



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VİNİLKETON GRUPLU MODİFİYE POLİSTİRENLERİN SENTEZİ VE IŞINLAMANIN FİZİKO-MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Alaaddin CERİT

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

VİNİLKETON GRUPLU MODİFİYE POLİSTİRENLERİN SENTEZİ VE IŞINLAMANIN FİZİKO-MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Alaaddin CERİT

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ

2012, 127 Sayfa

Jüri
Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ
Prof.Dr. Metin GÜRÜ
Prof.Dr. Ahmet GÜLCE
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN

Bu çalışmada sanayi üretimi olan ortalama 230.000 molekül kütleli polistirenlerin asetik anhidritle katyonik katalizör ortamında kimyasal modifikasyonu gerçekleştirildi ve elde edilen asetil polistirenlerin doymuş ve doymamış aldehitlerle (asetaldehit, propiyonaldehit, krotonaldehit, benzaldehit, 2-furaldehit, sinnamaldehit, sikloheksenkarboksaldehit, akrolein) bazik ortamda kondenzasyonu araştırıldı, polimerin aromatik halkasına çeşitli yapılara sahip doymamış keton gruplar bağlandı, fiziko-mekanik ve ışığa duyarlılık özellikleri incelendi ve kullanım alanı belirlendi.

Polimerin yapısına bağlanan ve ışıktan etkilenme özelliği kazandıran çeşitli doymamış keton grupların, ilerde ışınlamaya karşı duyarlı polimerler sentezinde ve kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli katkısı olacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Işınlamanın etkisi, kimyasal modifikasyon, kondenzasyon, polifonksiyonel polistirenler.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESIS OF VINYL-KETO GROUPS CONTAINING MODIFIED POLYSTYRENES AND EFFECT OF RADIATION ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES

Alaaddin CERIT

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Gülnare AHMETLİ

2012, 127 Pages

Jury
Advisor Assoc.Prof.Dr. Gülnare AHMETLİ
Prof.Dr. Metin GÜRÜ
Prof.Dr. Ahmet GÜLCE
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN

In this research, chemical modification of polystyrenes having molecular weight of 230.000 have been completed by using acetic anhydrides in cationic catalyst medium. The condensation reaction of acetyl polystyrenes with saturated and unsaturated aldehydes (acetaldehydes, propion aldehydes, croton aldehydes, benzaldehydes, 2-furaldehydes, cinnamaldehydes, cyclohexencarboxaldehydes, acrolein) was researched in basic medium. Unsaturated ketone groups having different structures were bounded to the aromatic ring of polymer. Then physico-mechanical and light sensitive properties of polymers were investigated and their application fields were determined.

It is thought that various unsaturated ketone groups which is attached to the polymer structure and by the effect of radiation, physico-mechanical properties of the polymer will provide importantly to synthesize light effected polymers and their usage.

Keywords: Chemical modification, condensation, effect of radiation, polyfunctional polystyrenes

ÖNSÖZ

Beni böyle bir konuda çalışmaya teşvik ederek tez çalışmamın her safhasında desteğini ve ilgisini gördüğüm, karşılaştığım güçlüklerde değerli yardımlarını benden esirgemeyen tez danışmanlarım Sayın Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ ve Sayın Prof. Dr. Refika KURBANLI'ya ve tez izleme komitesinin değerli üyeleri Sayın Prof.Dr. Ahmet GÜLCE ve Sayın Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ'e çok teşekkür ediyorum. Ayrıca S.Ü.Ereğli Meslek Yüksekokulu Müdürü Sayın Prof.Dr. Galip OTURANÇ hocama ve mesai arkadaşlarıma da katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde sağladığı maddi desteğinden dolayı S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne, TÜBİTAK-BİDEB'e ve çalışmalarım sırasında gösterdikleri sabır ve teşviklerinden dolayı aileme sonsuz teşekkürler ederim.

Alaaddin CERİT
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi 1
1.1.1. Polimerlerin Mekanik Özellikleri 3
1.1.2. Polimerlerin Isıl Özellikleri 5
1.2. Polistiren 9
1.3. Işığa Duyarlı Polimerler 14

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **23**

2.1. Polistirenin Modifikasyonu 23
2.2. Polimerlerde Işın Etkisi 39

3. MATERYAL VE YÖNTEM **48**

3.1. Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Malzemeler 48
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler 48
3.1.2. Kullanılan aldehitler ve özellikleri 49
3.1.3. Kullanılan alet ve cihazlar 50
3.2. Sentezler 50
3.2.1. Sikloheksenkarboksaldehitin sentezi 50
3.2.2. Polistirenin asetik anhidritle kimyasal modifikasyon yöntemi 51
3.2.3. APS'nin çeşitli aldehitlerle kondenzasyonu 51
3.3. Analizler 52
3.3.1. FT-IR analizi 52
3.3.4. ^{1}H-NMR analizi 52
3.3.3. Asetil (CH_3-CO-) grup tayini 53
3.3.4. Çift bağ tayini 53
3.4. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi 54
3.4.1. Kopma mukavemeti tayini 54
3.4.2. Sertlik tayini 54
3.5. Termal Özelliklerin İncelenmesi 55
3.5.1. TGA 55
3.5.2. DSC 55
3.5.3. Vicat yumuşama sıcaklığı tayini 55
3.6. Işığa Duyarlılık Özelliklerinin İncelenmesi 55
3.6.1. MPS'lerin ışınlanması 55
3.6.2. MPS'lerin çözünürlük tayini 56

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 57

4.1. FT-IR Analizine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma 57
4.2. ^{1}H-NMR Analizine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma 59
4.3. Asetil (CH_3-CO-) Grup Tayinine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma 61
4.4. Çift Bağ Tayinine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma 61
4.5. Çözünürlük Tayinine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma 62
4.6. Mekanik Özelliklerin İncelenmesine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma .. 64
4.6.1. Çekme testine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma 64
4.6.2. Sertlik tayinine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma 69
4.7. Termal Özelliklerin İncelenmesine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma 70
4.7.1. TGA analizine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma 70
4.7.2. DSC analizine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma 81
4.7.3. Vicat yumuşama sıcaklığı tayinine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma .. 83

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 85

6.1. Sonuçlar 85
6.2. Öneriler 86

KAYNAKLAR 87

EKLER 98

ÖZGEÇMİŞ 127

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

AA	: Asetaldehit
AAH	: Asetik Anhidrit
AKR	: Akrolein
APS	: Asetil (CH_3-CO-) Gruplu Polistiren
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Birliği
BA	: Benzaldehit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
FA	: 2-Furaldehit
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GeV	: Gigaelektronvolt
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
IBM	: Uluslararası İş Makineleri
KA	: Krotonaldehit
MMA	: Metilmetakrilat
MPS	: Modifiye Polistiren
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PA	: Propiyonaldehit
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinilklörür
SA	: Sinnamaldehit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHA	: Sikloheksenkarboksaldehit
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
UV	: Ultraviyole

1. GİRİŞ

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimerler katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilirler. Bütün bu durumlarda farklı yapı gösterirler. Yapı ile polimerin termal, mekanik ve diğer fiziksel özellikleri yakından ilgilidir. Yapıda polimerin yerel yapısını belirleyen kimyasal formülünün yanında makro yapısını belirleyen morfolojisi de önemlidir. Morfoloji denilince katı halindeki yapısında kristalin veya amorf bölgelerin varlığı, bunların büyüklüğü, biçimi, yerleşme düzeni ve yapı içindeki dağılımı akla gelir (Gürü ve Yalçın, 2002).

Polimer zincirleri doğrusal yani lineer olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilir, bu durumda ana zincirden yan dallar ayrılmaktadır. Yan dallar başka ana zincirlere bağlanıyorsa oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir ki, günümüzde kullanılan polimerlerin yarıya yakını çapraz bağlı yapıdadır. Çapraz bağlı polimerler hiç bir çözücüde çözünmezler ancak sıvıları emerek şişerler ve bir jel oluştururlar (Kurbanlı ve ark., 2005).

Genelde polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılganlık, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da lineer zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleri de kristaliniteyi arttırmaktadır. Polimerlerin termal özellikleri onların erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı Tg nin altında donmuş bir yapıda Tg nin üzerinde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir. Polimerlerin mekanik özellikleri ise çekme-uzama testleri ile belirlenir. Mekanik özelliklerine göre polimerleri 1) elyaflar ve sert plastikler, 2) yumuşak plastikler ve 3) elastomerler olarak gruplandırıyoruz. Polimerler oluşum mekanizmalarına göre 2 gruba ayrılır: 1) Katılma (zincir) polimerleri: monomerlerin art arda bağlanması ile oluşurlar. 2) Kondensasyon polimerleri: monomerlerin bağlanması sırasında küçük moleküller (örneğin su ya da metanol) açığa çıkar (Kurbanlı ve ark., 2005).

Plastik maddeler, metal malzemelere göre kimyasal etkilere karşı daha dayanıklıdır. Genellikle termoplastikler zayıf asit, zayıf alkali ve tuzların sulu çözeltilerinden etkilenmezler. Örneğin, PE ve PP asit depolama kabı imalinde kullanılmaktadır. Politetrafloretilen gibi flor içeren plastikler kimyasal olarak son

derece inert malzemelerdir. Buna karşılık, termoplastiklerin çoğu organik çözücülerin etkisi altında çözünme veya şişme gösterirler ve kuvvetli asit veya alkalilerden kimyasal olarak etkilenirler. Termosetler, termoplastiklere göre kimyasal etkilere karşı daha az duyarlıdırlar. Polimerlerin kimyasal dirençleri reaktif maddenin cinsine ve konsantrasyonuna, polimerik yapıya, sıcaklığa, uygulanan gerilmeye, yüzey pürüzlülüğüne ve morfolojisine bağlıdır (Gürü ve Yalçın, 2002).

Plastiklerin büyük bölümünün en önemli özelliği, ısıtıldıklarında erimeden yumuşamaları ve yumuşak haldeyken mekanik yollarla kolayca biçimlendirilebilmeleri, soğutulduklarında ise yeniden sertleşmeleridir. Bu özellik plastiklerin molekül yapısından kaynaklanır. Plastikler çok polimer molekülleri ağından oluşur; polimerler, ısı altında gevşeyerek ayrılan, soğuduklarında ise tekrar iç içe geçen uzun molekül zincirleri oluşturur. Bu polimer zincirleri London, Van der Waals ve dağılma kuvvetleri gibi oldukça zayıf ya da hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimleri gibi daha güçlü kuvvetlerce bir arada tutulurlar. Malzeme ısıtıldığında bu kuvvetler zayıflar ve iç içe girmiş polimer zincirleri ayrılarak birbirlerinin üzerinden kayar. Malzeme soğutulduğunda da yeniden bir ağ oluşturacak biçimde iç içe geçerek sertleşirler (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

20. yüzyılın ikinci yarısında bilim ve teknolojinin hızla gelişmesi, beraberinde sanayinin temel girdisi olan malzeme ve malzeme biliminde de gelişmelerin hızlanmasına neden olmuştur. Bilimsel alanda varlıkları 1930'da kabul edilen polimerler; kolay biçim verilebilir olmaları, metallere oranla düşük yoğunlukta olmaları, üstün yüzey kaliteleri ve korozyona karşı dayanımları gibi üstün özelliklerine rağmen düşük dayanım ve sertlikleri yüzünden bazı uygulamalar için elverişli değildir (Kurbanova ve ark., 1996).

Polimerlerin uygulama alanını genişletmek ve bu eksikliklerini gidermek için 1950'lerin başlarında polimer esaslı kompozit malzemeler üretilmeye başlanmıştır. Polimer kompozitler yüksek mukavemet, modül, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık, düşük yoğunluk gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar ve dolayısıyla bu özellikler polimer kompozitin toplam maliyetinin düşürülmesine etki ederler (Saçak, 2005.b).

Son yıllardaki teknolojik gelişmeler çoğunlukla yeni malzemelerin geliştirilmesi ve yeni tekniklerin bulunması yönündedir. Bu gelişmeler yeni polimerik malzemelerin sentezlenmesi ve ışığın endüstriyel uygulamalarda kullanılması konusunda yoğunlaşmaktadır. Artan bir uygulama sahası ise ışık etkisinin polimerlere uygulanması

konusundaki çalışmalardır. Örneğin, polimerler bilgisayar çiplerinin üretiminde ışığa duyarlı malzeme olarak kullanılmaktadır. Kısacası, polimerik malzemelerde ışık etkisiyle yapılan uygulamalar giderek artmaktadır. Diğer taraftan, ışık polimerlerin sentezi için de kullanılabilmektedir. Örneğin, küçük moleküllerin polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olabilir, kaplamaların ve adeziflerin işlenerek dişçilikte kullanılmasını sağlayabilir (Schnabel, 2007).

1.1.1. Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Polimerlerden yapılmış ürünler kullanımları sırasında, değişik kuvvetlerin etkisinde kalırlar. Maddeler dışarıdan üzerlerine uygulanan kuvvetlere farklı yanıtlar verirler ve uygulanan yükün büyüklüğüne bağlı olarak koparlar, uzarlar, bükülürler, yırtılırlar, kırılırlar veya parçalanırlar. Mekanik özellikler, maddelerin çekme, sıkıştırma gibi dış kuvvetler karşısında gösterdikleri tepkilerin tamamını kapsar (Saçak, 2005.a).

Mekanik özellikler, polimerlerin hangi tekniklerle işleneceklerine veya hangi alanlarda yararlı olabileceklerine yönelik bilgiler sağlarlar. Polistiren oda sıcaklığında kırılgandır ve yüksek vurma dayanımının arandığı alanlarda kullanılamaz. Stirenin polibütadien parçaları bulunan ortamda polimerizasyonu ile üretilen antişok polistiren ise, her iki polimerden gelen özellikleri taşır ve sert olmasına karşın daha az kırılgandır (Saçak, 2005.a).

Polimerlerin mekanik özellikleri; kimyasal ve fiziksel yapılarına, işlenme yöntemlerine, kullanım koşul ve sürelerine bağlıdır. Polimerlerin mekanik özellikleri yükün uygulandığı sıcaklıktan ve uygulama zamanından önemli oranda etkilenir. Polimerlerden üretilen malzemelerin çekme dayanımı, vurma dayanımı, sıkıştırma dayanımı, sertlik türü mekanik özellikleri, standart koşullarda veya malzemenin kullanılacağı koşullara yaklaştırılmış laboratuar ortamında yapılan testlerle ölçülür (Saçak, 2005.a).

Deformasyon

Deformasyon, yük etkisinde kalan maddelerde gözlenen boyutsal değişimleri, akmayı veya ara davranışları kapsayan bir terim olarak kullanılır. Katılar boyutlarını değiştirerek, sıvılar akarak deformasyona uğrarlar. Katılar, genellikle üzerlerine küçük yüklemeler yapıldıktan sonra uygulanan kuvvet kaldırıldığında ilk boyutlarına

dönebilirler. Malzemelerin kendilerine uygulanan kuvvet kaldırıldığında ilk boyutlarına dönebildiği bu tür deformasyona elastik deformasyon denir (Saçak, 2005.a).

Gerilim ve Gerinim

Malzemelerin farklı yüklemeler karşısındaki davranışları uygun mekaniksel testlerle izlenir. Deney parçası gittikçe artan kuvvetlerle çekilerek malzemedeki boy uzaması ölçülür ve kuvvet büyüklüğü-uzama verileri kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar sürdürülebilir. Bu deney sonucunda, malzemenin hangi yüklemede ne kadar uzadığı ve hangi yüklemede kopacağı gibi verilere ulaşılır (Saçak, 2005.a).

Çekme ve sıkıştırma gibi mekanik testlerden elde edilen sonuçlar, malzemenin birim alanı başına uygulanan kuvvet türünden verilir. Gerilim adı verilen bu değer, kuvvetin, malzemenin birim alanı başına uygulanan kısmıdır. Deney örneklerinin birim alanları başına uygulanan kuvvetlerin bilinmesi, farklı boyutlardaki ve farklı türlerdeki malzemelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılmasına olanak sağlar (Saçak, 2005.a).

Yüklemenin malzeme boyutlarında yaptığı değişikliklere gerinim adı verilir. Malzemeler, çekme geriliminde uzama, sıkıştırma geriliminde büzülme ile boyutlarını değiştirerek deformasyona uğrarlar. Gerinimin tanımı, ayrıca, malzeme boyutundaki değişimin, malzemenin ilk boyutuna oranıdır şeklinde yapılır (Saçak, 2005.a).

Elastik Deformasyon

Elastik deformasyona uğrayan maddeler, dışarıdan kendilerine verilen mekanik enerjiyi bağ titreşimlerini, bağ açılarını değiştirme gibi hareketlerle adsorplarlar ve kuvvet kaldırıldığında aldıkları enerjiyi ilk şekillerine dönmek için kullanırlar. Sonuçta madde üzerinde enerji birikimi gözlenmez, alınan enerji tamamen geri verilir. Uygulanan yük, katı yapısındaki kimyasal bağları koparacak düzeyde ise çatlama, kopma, kırılma türü kalıcı deformasyonlar oluşur (Saçak, 2005.a).

İdeal elastik deformasyon gösterebilen malzemelerin gerilim-gerinim ilişkileri genelde doğrusaldır ve çekme kuvveti arttırıldıkça malzemenin boyu da doğrusal olarak artar. Gerinim ve gerilim arasındaki bu doğrusal ilişki, elastik modül adı verilen bir orantı sabiti kullanılarak gösterilir.

$$gerilim = elastik\ modülü \times gerinim \tag{1.1}$$

Modülün birimi, gerinim birimsiz olduğu için doğrudan gerilimin birimine eşittir. Çekmede; çekme modülü, çekme gerinimi, çekme gerilimi türü tanımlamalar kullanılır. Polimerlerin elastik modülleri, sıcaklık ve polimerlerin kristal oranına yakından bağlıdır. Camsı geçiş bölgesinde amorf ve yarı-kristalin polimerlerin elastik modülü açısından davranışları farklıdır. Amorf polimerlerin elastik modülleri camsı geçiş bölgesinde hızla azalarak kauçuğumsu bölge değerine düşer. Yarı-kristalin polimerlerin elastik modüllerinin değeri ise polimerin kristallik oranından etkilenir ve kristal bölgeler modüldeki düşmeyi sınırladığı için kristallik azaldıkça elastik modülü değeri düşer (Saçak, 2005.a).

1.1.2. Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışı

Polimer zincirleri polimer örgüsü içerisinde düzenli bir şekilde istiflenerek kristal yapıda bölgeler oluşturabilmektedir. Bazı polimerler enjeksiyon, ekstruzyon vb. yöntemlerle şekillendirilirken belli düzeyde kristallenirler. Ancak bu şekillendirme işlemleri sırasında büyük polimer moleküllerinin tamamının bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerler amorf veya yarı kristalindirler. Yarı kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içerisinde dağıtılmış küçük kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzer. PVC, PS gibi tam amorf ticari polimerler bulunmakla birlikte, tam kristal yapıdaki polimer örnekleri yalnız laboratuarda uygun koşullarda hazırlanabilir (Saçak, 2005.a).

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarında amorf ya da kristal bölgelerin varlığına yakından bağlıdır. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılgandırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) adı verilen bir sıcaklıkta yumuşar ve kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir (Saçak, 2005.a).

Yarı-kristal polimerlerin örgüsünde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında, amorf polimerler gibi kırılgandırlar.

Kırılganlık özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Yapıdaki kristal bölgeler, amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı görevi yaparak polimer örgüsünü sıkıca bir arada tutar. Bu nedenle yarı-kristalin polimerler erime sıcaklığına (T_e) esnek termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler (Saçak, 2005.a).

Tam kristal polimerler serttirler ve amorf bölgeler bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığında kristal yapı yıkılır ve polimer erir. Amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde veya yarı-kristalin ve tam kristal polimerlerin erime noktaları üzerinde ısıtılmaları sürdürülür ve yeterince yüksek sıcaklıklara çıkılırsa polimer yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kopmaya başlar (bozunma, degradasyon). Bu nedenle polimerler kaynamadan önce bozunurlar (Saçak, 2005.a).

Camsı geçiş sıcaklığı

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Sıcaklık yumuşama noktası üzerinde arttırıldığında yarı-kristal polimerler belli bir sıcaklıkta erir, amorf polimerler ise kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden geçerek sıvı görüntüsü alırlar. Sözü edilen ısıl geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim, özgül ısınma ısısı gibi bazı özelliklerinde değişim gözlenir. Isıtılan veya soğutulan bir polimer örneğinin bu tür özellikleri izlenerek camsı geçiş ve erime sıcaklıkları bulunabilir (Saçak, 2005.a).

Tam kristal maddelerin özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar. Erime noktasına ulaşıldığında ise kristal yapı bozunur ve madde erir. Kristal yapının tamamen bozunmasını sağlayacak ısı alınana kadar sistemin sıcaklığı değişmez. Erime sırasında gerçekleşen katı-sıvı faz değişimi nedeniyle hacimde sıçrama biçiminde bir artış gözlenir. Hal değişiminin gözlendiği bu tür ısıl geçişlere, birincil ısıl geçişler denir (Saçak, 2005.a).

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf bir madde ısıtıldığında özgül hacim tam kristal maddelerdeki gibi belli bir hızla artar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir

kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısısının büyüklüğü değişmiştir. Buna ikincil geçiş denir (Saçak, 2005.a).

Yarı-kristal polimerlerde camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Erime noktasına ulaşıldığında ise polimerin kristal bölgeleri erir (Saçak, 2005.a).

Isıl geçişlerde zincir hareketleri

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim gibi küçük moleküller için de geçerli olan atom hareketlerini sürdürürler. Ancak, zincirler eğilip-bükülme türü hareketleri yapamazlar. Bu nedenle polimer zincirleri, dışarıdan yapılan mekaniksel etkiler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlamalarda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar (Saçak, 2005.a).

Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında amorf bölgelerde ki zincirlerin eğilip-bükülme hareketleri yapabilmesi için gerekli enerji karşılanır ve polimer yumuşar. Bu anlamda camsı geçiş sıcaklığı, zincir hareketlerinin başladığı sıcaklıktır. Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığına gelinmeden önce bir dereceye kadar yumuşama gözlenebilmektedir (Saçak, 2005.a).

Tam amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılmaları sürdürülürse, polimer zincirlerinin enerjisi dolayısıyla hareketliliği dereceli artar ve polimer kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinde sıvılaşır. Camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki yarı-kristal polimerlerin zincirleri, kristal bölgelerin etkisinden dolayı dışarıdan kesme, koparma gibi bir etki yapılmadıkça erime noktasına kadar birbirinden ayrılmazlar. Erime noktası üzerinde ise zincirler bağımsız hareket edebilir (Saçak, 2005.a).

Serbest hacim

Camsı geçiş sıcaklığının anlamı, ayrıca, serbest hacim kavramı üzerinden de yorumlanmaktadır. Polimerin kırılgan yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin kendi etraflarında eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeye yetecek kadar bir hacme gereksinimleri vardır. Serbest hacim, toplam polimer hacmi içinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri diğer boş yerlerin

tamamı anlamındadır. Bir başka tanımı, toplam polimer hacmi içerisinde polimer molekülleri tarafından kullanılmayan hacim şeklinde yapılabilir (Saçak, 2005.a).

Maksimum kullanım sıcaklığı

Polimerlerden yapılan malzemeler sertliklerini ve şekillerini camsı geçiş sıcaklığı dolayına kadar koruyabilirler. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde, polimer zincirleri eğilip-bükülme hareketleri yapabildiğinden polimerik ürünün geometrisi değişir (Saçak, 2005.a).

Polimerlerden yapılan ürünlerin özelliklerini kaybettiği ve işlevini yapamadığı en düşük sıcaklığa maksimum kullanım sıcaklığı adı verilir. Maksimum kullanım sıcaklığının değeri yük altında eğilme testi ile belirlenir. Yük altında eğilme testinde, yağ veya su banyosu içinde bulunan çubuk şeklindeki polimer örneğinin iki ucu alttan desteklenir ve ortasından sabit bir yükleme yapılır. Banyo sıcaklığı arttırılarak test örneği izlenir. Test örneğinin belli oranda eğildiği sıcaklık, ısıl eğilme sıcaklığıdır ve bu sıcaklık maksimum kullanım sıcaklığı olarak alınır (Saçak, 2005.a).

Isıl bozunma sıcaklığı

Polimerler yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, öncelikle polimer yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kırılır ve polimer bozunmaya başlar. Polimerin bozunmaya başladığı sıcaklığa ısıl bozunma sıcaklığı denir. Polimerlerin buharlaştırılması için verilmesi gereken enerji, polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı her zaman polimerin yapısındaki kimyasal bağların kırılma enerjisinden yüksektir. Bu nedenle polimerler kaynamadan önce bozunurlar. Termoplastiklerde bozunma genelde erimeden sonra, termoset polimerlerde ise katı halde başlar. Bazı termoplastikler erime sıcaklığı yakınlığında da belli düzeyde bozunmaktadırlar (Saçak, 2005.a).

Bozunmaya uğrayan polimerin mekanik dayanım, uzama türü özellikleri zayıflar, bağ kırılmaları sonucu sistemden gaz çıkışı gözlenebilir, dış görünüşü ve rengi değişir. Çoğu polimer ısı enerjisi ile ilk kez şekillendirilmesi sırasında karşılaşır ve bu aşamada ısıl bozunma kaçınılmazdır. Özellikle termoplastikler yeniden şekillendirmeye uygun polimerlerdir, atıkları toplanarak öğütüldükten sonra yeniden işlenirler. İkinci şekillendirme sırasında, yeni bir bozunma süreci başlar. Bu özellikten dolayı

termoplastik atıklar ısıl bozunmanın etkilerini azaltmak amacıyla yaklaşık %50 oranında yeni ürün ile karıştırılarak kalıplanırlar (Saçak, 2005.a).

Polimerik maddeler üretim işlemleri sırasında ısıtma ve soğutmanın termal etkilerini gerilim ve benzeri kuvvetlerin mekanik etkilerini açığa vururlar ve bu özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli katkı maddeleri ilave edilir. Isıl işlemler neticesinde polimerlerin esas termal özellikleri ve mekanik özellikleri büyük oranda değişikliğe uğrar. Polimerler genelikle kristalin ve amorf özellik gösteren bölgeler içerir. Örneğin termoplastik maddenin sıcaklığı arttırıldıkça camlaşma ve kristalizasyon sıcaklığında amorf bölgelerde, erime sıcaklığında kristal bölgelerde yumuşama meydana gelir. Sıcaklık daha da yükselirse yükseltgenme ve ayrışma meydana gelir. Polimerlerin bu çeşitli yapısal özellikleri de termal analiz yardımıyla karakterize edilebilmelerine olanak verir. Termal analiz işleminde örneklerin yapısında küçük farklılıklar bile rahatlıkla görülebilir. Diğer tekniklerde bu gibi önemli detaylar bulunamayabilir. Ürünlerin kalite kontrolünde ve kabul kararlarında bunlar etkili rol oynar (Shimadzu, 2003).

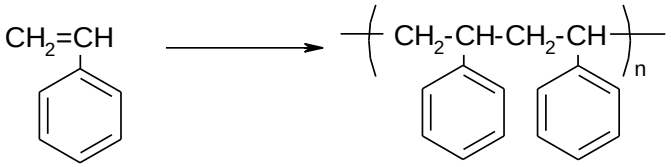
1.2. Polistiren

Ülkemizde en yaygın olarak PE, PVC, PS, PE üretilmekte olup, bu plastikler tüketimin çok büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Günümüzdeki plastiklerin en önemlilerinden biri olan polistirenin ticari üretimine 1930 yılında başlanmıştır. Sert ve ucuz bir plastik olan polistiren günlük yaşantımızda yaygın olarak kullanılmaktadır. Polistiren kalıplanmış eşya ve elektrik malzemesi yapımında kullanılır. Polistiren köpükleri, ısı ve ses yalıtımı malzemesi olarak, çarpmalara karşı koruyucu ambalaj malzemesi olarak oldukça yaygın biçimde kullanılmaktadır. Amerika'da polistirenin %25'i yiyecek paketlemesinde kullanılmaktadır. Bilinen polistiren köpük ürünleri ayaküstü yemek sistemlerindeki kaplarda, tabaklarda, fincan vb. yapımı, sert ambalaj malzemesi üretiminde kullanılmaktadır. Yeniden kullanıma alınan polistiren yalıtım malzemelerinin yapımında, büro malzemeleri, yiyecek tepsileri, atık kapları, izolasyon araçları, oyuncak ve enjeksiyon kalıplama sistemiyle elde edilen malzemenin üretiminde kullanılmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Polistiren (PS) kolay kırılabilir, saydam, sert, termal özellikleri iyi olan bir maddedir. Ev eşyalarının, elektronik maddelerin, hazır yemek taşıma paketlerinin, plastik ev eşyalarının yapımında kullanılmaktadır. Bütün plastiklerin %7,8'ini

oluşturmakta, üretimin %39'u paketleme amacıyla kullanılmaktadır. Paketlemede kullanılanların %1,2'si bütün üretimin ise %0,5'i yeniden kullanıma sokulmaktadır. Yeniden kullanıma sokulduğunda yalıtım tahtalarının, ofis araç gerecinin, yeniden kullanılabilir özelikteki kafeterya tepsilerinin yapımında kullanılmaktadır. Termoplastik maddelerin yeniden kullanıma sokulma açısından gelecekleri olumlu kabul edilmektedir (Brazıkın ve Şulgina, 1982).

Polistiren doymamış hidrokarbon olan stirenden elde edilir. Stiren endüstriyel olarak etilbenzenin katalizör ortamında dehidrojenasyonu ile elde edilir. Polistiren üretiminde kullanılan stiren 145 °C'de kaynayan bir sıvıdır. Depolanması sırasında kendi kendine polimerleşir. Bunu önlemek için az miktarda hidrokinon karıştırılarak depolanır (Kurbanlı ve ark., 2005).



Stiren; kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerleşmesi olarak dört farklı şekilde polimerleşebilir. Polistiren, stirenin hem iyonik hem de radikalik polimerleşmesinden elde edilebilir. Katyonik metotla düşük molekül ağırlıklı polistirenler elde edilirken, radikalik metotla yüksek molekül ağırlıklı ve amorf polistirenler sentezlenir (Memmedov ve Zeynelova, 1981).

Kütle polimerizasyonu metodu ile elde edilen polistiren diğer metotlarla elde edilen polimerlere göre nispeten daha saf olmaktadır. Ancak polimerleşmeyle birlikte viskozitenin artması karıştırmayı imkânsız hale getirir ve reaksiyon ortamında homojen bir ısı yayılımı sağlanamaz. Bu yüzden elde edilen üründe ortalama molekül ağırlığı az olmaktadır (Kurbanlı ve ark., 2005).

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 (Kurbanlı ve ark., 2005).

Çözelti polimerizasyon metodunda kullanılan çözücü hem monomeri hem de polimeri iyi çözmelidir. Bu metotta çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Bu yüzden elde edilen üründe ortalama molekül ağırlığı yüksek olmaktadır. Ancak ortama

katılan çözücü bazı sorunlar meydana getirir. Polimeri çözücüden ayırmak ve çözücüye zincir transferi ortaya çıkan en önemli sorunlardır. Bu yöntemde çözücü olarak zincir transfer sabiti küçük olan maddeler seçilmelidir (Kurbanlı ve ark., 2005).

Emülsiyon polimerizasyon metodunda; polistiren elde etmek için stiren, su, emülgatör ve başlatıcı kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerizasyon metodunda reaksiyon kinetiği bakımından diğer polimerizasyon türlerine göre belirgin bir ayrım vardır. Diğer polimerizasyon yöntemlerinde polimerizasyon hızının artması ile elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığı az olmaktadır. Emülsiyon polimerizasyon metodunda ise, polimerizasyon hızını azaltmadan polimerin molekül ağırlığını artırma imkânı vardır. Bir başka deyişle, reaksiyon mekanizması farklı olduğu için, reaksiyonu hızlı tutarak yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilir (Kurbanlı ve ark., 2005).

Günümüzdeki plastiklerin en önemlilerinden biri olan polistirenin ticari üretimine 1930 yılında başlanmıştır. Sert ve ucuz bir plastik olan polistiren günlük yasantımızda polietilenden daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Polistiren plastikleri, kalıplanmış eşya ve elektrik malzemesi yapımında kullanılır. Polistiren köpükleri, ısı ve ses yalıtımı malzemesi olarak, çarpmalara karşı koruyucu ambalaj malzemesi olarak oldukça yaygın biçimde kullanılmaktadır. ABD de polistirenin %25'i yiyecek paketlemesinde kullanılmaktadır. Bilinen polistiren köpük ürünleri ayak üstü yemek sistemlerindeki kaplarda, tabaklarda, fincan vb. yapımı, sert ambalaj malzemesi üretiminde kullanılmaktadır. Yeniden kullanıma alınan polistiren yalıtım malzemelerinin yapımında, büro malzemeleri, yiyecek tepsileri, atık kapları, izolasyon araçları, oyuncak ve enjeksiyon kalıplama sistemiyle elde edilen malzemenin üretiminde kullanılmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Polistiren renksiz, şeffaf, kokusuz, suya dayanıklı, yüksek dielektrik özelliğine sahip olan inert, lineer bir polimerdir. Ticari polistiren, ataktik ve amorftur. Polistiren, yoğunluğu 1,05- 1,08 g/cm^3 olan beyaz, amorf bir maddedir. Polistirene kolayca şekil verilebilir ve 80-150°C'da elastiki olur, 200-250°C'da 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 özelliklerinin iyileştirilebilmesi için stirenin aşı ve blok kopolimeri sentezlenmektedir (Brazıkın ve Şulgina, 1982).

Polistiren asitlere ve bazlara karşı çok dayanıklıdır. Polistiren yüksek dielektrik özelliğine sahip olduğu için optik camlar ve optik cihazlar yapımında kullanılır. Polistirenin elektrik yalıtımının kuvvetli oluşu, üretim ucuzluğu, nem tutmaması, rutubetli ortamda elektriki özelliğini kaybetmemesi, şeffaflığı, kalıplanabilme gibi özelliklerinin iyi olmasından dolayı kullanım alanı oldukça geniş olan bir plastik maddedir. Termoplastik olduğu için ısı ile kolay şekil verilebilir (Brazıkın ve Şulgina, 1982).

Polistirenin bu iyi özelliklerinin yanı sıra mekaniki dayanıklılığının az olması yani gevrek olması, sıcaklığa, atmosfere ve darbeye karsı dayanıklılığının az olması ve muhtelif substratlara adhezyon kabiliyetinin olmaması gibi önemli eksiklikleri de vardır. Polistirenin bu eksikliklerinin giderilmesi ve bazı özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, modifikasyon metoduyla polifonksiyonel polistiren plastiklerin elde edilmesine yönelik yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır (Brazıkın ve Şulgina, 1982).

Polistirenin Modifikasyonu

Bir termoplastik olan polistirenin üretiminin oldukça ucuz olması ve birçok metal de dahil olmak üzere, diğer malzemelere iyi bir alternatif olması, polistirenin özelliklerinin geliştirilerek yeni özellikler kazandırılması ihtiyacını gerektirmiştir. Modifikasyonu fiziksel, kimyasal ve yüzey modifikasyonu olmak üzere üç şekilde yapılabilmektedir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri arttırılabilmektedir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polistiren bazı kauçuklarla (reçinelerle): polibütadien, polibütadienstiren, polikloropren vs. mekanik olarak karıştırılır. Bu metotla elde edilen polistirenlerin elastikliği yüksek olup darbeye karşı dayanıklıdırlar. Ancak polistirenle karıştırılmış kauçuğun yapısında bulunan çift bağdan dolayı atmosfere karşı dayanıklılığı azdır. Çift bağ atmosfer oksijeniyle yükseltgenmeye uğrayarak, materyalin bozulmasına ve darbeye karşı dayanıklılığının azalmasına sebep olur. Polistirenin fiziksel modifikasyon metodunda birbirine karışmayan iki fazlı sistem meydana gelir. Kauçuk küçük parçacıklar halinde polistiren fazında yayılmıştır. Bu fazlar arasında hiçbir kimyasal bağ olmadığı için zamanla materyalin özelliklerinde değişme gerçekleşir ve istenilen özelliklerini kaybeder. Polistiren plastiklerinin yüksek fiziko mekanik özelliklere sahip olması için bu fazlar arasında kimyasal bağ olmalıdır (Braun, 1970**;** Kurbanlı ve ark., 2005).

Yüzey modifikasyonu materyallerin temel özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel ve/veya kimyasal değişimler meydana gelmesini sağlamaktadır. Poliolefinler kimyasal bileşimleri nedeniyle kolayca yanma özelliğine sahiptir. Bu nedenle, yanmazlık özelliği önemli bir parametre olarak uygulama alanlarında göz önünde bulundurulmaktadır. Polimerlerin bu dezavantajı farklı modifikasyon yöntemleriyle giderilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Polimerlere yanmazlık özelliği kazandırmak için genellikle katkı maddeleri (bor türevleri, halojenler, fosfor bileşikler, silikon, antimon vb.) eklenmektedir. Halojen katkı maddelerinden özellikle brom içeren yanma geciktirici katkılar bu alanda kullanılan en önemli katkı maddeleridir. Son yıllarda çevre örgütlerinin halojen içeren katkıların kullanımlarına kısıtlamalar getirmesi nedeniyle araştırmacılar çevreye zarar vermeyen alternatif yöntemler üzerinde çalışmalara yönelmişlerdir. Plazma yüzey modifikasyonu yöntemiyle poliolefin filmlerin yüzeyinde nanoboyutta bor-silika içerikli yanmayı geciktiren film oluşturulmasıyla sanayiide yaygın olarak kullanılan polimerlerin aleve dayanıklılık özelliği kazandırılması ve yüksek mukavemetli polimer filmlerin hazırlanması hedeflenmektedir. Yüzey modifikasyonları fiziksel, radyasyon, biyolojik moleküller ve kimyasal reaksiyon tekniklerinden biri veya ikisi kullanılarak yapılabilir (Karahan ve ark., 2007).

Kimyasal modifikasyon ise polimerlerin, farklı küçük molekül kütleli bileşikler ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu oluşur. Bu metotla farklı özellikte polimer maddeler sentezlenebilir. Son yıllarda modern tekniğin taleplerini karşılayabilen çeşitli polimer materyallerine olan ihtiyacın artmasıyla bu metot sürekli gelişme göstermekte, özellikle polifonksiyonel gruplu polimerler kimyası sürekli gelişmektedir (Kurbanlı ve ark., 1996).

Kullanılan değişik modifikatörler sayesinde ve uygun katalizörler ortamında yapılan kimyasal modifikasyonlar sonucu elde edilen modifiye ürünlerin yapı analizleri ve kazandıkları yeni özelliklerin tespiti ile kimyasal modifikasyon metodu incelenmekte ve sanayide kullanım alanı her geçen gün artmaktadır. Uygun monomerinin polimerleşmesinden elde edilemeyen polimerler kimyasal modifikasyon ile elde edilebilir. Uygun monomer ile sentezlenebilecek pek çok polimer sanayide düşük maliyeti ve kolaylığı sayesinde kimyasal modifikasyonla üretilir. Ancak kimyasal modifikasyon metodunda, elde edilen modifiye ürünün yanında yan ürünler de oluşabilir. Bu yan ürünlerin esas üründen ayrılması fiziksel ve kimyasal metotlarla mümkün olsa da seçilen modifikasyon metoduna dikkat edilmelidir. Yine kimyasal

modifikasyon reaksiyonu sırasında polimerin yapısından kaynaklanan bazı güçlükler olabilir. Yüksek molekül kütleli polimerlerde özellikle sterik engelden dolayı eklenen monomerin kimyasal bağlanma oranı düşük olabilir. Uygun reaksiyon şartları ve komponent oranları uygulandığında en yüksek oranda bağlanma gerçekleştirilebilir ve ortamdaki reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini esas üründen ayırmak mümkündür (Deveci, 2009).

1.3. Işığa Duyarlı Polimerler

Işınlama kimyasında son gelişmeler

Işınlama kimyasındaki en büyük gelişim foto başlatıcılarda sağlanan ilerlemedir. Burada önemli olan nokta ışınlama şartlarında sağlanan çeşitliliktir. Foto başlatıcılar konusunda yapılan çalışmalar temelde 2 nokta üzerine yoğunlaşmaktadır:

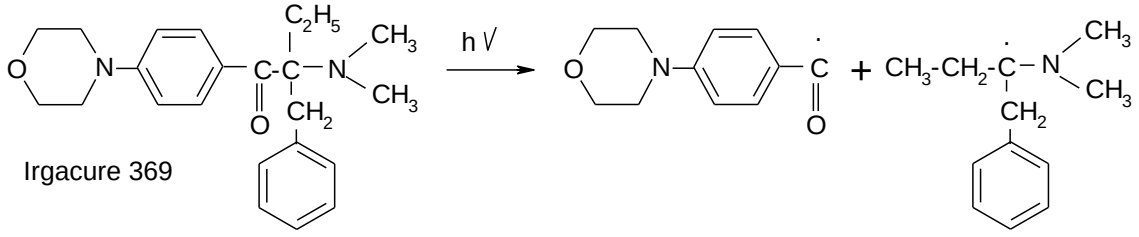
-mürekkepler, boyalar, laklar gibi pigment kaplamaların yüzeylerinin korunmasını destekleyici çalışmalar,

-görünür bölgede etkisini gösteren ve imaja yönelik çok hassas fotobaşlatıcıların geliştirilmesi.

Bu gelişmelerin sağlanması için en uygun yol ise kopolimerleşebilen foto başlatıcıların geliştirilmesidir (Krongauz ve Trifunac, 1995).

Fotobaşlatıcılar

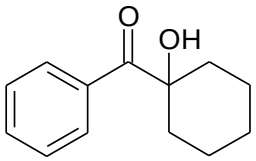
UV ışınlamaya duyarlı fotobaşlatıcılar içerisinde en önemlilerinden birisi Ciba firması tarafından Irgacure 369 adı verilen α-aminoalkilfenon esaslı malzemedir. Bu madde UV ışınlamadan önce çok reaktif serbest radikal gruplar oluşturur.



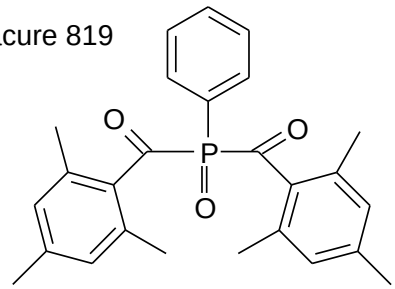
Irgacure 369

UV ışınlamaya duyarlı fotobaşlatıcılar içerisinde en önemlilerinden diğer ikisi; yine Ciba firması tarafından üretilen Irgacure 184 adı verilen 1-hidroksisikloheksil fenil keton esaslı ve Irgacure 819 adı verilen 2,4,6-trimetil benzoil esaslı malzemelerdir.

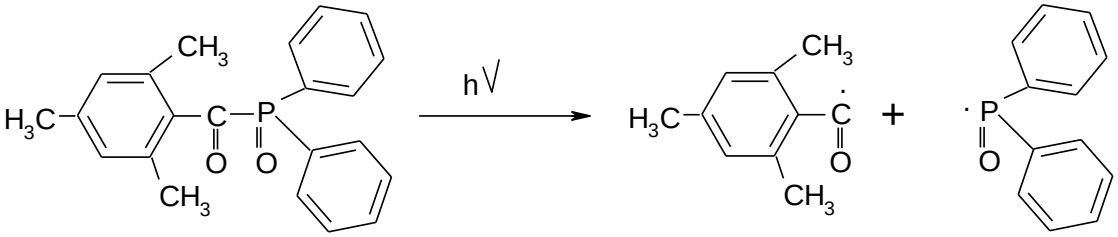
Irgacure 184



Irgacure 819



Açilfosfinoksit esaslı bir başka önemli foto başlatıcı ise BASF firmasının verdiği isim ile Lucirin TPO'dur. Hem benzoil hem de fosfinol radikalleri akrilat, vinil eter veya stirenin polimerizasyonunda etkilidir.



Lucirin TPO

Işınlanan polimerlerin özellikleri

Işınlanan polimerlerin özellikleri kimyasal yapılarına, fonksiyonelliklerine ve çeşitli bileşenlerinin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Seçilen monomer ve oligomerlerin bağıl oranları direkt olarak elde edilen malzemenin mekanik özelliklerine etki eder. Örneğin, polimerde alifatik üretan zincirleri arttıkça malzemenin elastik özellikleri artar. Benzer şekilde epoksi türevlerinin artışı ise malzemenin daha katı ve sert bir tutum göstermesine sebep olur (Krongauz ve Trifunac, 1995).

Geçen yüzyılda ışınlamaya duyarlı sistemler konusunda ciddi gelişmeler olmuştur. Bunu sebebi çok daha etkili yeni foto-başlatıcıların, yeni ışığa duyarlı monomerlerin ve oligomerlerin bulunmasıdır. Bu sayede ışığa duyarlı sistemlerin oluşturulması için çok daha fazla seçenek sunulması sağlanmıştır. Bu konuda yapılan

bilimsel çalışmalar ise teorik olmaktan çıkıp uygulama sayısının dikkat çekici ölçüde artması kaçınılmaz olmuştur (Krongauz ve Trifunac, 1995).

Işığa duyarlı malzemeler

Işınlama ile özellik kazandırma son yıllarda giderek artan sayıda uygulama sahası bulan bir tekniktir çünkü hem süre olarak kısadır hem de bölgesel olarak uygulanabilmektedir. Yeni bulunan foto başlatıcıların performansı da ciddi olarak UV-ışınlama tekniklerini geliştirmektedir. Bu sistemler sayesinde film şeklindeki kaplamalar UV veya görünür ışık etkisine maruz bırakılmaktadır. Kinetik metotlarla foto başlatıcıların etkinlikleri saptanmakta ve ışınlama işlemlerinde foto başlatıcıların etkinliği arttırılmaktadır. Işınlamaya duyarlı monomerlere bakıldığında, halkalı yapı içeren akrilatlar, silikon içeren monomerler, epoksi silikonlar ve vinil eterler önemlidir. Bu polimerler UV-ışınlama sonucunda mekanik özelliklerinde ciddi artışlar gösterebilmektedir (Krongauz ve Trifunac, 1995).

