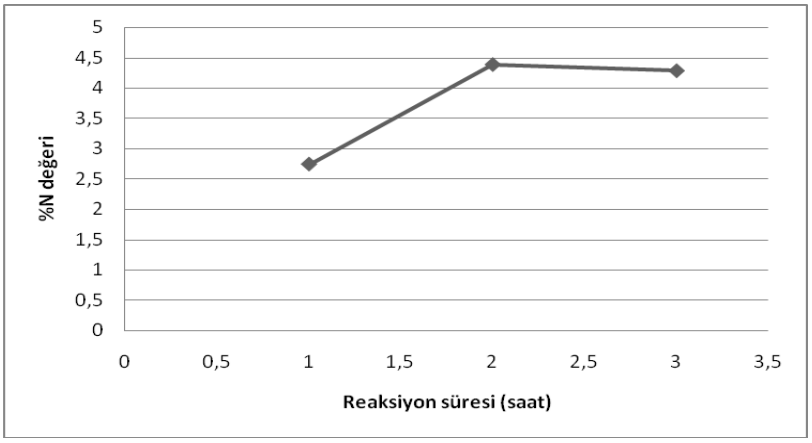
Şekil 4.5. %N değerinin polistiren miktarına göre değişimi

Katalizör miktarının etkisi incelenmek üzere 2, 4, 5 ve 8 numaralı deneyler yapılmış olup sırasıyla 10, 5, 25 ve 2 mmol katalizör kullanılmış olup %N değerleri yine sırasıyla %4.380, %0, %4.224 ve %0 olarak belirlenmiştir. Kullanılan katalizör miktarı 2 ve 5 mmol iken %N değeri tespit edilememiş olduğundan reaksiyonun gerçekleşmediği düşünülmektedir. Bunun yanında 10 mmol katalizör kullanıldığında en iyi %N değerine ulaşılmıştır.



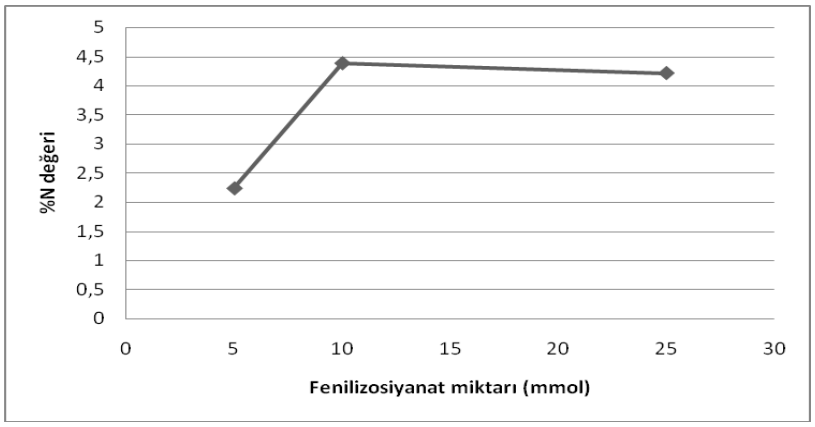
Şekil 4.6. %N değerinin katalizör miktarına göre değişimi

Reaksiyon süresinin etkisini belirlemek için 1, 2 ve 3 saat süreler kullanılmasına karşılık %N değerleri sırasıyla %2.740, %4,380 ve %4,278 olduğu bulunmuştur. Bu da reaksiyon süresinin değiştirilmesiyle yapılan 1, 2 ve 3 numaralı deneylerden en yüksek %N değeri 2 saat süreyle yapılan deneyde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. %N değerinin reaksiyon süresine göre değişimi

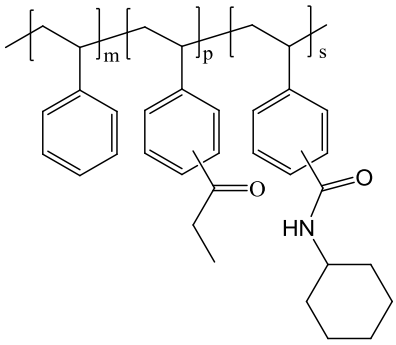
Reaktif olarak kullanılan fenilizosiyanat miktarının da %N değerine etki ettiği belirlenmiştir. Kullanılan fenilizosiyanat miktarı belirlemek için 2, 6 ve 7 deneyleri yapılmış olup 5 mmol'den 25 mmol'e kadar değiştirilmiş ve %2,242 den %4,380'e kadar %N değerleri bulunmuştur. Bu deneyler içinden en iyi %N değeri, katalizör miktarıyla eşdeğerde olan 2 nolu deneyde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8. %N değerinin fenilizosiyanat miktarına göre değişimi

Elementel analiz sonucunda bulunan % Azot değerlerinden polistirenin aromatik halkasına bağlanan ikinci fonksiyonel grubun tekrarlanma sayısı aşağıdaki gibi bulunur;

Örneğin propiyonik anhidrit(ilk modifikasyonda kullanılan modifikatör) ile modifiye olmuş polistirenin sikloheksilizosiyanatla(ikinci modifikasyonda kullanılan modifikatör) reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünü ele alalım;



Daha önceki sonuçlardan p=1 ve (m+s)=5 olduğunu bulmuştuk(çizelge 4.1)

s= x dersek m= (5-x) olur.

Toplam molekül ağırlığı: [104(5-x)]+160+229x

:680+125x

Toplam azot ağırlığı: 14x olur,

680+125x de 14x varsa,

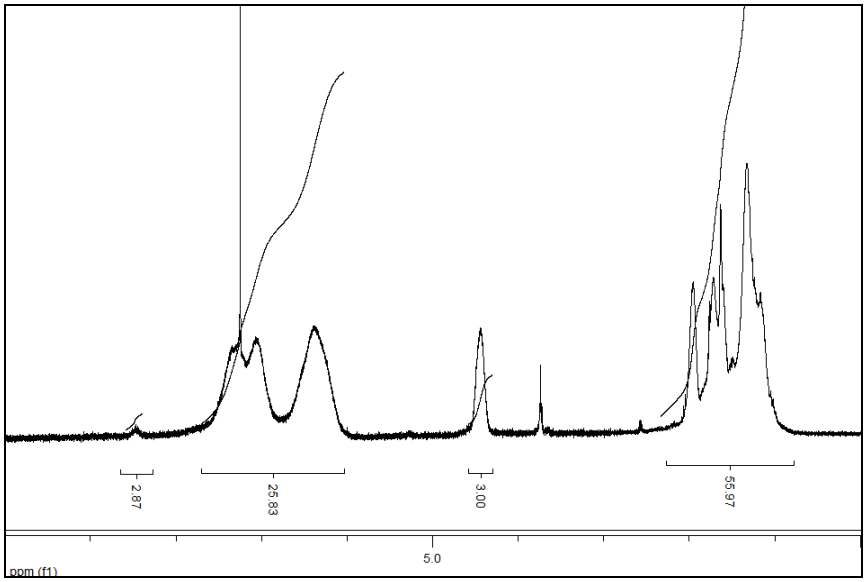
100 de 4,026 vardır

503,25x +2737,68= 1400x 896,75x= 2737,68

x= 3,05 ≅ 3

Yaklaşık olarak 6 aromatik halkadan 3 tanesine ikinci modifikasyon ürününün bağlandığı görülmektedir.

Buna göre, polistiren zincirinin 6 aromatik halkasının 1 tanesine açil grubu, 3 tanesine amit gruplu bileşik bağlanmaktadır, zincirde bulunan aromatik halkanın 2 tanesine ise herhangi bir grup bağlanmamıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre polistiren zincirindeki modifikasyon gruplarının miktarı; m:p:s=2:1:3 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca H-NMR spektrumları da bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.9. SHİS-PMPS'in ^{1}H-NMR spektrum integrasyonu

Şekil 4.9 da görüldüğü gibi SHİS-PMPS bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 4.5 ppm deki azota bağlı -CH'daki hidrojen sayısı 3 olarak alındığında; 1.0-2.5 ppm arasında görülen alifatik -CH_2 ve -CH_3'deki hidrojen sayısı 55.9, 6.2-7.4 ppm arasında görülen aromatik halkadaki hidrojenlerin sayısı 25.8 ve 8.4 ppm de görülen azota bağlı hidrojen sayısı ise 2.87 olarak bulunmuştur. Aynı bileşikte bulunması gereken aromatik hidrojen sayısı 26, alifatik hidrojen sayısı 53 ve azota bağlı hidrojen sayısı 3'tür. ^{1}H-NMR spektrumunda belirlenen değerlerin olması gereken değerlere yakınlığı dikkat çekmektedir.

Aromatik halkaya bağlanan ikinci modifikatörün bağlanma yüzdesini hesaplamak için; örneğin yine propiyonik anhidrit ile modifiye olmuş polistirenin sikloheksilizosiyanatla reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünü ele alalım;

Propiyonik anhidritle modifiye olmuş polistirenin sikloheksilizosiyanatla reaksiyonunda elde edilen ürünün(SHİS-PMPS) 6 aromatik halkasından 3,05'ine sikloheksilizosiyanat bağlandığını bulmuştuk;

6 aromatik halkanın 3,05'ine bağlandıysa,

100 de x'ine bağlanma olur

x= 100*3,05/6

x= 50,8 bulunur.

Yani polimerin %50,8'ine N içeren sikloheksilizosiyanat bağlanmıştır.

Modifiye olmuş polistirenlerin(PMPS, BMPS, IBMPS ve VMPS) siyanat türevleri(etilizosiyanat, etilizotiyosiyanat, fenilizosiyanat, fenilizotiyosiyanat, sikloheksilizosiyanat ve sikloheksilizotiyosiyanat) ile reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin % N değerleri, bağlanma sayıları ve dönüşüm yüzdeleri çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.3. PMPS'in siyanat türevleri ile reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin % N, m:p:s ve % dönüşüm değerleri

ÜRÜNLER	%N	m:p:s	Verim(%)
EİS-PMPS	4,868	1,86:1:3,14	52,4
EİTS-PMPS	4,244	2,20:1:2,80	46,6
FİS-PMPS	4,380	1,61:1:3,39	56,5
FİTS-PMPS	3,789	2,10:1:2,90	48,2
SHİS-PMPS	4,026	1,95:1:3,05	50,8
SHİTS-PMPS	3,587	2,27:1:2,73	45,5

Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi %N değerleri 3,587 ile 4,868 arasında değişmekte, en yüksek %N miktarı etilizosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürünü olmasına karşın en yüksek verim %56,5 ile fenilizotiyosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürününde, en düşük verimse %45,5 ile sikloheksilizosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürününde olmuştur. Verimler arasında görülen farklılığın reaksiyonlarda kullanılan izo(tiyo)siyanatlarda bulunan etil, sikloheksil ve fenil gruplarının, karbonil ve tiyonil'e olan etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. VMPS'in siyanat türevleri ile reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin % N, m:p:s ve % dönüşüm değerleri

ÜRÜNLER	%N	m:p:s	%
EİS-VMPS	4,584	1,98:1:3,02	50,4
EİTS-VMPS	3,930	2,37:1:2,63	43,8
FİS-VMPS	4,156	1,75:1:3,25	54,2
FİTS-VMPS	3,593	2,22:1:2,78	46,4
SHİS-VMPS	3,810	2,08:1:2,92	48,6
SHİTS-VMPS	3,353	2,44:1:2,56	42,6

Çizelge 4.4'de de aynı şekilde %54,2 ile en yüksek verim fenilizotiyosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürününde, %42,6 ile de en düşük verim sikloheksilizosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürününde olmuştur.

Çizelge 4.5. İBMPS'in siyanat türevleri ile reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin % N, m:p:s ve % dönüşüm değerleri

ÜRÜNLER	%N	m:p:s	%
EİS-İBMPS	4,512	2,10:1:2,90	48,3
EİTS-İBMPS	3,898	2,45:1:2,55	42,5
FİS-İBMPS	4,040	1,95:1:3,05	50,8
FİTS-İBMPS	3,554	2,32:1:2,68	44,7
SHİS-İBMPS	3,728	2,23:1:2,77	46,2
SHİTS-İBMPS	3,291	2,56:1:2,44	40,6

Çizelge 4.5'e baktığımızda da yine sonuç değişmiyor. %50,8 ile en yüksek verim fenilizotiyosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürününde, %40,6 ile de en düşük verim sikloheksilizosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürününde olmuştur.

Çizelge 4.6. BMPS'in siyanat türevleri ile reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin % N, m:p:s ve % dönüşüm değerleri

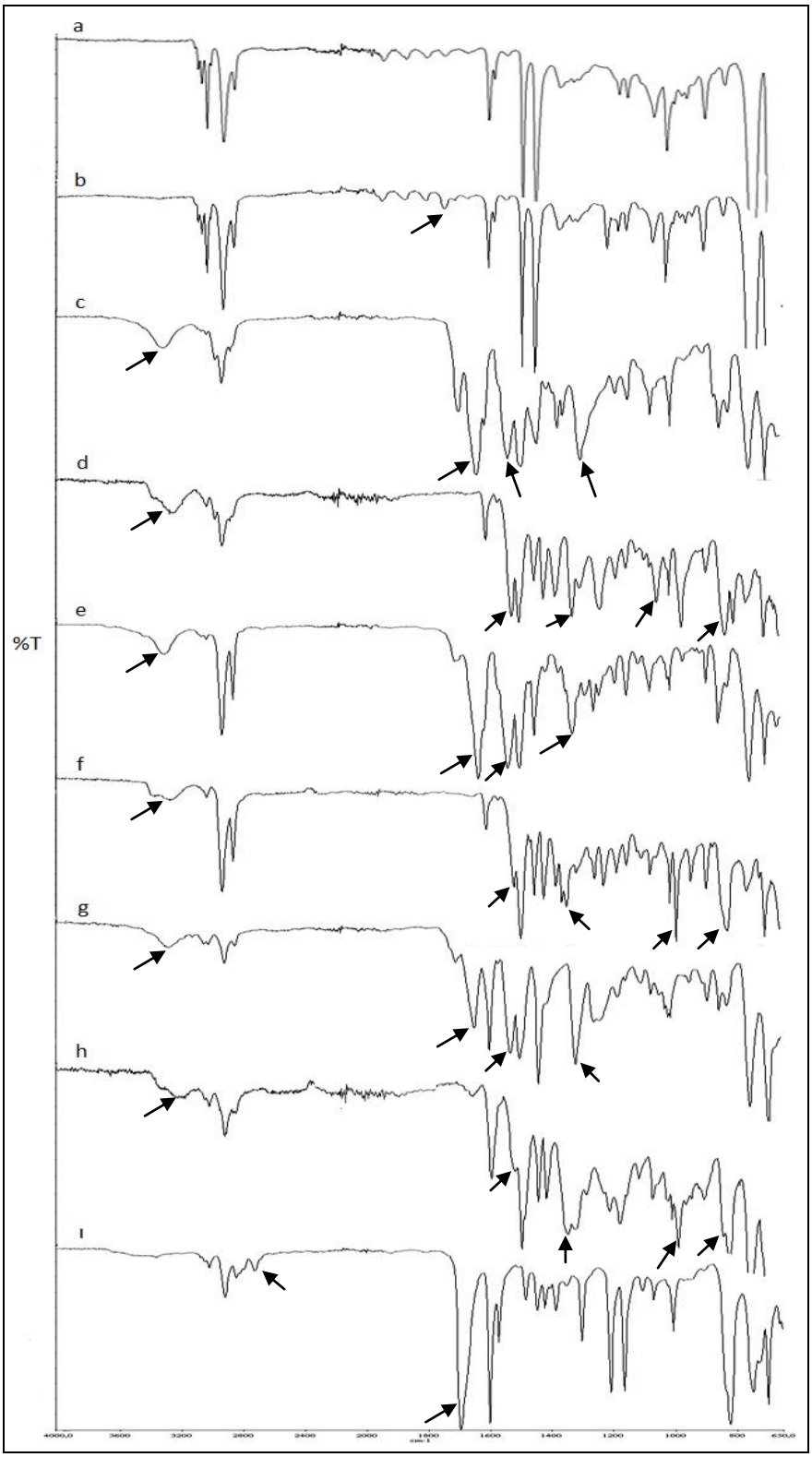
ÜRÜNLER	%N	m:p:s	%
EİS-BMPS	4,383	2,65:1:3,35	47,8
EİTS-BMPS	3,744	3,10:1:2,90	41,4
FİS-BMPS	3,582	2,94:1:3,06	49,6
FİTS-BMPS	3,357	3,05:1:2,95	43,7
SHİS-BMPS	3,621	2,82:1:3,18	45,4
SHİTS-BMPS	3,148	3,26:1:2,74	39,1

Çizelge 4.6'ya da baktığımızda da aynı şekilde fenilizotiyosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürününde %49,6 ile en yüksek verim, sikloheksilizosiyanatla yapılan ikinci modifikasyon ürününde de %39,1 ile en düşük verim olmuştur.

Sonuç olarak çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'yı birleştirirsek ürün veriminde ikinci modifikatörlerin etkisi olduğu kadar olmasa da birinci modifikatörlerinde etkisinin olduğu görülmektedir. Polimer zincirinde bulunan bu grupların sterik engellerinin etkili olduğu düşünülmektedir. Birinci modifikatörlerin verime etkisi en yüksekten en düşüğe doğru; propiyonik anhidrit, valeroilklorit, izobutirik anhidrit ve benzoik anhidrit olarak sıralanmaktadır. Aynı şekilde ikinci modifikatörlerin verime etkisine baktığımızda en yüksekten en düşüğe doğru; fenilizosiyanat, etilizosiyanat, sikloheksilizosiyanat, fenilizotiyosiyanat, etilizotiyosiyanat ve sikloheksilizotiyosiyanat olarak sıralanmaktadır.

4.3. FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumlarının Değerlendirilmesi

Propiyonik anhidrit ile modifiye edilen polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleri ve N,N-dimetilformamit ile ikinci modifikasyonu sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları şekil 4.10 da verilmiştir.



Şekil 4.10. Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin ikinci modifiye ürünlerinin FT-IR spektrumları [a; polistiren, b; PMPS, c; PMPS'in etilizosiyanatla modifiyesi, d; PMPS'in etilizotiyosiyanatla modifiyesi, e; PMPS'in sikloheksilizosiyanatla modifiyesi, f; PMPS'in sikloheksilizotiyosiyanatla modifiyesi, g; PMPS'in fenilizosiyanatla modifiyesi, h; PMPS'in fenilizotiyosiyanatla modifiyesi, ı; PMPS'in N,N-dimetilformamitle modifiyesi]

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi polistirenin FT-IR spektrumunda(a) görülmeyen ve propiyonik anhidritle modifiye olmuş polistirenin FT-IR spektrumunda(b) görülen 1742 cm^{-1} deki -C=O pikinin varlığı açilleme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

Modifiye polistirenin etilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(c) incelediğimizde, modifiye polistirende görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda 3310 cm^{-1} civarında görülen geniş pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, ayrıca yine modifiye polistirenin FT-IR spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda 1635 cm^{-1} de görülen pikin amit karboniline(1. Amit bandı), yine 1536 cm^{-1} de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim pikine aittir. 1300 cm^{-1} de görülen pikin ise 3. amit bandına(-CN) ait olduğu düşünülmektedir.

Modifiye polistirenin etilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(d) baktığımızda ise modifiye polistirenin(b) FT-IR spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda görülen piklerden; 3250 cm^{-1} deki pikin tiyoamit grubunda(-CS-NH) bulunan -NH grubuna, 1519 cm^{-1} (-NH + -CN) tiyoamid I pikine, 1323 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1233-826 cm^{-1} deki pikin ise -C=S'e ait olduğu düşünülmektedir.

Aynı polimerin sikloheksilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(e) baktığımızda propiyonik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenin(b) FT-IR spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda görülen 3300 cm^{-1} deki pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1629 cm^{-1} de görülen pikin amit karboniline ait olduğu(1. Amit bandı), 1534 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim pikine ait olduğu, 1325 cm^{-1} de görülen pikin -CN'a ait pik olduğu, ayrıca 2927 ve 2853 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundaki -CH ve $-CH_2$'lerden olduğu düşünülmektedir.

Sikloheksilizotiyosiyanatla elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(f) baktığımızda ise propiyonik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenden(b) farklı olarak 3265 cm^{-1} deki pikin tiyoamit grubundaki -NH'a, 1515 cm^{-1} (-NH + -CN) tiyoamid I pikine, 1343 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1223-821 cm^{-1} -C=S'e ait olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında 2925 ve 2852 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

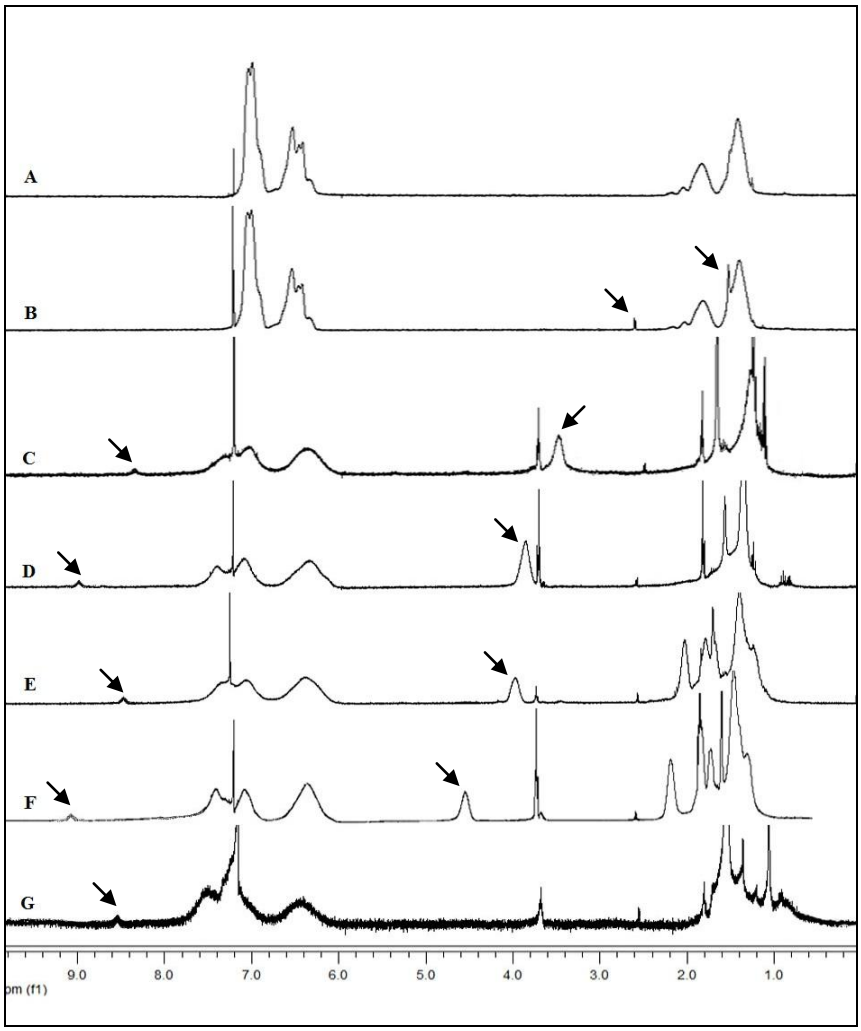
Fenilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün spektrumunu(g) incelediğimizde başlangıçtaki propiyonik anhidrit modifiyeli polistirenin(b) FT-IR

spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda görülen 3291 cm^{-1} de görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1648 cm^{-1} deki pikin amit -C=O grubuna(1. Amit bandı), 1529 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim pikine ait olduğu ve 1318 cm^{-1} de görülen pikinde -CN'a ait pik olduğu düşünülmektedir.

Fenilizotiyosiyanatla elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(h) baktığımızda ise başlangıç polimerinden farklı olarak görülen piklerden; 3225 cm^{-1} deki pikin -NH, 1516 cm^{-1} (-NH + -CN) tiyoamid I pikine, 1345 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1212-822 cm^{-1} -C=S'e ait olduğu düşünülmektedir.

Propiyonik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenin N,N-dimetilformamid ile reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(ı) incelediğimizde, başlangıç polimerinin FT-IR spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda 2730 cm^{-1} de görülen pikin aldehit grubundan gelen -C-H'a ait olduğu, 1696 cm^{-1} de görülen pikinde aldehitin -C=O grubuna ait olduğu düşünülmektedir.

Propiyonik anhidrit ile modifiye edilen polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleri ile ikinci modifikasyonu sonucu elde edilen ürünlerin ^{1}H-NMR spektrumları şekil 4.11 da verilmiştir(fenilizosiyanat ve N,N-dimetilformamitle elde edilen ürünler çözünmediğinden spektrumları alınamamıştır).



Şekil 4.11. Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin ikinci modifiye ürünlerinin ^{1}H-NMR spektrumları [A; polistiren, B; PMPS, C; PMPS'in etilizotiyosiyanatla modifiyesi, D; PMPS'in etilizosiyanatla modifiyesi, E; PMPS'in sikloheksilizotiyosiyanatla modifiyesi, F; PMPS'in sikloheksilizosiyanatla modifiyesi, G; PMPS'in fenilizotiyosiyanatla modifiyesi]

Şekil 4.11'daki ^{1}H-NMR spektrumlarına göre polistirenin(A) spektrumunda görülmeyen bununla beraber propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirende(B) 2,6 ppm'de ve 1,5 ppm'de yeni pikler görülmektedir. Bu pikler sırasıyla polistirene bağlanan açil grubundaki -CH_2 ve -CH_3'e aittir.

Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin etilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(C) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde hem polistirenin hem de propiyonik anhidritle modifiye edişmiş polistirenin ^{1}H-NMR spektrumlarında gözlenmeyen, 1.2, 3.6 ve 8,3 ppm'de yeni pikler görülmüştür. 1,2 ppm'de -NH'a bağlı etil grubundaki CH_3'e (-HNCH_2CH_3) ait pik ve 3,6 ppm'de yine aynı etil grubundaki–CH_2'ye (-HNCH_2CH_3) ait pik ve ayrıca 8,3 ppm'de –NH'a ait pik görülmektedir.

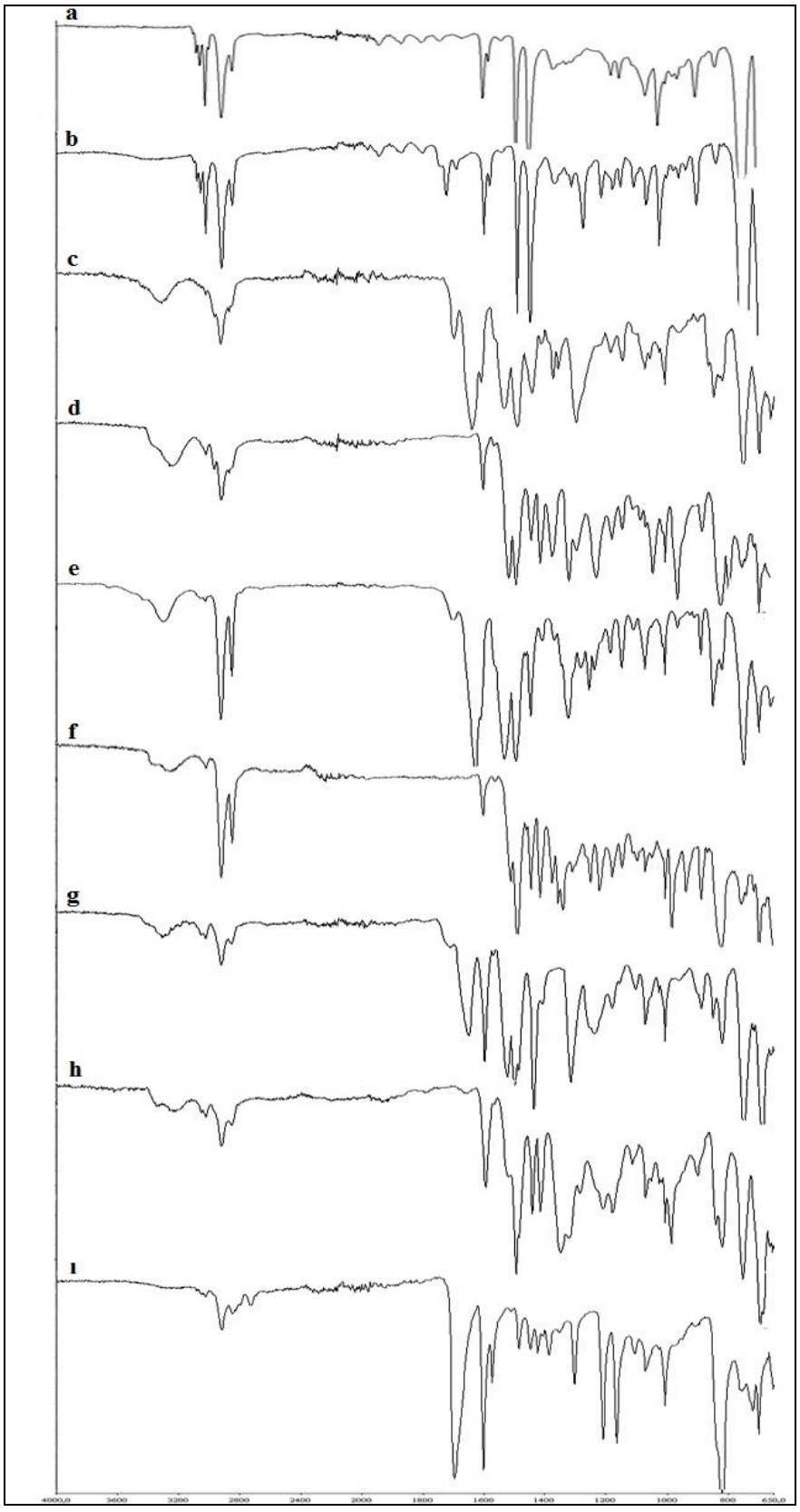
Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin etilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(D) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde yeni pikler belirlenmiştir. 1,25 ppm'de -NH'a bağlı etil grubundaki -CH_3'e ait pik ve 3,90 ppm'de yine aynı etil grubundaki -CH_2'ye ait pik görülmektedir. Ayrıca 8.9 ppm'de görülen pik -NH pikidir.

Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin sikloheksilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(E) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 1,2-2,1 ppm arasında sikloheksilden kaynaklanan -CH_2'lere ait yeni pikler gözlenmektedir. 3,9 ppm'de görülen pikin -NH'a bağlı olan -CH'a ait olduğu düşünülmektedir. Sikloheksilizotiyosiyanattan gelen -NH'a ait pik ise 8,4 ppm'de görülmektedir.

Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin sikloheksilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(F) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 1,2-2,2 ppm arasında sikloheksilden kaynaklanan -CH_2'lere ait yeni pikler gözlenmektedir. -NH'a bağlı olan -CH'a ait pikin 4,5 ppm'de görülen pik olduğu düşünülmektedir. -NH'a ait pik ise 9,1 ppm'de görülmektedir.

Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin fenilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(G) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde hem polistirenin hem de propiyonik anhidritle modifiye edişmiş polistirenin ^{1}H-NMR spektrumlarında gözlenmeyen 8,5 ppm'de -NH'a ait yeni bir pik gözlenmektedir. Şekil 4.10'daki C, D, E ve F ile ifade edilen bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumlarında 3,5-4,5 ppm'de gözlenen -CH ve -CH_2'lere ait pikler bu spektrumda gözlenmemektedir. Buda hem diğer bileşiklerin hem de bu bileşiğin doğruluğunu göstermektedir.

Benzoik anhidrit ile modifiye edilen polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleri ve N,N-dimetilformamit ile ikinci modifikasyonu sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları da şekil 4.12 de verilmiştir.



Şekil 4.12. Benzoik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin ikinci modifiye ürünlerinin FT-IR spektrumları [a; polistiren, b; BMPS, c; BMPS'in etilizosiyanatla modifiyesi, d; BMPS'in etilizotiyosiyanatla modifiyesi, e; BMPS'in sikloheksilizosiyanatla modifiyesi, f; BMPS'in sikloheksilizotiyosiyanatla modifiyesi, g; BMPS'in fenilizosiyanatla modifiyesi, h; BMPS'in fenilizotiyosiyanatla modifiyesi, ı; BMPS'in N,N-dimetilformamidle modifiyesi]

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi polistirenin FT-IR spektrumunda(a) görülmeyen ve benzoik anhidritle modifiye olmuş polistirenin FT-IR spektrumunda(b) görülen 1724 cm^{-1} deki -C=O pikinin varlığı açilleme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

BMPS'in etilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(c) incelediğimizde, modifiye polistirende görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda 3321 cm^{-1} civarında görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1640 cm^{-1}de görülen pikin amit karboniline ait olduğu(1. Amit bandı) ve 1533 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel 2. Amit bandının (-NH) deformasyon titreşim pikine aittir. Bunlara ilaveten 1299 cm^{-1} de -CN'a ait pik görülmektedir.

BMPS'in etilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(d) baktığımızda ise modifiye polistirenin(b) FT-IR spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda görülen piklerden; 3243 cm^{-1} deki pikin tiyoamit grubunda(-CS-NH) bulunan -NH grubuna, 1520 cm^{-1} tiyoamid I (-NH + -CN) pikine, 1323 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1234-824 cm^{-1} -C=S'e ait olduğu düşünülmektedir.

BMPS'in sikloheksilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(e) baktığımızda 3303 cm^{-1} civarında görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1629 cm^{-1} de görülen pikin amit karboniline ait olduğu(1. Amit bandı), 1534 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim pikine ait olduğu, 1325 cm^{-1} de görülen pikin -CN'e ait pik olduğu, ayrıca 2927 ve 2853 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundaki -CH ve -CH_2'lerden olduğu düşünülmektedir.

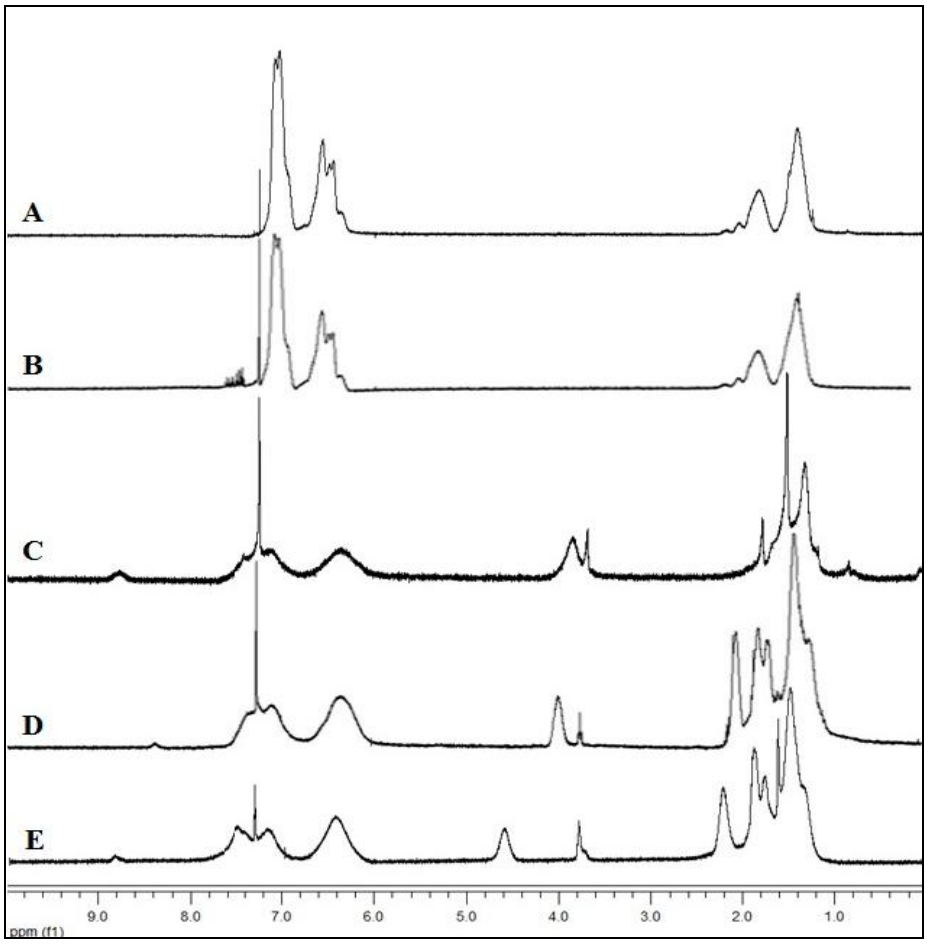
Sikloheksilizotiyosiyanatla elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(f) baktığımızda ise benzoik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenden(b) farklı olarak 3260 cm^{-1} deki pikin tiyoamit grubundaki -NH'a, 1516 cm^{-1} civarında (-NH + -CN) tiyoamid I pikine, 1342 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1223-823 cm^{-1} -C=S'e ait olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında 2924 ve 2851 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Fenilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün spektrumunu(g) incelediğimizde 3306 cm^{-1} de görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1650 cm^{-1} deki pikin amit -C=O grubuna(1. Amit bandı), 1524 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) pikine ait olduğu ve 1316 cm^{-1} de görülen pikinde -CN'e ait pik olduğu düşünülmektedir.

Fenilizotiyosiyanatla elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(h) baktığımızda ise başlangıç polimerinden farklı olarak görülen piklerden; 3235 cm^{-1} deki pikin -NH, 1515 cm^{-1} civarında (-NH + -CN) tiyoamid I pikine, 1350 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1227-820 cm^{-1} -C=S'e ait olduğu düşünülmektedir.

Benzoik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenin N,N-dimetilformamid ile reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(ı) incelediğimizde, 2729 cm^{-1} de görülen pikin aldehit grubundan gelen -CH'a ait olduğu, 1697 cm^{-1} de görülen pikinde aldehitin -C=O grubuna ait olduğu düşünülmektedir.

Benzoik anhidrit ile modifiye edilen polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleri ile ikinci modifikasyonu sonucu elde edilen ürünlerin ^{1}H-NMR spektrumları şekil 4.13 da verilmiştir(etilizotiyosiyanat, fenilizotiyosiyanat, fenilizosiyanat ve N,N-dimetilformamitle elde edilen ürünler çözünmediğinden spektrumları alınamamıştır).



Şekil 4.13. Benzoik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin ikinci modifiye ürünlerinin ^{1}H-NMR spektrumları [A; polistiren, B; BMPS, C; BMPS'in etilizosiyanatla modifiyesi, D; BMPS'in sikloheksilizotiyosiyanatla modifiyesi, E; BMPS'in sikloheksilizosiyanatla modifiyesi]

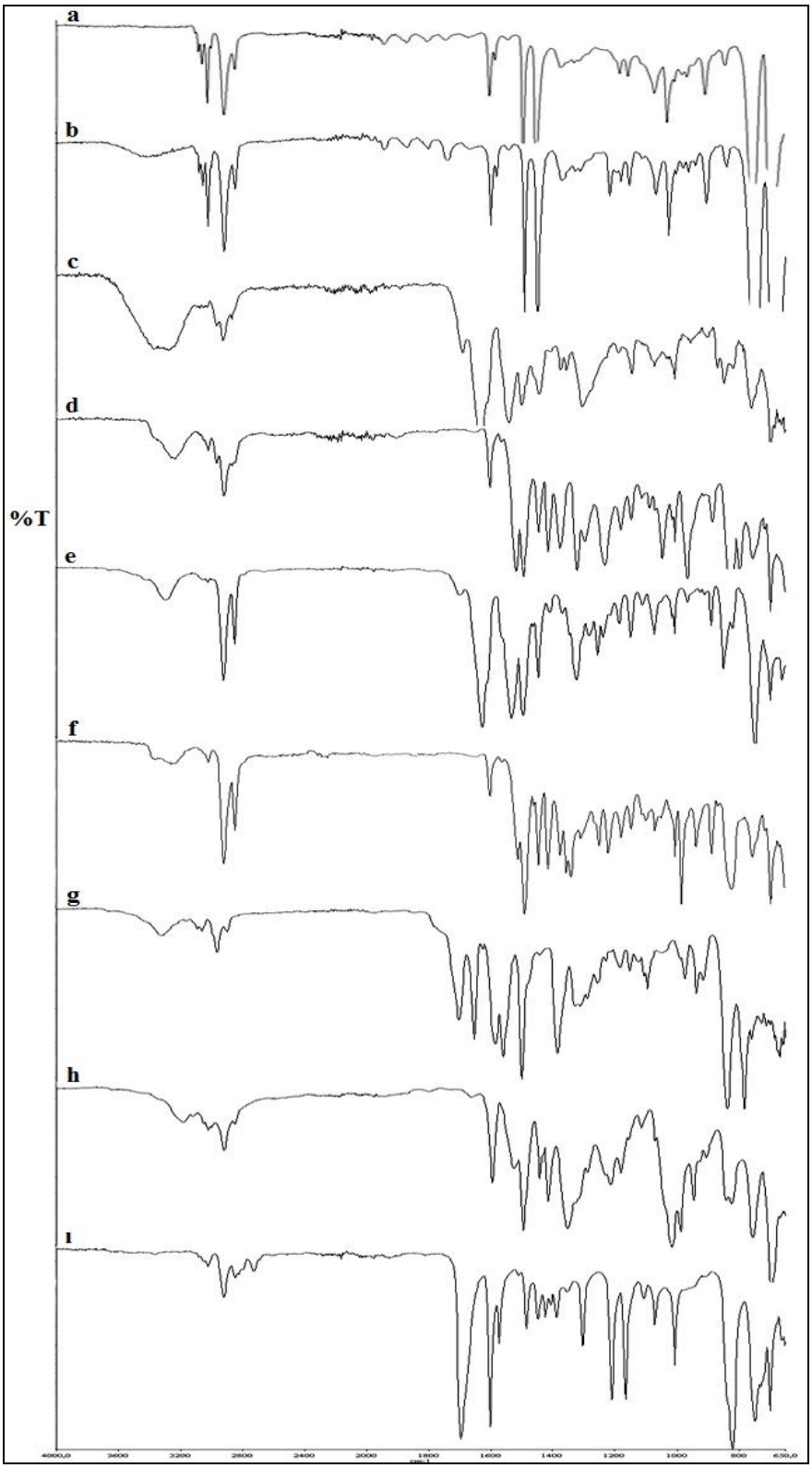
Şekil 4.13'deki ^{1}H-NMR spektrumlarına göre polistirenin(A) spektrumunda görülmeyen fakat benzoik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin spektrumunda (B) görülen 7,4-7,7 ppm arasındaki yeni pikler benzoil grubundaki aromatik -CH'lara aittir.

Benzoik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin etilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(C) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde de yeni pikler belirlenmiştir. 1,5 ppm'de -NH'a bağlı etil grubundaki -CH_3'e ait pik ve 3,95 ppm'de yine aynı etil grubundaki -CH_2'ye ait pik görülmektedir. Ayrıca 8,8 ppm'de görülen pik -NH pikidir.

Benzoik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin sikloheksilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(D) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 1,4-2,1 ppm arasında sikloheksilden kaynaklanan -CH_2'lere ait yeni pikler gözlenmektedir. 4,1 ppm'de görülen pikin -NH'a bağlı olan -CH'a ve 8,4 ppm'de görülen pikinde -NH'a ait olduğu düşünülmektedir.

Benzoik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin sikloheksilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(E) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde yine 1,4-2,2 ppm arasında görülen yeni piklerin sikloheksilden kaynaklanan -CH_2'lere, 4,6 ppm'de görülen pikin -NH'a bağlı olan -CH'a ve 8,9 ppm'de görülen pikinde -NH'a ait pik olduğu düşünülmektedir.

İzobutirik anhidrit ile modifiye edilen polistirenin siyanat türevleri ve N,N-dimetilformamit ile ikinci modifikasyonu sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları da şekil 4.14 de verilmiştir.



Şekil 4.14. İzobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin ikinci modifiye ürünlerinin FT-IR spektrumları [a; polistiren, b; IBMPS, c; IBMPS'in etilizosiyanatla modifiyesi, d; IBMPS'in etilizotiyosiyanatla modifiyesi, e; IBMPS'in sikloheksilizosiyanatla modifiyesi, f; IBMPS'in sikloheksilizotiyosiyanatla modifiyesi, g; IBMPS'in fenilizosiyanatla modifiyesi, h; IBMPS'in fenilizotiyosiyanatla modifiyesi, ı; IBMPS'in N,N-dimetilformamitle modifiyesi]

Şekil 4.14'e baktığımızda polistirenin FT-IR spektrumunda(a) görülmeyen ve izobutirik anhidritle modifiye olmuş polistirenin FT-IR spektrumunda(b) görülen 1739 cm^{-1} deki -C=O pikinin varlığı açilleme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

IBMPS'in etilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(c) incelediğimizde, modifiye polistirende görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda 3291 cm^{-1} civarında görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, yine 1634 cm^{-1}de görülen pikin amit karboniline ait olduğu(1. Amit bandı) ve 1542 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Bunlara ilaveten 1306 cm^{-1} de -CN'a ait pik görülmektedir.

IBMPS'in etilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(d) baktığımızda ise modifiye polistirenin(b) FT-IR spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda görülen piklerden; 3245 cm^{-1} deki pikin tiyoamit grubunda(-CS-NH) bulunan -NH grubuna, 1519 cm^{-1} tiyoamid I (-NH + -CN) pikine, 1323 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1234-829 cm^{-1} -C=S pikine ait olduğu düşünülmektedir.

IBMPS'in sikloheksilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(e) incelediğimizde ise 3303 cm^{-1} civarında görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1629 cm^{-1} de görülen pikin amit karboniline ait olduğu(1. Amit bandı), 1536 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim pikine ait olduğu, 1325 cm^{-1} de görülen pikin -CN'a ait pik olduğu, ayrıca 2927 ve 2853 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundaki -CH ve -CH_2'lerden olduğu düşünülmektedir.

Sikloheksilizotiyosiyanatla elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(f) baktığımızda ise izobutirik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenden(b) farklı olarak 3260 cm^{-1} deki pikin tiyoamit grubundaki –NH pikine, 1514 cm^{-1} tiyoamid I (-NH + -CN) pikine, 1343 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1223-825 cm^{-1} -C=S pikine ait olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında 2926 ve 2852 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

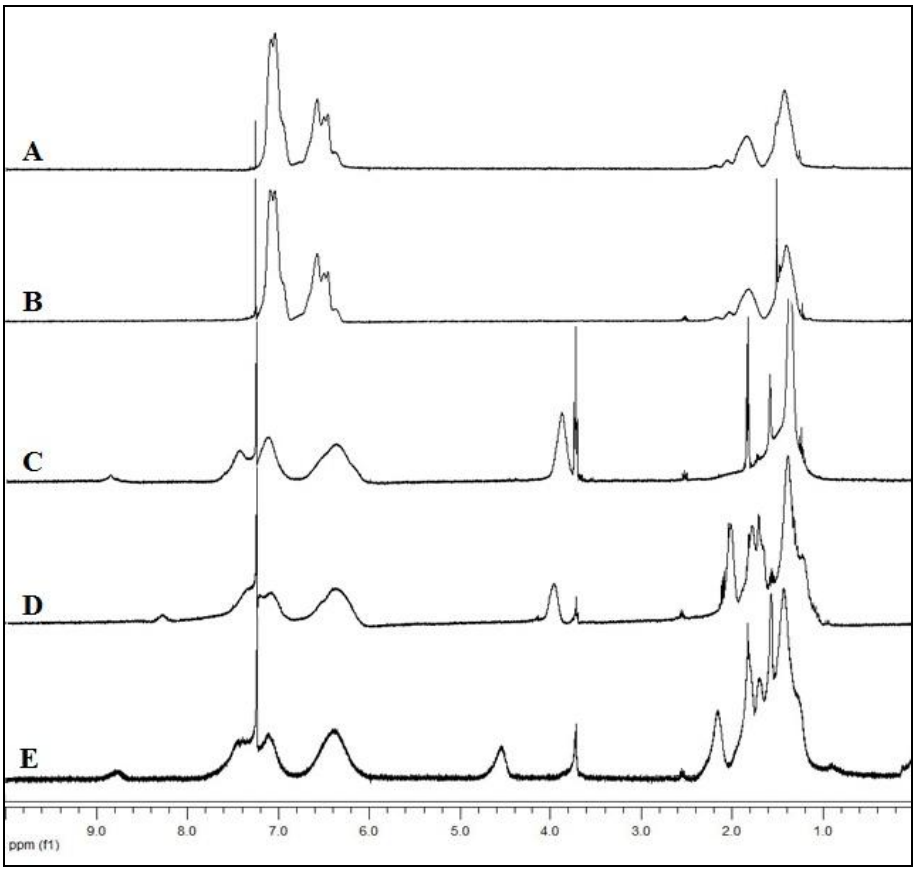
Fenilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün spektrumunu(g) incelediğimizde, 3300 cm^{-1} de görülen pikin yine sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1647 cm^{-1} deki pikin amit -C=O grubuna(1. Amit bandı), 1526 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim

pikine ait olduğu ve 1318 cm^{-1} de görülen pikinde -CN'a ait pik olduğu düşünülmektedir.

Fenilizotiyosiyanatla elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(h) baktığımızda ise 3186 cm^{-1} deki pikin -NH, 1526 cm^{-1} tiyoamid I (-NH + -CN) pikine, 1353 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1215-824 cm^{-1} -C=S pikine ait olduğu düşünülmektedir.

İzobutirik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenin N,N-dimetilformamid ile reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(ı) incelediğimizde, başlangıç polimerinin FT-IR spektrumundan farklı olarak görülen 2732 cm^{-1} deki pikin aldehit grubundan gelen -CH'a ait olduğu, 1697 cm^{-1} deki pikinde aldehitin -C=O grubuna ait olduğu düşünülmektedir.

İzobutirik anhidrit ile modifiye edilen polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleri ile ikinci modifikasyonu sonucu elde edilen ürünlerin ^{1}H-NMR spektrumları şekil 4.15 de verilmiştir(etilizotiyosiyanat, fenilizotiyosiyanat, fenilizosiyanat ve N,N-dimetilformamitle elde edilen ürünler çözünmediğinden spektrumları alınamamıştır).



Şekil 4.15. İzobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin ikinci modifiye ürünlerinin ^{1}H-NMR spektrumları [A; polistiren, B; İBMPS, C; İBMPS'in etilizosiyanatla modifiyesi, D; İBMPS'in sikloheksilizotiyosiyanatla modifiyesi, E; İBMPS'in sikloheksilizosiyanatla modifiyesi]

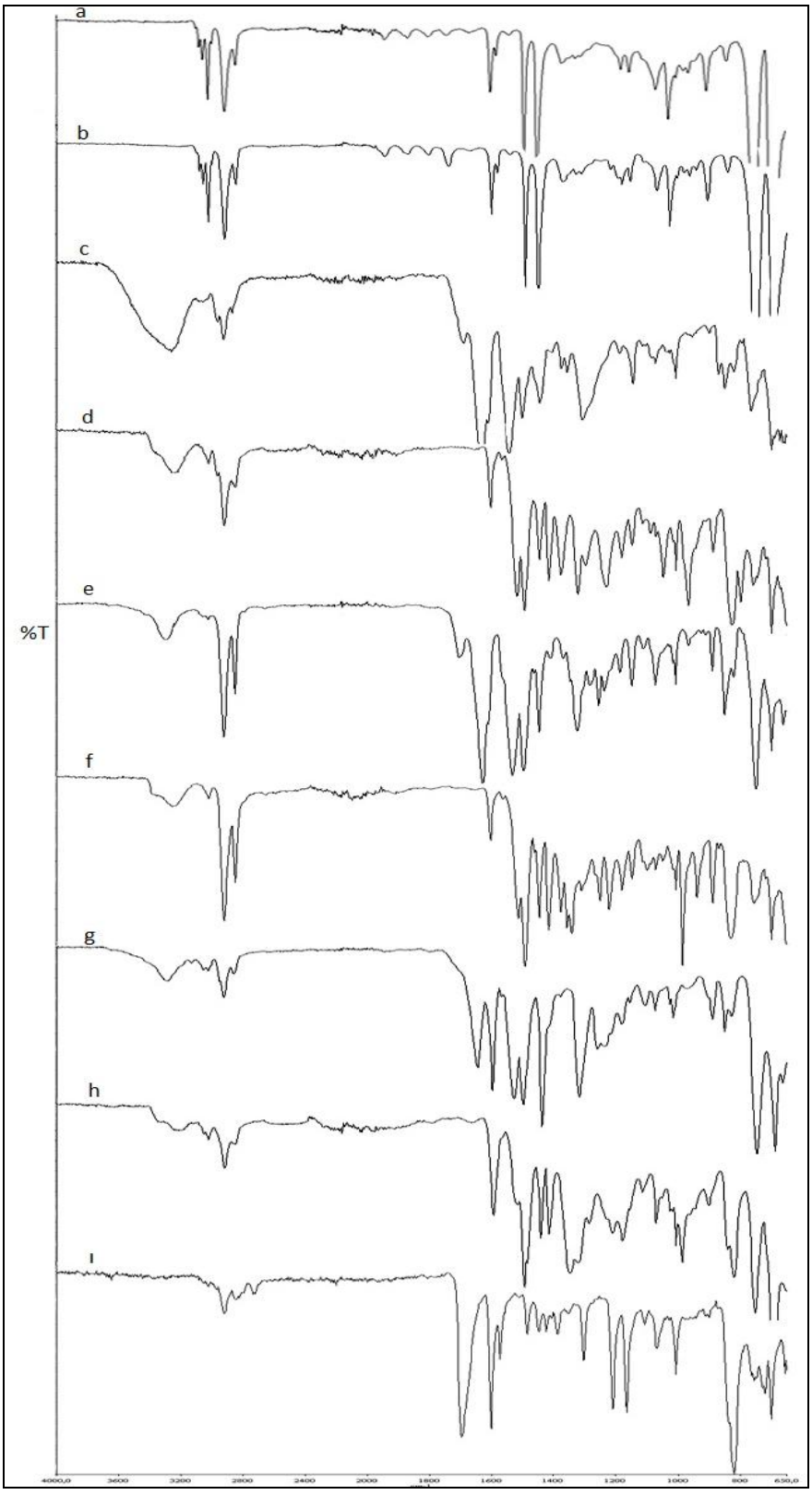
Şekil 4.15'de görüldüğü gibi ^{1}H-NMR spektrumlarına göre polistirenin(A) spektrumundan farklı olarak izobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin spektrumunda(B) yeni pikler görülmektedir. Bu pikler 2,5 ppm deki izobutil grubunun -CH piki ve 1,5 ppm deki pik de yine aynı grubun -CH_3 piki olduğu düşünülmektedir.

İzobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin etilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(C) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde de yeni pikler belirlenmiştir. 1,6 ppm'de -NH'a bağlı etil grubundaki -CH_3'e ait pik ve 3,90 ppm'de yine aynı etil grubundaki -CH_2'ye ait pik görülmektedir. Ayrıca 8,8 ppm'de görülen pik -NH pikidir.

İzobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin sikloheksilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(D) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 1,4-2,2 ppm arasında sikloheksilden kaynaklanan -CH_2'lere ait yeni pikler gözlenmektedir. 4,0 ppm'de görülen pikin -NH'a bağlı olan -CH'a ve 8,3 ppm'de görülen pikinde -NH'a ait olduğu düşünülmektedir.

İzobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin sikloheksilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün(E) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde yine 1,4-2,4 ppm arasında görülen yeni piklerin sikloheksilden kaynaklanan -CH_2'lere, 4,6 ppm'de görülen pikin -NH'a bağlı olan -CH'a ve 8,8 ppm'de görülen pikinde -NH'a ait pik olduğu düşünülmektedir.

Valeroilklorit ile modifiye edilen polistirenin izo(tiyo)siyanat türevleri ve N,N-dimetilformamit ile ikinci modifikasyonu sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları da şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Valeroilkloritle modifiye edilmiş polistirenin ikinci modifiye ürünlerinin FT-IR spektrumları [a; polistiren, b; VMPS, c; VMPS'in etilizosiyanatla modifiyesi, d; VMPS'in etilizotiyosiyanatla modifiyesi, e; VMPS'in sikloheksilizosiyanatla modifiyesi, f; VMPS'in sikloheksilizotiyosiyanatla modifiyesi, g; VMPS'in fenilizosiyanatla modifiyesi, h; VMPS'in fenilizotiyosiyanatla modifiyesi, ı;VMPS'in N,N-dimetilformamitle modifiyesi]

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi polistirenin FT-IR spektrumunda(a) görülmeyen ve valeroilkloritle modifiye olmuş polistirenin FT-IR spektrumunda(b) görülen 1737 cm^{-1} deki -C=O pikinin varlığı açilleme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

VMPS'in etilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(c) incelediğimizde, modifiye polistirende görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda 3261 cm^{-1} civarında görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, ayrıca yine modifiye polistirenin FT-IR spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda 1633 cm^{-1}de görülen pikin amit karboniline ait olduğu(1. Amit bandı), yine 1543 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim pikine aittir. Bunlara ilaveten 1308 cm^{-1} de -CN'a ait pik görülmektedir.