Işınlamaya duyarlılık günümüzde herkes tarafından kabul edilen ve pek çok sektörde yüksek kalitede malzeme üretimini sağlayan bir teknolojidir. UV-ışınlama tekniği sıvı bir reçine ile katı bir polimer arasında bölgesel olarak bir etkileşimin gerçekleşmesi veya gerçekleşmemesi özelliğine dayanır. Kaplama, boya ve mürekkep sektöründe çok önemli olan bu teknik günümüzde mikroelektrik, adezifler, kompozitler, fotoğraflama gibi sektörler için vazgeçilmezdir. Grafik sanatlar, optik fiber kablo kaplamalar ve lazer sektörü için de önemi giderek artmaktadır (Marignier, 1990).

Işığa duyarlı polimerler, etkiyen kaynağın türüne göre ve makromoleküllerin uğradığı kimyasal tepkimelere ve organik çözücülerde çözünebilen ve çözülmeyen hale gelmesi dikkate alınarak farklı gruplara ayrılabilir.(Tarascon ve ark., 2004).

Etkiyen kaynağın türüne göre:

1. Foto plazma UV elektron demeti
2. X-ışın

Makromoleküllerin tepkime türüne ve çözülme parametrelerine göre:

1. Negatif duyarlı malzemeler - ışık etkisi ile çapraz bağlanabilen ince polimerik filmler
2. Pozitif duyarlı malzemeler - ışık etkisi ile parçalanabilen ince film ve kaplamalar

Işık etkisi ile makromoleküllerde oluşabilen tepkimeler çeşitlidir. Genelde bunları çapraz bağlanma ve parçalanma olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Bu tepkimelerin başlamasında makromoleküllerin yapısı ve ısıya duyarlı fonksiyonel

grupların polimer zincirinde dağılım şekli önemli rol oynamaktadır. Isı etkisi ile polimer parçalanma, çapraz bağlanma, graft zincirleşme gibi değişimlere uğramaktadır. Bazı hallerde belirtilen tepkimeler birbirine paralel olarak birlikte de yer alabilirler. Belirtilen tepkimelerin hız oranları, kullanılan ışının spektral bileşimi, yoğunluğu ve fonksiyonel kromofor grupların türüne bağlı olarak (C=O, C=C, NO_2, SO_2, Cl, R-Si, R-Sn.. vs) değişebilmektedir. Örneğin, fenil grupları içeren polimerler ısıya daha dayanıklı iken, C=C içerenler fotokimyasal olarak çok kolaylıkla çapraz bağ yapabilmektedir.

Işık etkisi ile çapraz bağlanabilen polimerlere poliakrilatlar, poliakrilik asit, poliakrilamit, polivinil alkil eterler, polivinil sinamatlar, poliamidler, poliolefinler ve sentetik kauçuklar örnek gösterilebilir (Tarascon ve ark., 2004).

Işık etkisi ile parçalanabilen polimerler arasında ise polimetil metakrilat, polimetil metakrilikasit, polimetakrilamid, polivinilklorür, polivinilmetilketon, poli izobütilen, polialkilen sülfonlar örnek gösterilebilir (Tarascon ve ark., 2004).

Son yıllarda elektronik aletlerde devreler ve şema ölçüleri giderek küçülmekte, mikroelektronik uygulamalarda mikrondan daha küçük ölçülerde integral devreler kullanılmaktadır. Bu devrelerde kullanılan duyarlı polimer duyarlı malzemelerin kalitesi, bu ölçüler küçüldükçe daha da önemli hale gelmektedir. Bu uygulamaların yakın gelecekte daha da artacak olması, yeni türde geliştirilmiş polimer duyarlı malzemelere olan ihtiyacı daha da arttıracaktır. (Niedermann ve ark., 2003)

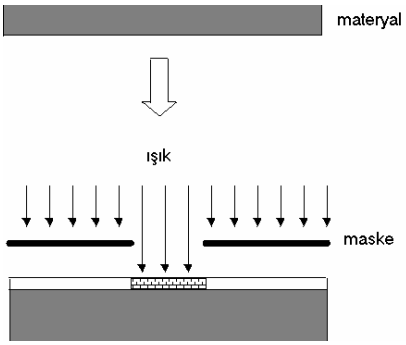
Çok hassas mikro-duyarlı malzemelerin üretimine imkan veren özel ince polimer kaplamaların moleküler tasarımı, pozitif ve negatif polimerlerin sentezi, zincirlerdeki moleküler dizilim şekli ile litografik parametreler arasındaki ilişkiler yaklaşık olarak bilinmektedir. Ancak uygulanan polimer ve kopolimerlerin statik karakterde olmaları uygulamada bazı sorunlara yol açabilmektedir. Fonksiyonlu monomerlerden kompleks radikalik ve plazma ile elde edilen bazı ürünlerin çok fonksiyonlu polimer duyarlı malzemeler olarak kullanılabileceği ve bunların üstün litografik özelliklere sahip yeni tür polimer duyarlı malzemeler olduğu bulunmuştur (Yang ve ark., 2007).

Işığa duyarlı malzemeler modern elektronik devriminin öncüsüdür. Elektronik devrelerdeki kondüktör desenleri ve mikroçiplerdeki minik transistörlerin üretimi ışığa duyarlı malzemeler sayesinde mümkün olmuştur. Mikron ölçülerdeki milyonlarca cihazın fabrikasyon üretimi ışığa duyarlı malzeme teknolojisine bağlıdır. Bu konudaki çalışmalar giderek yoğunlaşarak artmaktadır (Yang ve ark., 2007).

Işığa duyarlı malzemeler teknolojisi polimerlerin modifikasyonuna bağlıdır. Bütün ışığa duyarlı malzemeler polimerik kaplamalardır ve ışık etkisi altında

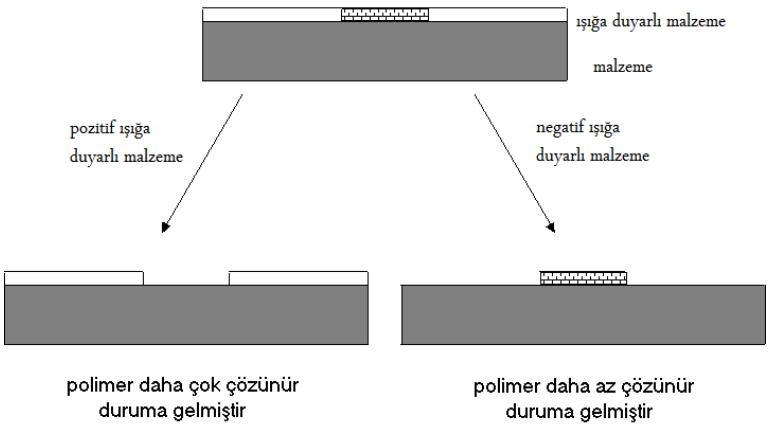
özelliklerini değiştirmek üzere tasarlanmışlardır. Işık etkisi kalan ve kalmayan kaplama bölgeleri farklı davranış göstererek istenen deseni oluştururlar. Işığa duyarlı malzemelerin diğer bir rolü ise baskı devresinin şeklini dış faktörlere karşı korumak ve kararlı hale getirmektir. Devre üretiminde ışığa duyarlı malzeme işlemi defalarca tekrar edilerek istenen devre şekli elde edilmektedir (Yang ve ark., 2007).

Öncelikle materyalimiz çok ince bir ışığa duyarlı madde (1 mikron civarında) ile kaplanır. Kaplama yüzeyi ışık (genellikle UV) etkisi altında bırakılır bu esnada bir maske vasıtasıyla kaplama yüzeyin bir kısmı korunurken ışığın sadece belli bir bölgede etki göstermesi sağlanır (Crabtree, 2005).



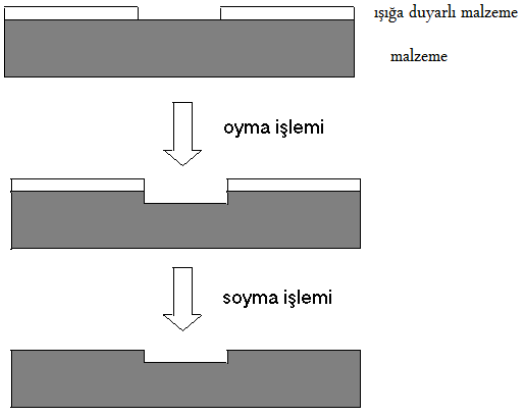
Şekil 1.1. Işığa duyarlı malzeme işlemi

Işık etki gösterdiği bölgede kimyasal bir değişime sebeb olur. İşlemden sonra ışık tarafından etki ettirilen veya etki ettirilmeyen bölge materyalden uzaklaştırılabilir. Işık tarafından etkilenen bölge materyalden uzaklaştırılıyorsa (demekki ışığa duyarlı malzeme ışık tarafından daha çözülür hale getirilmiştir) pozitif, ışık tarafından etkilenmeyen bölge materyalden uzaklaşıyorsa (demekki ışığa duyarlı malzeme ışık tarafından daha az çözünür duruma getirilmiştir) negatif ışığa duyarlı malzemeden söz edebiliriz (Crabtree, 2005).



Şekil 1.2. Pozitif ve negatif ışığa duyarlı malzemeler

Son olarak elde edilen materyale bazı işlemler uygulanır. Örnekte görüleceği gibi kimyasal işlemle materyalin bir kısmı oyulur, bu esnada ışığa duyarlı polimer altında kalan kısmı korur ve oyulmasını engeller. Son işlem olarak da ayırıcı bir madde tarafından ışığa duyarlı polimer soyulur ve elde edilen materyal bir sonraki aşamada devre üretimi için hazır hale getirilmiş olur (Crabtree, 2005).



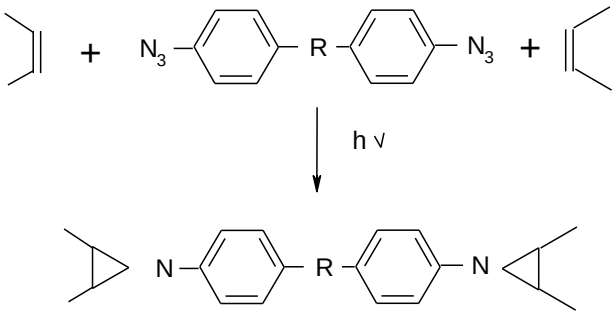
Şekil 1.3. Işığa duyarlı malzemelerden devre üretimi

Çok sayıda polimer ışığa duyarlı malzeme olarak değerlendirilebilir ancak şimdi bunlardan sadece birkaç tanesi örnek olarak verilecektir (Crabtree, 2005).

1. Bisazide'nin çapraz bağlanması:

İlk ışığa duyarlı malzemeler temel olarak halkalı kauçuk ile iki adet azot grubu içeren bir maddenin ışıkla çapraz bağlanmasına dayanmaktadır. Halkalı kauçuk poli-cis-izopren'in asitle işlemi sonucu elde edilmekte ve bu işlem sonucunda polimerde halka yapısı oluşup sertleşmekte ve camlaşma noktası yükselmektedir. Bisazide'in fotolizi sonucunda azot grupları ayrılmakta ve iki adet çok reaktif azot grubu içeren bileşik açığa çıkmaktadır.

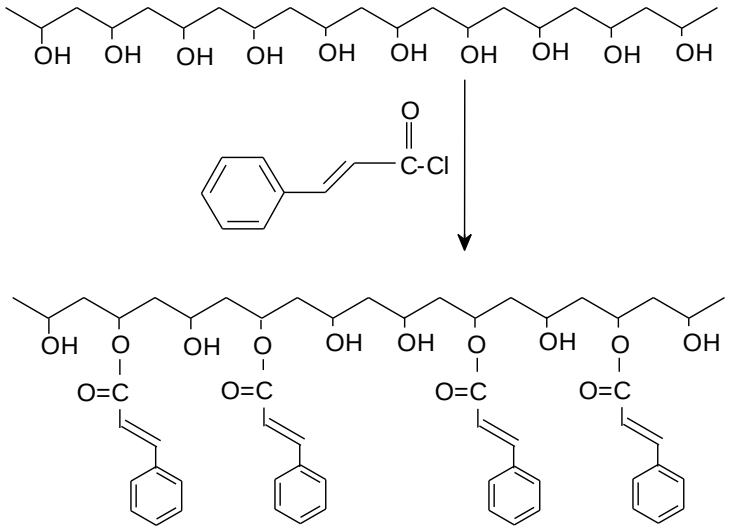
Bu azot grupları ise halkalı kauçuk ile çok çeşitli şekillerde bağ meydana getirmektedir, bunları içinde en sık rastlanan örnekte gördüğümüz aziridin halka yapısıdır (Crabtree, 2005).



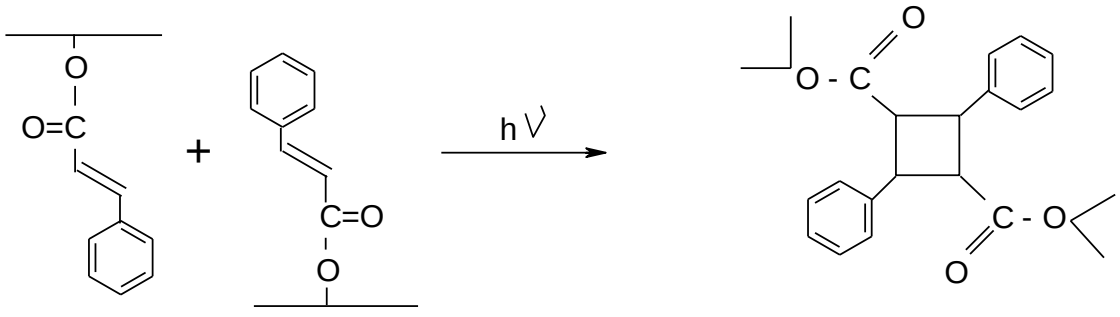
Bu işlem sonucunda polimer çapraz bağlı duruma gelmekte ve çözünürlüğü azalmaktadır ve negatif ışığa duyarlı malzeme olarak değerlendirilir.

2. Polivinil sinnamat

Bir başka ilginç negatif ışığa duyarlı malzeme ise polivinil sinnamattır. Bu polimerin sentezi için öncelikle polivinilalkolün kısmi esterleşmesi gerçekleşir. Daha sonra polivinil asetatın hidrolizi meydana gelir.



Sinnamat grupları ışık etkisiyle sikloadisyona maruz kalırlar ve çapraz bağlanmış bir polimer meydana getirirler. Bu da negatif ışığa duyarlı malzeme olarak değerlendirilir (Crabtree, 2005).

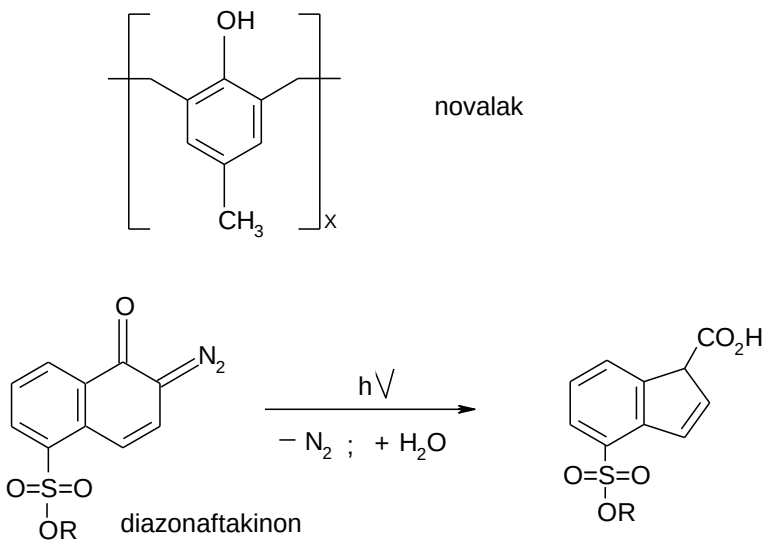


3. Novolak

Novolaklar, fenol-formaldehit tipi polimerlerdir. Genellikle kresol veya fenolden sentezlenirler. Polikondenzasyon reaksiyonu çapraz bağlanma gerçekleşmeden önce durdurulur. Bu polimerler sulu bazlarda çözünmektedir ancak çözünme hızı çok yavaştır. Ancak uygun maddelerin varlığında çözülme işlemi hızlandırılabilir. Bu

maddeler fotokimyasal olarak üretilebilir ve iyi bir ışığa duyarlı malzeme sistemi meydana getirilir. Modern mikroelektronik devriminde novolaklar çok kullanılmaktadır (Roy ve ark., 2003).

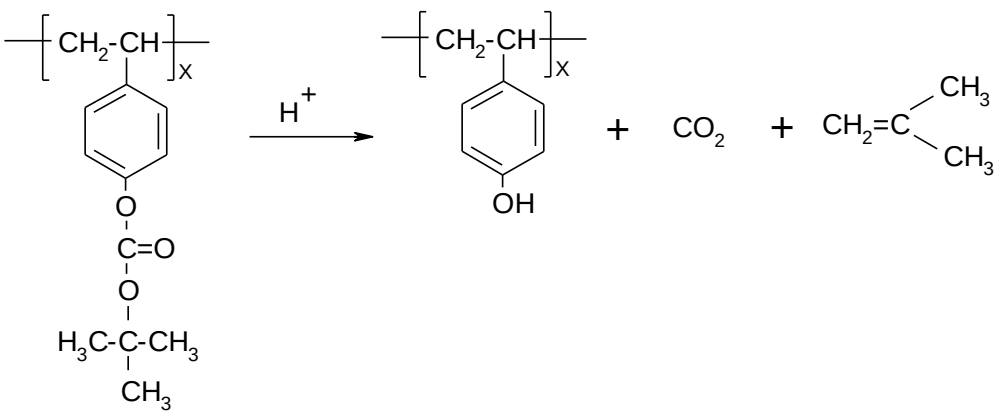
Işığa duyarlı malzeme, novolak polimerinden meydana gelir ancak az miktar diazonaftakinon bunun içinde çözülmüştür. Işık etki ettirildiğinde diazonaftakinon fotokimyasal etkiye maruz kalarak karboksilik asit grupları ortaya çıkarır.



Sonuçta, elde edilen karboksilik asit gruplarının baz içinde çözünme özelliği novolaka göre daha yüksektir. Bunun varlığında kaplamanın çözünme oranı artmıştır. Etki edilmeyen bölgeler ise düşük çözünme özelliğine sahiptir ve bu polimer pozitif ışığa duyarlı malzeme olarak değerlendirilir.

4. Kimyasal olarak kuvvetlendirilmiş ışığa duyarlı malzemeler

IBM (Grant Winson, Texas Üniv.) ile Prof.Jean Frechet'in (Ottawa Üniv.) ortaklaşa çalışması sonucunda kimyasal olarak kuvvetlendirilmiş ışığa duyarlı malzeme kavramı ortaya çıkmıştır. Bu sistemde ışık etkisiyle ortaya çıkan madde diğer bir kimyasal reaksiyon için katalizör rolü oynamaktadır. İkinci kimyasal reaksiyon ise çözünürlüğü istediğimiz yönde değiştirmemizi sağlayan reaksiyondur. Burada kullanılan foton ikincil reaksiyonlar için başlatıcı olmaktadır.



En çok bilinen sistem t-Boc-stiren polimer sistemine dayanmaktadır. Bu polimer fenolik gruplar ve bunları koruyan t-Boc gruplar içermektedir. Asit katalizörü varlığında, koruyucu gruplar karbondioksit ve izobütilene ayrılarak gaz halinde kaplamayı terkederler. Sonuçta açığa çıkan fenolik gruplar sulu bazlarda çözünme özelliğine sahiptir ve bu da negatif ışığa duyarlı malzeme olarak değerlendirilir.

Poli-t-Boc-stiren polimeri başka bir çözücü ile kullanıldığında ise pozitif ışığa duyarlı malzeme olarak değerlendirilebilir. Modifiye edilmemiş polimer apolar çözücülerde çözünme özelliğine sahiptir. Örneğin anisol maddesi. Polimer madde polarlığı arttırılmış modifiye polimer yani anisolde çözünmeyen polimer haline getirilerek pozitif ışığa duyarlı malzeme olarak kullanılabilir. Ancak bu polimer genelde negatif ışığa duyarlı malzeme olarak kullanılmaktadır (Tarascon ve ark., 2004).

Bu tez çalışmasında, sanayide yaygın olarak üretilen 230.000 molekül kütleli polistiren hammadde olarak kullanılmış, asetik anhidritle katyonik katalizör ortamında kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiş, aromatik halkasında asetil grubu içeren MPS'ler elde edilmiştir. Sentezlenen asetil gruplu polistirenlerin çeşitli alifatik doymuş ve doymamış aldehitlerle bazik katalizör ortamında kondenzasyonu gerçekleştirilmiş, yapısında vinilketon gruplar içeren MPS'ler sentezlenmiştir. MPS'ler fotobaşlatıcı Irgacure 819 ilavesiyle UV ışınlamaya maruz bırakılmış ve yapısında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Polistirenin aromatik halkasına bağlanan çeşitli vinilketon grupların yapısına bağlı olarak yüksek fiziko-mekanik, termal özelliklere sahip ve ışınlamadan etkilenen polimer malzemelerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polistirenin Modifikasyonu

Bir termoplastik olan polistirenin üretiminin oldukça ucuz olması ve birçok metal de dâhil olmak üzere, diğer malzemelere iyi bir alternatif olması, polistirenin özelliklerinin geliştirilerek yeni özellikler kazandırılması ihtiyacını gerektirmiştir. Polistirenin modifikasyonu fiziksel, kimyasal ve yüzey modifikasyonu olmak üzere üç şekilde yapılabilmektedir.

Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri arttırılabilmektedir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polistiren bazı kauçuklarla (reçinelerle): polibütadien, polibütadienstiren, polikloropren vs. mekanik olarak karıştırılır. Bu metotla elde edilen polistirenlerin elastikliği yüksek olup darbeye karşı dayanıklıdırlar. Ancak polistirenle karıştırılmış kauçuğun yapısında bulunan çift bağdan dolayı atmosfere karşı dayanıklılığı azdır. Çift bağ atmosfer oksijeniyle yükseltgenmeye uğrayarak, malzemenin bozulmasına ve darbeye karşı dayanıklılığının azalmasına sebep olur. Polistirenin fiziksel modifikasyon metodunda birbirine karışmayan iki fazlı sistem meydana gelir. Kauçuk küçük parçacıklar halinde polistiren fazında yayılmıştır. Bu fazlar arasında hiçbir kimyasal bağ olmadığı için zamanla malzemenin özelliklerinde değişme gerçekleşir ve istenilen özelliklerini kaybeder. Polistiren plastiklerinin yüksek fiziko mekanik özelliklere sahip olması için bu fazlar arasında kimyasal bağ olmalıdır (Braun, 1970; Kurbanlı ve ark., 2005).

Yüzey modifikasyonu malzemelerin temel özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel ve/veya kimyasal değişimler meydana gelmesini sağlamaktadır. Poliolefinler kimyasal bileşimleri nedeniyle kolayca yanma özelliğine sahiptir. Bu nedenle, yanmazlık özelliği önemli bir parametre olarak uygulama alanlarında göz önünde bulundurulmaktadır. Polimerlerin bu dezavantajı farklı modifikasyon yöntemleriyle giderilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Polimerlere yanmazlık özelliği kazandırmak için genellikle katkı maddeleri (bor türevleri, halojenler, fosfor bileşikler, silikon, antimon vb.) eklenmektedir. Halojen katkı maddelerinden özellikle brom içeren yanma geciktirici katkılar bu alanda kullanılan en önemli katkı maddeleridir. Son yıllarda çevre örgütlerinin halojen içeren katkıların kullanımlarına kısıtlamalar getirmesi nedeniyle araştırmacılar çevreye zarar vermeyen alternatif yöntemler üzerinde çalışmalara yönelmişlerdir. Plazma yüzey modifikasyonu

yöntemiyle poliolefin filmlerin yüzeyinde nanoboyutta bor-silika içerikli yanmayı geciktiren film oluşturulmasıyla sanayiide yaygın olarak kullanılan polimerlerin aleve dayanıklılık özelliği kazandırılması ve yüksek mukavemetli polimer filmlerin hazırlanması hedeflenmektedir. Yüzey modifikasyonları fiziksel, radyasyon, biyolojik moleküller ve kimyasal reaksiyon tekniklerinden biri veya ikisi kullanılarak yapılabilir (Karahan ve ark., 2007*)*.

Kimyasal modifikasyon ise polimerlerin, farklı küçük molekül kütleli bileşikler ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu oluşur. Bu metotla farklı özellikte polimer maddeler sentezlenebilir. Son yıllarda modern tekniğin taleplerini karşılayabilen çeşitli polimer malzemelerine olan ihtiyacın artmasıyla bu metot sürekli gelişme göstermekte, özellikle polifonksiyonel gruplu polimerler kimyası sürekli gelişmektedir (Kurbanlı ve ark., 2005).

Böylece sanayide çok yaygın olarak kullanılan polistirenin, muhtelif polifonksiyonel modifikatörler kullanmak suretiyle yapılan kimyasal modifikasyon ile elde edilen polistiren plastiklerinin ısıya ve darbeye karşı dayanıklılığının arttırılması ve muhtelif substratlara adezyon kabiliyeti sağlaması, polistirenin önemini daha da arttırmaktadır. Polimerlerin kimyasal modifikasyon reaksiyonları yalnız pratik olarak değil aynı zamanda bilimsel olarak da önem taşımaktadır. Modifikasyonla; büyük molekül ağırlıklı bileşikler, küçük molekül ağırlıklı bileşikler muhtelif kimyasal reaksiyonlara girerler. Kimyasal modifikasyon metodu ile yeni tip polimerler sentezlenir. Bu polimerleri, uygun monomerleri polimerleştirmekle sentezlemek mümkün değildir.

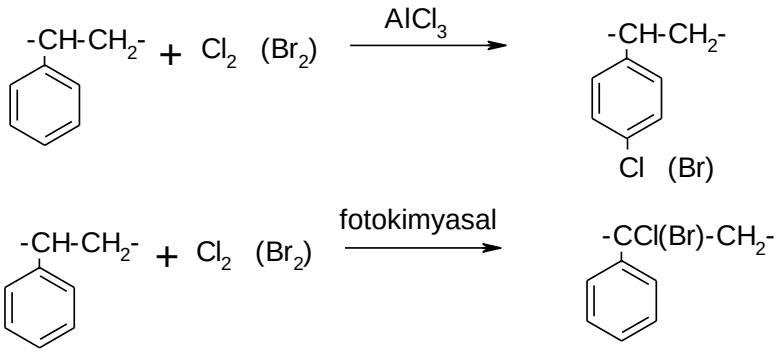
Kul (2007) tarafından yapılan çalışmada molekül kütlesi 230.000 g/mol ve 350.000 g/mol olan blok polistirenler hammadde olarak kullanılmış ve $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde asetik anhidritle modifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen asetil ($-COCH_3$) gruplu polistirenlerin yapısındaki asetil grubunun miktarı modifikasyon sırasında reaksiyon ortamında oluşan asetik asidin titrasyonu ile tespit edilmiştir. Ayrıca modifiye polistirenin yapısı IR-spektrometresi ile aydınlatılmıştır. Asetil gruplu polistirenlerin; çekmede-kopmaya ve basmada-kırılmaya karşı direnci, çekme anında nisbi uzaması, basınç uygulamakla kırılmaya karşı sertlik gibi fiziko-mekanik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen asetil gruplu polistirenlerin; asetaldehit, krotonaldehit ve propiyonaldehit gibi doymuş ve doymamış alifatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Doymamış keton gruplu polistirenlerin yapısı IR-spektrometresi ile aydınlatılmıştır. Doymamış keton gruplu polistirenlerin

metal yüzeyine adezyon, agresif şartlarda korozyona karşı direnci ve ortalama molekül kütleleri tespit edilmiştir.

Polimerler, yüksek fiziko-mekanik özelliklere sahip malzeme olarak kullanılmakla beraber, son yıllarda termik, adezyon, ışığa hassas özellikli polimer malzemelerinin sentezi ve kullanım alanlarının araştırılması oldukça önem kazanmıştır.

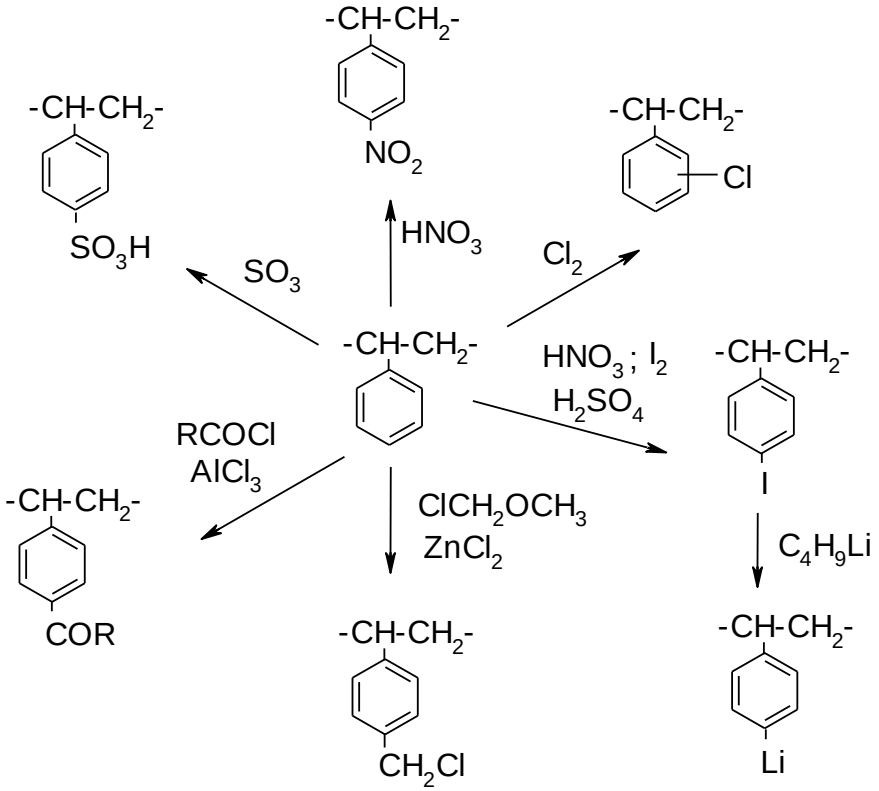
Polistirenin alifatik karbon zincirinden yapılan bazı reaksiyonları halojenleme, oksitleme, metalleme, peroksit başlatıcılı ortamda çift bağlı karbonik asitlerinin alifatik zincire katılması vb.'dir. Polistirenin alifatik zincirinden olan yer değiştirme reaksiyonlarına bazı örnekler aşağıda verilmiştir (Wu ve ark., 1993).

Polistirenin halojenlenmesi hem katyonik katalizörlerle hemde fotokimyasal yolla yapılır. Reaksiyon katyonik katalizörlerle $AlCl_3$ ile demir tozu ortamında halojenleme (klorlama, bromlama) polistirenin aromatik halkasında para-durumunda ve az miktarda orto-durumunda meydana gelmekte, reaksiyon fotokimyasal yolla yapıldığında ise halojenlenme polistirenin düz zincirinde aromatik halkaya bağlı karbon atomunda olmaktadır.



Klormetillenmiş polistiren kolaylıkla birçok kimyasal reaksiyonlara girebilmektedir (Gibson ve Bailey, 1976). Bu durum C-Cl bağının kırılma enerjisinin az olması ve klormetillenmiş polistirendeki klor atomunun çok hareketli olmasındandır. Belfer ve Glozman (1979), yaptıkları çalışmada, klormetilllenmiş polistirenin aminlerle reaksiyonundan amin gruplu polistirenler sentezlemiş ve elde edilen amin gruplu polistirenlerin anyon değiştirici olarak kullanılabileceğini; amonyakla, primer ve sekonder aminlerle zayıf bazik karakterli, tersiyer aminlerle ise kuvvetli bazik karakterli anyon değiştirici reçineler elde edildiğini tesbit etmiştir. Ayrıca yapılan birçok çalışmada MPS'lerin iyon değiştirici reçine olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

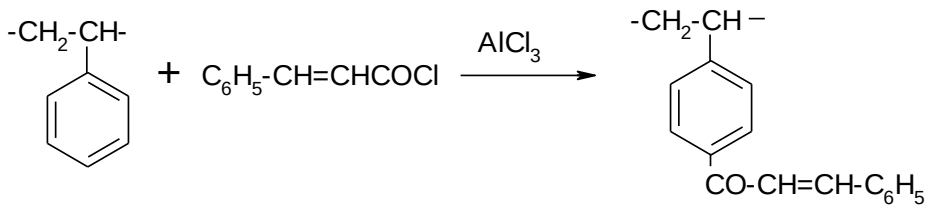
Polistirenin aromatik halkasındaki reaksiyonlar, gün geçtikçe alifatik düz zincirdeki reaksiyonlara göre daha fazla artış göstermektedir. Polistirenin aromatik halkasında alifatik zincire göre daha fazla reaksiyon yapılmasının nedeni polistirenin aromatik halkasındaki aktif fenil grubundan ileri gelmektedir. PS aromatik halkası üzerinde halojenleme, nitrolama, sülfolama, açilleme gibi bir çok kimyasal modifikasyon reaksiyonları incelenmiştir ve bu reaksiyonlar aşağıda Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Mets, 1971; Swiger, 1976; Mogno, 1977; Gibson, 1980).



Şekil 2.1. Polistirenin nitrolama, klorlama, sülfolama, klormetilleme reaksiyonları

Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi, polistirenden iyot ve iyodat asidi ile H_2SO_4 katalizörlüğünde p-iyodostiren sentezlenir ve ondan da poli-p-stiren sentezlenmektedir. Polistirenin birçok türevleri poli-p-lityumstiren'den sentezlenmektedir. Zira, poli-p-stiren büyük molekül kütleli metalorganik bir bileşiktir ve reaksiyon kabiliyetine göre düşük molekül kütleli metalorganik bileşiklere benzer özellikler göstermektedir (Braun, 1959).

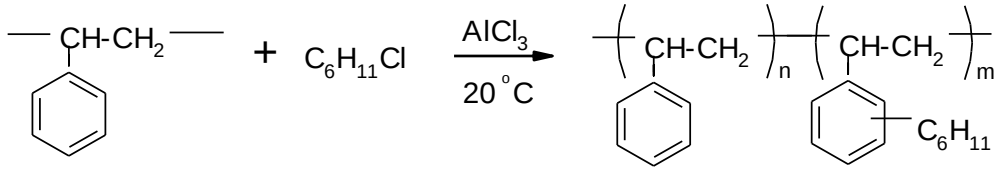
Polistirenin alkillenmesi ile ilgili yapılan araştırmalardan biri de; polistirenin, aromatik doymamış asitklorür ile reaksiyonundan ışığa hassas polimer elde edilmiştir (Garney, 1967).



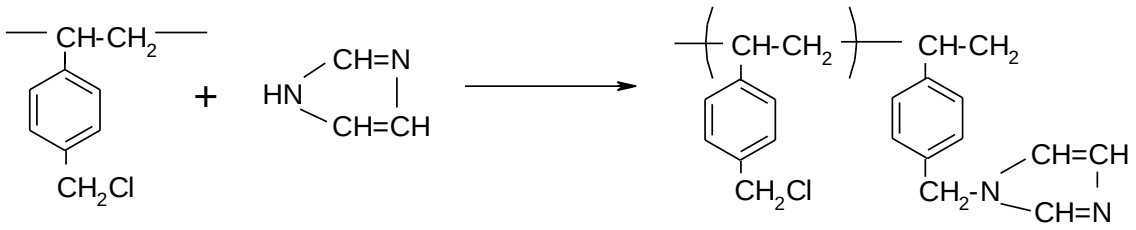
Polistirenin kimyasal modifikasyon reaksiyonları; yani halojenleme, nitrolama, metalleme, sülfolama, açilleme, alkilleme reaksiyonları vs. oldukça fazla incelenmiştir (Mets, 1971; Mogno, 1977; Gibson, 1980; Swiger, 1976; Kurbanova ve ark., 1974; Kussing ve Peppas, 1983; Belfer ve Glozman, 1979).

Polimerlerin kimyasal modifikasyonu, pratik olarak kullanılmasına göre uygun monomerlerin sentezi ile onların polimerleşmesinden hem daha ucuz hem de daha kolaydır. Kimyasal modifikasyon uygulanmasında bazı zorluklar da vardır. Mesela; polimerlerde sterik ve statik sebeplerden dolayı bazı hallerde reaksiyon tamamıyla sonuna kadar devam etmez ve reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini polimerden ayırmak zor olur. Monomerlerin kimyasal reaksiyonunda ise, reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini ayırmak mümkündür. Polimerlerin kimyasal modifikasyon reaksiyonlarında, polimerlerin esas reaksiyonu ile beraber yan reaksiyonlar da olur, bunları birbirinden ayırmak mümkün değildir. Monomerlerin kimyasal reaksiyonlarındaki yan reaksiyon ürünlerini ise fiziksel ve kimyasal metotlarla ayırmak mümkündür. Bu sebeple polimerlerin kimyasal modifikasyon metotları, yan reaksiyonlar meydana gelmemesi için çok dikkatle seçilmelidir (Losev ve Trostyanskaya, 1971).

Polistirene alkil veya sikloalkil gruplarının bağlanmasıyla, sıcaklığa dayanıklı katkı maddeleri elde edilmiştir (Aliyev 1971).

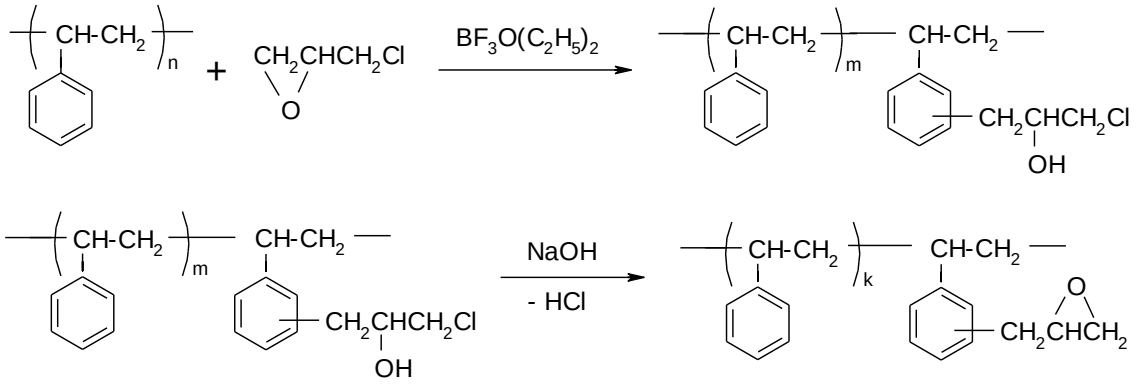


Sokolova ve Cijenko (1973), klormetilllenmiş polistirenin heterosiklik aminlerle, mesela imidazolla bazik ortamda reaksiyonundan imidazol halkalı polistireni sentezlemişlerdir.



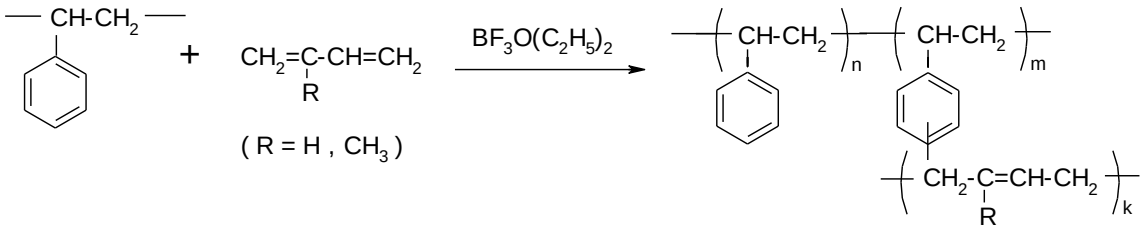
İmidazol halkalı polistiren bazik karakterli olup antistatik yani elektrik iletmeyen preparat olarak ve aynı zamanda sentetik lifleri boyamak için katkı maddesi yani pigment olarak da kullanılmaktadır.

Polistirenin, epoksit bileşiklerle Friedal-Crafts katalizörleri ortamında alkilasyonu ve bunun bazik ortamda dehidroklorlanması neticesinde sıcaklığa ve darbeye karşı dayanıklılığı artmıştır (Kurbanova ve ark., 1974).

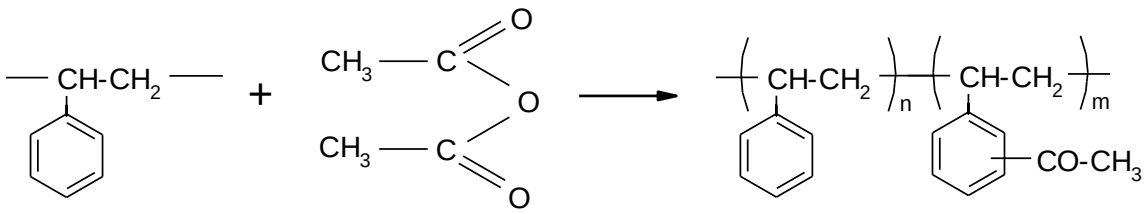


Elde edilen ürünlerin kullanım alanlarının araştırılması sonucunda, polistirenin açilleme ve alkilleme reaksiyonlarından elde edilen maddeler hem teorik hem de pratik olarak önem taşımaktadır. Kurbanova ve ark. (1974), polistirenin kimyasal modifikasyonu için araştırmalar yapmış ve katyonik katalizörler ortamında molekül kütlesi 500.000 olan emülsiyon polistirenlerin; alkilleme, açilleme, alkenillleme reaksiyonlarını incelenmiştir. Bu nedenle emülsiyon polistireni çeşitli monomerlerle etkileştirmişler ve değişik fonksiyonel gruplu polistirenler sentezlemişlerdir. Elde edilen ürünlerdeki fonksiyonel grupların polistirene, muhtelif substratlara karşı adezyon kabiliyeti, darbeye karşı dayanıklılık, ışığa hassaslık gibi yeni özellikler kazandırdıklarını tesbit etmişlerdir. Aynı zamanda, bu reaksiyonların mekanizmasını, model bileşiklerin (toluen, etilbenzen) alkilleme, açilleme reaksiyonlarıyla karşılaştırılmış ve her iki reaksiyonun, yani hem polistirenin hem de model bileşiklerin

alkilleme, açilleme reaksiyonlarının kinetiğini incelemek suretiyle polimer ve monomer bileşiklerin 'Flory' prensibine göre uygunluklarını belirlemişlerdir (Flory, 1975). Yapılan bu çalışmalar şematik olarak Şekil 2.2 ve 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Emülsiyon polistirenin bütadien ve izoprenle kimyasal modifikasyonu



Şekil 2.3. Emülsiyon polistirenin asetik anhidritle kimyasal modifikasyonu

Polistiren aromatik karbon zincirli bir polimerdir. Yapısında bulunan fenil halkası, onun kimyasal aktifliğini arttırarak benzen ve türevlerinin verdiği tüm kimyasal reaksiyonları vermesini sağlar. Polistirenin aromatik halkasına çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması hem yeni polifonksiyonel polistirenlerin sentezine, hem de bazı özelliklerinin geliştirilmesine imkan verir (Kurbanova ve ark., 1996; Mets, 1971; Gibson, 1980).

Polistirenin önemli eksikliklerinden biri olan çeşitli substratlara karşı adezyon kabiliyetinin olmaması onun polimerik kaplama maddesi olarak kullanılmasını engellemektedir. Bu eksik özelliklerinin giderilmesi için kimyasal modifikasyon metodu kullanılabilir.

Polistirenin kimyasal modifikasyon reaksiyonları sonucunda, onun aromatik halkasına yeni fonksiyonel gruplar bağlanarak MPS'ler elde edilebilmiştir. Polistirenin kimyasal modifikasyonu ile elde edilen alkilleme ve açilleme ürünleri bazı eksik özelliklerinin giderilmesine sebep olmuş, ayrıca fonksiyonel grupların bağlanması ile polimerlerin sıcaklığa ve korozyona karşı dayanıklılıklarının artmasına ve kullanım alanlarının genişlemesine sebep olmuştur. Yapılan birçok çalışmada, kimyasal

modifikasyonla elde edilmiş MPS'nin, polistirenden farklı olarak yüksek fizikomekanik özelliklere, darbeye karşı dayanıklılığa, nisbi uzamaya, ayrıca termik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir (Swiger, 1976; Yenwo ve ark., 1977; Kurbanova ve ark., 1979; Okudan, 1998; Kaya, 2005).

Kurbanova ve ark. (1974) modifiye olunmuş emülsiyon polistiren esasında kaplamalar hakkındaki çalışmalarında; polistirenin organik anhidritlerle modifikasyonundan sentezlenen açillenmiş polistirenin yapısına bağlanan fonksiyonel açil grupların tabiatına ve miktarına bağlı olarak elde edilen kaplamaların fiziko-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Asetik anhidritten farklı olarak maleik anhidritle açillenmiş polistiren kaplamaları daha yüksek elastikliğe ve adezyon özelliğine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Sadıkzade ve ark. (1974) polistirenin epiklorhidrinle modifikasyonu hakkındaki çalışmasında, sanayide yaygın olarak üretilen emülsiyon polistirenin epiklorhidrinle $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde kimyasal modifikasyonu incelenmiş, bazik ortamda epoksite dönüşülerek, aromatik halkasında epoksit grup içeren MPS'ler sentezlenmiştir. MPS'nin yüksek ısıya ve darbeye dayanıklılığı belirlenmiştir.

Kurbanova ve ark. (1974) daha önce yaptıkları çalışmalarda polistirenin epiklorhidrinle katyonik katalizör ortamında alkilasyon reaksiyonu incelenmiş, değişik fonksiyonel gruplu polistirenler sentezlenmiş, elde edilen ürünlerin adezyon kabiliyeti, darbeye karşı dayanıklılık, ışıktan etkilenme gibi yeni özellikler kazandıkları tespit edilmiş ve elde edilen sonuçların bazıları patentlenmiş ve yayınlanmıştır.