VMPS'in etilizotiyosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(d) baktığımızda ise modifiye polistirenin(b) FT-IR spektrumunda görülmeyen ama ürünün FT-IR spektrumunda görülen piklerden; 3245 cm^{-1} deki pikin tiyoamit grubunda(-CS-NH) bulunan -NH grubuna, 1519 cm^{-1} tiyoamid I (-NH + -CN) pikine, 1323 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1232-828 cm^{-1} -C=S pikine ait olduğu düşünülmektedir.

Aynı polimerin sikloheksilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(e) baktığımızda, 3301 cm^{-1} civarında görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1629 cm^{-1} de görülen pikin amit karboniline ait olduğu(1. Amit bandı), 1535 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim pikine ait olduğu, 1325 cm^{-1} de görülen pikin -CN'a ait pik olduğu, ayrıca 2927 ve 2853 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundaki -CH ve -CH_2'lerden olduğu düşünülmektedir.

Sikloheksilizotiyosiyanatla elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(f) baktığımızda ise valeroilkloritle modifiye edilmiş polistirenden(b) farklı olarak 3255 cm^{-1} deki pikin tiyoamit grubundaki -NH'a, 1515 cm^{-1} tiyoamid I (-NH + -CN) pikine, 1343 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1223-830 cm^{-1} -C=S pikine ait olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında 2925 ve 2852 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Fenilizosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün spektrumunu(g) incelediğimizde, 3285 cm^{-1} de görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1646 cm^{-1} deki pikin amit -C=O grubuna(1. Amit bandı), 1528 cm^{-1}de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH(2. Amit bandı) deformasyon titreşim

pikine ait olduğu ve 1319 cm^{-1} de görülen pikinde -CN'a ait pik olduğu düşünülmektedir.

Fenilizotiyosiyanatla elde edilen ürünün FT-IR spektrumuna(h) baktığımızda ise başlangıç polimerinden farklı olarak görülen piklerden; 3210 cm^{-1} deki pikin -NH, 1524 cm^{-1} tiyoamid I (-NH + -CN) pikine, 1349 cm^{-1} (-N-C=S) tiyoamid II pikine, 1212-821 cm^{-1} -C=S pikine ait olduğu düşünülmektedir.

Valeroilklorit ile modifiye edilmiş polistirenin N,N-dimetilformamid ile reaksiyonundan elde edilen ürünün FT-IR spektrumunu(ı) incelediğimizde, başlangıç polimerinin FT-IR farklı olarak 2729 cm^{-1} de görülen pikin aldehit grubundan gelen -CH'a ait olduğu, 1698 cm^{-1} de görülen pikinde aldehitin -C=O grubuna ait olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada polistiren, kimyasal modifikasyon metoduyla farklı anhidritler ve valeroilklorid modifiye edilmiş ve modifikasyon sonucu karboksil gruplu ve bir farklı grup daha içeren modifiye polistirenler sentezlenmiştir. Polistirenin birinci modifikasyonu Lewis Asidi [$BF_3.O(C_2H_5)_2$] katalizörü ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen karboksil gruplu modifiye polistirenlerin yanında polistirenin reaksiyona girmemiş halkalarından izo(tiyo)siyanat türevleri ve N,N-dimetilformamid ile ikinci bir modifikasyon daha yapılmıştır.

Açilasyon deneylerinde optimum şartlar kullanılmıştır.

Polistirenin açilasyon reaksiyonlarından elde edilen modifiye polistirenlerin tekrarlanan birim sayıları 5:1 ile 6:1 arasında değişmektedir. Deneyde kullanılan anhidritler arasında en fazla miktarda açilasyon reaksiyonu veren propiyonik anhidrit olmuştur.

Açilasyon ürününde; FT-IR spektrum değerleri, 1742 (γC=O); 1601, 1492, 1451, 906, 840, 730 ve 705 (Fenil p.); 1660 (γC=C); 2850–3150 (γCH ve CH_2);cm^{-1} 'dır. ^{1}H-NMR verileri ise propiyonik anhidritte δ:2,6 ppm (-CH_2), δ:1,5 ppm (-CH_3); benzoik anhidritte δ:7,4-7,8 ppm (Ar: -CH), izobutirik anhidritte δ:2,5 ppm (-CH-), δ:1,5 ppm (-CH_3) valeroilkloritde δ:2,4 ppm (-CH_2), δ:0,90 ppm (-CH_3) de pikler gözlendi.

İzo(tiyo)siyanat türevleri ve N,N-dimetilformamid ile yapılan çalışmalarda katalizörün miktarı, polimerin miktarı, reaktifin miktarı ve reaksiyon süresi reaksiyonu etkileyen faktörlerdir. Kullanılan miktarın optimum şartta belirlenen miktarından az veya fazla kullanılması reaksiyon verimini düşürmektedir. Optimum şart değerleri; katalizör miktarı; 10 mmol, polimer miktarı; 10 mmol, reaktif miktarı; 10 mmol ve reaksiyon süresi de 2 saat olarak belirlenmiştir.

İkinci modifikasyon sonucunda elde edilen ürünlerin FT-IR spektrum değerleri; MPS, izosiyanat türevleri ile modifiye edildiğinde, 3300-3250 (γN-H); 1650-1625 (amit γC=O); 1540-1520 (2. amit bandı); 1400-1300 (γC-N) pikleri, MPS, izotiyosiyanat türevleri ile modifiye edildiğinde, 3250-3150 (γN-H); 1535-1510 (1. tiyoamit bandı); 1350-1320 (2. tiyoamit bandı); 1223-823 (γS=O) pikleri ve MPS, N,N-dimetilformamit

ile modifiye edildiğinde de, 2780-2730 (aldehit γC-H); 1697 (aldehit γC=O) pikleri gözlendi.

^{1}H-NMR verileri; MPS, etilizosiyanatla modifiye edildiğinde, δ:3,90 ppm (-NH-$\underline{CH_2}$CH3), δ:1,25 ppm (-NH-$CH_2\underline{CH_3}$), δ:8,9 ppm (-NH); MPS, etilizotiyosiyanatla modifiye edildiğinde, δ:3,60 ppm (NH-$\underline{CH_2}$CH3), δ:1,2 ppm (NH-$CH_2\underline{CH_3}$), δ:8,3 ppm (-NH); MPS, sikloheksilizosiyanatla modifiye edildiğinde, δ:1,2-2,2 (–CH_2), δ:4,5 ppm (NH–$\underline{CH}$-), δ:9,1 ppm (-NH); MPS, sikloheksilizotiyosiyanatla modifiye edildiğinde, δ:1,2-2,1 ppm (-CH_2), δ:3,9 ppm (NH-CH-), δ:8,4 ppm (-NH); MPS, fenilizotiyosiyanatla modifiye edildiğinde, δ:8,5 ppm (-NH) de pikler gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; farklı anhidritler kullanılarak polistiren modifiye edilmiş ve modifiye olmuş polistirenin açillenmemiş aromatik halkaları tekrar izosiyanat türevleri ve N,N-dimetilformamitle modifiyesi gerçekleştirilmiş, bu yolla yeni tür modifiye polistirenlerin sentezlenmesinin mümkün olacağı ve polistirenin kulanım alanlarının daha da genişletilebileceği tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

Elde edilen ürünlerin fiziko-mekanik özellikleri, darbeye, ışığa, yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılığı, adezyon kuvveti ve korozyona karşı dayanıklılığı çalışılarak polistirenin kaplama malzemesi olarak kullanımı incelenebilir. Ayrıca ürünlerin yapısında bulunan karbonil ve azot fonksiyonel gruplarından dolayı membran çalışmalarında değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

Aynacı, E., 2009, (aminometil)polistirene takılı schiff bazı ve o'nun Ni(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve β-galaktosidaz enziminin immobilizasyon özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, Ankara.

Basan, S., 2001. Polimer Kimyası, *Cumhuriyet Üniversitesi*, Sivas.

Beşergil, B., 2002, Polimer Kimyası, *Celal Bayar Üniversitesi*, Manisa.

Beffor, S. and Glozman, R., 1979, Anion exchange resins prepared from polystyrene crosslinked via Friedel-Crafts reactions, *Appl. Polm. Sci.*, 2147-2157.

Braun, D., 1959, *Makromol. Chem.*, 30, 85-98.

Braun, D., 1970, Polistirenin kimyasal değişiklikleri, *Kunststoffe*, 50, 375.

Chen, H., Li, J. and Li, H., 2008, Preparation and characterization of maleic anhydride modified syndiotactic polystyrene, *Iranian Polymer Journal*, 17 (9), 703-710.

Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, P. and Valentini, G., 1989, Polymer effect on catalyses by macromolecules transition metal complexes, *Journal of Macromoleculer Science-Chemistry*, A26 (2-3):327-347.

Çakmak, İ., Coşkun, M., 2005, Polistiren halkası üzerinde bir bromlama çalışması, *F.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi,* 17(2), 455-461.

Farrall, M.J. and Frechet, J.M.J., 1976, *J. Org. Chem.*, 41, 3877-3882

Frechet, J.M.J., Smet, M.D., Farrall, M.J., 1979. *J. Org. Chem.* 44.

Frect, J.M., Smet, M.D. and Faral, M.J., 1979, Functionalization of crosslinked polystyrene resin. *Polymer*, 20, 675-680.

Frederick, C. L., 1966, American patent:3,234,196.

Garney, A.K. and Leavitt, F.C., 1967, Proces for acylation of alkenyl aromatic polymers, *USA Pattend Application*, 3304294.

Gibson, W., 1980, Chemical modification of polymers sulfonation of polystyrene surfaces, *Macromolecules*, 13, 34-41.

George, A. and Hancek, R., 1972, Modified polymers, *USA Pattend Application*, 127737.

Hazer, B., 1993, Polimer teknolojisi, *K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi*, Trabzon.

Hartmann, M. and Hartmut, K., 1977, Uber die bromonierung von polystyrol, *Makromol. Chem.*, 78, 383-388.

Hulsbergen, F.B. 1977. *J. Mol. Catal*., 3, 47-50.

Itsuno, S., Tanaka, S. and Hirao A., 2002, Preparation of Polymer-Supported Benzyllithium Reagents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12, 1853–1856.

Jose, L. and Rajasekhoran, V.N., 1996, Catalyse-like activity of divinylbenzene (DVB)-cross linked polyakrilamide supported amino metal complexes, *Europan Polymer Journal*, 32 (12):1431-1435.

Kenyon, W. O. and Waugh, G. P., 1955, Polyvinylacetophenone: preparation, reactions and depolymerization, *J. Polymer Science*, 32, 83-88.

Kenyon, W.O., Wough, G.P. 1958. *J. Polym. Sci*., 32, 83.

Kumari, K.A. and Sreekumar, 1995, Polymeric acyl transfer reagents: synthesis of amides using polystyrene supported oximino esters, *Polymer*, 171-176.

Kurbanova, R. A., Mirzaoğlu, R., Akovalı, G., Rzaev, Z.M. O., Karataş, İ. and Okudan, A., 1996, Side-chain functionalization of polystyrene with maleic anhydride in the presence of lewis acids, *J. App. Polym. Sci.*, 59, 235-241.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Kara, H. 1995. Polimer kimyası deneyler ve analizler, *S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, No:15, Konya.

Kurbanova(a), R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Uçan, H.İ., 1997, Polimer ve plastikler teknolojisi, *S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Konya.

Kurbanova, R., Okudan, A., Mirzaoğlu, R., Kurbanov, S., Karataş, İ., Ersöz, M., Özcan, E., Ahmedova, G. and Pamuk, V., 1998, Effects of the functionals groups of polystyrene on its adhesion improvoment and corrsion resistance, *J. Adh. Sci. Techn.*, 947.

Kurbanova(b), R.A., Mirzaoğlu, R., Kurbanov, S., Karataş, İ., Pamuk, V., Özcan, E., Okudan, A. and Güler, E., 1997, Functionalization of polystyrene and adhesion studies, *J. Adh. Sci. Techn*., 105-112.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V., Aliyeva, D.N., 1976, Polistirenin açilleşmesinin incelenmesi, *Plast. Massy*., 9, 70-73.

Li, J. and Li, H., 2004, Functionalization of syndiotactic polystyrene with succinic anhydride in the presence of aluminum chloride, *European Polymer Journal*, 41, 823–829

Losev, İ.P. and Trostyanskaya, E.B., 1971, Sentetik Polimerler Kimyası, Moskova.

Maurya, M.R., Kumar, A., Manikandan, P. and Chand, S., 2004, Synthesis and characterization and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group, *Applied Catalyses*, A:General, 277 (1-2):45-53.

Memmedov, F.A. and Zeynalova Z., 1981, Plastik kütlelerin teknolojisi, 70-83, Bakü.

Mets, D. V. and Mersobian R.B., 1971, Alkylation of polystyrene by isopropyl chloride, *J. Polum. Sei.*, p. 2115.

Mirzaoğlu, R., Kurbanova, R. and M. Ersöz, M., 1997. Handbook of Engineering Polymeric Materials, *Nicholas P., Cheremisimoff, (Ed.)* 259-276, Marcer Dekker, New York.

Mogno, A., 1977, Phosforalkylation of polystyrene, *J. Polym.Sci.*, p. 513-519.

Nurkeeva, Z.S., Khutoryanskiy, V.V., Mun, A.G., Sherbakova, M.V., Ivanschenko, A.T. and Aitkhozhina, N.A., 2004, Polycomplexes of poly(acrylic acid) with streptomycin sulfate and their antibacterial activity, *Europan Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutic*, 57 (2):245-249.

Okudan, A., 1998, Blok polistirenin katyonik katalizörler ortamında maleik anhidritle kimyasal modifikasyonun ve kullanım alanlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Onder, I. L. and Okudan A., 2012, Functionalization of Polystyrene with Cyclic Anhydrides and their Spectroscopic, Adhesive and Corrosive Characterizations, *Intern. Polymer processing* XXVII 2, 270-276

Phillip, B., Reinisch, G. 1972. *Plast. und Kaut*., 12, 190-199.

Rahmani, S. and Entezami, A. A., 2010, Preparation of tethered half-titanocene complex on cross-linked polystyrene beads for using in syndiospecific polymerization of styrene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 320, 27-30

Saçak, M., 2002, Polimer Kimyası, *Gazi Kitap Evi*, 495s.

Soykan, C and Özdemir, E., 2003, Free Radical Copolymerization of [(4-Isopropyl phenyl) Oxycarbonyl] Methyl Methacrylate with Acrylonitrile And Methyl Methacrylate, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 88(9), 2331-2338.

Strepihiyev, A.A. and Dereviskaya, B.A., 1976, Yüksek moleküllü birleşmeler kimyasının esasları, *Kimya*, 200-209, Moskova.

Swiger, R.T., 1976, Imidoalkylation of polystyrene in melt. *J. Am. Chem. Soc*. 17, 504.

Tonimoto, S., 1968, *J. Synth. Organ. Chem*. Japan, 26, 849-861.

Varvara, S., Muresan, L., Popescu, I.C. and Maurin, G., 2004, Copper electrodeposition from sulfateelectrolytes in the presence of hydroxyehylated 2-buthane-1,4-diol, *Hydrometallurgy*, 75 (1,4):147-156.

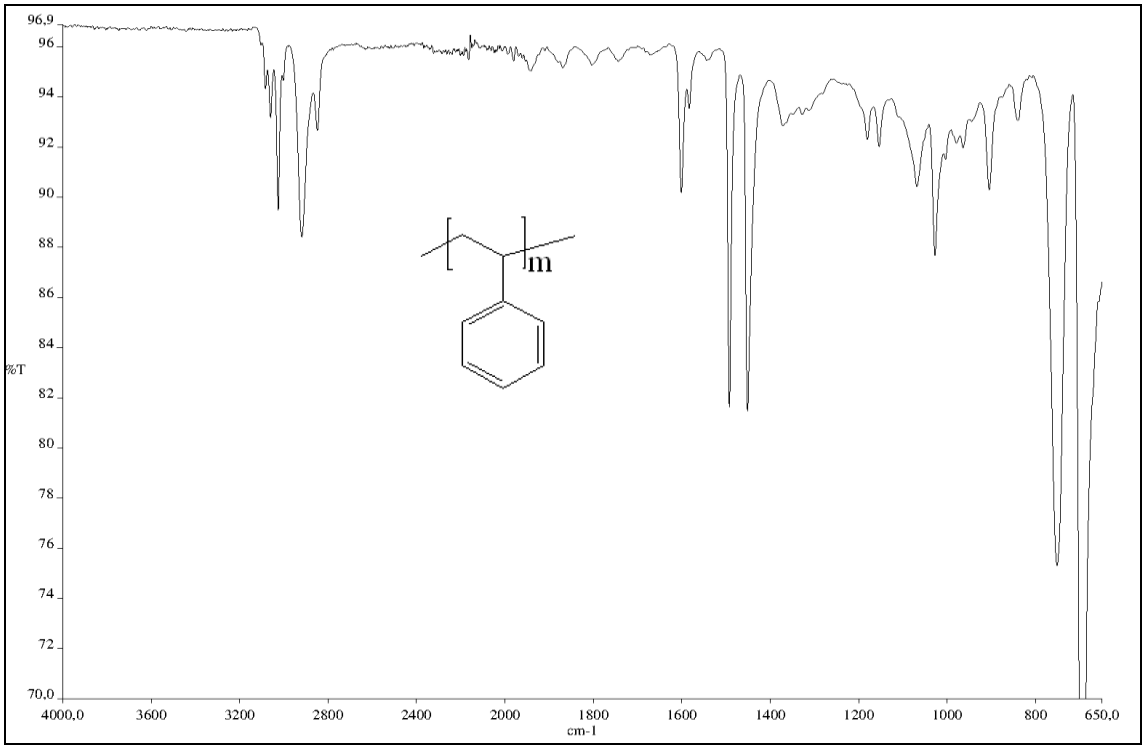
Xue, T. J., Jones, M. S., Ebdon J. R. and Wilkie, C. A., 1997, Lithiation–Alkylation of Polystyrene Occurs Only on the Ring, *Journal of plymer science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 509-513.

Yus, M., Gomez, C. and Candela, P., 2001, The first direct formation of an organolithium reagent on a soluble polymer by chlorine–lithium exchange: functionalised linear polystyrene, *Tetrahedron Letters* 42, 3977–3979.

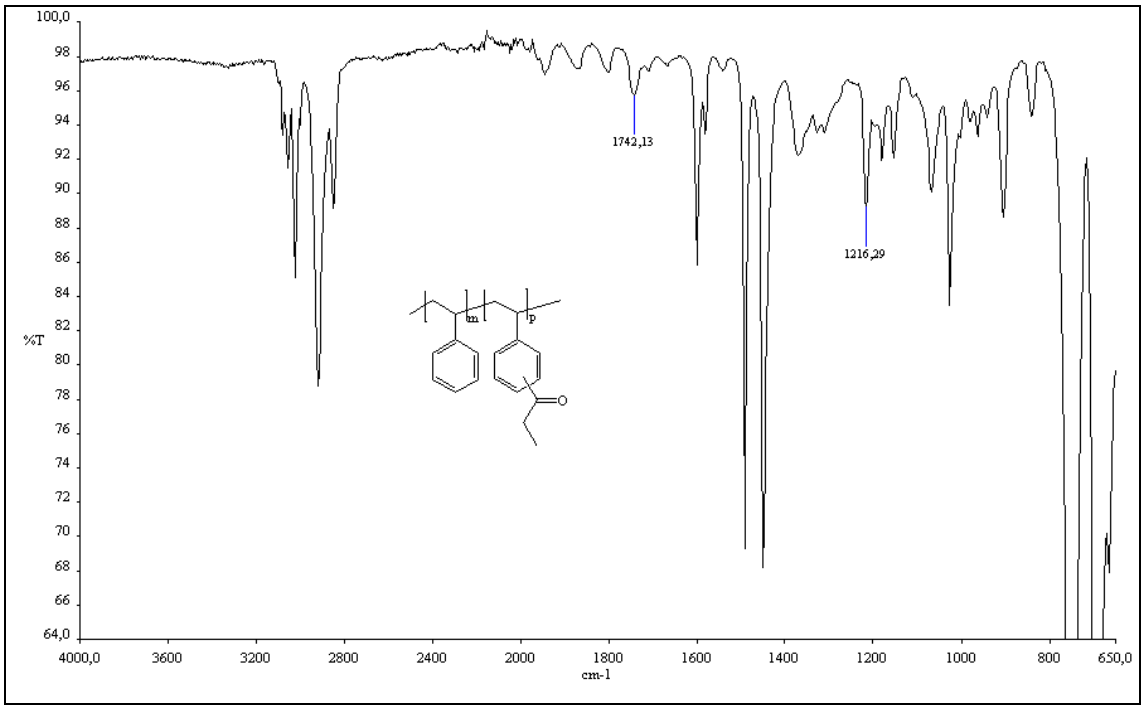
Zheng, Y., Li, Y., Pan, L. And Li, Y., 2007, Synthesis of novel functional polyolefin containing carboxylic acid via Friedel-Crafts acylation reaction, *Polymer*, 48, 2496-2502.

EKLER

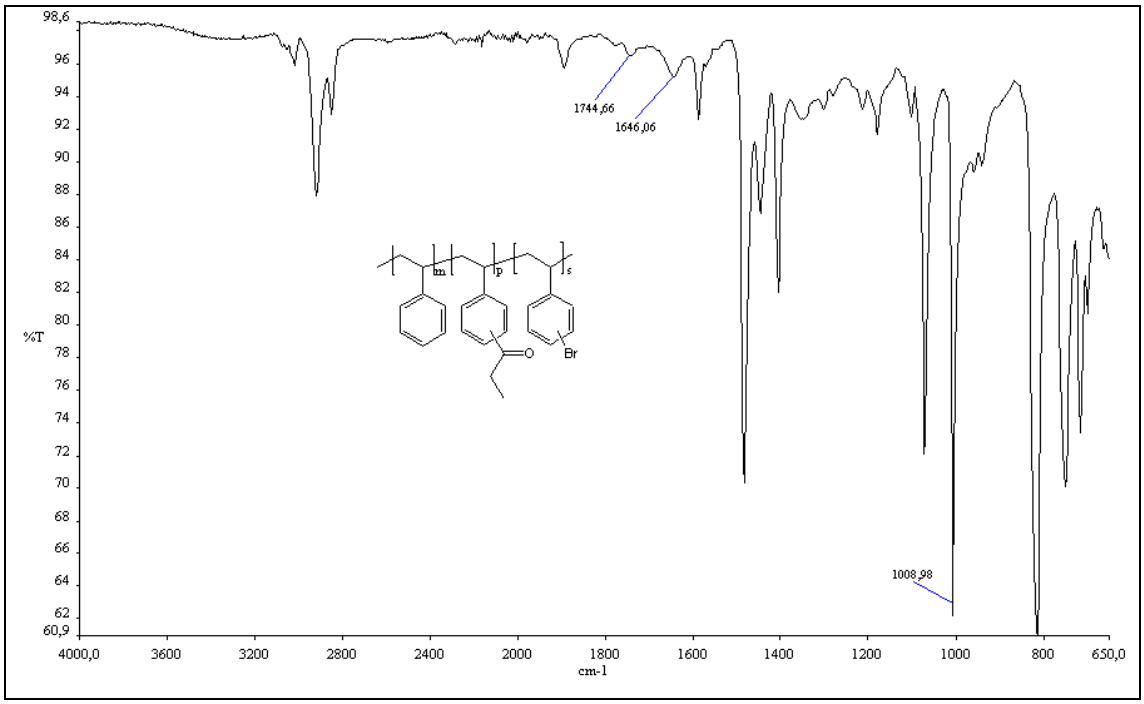
EK-1 FT-IR spektrumları



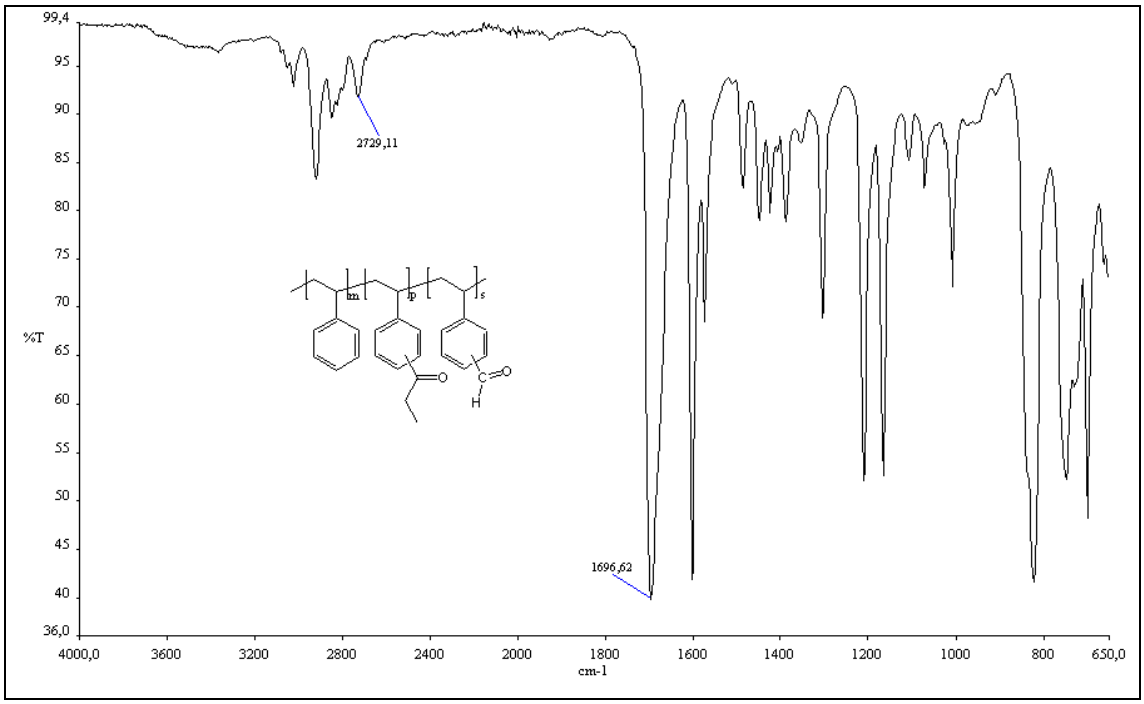
Şekil 7.1. Polistirenin FT-IR spektrumu



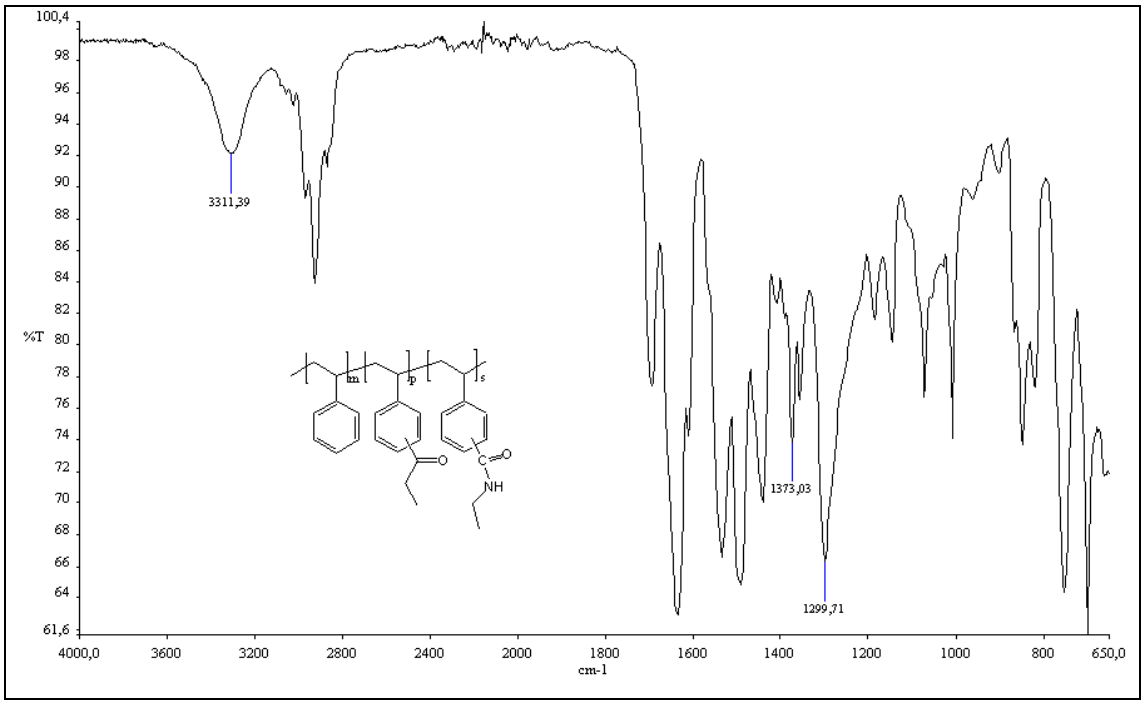
Şekil 7.2. PMPS'in FT-IR spektrumu



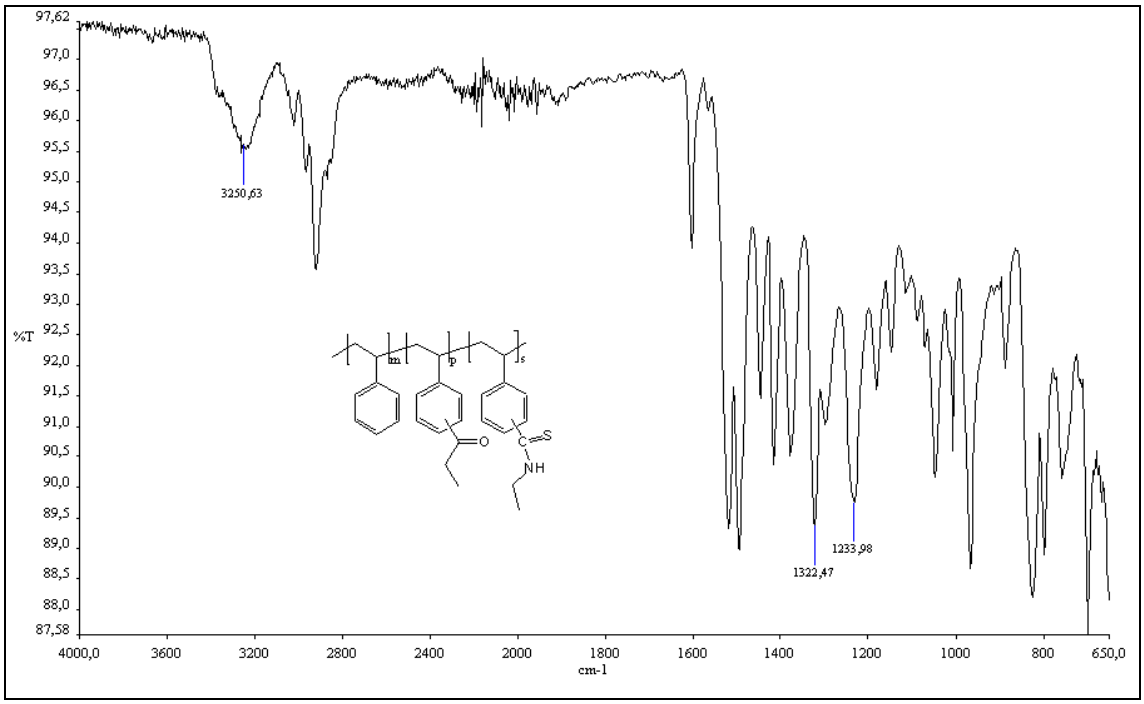
Şekil 7.3. PMPS'in bromlanması ile elde edilen ara ürünün FT-IR spektrumu



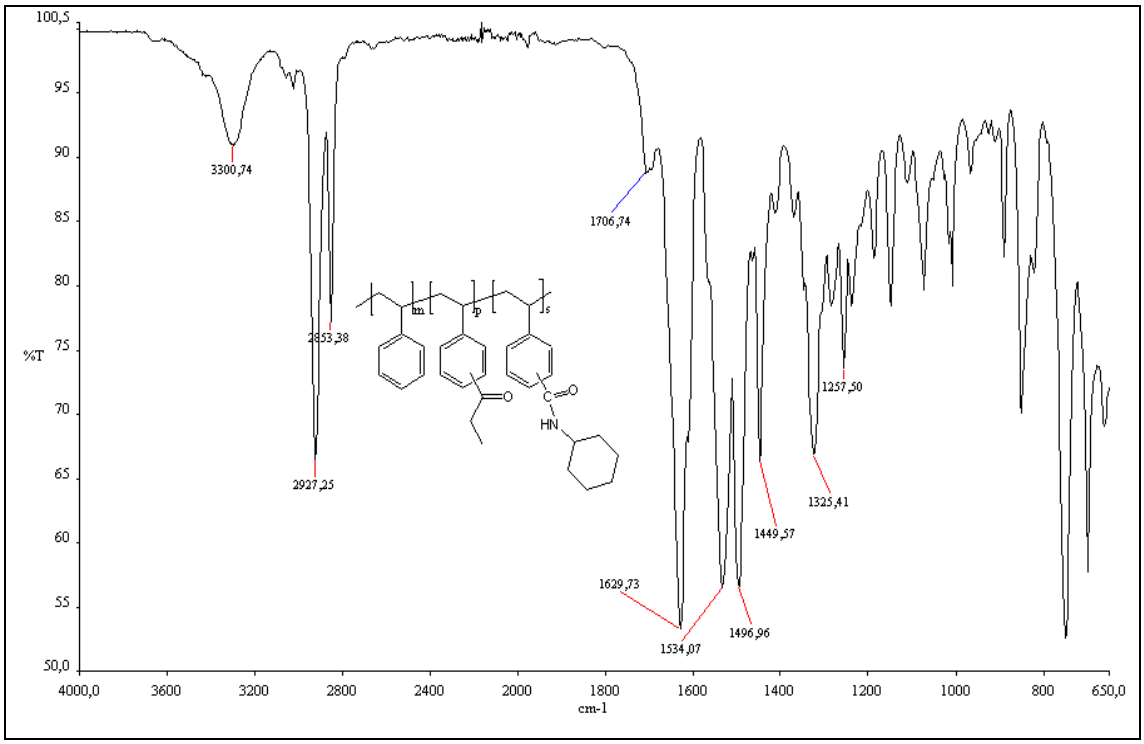
Şekil 7.4. PMPS'in N,N-dimetilformamid ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



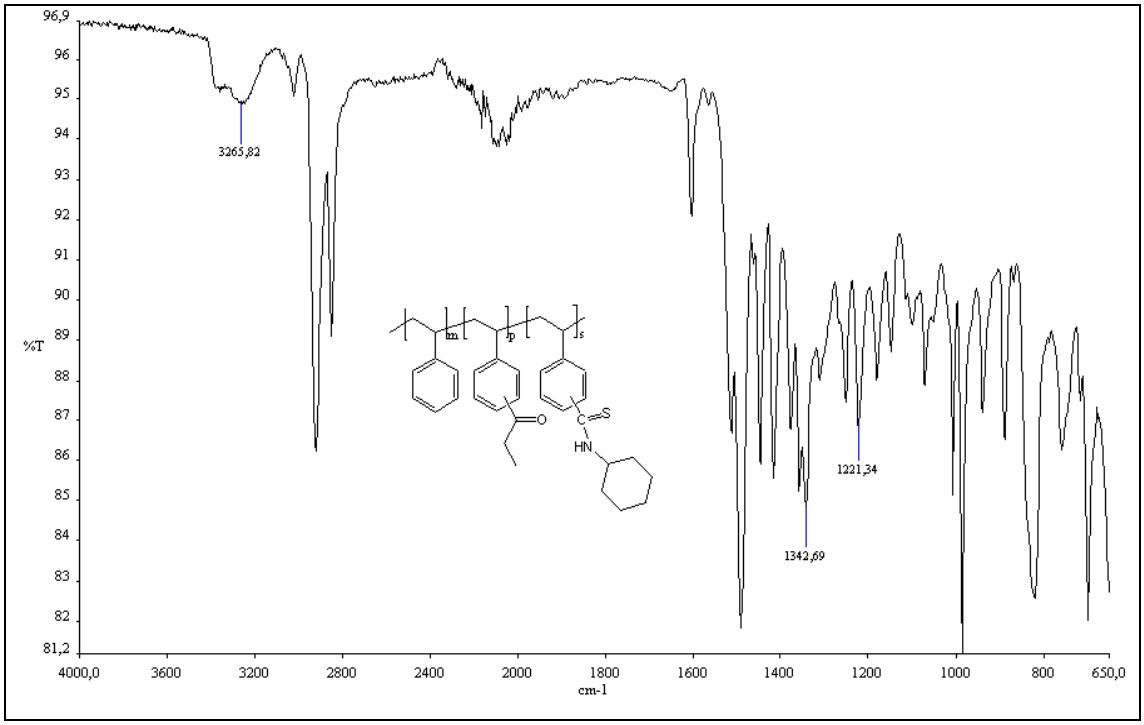
Şekil 7.5. PMPS'in etilizosiyanatla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



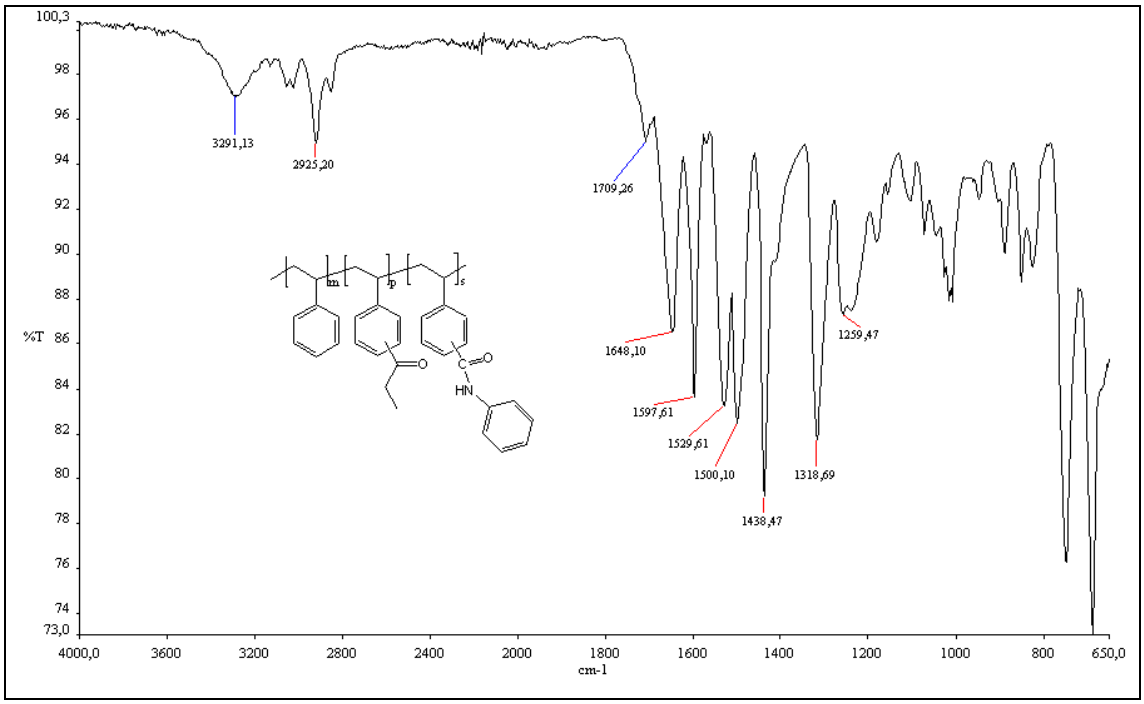
Şekil 7.6. PMPS'in etilizotiyosiyanatla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



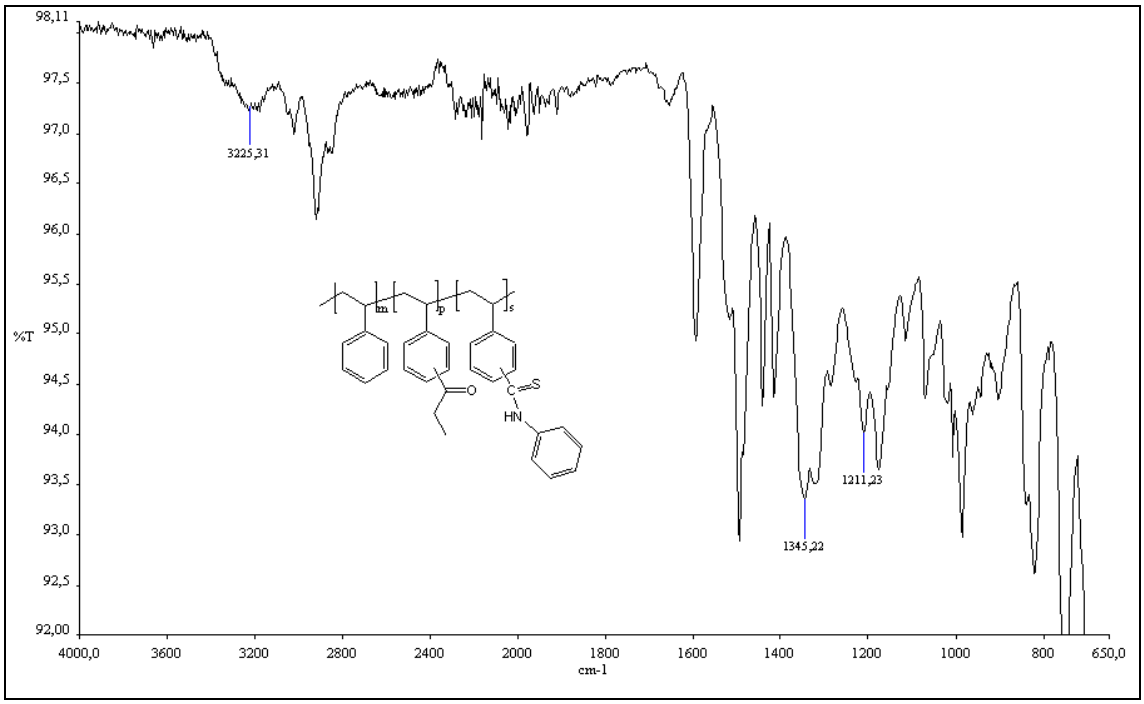
Şekil 7.7. PMPS'in sikloheksilizosiyanatla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



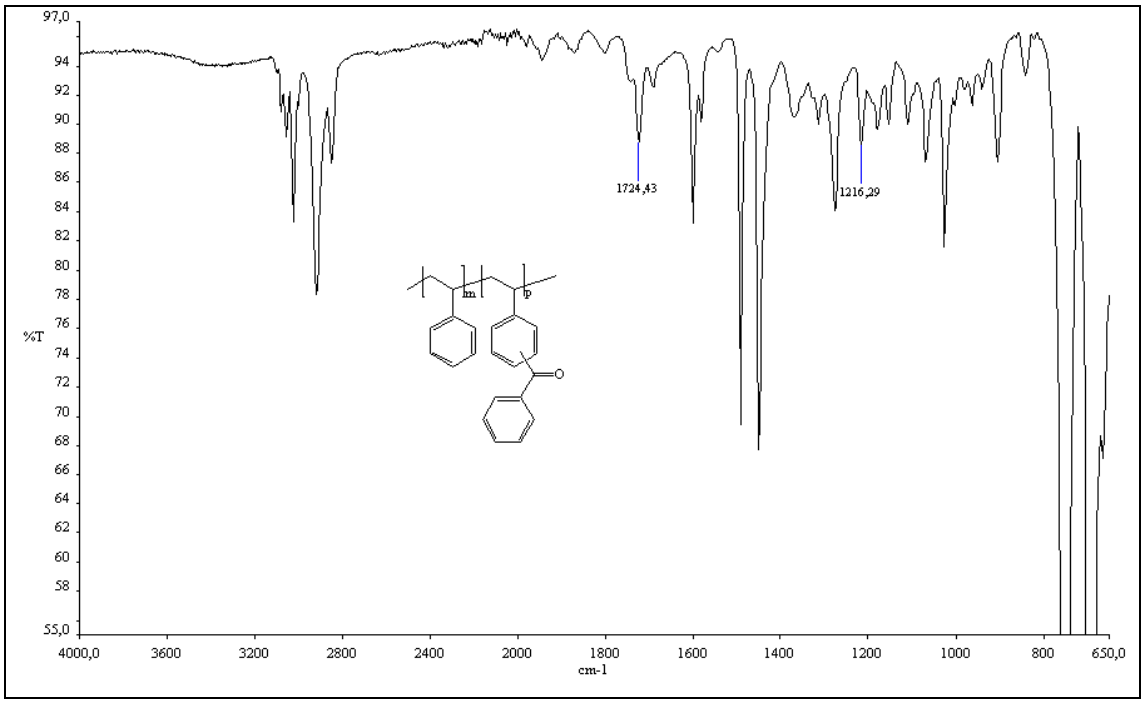
Şekil 7.8. PMPS'in sikloheksilizotiyosiyanatla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



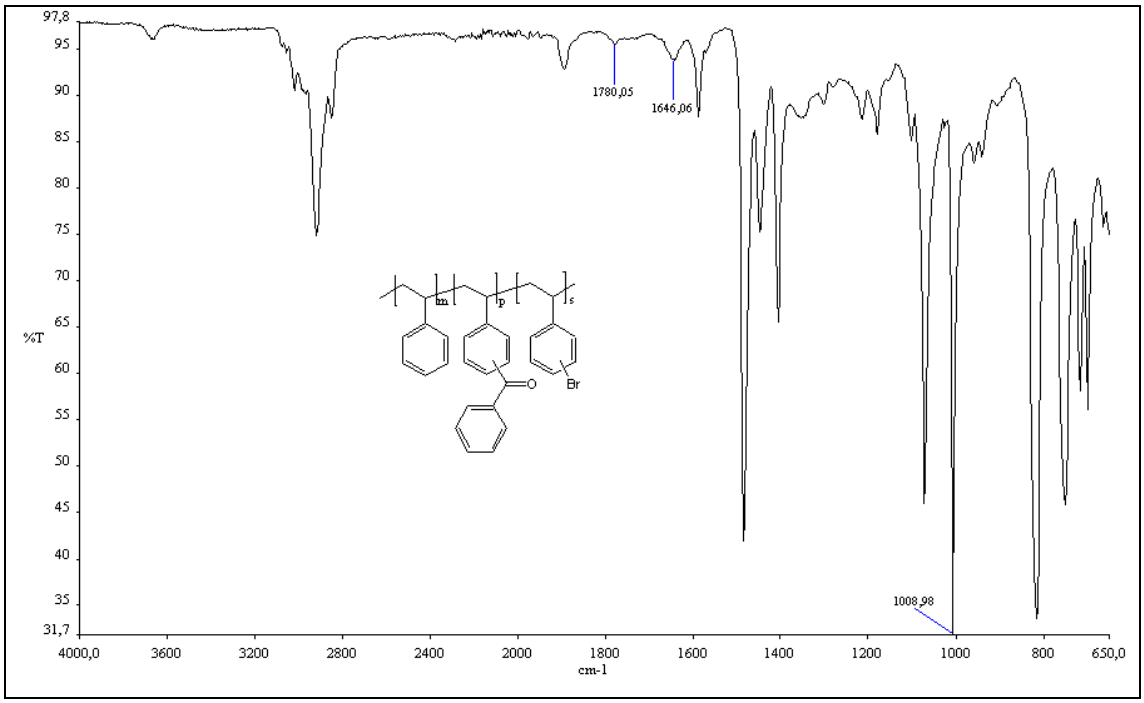
Şekil 7.9. PMPS'in fenilizosiyanatla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



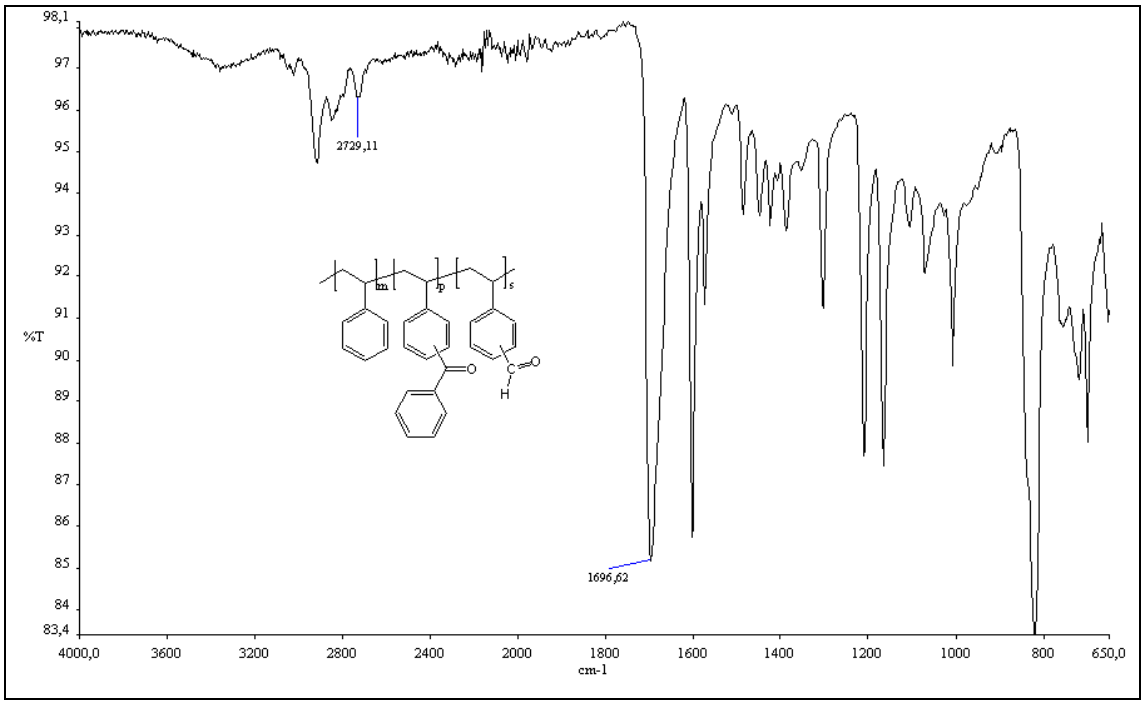
Şekil 7.10. PMPS'in fenilizotiyosiyanatla reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



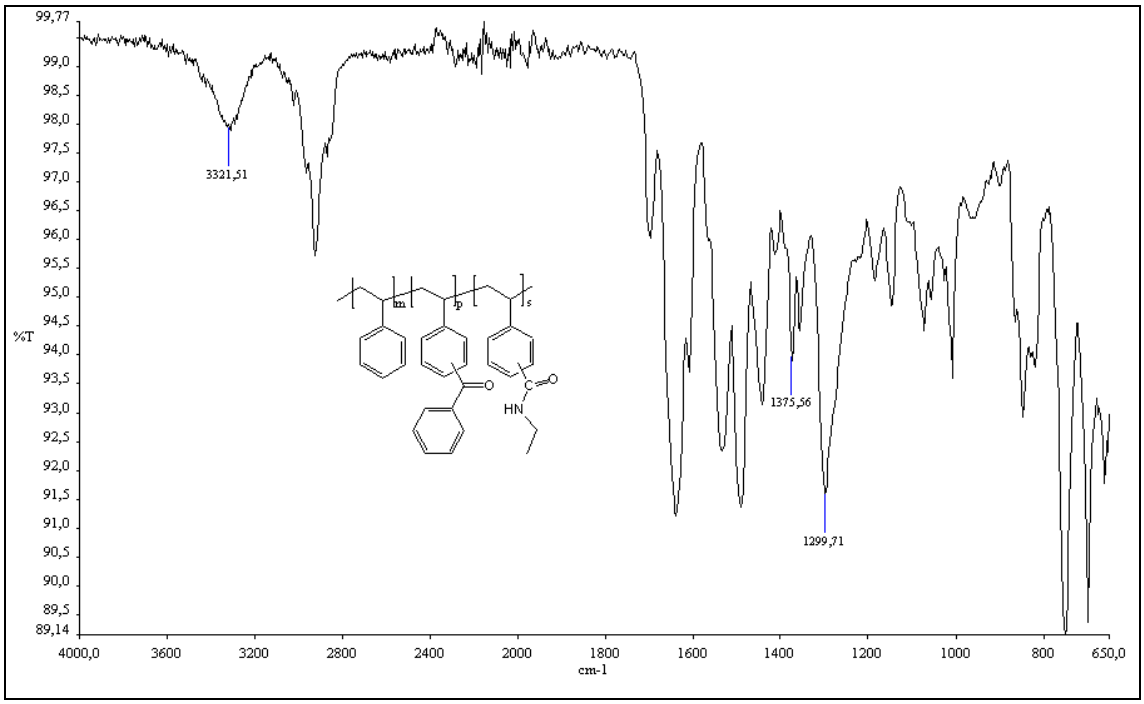
Şekil 7.11. BMPS'in FT-IR spektrumu



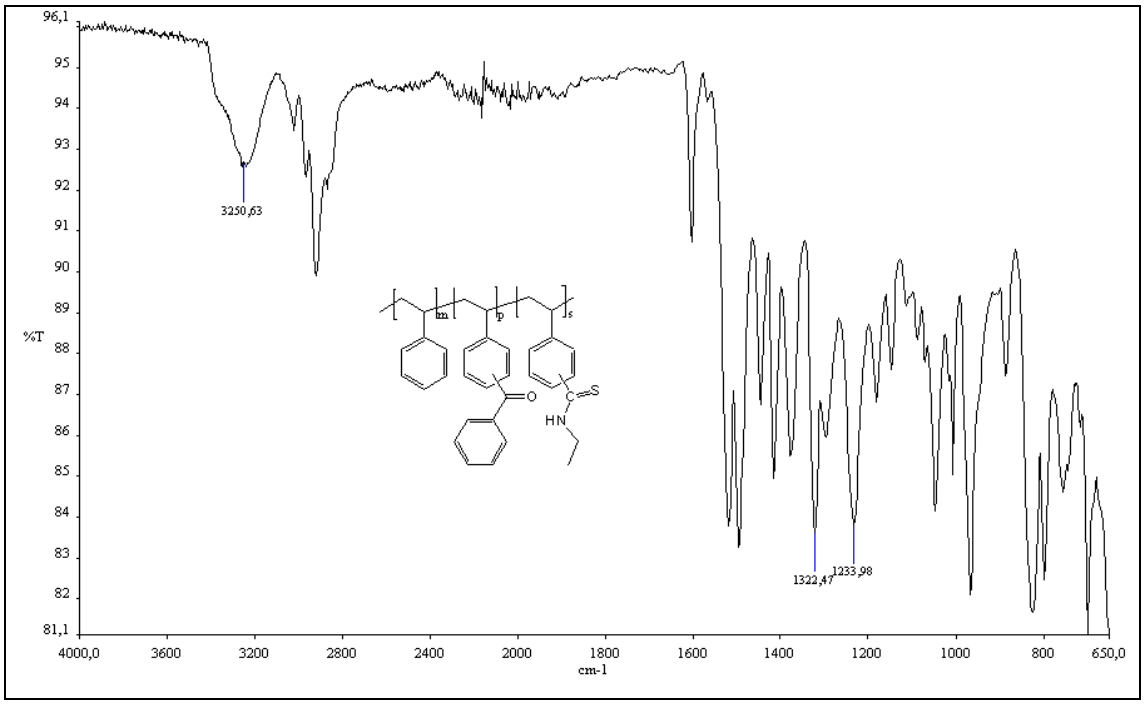
Şekil 7.12. BMPS'in bromlanması ile elde edilen ara ürünün FT-IR spektrumu