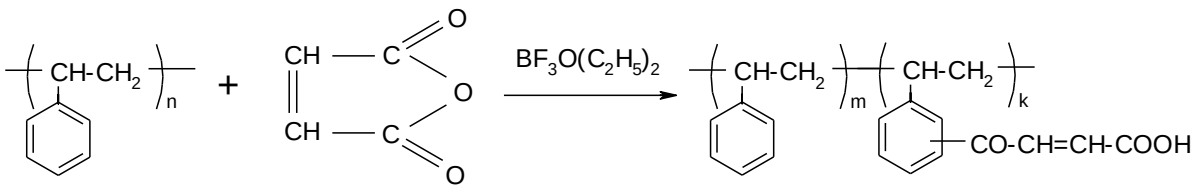
Okudan (1998) tarafından blok ve emülsiyon polistirenin maleik anhidritle kimyasal modifikasyonları incelenerek olumlu sonuçlara ulaşılmıştır. Molekül kütlesi 250.000 ve 500.000 olan polistirenlerin maleik anhidrit modifikatörlüğünde yapılan reaksiyon sonucunda kimyasal modifikasyon için optimum şart tespit edilmiştir.

Kurbanova ve ark. (1974) tarafından yapılan çalışmalarda molekül kütlesi 500.000 olan emülsiyon polistirenin maleik anhidritle, epiklorhidrinle, bütadien ve izoprenle katyonik katalizörler ortamında olan açillenmesi, alkillenmesi ve alkenillenmesi reaksiyonları incelenmiş, değişik fonksiyonel gruplu polistirenler sentezlenmiş, elde edilen ürünlerin ise fiziko-mekanik özelliklerinin artmakta olduğu tespit edilmiştir.

Polimer kimyasında modifikasyon reaksiyonları içinde açilleme reaksiyonları özellikle PS'den yeni plastik malzemeler üretmek için çok önemlidir. Yapılan birçok

çalışmada kimyasal modifikasyonla elde edilmiş MPS'nin, PS'den farklı olarak yüksek fiziksel ve mekanik özelliklere, darbeye karşı dayanıklılığa, nispi uzamaya ve ayrıca termal özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Yüksek molekül kütleli emülsiyon polistirenin çeşitli modifikatörlerle $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BF_3.O(C_2H_5)_2$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$ ve $SnCl_4$ gibi katyonik katalizörler ortamında kimyasal modifikasyonu son yıllarda çeşitli şartlar altında geniş olarak çalışılmış ve polimer yapısına bağlanan fonksiyonel grupların polimerin özelliklerine etkisi araştırılmıştır (Kurbanova ve ark., 1990).

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 ve reaksiyonun ilerlemesi ise Şekil 2.4'deki gibidir.



Şekil 2.4. Polistirenin maleik anhidritle modifikasyon mekanizması

Polistirenin halkasına farklı fonksiyonel grupların bağlanması, hem yeni fonksiyonel gruplu polistirenlerin sentezine hem de polimerin bazı özelliklerinin geliştirilmesine imkân verir. Karboksil grubunun katılması metallere ve camlara karşı adezyon kabiliyetini artırır (Okudan, 1998).

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'nin açilleme derecesinin esasen, kullanılan katalizörün tipine ve açillemede kullanılan PS'nin 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) 'a göre, PS'nin 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, izopren) kimyasal modifikasyonu, darbeye dayanıklı ve yüksek adezyona sahip elastik malzemeler üretmek için çok önemlidir. Farklı Lewis asiti katalizörlüğünde PS'nin epiklorhidrin ile kimyasal modifikasyonunu model alarak katalizörlerin etkinliklerini çok olandan az olana doğru şu şekilde belirtmişlerdir;

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

Velasco ve Lopez (1997) polistirenin açilleme reaksiyonunun genel bir polimer kimyası deneyi olduğunu ve açilleme derecesine infrared spektroskopisi kullanılarak karar verilebileceğini bildirip, bu deneysel tekniğin NMR metodundan daha kolay olduğunu vurgulamışlardır.

MPS'lerin yapısı X ışını foto-elektron spektroskopi, FT-IR, ^{1}H-NMR spektroskopi metotları ile aydınlatılmıştır (Siqueira-Petri ve ark., 1999; Nakao ve ark., 2002; Li ve Li, 2005).

Siqueira-Petri ve ark. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada zamanın bir fonksiyonu olarak sülfürik asit ile polistiren filmlerinin sülfolanmasını göstermiştir. Elde edilen verilere göre seyreltik sülfürik asitli polistiren filmlerinin sülfolama işlemi 30 saniye ile 1 saatlik reaksiyon zaman aralığı içerisinde gerçekleşmiş ve MPS'nin hidrofilikliği, reaksiyona girmemiş polistirene kıyasla oldukça artmıştır. Yüzeydeki polistirenin sülfolanması X-ışın fotoelektron spektroskopisi ile incelenmiştir.

Nakao ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada potasyum iyonu aşılanması ile yüzey modifikasyonu yapılmış, polistirenin özellikleri ve hidrofilik fraksiyonların katılma mekanizması araştırılmış ve potasyum iyonlarının derinlik dağılımını Rutherford geri dağılma spektroskopisi ile incelemiştir. Sonuçta modifiye ürünün temas açısındaki düşmenin, X-ışını foto-elektron spektroskopi çalışmalarındaki potasyum atomik konsantrasyonu artışı ile ilgili olduğu bulunmuş ve bağlanma incelenmiştir.

MPS'nin yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. Reaksiyon koşullarının modifikasyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Polistirene bağlanan karbonil gruplarının modifiye olmamış polistirenin termal davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak MPS'nin kristallenme sıcaklığının, erime sıcaklığının ve kristallenme derecesinin modifikasyon derecesiyle (karbonil grubunun artması ile) arttığı, camsı geçiş sıcaklığının ise azaldığı tespit edilmiştir (Li ve Li, 2005).

Curti ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, iki foto-başlama çizgisinin kullanılmasıyla önceden oksidize edilmiş PS ve polietilentereftalat yüzeylerine poli(N-isopropilakrilamid) katılmıştır. Poli(N-isopropilakrilamit)'in birleştirilmesi, modifiye edilmiş polimerlerin metilen mavisi ve atomik kuvvet mikroskopları görüntü analizi ile boyanarak, su damla temas açıları ölçümleri ile gözlendi. Aşılama işleminin kimyasal yüzey çevresine bağlı olduğu doğrulandı. Aşılanmış yüzeyler 32°C'ın altında hidrofilik bu sıcaklığın üstünde ise hidrofobiktir. Geçiş birleştirilmiş poli(N-isopropilakrilamit)'ten kaynaklanmaktadır.

Hendrick ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada, yüzeye polimerin aşılanmasına gerek olmaksızın oksitlenmiş polistiren üzerine bir sulu çözeltiden poli(N-izopsopilakrilamid) absorplanarak hücrelerin yapıştığını, 37°C'da kontrollü bir şekilde büyüdüğünü ve herhangi bir olumsuzluk olmaksızın sıcaklığın 10°C'a düşürülmesiyle ayrıldıkları gösterilmiştir. Büyüme işlemi hem polistiren petri kapları hem de polistiren boncukları için test edilmiştir. Modifiye petri kaplarının su damlacığı ile temas açısı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yüzeyin hidrofilliğinin değişikliğini göstererek sıcaklığın 25°C'dan 37°C'a artmasıyla 36°C'den 58°C'ye yükselmektedir.

Polistirenin modifikasyonu konusunda yapılan çalışmalarda değişik molekül kütleli polistirenler kullanılmış, modifikasyona ortam şartlarının etkisi ve polistirenin aromatik halkasına bağlanan fonksiyonel grupların ürün özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Modifikasyon reaksiyonları genelde katyonik katalizör ortamında gerçekleştirilmiştir (Kaya, 2005; Kurbanova ve ark., 1996; Okudan, 1998; Ahmetli ve ark., 2005; 2006.a.b.; Mirzaoğlu ve ark., 1997).

PS ile ilgili yapılan çalışmalarda yüksek molekül kütleli blok polistirenler ve emülsiyon polistirenlerin asetik anhidritle kimyasal modifikasyon reaksiyonu ve ürünleri incelenmiş, elde edilen MPS'lerin aromatik halkasına bağlanan maksimum asetil grubu miktarı bulunmuş ve PS'nin aromatik halkasına maksimum miktarda asetil grubu ($-COCH_3$) bağlanması için en uygun deney şartı belirlenmiştir (Kaya, 2005; Özkeçeci, 2006).

Ahmetli ve ark. (2005) 100.000, 200.000 ve 300.000 molekül kütleli blok PS'lerin $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katyonik katalizörü ortamında asetik ve maleik anhidritle modifikasyon reaksiyonlarını ve reaksiyonların kinetiğini araştırmışlardır. Yapıya bağlanan fonksiyonel grup miktarını spektral ve kimyasal analiz yöntemleriyle belirlemişlerdir. Daha düşük molekül kütleli PS'nin aromatik halkasına bağlanan

fonksiyonel grup miktarının, daha yüksek molekül kütleli PS'lerin aromatik halkasına bağlanmış fonksiyonel grup miktarından daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Bu nedenle düşük molekül kütleli polistirenler (50.000, 70.000, 100.000 ve 140.000) epiklorhidrin, maleik anhidrit ve asetik anhidrit ile modifiye edilmiş ve MPS kaplamaların adezyon ve korozyon dayanımlarını incelenmiştir. Adezyon ve antikorozyon özelliklerinin polimerin yapısına bağlanan fonksiyonel grup miktarıyla bağlantılı olduğunu belirtmişlerdir. Düşük molekül kütleli polistirenlerin kimyasal modifikasyon sonucunda agresif deniz şartlarında daha dayanıklı olduğunu, yüksek adezyon özelliğine sahip polimer boya kaplamaların elde edilebileceğini söylemişlerdir (Ahmetli ve ark., 2006.a).

Endüstriyel atık oligostirenler maleik anhidrit ve asetik anhidrit ile $BF_3.OEt_2$ katalizörü yardımıyla modifiye edilmiş ve elde edilen modifiye ürünlerin adezyon, korozyona karşı dayanımı ve darbe etkisine dayanımları incelenmiştir. Modifiye edilen endüstriyel atık oligostirenlerin yapısına bağlanan fonksiyonel grupların yapısına ve miktarına bağlı olarak yüksek darbe dayanımına, adezyon ve antikorozyon özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir (Ahmetli ve ark., 2006.b).

Kimyasal modifikasyon reaksiyonlarından polistirenin katyonik katalizörler ortamında açillenme reaksiyonu daha önemlidir. Polistirenin aromatik halkasına asetil ($-COCH_3$), karboksil (-COOH) gibi grubların bağlanması hem polimerin fiziko-kimyasal özelliklerinin iyileşmesini, hem de asetil grubundan bir çok dönüşüm reaksiyonlarının yapılmasını, yeni fonksiyonel gruplu polimerlerin sentez imkanlarını sağlamaktadır.

Ahmetli ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada çeşitli molekül kütlelerine sahip polistirenlerin kimyasal modifikasyonunu tek aşamada ve $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katyonik katalizörü ortamında çeşitli fonksiyonel gruplara sahip modifikatörlerle (epiklorhidrin, maleik anhidrit ve asetik anhidrit) gerçekleştirmiş ve adezyon, korozyon ve termal özelliklerini kıyaslamışlardır. Görülmüştür ki, düşük molekül kütleli polstirenlere bağlanan fonksiyonel grup miktarı daha yüksektir. MPS'lerin adezyon özellikleri ve korozyon dayanımları polistirene bağlana fonksiyonel grup cinsine ve miktarına göre değişkenlik göstermektedir. En iyi adezyon özellikleri 230.000 molekül kütleli polistirenin maleik anhidritle modifikasyon ürününden elde edilirken, en iyi korozyon dayanımı 230.000 molekül kütleli polistirenin asetik anhidritle modifikasyon ürününden elde edilmiştir. Ayrıca belirlenmiştir ki maleik anhidritle MPS'lerin termal dayanımları diğerlerinde daha yüksektir.

Baş ve Yıldız (2007) yaptıkları çalışmada 3 farklı molekül kütlesine sahip polistireni katyonik katalizör ve kloroform ortamında maleik anhidrit ile kimyasal modifikasyona uğratmışlardır. Polistiren ve maleik anhidrit konsantrasyonlarının, sıcaklığın ve çözücü miktarının kimyasal modifikasyon üzerine etkileri araştırılmıştır. IR spektrumları ile polistirenin aromatik halkasına bağlanan karboksil grupları tesbit edilmiştir. Reaksiyon sonucu bağlanan karboksil grup sayıları volumetrik metotla bulunmuştur. Polistirenin kimyasal modifikasyonuna ilişkin çeşitli parametreler de tesbit edilmiştir.

Zhu ve ark. (2000) yaklaşık 53 nm inceliğindeki polistiren filmleri modifiye etmek amacıyla oda sıcaklığında $1{,}1x10^{10} – 5{,}5x10^{12}$ cm^2 dalga boyları arasında değişen 1,37 GeV'luk Ar iyonlarının etkisinde bırakmışlardır. Kimyasal modifikasyon sonucundaki değişimleri FT-IR ve UV/Vis spektroskopileri ile araştırmışlardır. Görülmüştür ki ışınlama sonucunda polistirenin yapısında büyük oranda kimyasal modifikasyon ve bozunma meydana gelmiştir. Polistirenin ana zincirindeki fenil halkaları parçalanmıştır. 1602, 2853 ve 3059 cm^{-1} civarındaki bandlar büyük oranda azalmıştır.

Botelho ve ark. (2004) polistirenin ve farklı oranlarda (%5, %10, %15) modifiye edilmiş karbonil gruplu MPS'lerin termooksidatif parçalanma özelliklerini araştırmıştır. Kimyasal modifikasyonun etkisini görmek için FTIR ve UV/Vis spektroskopilerinin yanında DSC ve viskometri yöntemleri uygulanmıştır. MPS'lerde yükseltgenme daha yavaş gerçekleşmiştir. Camlaşma noktaları arasındaki fark meydana gelmemiştir. Modifikasyon ile mekaniksel özellikler çok fazla değişmemiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, polistirenin zincirine karbonil gruplar içeren birimler eklenmesiyle polistirenin termooksidatif parçalanmaya karşı direnci arttırılabilmektedir.

Bottino ve ark. (2004) polistiren filmlerinin kimyasal modifikasyonunu, mekaniksel özelliklerini ve yüzey ışık-yükseltgenmesini araştırmıştır. 300 nm inceliğindeki polistiren filmler Xenotest alpha aparatında işleme alınmıştır. Kimyasal yapıdaki değişimler FT-IR spektroskopisi ve X-ışın spektroskopisine bağlı yüzey foto-yükseltgenmesi metotları ile incelenmiştir. Ana zincirdeki ve molekül kütlesindeki değişimler jel kromotografisi ile incelenmiştir. Sonuçta görülmüştür ki, polistiren filmlerinin kopma noktasında gerilme ve uzama gibi mekaniksel değerleri, yüzey yükseltgenmesine bağlı olarak değişiklik göstermiştir.

Ribeiro ve ark. (2001) polistirenin camsı geçiş sıcaklığını modifiye etmek için yüksek basınçlı metan gazını kullanarak bir çalışma yapmışlardır. Polimerlerin çeşitli

sıcaklıklarda ve basınçlarda ve çeşitli kimyasal madde ilaveleriyle köpükleştirme prosesleri denenmiştir. Polimerlerin çeşitli termodinamik koşullardaki optimal performanslarını belirleyebilmek için termo-fiziksel özelliklerine uygun basınçlar uygulanmıştır. Termal, mekaniksel veya kimyasal faktörler sayesinde polimerin karakteristik özelliklerini belirleyebilen camlaşma geçiş sıcaklığı da etkilenebilir. Çalışmada, polistiren bir taramalı transityometre cihazında 200 MPa'ya kadar basınçlarda kimyasal olarak aktif bir madde olan metan ile işlem yapılmıştır. Bunun yanında sıcaklık modülasyonlu bir DSC cihazı ile modifikasyona uğratılan ve modifikasyona uğratılmayan polistirenlerin termal davranışları (özellikle camsı geçiş sıcaklığı) incelenmiştir.

Lisa ve ark. (2003) çeşitli polimerlerin termal davranışları üzerine bir çalışma yapmışlardır. Polistiren, polisülfon, poli(p-klormetil)stiren, polisülfon ve bunların 2-(N,N-dimetilamino)etanol ve trietilamin ile türevlerinin termal kararlılıkları incelenmiştir. Kimyasal yapının termal kararlılık üzerindeki etkileri termogravimetrik analiz metodu ile araştırılmıştır. Polistiren ve polisülfona eklenen yer değiştiren gruplar termal bozunmaya neden olmuşlardır ve bu nedenle termal kararlılıklarını önemli ölçüde düşürmüşlerdir. Sonuçta en yüksek termal dayanımlar işlem görmemiş polistiren ve polisülfonda görülürken türevlerde termal dayanım değerleri daha düşük çıkmıştır.

Nobuoki (1995) polistirenin molekül kütlesine bağlı olarak camlaşma geçiş sıcaklığındaki değişimleri DSC analizi ile araştırmıştır. Bu amaçla molekül kütlesi 1940 ile 95.000 arasında değişen 8 farklı polistiren ile ölçümler yapılmıştır. Sonuçta görülmüştür ki molekül kütlesi arttıkça polistirenin camlaşma geçiş sıcaklığı artmıştır.

Jang ve Wilkie (2005) saf polistirenin ve polistiren-kil nano-kompozitlerinin termal davranışları üzerine bir çalışma yapmışlardır. Nano-kompozitlerdeki kil oranının artışına bağlı olarak polistirende yeni konjuge çift bağlar meydana gelmiştir. Bu reaksiyonun varlığı FT-IR ve TGA analizleri ile de doğrulanmıştır. Sonuçta saf polistirenin termal dayanımı nano-kompozitlerin termal dayanımına göre daha düşük çıkmıştır ve kompozitteki kil oranı arttıkça termal dayanım artmıştır.

Liu ve ark. (2010) polistirenin camlaşma geçiş sıcaklığı üzerine bir çalışma yapmıştır. Çalışmada polistirenin fiziksel olarak yaşlandırılmasına bağlı olarak camlaşma geçiş sıcaklıkları 104°C ile 117°C arasında değiştiği görülmüştür.

Oral ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, polistirenin aromatik halkasına bağlanan çeşitli polifonksiyonel grupların elastik özellikleri üzerindeki etkileri ultrasonik metotla araştırılmıştır. Çeşitli molekül kütlelerine sahip polistirenlerin

modifikasyonu ftalik anhidrit, süksinik anhidrit ve maleik anhidritlerle gerçekleştirilmiştir. MPS'lerin ultrasonik dalga hızları eko-titreşim metoduna göre oda sıcaklığında bilgisayar kontrollü çözümleyici ve dijital osiloskop ile belirlenmiştir. Akustik empedans değerleri, poison oranları ve elastiklik sabitleri, ses hızları ve yoğunluk değerlerine göre hesaplanmıştır. Sonuçta görülmüştür ki, dalga hızları ve elastisite sabiteleri modifikasyon sayesinde artmıştır.

Gilmour ve Hay (1976), çeşitli polistirenlerin spesifik sıcaklıklarını DSC cihazını 2 farklı kalibrasyonla kullanarak ölçmüşlerdir. Bunlar indium ve safir yöntemiyle ısı akışına dayanmaktadır. Çeşitli polistirenlerin örnek ağırlıkları, ısıtma oranları ve kalorimetre hassasiyetine göre ölçümler gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, %2'lik bir isabetlilik ve 6°C'lık bir sıcaklık aralığında sonuçlar elde edilmiştir.

Luis ve ark. (1995), iki basamaklı bir yöntem ile bir fonksiyonelleştirilmemiş reçine ve bir monoalkil esterin asit klorürünü kullanarak, uzun alkil gruplarının polimerik matrise bağlı olduğu bir fonksiyonel polistiren divinilbenzen reçinesi elde etmişlerdir. Bu yöntem çapraz bağlanmış modifiye polimer eldesi için çok kullanışlı bir yöntemdir. Polimerik zincirlerdeki hareketlilik jel fazlı ^{13}C-NMR spektroskopisi ile çok kolay tespit edilebilir.

Teramoto (1990) yaptığı çalışmada, N-metilol-2-kloroasetamid içeren bir amidometilleme çözeltisi ile ticari polistiren tabakların işleme sokulması sayesinde polistiren tabakların yüzeyinin 2-kloroasetamidometil grup ile modikasyonu sağlamıştır. Analizler göstermiştir ki polistirende bulunan benzen halkalarının bir kısmı 2-kloroasetamidometil grupları ile yer değiştirmiştir. 2-kloroasetamidometil gruplar ise aminometil, 2-hidroksiaktamidometil veya 2-alkiloksi-asetamidometil gruplarına dönüşmüştür. Bu işlemler yapılırken polistiren tabaklarda herhangi bir deformasyon veya şeffaflık kaybı meydana gelmemiştir.

Eastmond ve Haraguchi (1982), polistiren, 3 farklı polikarbonat ve farklı polistiren/polikarbonat kopolimerlerinin çeşitli oranlardaki karışımlarının dinamik-mekanik özelliklerini araştırmıştır. Karşımlardaki substitüe homopolimerlere, kullanılan çözücü oranlarına, ısıl işlemlere göre kıyaslamalar yapılmıştır.

Katime ve ark. (1994), bütil-kauçuk MPS üretmek için bir metot araştırmıştır. Stiren, çözünmüş bütil kauçuk ile serbest-radikal polimerizasyonuna göre polimerize edilmiş işlem mikroskop ile izlenmiştir. Kauçuk partiküllerinin polistiren içinde dispers hale geldiği esnada bir faz dönüşümü görülmüştür.

Keskkula ve Turley (1977), darbe dayanımı yüksek MPS üretmek için poliizopreni kullanmışlardır. Belirlenmiştir ki, poliizopren polistireni kompleks kauçuk faz partikülleri oluşturarak pekiştirmiştir. Bu partiküller, darbe dayanımını düşürürken gerilme dayanımını arttırmıştır. Çünkü poliizopren polimerizasyon sırasında çapraz bağlanmayı gerçekleştirememiştir.

Bertini ve ark. (1993), p-klorostireni radikal başlatıcılar kullanarak polimerleştirmiştir. Polistiren sıvı fazda $SbCl_3$ ile klorlanmıştır. 10-triflorasetilfenotiyazin katalizör olarak kullanılmıştır. Klorlanmış polistirenler spektroskopik ve molekül ağırlığı ölçümüyle karakterize edilmiştir. Polimer 600°C'da pirolize uğratılmıştır ve piroliz ürünleri gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Klorlanmış polistirenin parçalanma mekanizması ile ilgili bulgular elde edilmiştir.

Okamura ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada epoksi gruplarına bağlı eter, ester veya karbonat bağları içeren MPS sentezlemişler ve fotoasit jeneratör içeren ve foto çapraz bağlanabilen polimer filmler üretmişlerdir. Çapraz bağlanan filmler termoliz işleminden sonra tetrahidrofuranda çözünür hale geldiler. Polimerlerin foto çapraz bağlanma ve termal bozunma davranışları kimyasal yapılarına bağlı olarak tartışılmıştır. Polimerlerde termal dayanım sıralaması büyükten küçüğe doğru şu şekilde bulunmuştur: ester bağları içeren MPS, eter bağları içeren MPS, karbonat bağları içeren MPS.

Grelier ve ark. (2007), dışarıda kullanılan yumuşak ahşapların kararlılığı için bir çalışma yapmıştır. Çalışmada, düşük molekül kütleli polistiren-maleik anhidrit kopolimerlerinin polietilen glikol ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Kaplama sayesinde ahşapta antioksidan ve suya dayanıklılık özellikleri gelişmiştir. Ayrıca boyut kararlılığı ve UV ışığına karşı boya haslığı artmıştır.

Rytlewski ve Zenkiewicz (2009), polistirenin excimer lazer ile modifikasyonunu incelemişlerdir. Polimere çok farklı enerjilerde lazer dalgaları uygulanmıştır. Polistirenin yüzeyindeki kimyasal bileşim değişimleri X-ışın fotoelektron spektroskopisi ile incelenmiştir. Polimer yüzeyindeki morfolojik değişiklikler atomik mikroskopi ile incelenmiştir. Işınlama sonucunda yüzey enerjisi ve sertliği azalırken, yüzey yükseltgenmesi değişmemiştir.

Li ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, esas zincir olarak PP, çeşitli uzunluklarda yan zincir olarak PS ve reaktif komonomer p-alliltoluen ile Ziegler-Natta kopolimerizasyonunu ve anyonik graft polimerizasyonunu kullanarak PP-g-PS

kopolimerleri sentezlemişlerdir. ^{1}H-NMR analizine göre PP-g-PS kopolimerinde ana zincirdeki her 1000 karbon atomu için yaklaşık 3,15 yan zincir bağlanmıştır. PP-g-PS kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı çeşitli analizlerle karakterize edilmiştir. Sonuçta görülmüştür ki PS yan zincirinin uzunluğu, kullanılan PS'nin kristalinitesi ve kopolimerdeki yan zincir oranı camsı geçiş sıcaklığını etkilemiştir. En verimli kopolimerin elde edilebilmesi en uygun yan zincir uzunluğu belirlenmiştir.

Literatür araştırmalarından görüldüğü gibi polistirenin alifatik ve aromatik halkasından gerçekleşen kimyasal modifikasyon sonucunda elde edilen MPS'lerden fenil halkasında yapılan kimyasal modifikasyon reaksiyonları büyük öneme sahip olmaktadır. Kimyasal modifikasyon reaksiyonlarının çoğunlukla PS'nin aromatik halkasında meydana geldiği görülmektedir. Öyle ki, polistirenin aromatik halkasına çeşitli polifonksiyonel grupların bağlanması, polistirenin bazı eksik özelliklerinin iyileştirilmesine ve polimerin yeni özellikler kazanmasına sebep olmaktadır. PS yüksek dielektrik ve yüksek sertliğe sahiptir fakat sıcaklığa ve darbeye karşı dayanımı az olup metallere karşı da adezyon özelliği yoktur. Bu nedenden dolayı yüksek fiziko-mekanik, termal, adezyon vb. özelliklere sahip polimerler sentezi aromatik halkaya bazı fonksiyonel grupları bağlamakla elde edilebilir.

2.2. Polimerlerde Işın Etkisi

Çapraz bağlanma, iki veya daha fazla molekülün bir kovalent bağla bağlandığı kimyasal katılma reaksiyonudur. Çapraz bağlanan maddeler reaktif uç gruplar ve özel fonksiyonel gruplar bulundururlar. Çapraz bağlayıcılar kimyasal reaktivitelerine göre seçilirler (Pierce, 2005).

Sui ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, negatif ton ışığa duyarlı poliimiti yan zincir olarak poli(üretan-imit)e bağlamışlar ve dipol oryantasyon kararlılığını arttırmaya çalışmışlardır. Malzeme UV-ışınlamasına maruz bırakılmış ve elde edilen yeni ürünün özellikleri UV-vis spektroskopisi ile incelenmiştir. sonuçta görülmüştür ki, ışığa duyarlı poliimitin ışık etkisiyle çapraz bağlanması sonucunda poli(üretan-imit)in zincir hareketliliği kısıtlanmış ve dipol oryantasyon kararlılığı arttırılmıştır.

Rehab ve Salahuddin (1999) yaptıkları çalışmada, kalkon içeren ışığa duyarlı homo ve kopolimerlerin ışık-reaktifliklerini içerdikleri heksametilenlerin ışığa duyarlı gruplara ve ana zincire olan uzaklıklarına bağlı olarak incelemişlerdir. Hazırlanan polimerlerin çapraz bağlanma oranları; farklı ana zincir yapısı, kopolimerizasyon, farklı

çözücüler, farklı konsantrasyonlar ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlüklerine göre araştırılmıştır. Hazırlanan monomer ve polimerlerin yapısı spektroskopik ve elementel analiz teknikleriyle incelenmiştir. Polimerlerin ortalama molekül kütleleri jel kromatografisine göre tespit edilmiştir. Polimerlerin termal kararlılıkları termal analiz teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Wuertz ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada 3 farklı monomer (metilmetakrilat, n-bütilakrilat ve glisidil-metakrilat) kullanarak UV ışınlamaya duyarlı fonksiyonelleştirilmiş kopolimer kaplamalar sentezlemişlerdir. Sentez 2 aşamadan oluşmuştur; önce polimerleşme sonra fonksiyonelleştirme. Farklı ana zincir yapılarına ve farklı çapraz bağlanma oranlarına sahip çeşitli ürünler elde edilmiştir. UV ışınlama için fotobaşlatıcı olarak Irgacure 500 (1-hidroksisikloheksilfenilketon ve benzofenonun %50-%50 karışımı) kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin sertlik, esneklik ve adezyon gibi mekanik özellikleri araştırılmış ve sertlik ile esneklik arasında korelasyon bulunmaya çalışılmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı arttıkça sertlik değerlerinin arttığı, esneklik değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Adezyon özellikleri ortadan çok iyiye doğru değişkenlik göstermiştir. Kopolimer sistemi için en uygun çapraz bağlanma oranı ve camsı geçiş sıcaklığı bulunmuştur.

Bastani ve Moradian'a göre (2006) ışınlamaya duyarlı toz kaplamalar bir çok avantajına karşın darbe dayanımı, esneklik, sertlik ve uzama gibi fiziko-mekanik özellikler açısından termal duyarlı toz kaplamalara göre zayıftırlar ve bu özelliklerini geliştirmek mümkün olabilir. Çalışmada iki farklı UV ışınlama sistemi (serbest radikal ve katyonik tipte) ve fotobaşlatıcı Irgacure 184 (1-hidroksisikloheksil fenil keton) kullanılmıştır. Elde edilen modifiye UV duyarlı toz kaplamaların fiziko-mekanik özelliklerinde ciddi ölçüde gelişme olduğu belirlenmiştir.

Harkal ve ark. (2012), glisidil karbamat esaslı ve UV-ışınlamaya duyarlı reçinelerin sentezini ve özelliklerini araştırmıştır. Glisidil karbamat esaslı fonksiyonel reçineler pek çok teknikten faydalanılarak çapraz bağlanmış kaplama eldesinde kullanılır. Glisidil karbamatın akrilik asitle reaksiyonu sonucunda elde edilen akrillenmiş glisidil karbamat reçineleri UV-ışınlama duyarlı kaplama üretiminde önemlidir. Kaplamalar fusion marka konveyörde ve F300 UV lambası ile ışınlanmıştır. Foto başlatıcı olarak ise Irgacure 184 (1-hidroksisikloheksil fenil keton) kullanılmıştır. Işınlama etkisiyle meydana gelen değişimler FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Sertlik, darbe dayanımı, esneklik ve adezyon gibi dinamik-mekanik analizlerle kaplamalardaki çapraz bağlanma yoğunluğu araştırılmıştır. DSC ve TGA ile

kaplamaların termal kararlılığı incelenmiştir. Sonuçta, poliisosiyanat tipinin ve modifikasyon şartlarının çapraz bağlanma yoğunluğu ve kaplama performansını etkilediği görülmüştür.

Simic ve ark. (2008), akrillenmiş ve hiper-dallanmış polyesterin otomotiv sektöründeki uygulamalarda termal-UV duyarlı malzeme olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmalarda malzeme olarak bir UV-duyarlı akrilik esaslı bileşen yani akrillenmiş ve hiper-dallanmış polyester ve bir üretan esaslı bileşen kullanılmıştır. Foto başlatıcı olarak ise Irgacure 184 (1-hidroksisikloheksil fenil keton) kullanılmıştır. Elde edilen ürünler dinamik-mekanik analizler, DSC ve TGA ile incelenmiştir. Görülmüştür ki, akrillenmiş ve hiper-dallanmış polyester oranı artıkça çapraz bağlanma yoğunluğu artmış ancak esneklik ve camsı geçiş sıcaklığı azalmıştır. Termal dayanımlar arasındaki çok küçük farklar bulunmuştur.

Zhou ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada mısır nişastasının yüzey modifikasyonunu UV-ışınlama etkisinde çapraz bağlayarak araştırmışlardır. Sodyum benzoat fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Sonuçta görülmüştür ki, fotobaşlatıcı miktarındaki artış çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırmakta, nişasta yüzeyinin hidrofilik karakterini azaltmaktadır.

Kim ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada, PS-blok-polbütadien-blok-PS (SBS)'nin UV-ışınlama ile çapraz bağlanmasını farklı miktarlarda fotobaşlatıcı benzofenon ve farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı trimetilolpropan merkaptopropiyonat kullanarak araştırmışlardır. Çapraz bağlanmanın derecesi jel fraksiyonu ve camsı geçiş sıcaklığına göre incelenmiştir. Görülmüştür ki, 3 dakikalık UV-ışınlama sonrasında %45 oranında çapraz bağlanma gerçekleşmiştir.

Mahy ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada yeni bir ışığa duyarlı polimer üretmek amacıyla etil-α-siyano-4-(metakriloksi) sinnamat bileşiğini sentezlemişlerdir. Homopolimerizasyon ve kopolimerizasyon 65°C'de kloroform çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Metil metakrilat komonomer olarak seçilmiştir. Oluşan yapılar FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopileriyle incelenmiştir. Elde edilen polimerlerin UV-ışınlama etkisiyle çapraz bağlanabildiği tespit edilmiştir.

Subramanian ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada serbest radikal polimerleşebilen metakrilolil grup içeren ve ışıkla çapraz bağlanabilen fonksiyonel grup içeren bir monomer sentezlemiş ve polimerleştirmiştir. Elde edilen ürünün yapısı UV, IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatılmıştır. Molekül kütlesi jel kromatografisi ile

bulunmuştur. Termal dayanımı TGA ile incelenmiştir. camsı geçiş sıcaklığı DSC ile tespit edilmiştir. Işıkla çapraz bağlanma özelliği belirlenmiştir.

Polifonksiyonel gruplu monomerlerden kompleks radikalik ve plazma ile elde edilen bazı ürünlerin ışığa duyarlı polimer malzemeler olarak kullanılabileceği ve bunların üstün litografik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Rzayev, 1982; Rzayev ve ark., 1987, 1988).

Çapraz bağlanma reaksiyonları polimerlerin mekaniksel, termal ve fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için kullanılabilirler. Tillet ve ark. (2011), polimerlerin ışık etkisiyle (X-ray, UV) çapraz bağlanması için çeşitli stratejileri araştırmıştır. Bu çalışma düşük sıcaklıkta (≤150°C) ve yüksek sıcaklıkta (≥150°C) olmak üzere 2 kısımdan oluşmuştur. Düşük sıcaklıkta, karboksilik asit, asetoasetil gruplar (izosiyanat, aldehit), amin, asetal, akrilamidler üzerinde çalışılmış, yüksek sıcaklıkta ise, karboksilik asit, siklik amin, alkoller üzerinde çalışılmıştır. Çeşitli özellikler sunulmuş ve tartışılmıştır.

Irene ve ark., (1999) yaptıkları çalışmada ışınlanmış novolak-diazokinon ışığa duyarlı malzeme filmlerinin termal dayanımları, He iyonlarının akış hızının 10^{13}- 10^{15} He/cm^2 arasında değişen ışınlama şartlarına bağlı olarak araştırılmıştır. Işığa duyarlı malzeme filmin ışınlamadan önceki ve sonraki kimyasal yapıları FT-IR ve çözünürlük teknikleri ile aydınlatılmıştır. ayrıca örnekler 6 saat boyunca 350°C'lık izotermal ortamda bekletilerek termal dayanımları da incelenmiştir. Sonuçta görülmüştür ki, 10^{15} He/cm^2 'lik iyon akış hızı ile yapılan ışınlamada polimerde çapraz bağlanmanın çok verimli bir biçimde gerçekleşmiş, polimerin bu işlemden herhangi bir zarar görmemiş ve 350°C'lık izotermal ortamdaki termal kararlılığını da çok ciddi bir şekilde artmıştır.

Shin ve ark.(2004.a), 3 yeni diepoksi çapraz bağlayıcı içeren (CR_1, CR_2, CR_3) ve termal bozunabilen sülfonat esterleri sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. FT-IR ve UV spektroskopisi ile görülmüştür ki bunlardan CR_1 ve CR_2 sülfonik asit açığa çıkarırken CR_3 fotokimyasal açıdan kararlı kalmıştır. CR_1 ve CR_2; polivinilfenol ve metakrilik asit/etil metakrilat kopolimeri ile foto çapraz bağlanma reaksiyonuna sokulmuş, 254 nm ışık etkisinde bırakılmıştır. İşlem sonucunda bu 2 ürünün çözünmezlik özelliği kazanmışlar ve 140°C sonucunda bu çözünmezlik daha da artmıştır. 150°C nin üzerinde ise çapraz bağlanmalar bozulmuştur. Bu yeni sistemler ile foto-termal çapraz bağlanma yüksek verimle sağlanmıştır.

Shin ve ark. (2004.b), 3 yeni diepoksi çapraz bağlayıcı içeren (CR_1, CR_2, CR_3) ve termal bozunabilen sülfonat esterleri sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Termal

analiz sonucunda bu 3 ürünün termal bozunma sıcaklıkları 183°C, 162°C ve 157°C olarak bulunmuştur. Bu 3 foto çapraz bağlayıcının karışımları ile de yapılan çalışmalarda termal çapraz bağlanma görülmüştür.

Shirai ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada molekülünde sikloalifatik epoksit içeren p-stirensülfonat türevleri sentezlemişlerdir. Monomerlerin oligomerizasyonu ve tert-bütilakrilat ile kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimer filmlere fotoasit jeneratör eklendiğinde ve ışık etkisinde bırakıldığında çözünmezlik kazandıkları görülmüştür. Çözünmez filmler su içinde 120-200°C'da ısıtıldığında tekrar çözünürlük kazandıkları görüldü. Çözünmezlik ve çözünürlük özelliklerinin monomerin yapısına, ışınlama ve ısıtma şartlarına ve fotoasit jeneratörün tipine göre değiştiği görülmüştür. Reaksiyon mekanizmaları TGA ve FT-IR analizleri ile incelenmiştir.

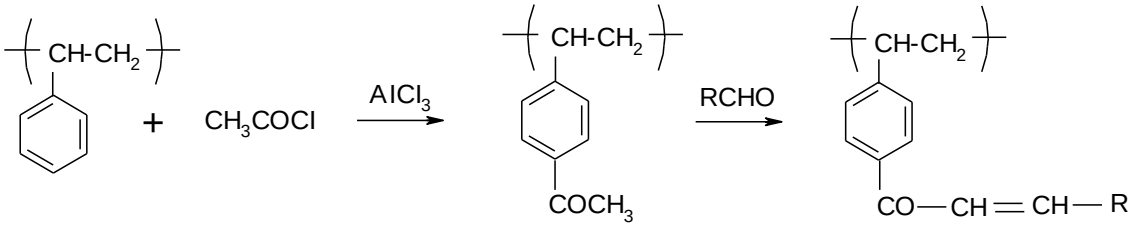
Yeni ve geliştirilmiş ışığa duyarlı polimer malzemelerin üretimine yol açacak olan yeni çok fonksiyonlu kopolimerlerin sentezi ile ilgili kinetik-termodinamik değerlendirmeler de yapılmakta ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu ile ışık-elektron demeti ve X-ışınlarına duyarlı yeni nesil ışığa duyarlı polimer malzemeler sentezi gerçekleştirilmektedir (Schnabel ve Sotobayashi, 1983; Bıswas ve Ueno, 1992).

Işığa duyarlı malzemeler, çeşitli yüzeylerde ince kaplamalar ve filmler şeklinde uygulanabilen, röntgen ışınlarına ve diğer radyasyonlara duyarlı olan ve bunların etkisi ile yapı ve özelliklerini değiştirebilen organik kompozitler olarak değerlendirilmektedir. Işığa duyarlı polimer malzemelerin ışın kaynağının türüne göre uğradığı kimyasal tepkimelere ve organik çözücülerde çözünebilen ve çözülmeyen hale gelmesi dikkate alınarak negatif ve pozitif ışığa duyarlı malzemelere ayrılmaktadır. Işın etkisiyle çapraz bağlanabilen ince polimerik film ve kaplamalar, genellikle negatif ışığa duyarlı malzemelerdir. Çeşitli ışın etkisiyle parçalanabilen ince film ve kaplamaların ise pozitif ışığa duyarlı malzeme oldukları bilinmektedir. Işın etkisi ile makromoleküllerde oluşabilen tepkimeler genelde çapraz bağlanma ve parçalanma tepkimeleri olarak bilinmektedir. Bu tepkimelerin başlamasında makromoleküllerin yapısı ve ışımaya duyarlı fonksiyonlu grupların polimer zincirinde dağılım şekli önemli rol oynamaktadır. Işın etkisiyle polimer parçalanma, çapraz bağlanma gibi çevrilmelere uğramaktadır. Bu tepkimelerin hız oranları, kullanılan ışının yoğunluğu ve fonksiyonlu kromofor grupların türüne; C=O, C=C, NO_2, SO_2, R-Si, R-Sn vb. gruplara bağlı olarak değişebilmektedir. Fenil grupları içeren polimerler ışığa daha dayanıklı iken, C=C içerenler fotokimyasal olarak çok kolaylıkla çapraz bağlanabilmektedirler ve bu konuda literatürde yeterli bilgi bulunmaktadır (Rzayev ve ark., 1973; Dodgson ve Ebdon; 1977;

Kokubo ve Iwatsuki, 1970; Seymour ve Garner, 1976; Dammel, 1992; Przybılla ve ark., 1992).

Işın etkisiyle parçalanabilen polimerler arasında polimetilmetakrilat, polimetilmetakrilik asit, polimetakrilamid, polivinilmetilketon, poliizobutilen, poli-α-metilstiren, polialkilen sulfonlar belirtilebilir. Ancak bu polimerlerden elde edilen ışığa duyarlı malzemeler, iyi olmayan özellikleri nedeniyle çağdaş mikroelektronik gereksinimlerine cevap verememektedir. Bu nedenle kontrol edilebilen yapı ve özelliklere sahip ve ışığa duyarlı fonksiyonlu grupları içeren çok fonksiyonlu polimerlerin sentezi ve mikro elektronikte ışığa duyarlı yeni tür polimerlerin tasarımı büyük önem taşımaktadır (Niedermann ve ark., 2003).

Polistirenin aromatik halkasına farklı fonksiyonel grupların bağlanmasıyla gerçekleştirilebilen kimyasal modifikasyon reaksiyonları sonucunda yeni MPS'ler elde edilebilmektedir. Fridel-Grafts reaksiyonu ile polivinilasetofenon sentezlenmiş ve elde edilen ürünlerin aldehitlerle reaksiyonundan aşağıdaki reaksiyon şemasına göre ışığa hassas (ışığa duyarlı) vinilketon gruplu polistiren sentezlemiştir (Leavıtt, 1962; Hirosi, 1974; Allen, 1957).



Polimer kompozitlerde ışığa duyarlılık, genellikle, aşağıdaki yöntemlerle sağlanır: (1) polimer kompozitlere ışığa duyarlı katkı maddeleri eklenir; (2) polimer kompozitlere fotopolimerleşebilen monomerler katılabilir; (3) ışımaya duyarlı fonksiyonlu grupları içeren monomerlerin polimerleşmesi ve kopolimerleşmesi ile elde edilebilirler, (4) makromolekül zincirinde kimyasal çevrilmelerle, kimyasal modifikasyonla ışımaya duyarlı fonksiyonlu gruplar bağlanabilir. Son yıllarda, bu yöntemlerden (3) ve (4)'nün, kopolimerleşme ve kimyasal modifikasyon ile ışığa duyarlı polimerler sentezinde daha çok ağırlık kazanmış olduğu belirtilmektedir (Hashımoto ve ark., 2006).

Vinil, allil, epoksi ve episülfit içeren makromoleküller elektron demetine daha duyarlı olmaktadırlar. Bu ışığa duyarlı malzemeler, negatif ışığa duyarlı malzeme

grubuna dahildir ve elektron demedi ile kolayca çapraz bağ yapabilir. Elektron demedinin etkisi ile çapraz bağlanma, serbest radikallerin yan gruplardan kopması ve makroradikallerin yeniden düzenlenmesi ile meydana gelir. Bu tür ışığa duyarlı malzemelerin elektron demedine duyarlılığı şu sıraya göre değişir;

$$\text{Vinil} > C_6H_5 > C_2H_5 > CH_3$$

Pozitif elektron demedine duyarlı ışığa duyarlı malzemeler; polimetil stiren, polimetilmetakrilat, poliizobütilen ve polibüten-1-sülfon esaslı kompozitlerdir.

Elektron demeti ve UV-ışınlarına duyarlı polimer malzemeler, integral şemaların hazırlanmasında geniş çapta kullanılmaktadır. Bu nedenle, yeni tür çok fonksiyonlu polimerlerin sentezlenmesi, özelliklerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Burada önemli faktör, hedefe uygun, çok fonksiyonlu ve ışımaya duyarlı modifikasyon yönteminin seçilmesi ve litografik özelliklere sahip fonksiyonlu makromoleküllerin sentezlenmesidir (He ve ark., 2004).

Işığa duyarlı polimerler bilhassa UV ve görünür ışık etkisi ile çapraz bağlanabilen ve ışığa duyarlı malzeme kompozitlerde kullanılabilen maddelerdir. Işığa hassas polimerler polivinilbenzilklorür ve bunun yanında ışığı adsorbe edebilen ve karboksil, fenol veya NH gruplarından en az birini içeren ve pKa değeri en fazla 15 olan bir monomerden oluşan maddelerdir. Işığa duyarlı polimerler baskı devrelerinde, kabartma baskılarda veya planografik baskılarda kullanılabilir. Genelde ışık absorbe etme özelliği %1 in altındadır ve tek reaktif grup içerirler (Chu ve Gibson, 1977).