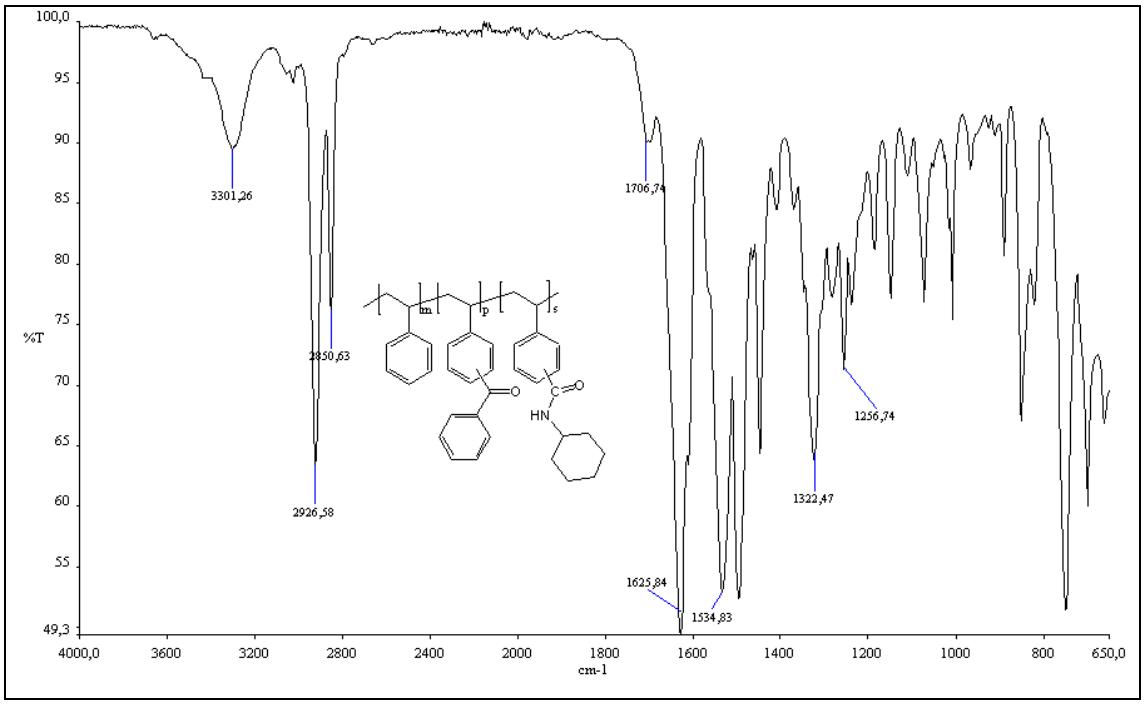
Şekil 7.13. BMPS'in N,N-dimetilformamid ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



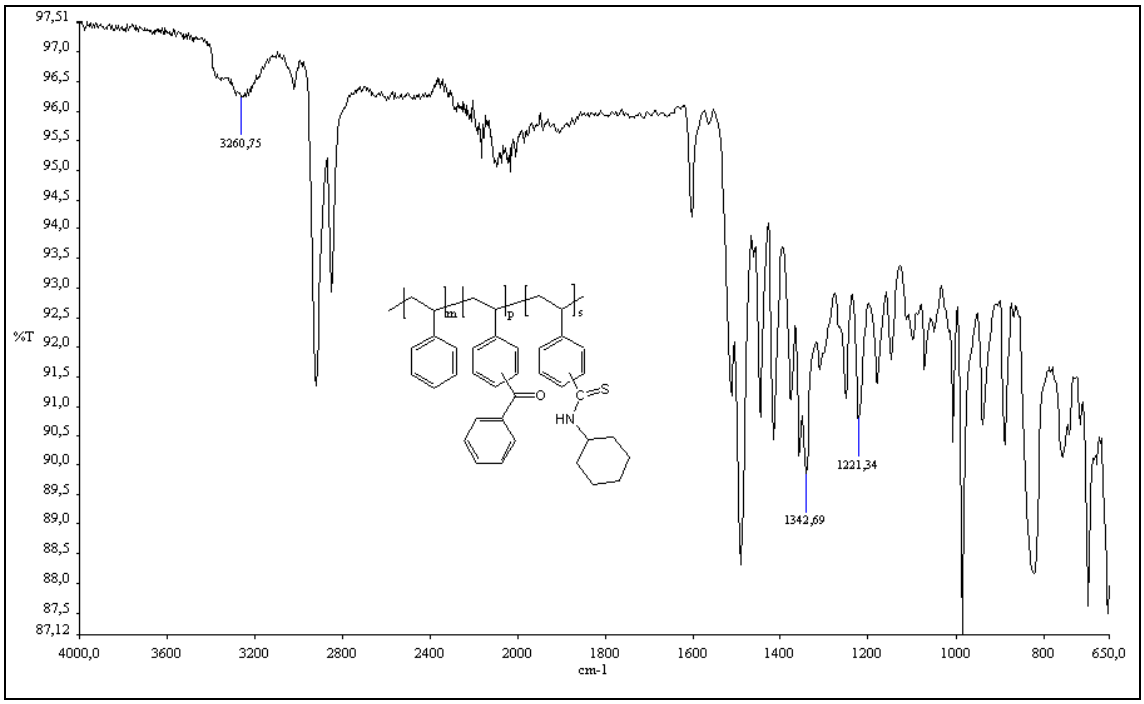
Şekil 7.14. BMPS'in etilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



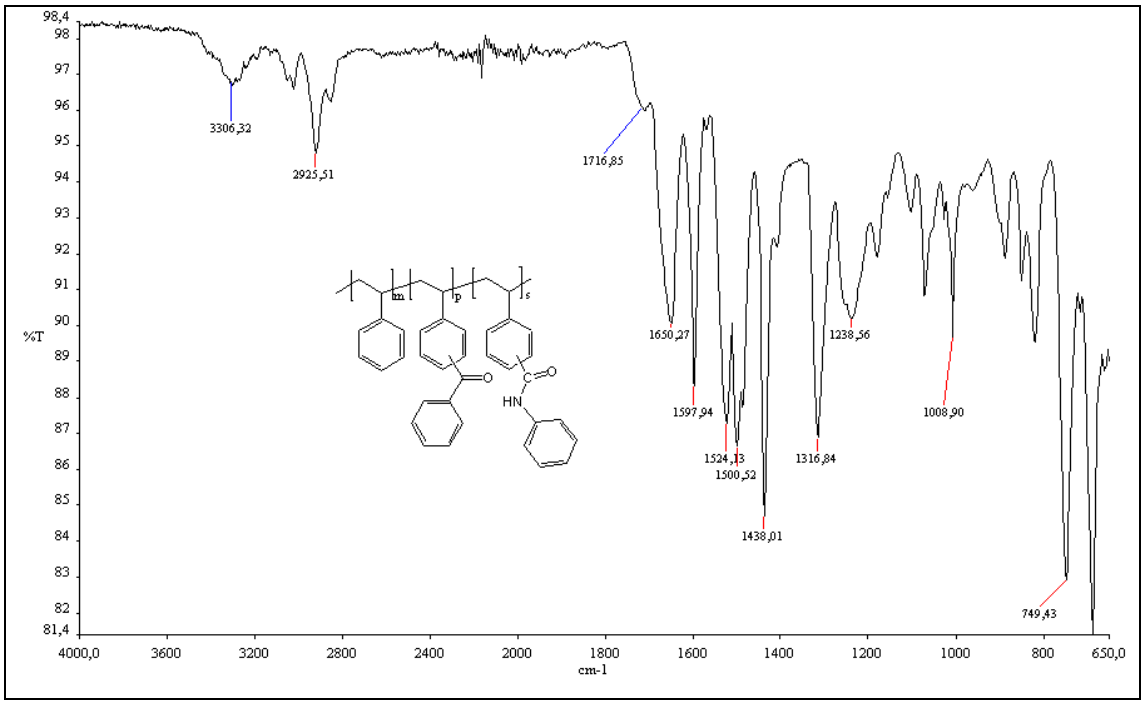
Şekil 7.15. BMPS'in etilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



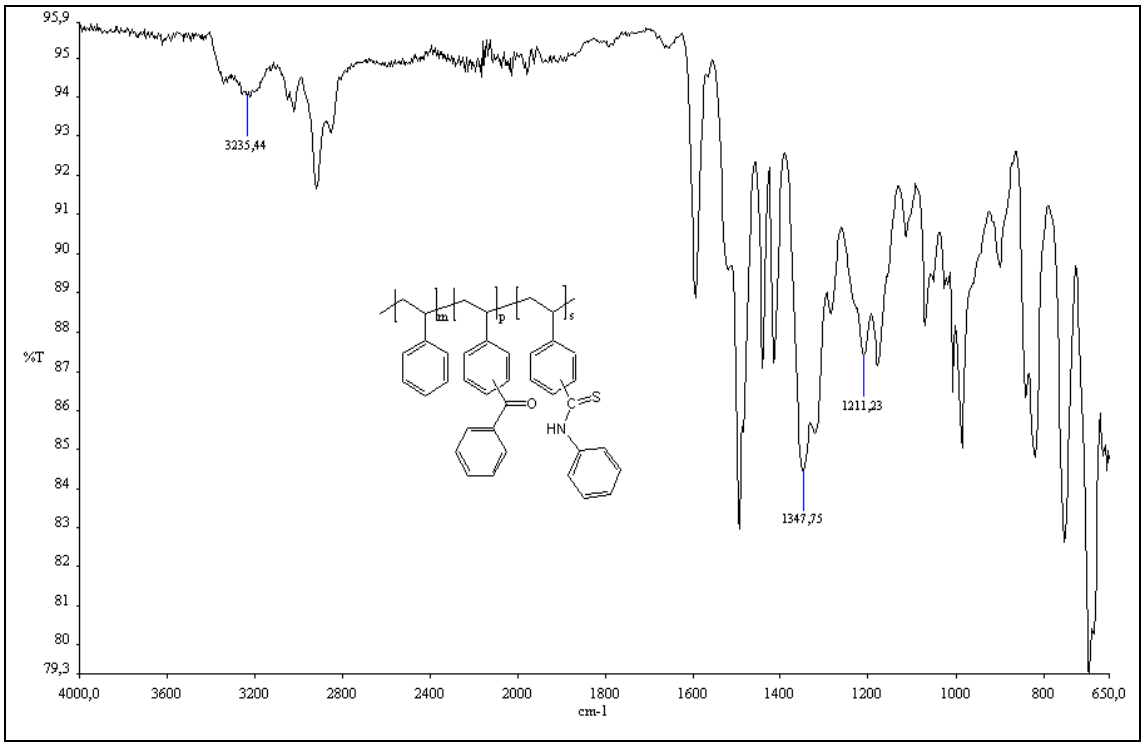
Şekil 7.16. BMPS'in sikloheksilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



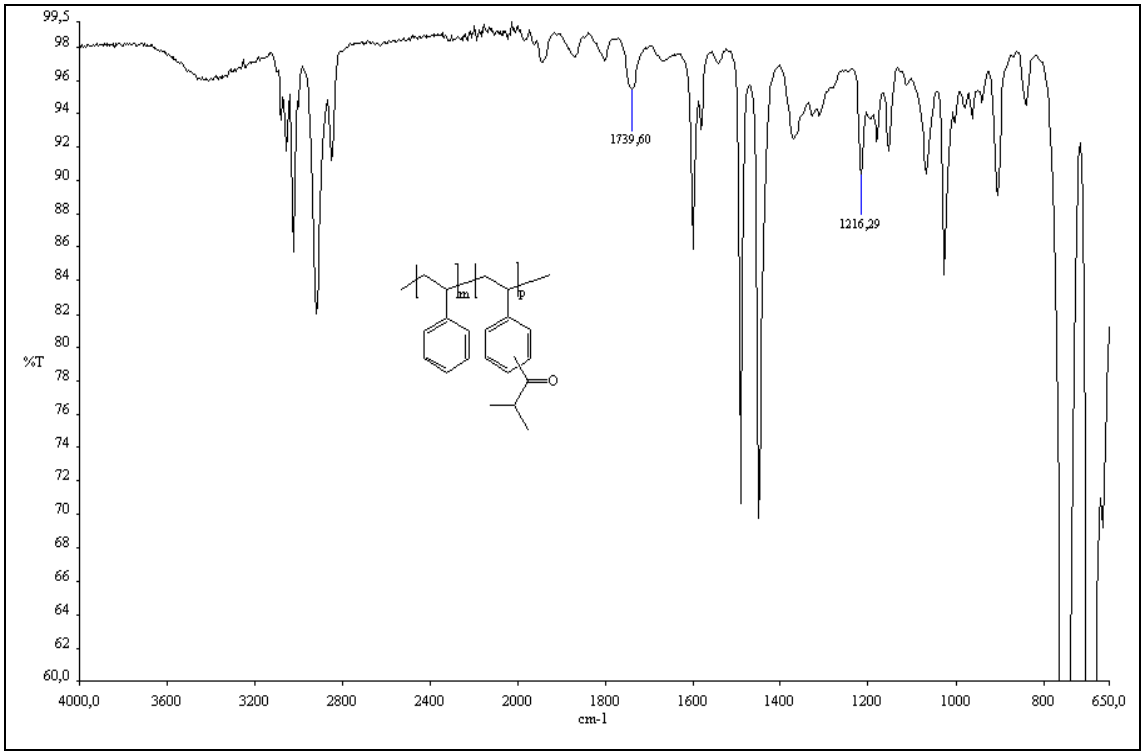
Şekil 7.17. BMPS'in sikloheksilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



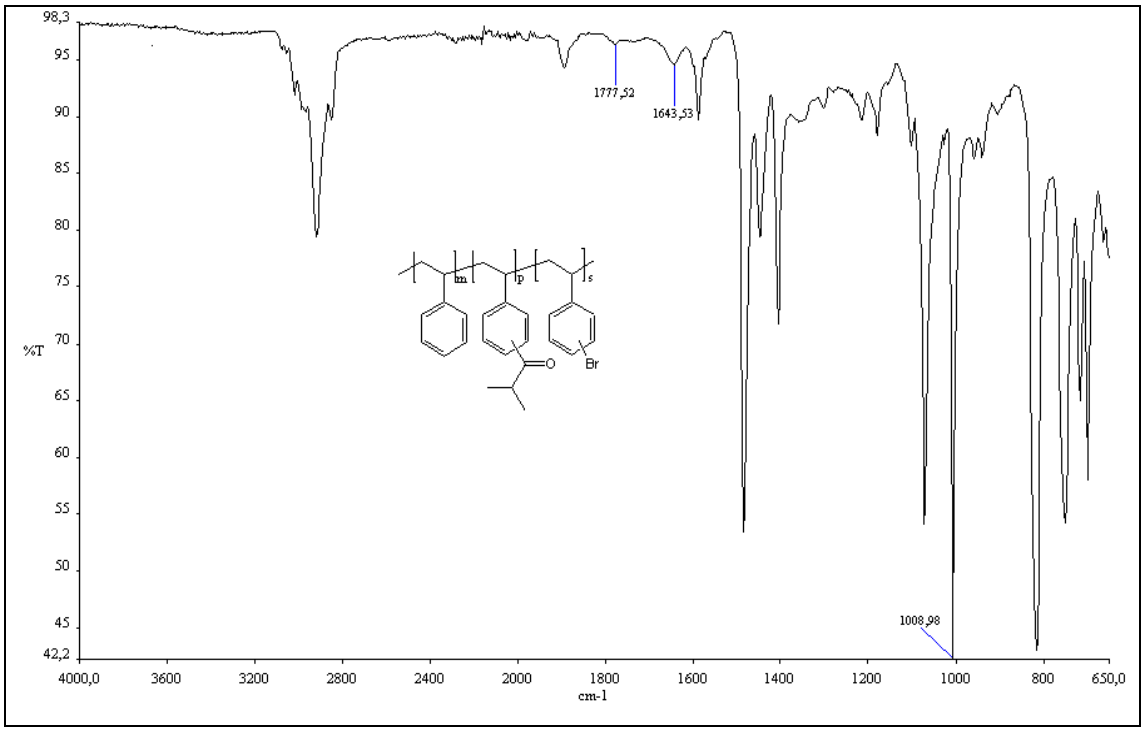
Şekil 7.18. BMPS'in fenilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



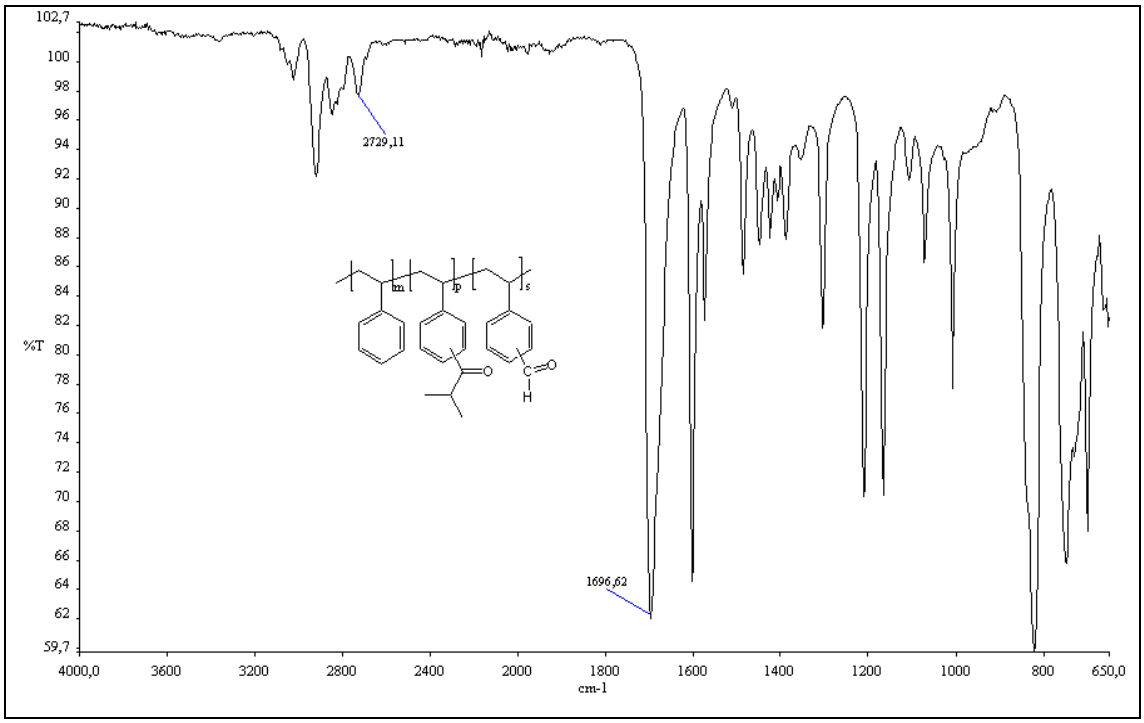
Şekil 7.19. BMPS'in fenilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



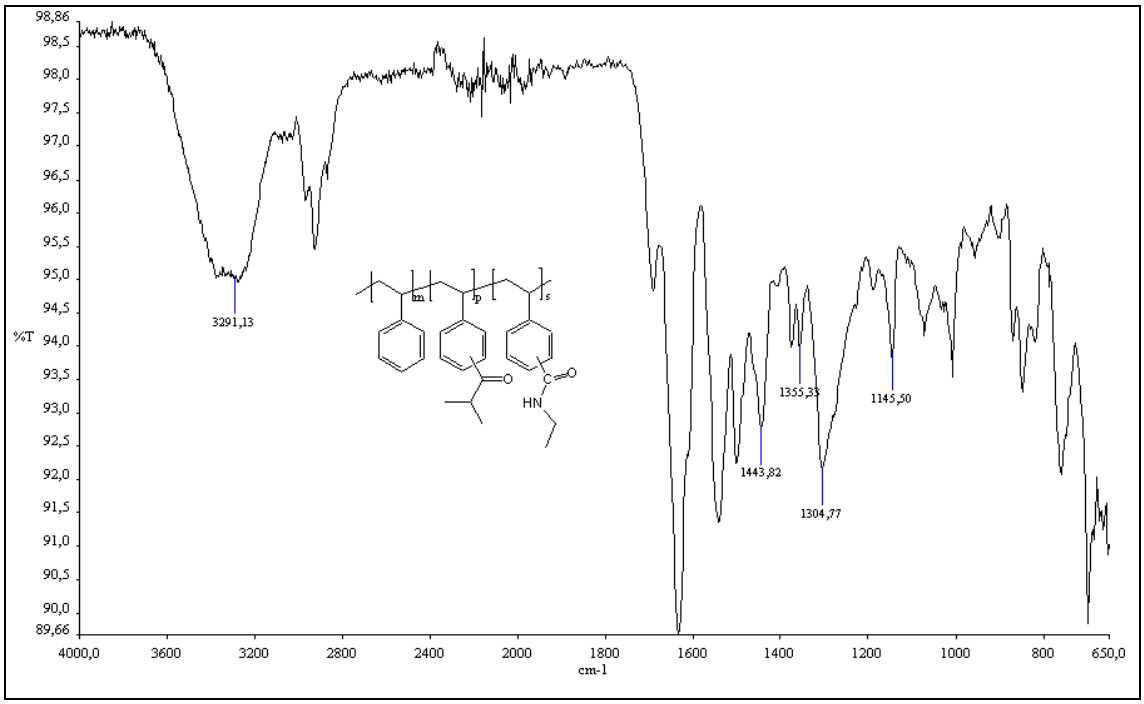
Şekil 7.20. İBMPS'in FT-IR spektrumu



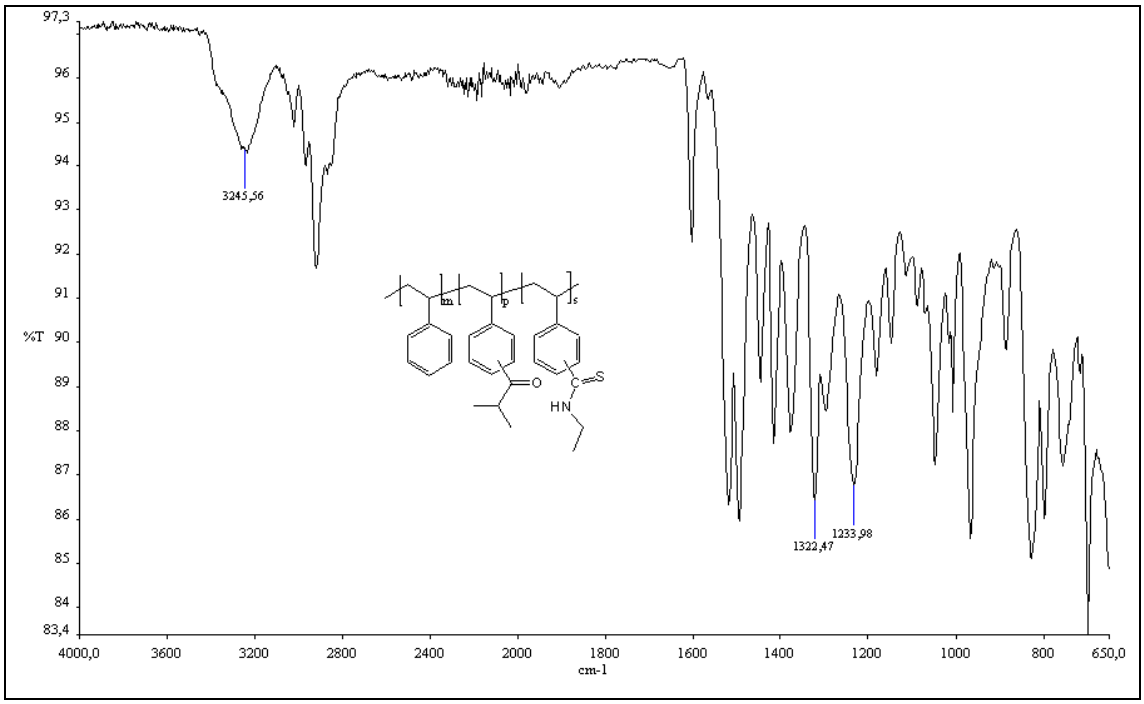
Şekil 7.21. İBMPS'in bromlanması ile elde edilen ara ürünün FT-IR spektrumu



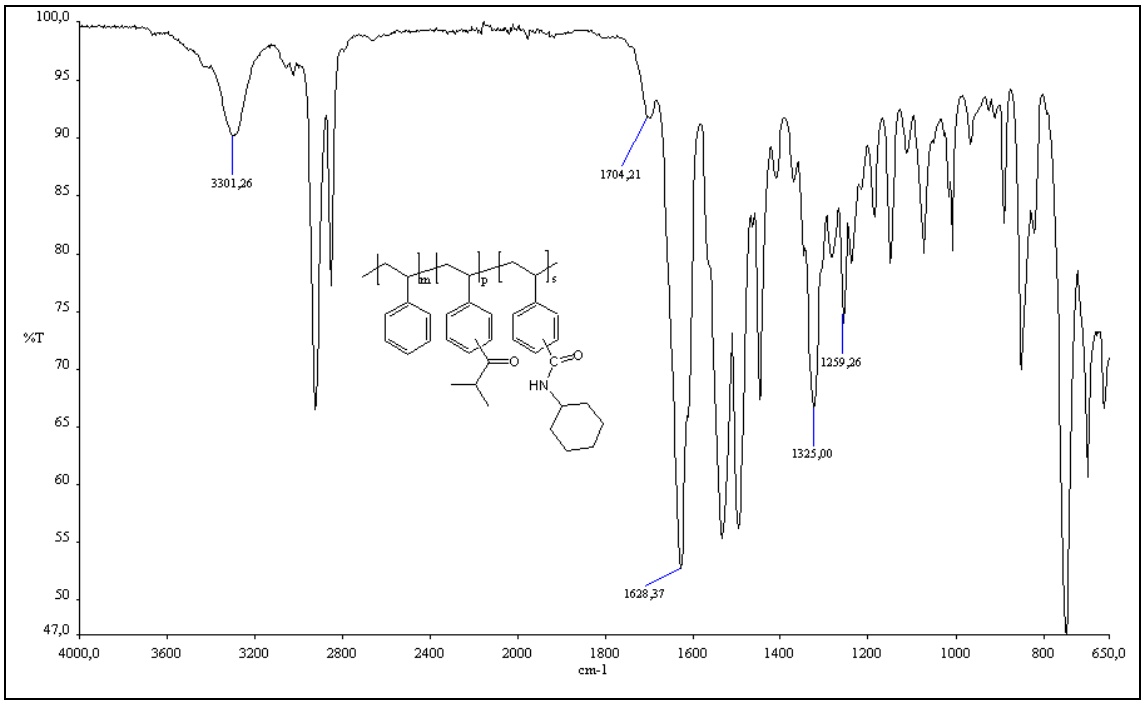
Şekil 7.22. İBMPS'in N,N-dimetilformamid ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



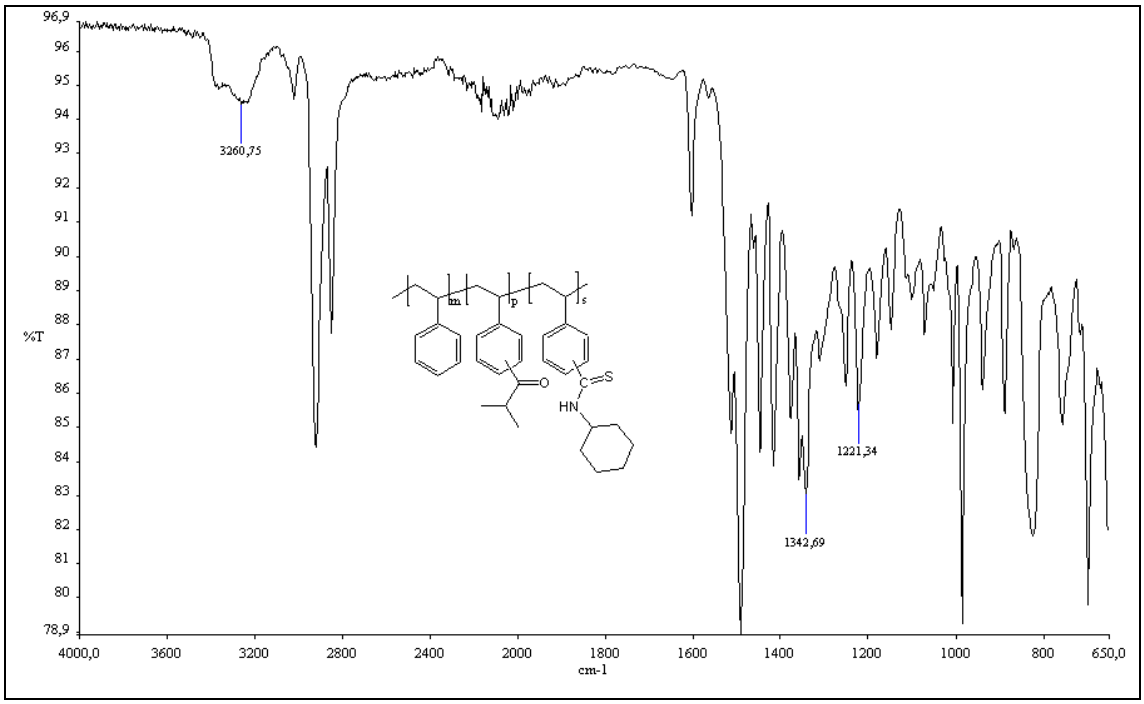
Şekil 7.23. İBMPS'in etilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



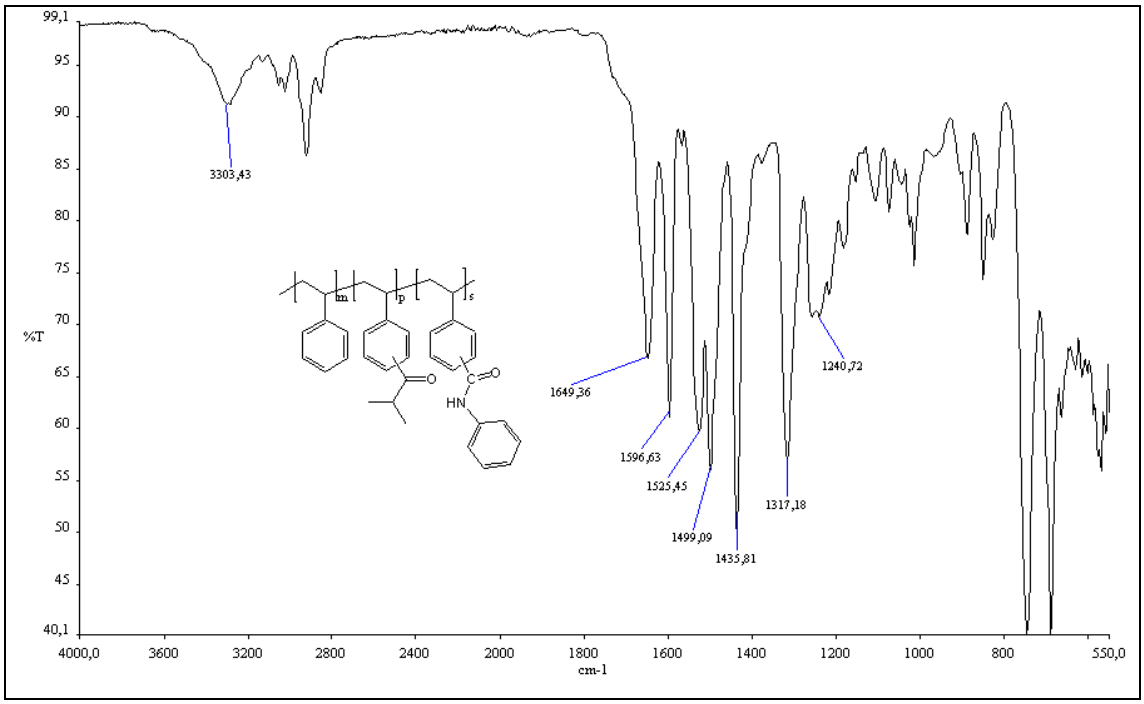
Şekil 7.24. İBMPS'in etilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



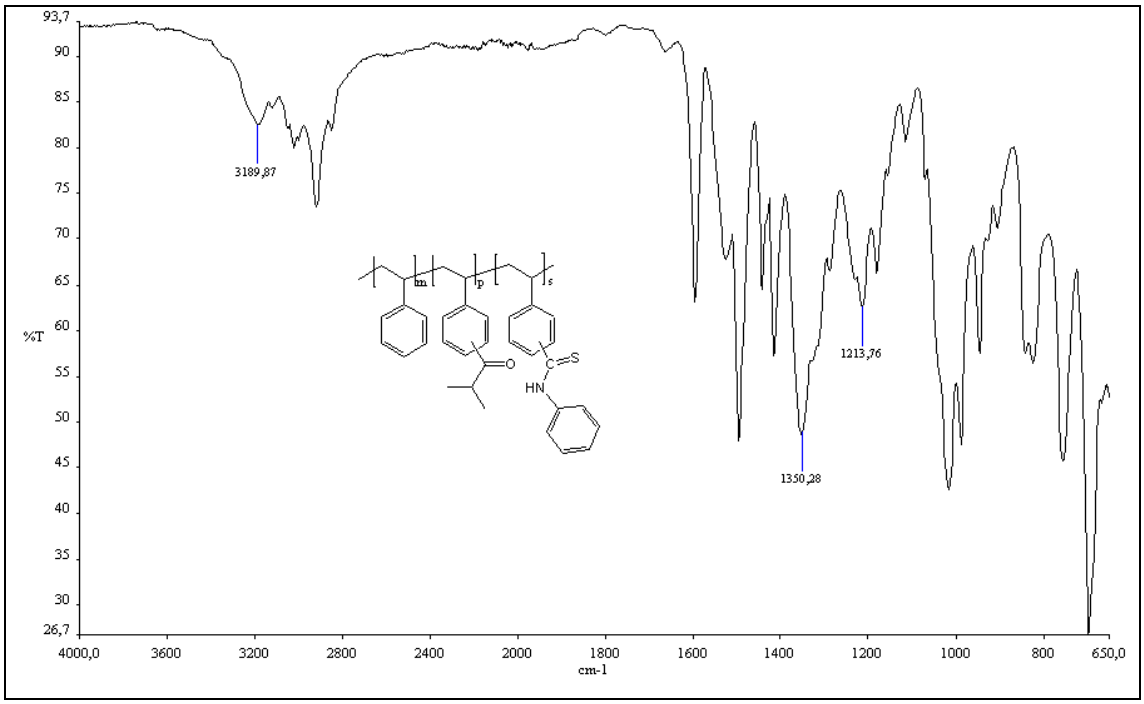
Şekil 7.25. İBMPS'in sikloheksilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



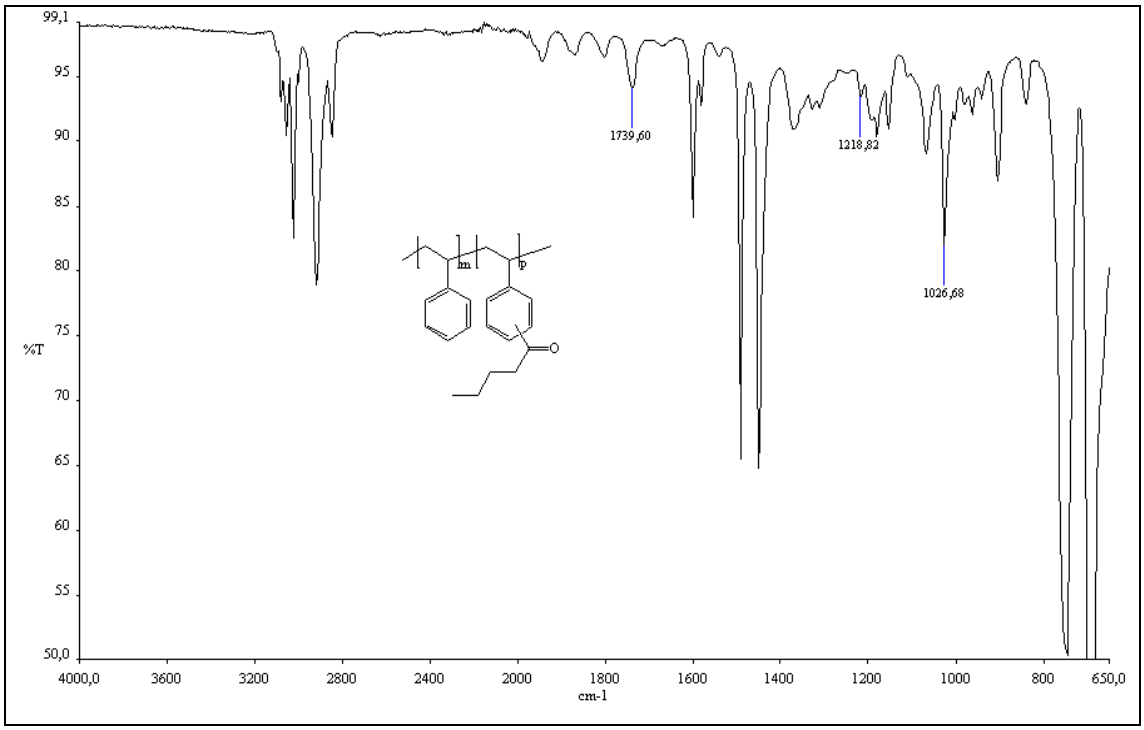
Şekil 7.26. İBMPS'in sikloheksilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



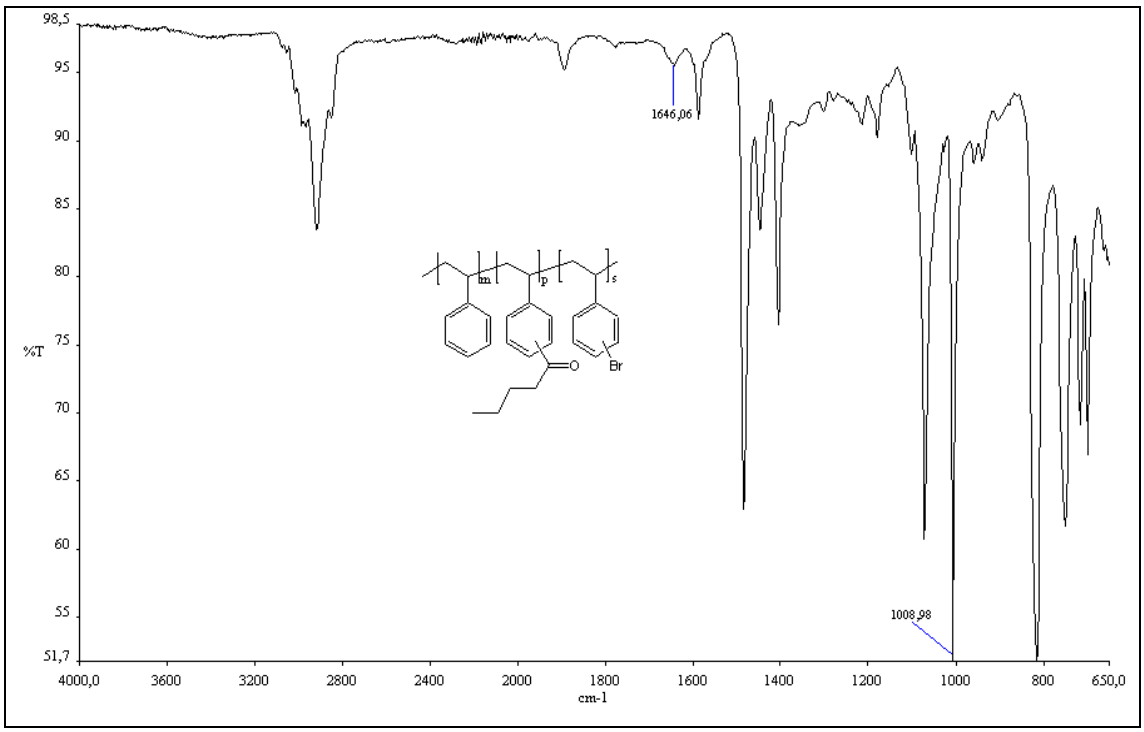
Şekil 7.27. İBMPS'in fenilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



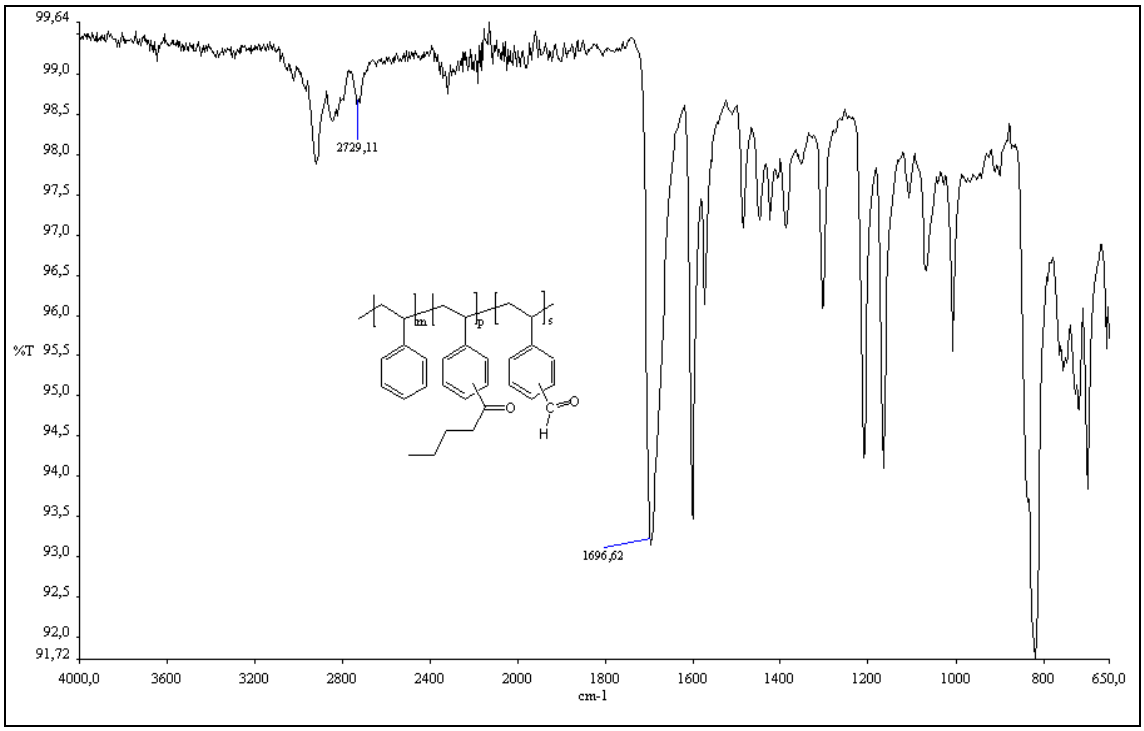
Şekil 7.28. İBMPS'in fenilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



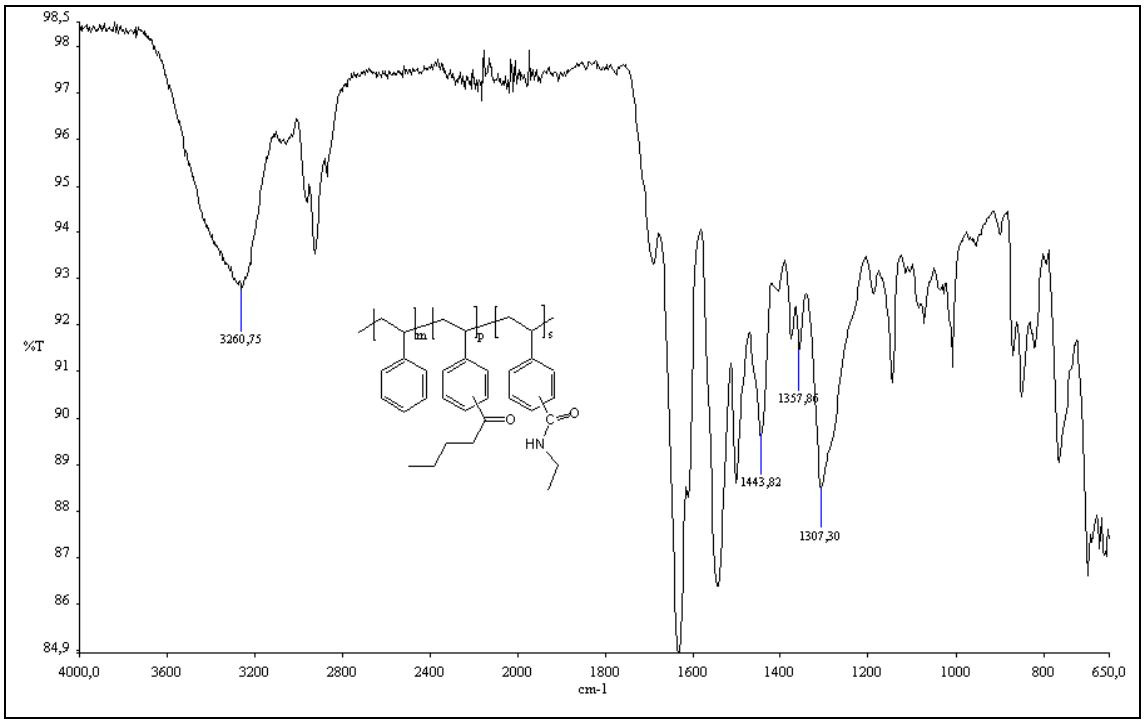
Şekil 7.29. VMPS'in FT-IR spektrumu



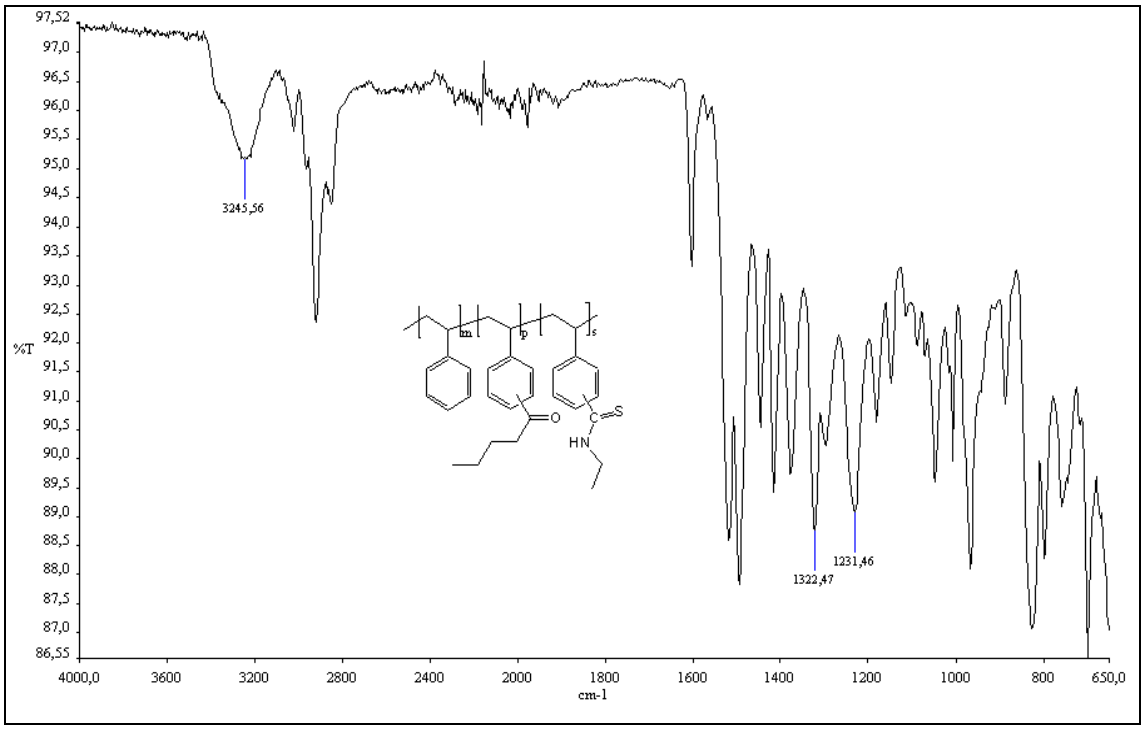
Şekil 7.30. VMPS'in bromlanması ile elde edilen ara ürünün FT-IR spektrumu



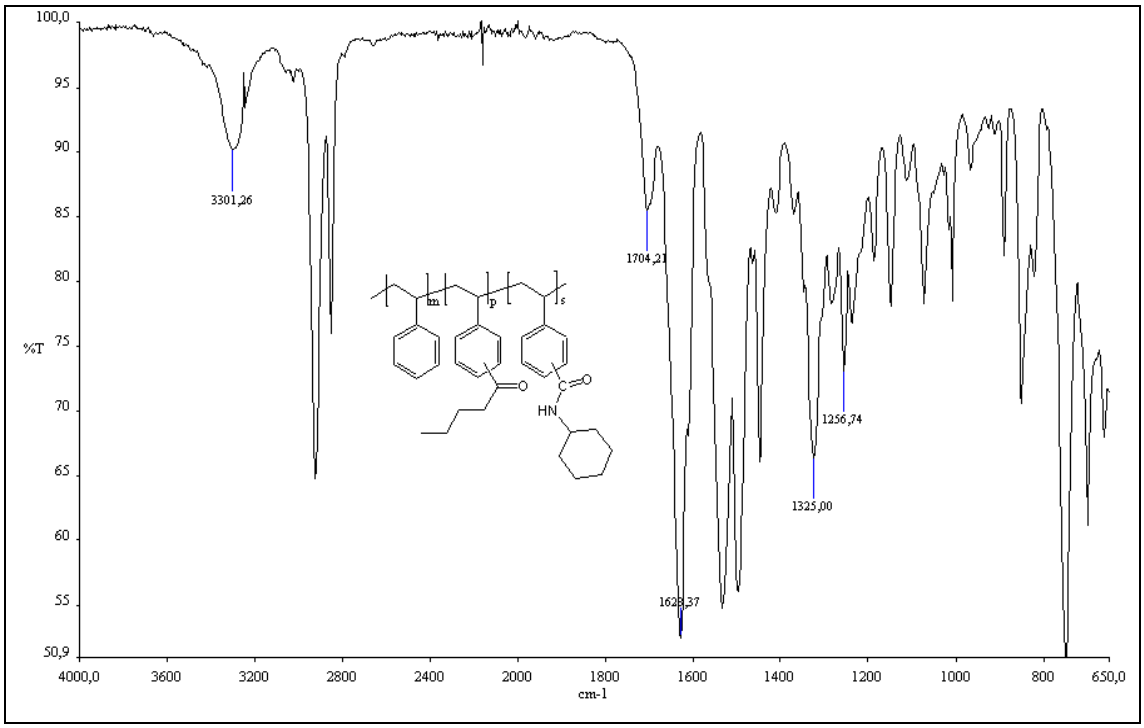
Şekil 7.31. :VMPS'in N,N-dimetilformamid ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



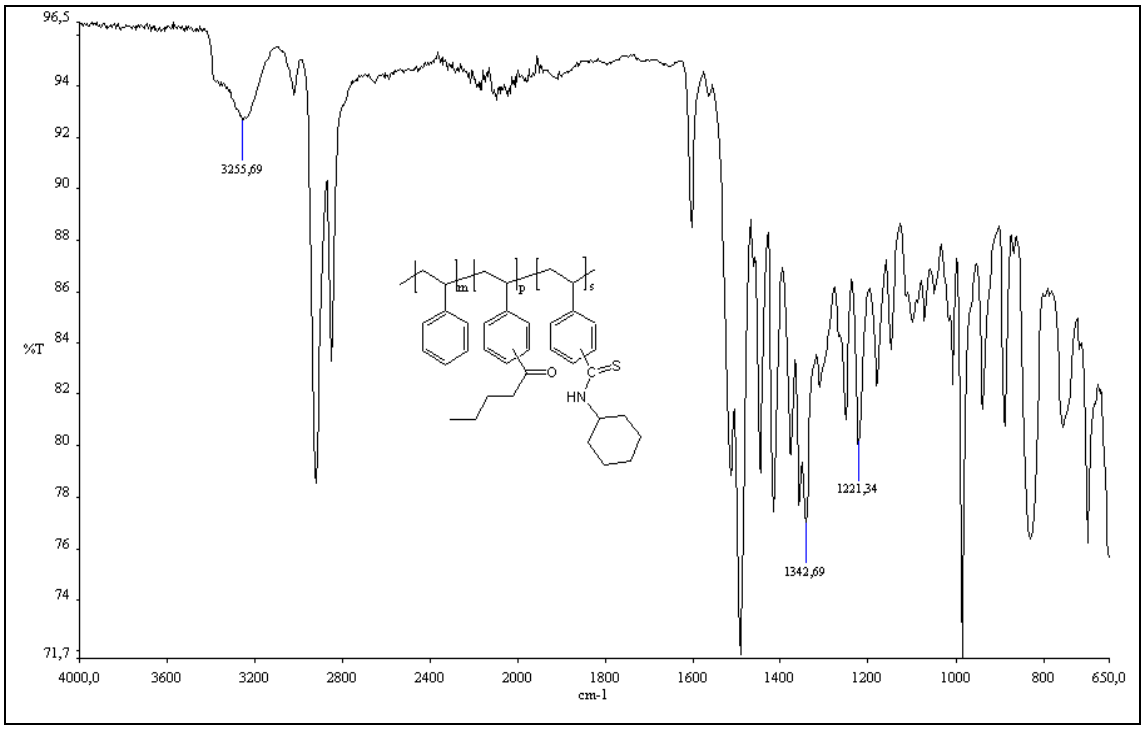
Şekil 7.32. VMPS'in etilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



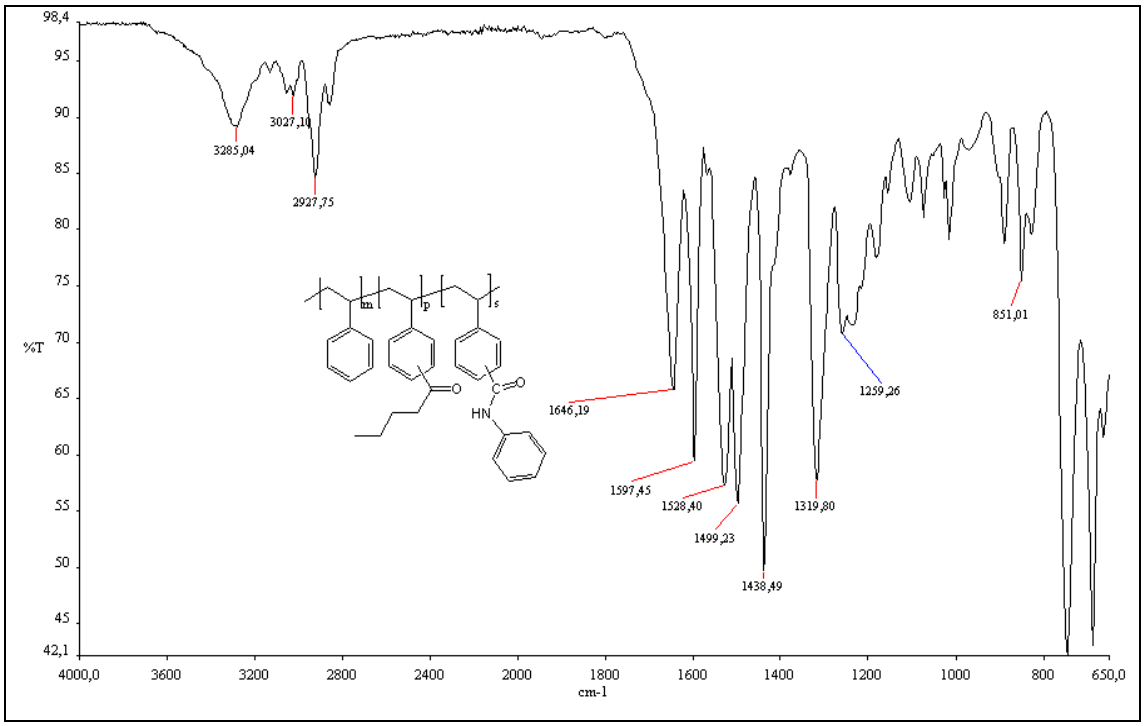
Şekil 7.33. VMPS'in etilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



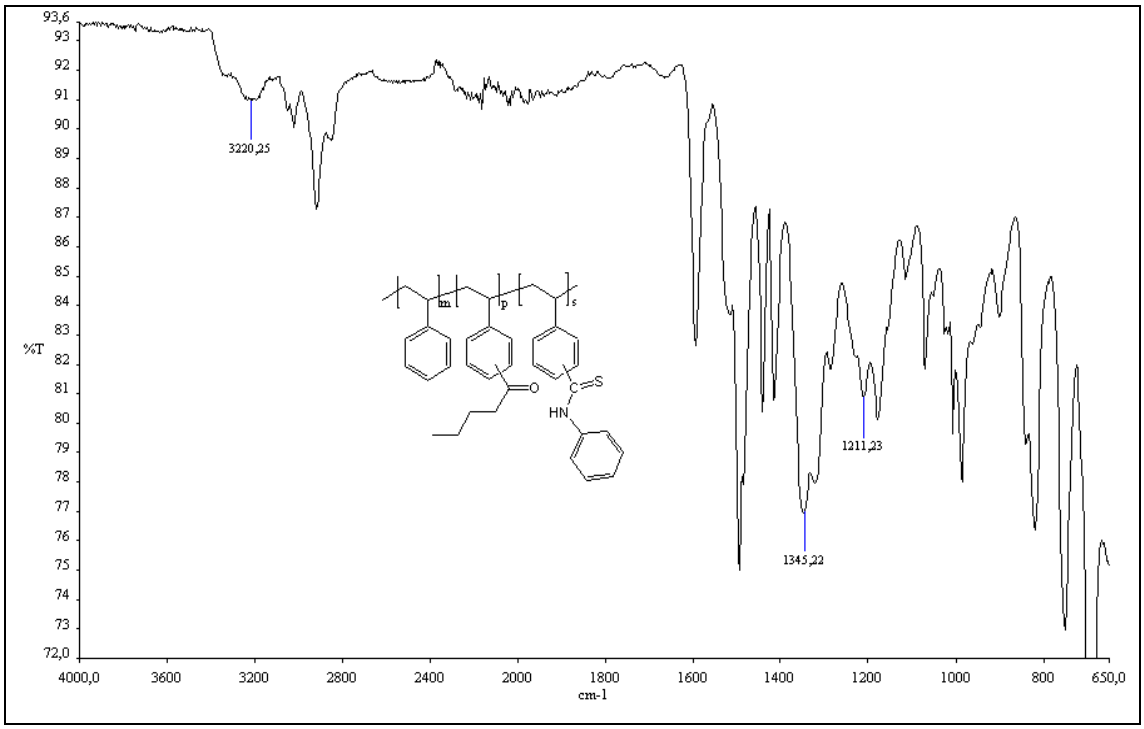
Şekil 7.34. VMPS'in sikloheksilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 7.35. VMPS'in sikloheksilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