Işığa duyarlı polimerler UV veya görünür ışık karşısında fiziksel özelliklerinde ve kimyasal düzeninde değişiklik gösterebilen maddelerdir. Değişiklik olayı molekül şeklinde, molekül düzeninde ve renginde meydana gelebilir. Işığa hassaslık özelliği bu polimerlerin ışık etkisiyle özellik ve yapısını değiştirmesidir (IUPAC, 2004).

Işığa duyarlı polimerler ve kompozitler ışık etkisi altında kalarak çözünmezlik kazanan ve sulu baz çözeltilerinde bu özelliğini pekiştiren maddelerdir. Bu polimerler polivinilalkolün; ya ışığa duyarlı gruplar içeren aromatik aldehitler, karboksilik asitler veya sülfonik asitlerle, ya da fenolik hidroksil gruplar içeren aromatik aldehitler, karboksilik asitler veya sülfonik asitlerle reaksiyona girmesiyle elde edilirler. Bu maddeler foto-mekaniksel işlemlerde yaygın olarak kullanılırlar (Asano, 1971).

Işığa duyarlı kaplama malzemeleri o-nitrokarbinol ester grupları içeren polimerlerdir ve bilhassa o-nitrokarbinol esterin etilenlenmiş doymamış karboksilik asit kopolimerleridir. Başlangıçta çözünme özellikleri olmadığı halde bazik çözeltilerde

çözünürlük özelliği kazanırlar. Özellikle litografik baskı plakalarının kaplanmasında ışığa duyarlı malzeme olarak kullanılırlar (Barzynski ve ark., 1974).

Hidroksikalkonun ve homologlarının, vinil eter türevlerinin bir veya birkaçının katyonik katalizör ortamında polimerleşmesi veya kopolimerleşmesi sonucu ışığa hassas polimerler elde edilmiştir. Kopolimerizasyon ürününün polimerleştirilmesi ile lineer polimer veya kopolimerde sadece vinil grupları polimerleşir ve ışığa hassas grup yan zincir üzerinde bulunur. Bu nedenle bu polimer veya kopolimer yüksek ışığa hassaslık özelliğine sahip olur ve ışık etkisiyle kolayca çapraz bağlanabilmesi mümkündür (Kato ve ark., 1975).

Kaczmarek ve ark. (2008) polistirenin ve stiren-maleik anhidrit kopolimerlerinin fotokimyasal dönüşümleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla polistiren ve stiren-maleik anhidrit kopolimerleri ince filmler halinde monokromatik UV (254 nm) ışınlamasına tabi tutulmuştur. İşlem sonucunda meydana gelen fotokimyasal dönüşümler FT-IR, UV-Vis spektroskopileri ve termogravimetrik metotlar ile incelenmiştir. sonuçta görülmüştür ki stiren-maleik anhidrit kopolimerlerinin foto-oksidatif parçalanması polistirene göre daha düşük, foto-karşı bağlanma özelliği ise daha yüksek iken, termal kararlılığı ise daha düşüktür.

Bir pozitif ışığa duyarlı reçine üretilmiştir. Şöyle ki, bazik reçine olarak polibenzoksazol, adezyon, esneklik ve ısı dayanımını geliştirmek için poliamik asit gibi bir polimer ve ışığa hassaslık için bir diazokinon veya dihidropridin bileşeninden oluşur. Bu ışığa duyarlı reçine çok iyi kısmi çözünürlük ve mükemmel adezyon ve mekaniksel özelliklere sahiptir (Banba ve ark., 1995).

Fonksiyonel polimerlerin gelişim sürecinde son dönemde ışık etkisiyle şekil değişimi gibi çok dikkate değer özellikler geliştirilmiştir. Bu tür polimerlerde en önemli nokta moleküler düzeydeki ışık etkisinin makroskopik düzeyde devinimlere dönüşmesidir. Çeşitli polimerlerin polimerik mimarisi ve fonksiyonelleştirilme adımları incelenmiştir. Örnekler arasında azobenzen içeren likit kristal elastomerler vardır. Özellikle ışık etkisiyle şekil değiştiren polimerler üzerinde durulmuştur. Bunlar sadece belirli dalga boylarındaki ışık etkisi altında şekillenebilir ve bu şekil sabitlenir. Bu maddelerin kullanım alanı optik sensörler, mikrorobotlar ve medikal uygulamalardır (Jiang ve ark., 2006).

Fotopolimerleşebilen polyester-polieter blok polimerleri rölyef görüntüleme ve baskı plakalarının üretiminde yaygın olarak kullanılır (İbata ve ark., 1976)

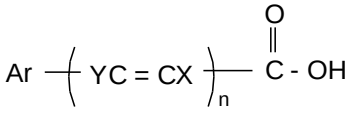
Organik çözücülerde çözünebilen ışığa duyarlı poliamid reçineler termoset reçine üretiminde kullanılır ve mükemmel ısı dayanımı, elektriksel ve mekaniksel özelliklere sahiptir. Bunlar bir aromatik dikarboksilli asit bileşeni ile %10-100 arasında ışığa duyarlı diamin içeren bir diamin bileşeninin polikondenzasyonundan üretilir (Nakano ve ark., 1986).

Pozitif tipte bir ışığa duyarlı kompozit kaplama maddesi geliştirilmiştir ki, suda çözüen bir foto-çapraz bağlanabilen madde, suda çözünebilen reçine ve sentetik reçine emülsiyonu ve istenirse bir renkli maddeden oluşur. Poliakrilamid, polivinilpirolidin, vinil alkol-akrilamit kopolimeri, polivinil bütiral, kazein, jelatin, alginik asit, poliakrilik asit, polietilen oksit gibi reçinelerin yanında, azür bileşikleri, diazo reçinesi ve tetraazonyum tuzu gibi ışığa hassas bir bileşen de kullanılır (Yabe ve ark., 1993).

Mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere ışığa duyarlı özellikte madde sentezlenmiştir. Özellikle diazo tipinde maddeler kullanılır. Bu tipteki ışığa hassas madde bir kaplama maddesi ile birlikte çözülerek bir ışığa hassas kaplama maddesi meydana getirir. Kaplama maddesi genelde kağıt veya kumaş olabilir (Meister ve Mendham, 1957).

Polivinilalkolün ve selülozun sinnamik asit esterleri UV ışınlaması altında çözünmezlik kazanırlar. Bu özellik kristal viyolet karbinol ve michler ketonu gibi basit organik bileşiklerle arttırılabilir. Bu özelliği ve hassasiyet değerini ölçmeyi sağlayan fotografik sensitometri adında bir yöntem geliştirilmiştir. İlk çalışmalar göstermiştir ki hassasiyet değerindeki artışla birlikte daha yüksek dalga boylarındaki ışığa karşı hassasiyet de artmaktadır (Minsk ve ark., 1959).

Işığa duyarlı polimer üretimi için bir proses bulunmuştur. Şöyle ki; aktif halojene sahip bir polimer ile α,β-doymamış karboksilli asit reaksiyona sokulur. Aşağıdaki formülde X ve Y bir hidrojen veya halojen atomu, siyano grubu veya nitro grubu temsil eder. Ar bir aril grubu temsil eder. n rakamı 1 ya da 2'dir (Fukutani ve ark., 1975).



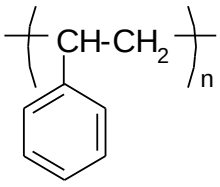
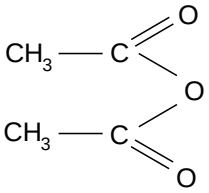
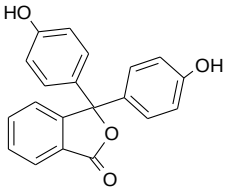
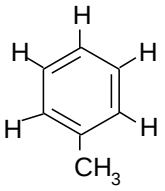
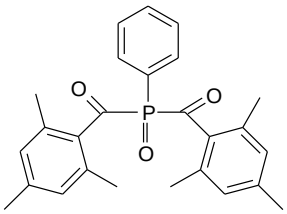
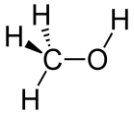
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Malzemeler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

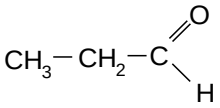
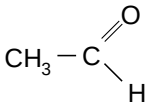
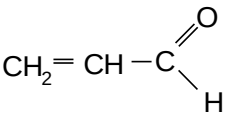
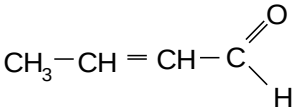
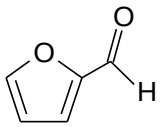
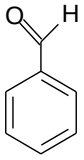
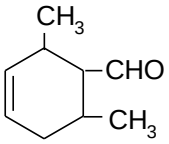
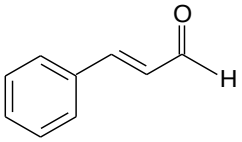
Yapılan çalışmada polistiren (PS) (Mn: 230.000), asetik anhidrit (AAH), metanol, toluen, bortriflorürdietileterat ($BF_3(C_2H_5O)_2$), asetaldehit (AA), benzaldehit (BA), krotonaldehit (KA), 2-furaldehit (FA), sinnamaldehit (SA), propiyonaldehit (PA), akrolein (AKR), sikloheksenkarboksaldehit (SHA), fotobaşlatıcı Irgacure 819 (2,4,6-trimetil benzoil) kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca KOH, NaOH, HCl, NaCl, fenolftalein vb. kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

 Polistiren (Mn:230.000)	 Asetik anhidrit	 Fenol ftalein	 Toluen
 Irgacure 819	$CHCl_3$ Kloroform	 Metanol	$BF_3O(C_2H_5)_2$ Bortriflorürdietileterat
KOH	NaOH	HCl	CH_3COOH

3.1.2. Kullanılan aldehitler ve özellikleri

Çizelge 3.2. Kullanılan aldehitler

 Propiyonaldehit	 Asetaldehit	 Akrolein	 Krotonaldehit
 2-Furaldehit	 Benzaldehit	 2,6-dimetil-3-sikloheksenkarboksaldehit	 Sinnamaldehit

Çizelge 3.3. Kullanılan aldehitlerin bazı özellikleri (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka)

Aldehit	**Mol kütlesi (g/mol)**	**Yoğunluk**	**Erime noktası (°C)**	**Kaynama noktası (°C)**
Asetaldehit	44,05	0,788 g/cm^3	-123,5	20,2
Propiyonaldehit	58,08	0,81 g/cm^3	-81	48
Krotonaldehit	70,09	0,846 g/cm^3	-76,5	104
Akrolein	56,06	0,8 g/mL	-88	53
Benzaldehit	106,12	1,0415 g/mL	-26	178,1
2-Furaldehit	96,08	1,16 g/mL	-37	162
Sinnamaldehit	132,16	1,05 g/mL	-7,5	248
Sikloheksenkarboksaldehit	110,15	0,94 g/cm^3	-85	71

3.1.3. Kullanılan alet ve cihazlar

♦ Chemat marka spin-coater cihazı (S.Ü.Müh.Mim.Fak.Kimya Müh.Polimer ve Plastikler Arş.Lab.)

♦ Chemat marka UV-curer ışınlayıcı (S.Ü.Müh.Mim.Fak.Kimya Müh.Polimer ve Plastikler Arş.Lab.)

♦ SETARAM & NETZCH-Geratebau GmbH marka termogravimetrik analiz cihazı (S.Ü.Fen Fak.Kimya Bölümü Lab. & Gazi Ünv. Kimya Bölümü Lab.).

♦ SETARAM diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (S.Ü.Fen Fak.Kimya Bölümü Lab.).

♦ Perkin Almer 1605 FT-IR spektrofotometresi (S.Ü.Fen Fak.Kimya Böl.Lab.).

♦ Varian 400-MR Bruker Avance DPX-400 marka ^{1}H-NMR Spektral Analiz Cihazı (S.Ü.Fen Fak.Kimya Bölümü Lab.).

♦ Shore Durometer marka sertlik tayin cihazı (S.Ü.Müh.Mim.Fak.Kimya Müh.Polimer ve Plastikler Arş.Lab.).

♦ CEAST HDT-VICAT marka yumuşama noktası tayin cihazı (Kompen Konya Fabrikası Ar-Ge Lab.).

♦ MARES marka çekme-basma test cihazı (S.Ü.Müh.Mim.Fak.Kimya Müh.Polimer ve Plastikler Arş.Lab.).

♦ Chyo J-L–180 model elektronik terazi (S.Ü.Müh.Mim.Fak.Kimya Müh.Polimer ve Plastikler Arş.Lab.)

♦ Nüve EV 018 marka vakumlu etüv ve Nüve FN 500 marka etüv (S.Ü.Müh.Mim.Fak.Kimya Müh.Polimer ve Plastikler Arş.Lab.).

♦ Ayrıca ısıtıcılı manyetik karıştırıcılar, çalkalayıcılar, üç boyunlu balon, geri soğutucu, büret, balon joje, erlen, beher, huni, termometre, baget, pipet, petri kabı, havan, mezür, damlalık vb. gerekli malzemeler kullanılmıştır. (S.Ü.Müh.Mim.Fak. Kimya Müh.Polimer ve Plastikler Arş.Lab.).

3.2. Sentezler

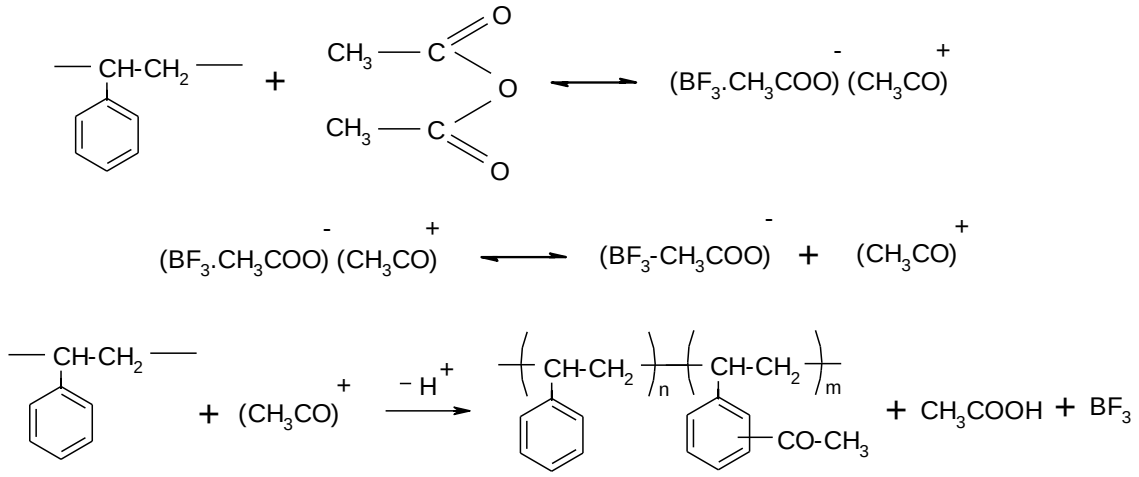
3.2.1. Sikloheksenkarboksaldehitin sentezi

Sikloheksenkarboksaldehit (2,6-dimetil-3-sikloheksenkarboksaldehit) sentezi için 7 g kroton aldehit 200 mL benzende çözüldü ve üzerine 2,4 mL $BF_3O(C_2H_5)_2$ damla

damla ilave edilerek 10 dakika karıştırıldı. Sonra 15 dakika sürede 20°C'da damla damla 10,5 g trans-1,3-pentadien ilave edilerek 15-20 dakika aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon sonunda 20 mL %3'lük HCl ilave edildi, su ile yıkandı, kurutuldu ve vakumda destile edilerek 7,7 g (%56) verimle ürün elde edildi.

3.2.2. Polistirenin asetik anhidritle kimyasal modifikasyon yöntemi

Karıştırıcı, geri soğutucu, termometre ile donatılmış üç boyunlu balonda 30 g PS'nin 300 mL kloroform çözeltisine, polimer miktarının kütle olarak %25'i kadar modifikatör asetik anhidrit karıştırılarak ilave edildi, asetik anhidrit tamamen çözündükten sonra oda sıcaklığında 1 saat sürede asetik anhidrite göre 1:1 mol oranında katalizör olarak $BF_3O(C_2H_5)_2$ damla-damla ilave edildi ve reaksiyonun tamamen sonlanması için 1 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon sonunda katalizör birkaç damla metanolle deaktive edildi, reaksiyon durduruldu ve hiçbir yan ürün oluşmadan MPS elde edildi.



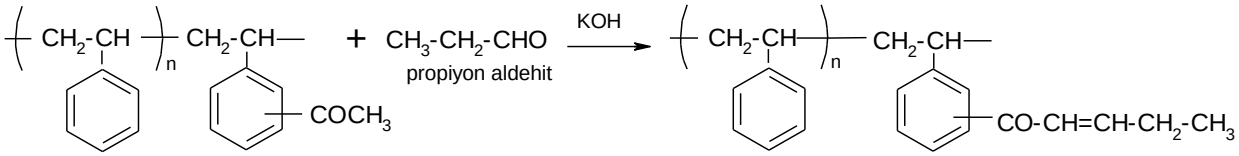
Reaksiyon tamamlandığında karışım bir behere döküldü, asetil gruplu polistiren (APS) metanol veya alkolle çöktürüldü, vakumlu etüvde 50-60˚C'da 1 saat sürede kurutuldu (Kurbanova ve ark., 1998; Özkeçeci, 2006; Kaya, 2005).

3.2.3. APS'nin çeşitli aldehitlerle kondenzasyonu

Burada örnek olarak APS'nin PA ile kondenzasyonu verildi. Karıştırıcı, geri soğutucu, termometre ile donatılı 3 boyunlu balonda 60 g APS 300 mL toluen içinde çözüldü. Üzerine %10'luk KOH sulu çözeltisi ilave edildi. pH 8-9 olacak şekilde,

sıcaklık ise 40ºC'a ayarlandı. Üzerine 0,05 mol PA (20 mL toluen içinde) damla damla verildi. 3 saat süreyle aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra üzerine 10 mL %10'luk asetik asit ilave edilerek nötralleştirildi. Daha sonra karışım behere döküldü, MPS metanolle çöktürüldü, vakumlu etüvde 80ºC'da 4 saat sürede kurutuldu (Aliyev ve İsmayılova (Kurbanlı), 1971; Kul, 2007).

Burada; PA, AA, FA, BA ve SHA aldol kondenzasyonuna göre, AKR, KA ve SA ise α,β-doymamış Michael katılmasına göre reaksiyon vermektedir. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



3.3. Analizler

3.3.1. FT-IR analizi

Sentezlenen MPS'ler toluen ile çözülüp, ince bir film tabakası halinde kurutulduktan sonra yapısı FT-IR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. PS, APS ve MPS'lerin FT-IR spektrumları Perkin-Elmer 1605 spektrometresi ile 4000–650 cm^{-1} bant aralığında ve 2 cm^{-1} çözünürlüğünde yapıldı. FT-IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak, her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

3.3.4. ^{1}H-NMR analizi

^{1}H-NMR spektral analizleri Varian 400-MR Bruker Avance DPX-400 400.13 MHz ile 25°C'da yapıldı. PS, APS ve MPS'ler $CDCl_3$ içinde çözüldü. ^{1}H-NMR spektrumlarında karakterize piklerin yerleri saptanarak, her bir pike karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

3.3.3. Asetil (CH_3-CO-) grup tayini

Açilleme sonucunda PS'nin aromatik halkasına bağlanan asetil (CH_3-CO-) grubun miktarının tayini aşağıdaki şekilde gerçekleştirildi.

30ºC'da katalizör ilavesiyle başlayan reaksiyon ortamından hemen 2 mL numune alındı ve numunedeki reaksiyonu durdurmak amacıyla bu numune 10 mL saf su bulunan erlene konuldu. Polistirene bağlanan asetil (CH_3-CO-) grubu, reaksiyon ortamında oluşan asetik asitin miktarı fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 N KOH ile titre edilmesiyle tayin edildi.

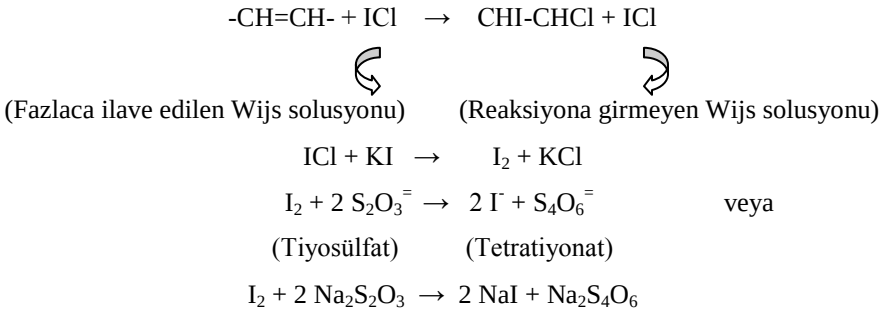
$$AA(mol/L) = \frac{\Delta V \times T \times 1000}{56.1 \times 2} \qquad (3.1)$$

ΔV: titrasyon için harcanan 0,1M KOH miktarı(mL)
T = 1 mL 0,1M KOH'de bulunan KOH miktarı (g)
56,1= KOH'in molekül kütlesi

3.3.4. Çift bağ tayini

MPS'lerde oluşan çift bağ sayıları Wijs yöntemine göre tayin edildi. İyot sayısı, 100 kısım polimerin bağlayabildiği iyot miktarını gösterir ve polimerin doymuşluk, doymamışlık derecesi hakkında fikir verir.

İyot sayısı tayin edilirken polimer, wijs çözeltisi içindeki iyot monoklorür ile reaksiyona girerek çift bağlara iyot bağlanır. Sonra ortama KI ilave edilerek polimere bağlanmayan iyot monoklorürdeki iyot, elementel hale getirilir (çünkü iyot ancak elementel haldeyken yükseltgenir ve sodyum tiyosülfat ile bu durumda iken titre edilebilir). Sonra ayarlı sodyum tiyosülfat ile titre edilip miktarı bulunur.



$$İyotSayısı = \frac{V_2 \times V_1}{m} \times 1{,}269 \qquad (3.2)$$

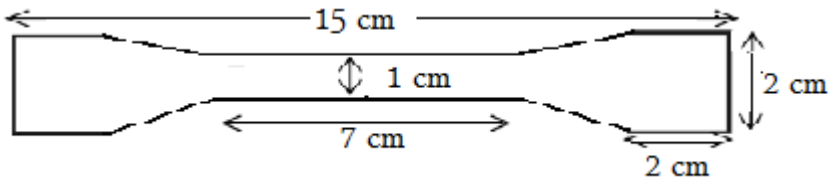
V_2 = şahit deneme için harcanan 0,1 M sodyum tiyosülfat çözeltisi (mL)

V_1 = örnek için harcanan 0,1 M sodyum tiyosülfat çözeltisi (mL)

m = örnek kütlesi (g)

3.4. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Mekanik özelliklerin incelenmesi için ışınlanmaya tabi tutulmayan MPS'lerden öncelikle ASTM D 638 standardına (Plastiklerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metotları) uygun kalıplar kullanılarak numuneler hazırlandı (ASTM, 1993). Elde edilen çubukların boyutları Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kalıplanmış çubukların boyutları

3.4.1. Kopma mukavemeti tayini

PS, APS ve MPS'ler basınçlı enjeksiyon cihazında çubuk haline getirilip çekme-basma test cihazında çekme testine tabi tutularak kopma mukavemetleri (kg/mm^2), kopma anında uzama değerleri (%) tespit edildi. Bu değerlere bağlı olarak elastiklik modülleri (E-modül) hesaplandı.

3.4.2. Sertlik tayini

Sertliği ölçülecek PS, APS ve MPS numuneler Shore-Durometre cihazına yerleştirildi ve en az 5'er kez numunelere sertlik için kuvvet uygulandı ve bu 5 değerin ortalaması numunenin Shore-D değeri olarak alındı. Aynı işlemler fotobaşlatıcısız UV-ışınlayıcıda 25 dakikalık ışınlamaya tabi tutulan MPS'ler için de da tekrar edildi.

3.5. Termal Özelliklerin İncelenmesi

3.5.1. TGA

PS, APS ve MPS numuneler önce toz haline getirildi sonra SETARAM ve NETZCH-Geratebau GmbH model termogravimetrik analiz cihazında 10°C/dak sıcaklık artışıyla 50°C'dan 500°C'a kadar ısıtıldı ve meydana gelen kütle kayıpları grafiksel olarak elde edildi. Aynı işlemler Irgacure 819 ilave edilerek spin-coater cihazında film haline getirilen ve UV-ışınlayıcıda 25 dakikalık sürelerde ışınlanan MPS numuneleri için tekrar edildi.

3.5.2. DSC

PS, APS ve ışınlama yapılmayan MPS numuneler önce toz haline getirildi ve SETARAM model DSC cihazında 10°C/dak sıcaklık artışıyla 20°C'dan 600°C'a kadar ısıtılarak eğriler elde edildi.

3.5.3. Vicat yumuşama sıcaklığı tayini

PS, APS ve MPS'ler basınçlı enjeksiyon cihazında çubuk haline getirilip CEAST HDT-VICAT marka vicat cihazında 1ºC/dakika hızla ısıtıldı ve cihazın iğnesinin 1 mm numuneye geçtiği andaki sıcaklık yumuşama sıcaklığı olarak kabul edildi. Aynı işlemler fotobaşlatıcı ilave edilip UV-ışınlayıcıda 25 dakikalık ışınlamaya tabi tutulan MPS'lerle de tekrar edildi.

3.6. Işığa Duyarlılık Özelliklerinin İncelenmesi

3.6.1. MPS'lerin ışınlanması

MPS'lerin her birinden 6'şar adet numune alındı. Bu numunelerden 3'er tanesi herhangi bir ilave yapılmaksızın toluen içinde çözülerek spin-kaplama cihazında film haline getirildi ve bu filmler UV-ışınlayıcıda 15, 20, 25 dakikalık sürelerde ışınlandı. Kalan 3'er tanesi ise toluen içinde çözülerek kütlece %2,5 fotobaşlatıcı Irgacure 819

ilave edildi, spin-kaplama cihazında film haline getirildi ve UV-ışınlayıcıda aynı sürelerde ışınlandı.

UV-ışınlayıcıda 6'şar watt gücünde 4 adet UV-lambası bulunur. UV-lambaların yaydığı ışığın dalga boyu 246-365 nm arasındadır. Işınlama sırasında numunelerin üzerinde bulunduğu 4 inç çapındaki tabla dakikada 6 tur sabit hızla döner. UV-lambalar ile numuneler arasında yaklaşık 1 inç'lik mesafe bulunmaktadır. Numunelere etkiyen ışığın şiddeti yaklaşık olarak 80 mW/cm^2'dir.

3.6.2. MPS'lerin çözünürlük tayini

MPS'ler 3.5.1.'de anlatıldığı gibi UV ışınlayıcıda 15, 20, 25 dakika ışınlandıktan ve hassas terazide tartıldıktan sonra 10'ar mL toluen içinde 30 dakika bekletildi ve süre sonunda kurutulup tekrar hassas terazide tartılarak aşağıdaki formüle uygun şekilde % çözünürlük miktarları tesbit edildi. Aynı işlem MPS'lere kütlece %2,5 Irgacure 819 ilave edildikten sonra ve UV ışınlayıcıda 15, 20, 25 dakika ışınlandıktan sonra tekrar edildi.

$$\%\quad \text{Çözünürlük} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \tag{3.3}$$

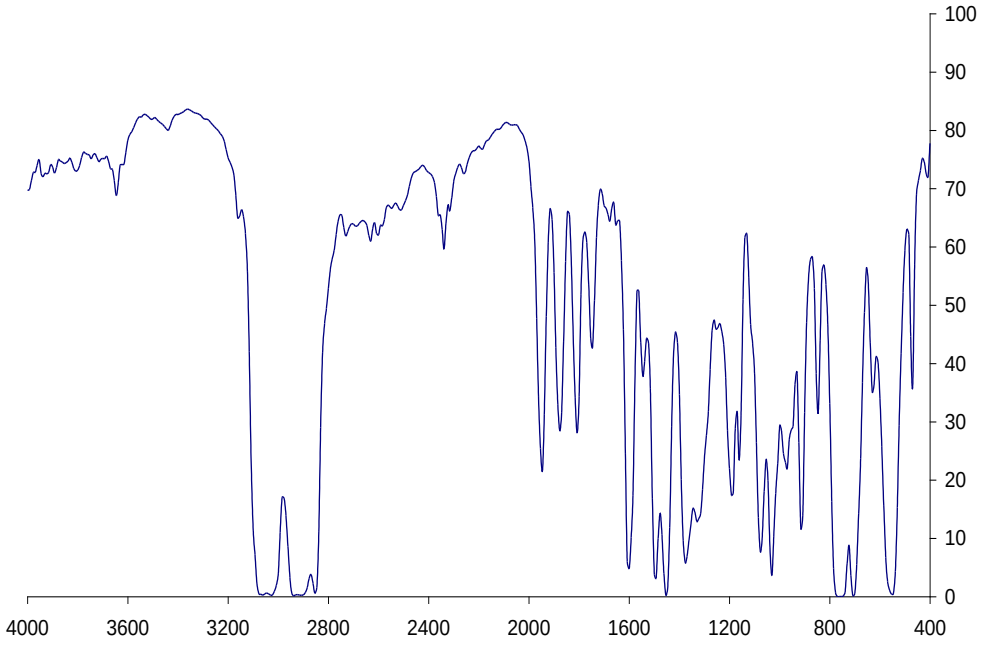
M_1 - Çözünme işleminden önceki kütle

M_2 - Çözünme işleminden sonra çözünmeden kalan kütle

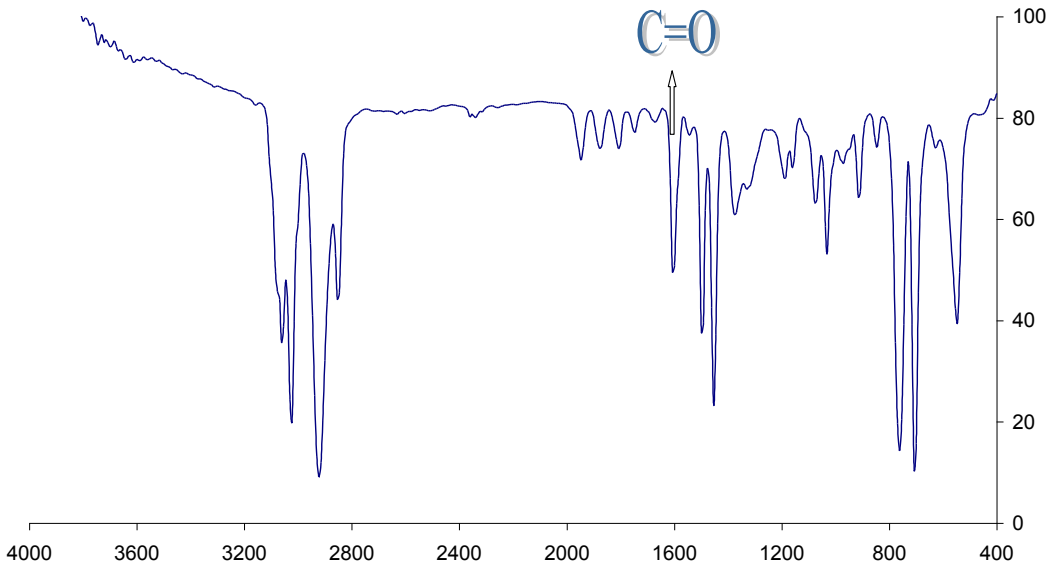
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. FT-IR Analizine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma

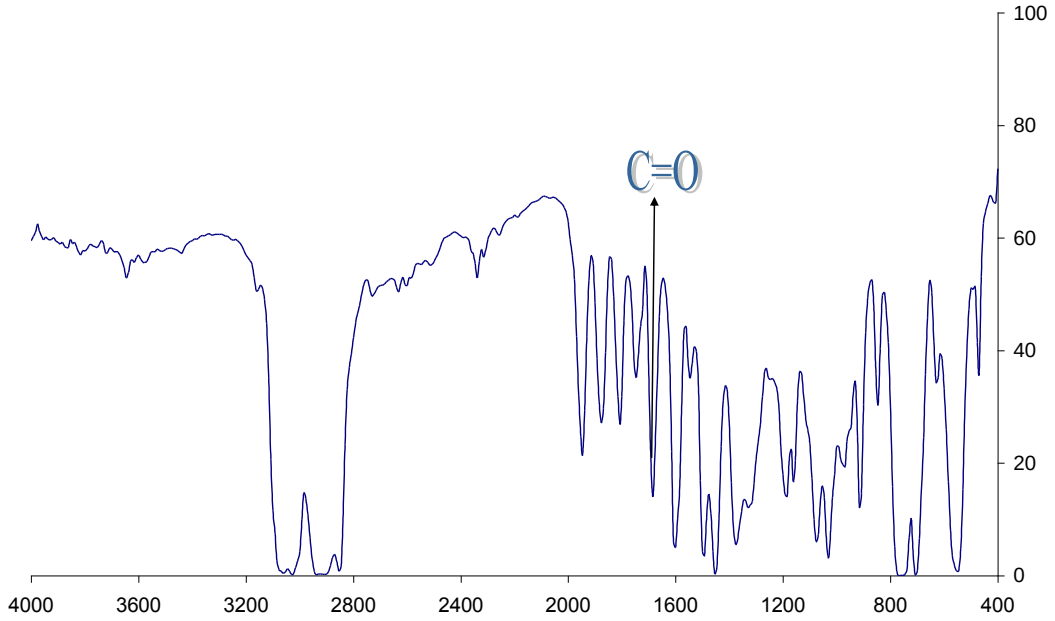
PS, APS ve MPS'ler toluen ile çözülüp, ince bir film tabakası halinde kurutulduktan sonra yapısı FT-IR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. PS (Şekil 4.1), APS (Şekil 4.2) ve MPS'lerin FT-IR spektrumları Perkin-Elmer 1605 spektrometresi ile yapıldı. FT-IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak, her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi. Şekil 4.3'de krotonaldehitle MPS'nin FT-IR spektrumu, EK-1 kısmında ise PS, APS ve tüm MPS'lerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.1. Modifiye edilmemiş PS'nin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2. APS'nin FT-IR Spektrumu

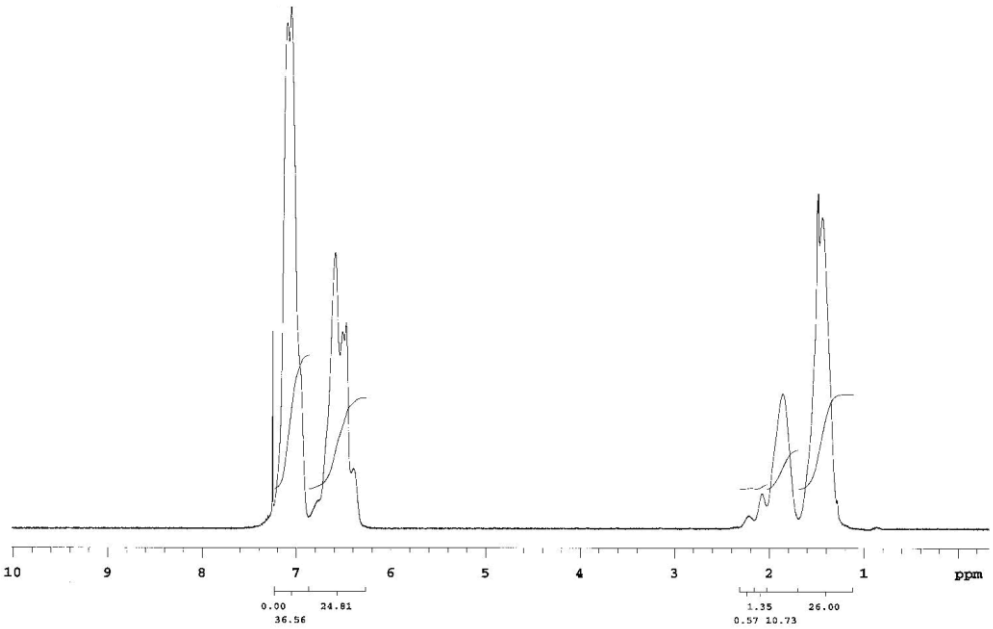


Şekil 4.3. Krotonaldehitle ile MPS'nin FT-IR spektrumu

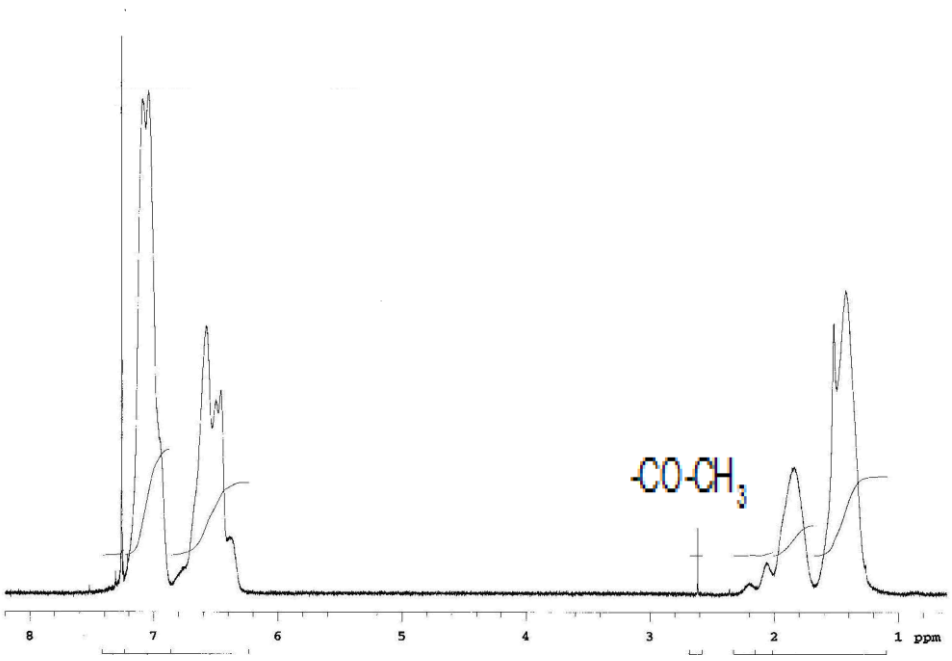
Şekil 4.1-4.3'de verilen spektrumlarda 1450-1600 cm^{-1} civarındaki bantlar aromatik C=C bağından kaynaklanmaktadır. FT-IR spektroskopisinden elde edilen sonuçların analizi sayesinde vinilketon gruplu MPS'lerin kimyasal bileşimindeki değişimler incelendi. FT-IR spektrumlarındaki 1678, 1670 cm^{-1} bandında bulunan bantlar ketonun C=O grubunu işaret etmektedirler. Bütün spektrumlar APS'nin aldehitlerle kondenzasyonunun gerçekleştiğini işaret etmektedir.

4.2. ^{1}H-NMR Analizine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma

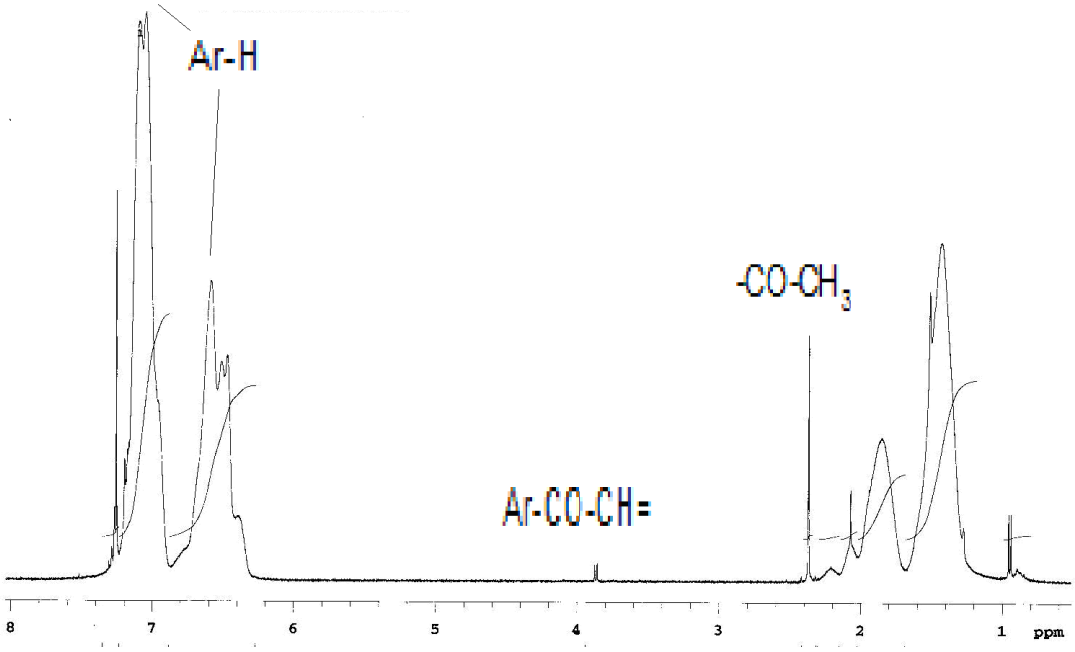
PS, APS ve MPS'lerin ^{1}H-NMR spektral analizleri Varian 400-MR Bruker Avance DPX-400 400.13 MHz ve 25°C'da yapıldı. Örnekler $CDCl_3$ içinde çözüldü. PS, APS, propiyonaldehitle MPS ve krotonaldehitle MPS'nin spektrumları Şekil 4.4-4.7'de verildi. Diğer spektrumlar ise EK-2 kısmında verilmiştir.



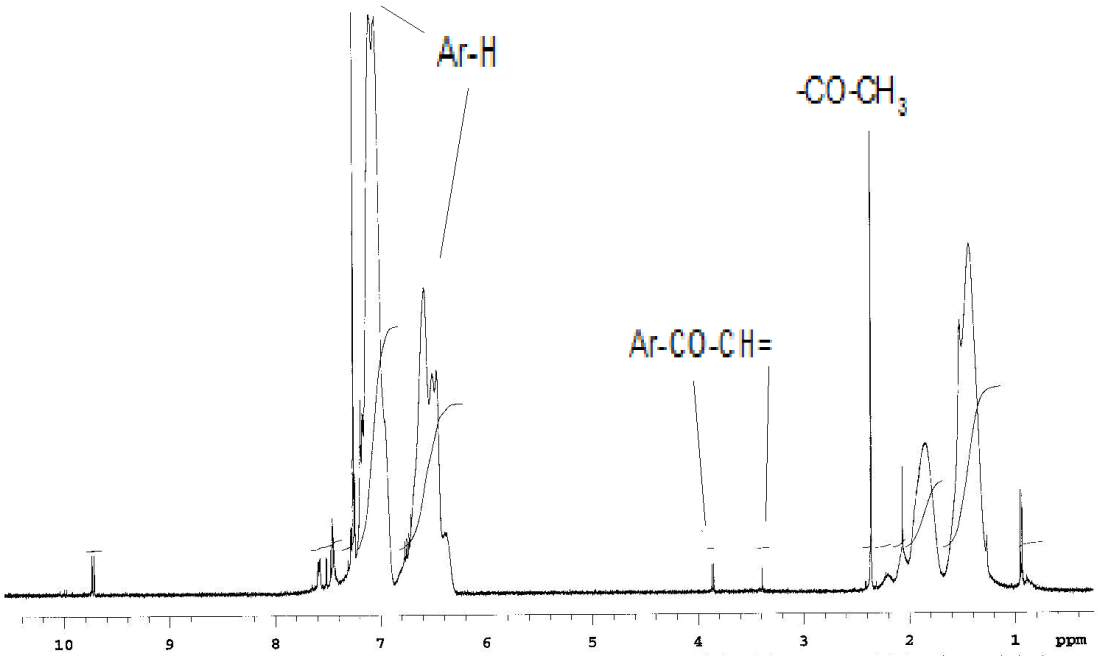
Şekil 4.4. Saf PS'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.5. (-$COCH_3$) gruplu MPS'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.6. -CO-CH=CH-CH_3 gruplu MPS'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.7. -CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 gruplu MPS'nin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.4 ve 4.5, PS ve APS'nin ^{1}H-NMR spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.6 ve 4.7 doymamış keton grup içeren MPS'lerin ^{1}H-NMR spektrumlarını göstermektedir. Tüm spektrumlarda δ 6,6-7,2 ppm aralığında bulunan pikler aromatik protonları göstermektedir. Şekil 4.5'deki spektrumda görülen δ 2,6 ppm civarındaki pik

ise polistirenin (CH_3-CO-) grubundaki metil protonlarını işaret etmektedir. Şekil 4.6'da görülen (-CO-CH=CH-CH_3) grup içeren doymamış keton gruplu MPS'nin spektrumunda ise metil protonların kayması sonucunda pik δ 2,6'dan δ 2,3'e doğru kaymıştır. Şekil 4.7'de görülen (-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3) grup içeren doymamış keton gruplu MPS'nin spektrumunda ise CH protonların kayması sonucunda pik δ 2,6'dan δ 2,35'e doğru kaymış ve daha uzun pikler oluşturmuştur. Şekil 4.6 ve 4.7'de δ 3.4-3.8 civarında görülen yeni pikler Ar-CO-CH='daki metilen protonlarına işaret etmektedir.

4.3. Asetil (CH_3-CO-) Grup Tayinine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Sentezlenen asetil gruplu MPS'nin aromatik halkasına bağlanan (CH_3-CO-) grup miktarı reaksiyon ortamında oluşan asetik asidin titrasyonu ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlara göre polistirene %14,6 oranında (CH_3-CO-) grup bağlandığı tesbit edilmiştir.

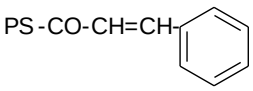
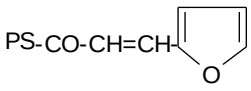
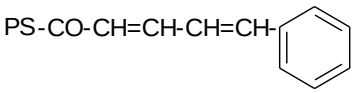
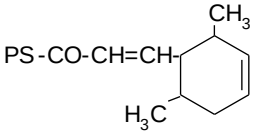
Çizelge 4.1. PS'e bağlanan asetil grup sayısı

Fonksiyonel Grup	**Mn Polistiren:230.000**
(CH_3-CO-)	14,6

4.4. Çift Bağ Tayinine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma

MPS'lerdeki çift bağ varlığı Wijs yöntemine göre tayin edilerek sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. MPS'lerde çift bağın bulunması, APS'nin aldehitlerlerle kondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini de kanıtlamaktadır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre en fazla çift bağ %'sinin alifatik aldehitlerden krotonaldehitle, aromatik ve halka yapılı aldehitlerden ise sinnamaldehitlle sentezlenen MPS'lde olduğu görülmektedir. Ardından sırasıyla benzaldehitle MPS, sikloheksenkarboksaldehitle MPS, propiyonaldehitle MPS, 2-furaldehitle MPS, akroleinle MPS ve asetaldehitle MPS gelmektedir. Bu durum krotonaldehitle MPS ve sinnamaldehitle MPS'lerin iki adet çift bağa sahip olmalarının, diğer MPS'lerin ise tek çift bağa sahip olmalarının sonucudur.

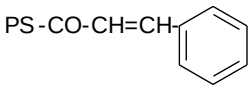
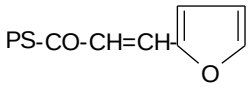
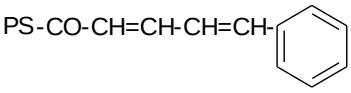
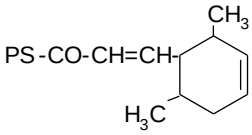
Çizelge 4.2. Vinilketon gruplu MPS'lerin iyot sayıları

MPS'ler	İyot Sayısı
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	88,83
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	133,24
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	190,35
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	117,64
 (Benzaldehit ile MPS)	142,28
 (2-Furaldehit ile MPS)	127,1
 (Sinnamaldehit ile MPS)	154,97
 (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	137,25

4.5. Çözünürlük Tayinine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Çözünürlük testi için tüm MPS'ler tartıldı, fotobaşlatıcının kütleye göre %2,5 oranında ilavesinden önce ve sonra 15, 20 ve 25'er dakikalık sürelerde UV ışınlayıcıda ışık etkisinde bırakıldı. Işınlama sonrasında 10 mL toluen içerisinde 30 dakika bekletildi, bu süre sonunda çözünmeden kalan kısım alınarak kurutuldu ve tartıldı. Başlangıçtaki tartım sonucuna göre % çözünürlükleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de veridi.

Çizelge 4.3. MPS'lerin başlangıçtaki kütleye göre çözünürlük değerleri

PS'ler	Başlangıçtaki kütleye göre % çözünürlük					
	Fotobaşlatıcısız ışınlanma süresi, dakika			Fotobaşlatıcı ilaveli ışınlanma süresi, dakika		
	15	20	25	15	20	25
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	83,04	75,90	72,51	39,58	34,57	28,67
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	70,48	65,55	58,46	45,76	37,50	32,94
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	70,57	62,35	54,56	32,66	30,82	26,42
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	71,64	63,52	56,69	40,11	35,32	31,46
 (Benzaldehit ile MPS)	81,04	77,15	61,10	40,75	33,00	31,67
 (2-Furaldehit ile MPS)	80,18	73,52	66,06	39,14	34,66	29,65
 (Sinnamaldehit ile MPS)	75,03	61,13	53,00	38,01	32,95	29,55
 (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	73,26	65,72	55,92	41,48	36,28	30,83

Sentezlenen tüm MPS'ler toluende iyi çözünmektedir, fakat ışınlanma sonucu çözünürlüğün azaldığı tesbit edilmiştir. Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi fotobaşlatıcısız ışınlanan MPS'lerden alifatik keton gruplu MPS'ler içinde en iyi değer %54,56 ile krotonaldehitle MPS, halka ve aromatik yapıya sahip keton gruplu MPS'ler içinde ise %53 ile sinnamaldehitle MPS'den elde edildi. Aynı sonuçlar fotobaşlatıcı ilaveli ışınlanma yapılan MPS'lerde de görüldü. Fotobaşlatıcı ilaveli MPS'lerden elde edilen sonuçlara göre alifatik keton gruplu MPS'ler içinde en iyi değer %26,42 ile krotonaldehitle MPS, aromatik ve halka yapıya sahip keton gruplu MPS'ler içinde ise %29,55 ile sinnamaldehitle MPS'den elde edildi. Bütün MPS'lerde ışınlama süresine bağlı olarak çözünürlük değerlerinin azaldığı gözlenirken, fotobaşlatıcı ilavesinin

çözünürlük değerlerini daha da azalttığı görüldü. Krotonaldehitle ve sinnamaldehitle MPS'lerin çözünürlük değerlerinin düşük çıkması her iki MPS'nin yapısında çift bağ sayısının fazla olması nedeniyle çapraz bağlanmanın daha yoğun olması sonucudur. Fotobaşlatıcı ilavesi olmadan da UV-ışınlaması sonrasında MPS'lerin çözünürlüğünün azalması ise MPS'lerin ışığa hassas özellik gösterdiğini ve ışık etkisiyle çapraz bağlanan negatif ışığa duyarlı malzeme olduğunu göstermektedir.

4.6. Mekanik Özelliklerin İncelenmesine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma

4.6.1. Çekme testine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma

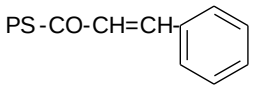
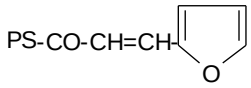
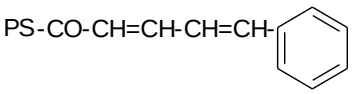
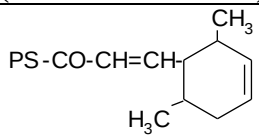
PS, APS ve ışınlanma yapılmayan MPS'ler basınçlı enjeksiyon cihazında standarda uygun çubuklar haline getirilip çekme-basma test cihazında kopma mukavemetleri ve kopma anında uzama yüzdeleri tesbit edildi. Test grafikleri EK-3'de, grafiklerden elde edilen değerler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Sonuçlara göre % uzama değerleri APS'de PS'ye göre artış gösterirken, MPS'lerde daha da artmaktadır. Kul (2007) yaptığı çalışmada sadece değişik molekül kütleli PS'lerle asetik anhidritle modifiye PS'lerin çekme ve basma testlerini gerçekleştirmiş ve benzer sonuçlar elde etmiştir. Bu çalışmada ise APS'nin değişik aldehitlerle kondensasyon ürünü olan MPS'lerin mekanik özellikleri ilk olarak tarafımızdan incelenmiştir. Çekme testinde en yüksek uzama değeri alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerden krotonaldehitle MPS'de %2,91, aromatik ve halka yapılı aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerden ise sinnamaldehitle MPS'de %1,86 olarak tesbit edildi. Maksimum mukavemet değerleri ise aynı şekilde APS'de PS'ye göre artarken, çeşitli aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerde daha da yükseldi. En yüksek mukavemet değeri alifatik aldehitlerle MPS'lerde krotonaldehitle MPS'de 4,18 kg/mm^2, aromatik ve halka yapılı aldehitlerle MPS'de ise 3,74 kg/mm^2 ile sinnamaldehitle MPS'de görüldü. Kopmada % uzama ve maksimum mukavemet değerleri kullanılarak elde edilen elastisite modüllerine bakıldığında MPS'de 3,8 olan E-modül değerinin modifikasyon sonucunda MPS'lerde 2 civarlarına düştüğü gözlendi.

Polimerlerin mekaniksel özellikleri molekül kütlesine, çapraz bağlanmaya, dallanmaya, segmentsel hareketlere, morfolojiye ve sıcaklık, basınç, yükleme oranı, çevresel koşullar gibi dış faktörlere bağlıdır (Saçak, 2005.b; Krause ve ark., 1983; Crompton, 1984; Brown, 1979; Ghosh, 1982). Polimerin yan zincirindeki

yerdeğiştirenler polimerin fonksiyonelliği açısından temel bir faktördür. Yan zincirdeki yerdeğiştirenin tipi mekaniksel özellikleri de etkiler. Polar ve iyonik yan zincirlerin artışı gerilme mukavemetinde artışa neden olur (James ve ark., 2008).

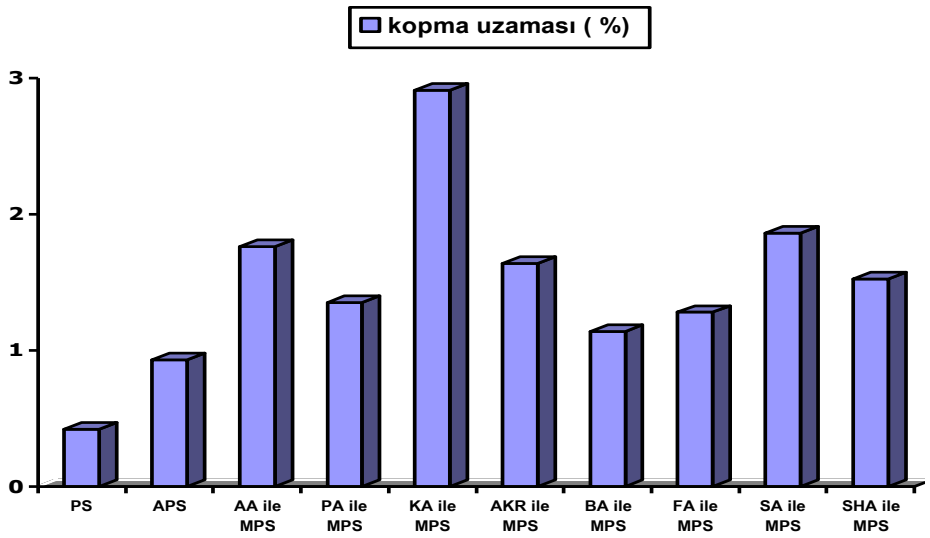
Sethuraman ve ark. (2010) yaptıkları çalışma göstermiştir ki, polimere bağlanan yan grupların yapısı ve miktarı polimerin mekaniksel özellikleri üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Alifatik alaninin yan grup olarak bağlandığı polimerin mukavemeti aromatik alaninin bağlandığı polimere göre çok daha yüksektir.

Çizelge 4.4. Polistirenlerin fiziko-mekanik özellikleri

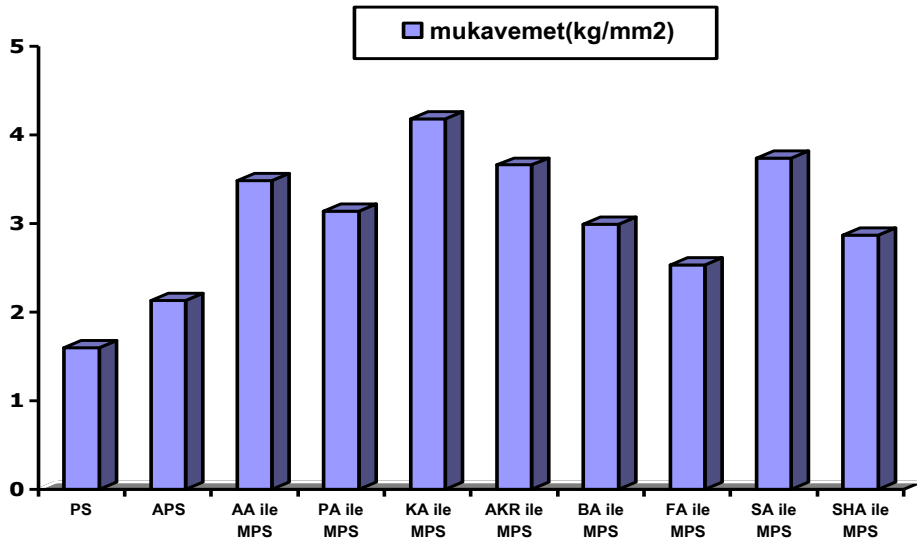
PS'ler	**Kopma uzaması, %**	**Maksimum mukavemet, kg/mm^2**	**E- modül, MPa**
Modifiye edilmemiş PS	0,42	1,60	3,80
PS-CO-CH3 (Asetil gruplu PS)	0,93	2,13	2,29
PS-CO-CH=CH-CH$_3$ (Asetaldehit ile MPS)	1,76	3,48	1,97
PS-CO-CH=CH-CH$_2$-CH$_3$ (Propiyonaldehit ile MPS)	1,35	3,14	2,32
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH$_3$ (Krotonaldehit ile MPS)	2,91	4,18	1,43
PS-CO-CH=CH-CH=CH$_2$ (Akrolein ile MPS)	1,63	3,66	2,23
 (Benzaldehit ile MPS)	1,14	2,99	2,62
 (2-Furaldehit ile MPS)	1,28	2,53	1,97
 (Sinnamaldehit ile MPS)	1,86	3,74	2,01
 (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	1,52	2,87	1,88

Çizelge 4.4'den görüldüğü gibi doymamış keton gruplu MPS'lerin mekaniksel özellikleri polimerin yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Krotonaldehit ile modifiye edilen doymamış çift bağ içeren ve karbon sayısı daha fazla olan

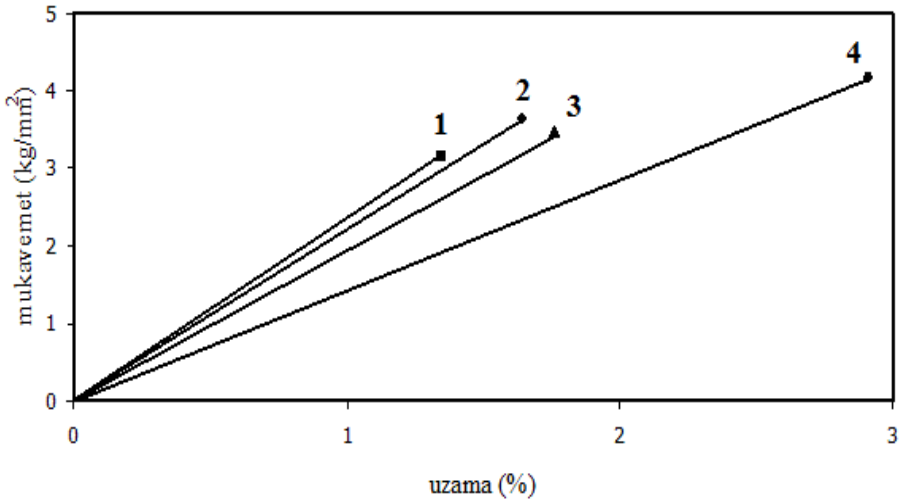
(-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3) içerikli MPS'le diğer MPS'lere göre daha yüksek gerilme mukavemeti ve uzama değerleri elde edildi. Kondenzasyon reaksiyonunun sonucunda elde edilen vinilketon gruplu MPS'lerin gerilme mukavemeti 2,13 kg/mm^2 ile 4,18 kg/mm^2 arasında, kopmada uzama değerleri ise %0,93 ile %2,91 arasında değişen sonuçlar göstermiştir. Sonuçlar kendi arasında değerlendirildiğinde ise alifatik keton gruplu MPS'ler, aromatik ve halka yapıya sahip keton gruplu MPS'lere göre daha yüksek mekaniksel sonuçlar vermiştir. Aromatik ve halka yapılı keton grup içeren MPS'ler incelendiğinde ise doymamış çift bağ içeren ve daha uzun karbon zinciri içeren sinnamaldehitle kondenzasyon ürünü olan -CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5 gruplu MPS, diğer aromatik keton gruplu MPS'lere göre daha yüksek mekaniksel özelliklere sahip olduğu belirlendi. Bu ürünün gerilme mukavemeti 3,74 kg/mm^2, kopmada uzama değeri ise %1,86 olarak tespit edildi. Sonuçta polistirenin aromatik halkasına doymamış keton grupların bağlanması sayesinde modifiye edilmemiş PS'e ve -CO-CH_3 grup içeren APS'ye göre mekaniksel özellikler açısından dikkate değer bir artış sağlandığı görülmektedir. Şekil 4.8 ve 4.9'da PS, APS ve MPS'lerin kopma anındaki % uzama değerlerinin ve mukavemetlerinin grafiksel gösterimi, Şekil 4.10 ve 4.11'de doymamış keton gruplu MPS'lerin mukavemet-uzama grafikleri, Şekil 4.12 ve 4.13'de ise gerilim-gerinim grafikleri verilmiştir.



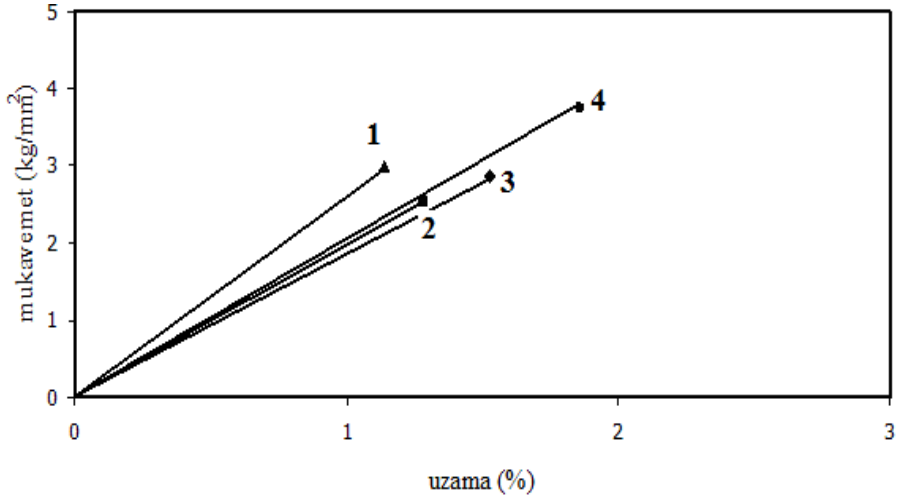
Şekil 4.8. PS, APS ve MPS'lerin kopma anındaki % uzama değerleri



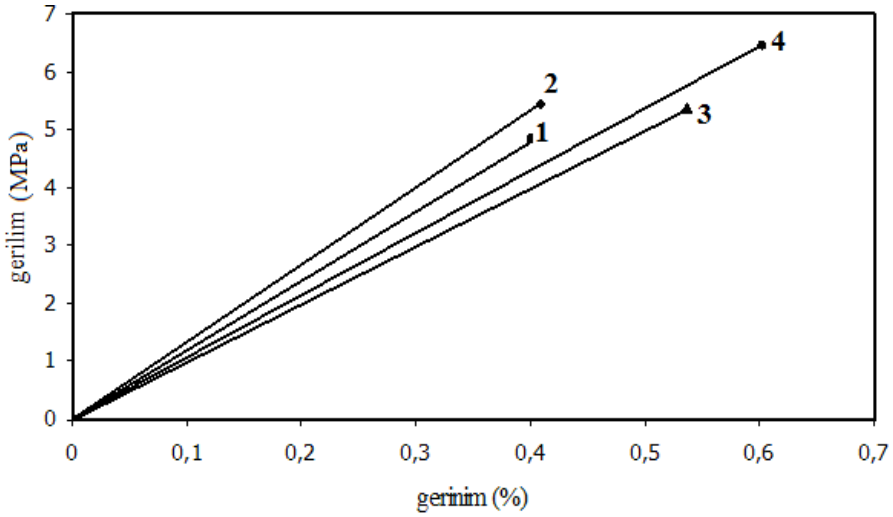
Şekil 4.9. PS, APS ve MPS'lerin mukavemet değerleri



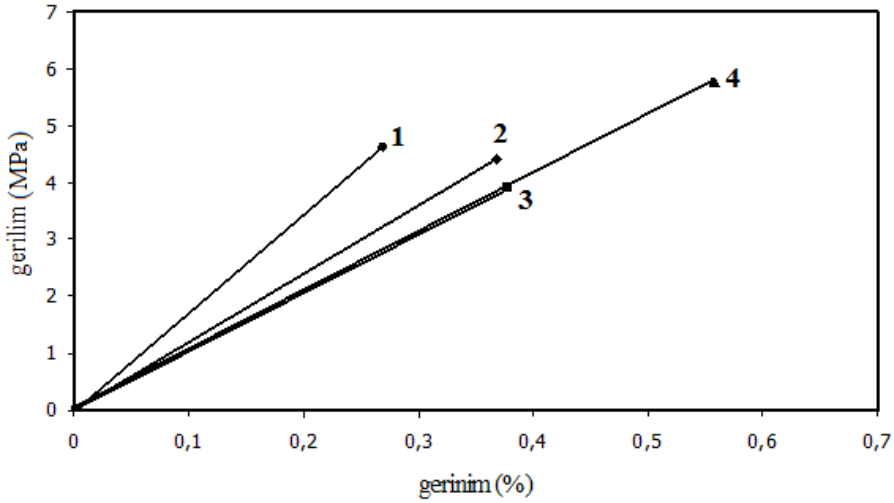
Şekil 4.10. Alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin mukavemet-uzama grafiği
1-Propiyonaldehitle MPS; 2-Akroleinle MPS; 3-Asetaldehitle MPS; 4-Krotonaldehitle MPS



Şekil 4.11. Aromatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin mukavemet-uzama grafiği
1-Benzaldehitle MPS; 2-Furaldehitle MPS; 3-Sikloheksenkarboksaldehitle MPS; 4-Sinnamaldehitle MPS



Şekil 4.12. Alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin gerilim-gerinim grafiği
1-Propiyonaldehitle MPS; 2-Akroleinle MPS; 3-Asetaldehitle MPS; 4-Krotonaldehitle MPS



Şekil 4.13. Aromatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin gerinim-gerilim grafiği
1- Benzaldehitle MPS; 2-Furaldehitle MPS; 3-Sikloheksenkarboksaldehitle MPS; 4- Sinnamaldehitle

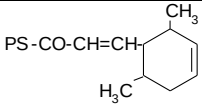
Şekil 4.12 ve 4.13'den görüldüğü gibi, alifatik aldehitlerle elde edilen MPS'ler arasında propiyonaldehitle elde edilen MPS daha kısa gerinim-sertleştirme bölgesine sahiptir. Krotonaldehitle sentezlenen MPS ise daha yüksek gerilim ve daha geniş gerinim-sertleştirme bölgesi sergilemektedir. Bu sonuçlar krotonaldehitle elde edilen MPS'in süneklikte hafif bir iyileşme ile çok daha yüksek nihai gerilim sergilediğini ve gerilim-gerinim özelliklerinde önemli gelişme sağladığını göstermektedir. Aromatik ve halka yapılı aldehitlerle elde edilen MPS'ler arasında ise en iyi sonucun sinnamaldehitle sentezlenen MPS'e ait olduğu görülmektedir.

4.6.2. Sertlik tayinine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma

PS, APS ve MPS'ler Shore-Durometre cihazına yerleştirildi ve en az 5 kez numunelere sertlik için kuvvet uygulandı ve bu 5 değerin ortalaması maddenin sertliği Shore-D değeri olarak alındı ve Çizelge 4.5'de verildi. Elde edilen değerlere göre modifikasyon sonucunda MPS'lerin sertlik değerleri PS'ye göre çok az düşerken MPS'ler arasında belirgin bir farka rastlanmadı. Shore D birimine göre elde edilen sonuçlar gösterdi ki PS'nin sertliği 89 Shore D iken MPS'lerin sertlik değerleri 83,3 ile 87,5 Shore D arasında değişmektedir.

Metallerin aksine elastomerlerin sertlik ve gerilme mukavemeti değerleri arasında bir korelasyon yoktur. Bir elastomerin bileşenlerinin yapısına bağlı olarak sertlik değeri artarken gerilme mukavemeti artabilir veya azalabilir (Gunasekaran ve ark., 2007). Çizelge 4.5'den görüldüğü gibi MPS'lerin sertlik değerleri arasında dikkate değer bir fark yoktur. Bu sonuç polistirene bağlanan vinilketon grupların % mol olarak çok yüksek olmaması ve polistirenin mol kütlesini çok fazla değiştirmemesi ile açıklanabilir.

Çizelge 4.5. Polistirenlerin sertlik tayini sonuçları

PS'ler	Sertlik, Shore D
Modifiye edilmemiş PS	89,0
PS-CO-CH3 (Asetil gruplu PS)	87,5
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	86,9
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	84,3
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	84,8
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	84,2
PS-CO-CH=CH-  (Benzaldehit ile MPS)	83,4
PS-CO-CH=CH-  (2-Furaldehit ile MPS)	83,3
PS-CO-CH=CH-CH=CH-  (Sinnamaldehit ile MPS)	85,0
 (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	83,9

4.7. Termal Özelliklerin İncelenmesine İlişkin Araştırma Sonuçları ve Tartışma

4.7.1. TGA analizine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma

Termal analiz polimerlerin termal dayanımlarını ve yapısal özelliklerini anlamak için önemli bir analitik yöntemdir. Literatürde plastiklerin pirolizi ile ilgili çok sayıda çalışma bulunur. Polimerlerin termal parçalanması zincir parçalanması şeklinde gerçekleşir (Doh ve ark., 2005). Termal parçalanma ile polimerin depolimerizasyonu için bu reaksiyonun makromolekülün en uç noktasından başlaması gerekmez, bunun yerine, zincirde bulunan peroksit ya da eter bağlar üzerinden de depolimerizasyon başlayabilir. Bir çok polimer belirli sıcaklıklarda depolimerize olurlar (Goodings, 1961). 200ºC'ın üzerindeki sıcaklıklarda termal parçalanma reaksiyonu doymamış gruplara bağlı olarak gerçekleşir. Polistiren 350-450ºC civarındaki sıcaklıklarda termal bozunma neticesinde fenol, kuinin, naftalin gibi organik bileşiklere ayrılır (Bortoluzzi ve ark., 2005; Karaduman ve ark., 2001; Kiran ve ark., 2004; Faravelli ve ark., 2003). Polimerlerin termal parçalanma mekanizması sadece polimer reaksiyonları için değil aynı zamanda ısıl dayanım özellikleri, ekstrüzyon-enjeksiyon işlemleri, plastik atıkların kullanımı gibi alanlar için de önemli bir konu durumundadır.

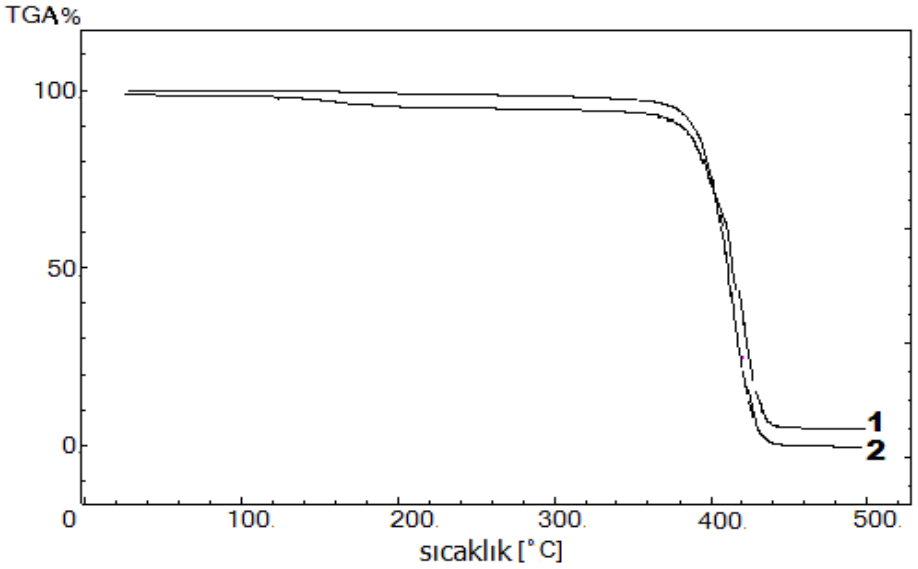
Polimerlerin termal parçalanması iki reaksiyona bağlı olarak gerçekleşir. Birincisi; polimer zincirinde bağların rastgele ayrılması polimerin molekül kütlesinin azalmasına yol açar. İkincisi ise C-C bağlarının zincir-ucu kopması, uçucu ürünler açığa çıkarır, α-sübstitüe vinil polimerleri çoğunlukla monomerlerine ayrılacak şekilde depolimerize olurlar (Singh ve Sharma, 2008). Weir ve ark. (1988), poli-o-propiyonilstirenin termal bozunmasını 385°C'da ve yüksek vakum altında incelemiştir. Başlıca reaksiyonlar propiyonil yerdeğiştirenlerinin ayrılması, bozunması ve depolimerizasyon, oligomer oluşumu ve zincir kopmasıdır. Parçalanma mekanizması kalitatif olarak polistirene benzer. Transfer reaksiyonlarının olasılığı çok yüksektir. Çünkü propiyonil gruplardan dolayı ortaya çıkan etil ve metil radikalleri vardır.

Weir ve ark. (1987; 1990), polivinilasetofenonun termal bozunması 380°C'da yüksek vakum altında incelemiştir. Başlıca reaksiyonlar, asetil grubun ayrılması ve bozunması, depolimerizasyon ve rastgele zincir kopmasıdır. Bu durum ortalama molekül kütlesindeki değişimle görülebilir. Uç zincir radikalleri β-kırılmasına uğrar ve sonuçta doymamış moleküllere ve bir makroradikale dönüşür. Bu 2 ürün sonra parçalanarak oligomerik ürünlere ve monomere dönüşür. 420°C'da yüksek vakum

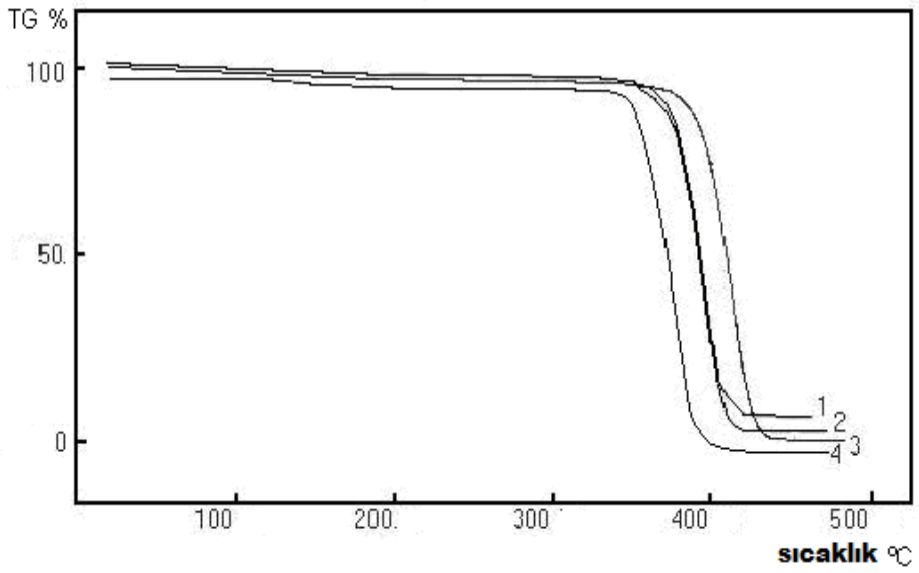
altında poli-α-D-vinil asetofenonun termal bozunmasındaki başlıca reaksiyonlar ise depolimerizasyon, rastgele zincir kopması ve asetil halka yerdeğiştireninin kaybolmasıdır.

Howell ve ark. (2003), iki polistirenin termal bozunma özelliklerini 280-350°C aralığında incelemiştir. Görülmüştür ki, 280°C gibi düşük sıcaklıklarda meydana gelen zincir kırılması stiren monomerini oluşturur. 300°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda ise parçalanma genellikle rastgele zincir kopması şeklindedir. Murakata ve ark. (1993), poli-p-metilstirenin termal bozunmasını 300-400°C'da incelemiştir. Camino ve ark. (1984), klorometoksifosfolanmış polistirenin termal bozunmasını 280-430°C aralığında incelemiştir. Cullis ve Laver (1978), yaptıkları çalışmada polibütadienin termogravimetrik parçalanma eğrilerine göre serbest radikal çapraz bağlanması ve halkalaşma reaksiyonlarının polimerin termal dayanımında artışa neden olduğunu belirlemişlerdir. Literatür bilgilerine göre polistiren esaslı polimerlerde termal bozunma genellikle 450ºC'ın altında gerçekleşmektedir. Bu yüzden çalışmada polimer yapısındaki termal özellikler TGA analizi yöntemine göre 50-500ºC arasındaki sıcaklıklarda araştırılmıştır.

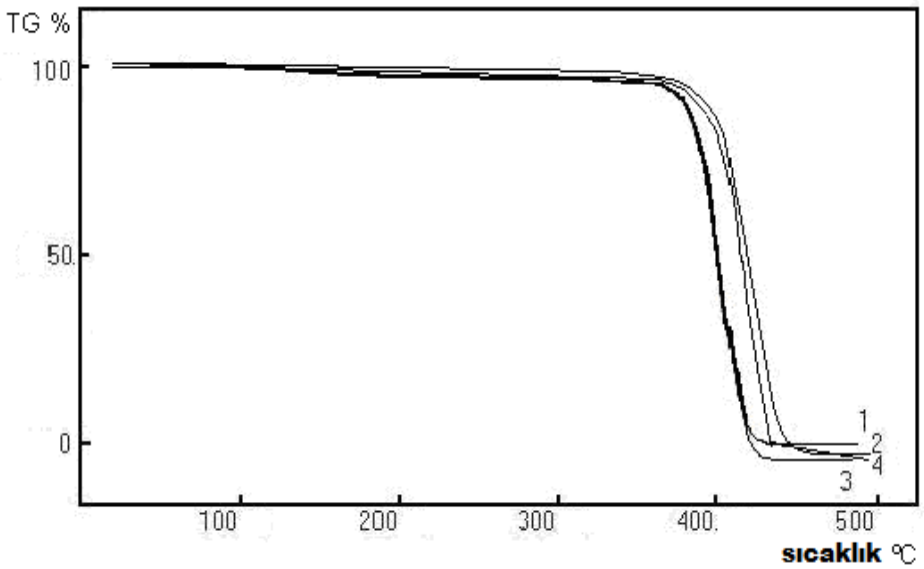
PS, APS ve ışınlama yapılmayan MPS'ler SETARAM ve NETZCH-Geratebau GmbH model termogravimetrik analiz cihazlarında 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 50°C'dan 500°C'a kadar ısıtıldı ve elde edilen TGA eğrileri EK-4 ile Şekil 4.14 – 4.16'da verildi. Ayrıca MPS'lerin toluen içinde çözülüp fotobaşlatıcı ilave edilerek spin-coater cihazında film haline getirilmesinden ve 25 dakika süre ile UV-ışınlamasından sonraki TGA analizleri de yapıldı (Şekil 4.17 ve 4.18). Farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları ile kalık kütle değerlerine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.6 ve 4.8'de, polimerlerin başlangıç, %5, %10, %50 kütle kayıplarının olduğu sıcaklık değerleri ise Çizelge 4.7 ve 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.6 ve 4.8'deki veriler Şekil 4.19 - 4.22'de eğri olarak da gösterildi.



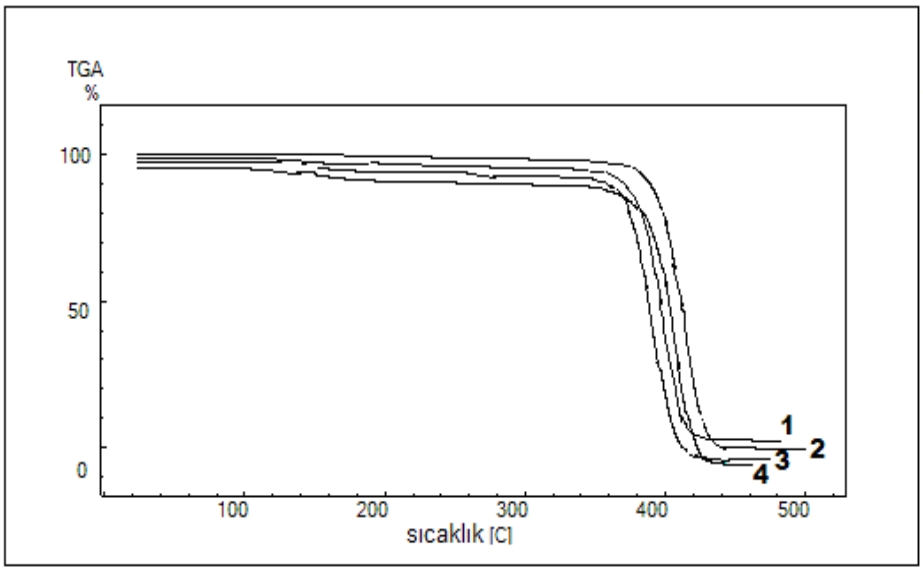
Şekil 4.14. PS'lerin TGA eğrileri: 1-APS; 2-Modifiye edilmemiş PS



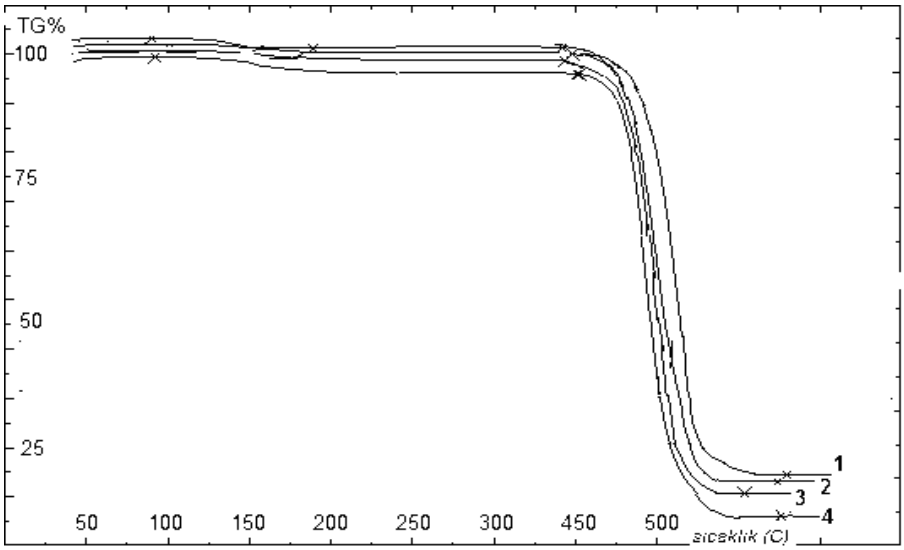
Şekil 4.15. Alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin UV-ışınlamadan önce TGA eğrileri: 1-Asetaldehitle MPS; 2-Propiyonaldehitle MPS; 3-Krotonaldehitle MPS; 4-Akroleinle MPS



Şekil 4.16. Aromatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin UV-ışınlamadan önce TGA eğrileri: 1-Sinnamaldehitle MPS; 2-Furaldehitle MPS; 3-Benzaldehitle MPS; 4-Sikloheksenkarboksaldehitle MPS



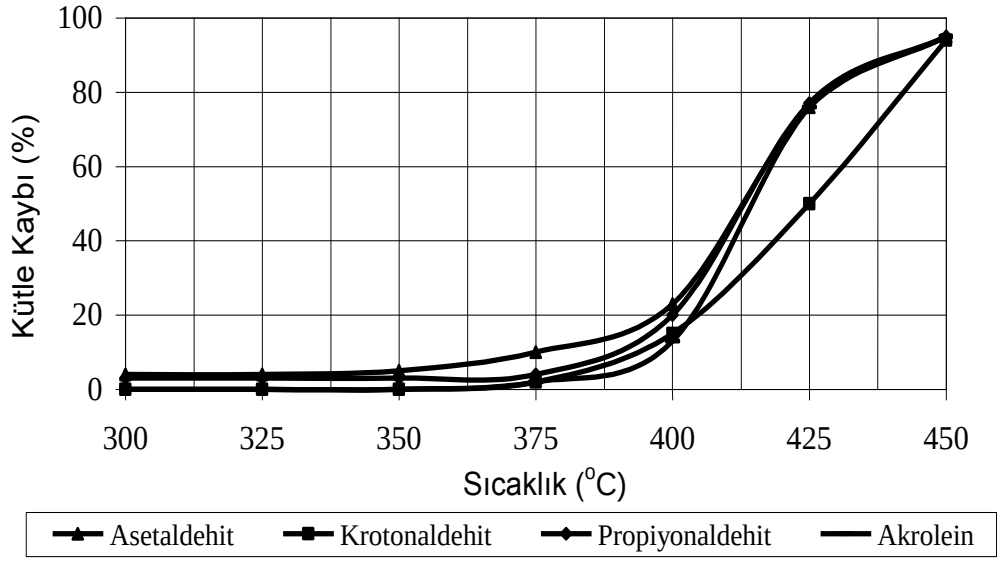
Şekil 4.17. Alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin UV-ışınlamasından sonraki TGA eğrileri: 1-Krotonaldehitle MPS; 2-Akroleinle MPS; 3-Propiyonaldehitle MPS; 4-Asetaldehitle MPS



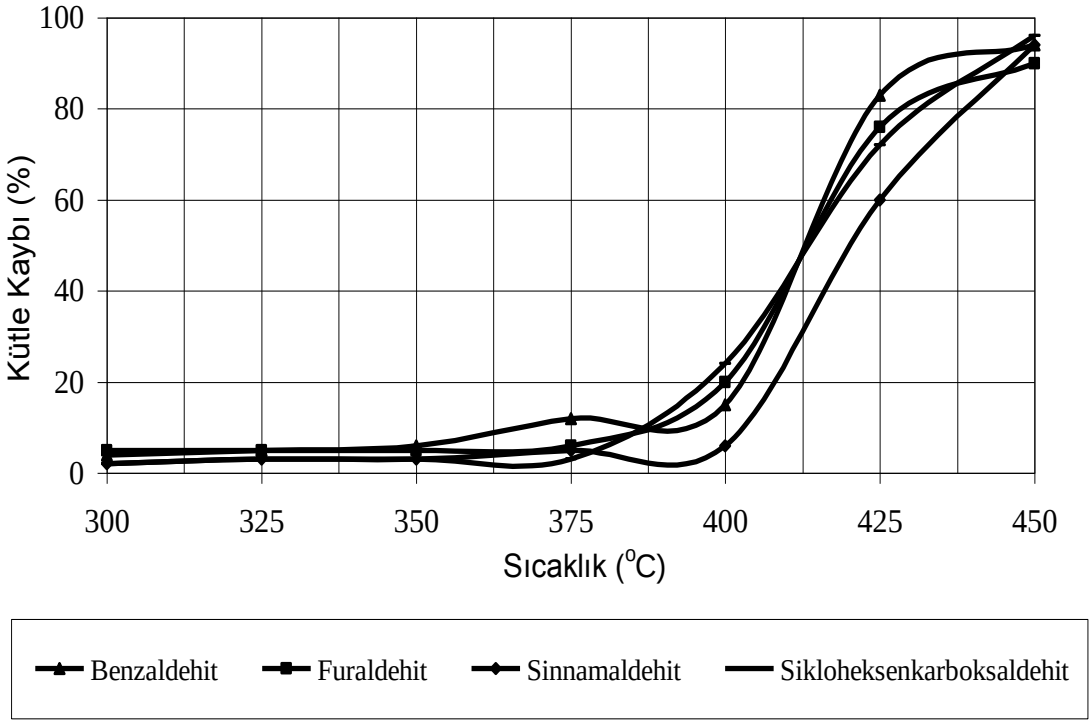
Şekil 4.18. PS'nin aromatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin UV-ışınlamasından sonraki TGA eğrileri: 1-Sinnamaldehitle MPS; 2-Sikloheksenkarboksaldehitle MPS; 3-Benzaldehitle MPS; 4-Furaldehitle MPS

Çizelge 4.6. PS, APS ve MPS'lerin UV-ışınlamadan önce çeşitli sıcaklıklarda kütle kayıpları

PS'ler	**Sıcaklıklara göre kütle kayıpları , %**							**Kalan kütle, %**
	300°C	**325°C**	**350°C**	**375°C**	**400°C**	**425°C**	**450°C**	**500°C**
Modifiye edilmemiş PS	0	0	0	25	35	87	100	0
PS-CO-CH_3 (Asetil PS)	2	2	3	8	25	72	100	0
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	4	4	5	10	23	76	95	5
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	3	3	3	3	20	77	95	4,8
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	0	0	0	2	15	50	94	5,8
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	0	0	0	2	13	76	95	5
PS-CO-CH=CH-  (Benzaldehit ile MPS)	4	5	5	12	15	83	94	6
PS-CO-CH=CH-  (2-Furaldehit ile MPS)	5	5	5	6	20	76	90	10
PS-CO-CH=CH-CH=CH-  (Sinnamaldehit ile MPS)	2	3	3	5	10	65	89	11
PS-CO-CH=CH-  (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	2	3	3	3	24	72	96	4

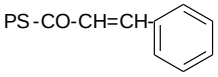
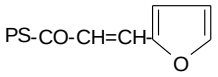
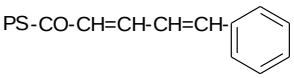
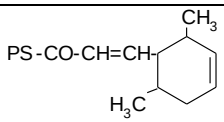


Şekil 4.19. Alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin UV-ışınlamadan önce sıcaklıklara göre kütle kayıpları



Şekil 4.20. Aromatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin UV-ışınlamadan önce sıcaklıklara göre kütle kayıpları

Çizelge 4.7. PS, APS ve MPS'lerin UV-ışınlamadan önceki başlangıç, %5, %10 ve %50 bozunma sıcaklıkları

PS'ler	$T_{başlangıç}$	T_5	T_{10}	T_{50}
Modifiye edilmemiş PS	340	360	365	418
PS-CO-CH_3 (Asetil gruplu PS)	355	365	390	420
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	320	350	375	410
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	320	351	382	415
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	360	380	397	418
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	352	384	396	415
 (Benzaldehit ile MPS)	350	363	390	418
 (2-Furaldehit ile MPS)	342	370	390	419
 (Sinnamaldehit ile MPS)	360	382	400	422
 (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	350	380	388	420

Işınlanmadan önceki MPS'lerle elde edilen sonuçlardan (Çizelge 4.6-4.7 ve Şekil 4.19-4.20) görüldüğü gibi, yerdeğiştiren grupların yapısı termal dayanım üzerinde rol oynamıştır. Çeşitli aldehitlerle kondenzasyon ürünü olan MPS'lerin termal bozunmaya karşı dayanımları modifiye edilmemiş PS'e ve APS'e göre daha yüksek olduğu görülmüştür.. Polistirenin aromatik halkasına bağlanan aktif fonksiyonel gruplar bu farkı sağlamaktadırlar. MPS'lerin TGA eğrilerinde kütle kaybı 2 basamakta görülmüş ve birinci basamak olan 125–150°C bölgesinde %5'lik bir kayıp tespit edilmiştir. Bu kayıp hidrofilik polimerde bulunan suyun uzaklaşması olarak değerlendirilir.