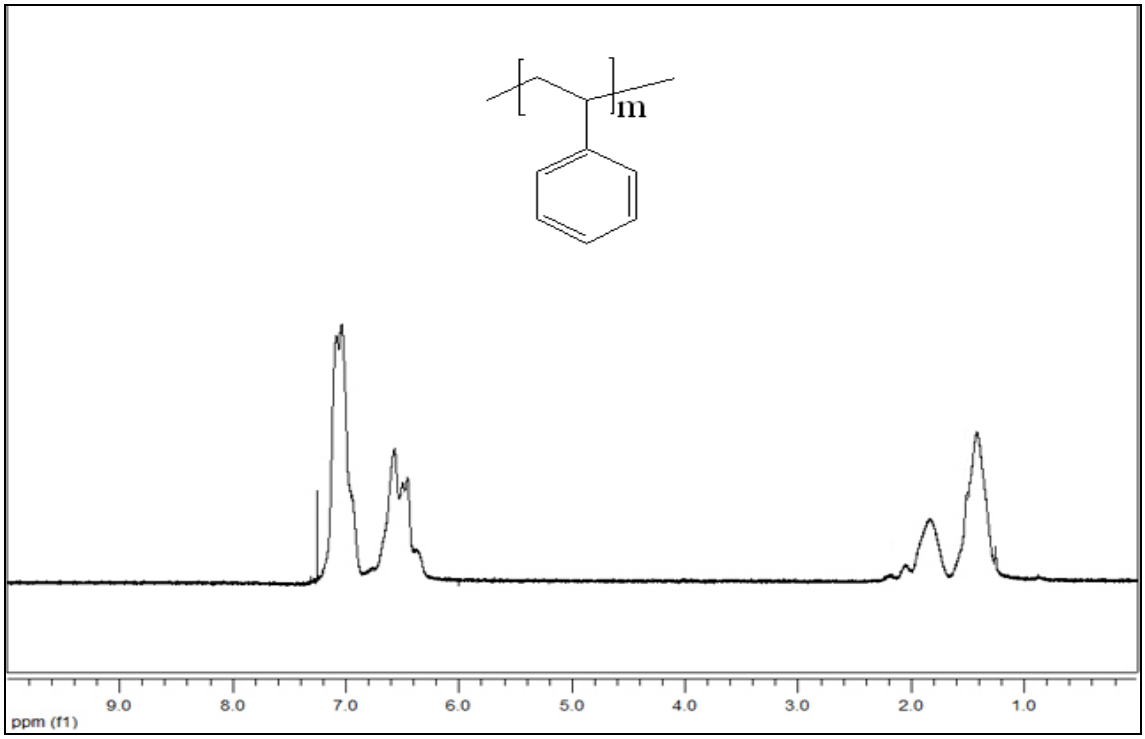


Şekil 7.36. VMPS'in fenilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

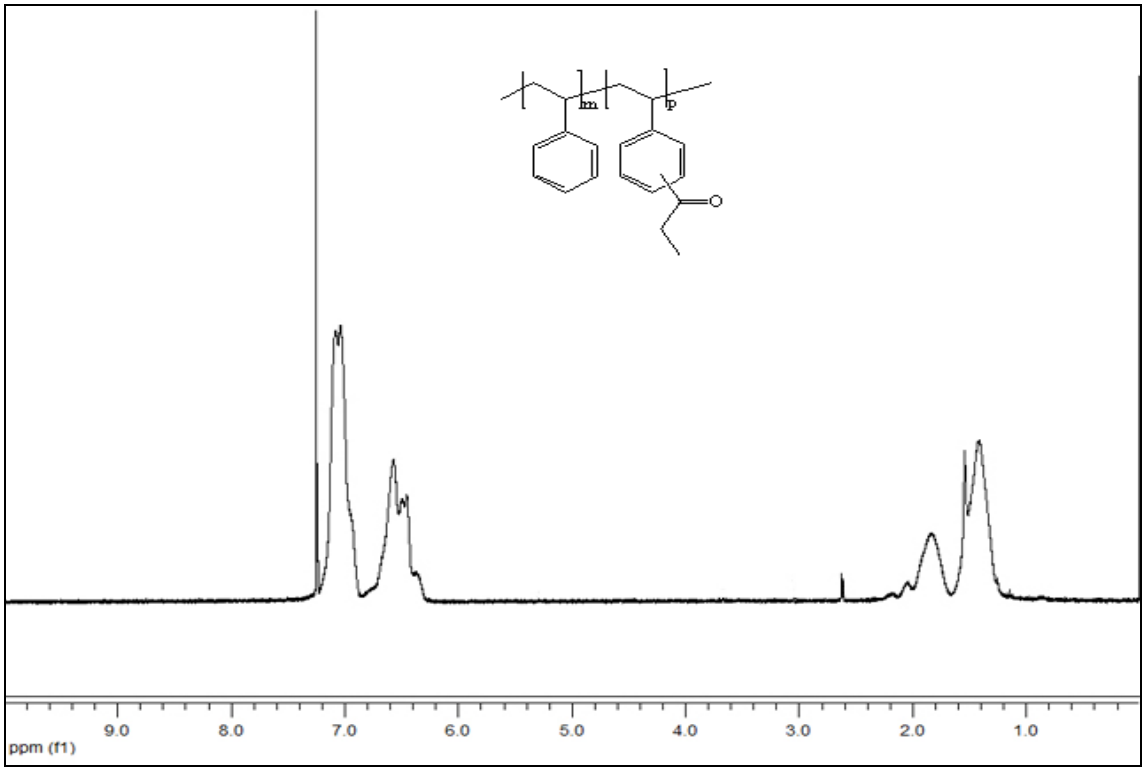


Şekil 7.37. VMPS'in fenilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

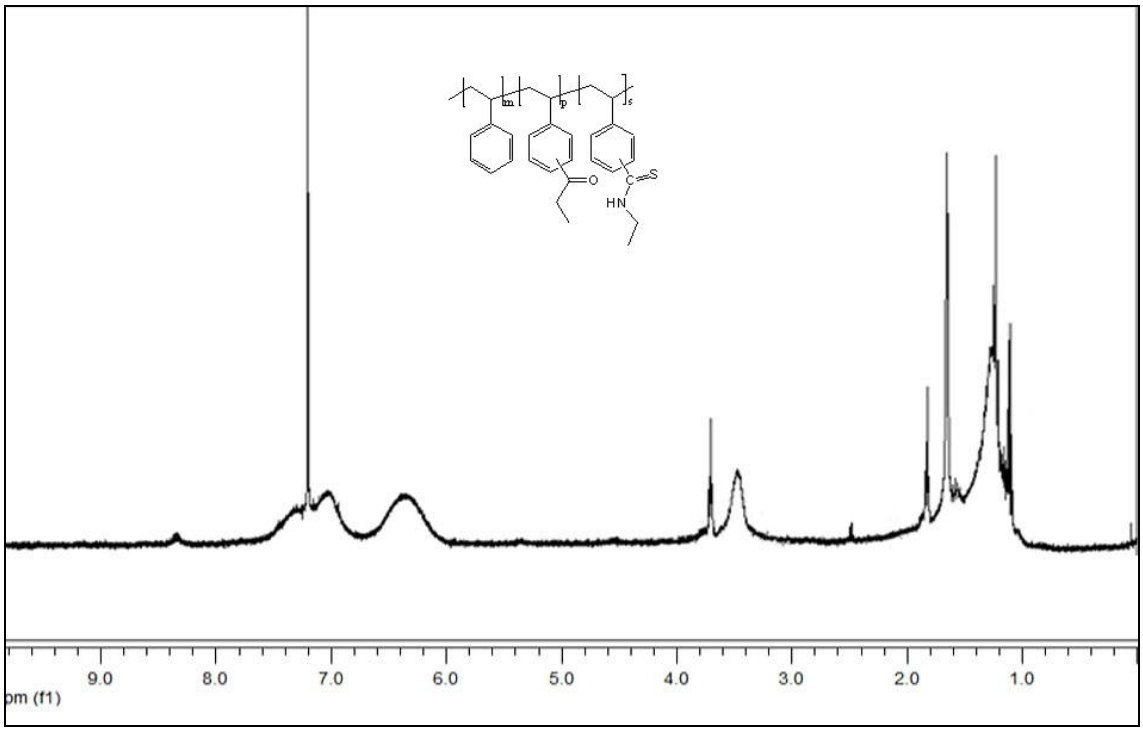
EK-2 ^{1}H-NMR Spektrumları



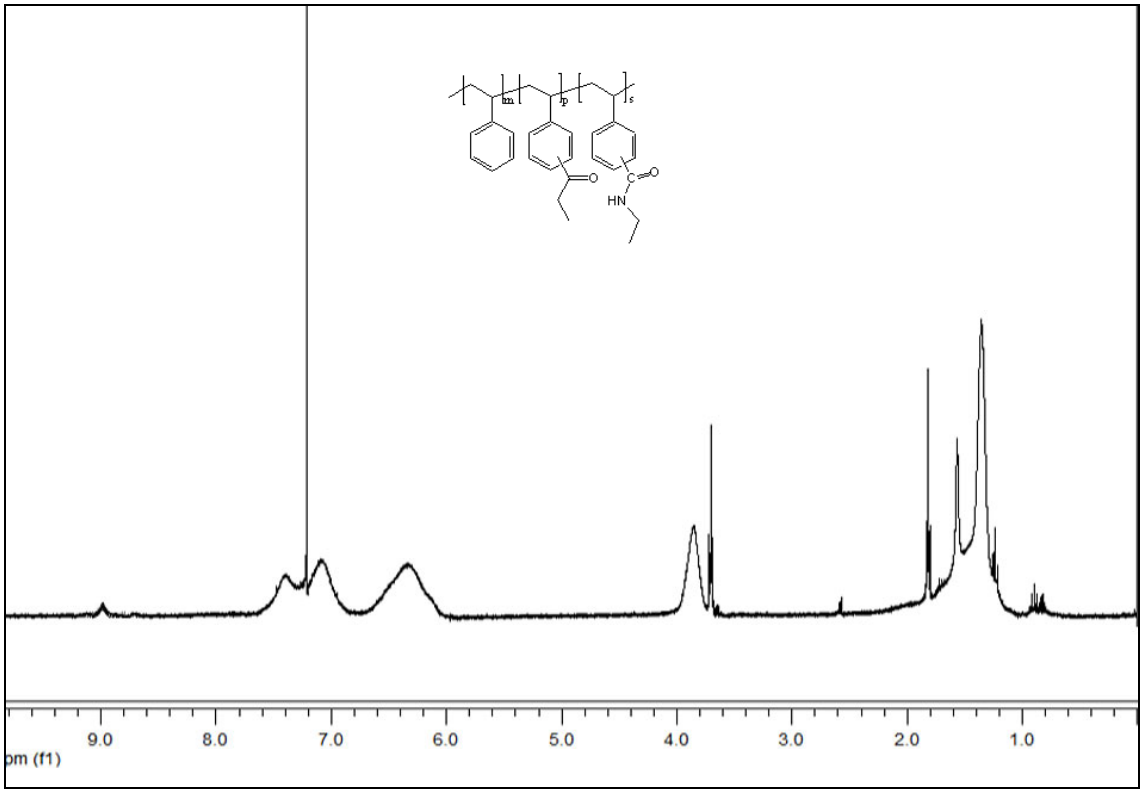
Şekil 7.38. Polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



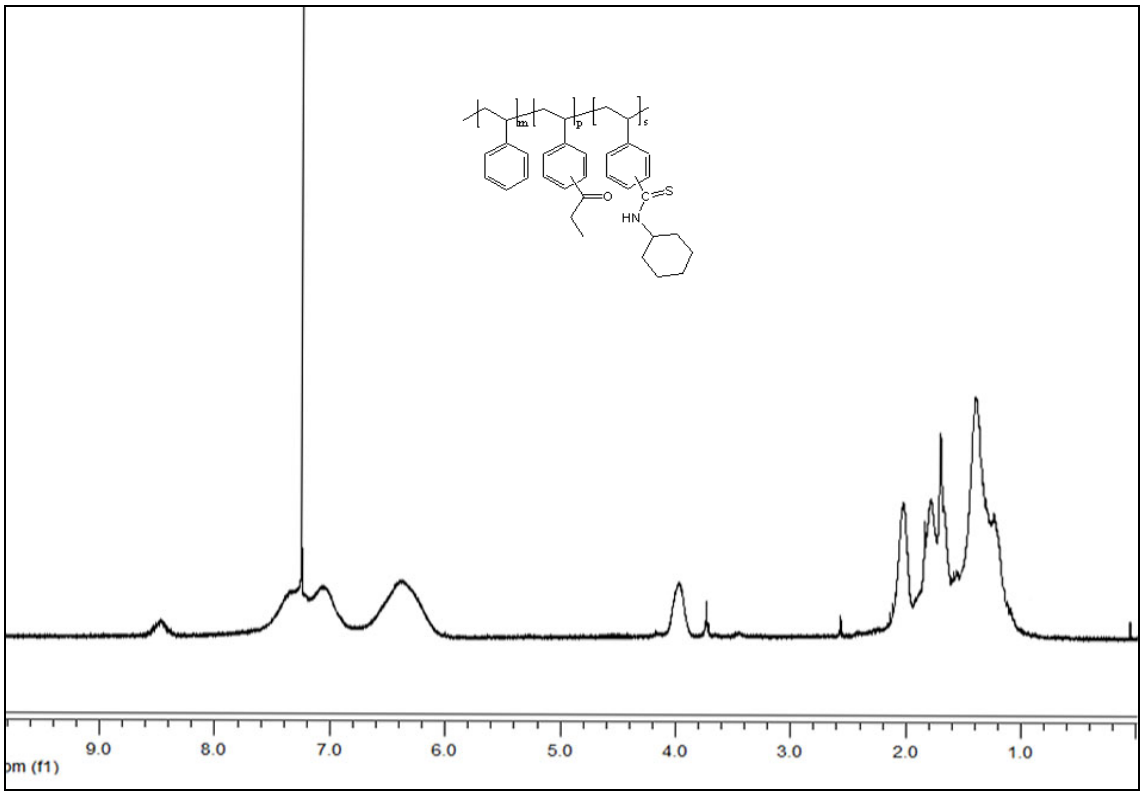
Şekil 7.39. PMPS'in ^{1}H-NMR spektrumu



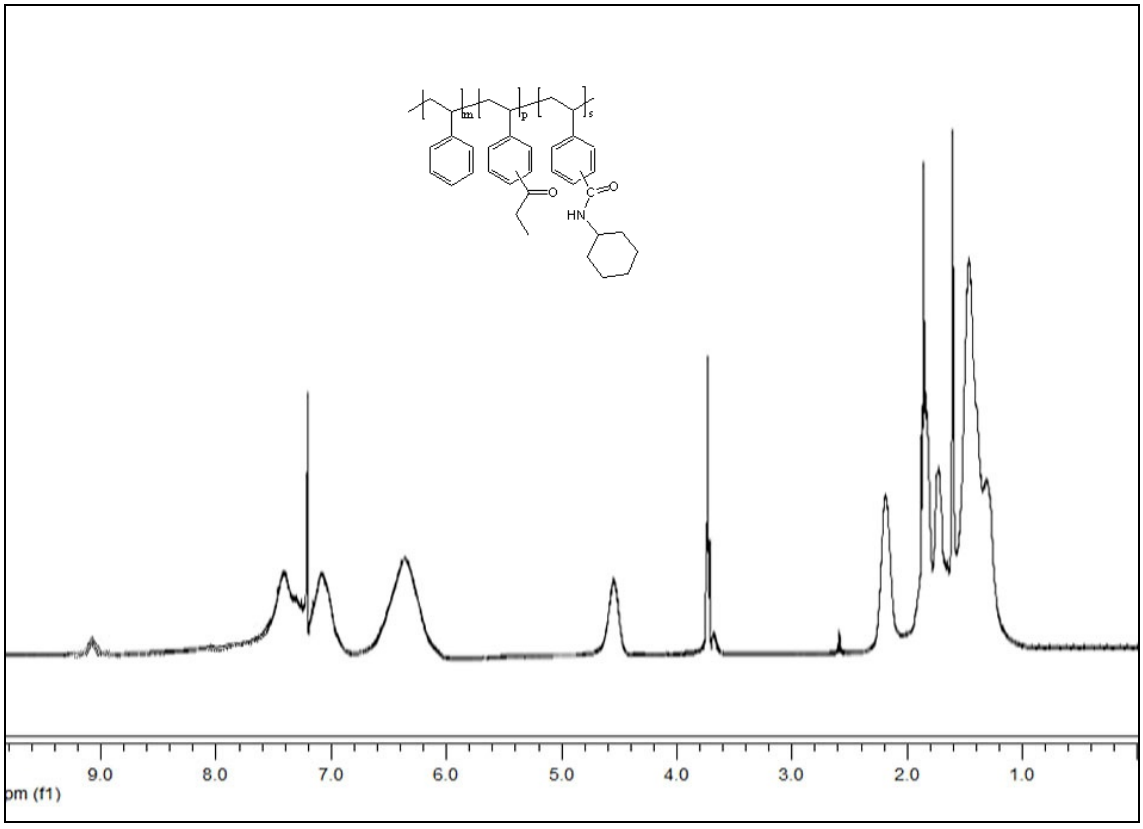
Şekil 7.40. PMPS'in etilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



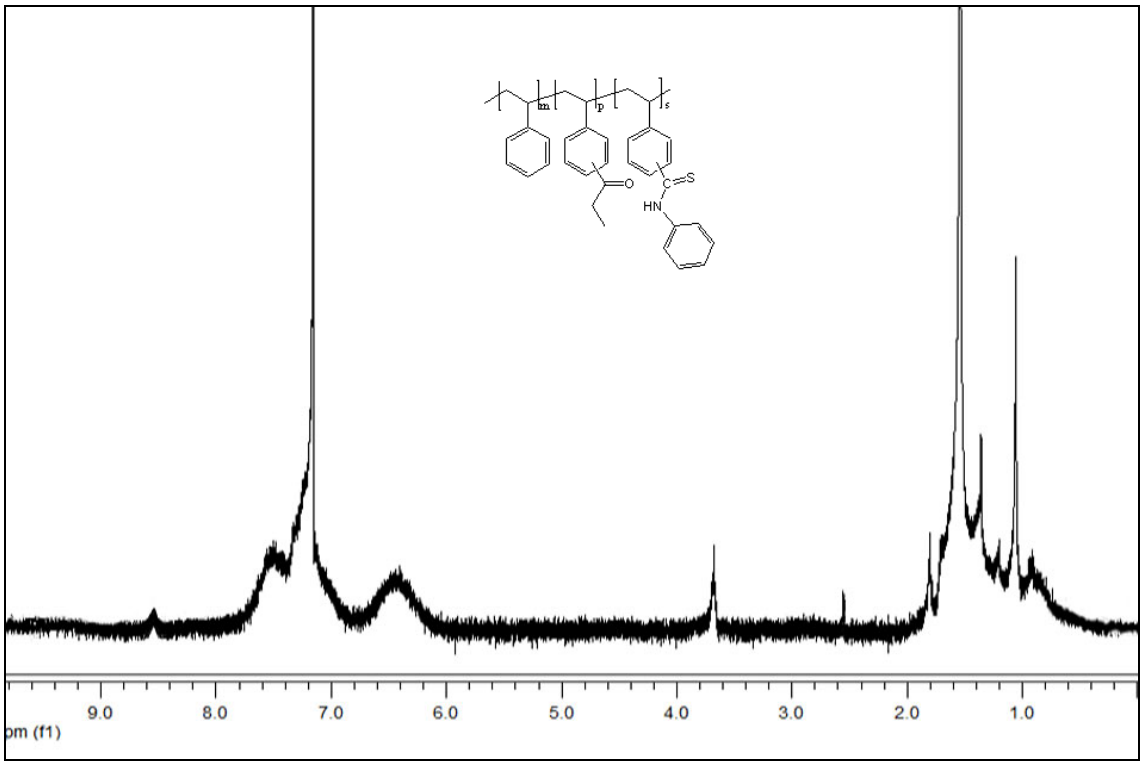
Şekil 7.41. PMPS'in etilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



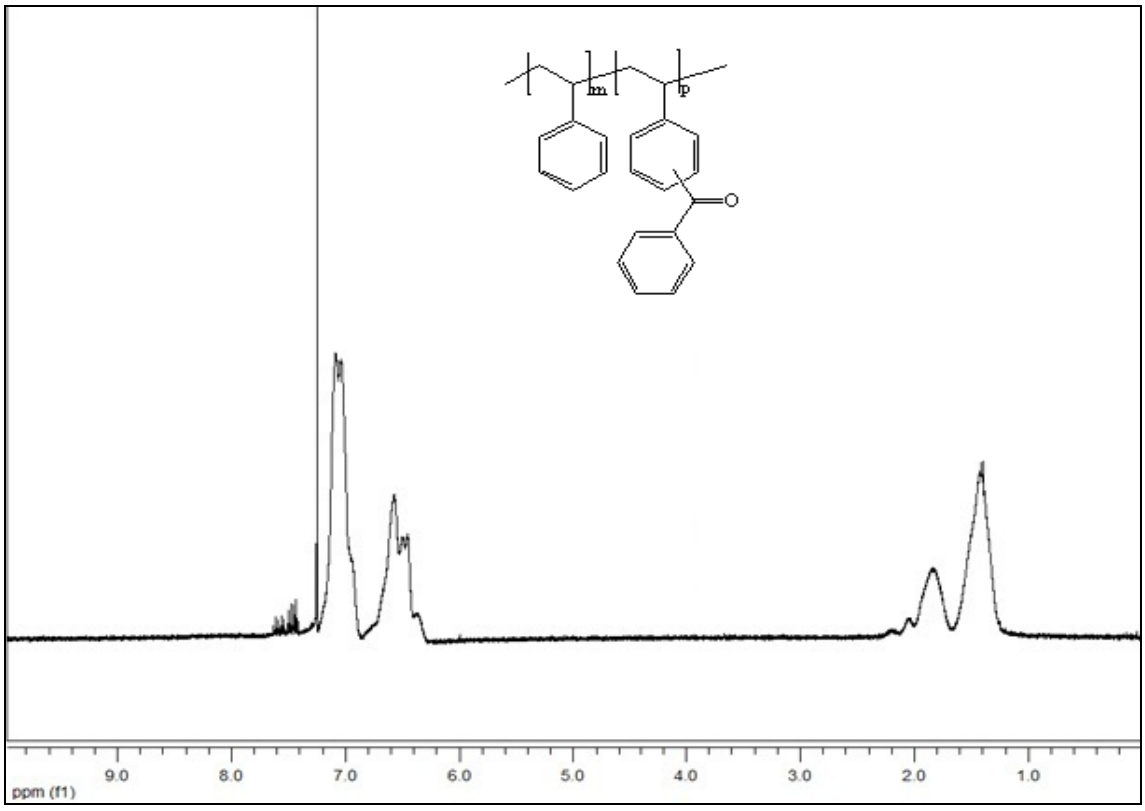
Şekil 7.42. PMPS'in sikloheksilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



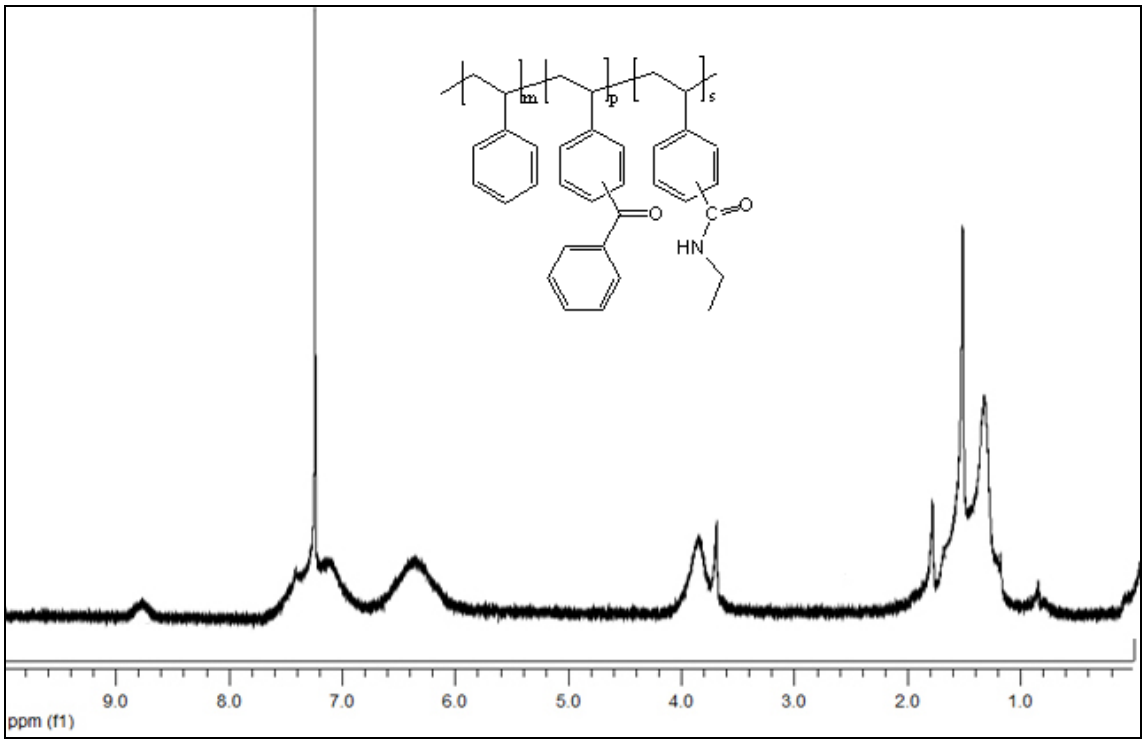
Şekil 7.43. PMPS'in sikloheksilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



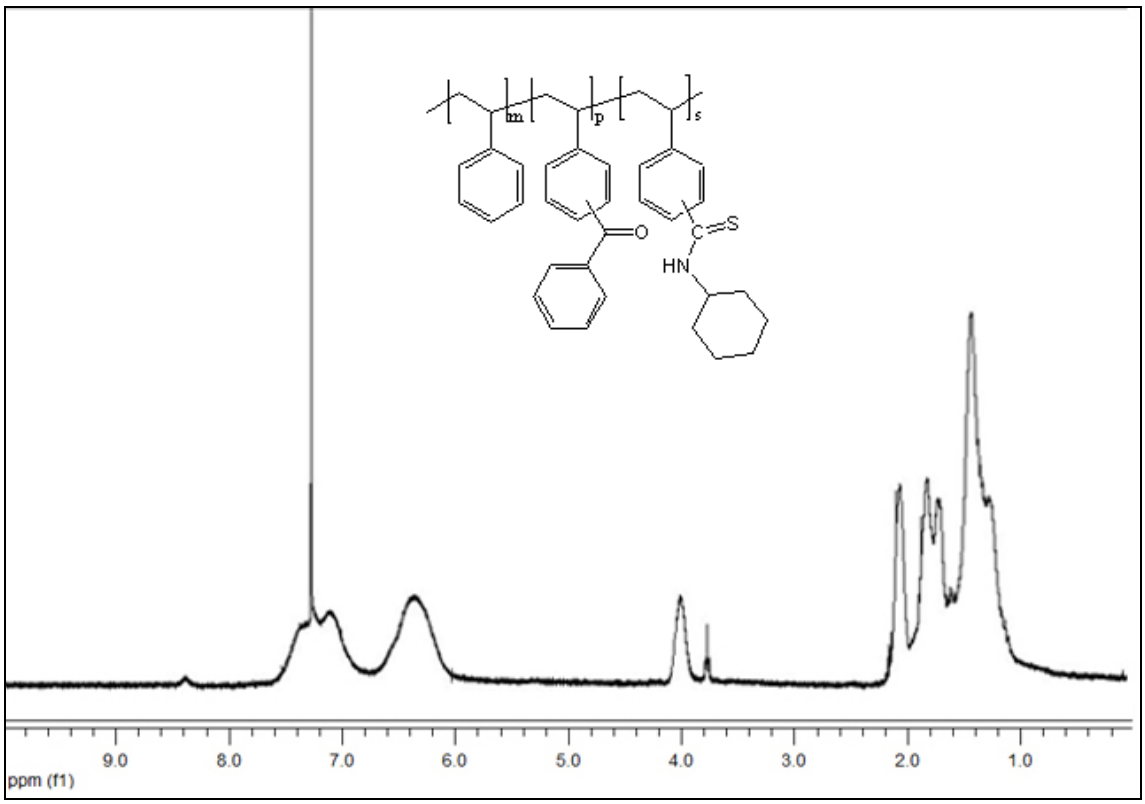
Şekil 7.44. PMPS'in fenilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



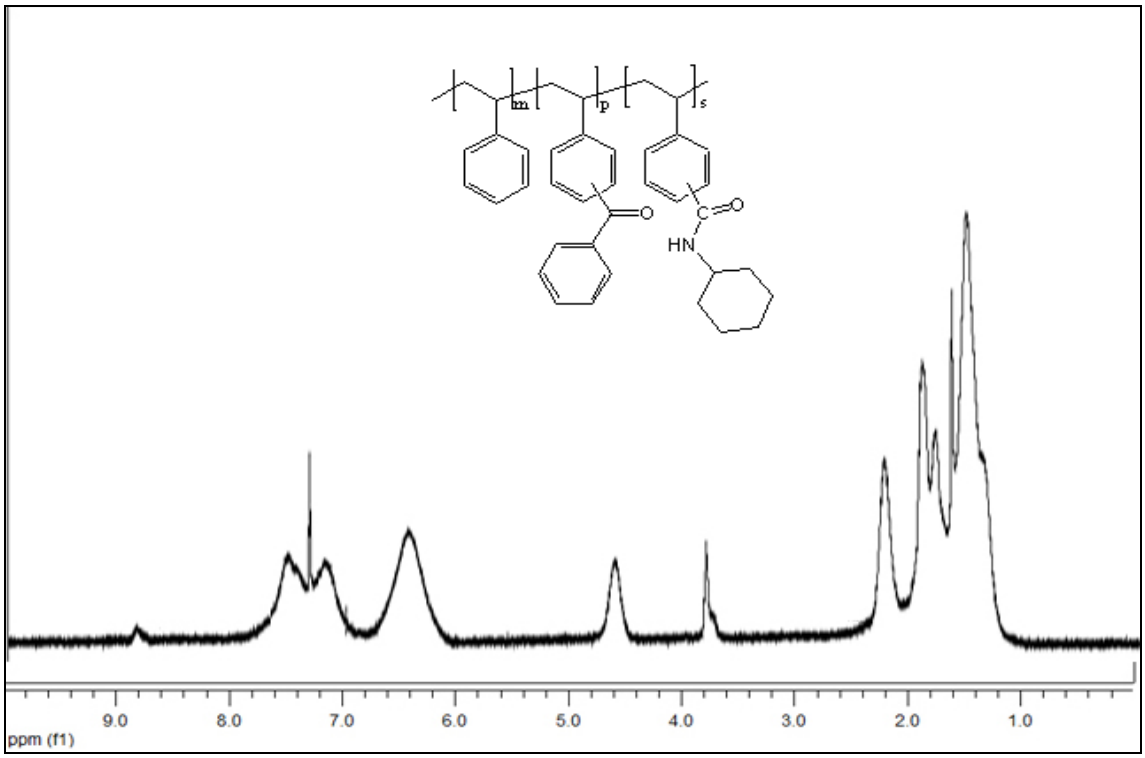
Şekil .45. BMPS'in ^{1}H-NMR spektrumu



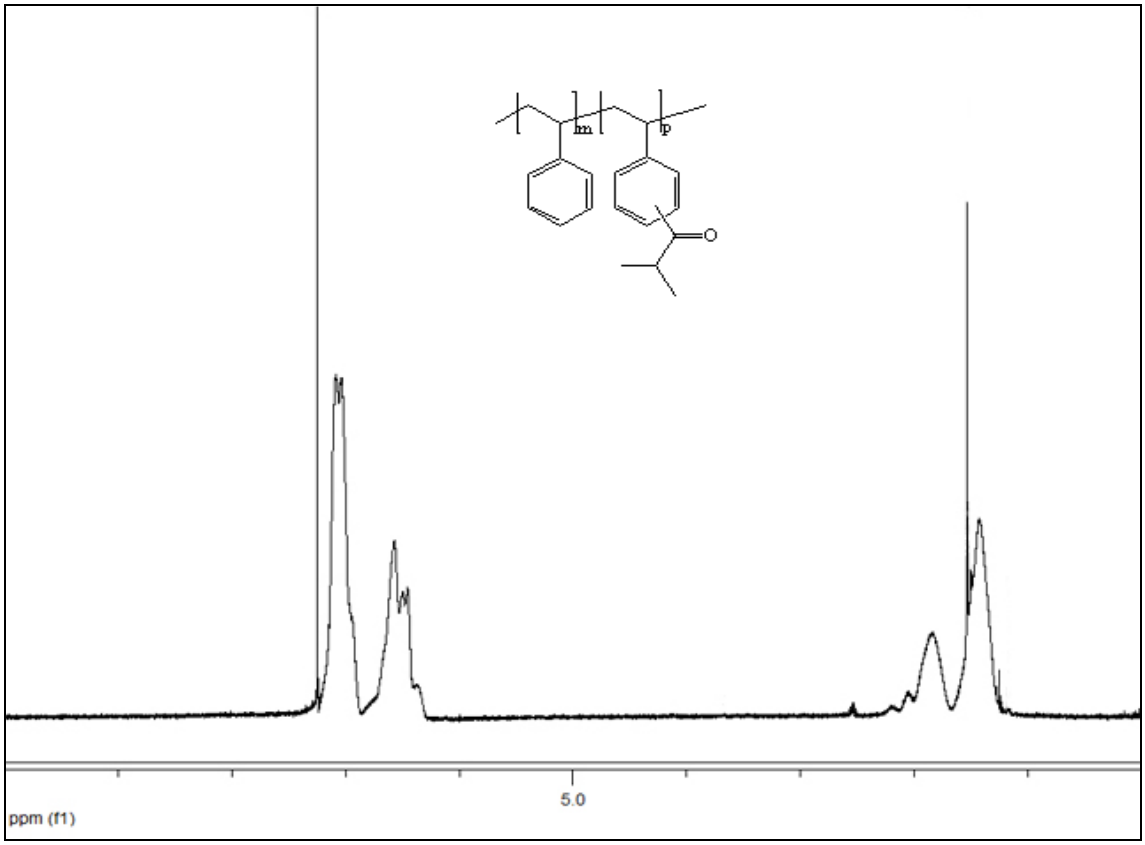
Şekil 7.46. BMPS'in etilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



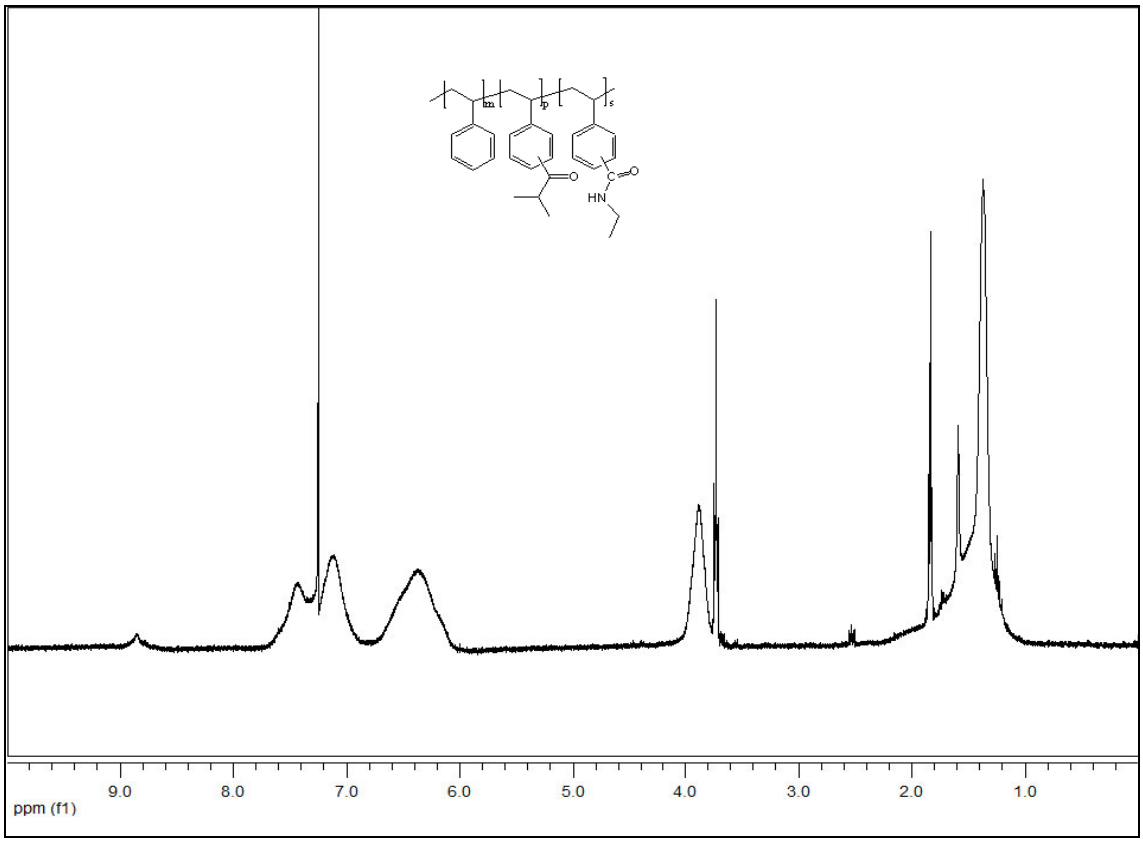
Şekil 7.47. BMPS'in sikloheksilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



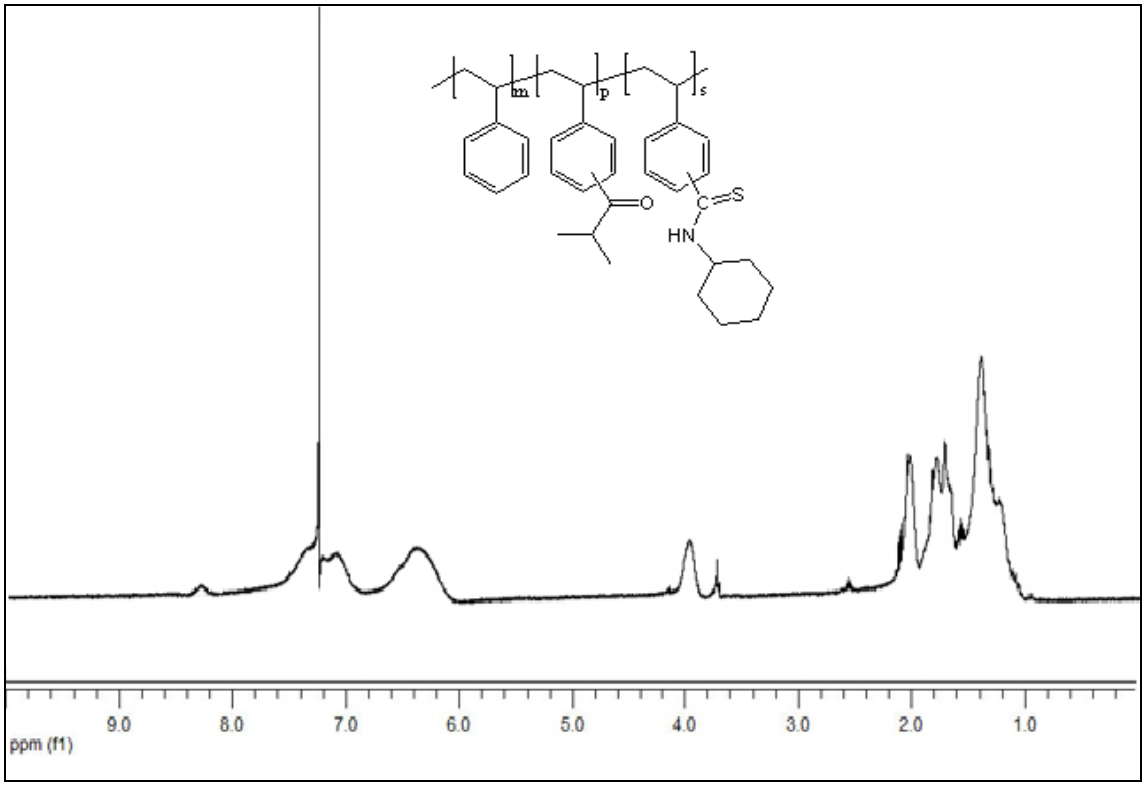
Şekil 7.48. BMPS'in sikloheksilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



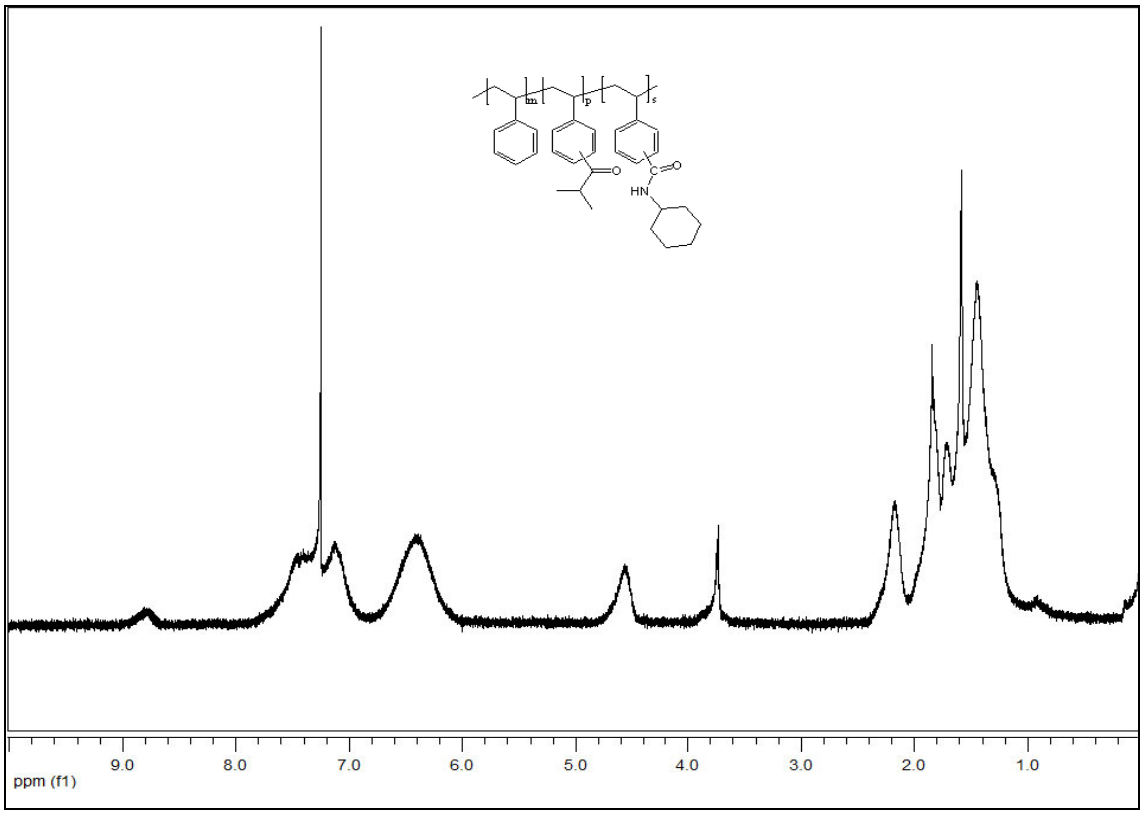
Şekil 7.49. İBMPS'in ^{1}H-NMR spektrumu



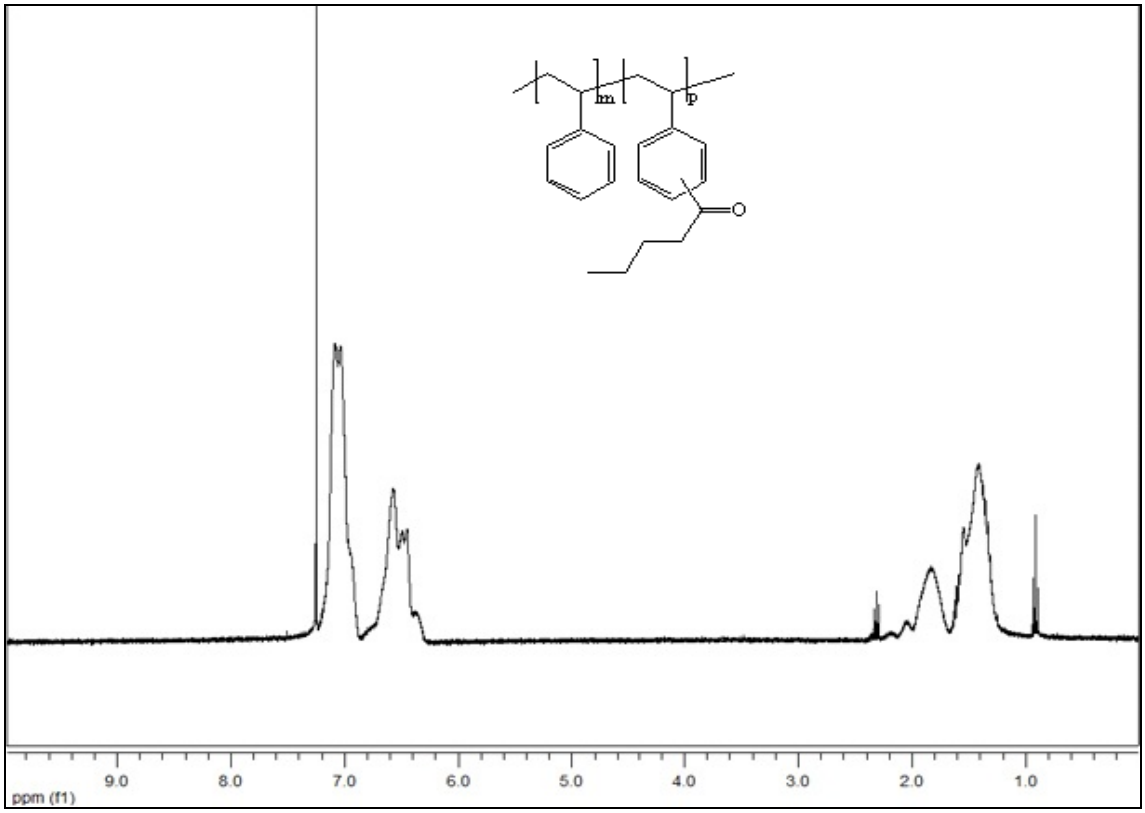
Şekil 7.50. İBMPS'in etilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



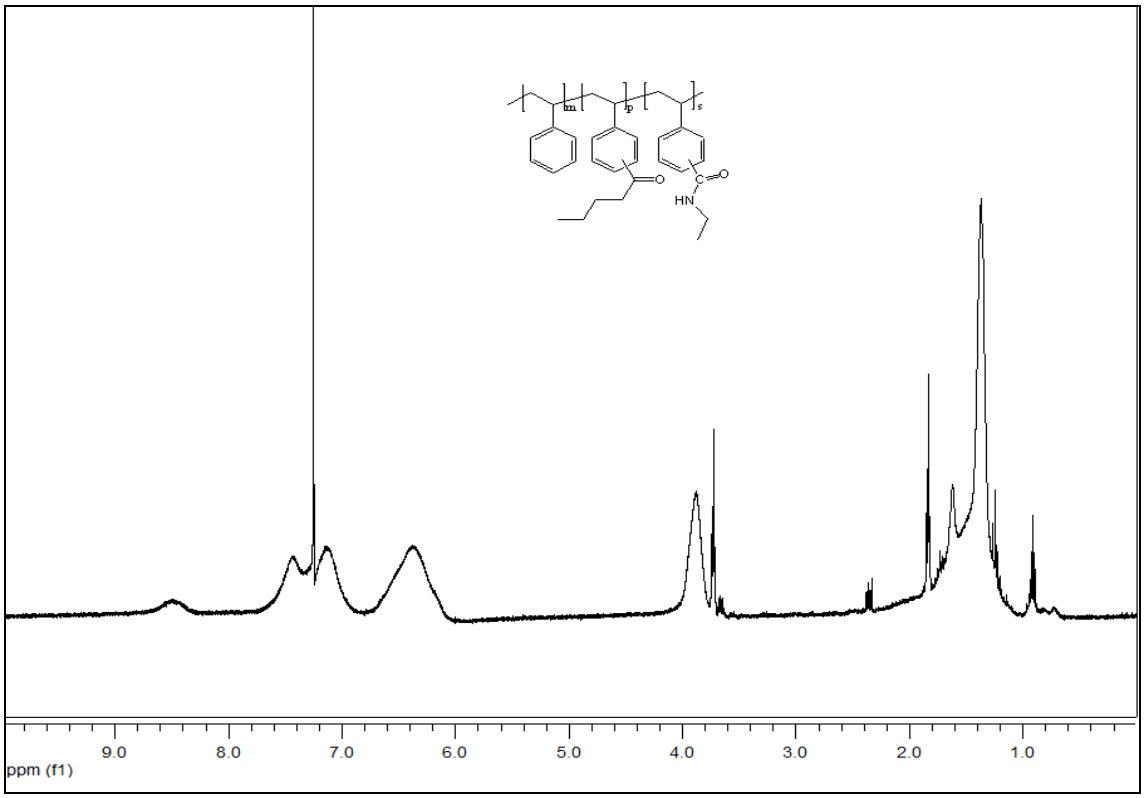
Şekil 7.51. İBMPS'in sikloheksilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



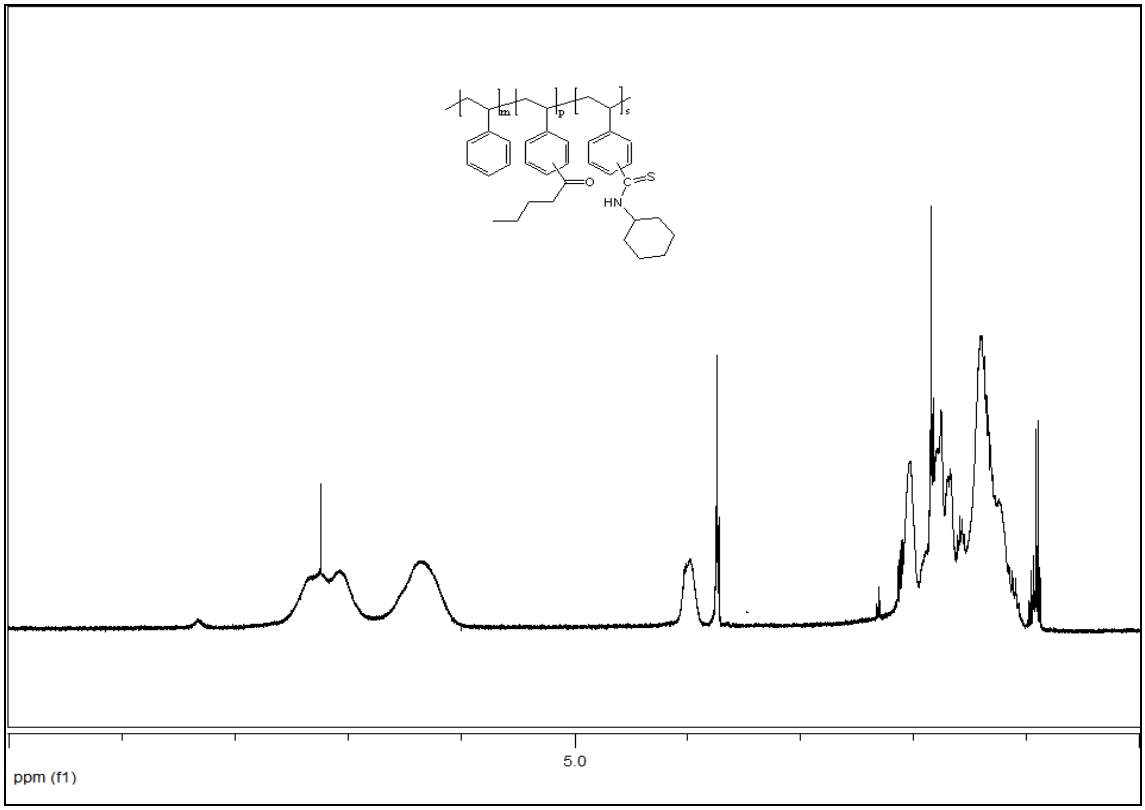
Şekil 7.52. İBMPS'in sikloheksilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



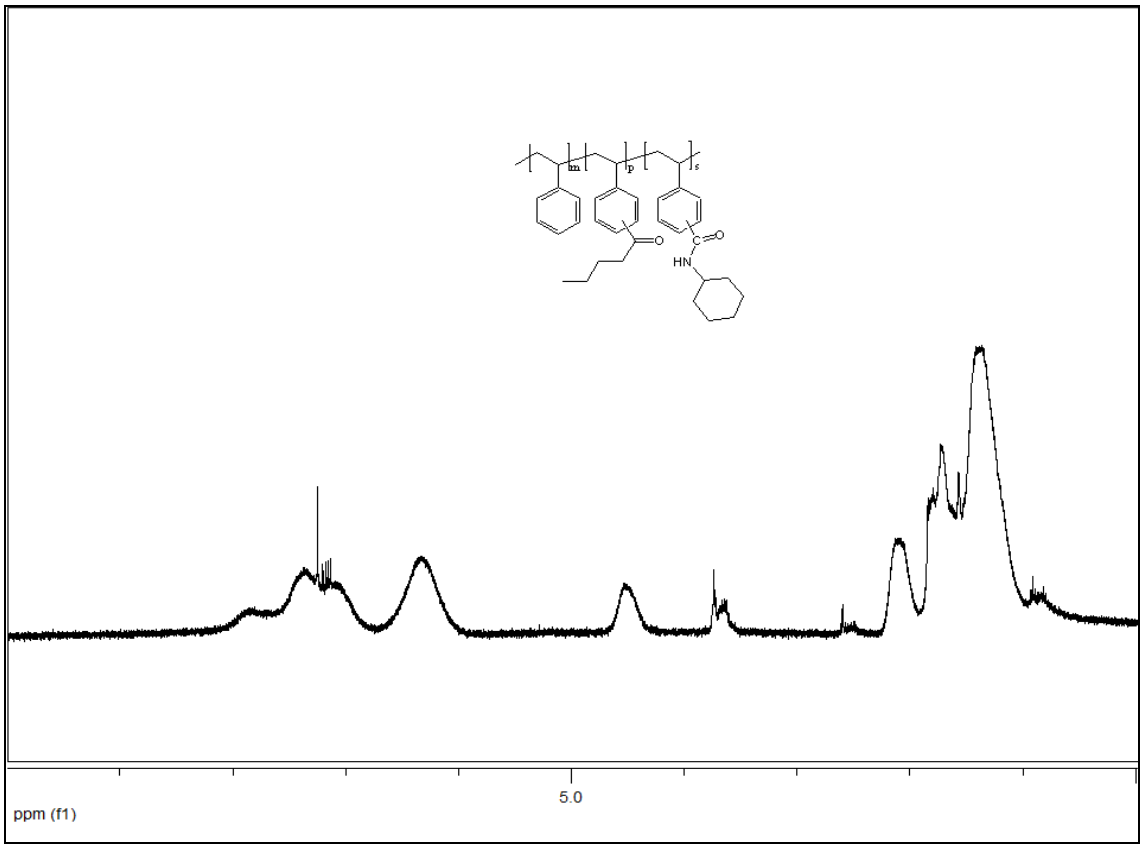
Şekil 7.53. VMPS'in ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.54. VMPS'in etilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.55. VMPS'in sikloheksilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.56. VMPS'in sikloheksilizosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hasan Hüseyin GÜNEŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 1985
Telefon : 5555592830
Faks :
e-mail : hasanhuseyingunes@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Konya Lisesi, Meram, Konya**	**2003**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	**2009**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	**2012**

YABANCI DİL: İngilizce