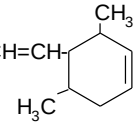
İkinci basamak ise 350°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. İkinci basamak ürünleri polistirenin bozunması ile ortaya çıkan aromatik bileşiklerdir (Suzuki ve Wilkie, 1995). Stiren bozunmanın en temel ürünü iken benzen, etil benzen ve toluen

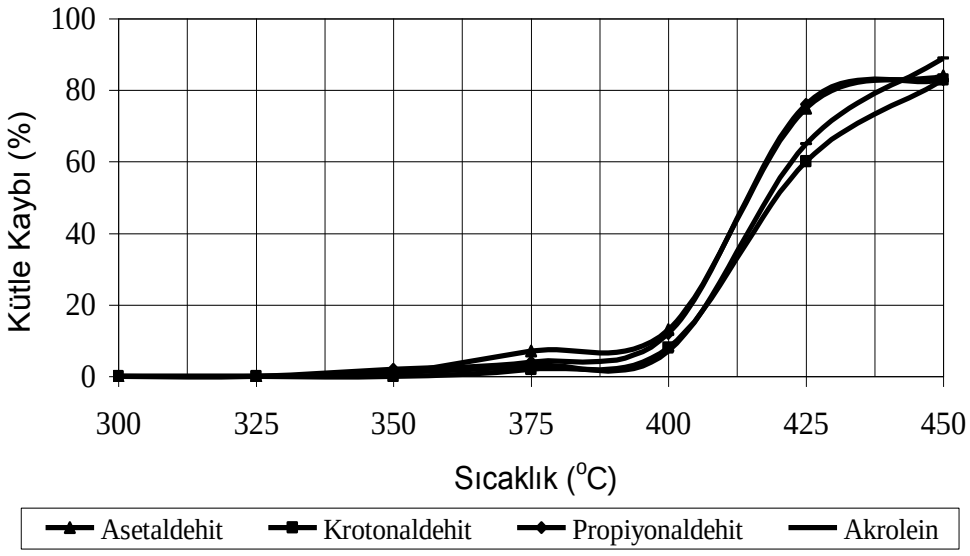
gibi ürünler de ortaya çıkarlar (Kurt ve Demirelli, 2009). Doymamış keton gruplu MPS'lerin ikincil bozunma sıcaklığının yüksek olması termal dayanımının iyi olduğunu göstermektedir. Şöyle ki, yüksek sıcaklıklarda –CH=CH- grupları çapraz bağlanır ve polimerin termal parçalanmaya karşı dayanımını arttırır.

(-CO-CH=CH-CH_3) ve (-CO-CH=CH-CH_2-CH_3) gruplu MPS'ler kıyaslandığında görülmüştür ki alifatik keton gruplarındaki karbon sayısı yüksek sıcaklıklardaki (>350ºC) termal özellikleri etkilemektedir. MPS'lerin termal dayanımı alkilen yan zinicirin uzunluğunun artışına pararlel olarak artmaktadır. Bu sonuç Zuev ve ark. (2000) çalışması ile bağdaşmaktadır. Doymamış çift bağ içeren MPS'lerin termal bozunmaya karşı dayanımı diğer MPS'lere göre daha yüksektir. Polimerlerin ikincil bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları polimerin doymamışlık derecesine bağlı olarak yükselmektedir. Alifatik keton grupları içeren MPS'lerin maksimum bozunma sıcaklıkları 445-450ºC, aromatik keton grupları içeren MPS'lerin maksimum bozunma sıcaklıkları ise 455-460ºC arasında değişmektedir. Termal bozunma sonucunda geriye kalan madde ağırlıklarına bakıldığında aromatik keton grupları içeren MPS'lerdeki değerler diğer MPS'lere ve modifiye edilmemiş PS'e göre daha yüksektir. PS'nin aromatik halkasına bağlanan keton grupların yapısına bağlı olarak bir kıyaslama yapıldığında ise tüm alifatik ve aromatik keton gruplu MPS'ler içinde en iyi termal dayanımı (-CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5) gruplu MPS göstermektedir. 500ºC'daki kalan kütle %'si de en yüksek kroton ve sinnamaldehitle elde edilen MPS'lerde olup, sırasıyla %5,85 ve %11'dir.

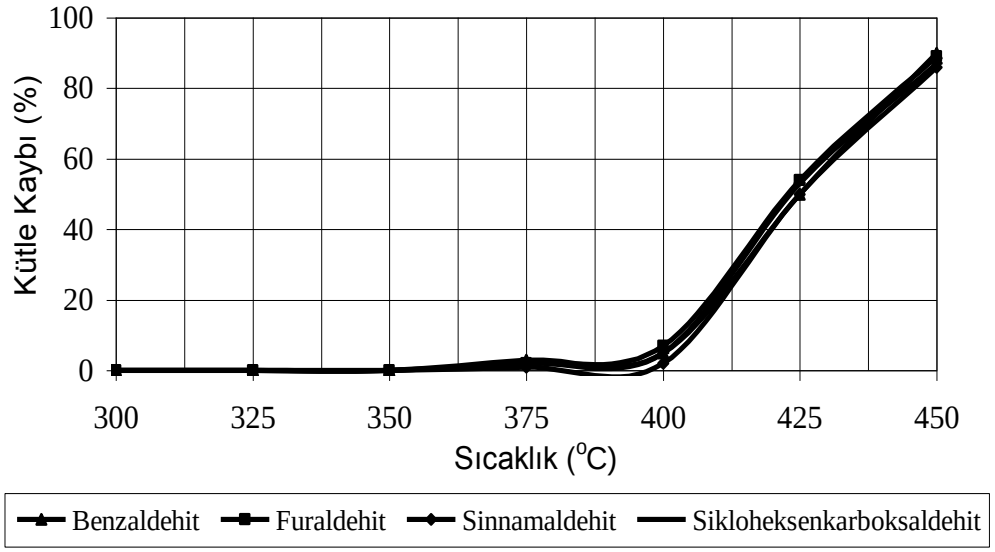
T_5, T_{10}, ve T_{50} (uygun olarak %5, %10 ve %50 kütle kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar) polimerin termal dayanımını gösteren önemli kriterlerdir. Bu değerler ne kadar yüksekse, termal kararlılık da bir o kadar yüksek olmaktadır. Çizelge 4.7'den de görüldüğü gibi saf PS'nin termal dayanımı yapısına doymamış keton gruplarının bağlanmasıyla yükselmiştir. Saf PS'nin T_{10} değeri 360ºC'dır. Alifatik keton gruplu MPS'ler için bu değer 375-397ºC, aromatik ve halka yapılı keton grubuna sahip MPS'lerde ise 388-400ºC aralığında değişmiştir.

Çizelge 4.8. MPS'lerin UV ışınlamadan sonra çeşitli sıcaklıklarda kütle kayıpları ve kalan kütleleri

PS'ler	Sıcaklıklara göre kütle kayıpları , %							Kalan kütle, %
	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C	425 °C	450 °C	500 ºC
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	0	0	1	7	13	75	84	6
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	0	0	2	4	12	76	83	7
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	0	0	0	2,5	8	60	83	10
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	0	0	1	3	7	65	89	10
PS-CO-CH=CH-  (Benzaldehit ile MPS)	0	0	0	3	5	50	90	8
PS-CO-CH=CH-  (2-Furaldehit ile MPS)	0	0	0	2	7	54	89	11
PS-CO-CH=CH-CH=CH-  (Sinnamaldehit ile MPS)	0	0	0	1	2	50	86	12
PS-CO-CH=CH-  (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	0	0	0	2	5	53	87	11

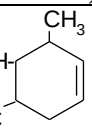


Şekil 4.21. Alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin UV-ışınlamadan sonra sıcaklıklara göre kütle kayıpları



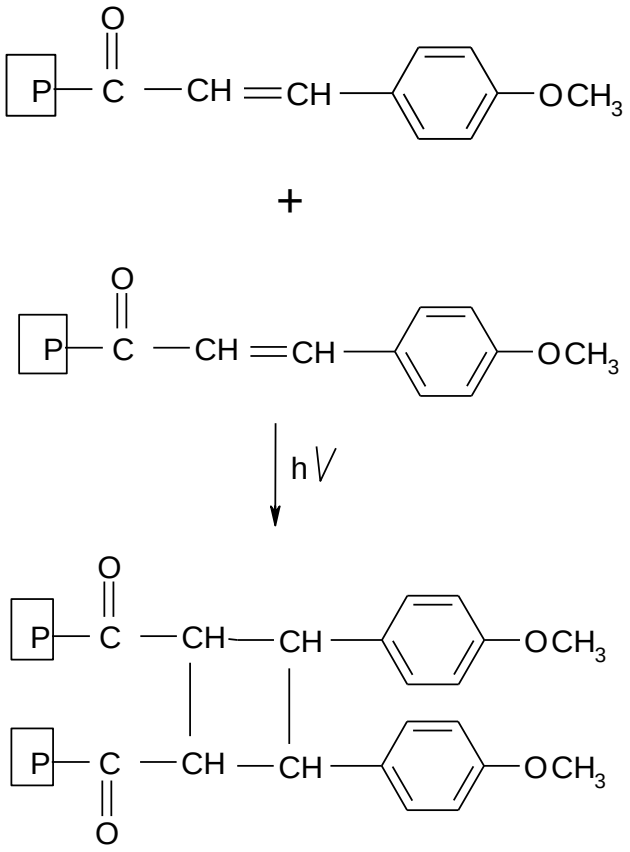
Şekil 4.22. Aromatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerin UV-ışınlamadan sonra sıcaklıklara göre kütle kayıpları

Çizelge 4.9. MPS'lerin 25 dakika UV ışınlamasından sonraki başlangıç, %5, %10 ve %50 bozunma sıcaklıkları

PS'ler	$T_{başlangıç}$	T_5	T_{10}	T_{50}
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	350	370	381	430
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	355	378	394	417
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	364	385	402	423
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	365	388	405	416
PS-CO-CH=CH-  (Benzaldehit ile MPS)	360	400	410	425
PS-CO-CH=CH-  (2-Furaldehit ile MPS)	357	398	409	426
PS-CO-CH=CH-CH=CH-  (Sinnamaldehit ile MPS)	370	402	413	426
PS-CO-CH=CH-  (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	360	400	412	423

Işın etkisiyle çapraz bağlanma olayı fotoduyarlı malzemeler, kaplamalar ve yapıştırıcılar gibi birçok alanda yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu uygulamalarda çapraz bağlanma 2 genel yolla sağlanır: 1) sıvı monomer veya oligomerlerin fotobaşlatılmış zincir polimerleşmesi ile katı hale getirilmesi; 2) foto-duyarlı gruplara sahip iki makromolekülün çapraz bağlanması (Mishira ve Yagci, 1998; Yagci ve Reetz, 1998). İkinci yol mevcut ışığa duyarlı grupların sınırlı sayıda olmasından dolayı az kullanılmaktadır. Özellikle siklokatılma reaksiyonları ile fotoçapraz bağlanabilen sinnamat, stilben, antrasen gruplu polimerlere önem verilmektedir. α, β-doymamış keton gruplu polimerler de ışın etkisiyle çapraz bağlanabilen negatif fotoduyarlı malzemelerdirler (Kumbaraci ve ark., 2007; Reiser, 1989; Lin ve ark., 1992). Kumbaraci ve ark. (2007) ışığa duyarlı benzodioksinonu fotoçapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır.

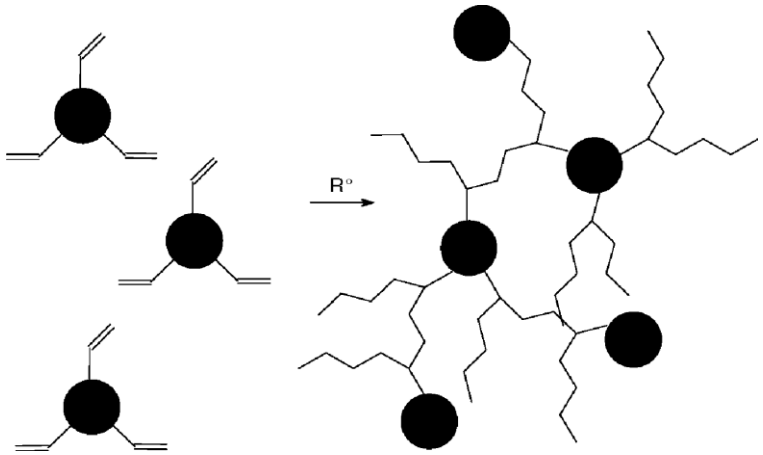
Subramanian ve ark. (2000), poli(4-metakriloyloksifenil-4-metoksistiril keton) polimerinin ışın etkisiyle çapraz bağlanmasını, polimer zincirlerine bağlı C=C gruplarının ($2\pi + 2\pi$) siklokatılması ile gerçekleştiğini açıklamışlar:



Şekil 4.23. Işın etkisiyle çapraz bağlanma

Fotobaşlatıcı kullanmadan UV ışın etkisiyle polimerlerin ($2\pi + 2\pi$) siklokatılması ile çapraz bağlanması ve siklobutan halka oluşumu Selvam ve ark (2005), Nagata ve Inaki (2009) tarafından yapılan çalışmalarda da açıklanmıştır.

UV ışınları ile polimerde radikallerin oluşumu fatobaşlatıcılarla da desteklenmektedir. Radikallerdoymamış bağlardan çok hızlı bir çapraz işlemi başlatarak üç boyutlu yüksek yoğunlıklu C-C ağını (Şekil 4.24) oluştururlar (Awokola ve ark., 2002).



Şekil 4.24. UV ışınlama ile çapraz bağlanabilen polimerin ağ yapısı

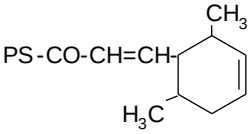
Fotobaşlatıcı kullanılarak 25 dakika ışınlanan MPS'lerle elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi (Çizelge 4.8-4.9 ve Şekil 4.21 -4.22), ışınlama sonrası MPS'lerin termal dayanımları ise önemli ölçüde artmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, UV etkisiyle MPS'lerde gerçekleşen çapraz bağlanma ile açıklanabilir. Bu da MPS'lerin negatif ışığa duyarlı malzeme olarak kullanılabileceğini gösterir. Işınlama sonrası en iyi termal dayanımı SA ile MPS vermiştir. Aromatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'ler diğer MPS'lerden daha iyi sonuç vermiştir. Alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'ler içinde en iyi sonucu KA ile MPS vermiştir.

4.7.2. DSC analizine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma

PS, APS ve ışınlanma işlemi yapılmayan MPS'ler toz hale getirilip SETARAM marka DSC cihazında 10°C/dakika hızla oda sıcaklığından başlayarak 500°C'a kadar

ısıtıldı ve DSC eğrileri elde edildi. DSC eğrileri EK-5'de, eğrilerden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. PS, APS ve MPS'lerin DSC analiz sonuçları

PS'ler	T_g, °C	
	Işınlama öncesi	**Işınlama sonrası**
Modifiye edilmemiş PS	98	
PS-CO-CH_3 (Asetil gruplu PS)	84	
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	70	
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	58	
PS-CO-CH=CH-CH-CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	60	74
PS-CO-CH=CH-  (Benzaldehit ile MPS)	83	
PS-CO-CH=CH-  (2-Furaldehit ile MPS)	77	
PS-CO-CH=CH-CH=CH-  (Sinnamaldehit ile MPS)	75	86
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	75	
 (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	72	

Polimerin camsı geçiş sıcaklığını çeşitli dış faktörler etkileyebilir. Bunlar; kullanılacak yöntemin türü, polimer örneğinin hazırlanış şekli, soğutma veya ısıtma hızıdır. Ayrıca polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de camsı geçiş sıcaklıklarını etkileyen faktörler arasındadır. Bu dış etkenlerin dışında; zincir esnekliği, yan grup, dallanma, çapraz bağ ve mol kütlesi gibi özellikler de camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Zincir esnekliği: polimer zincirinin kimyasal bağlar etrafında dönme yeteneğidir. Esnek zincirlere sahip polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, sert zincirli polimerlerden daha düşüktür. Diğer yandan, iri yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenen polimerlerde bağlar etrafında dönme zordur ve yan grup büyüdükçe zincir dönmesi zorlaşacağı için

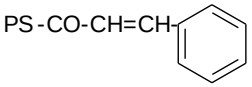
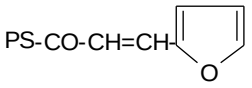
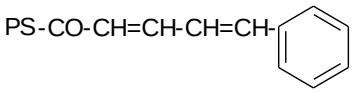
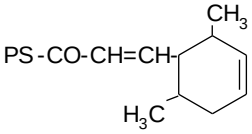
camsı geçiş sıcaklığı yükselir. Çapraz bağlar ise hacmi azaltır, yoğunluğu artırır ve sonuçta camsı geçiş sıcaklığının artmasına sebep olur (Saçak, 2005.b).

Çizelge 4.10'dan görüldüğü gibi, tüm MPS'ler saf PS ve APS'ye göre daha düşük T_g değerine sahiptirler ve Çizelge 4.4 ve 4.5'deki sonuçlar desteklenmektedir. Saf PS ve APS'ye göre tüm MPS'lerin % uzama değerlerinin daha yüksek, sertlik değerlerinin ise daha düşük olması, MPS'lerde doymamış keton gruplarının yapıya esneklik kazandırdığını göstermektedir. Diğer yandan yan grup boyutunun etkisi incelendiğinde, aromatik ve halka yapılı keto grupların polimer zincirine bir az sertlik kazandırdığı ve bu nedenle % uzama değerlerinin alifatik keto gruplu MPS'lere göre daha düşük olduğu ve T_g değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. İki çift bağa sahip MPS'lerin (kroton ve sinnamaldehitle MPS'ler) ışınlama sonrası T_g değerinin artması, ışın etkisiylr polimerlerde çapraz bağların oluşumu ile açıklanabilir.

4.7.3. Vicat yumuşama sıcaklığı tayinine ilişkin araştırma sonuçları ve tartışma

PS, APS ve MPS'ler basınçlı enjeksiyon cihazında çubuk haline getirilip CEAST HDT-VICAT marka Vicat cihazında 1ºC/dakika hızla ısıtıldı ve cihazın iğnesinin 1 mm numuneye geçtiği andaki sıcaklık yumuşama sıcaklığı olarak kabul edildi. Çizelge 4.11'den görüldüğü gibi bütün MPS'lerin vicat yumuşama sıcaklığı modifiye edilmemiş PS'den daha düşüktür. Alifatik aldehitlerle MPS'ler incelendiğinde en yüksek değer 77.4 ºC ile krotonaldehitle MPS'de, aromatik aldehitlerle MPS'lerde ise en yüksek değer 75.7 ºC ile benzaldehitle MPS'de elde edildi.

Çizelge 4.11. MPS'lerin Vicat yumuşama sıcaklıkları

PS'ler	**Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)**
Modifiye edilmemiş PS	80,0
PS-CO-CH3 (Asetil gruplu PS)	76,0
PS-CO-CH=CH-CH_3 (Asetaldehit ile MPS)	73,8
PS-CO-CH=CH-CH_2-CH_3 (Propiyonaldehit ile MPS)	72,9
PS-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3 (Krotonaldehit ile MPS)	77,4
PS-CO-CH=CH-CH=CH_2 (Akrolein ile MPS)	71,4
 (Benzaldehit ile MPS)	75,7
 (2-Furaldehit ile MPS)	71,2
 (Sinnamaldehit ile MPS)	69,0
 (Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS)	70,5

Çizelge 4.11'den görüldüğü gibi doymamış keton gruplu MPS'lerin yumuşama sıcaklıkları arasında belirgin bir fark yoktur. Zincir esnekliği, yan gruplar, dallanma, çapraz bağlar ve mol kütlesi gibi özelliklerin polimerlerin yumuşama sıcaklığı üzerinde etkisi vardır (Saçak, 2005.b). Doymamış keton gruplarının PS'e bağlanması sonucunda PS' esnekliği artmış ve kopma anında uzama değeri %0,42'den %2,9'a yükselmiştir. Diğer taraftan, zincirdeki dallanma polimerin hacmini arttırken dallanmış polimerlerde yumuşama sıcaklığı da lineer polimerlere göre düşüktür (Saçak, 2005.b). Aromatik ve alifatik keton gruplu MPS'lerin Vicat yumuşama sıcaklıkları incelendiğinde aromatik keton gruplu MPS'lerin yumuşama sıcaklıkları aromatik halkanın hacminden dolayı daha düşüktür. Ayrıca modifiye edilmemiş saf PS'nin Vicat yumuşama sıcaklığı MPS'lerin hepsinden daha yüksektir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

1. PS'nin asetik anhidritle katyonik katalizör $BF_3O(C_2H_5)_2$ ortamında modifikasyonundan asetil gruplu polistiren (APS) sentezlendi.

2. APS'nin alifatik ve aromatik aldehitlerle bazik ortamda kondenzasyonu gerçekleştirilerek doymamış keto-gruplu modifiye polistirenler (MPS) elde edildi.

3. Sentezlenen APS ve MPS'lerin yapısı FTIR, ^{1}H-NMR ve kimyasal analiz metotları ile aydınlatıldı.

4. Doymamış keto-grupların, polistirenin mekanik özelliklerine etkisi incelendi. Mekanik özelliklerin belirlenmesi için ASTM-D-638 standardına göre hazırlanan numunelere çekme testi ve sertlik tayini testleri uygulandı. Sonuçlara göre % uzama değerleri APS'de PS'ye göre artış gösterirken, MPS'lerde daha da arttığı görüldü. En yüksek uzama değeri alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerde KA ile MPS'de %2,91, aromatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerde ise SA ile MPS'de %1,86 olarak tesbit edildi. En yüksek mukavemet değeri alifatik aldehitlerle MPS'lerde KA ile MPS'de 4,18 kg/mm^2, aromatik ve halka yapılı aldehitlerle MPS'de ise 3,74 kg/mm^2 ile SA ile MPS'de görüldü. Sonuçlar kendi arasında değerlendirildiğinde ise alifatik keton gruplu MPS'ler, aromatik ve halka yapıya sahip keton gruplu MPS'lere göre daha yüksek mekaniksel sonuçlar vermiştir.

5. PS'nin yapısına bağlanan doymamış keto-grupların termal özelliklere etkisinin araştırılması için MPS'lerin TGA ve DSC analizleri yapıldı. (-CO-CH=CH-CH_3) ve (-CO-CH=CH-CH_2-CH_3) gruplu MPS'ler kıyaslandığında görülmüştür ki alifatik keton gruplarındaki karbon sayısı yüksek sıcaklıklardaki (>350ºC) termal özellikleri etkilemektedir. MPS'lerin termal dayanımı alkilen yan zinicirin uzunluğunun artışına pararlel olarak artmaktadır. Doymamış çift bağ içeren MPS'lerin termal bozunmaya karşı dayanımı diğer MPS'lere göre daha yüksektir. Alifatik keton grupları içeren MPS'lerin maksimum bozunma sıcaklıkları 445 - 450 ºC, aromatik keton grupları içeren MPS'lerin maksimum bozunma sıcaklıkları ise 455 – 460 ºC arasında değişmektedir. Tüm alifatik ve aromatik keton gruplu MPS'ler içinde en iyi termal dayanımı (-CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5) gruplu MPS göstermektedir. Işınlanma sonrası MPS'lerin termal dayanımları ise önemli ölçüde artmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, UV etkisiyle MPS'lerde gerçekleşen çapraz

bağlanma ile açıklanabilir. Işınlanma yapılmayan MPS'lerin DSC sonuçlarından tüm MPS'lerin saf PS ve APS'ye göre daha düşük T_g değerine sahip oldukları görülmüştür, çünkü esnek zincirlere sahip polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, sert zincirli polimerlerden daha düşük olduğu bilinmektedir. Diğer yandan yan grup boyutunun etkisi incelendiğinde, aromatik ve halka yapılı keto grupların polimer zincirine biraz sertlik kazandırdığı ve bu nedenle % uzama değerlerinin alifatik keto gruplu MPS'lere göre daha düşük olduğu ve T_g değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca aromatik, halka yapılı ve alifatik keton gruplu MPS'lerin Vicat yumuşama sıcaklıkları kıyaslandığında, aromatik keton gruplu MPS'lerin yumuşama sıcaklıkları, aromatik halkanın hacminden dolayı daha düşüktür.

6. MPS'lerin ışığa hassaslık özelliğinin incelenmesi için çözünürlük testi yapıldı. Sentezlenen tüm MPS'ler toluende iyi çözünmektedir, fakat ışınlanma sonucu çözünürlüğün azaldığı tesbit edilmiştir. Bütün MPS'lerde ışınlama süresine bağlı olarak çözünürlük değerlerinin azaldığı gözlenirken, fotobaşlatıcı Irgacure 819 ilavesinin çözünürlük değerlerini daha da azalttığı görülmüştür. KA ve SA ile MPS'lerin çözünürlük değerlerinin düşük çıkması her iki MPS'nin yapısında çift bağ sayısının fazla olması nedeniyle çapraz bağlanmanın daha yoğun olması sonucudur. Fotobaşlatıcı ilavesi olmadan da UV-ışınlaması sonrasında MPS'lerin çözünürlüğünün azalması ise MPS'lerin ışığa hassas özellik gösterdiğini ve ışık etkisiyle çapraz bağlanan negatif ışığa duyarlı malzeme olduğunu göstermektedir.

6.2. Öneriler

Polimerlerin, kimyasal değişimler sonucu yeni özellikli ve yeni yapılı polimerlere dönüştürülmesi sanayide yaygın uygulanmaktadır. Polistirenin yapısına ışığa hassas özellik kazandıran farklı doymamış keton gruplarının kimyasal modifikasyonla dahil edilmesi, kullanım alanlarının daha da genişlemesini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

Ahmetli, G., Yazıcıgil, Z., Koçak, A. and Kurbanlı, R., 2005, Effects of different molecular weights of polystyrene on the acylation reaction and on the reaction kinetics, *Journal of Applied Polymer Science,* 96, 253-259.

Ahmetli, G., Koçak, A., Şen, N. and Kurbanlı, R., 2006.a, Adhesion and corrosion resistance properties of coatings obtained from modified low-moleculer-weight polystyrenes, *Journal of Applied Polymer Science,* 20 (13), 1431-1441.

Ahmetli, G., Şen, N., Pehlivan, E. and Durak, S., 2006.b, Adhesive and anticorrosive polymeric coatins obtained from modified ındustrial waste oligostyrenes, *Progress in Organic Coatings*, 55, 262-267.

Ahmetli, G., Kaya, A. and Özkeçeci, A., 2007, Adhesion and corrosion resistance properties of modified polystyrenes, *Journal of Applied Polymer Science,* 107, 1373-1377.

Aliyev, S., 1971, Alkylation of polystyrene, Azerbaijan Chemical Journal, 2, 43-46.

Aliyev, A., İsmayilova (Kurbanlı), R. 1971, Sikloheksil ketonların, propeniliden ve krotoniliden türevlerinin sentezi, C-07-C 49/30, *Patent USSR,* N:308003

Allen, F.H., 1957, Method of alkylated polystyrene, U.S. Patents, Pat. 2731301.

Asano, T., 1971, Photosensitive polymers, *U.S. Patents*. Pat.3821167.

ASTM, 1993, ASTM D-638: Standard test method for tensile properties of plastics, *American Society for Testing and Materials*, USA.

Awokola, M., Lenhard, W., Löffler, H., Flosbach, C. and Frese, P., 2002, UV crosslinking of acryloyl functional polymers in the presence of oxygen, *Progress In Organic Coatings,* 44, 211–216.

Banba, T., Takeda, T. and Tokoh, A., 1995, Positive photosensitive resin composition, *U.S. Patents*. Pat.5449584.

Barzynski, H., Jun, M., Saenger, D. and Volkert, O., 1974, Litographic Printing Plates, *U.S. Patents*. Pat.3849137.

Bastani, S. and Moradian, S., 2006, UV-curable powder coatings containing interpenetrating polymer networks (IPNs), *Progress in Organic Coatings*, 56, 248–251.

Baş, S.Z. and Yıldız, S., 2007, Chemical modification kinetics of polystyrenes having various molecular weights, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects,* 298, 123–128.

Belfer, S. and Glozman, R., 1979, Anion exchange resins prepared from polystyrene crosslinked via a Friedel–Crafts reaction, *Journal of Applied Polymer Science*, 24, No:10, 2147-2157.

Bertini, F., Audisio, G. and Kiji, J., 1993, Thermal degradation of chlorinated polystyrenes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 28, 2, 205-217.

Bıswas, K. and Ueno, N., 1992, Photoresist polymers, *Progressed Polymer Science,*, 17, 314-320.

Botelho, G., Queiros, A., Machado, A., Frangiosa, P. and Ferreira, J., 2004, Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification, *Polymer Degradation and Stability*, 86, 493-497.

Bottino, F., Cinquegrani, A., Pasquale, G., Leonardi, L. and Pollicino, A., 2004, Chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene, *Polymer Testing*, 23, 405–411.

Bortoluzzi, J.H., Pinheiro, E.A., Carasek, E. and Soldi, V., 2005, Solid phase microextraction to concentrate volatile products from thermal degradation of polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 1, 33-37.

Braun, D., 1959, Über umsetzungen an poly-p-lithiumstyrol. I. Mitt. Darstellung und hydrolyse der makromolekularen metallorganischen verhindung, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 30, 85-98.

Braun, D. 1970, Chemische Veränderungen in Polystyrol, *Kunststoffe*, 50, 375-377.

Brazıkın, E. ve Şulgina, E., 1982. Plastik Kütlelerin Teknolojisi, Kimya Yayınevi, 667.661.(075.8), St.-Petersburg.

Brown, R.P., 1979, Physical Testing of Rubbers, *Applied Science*, London, 31-41.

Camino, G., Costa, L., Clouet, G., Chiotis, A., Brossas, J., Bert, M. and Guyot, A., 1984, Thermal degradation of phosphonated polystytrenes: part 1- chain end condensation, *Polymer Degradation Stability*, 6 (2), 105-121.

Chu, J.Y.C. and Gibson, H.W., 1977, Photosensitive polymers, *Xerox Disclosure Journal*, 2(4), 21.

Crabtree, R.H., 2005, The organometallic chemistry of the transition metals, *John Wiley & Sons*, New York, 56-59.

Crompton, T.R., 1984, The Analysis of Plastics, *Pergamon Press*, Oxford, 75-83.

Cullis, C.F. and Laver, H.S., 1978, The thermal degradation and oxidation of polybutadiene, *European Polymer Journal*, 14 (8), 571-573.

Curti, P.S., De Moura, M.R.E., Radovanovic, E., Rubira, A.F. and Muniz, E.C., 2002, Surface modification of polystyrene and poly(ethylene terephtalate) by grafting

poly(n-isopropylacrylamide), *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13, 1175-1180.

Dammel, R., 1992, Diazonapthoquinone-based resists, *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 66, 124-32.

Deveci, H., 2009, Karboksil gruplu stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Dodgson, K. and Ebdon, J.R., 1977, On the role of monomer-monomer donor-acceptor complexes in the free-radical copolymerisation of styrene and maleic anhydride, *European Polymer Journal*, 13, 791-799.

Doh, G., Lee, S., Kang, I. and Kong, Y., 2005, Thermal behaviour of liquefied wood polymer composites, *Composite Structure*, 68 (1), 103-108.

Eastmond, G.C. and Haraguchi, K., 1982, Dynamic mechanical properties of a polycarbonate/polystyrene copolymer: effects of casting solvent, *Polymer Paper*, 24 (9), 1171-1179.

Faravelli, T., Bozzano, G., Colombo, M., Ranzi, E. and Dente, M., 2003, Kinetic modelling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures, *Journal of Analitycal Applied Pyrolysis*, 70, 761-777.

Flory, P.J., 1975, Principles of polymer chemistry, *Cornel University Press*., Newyork, 81-87.

Fukutani, H., Miura, K., Eguchi, C., Takahashi, Y. and Torige, K., 1975, Process for prepairing photosensitive polymer, *U.S. Patents*, Pat.3923703.

Garney, F.A., 1967, Process of acylation aromatic polymer, *U.S.A. Patent Application*, 3299025.

Ghosh, P., 1982, Polymer science and technology of plastics and rubbers, *Tata McGraw-Hill*, New Delhi, 151-169.

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

Gibson, W. and Bailey, F.C., 1976, Chloromethylation of polystyrene, *Macromolecular Chemistry*, 4, 688-690.

Gilmour, I.W. and Hay, J.N., 1976, Determination of the specific heat of polystyrene by D.S.C., *University of Birmingham*, Birmingham, 33-52.

Goodings, E.P., 1961, Thermal degradation of polyethylene terephthalate, *Journal Society Chemistry*, 13, 211–228.

Grelier, S., Castellan, A. and Podgorski, L., 2007, Use of low molecular weight modified polystyrene to prevent photodegradation of clear softwoods for outdoor use, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1520-1527.

Gunasekaran, S., Natarajan, R.K. and Kala, 2007, FT-IR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68 (2), 323-330.

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., 1997, Plastikler: çevre sağlığı, *T.C.Sağlık Bakanlığı Temel Kaynak Dizisi*, No:46, Ankara, 21-35.

Gürü, M. ve Yalçın, H., 2002, Malzeme Bilgisi, *Palme Yayınları*, Ankara, 324.

Harkal, U., Muehlberg, A. and Webster, D., 2012, UV curable glycidyl carbamate based resins, *Progress in Organic Coatings*, 73, 19– 25.

Hashımoto, K., Masuda, A., Matsumura, H., Ishibashi, T. and Takao, K., 2006, Thin solid films, *Microelectiric Engineering*, 15, 326-328.

He, W., Halberstadt, C.R. and Gonsalves, K.E., 2004, Lithography application of a novel photoresist for patterning of cells, *Biomaterials*, 25, 2055-2063.

Hendrick, V., Muniz, E., Geuskens, G. and Werenne, J., 2001, Adhesion, growth and detachment of cells on modified polystyrene surface, *Cytotechnology*, 36, 49-53.

Hirosi, F., 1974, Method for preparing light sensitive resins, *U.S. Patents*, Patent no: 45-46396.

Howell, B.A., Cui, Y. and Priddy, D.B., 2003, Assessment of the thermal degradation characteristics of isomeric poly(styrene)s using TG, TG/MS and TG/GC/MS, *Thermochim Acta*, 396/1-2, 167-177.

IUPAC, 2004, Photosensitive polymer, *Compendium of Chemical Terminology*, 76, 901.

Irene, T.S., Zawislak, F.C. and Samios, D., 1999, Thermal stability of He irradiated photoresist, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 148, 1111-1115.

James, E., Brady, J.E., Dürig, T. and Shang, S.S., 2008, In theories and techniques in the characterization of drug substances and excipients, Chapter 9, *Y.Qui Ed.; Academic Press*, USA.

Jang B. and Wilkie C., 2005, The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *Polymer Journal*, 46, 2933-2942.

Jiang, H., Kelch, S. and Lendlein, A., 2006, Polymers move in response to light, *Advanced Materials*, 18, 1471-1475.

Kaczmarek, H., Felczak, A. and Szalla, A., 2008, Studies of photochemical transformations in polystyrene and styrene–maleic anhydride copolymer, *Polymer Degradation and Stability,* 93, 1259–1266.

Karaduman, A., Simsek, E.H., Cicek, B. and Bilgesu, A.Y., 2001, Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, 179-186.

Karahan, A., Demir, A., Özdoğan, E., Öktem, T. ve Seventekin, N., 2007, Tekstil malzemelerinin yüzey modifikasyonlarında kullanılan bazı yöntemler, *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 17, 4, 573-581.

Katime, I., Quantina, J.R. and Price, C., 1994, The formation of butyl-rubber modified polystyrene, *Materials Letters*, 23, 1-3, 173-175.

Kato, M., Hasegawa, M. and Ichijyo, T., 1975, Photosensitive Polymers, *U.S. Patents*, Pat.3873500.

Kaya, A., 2005, Yüksek molekül ağırlıklı blok polistirenlerin asetik anhidritle kimyasal modifikasyon reaksiyonun ve ürünlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Keskkula, H. and Turley, S.G., 1977, Polyisoprene modified polystyrene, *Polymer,* 19 (7), 797-800.

Kim, J., Kim, W. and Lee, D., 2002, Adhesion properties of UV crosslinked polystyrene-block-polybutadieneblock-polystyrene copolymer and tackifier mixture, *Polymer*, 43, 5005–5010.

Kiran, C.N., Ekinci, E. and Srape, C.E., 2004, Recyling of plastic wastes via pyrolysis Resources.Conservation and Recycling, *Journal Waste Management,* 29, 273-283.

Kokubo, T. and Iwatsuki, S., 1970, Terpolymerizations with the anethole-maleic anhydride alternating copolymerization stystem, *Macromolecules*, 1, 482-85.

Krause, A., Lange, A. and Ezrin, M., 1983, Plastics Analysis Guide, Chemical and Instrumental Methods, *Harver*, New York.

Krongauz, V.V. and Trifunac, A.D., 1995, Processes in photoreactive polymers, *International Thomson Publising,* USA, 34-56.

Kul, M., 2007, Açil gruplu polistirenlerin doymuş ve doymamış alifatik aldehitlerle kondenzasyonunun ve elde edilen ürünlerin özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Kumbaraci, V., Talinli, L. and Yagci, Y., 2007, Photoinduced crosslinking of polymers containing pendant hydroxyl groups by using bisbenzodioxinones, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 72-77.

Kurbanlı, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Uçan, İ., 2005, Polimer ve plastik teknolojisi, *S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Konya.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V. ve Aslanov, K.A., 1974, Polistirenin epiklorhidrinle kimyasal modifikasyonu, *Zhurnal of Plasticheskie Massy*, 6, 66-68.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V. ve Aslanov, K.A., 1979, Alkilleşmiş polistirenin yapısı ve özelliklerinin incelenmesi, *Zhurnal of Prikladnoy Khimii*., 10, 2311-2314.

Kurbanova, R.A, Kroxmalniy, A.M., Zin, I.I. and Nagieva, Y.M., 1990, *Zhurnal Fizikoximiceskaya Mexanika Material*, 5, 114-115.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Akovalı, G., Rzaev, Z.M.O., Karataş, I. and Okudan, A., 1996, Side-chain functionalization of polystyrene with maleic anhydride in the presence of lewis acids, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 235-241.

Kurbanova, R., Okudan, A., Mirzaoglu, R., Kurbanov, S., Karatas, I., Ersöz, M., Ozcan, E., Ahmedova, G., Pamuk, V., 1998, Effects of the functional groups of polystyrene on its adhesion ımprovement and corrosion resistance, *Journal of Adhesion Science Technology*, 12, 9, 947-955.

Kurt, A. and Demirelli, K., 2009, Thermal degradation of block copolymers of ethyl methacrylate with styrene synthesized by atom transfer radical polymerization method, *Turkish Journal of Science & Technology*, 4, 1, 65-72.

Kussing, W.R. and Peppas, N.A., 1983, Friedel-Crafts crosslinking methods for polystyrene modification, *Polymer*, 24, 290-293.

Leavıtt, F.G., 1962, Vinyl-keto-polymers and method of making same, *U.S. Patents*, Pat.3219644.

Li, J. and Li, H.M., 2005, Functionalization of syndiotactic polystyrene with succinic anhydride in the presence of aluminum chloride, *European Polymer Journal*, 41, 823–829.

Li, J., Li, H., Wu, C., Ke, Y., Wang, D., Li, Q., Zhang, L. and Hu, Y., 2009, Morphologies, crystallinity and dynamic mechanical characterizations of polypropylene/polystyrene blends compatibilized with PP-g-PS copolymer: Effect of the side chain length, *European Polymer Journal*, 45, 2619–2628.

Lin, A.A., Chu, C.-F., Huang, W.-Y. and Reiser, A., 1992, Reactant preordering in solid photopolymers, *Pure and Applied Chemistry*, 64, 1299- 1303.

Lisa, G., Avram, E., Paduraru, G., Irimia, G., Hurduc, N. and Aelenei, N., 2003, Thermal behaviour of polystyrene, polysulfone and their substituted derivatives, *Polymer Degradation and Stability* 82, 73–79.

Liu, G., Zhang, F., Zhang, L., Wang, Y. and Fan, L., 2010, Glass.trans.temp.of PS determined by DSC, *Acta Polymerica Sinica*, 1, 7, 937-941.

Losev, İ.P. ve Trostyanskaya, E.B., 1971, Sentetik polimerler kimyası, *Khimiya*, Moskova.

Luis, S.V., Burguete, M.I. and Altava, B., 1995, A novel method for the functionalization of polystyrene resins through long aliphatic spacers, Reactive and Functional Polymers, 26, 1-3, 75-83, *6th International Conference on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry*. Castellon, Spain.

Mahy, R., Bouammali, B., Oulmidi, A., Challioui, A., Derouet, D. and Brosse, J., 2006, Photosensitive polymers with cinnamate units in the side position of chains: synthesis, monomer reactivity ratios and photoreactivity, *European Polymer Journal*, 42, 2389–2397.

Marignier, J.L., 1990, Le Photographe, *France*, 1480, 50.

Meister, F. and Mendham, N.J., 1957, Photosensitive material, *U.S. Patents*. Pat.2781265.

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

Mets, D., 1971, Alkylation of polystyrene by isopropyl chloride, *Journal of Polymer Science*, 15, 2115.

Minsk, L.M., Smith, J.G., Deusen, W.P. and Wright, J.F., 1959, Photosensitive polymers: I. Cinnamate esters of poly(vinyl alcohol) and cellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, 2(6), 302–307.

Mirzaoğlu, R., Kurbanova, R. and Ersöz, M., 1997, Handbook of engineering polymeric materials, *Marcer Dekker*, New York, 888.

Mishira, M.K. and Yagci, Y., 1998, Handbook of radical vinyl polymerization, *Marcel Dekker, Inc.*, NewYork, 149.

Mogno, A., 1977, Phosforalkylation of polystyrene, *Journal of Polymer Science*, 513-519.

Murakata, T., Wagatsuma, S., Saito, Y., Suzuki, T. and Sato, S., 1993, Solvent effect on thermal gegradation of poly-p-methylstyrene, *Polymer*, 34, 1431-1442.

Nagata, M. and Inaki, K., 2009, Synthesis and characterization of photocrosslinkable poly(L-lactide)s with a pendent cinnamate group, *European Polymer Journal*, 45, 1111-1117.

Nakano, T., Yasuno, H. and Nishio, K., 1986, Organic solvent-soluble photosensitive polyamide resin, *U.S. Patents*. Pat.4595745.

Nakao, A., Koboyashi, T. and Iwaki, M., 2002, Surface modification of polystyrene by K ion implation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 191, 685-689.

Niedermann, P., Berthou, H., Zwickl, S., Schönholzer, U., Meier, K., Gantner, C. and Kapp-Schwoerer, D., 2003, A novel thick photoresist for microsystem technology, *Microelectronic Engineering*, 67–68, 259–265.

Nobuoki, O., 1995, DSC measurements of PS, The effect of MW on glass transition, *Application Brief-SII-Nanotechnology*, 1, 1-4.

Okamura, H., Yamauchi, E. and Shirai, M., 2011, Photo-cross-linking and de-crosslinking of modified polystyrenes having degradable linkages, *Reactive & Functional Polymers*, 71, 480–488.

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

Oral, İ., Güzel, H., Ahmetli, G. and Gür, H.C., 2011, Determining the elastic properties of modified polystyrenes by sound velocity measurements, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 3425-3432.

Özkeçeci, A., 2006, Yüksek molekül ağırlıklı emülsiyon polistirenin açilasyon reaksiyonu ve fiziko-mekanik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Pierce, I., 2005, Cross-linking reagents handbook, *Pierce Biotechnology Inc.*, USA, 3.

Plate, N.A., Litmanoviç, A.D. ve Noa, O.V., 1977. Makromolekül Reaksiyonları, *Kimya Yayınevi*, Moskova.

Przybılla, K.J., Röschet, H. and Pawlowski, G., 1992, Hexafluoroacetone in resist chemistry, *Advanced Materials*, 4, 239–242.

Reiser, A., 1989, Photoreactive polymers: The science and technology of resist, *John Wiley & Sons*, New York, 28.

Rehab, A. and Salahuddin, N., 1999, Photocrosslinked polymers based on pendant extended chalcone as photoreactive moieties, *Polymer*, 40, 2197–2207.

Ribeiro, M., Pison, L. and Grolier, J.P., 2001, Modification of polystyrene glass transition by high pressure methane, *Polymer*, 42, 1653–1661.

Roy, D., Basu, P.K., Raghunathan, P. and Eswaran, S.W., 2003, DNQ–novolac photoresists revisited: ^{1}H and ^{13}C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 41, 84–90.

Rytlewski, P., and Zenkiewicz, M., 2009, Laser-induced surface modification of polystyrene, *Applied Surface Science*, 256, 857–861.

Rzayev, Z. M., Bryksina, L. V. and Sadykh-Zade, S. I., 1973, *Journal of Polymer Science Part D: Macromolecules Revolution* , 42, 519.

Rzayev, Z.M.O., 1982, Coordination effect in formation and cross-linking reactions of organotin macromolecules. In book: topics in current chemistry: organotin compounds, *Springer Verlag*, Berlin-Heidelberg-New York, 104, 107-136.

Rzayev, Z.M.O, Rasulov, N.S., Medyakova, L.V., Lezgiev, N.Y., Kuliyeva, E.Y. and Zubov, V.P., 1987, Effect of keto-enol tautomerizm in complexation and radical copolymerization of vinyl-cyclohexyl ketones with maleic acid derivatives, *Polymer Science*, A29(3), 540-549.

Rzayev, Z.M.O., Mamedova, S.G., Rustamov, F.B. and Yusifov, G.A., 1988, Complex radical copolymerization of di-n-butylstannyl dimethacrylate with maleic anhydride, journal of polymer science, part a: polymer chemistry, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 26(3), 849-857.

Saçak, M., 2005.a, Polimer teknolojisi, *Gazi Kitabevi*, Ankara.

Saçak, M., 2005.b, Polimer kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara.

Sadıkzade, S., Ismayılova, R. ve Aslanov, K., 1974, Polistirenin epiklorhidrinle modifikasyonu, *Journal of Plasticheskie Massy*, 6, 65-66.

Schnabel, W. E. and Sotobayashi, H., 1983, New thermally crosslinkable electron-beam resists: 1. Itaconic anhydride-methyl methacrylate copolymers, *Progress in Polymer Science*, 9, 297.

Schnabel, W., 2007, Polymers and light: fundamentals and technical applications, *Wiley VCH Verlag GmbH*, Weinheim, Germany, 1-2.

Selvam, P., Babu, V., Penlidis, A. and Nanjundan, S., 2005, Studies on photocrosslinkable copolymers of 4-methacryloyloxyphenyl-3,4 dimethoxystyryl ketone and methyl methacrylate, *European Polymer Journal*, 41, 831–841.

Sethuraman, S., Nair, L.S., El-Amin, S., Nguyen, M.T.; Singh, A., Krogman, N., Greish, Y.E., Allcock, H.R., Brown, P.W. and Laurencin, C.T., 2010, Mechanical properties and osteocompatibility of novel biodegradable alanine based polyphosphazenes: Side group effects, *Acta Biomater*, 6, 1931-1937.

Seymour, R.B. and Garner, P.P., 1976, Relationship of temperature to composition of copolymers of α-methylstyrene and maleic anhydride, *Polymer*, 17, 21-24.

Shimadzu, 2003, Shimadzu stand-alone thermal analysis system application into polymeric materials, *Shimadzu Corporation*, Japan, 1-3.

Shin, Y., Kawaue, A., Okamura, H. and Shirai, M., 2004.a, Thermally crosslinkable–decrosslinkable system using diepoxy crosslinkers containing sulfonate ester moiety, *Reactive and Functional Polymers*, 61, 293–302.

Shin, Y., Kawaue, A., Okamura, H. and Shirai, M., 2004.b, Novel thermally degradable diepoxy crosslinkers containing sulfonate ester groups for photo-crosslinking, *Polymer Degradation and Stability*, 86, 153-158.

Shirai, M., Kawaue, A., Okamura, H. and Tsunooka, M., 2004, Synthesis of novel photo-cross-linkable polymers with redissolution property, *Polymer*, 45, 7519–7527.

Siqueira-Petri, D.F., Wenz, G., Schunk, P., Schimmel, T., Bruns, M. and Dichtl, M.A., 1999, Surface modification of thin polystyrene films, *Colloid-Polymer Science, 277*, 673-679.

Simic, S., Dunjic, B., Tasic, S., Bozic, B., Jovanovic, D. and Popovic, I., 2008, Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing, *Progress in Organic Coatings*, 63, 43–48.

Singh, B. and Sharma, N., 2008, Mechanistic implications of plastics degradation, *Polymer Degradation and Stability*, , 93, 561-584.

Sokolova, T.A. ve Cijenko, D.L., 1973, Amin gruplu polistirenlerin sentez metodu, *A.S.N*, Moscow, 366202.

Sui, Y., Wang, D., Yin, J., Tan, G., Zhu, Z. and Wang, Z., 2002, Side-chain second order nonlinear optical poly(urethane-imide)/photosensitive polyimide blends with the improved dipole orientation stability by photo-crosslinking, *Materials Letters*, 52, 53–56.

Suzuki, M. and Wilkie, C.A., 1995, Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR, Polymer Degradation and Stability, 47, 2, 217-221.

Subramanian, K., Krishnamasy, V., Nanjundan, S. and Reddy, A., 2000, Photosensitive polymer: synthesis, characterization and properties of a polymer having pendant photocrosslinkable group, *European Polymer Journal*, 36, 2343-2350.

Swiger, R., 1976, Alkylation of polystyrene, *American Chemical Society Polymer Preprints*, 15, 267-72.

Tarascon, R.G., Reichmanis, E., Houlihan, F.M., Shugard, A. and Thompson, L.F., 2004, Poly(t-BOC-styrene sulfone)-based chemically amplified resists for deep-UV lithography, *Polymer Engineering and Science*, 29, 13, 850-855.

Teramoto, K., 1990, Chemical modification of polystyrene surfaces by amidomethylation reaction with N-methylol-2-chloroacetamide, Reactive Polymers, *5th International Conference on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry*, Yokohama-Japan, 15, 89-101

Tillet, G., Boutevin, B. and Ameduri, B., 2011, Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature, *Progress in Polymer Science*, 36, 191–217.

Velasco, M.A. and Lopez, E.G.R., 1997, Quantification of polystyrene acylation by IR spectroscopy, *An Experiment on Polymer IR Analysis*, 74 (5), 551-555.

Weir, N.A., Whiting, K., Arct, J. and McCulloch, G., 1987, Thermal degradation of keto polymers: part 1- poly(vinylacetophenone), *Polymer Degradation and Stability*, 18 (4), 293-306.

Weir, N.A., Whiting, K. and Arct, J., 1988, Thermal degradation of poly(o-propionilstyrene, *Polymer Degradation and Stability*, 22 (1), 17-30.

Weir, N.A., Arct, J. and McCulloch G., 1990, Thermal degradation of keto polymers: part 2- poly(α-D-vinylacetophenone), *Polymer Degradation and Stability*, 28 (1), 77-88.

Wu, C.Y., Chen, J.Y, Woo, E. and Kuo, J.F., 1993, A kinetic study on grafting of maleic anhydride onto a thermoplastic elastomer, *Journal of Polymer Chemistry*, 31, 3405-3434.

Wuertz, C., Bismarck, A., Springer, J. and Königer, R., 1999, Electrokinetic and mechanical characterization of UV induced crosslinked acrylic copolymers, *Progress in Organic Coatings*, 37, 117–129.

Yabe, N., Monden, K. and Mino, H., 1993, Positive type photosensitive composition, *U.S. Patents*. Pat.5264318.

Yang, R., Soper, S.A. and Wang, W., 2007, A new UV lithography photoresist based on composite of EPON resins 165 and 154 for fabrication of high-aspect-ratio microstructures, *Sensors and Actuators*, A-135, 625–636.

Yagci, Y. and Reetz, I., 1998, Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization, *Progress in Polymer Science*, 23, 1485-1538.

Yenwo, G., Manson, J., Pulido, E., Sperling, L., Conde, A. and Devia, N., 1977, Castor-oil-based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science,* 21 (6), 1531-1541.

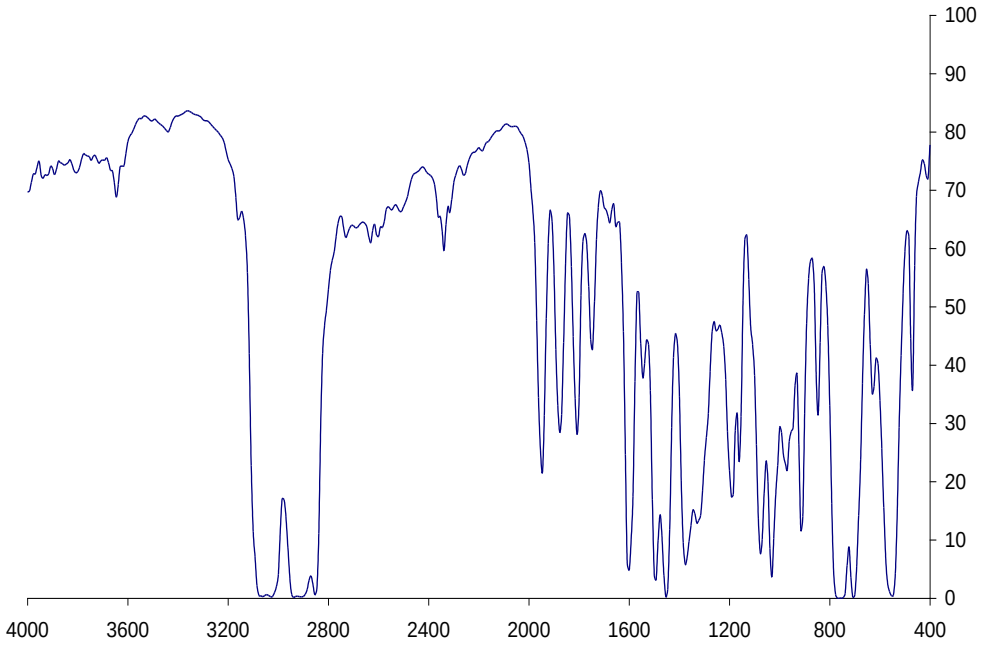
Zhou, J., Zhang, J., Ma, Y. and Tong, J., 2008, Surface photo-crosslinking of corn starch sheets, *Carbohydrate Polymers*, 74, 405–410.

Zhu, Z., Jin, Y., Liu, C., Sun, Y., Hou, M., Zhang, C., Wang, Z., Liu, J., Chen, X., Lib, B. and Wang, Y., 2000, Chemical modifications of polystyrene under swift Ar ion irradiation: A study of the energy loss effects, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 169, 83-88.

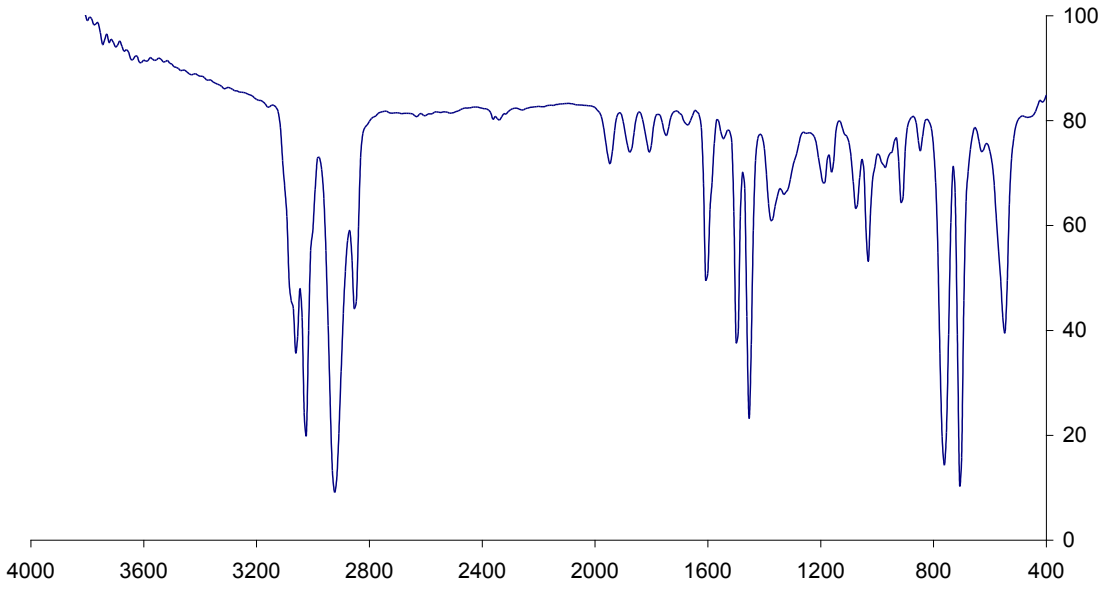
Zuev, V.V., Bertini, F. and Audisio, G., 2000, Investigation of thermal degradation of poly-(4-n-alkylstyrenes) with long alkyl chain (C_6–C_{10}) by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Polymer Degradation and Stability*, 69 (2), 169-174.

EKLER

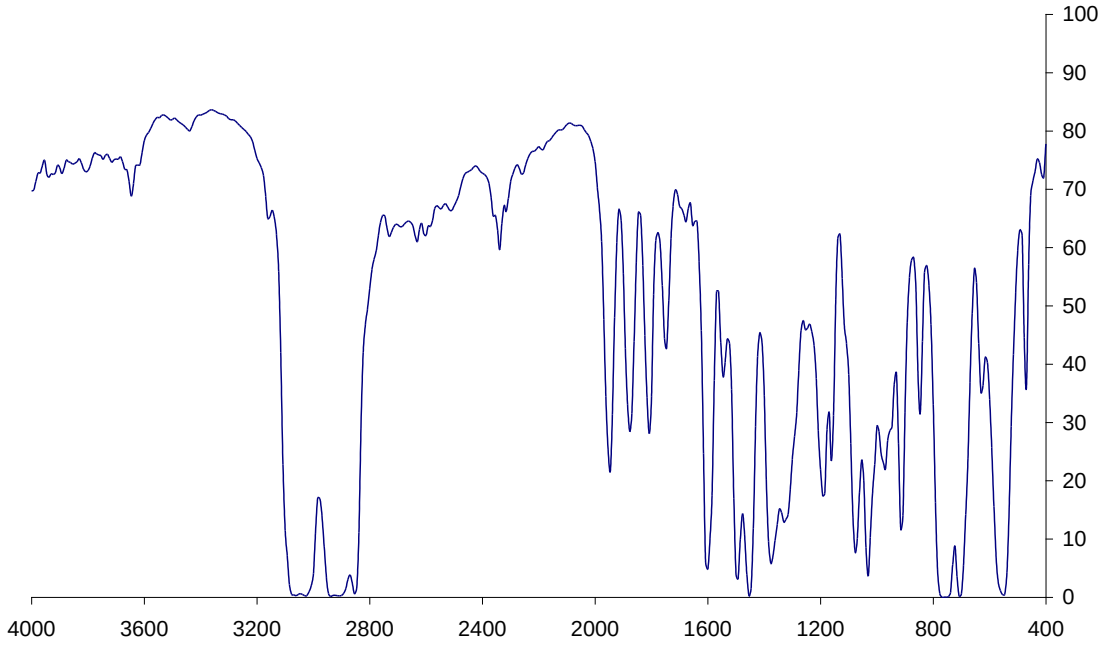
EK-1 FT-IR spektrumları



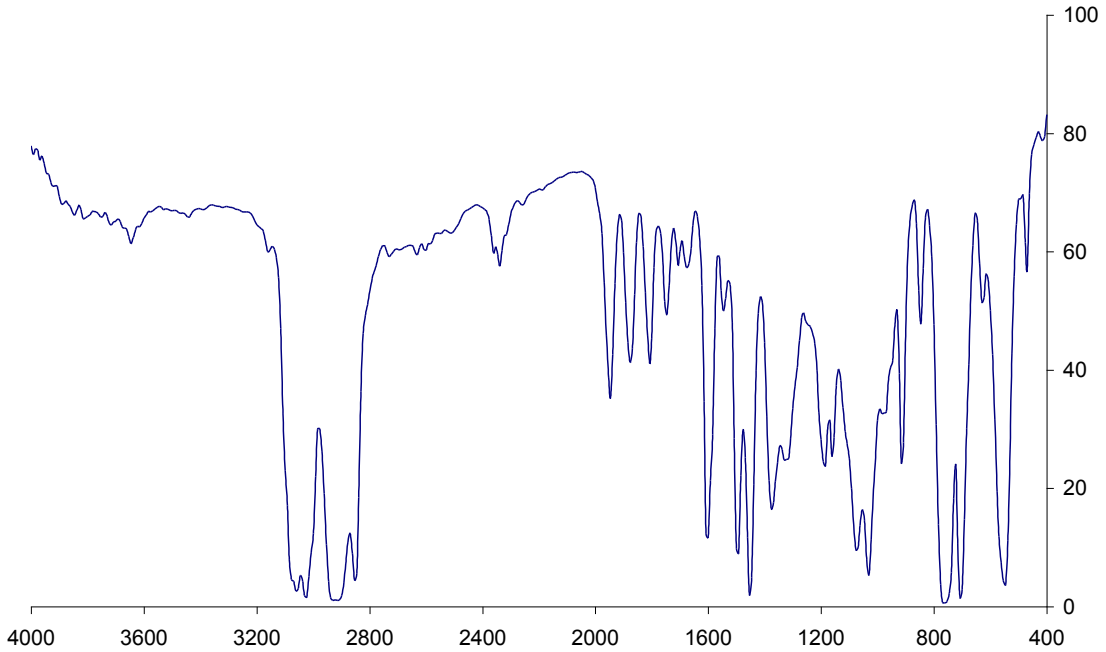
Şekil EK 1.1. Modifiye edilmemiş PS'nin FT-IR Spektrumu



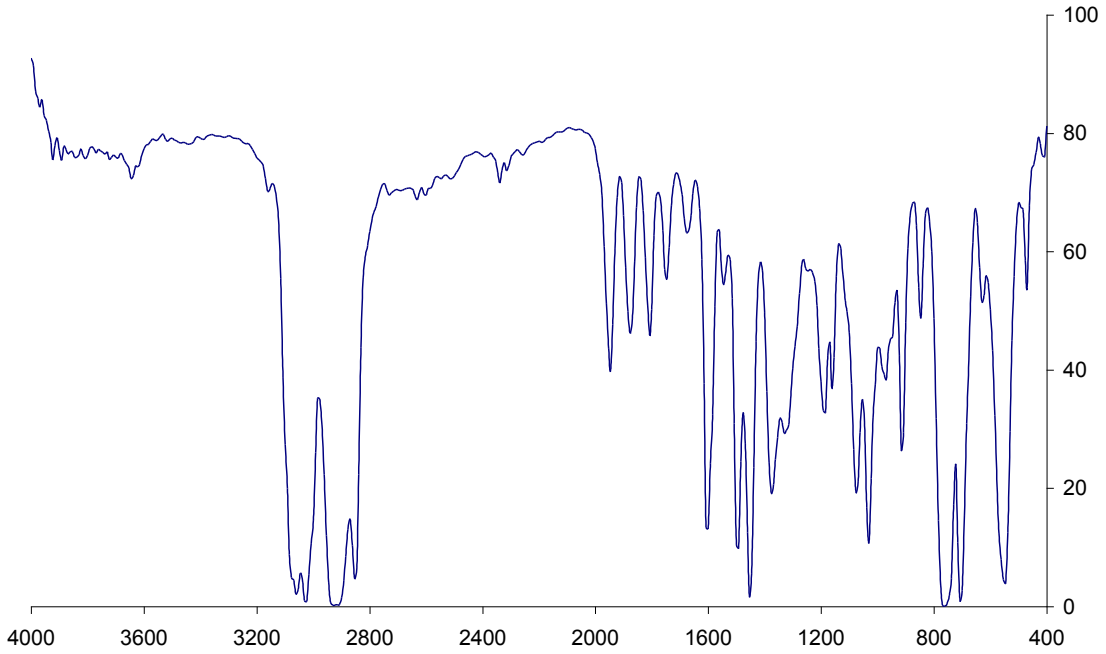
Şekil EK 1.2. APS'nin FT-IR Spektrumu



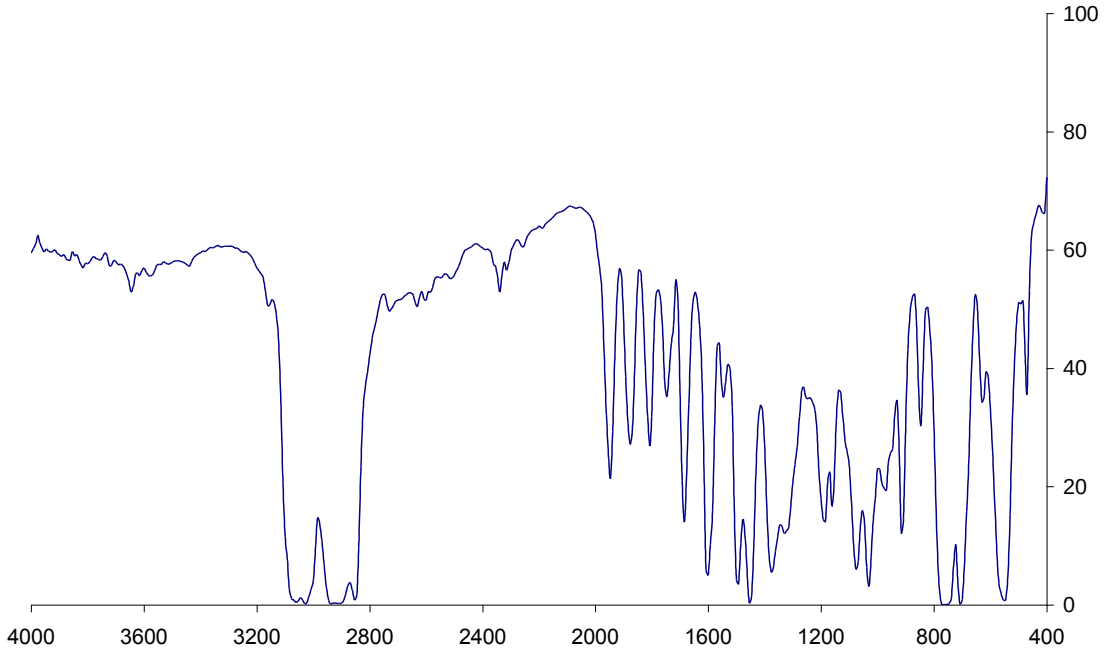
Şekil EK 1.3. Asetaldehitle MPS'nin FT-IR Spektrumu



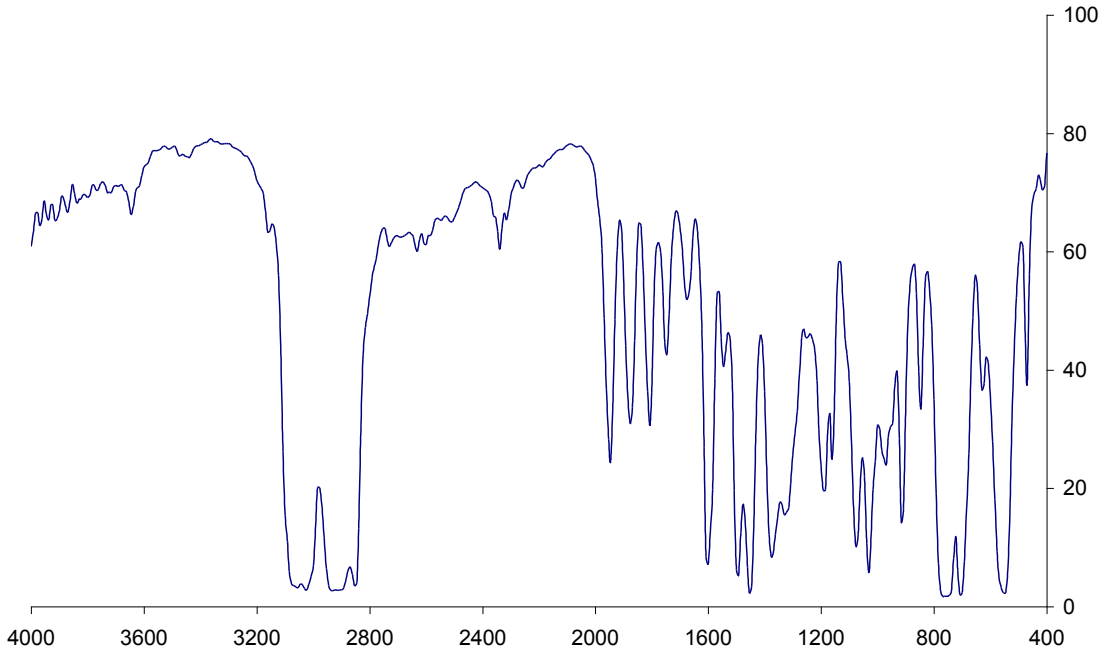
Şekil EK 1.4. Benzaldehitle MPS'nin FT-IR Spektrumu



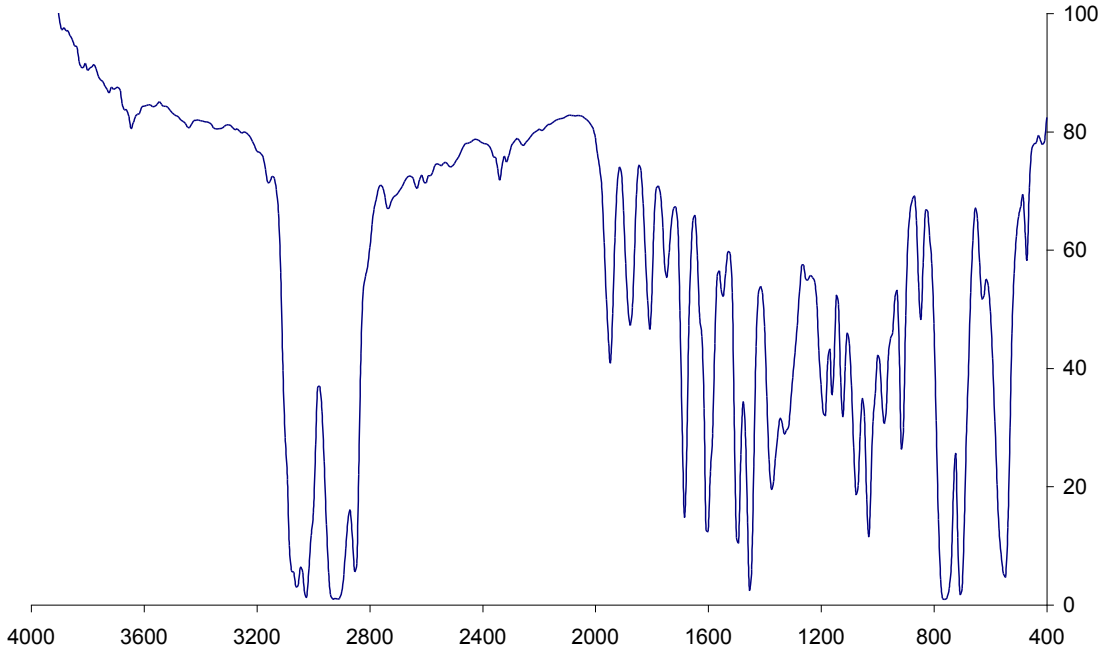
Şekil EK 1.5. 2-Furaldehitle MPS'nin FT-IR Spektrumu



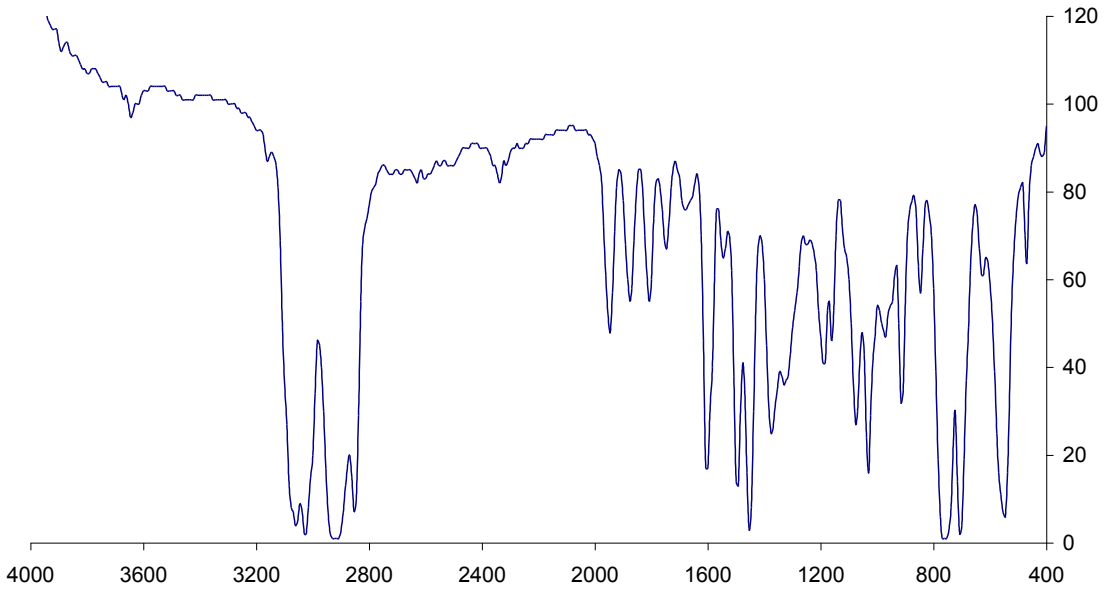
Şekil EK 1.6. Krotonaldehitle MPS'nin FT-IR Spektrumu



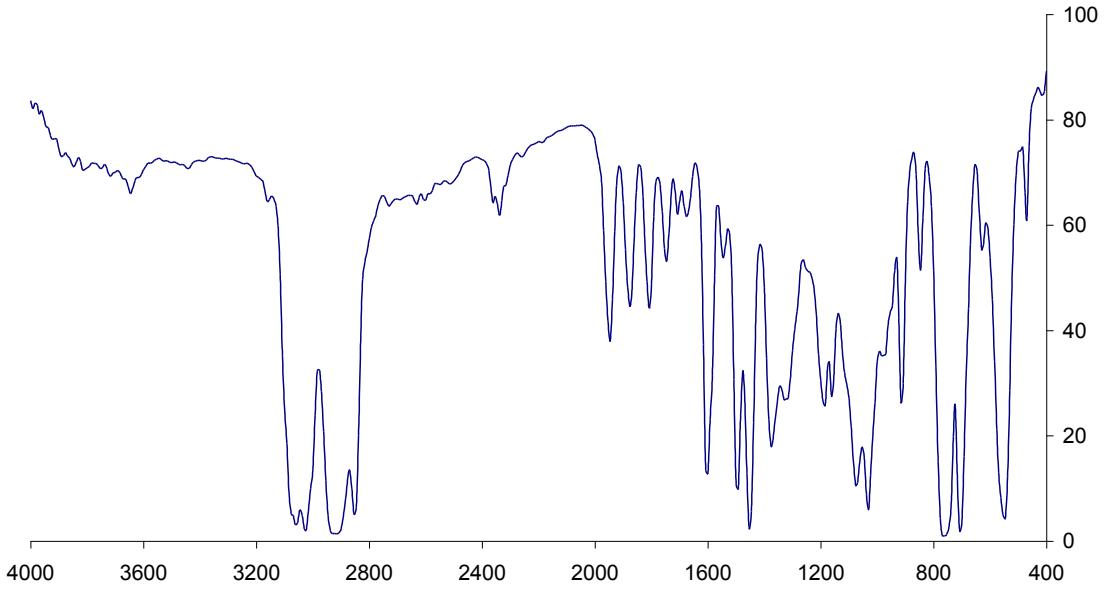
Şekil EK 1.7. Propiyonaldehitle MPS'nin FT-IR Spektrumu



Şekil EK 1.8. Sinnamaldehitle MPS'nin FT-IR Spektrumu

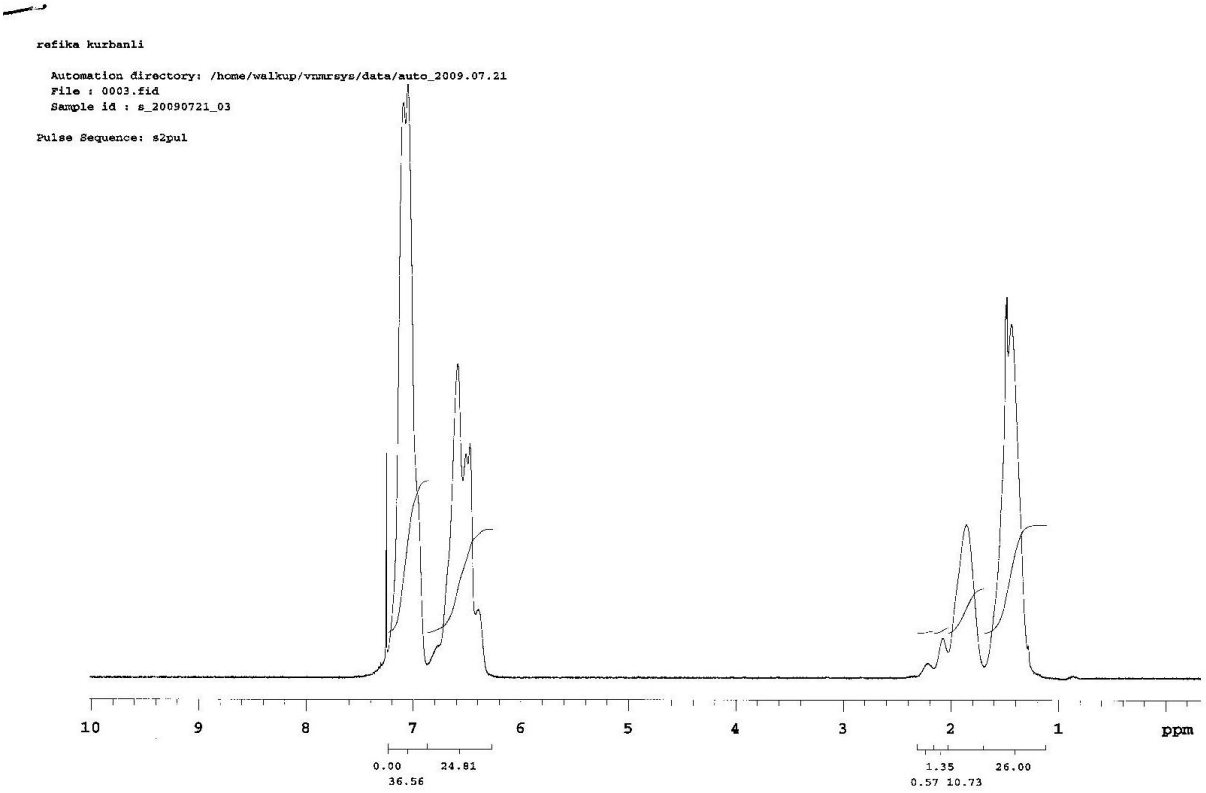


Şekil EK 1.9. Akroleinle MPS'nin FT-IR Spektrumu

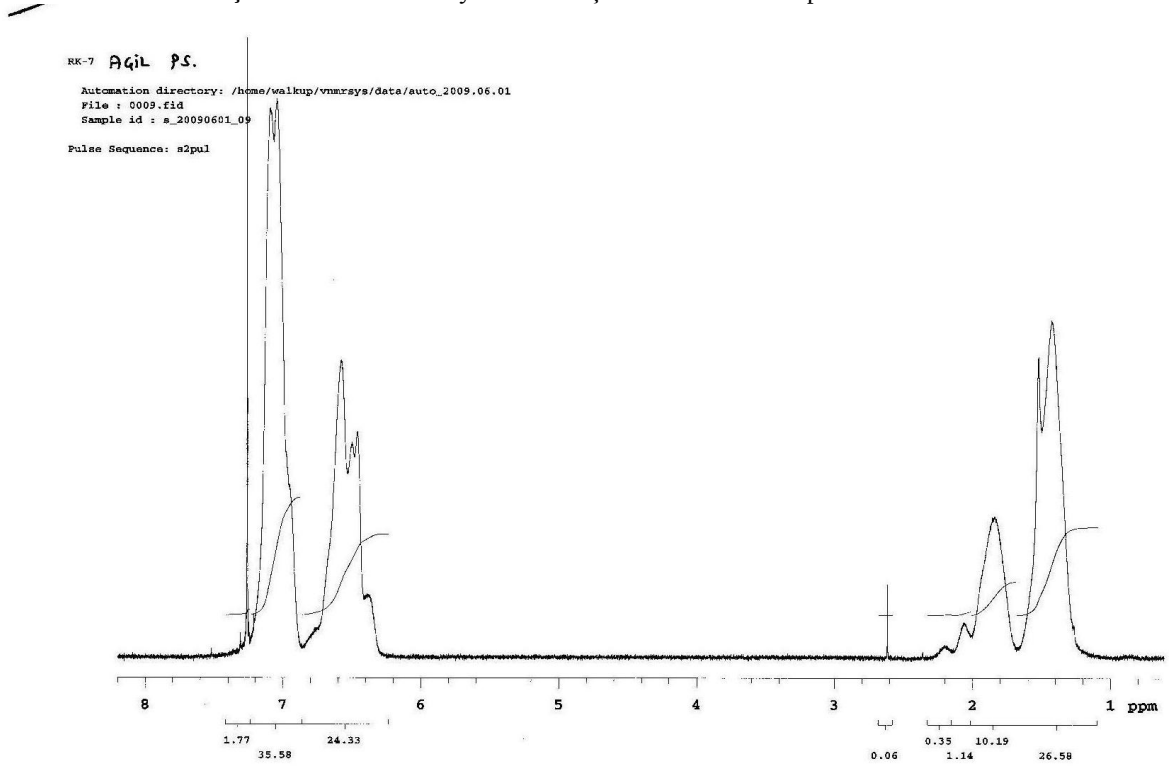


Şekil EK 1.10. Sikloheksenkarboksaldehitle MPS'nin FT-IR Spektrumu

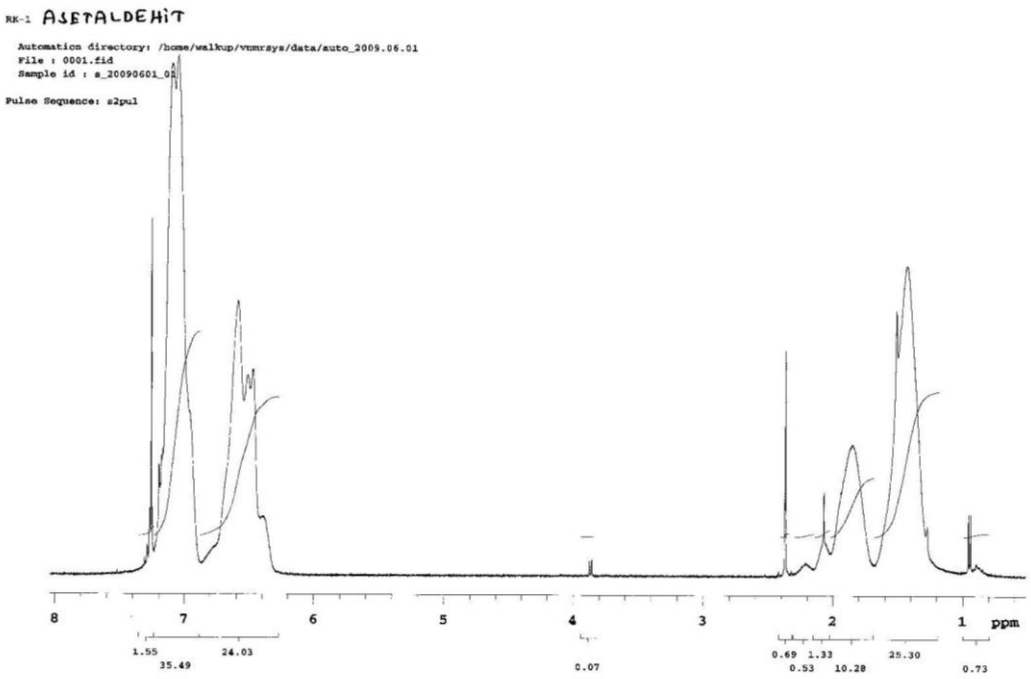
EK-2: ^{1}H-NMR spektrumları



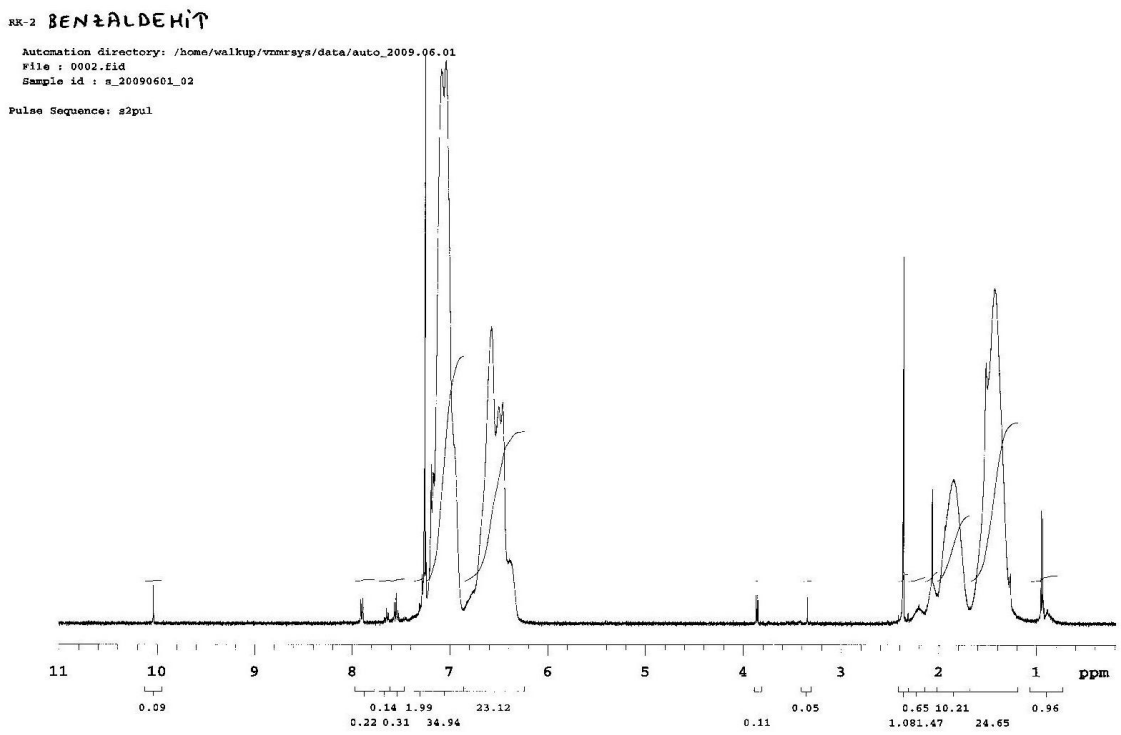
Şekil EK 2.1. Modifiye edilmemiş PS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



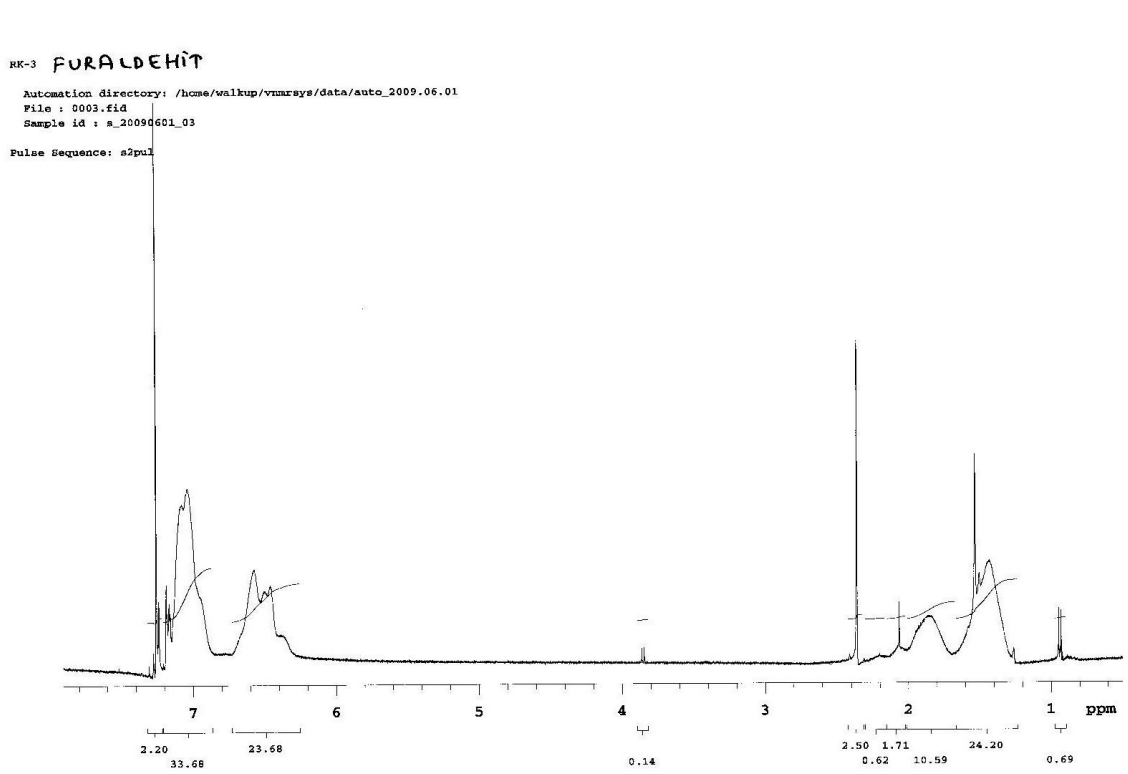
Şekil EK 2.2. APS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



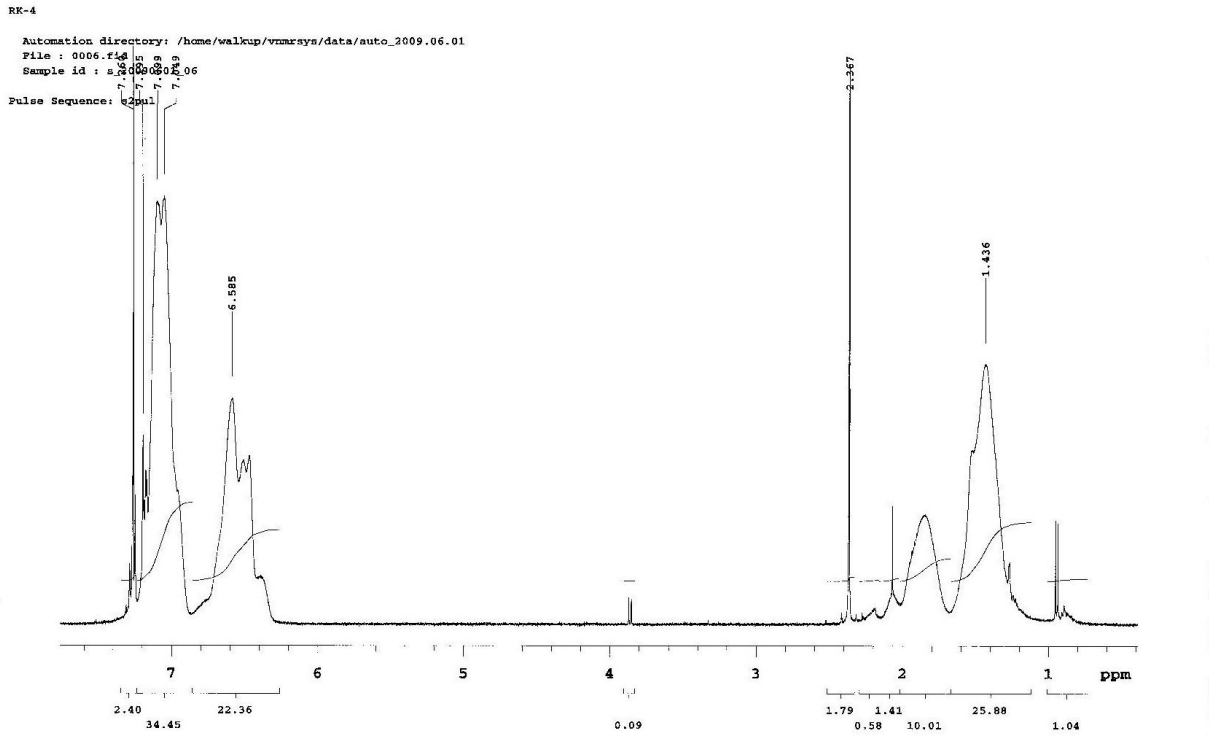
Şekil EK 2.3. Asetaldehitle MPS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



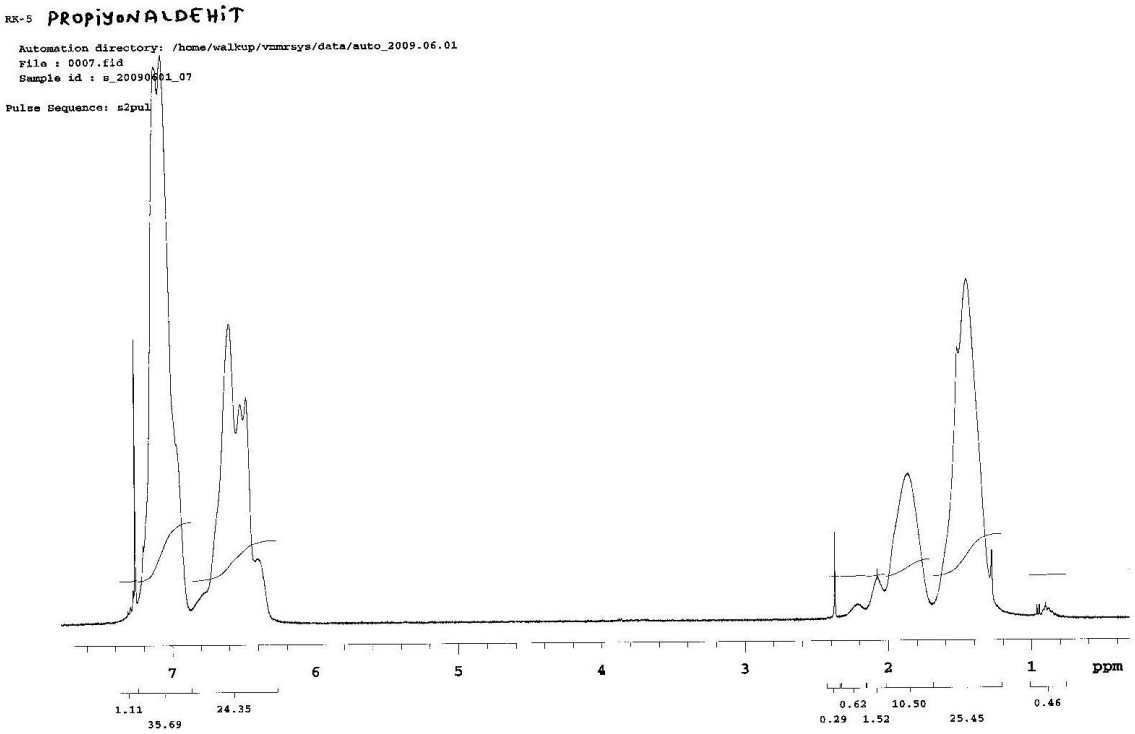
Şekil EK 2.4. Benzaldehitle MPS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



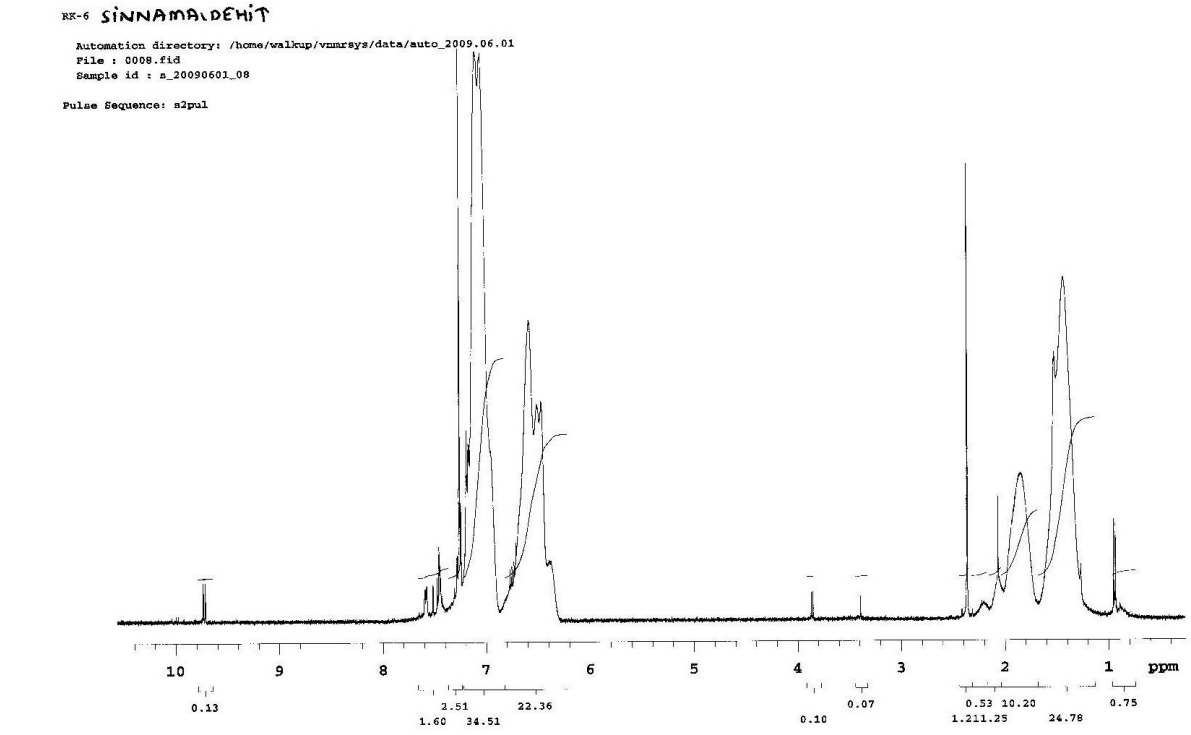
Şekil EK 2.5. 2-Furaldehitle MPS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



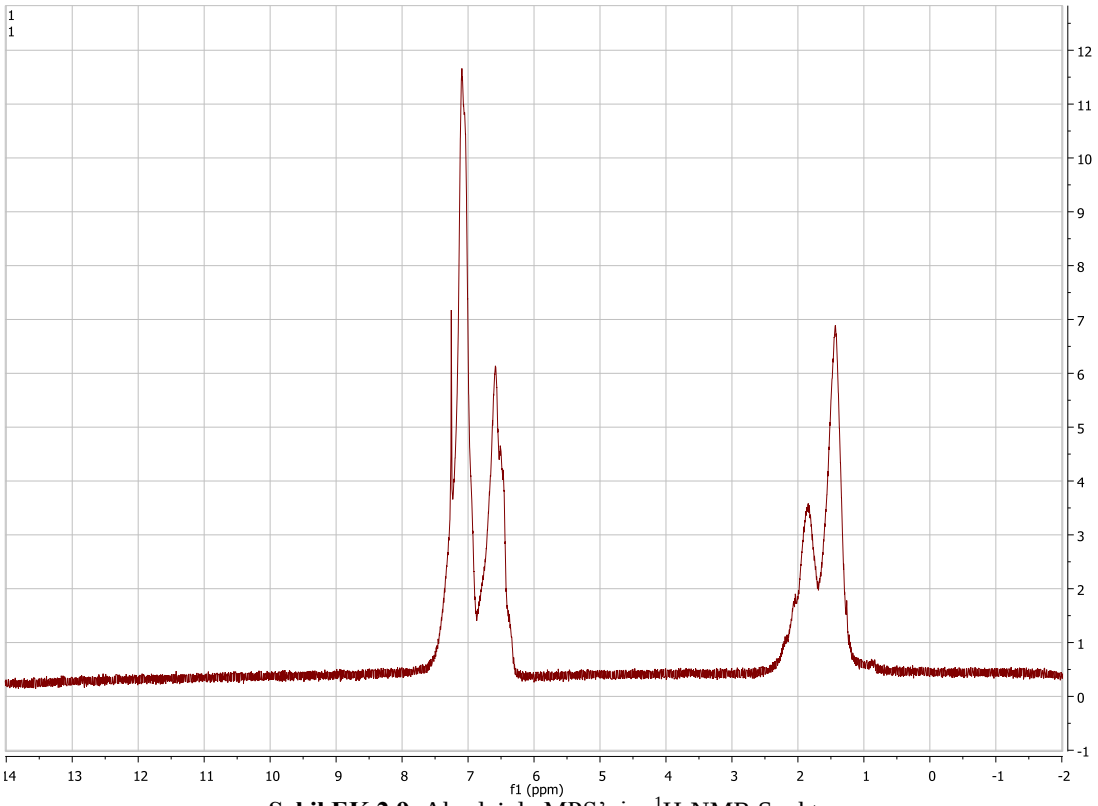
Şekil EK 2.6. Krotonaldehitle MPS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



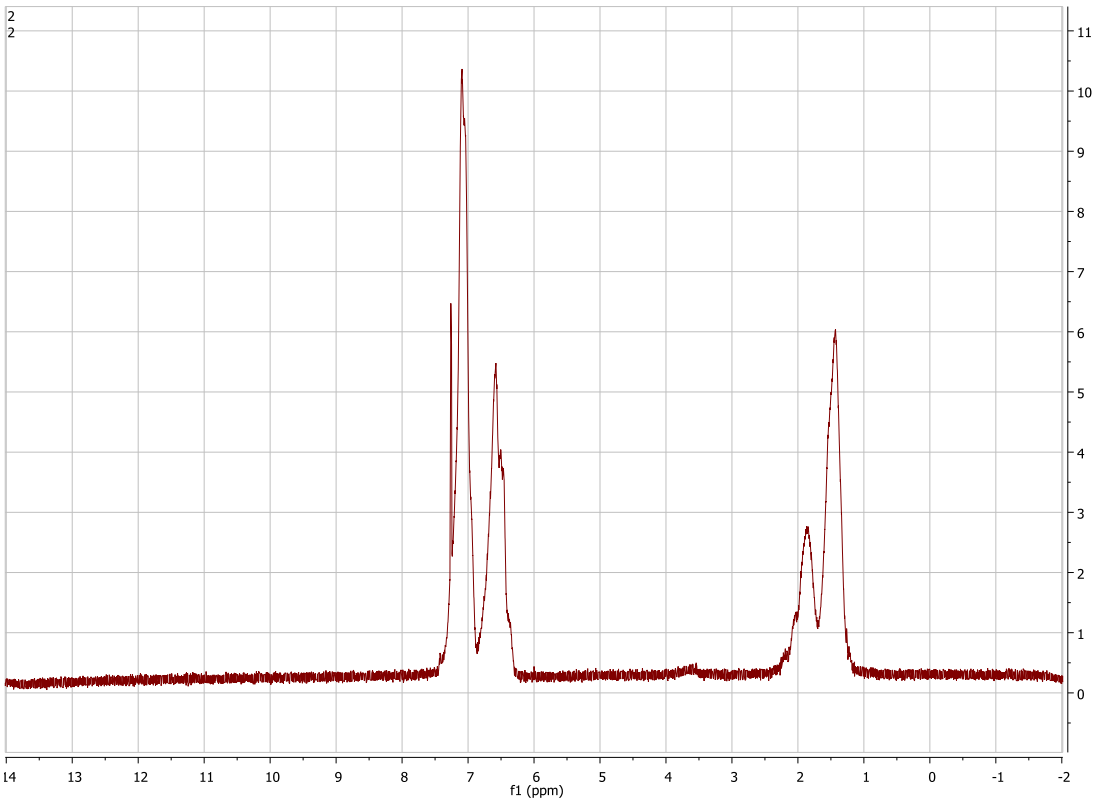
Şekil EK 2.7. Propiyonaldehitle MPS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil EK 2.8. Sinnamaldehitle MPS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

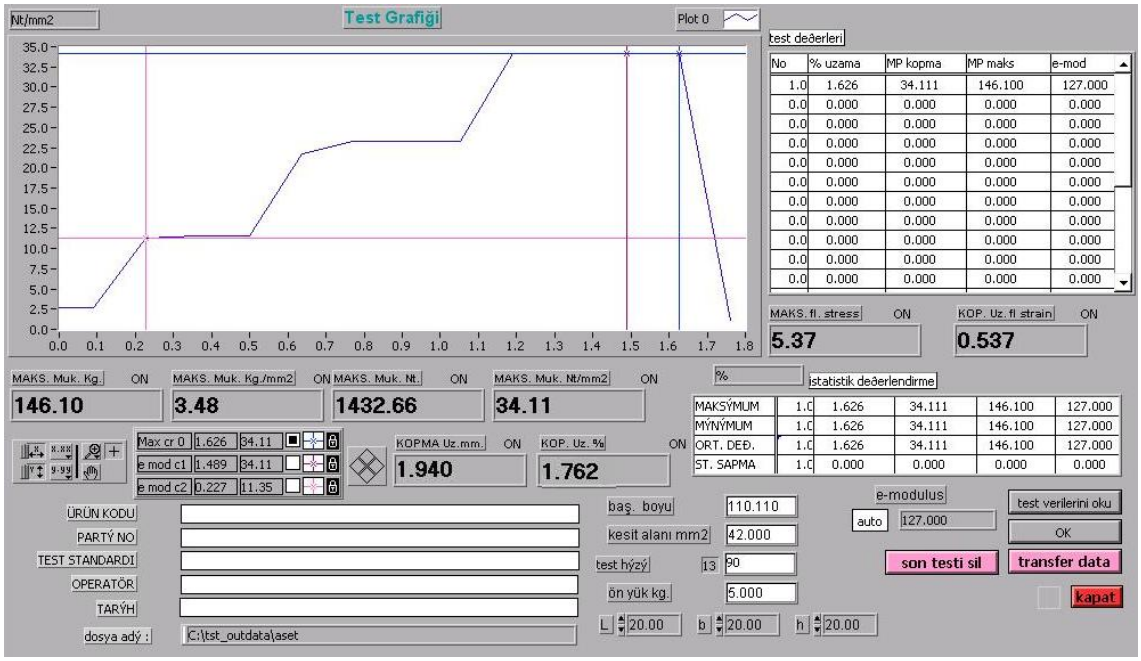


Şekil EK 2.9. Akroleinle MPS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

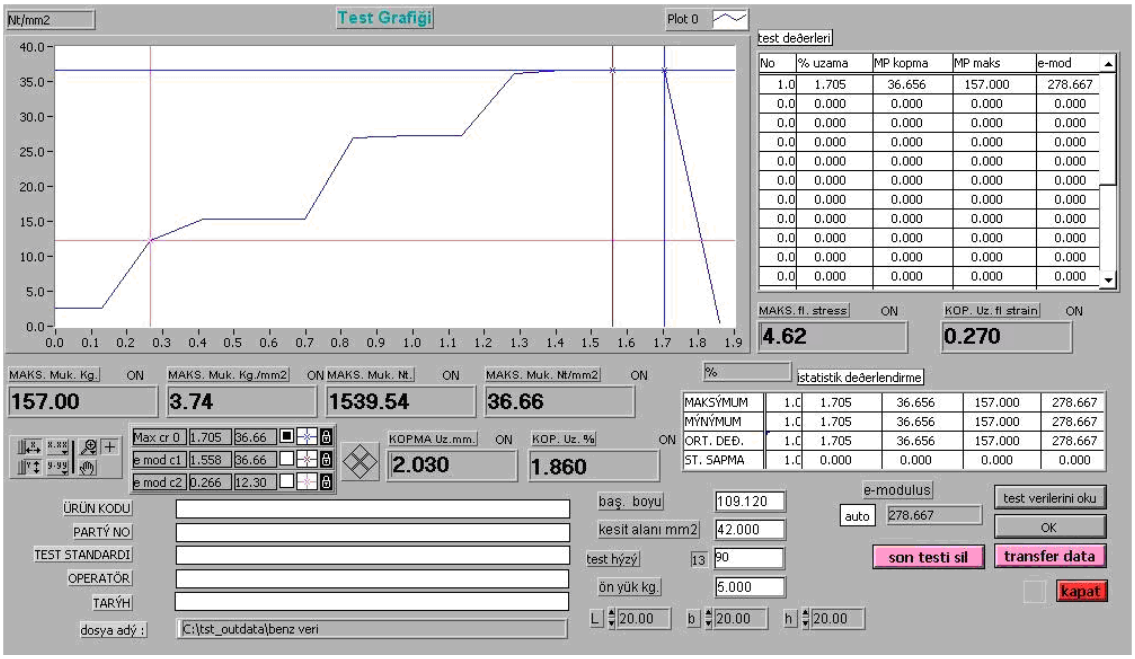


Şekil EK 2.10. Sikloheksenkarboksaldehitle MPS'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

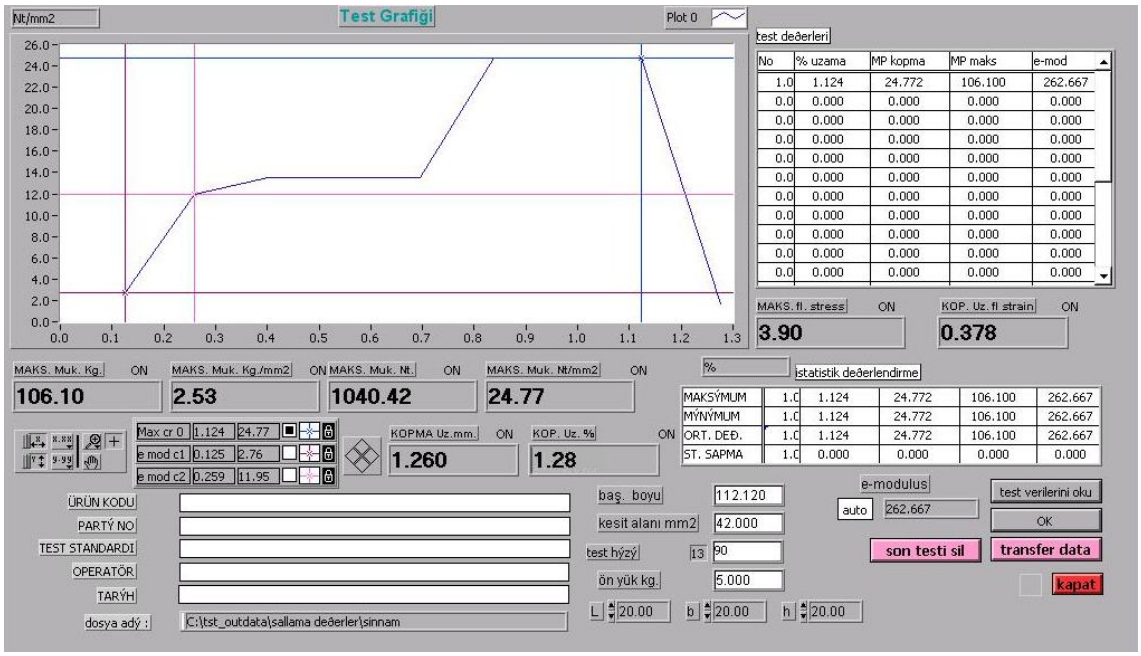
EK-3: Çekme Testleri



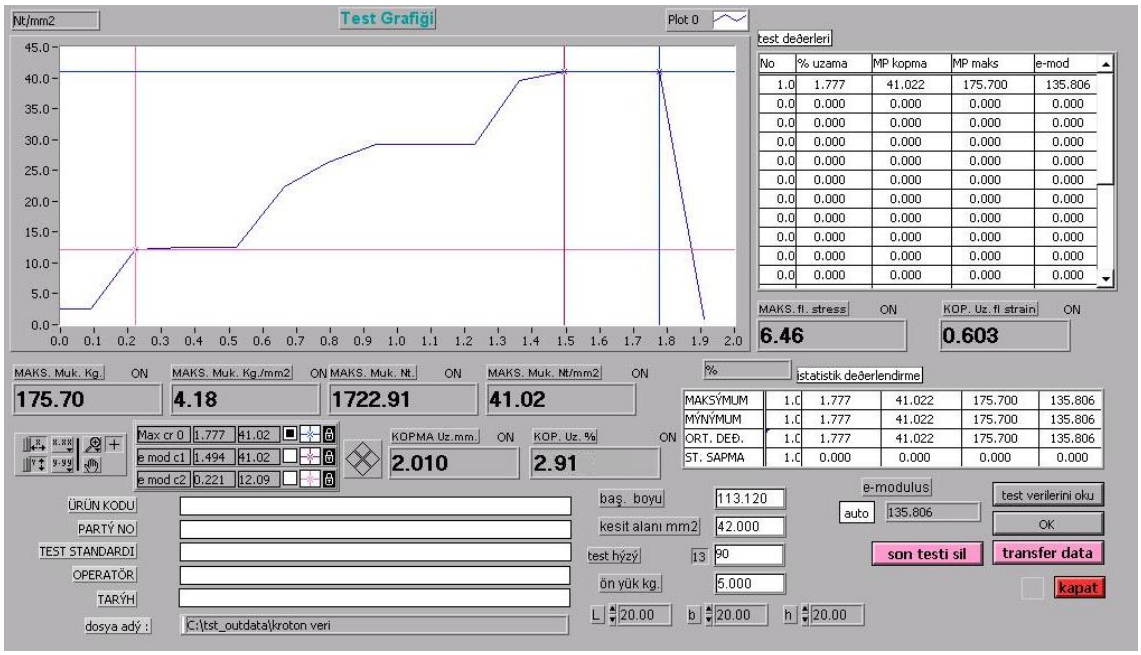
Şekil EK 3.1. Asetaldehitle MPS'nin yük-uzama eğrisi



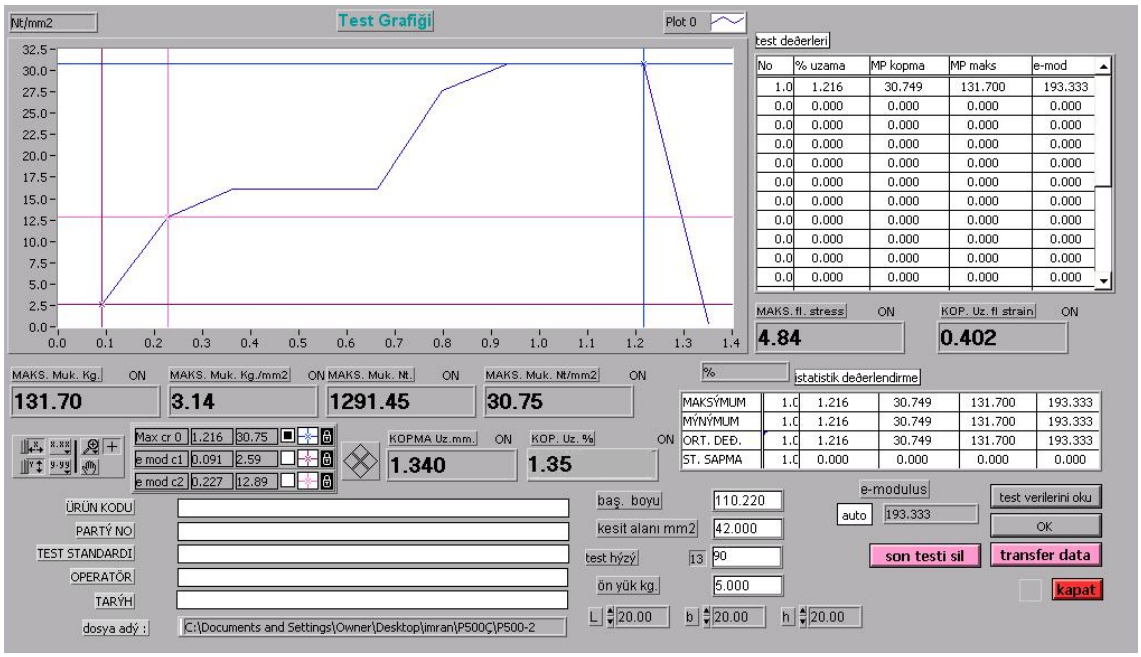
Şekil EK 3.2. Sinnamaldehitle MPS'nin yük-uzama eğrisi



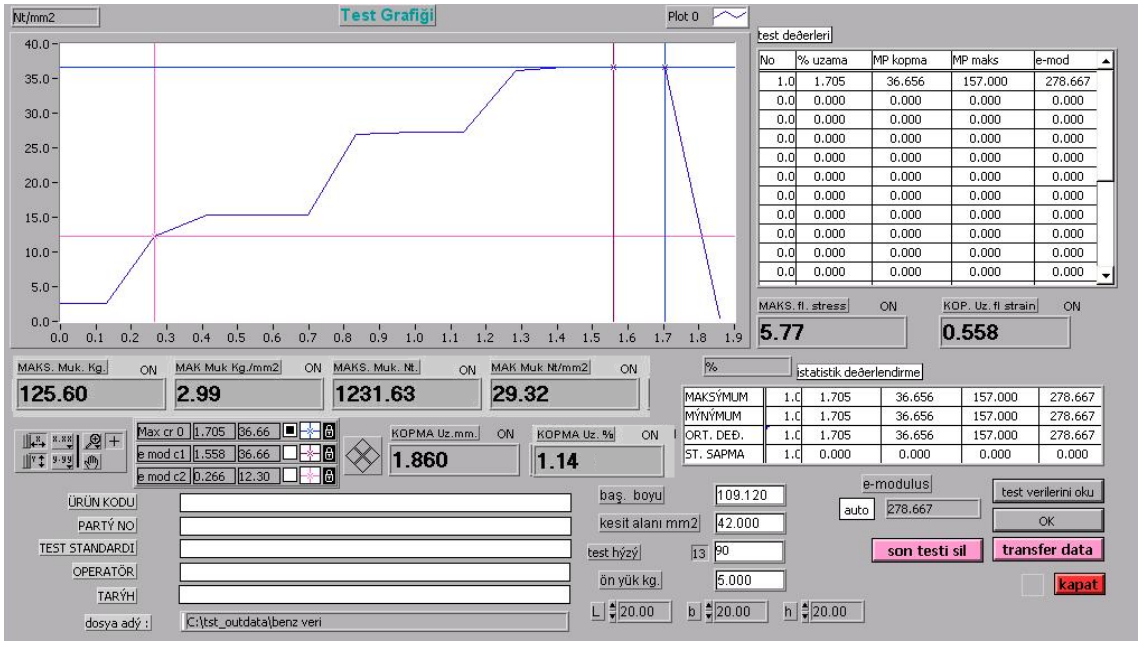
Şekil EK 3.3. 2-Furaldehitle MPS'nin yük-uzama eğrisi



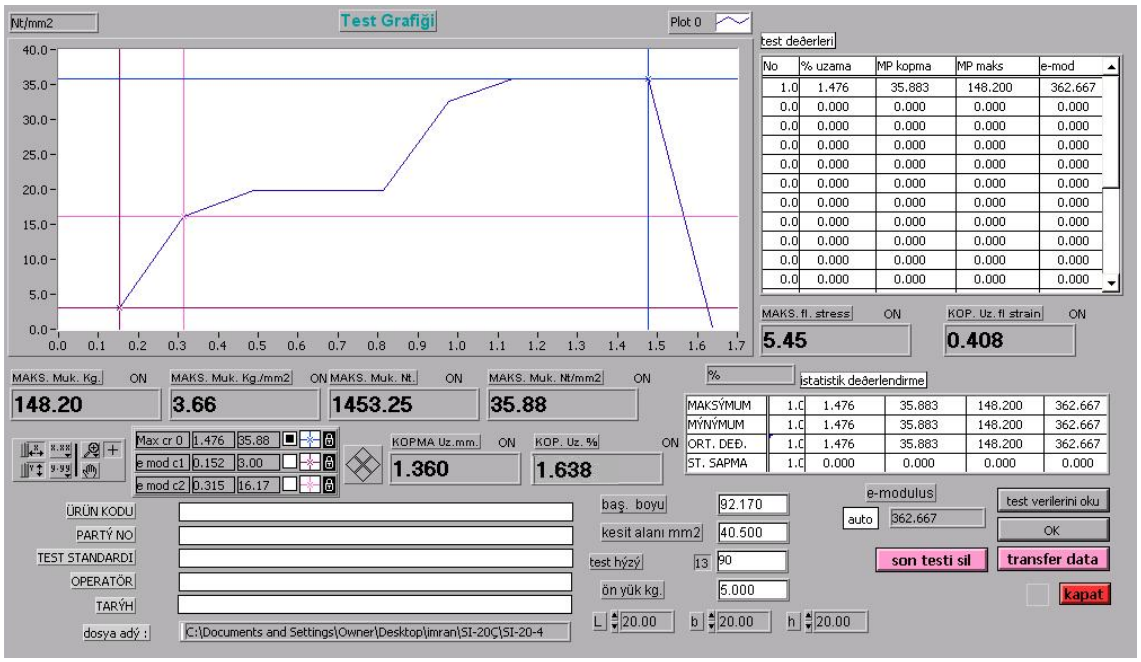
Şekil EK 3.4. Krotonaldehitle MPS'nin yük-uzama eğrisi



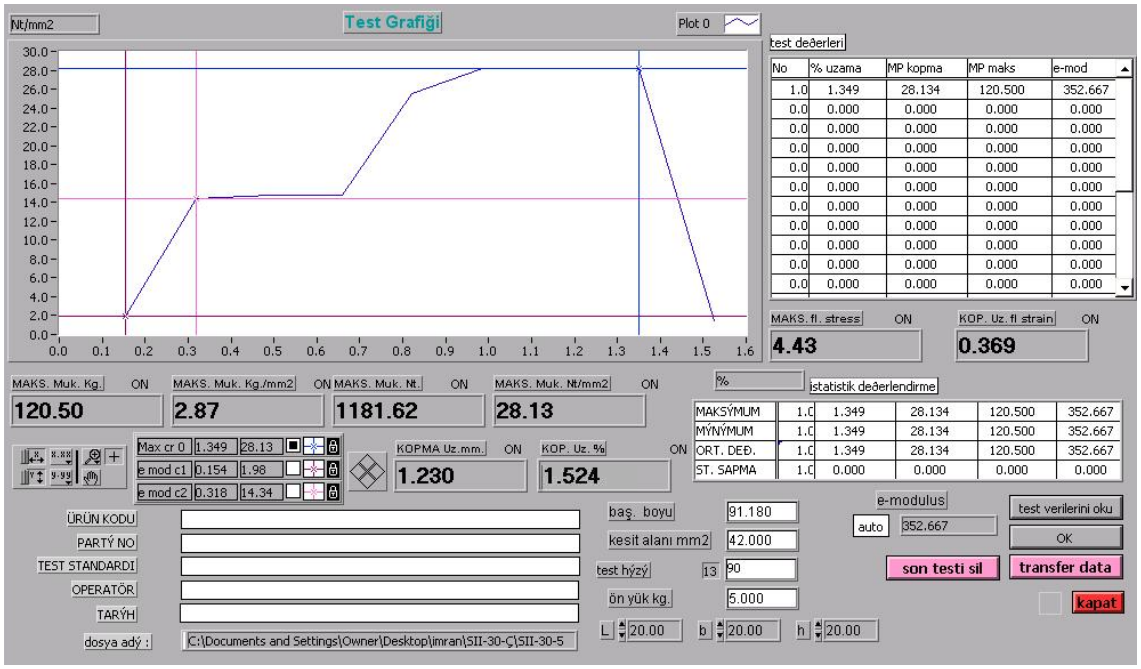
Şekil EK 3.5. Propiyonaldehitle MPS'nin yük-uzama eğrisi



Şekil EK 3.6. Benzaldehitle MPS'nin yük-uzama eğrisi

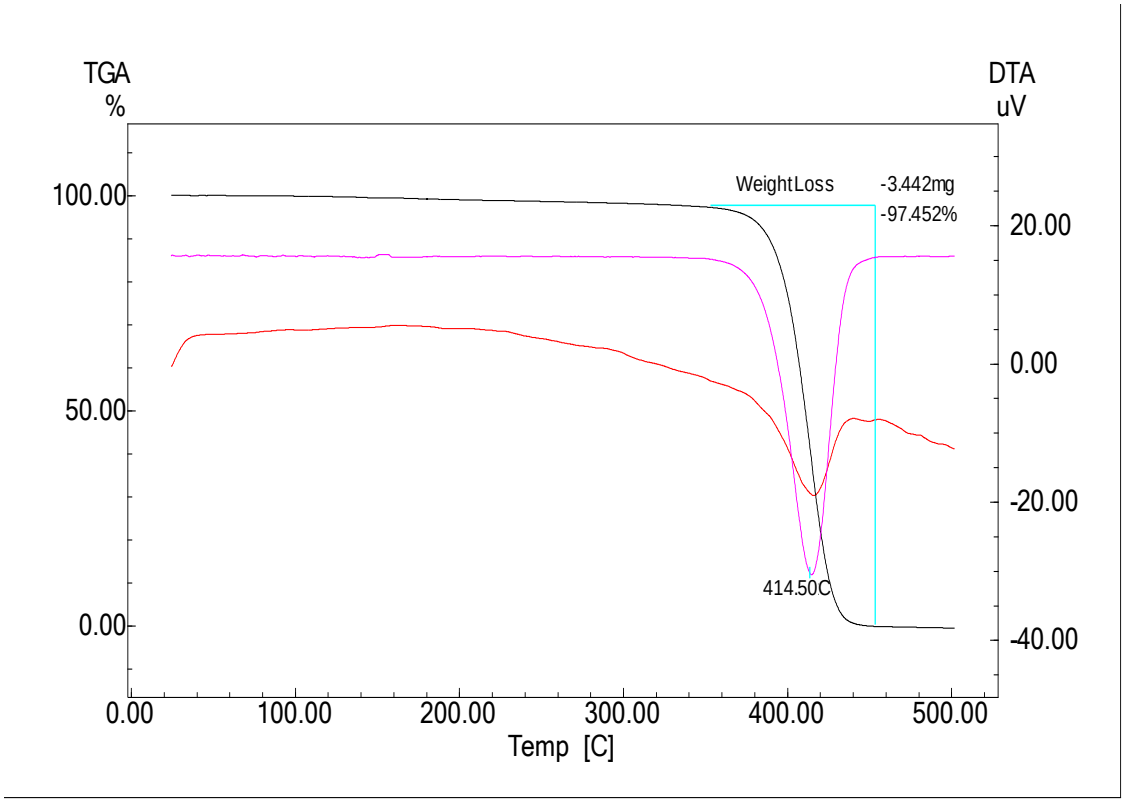


Şekil EK 3.7. Akroleinle MPS'nin yük-uzama eğrisi

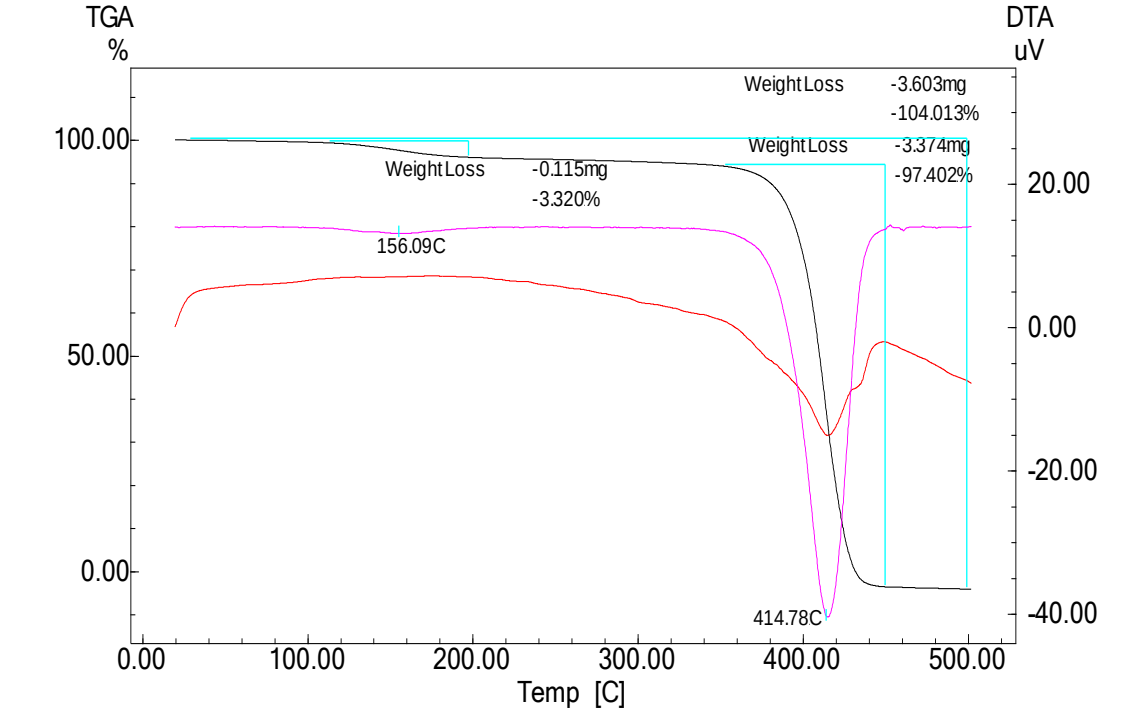


Şekil EK 3.8. Sikloheksenkarboksaldehitle MPS'nin yük-uzama eğrisi

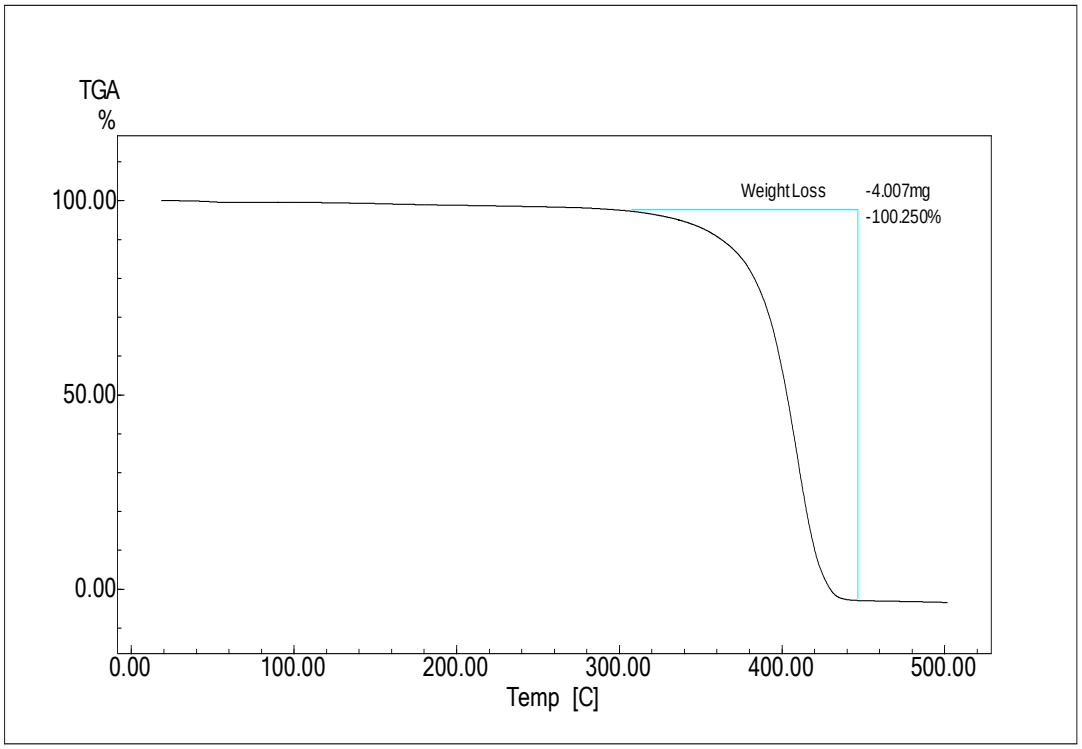
EK-4: TGA eğrileri



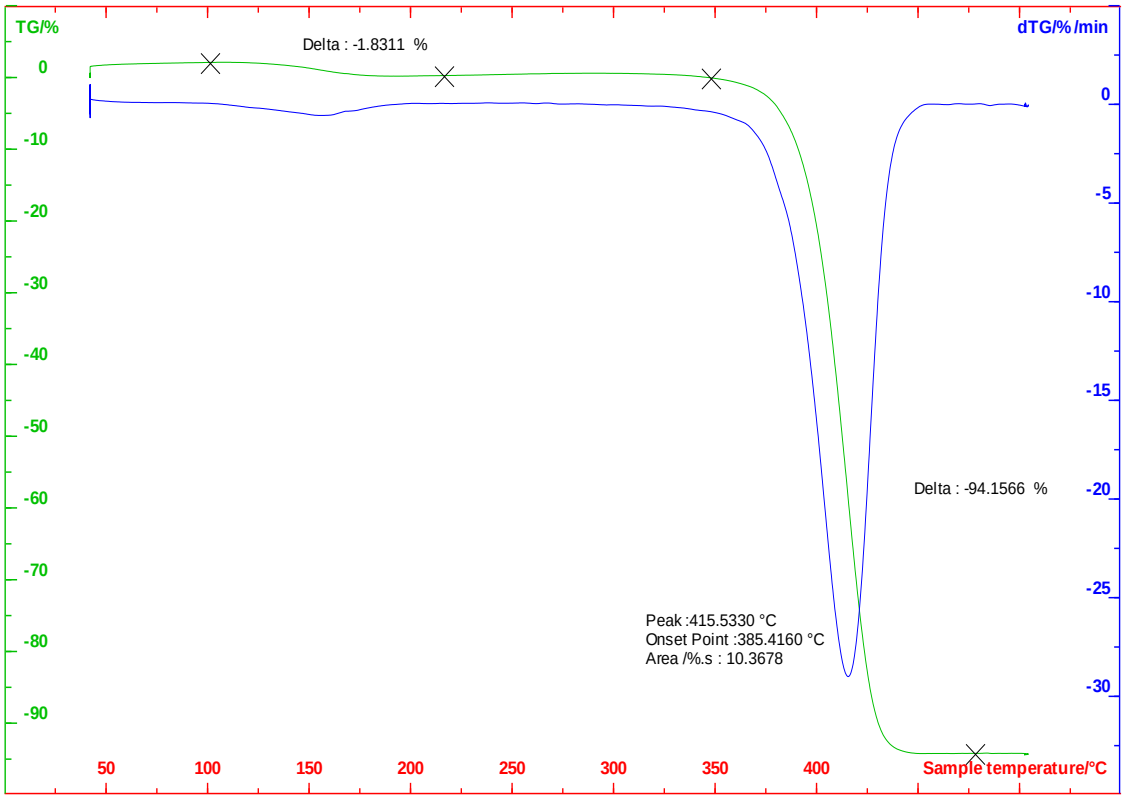
Şekil EK 4.1. Modifiye edilmemiş PS'nin TGA eğrisi



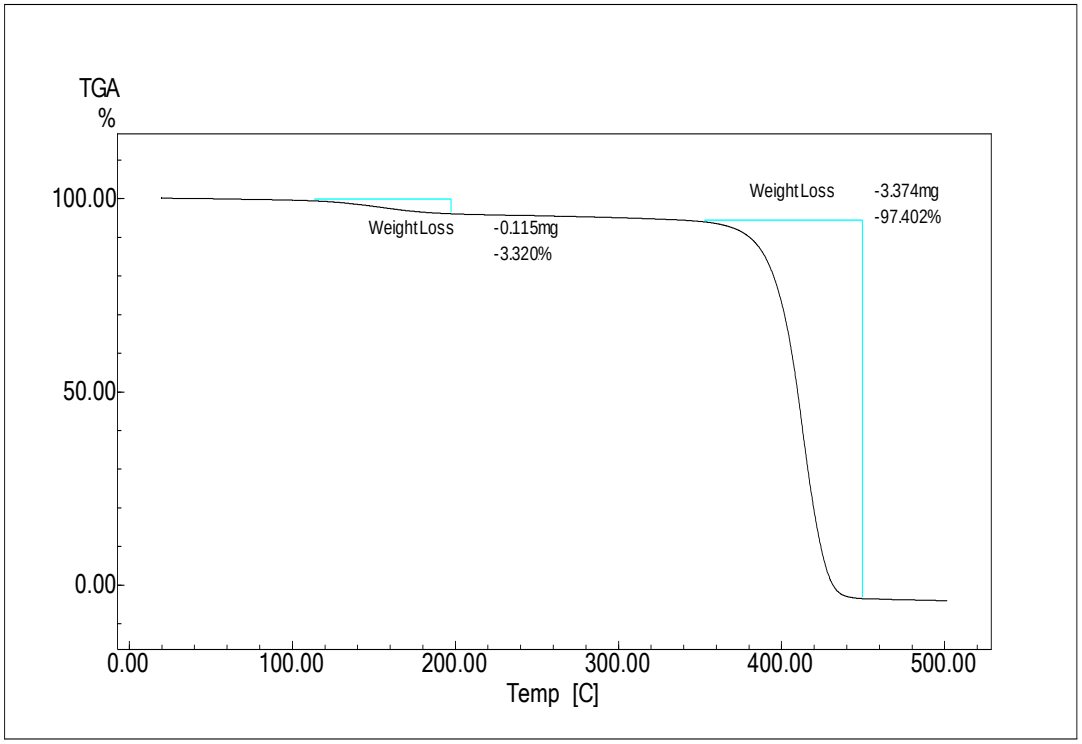
Şekil EK 4.2. APS'nin TGA eğrisi



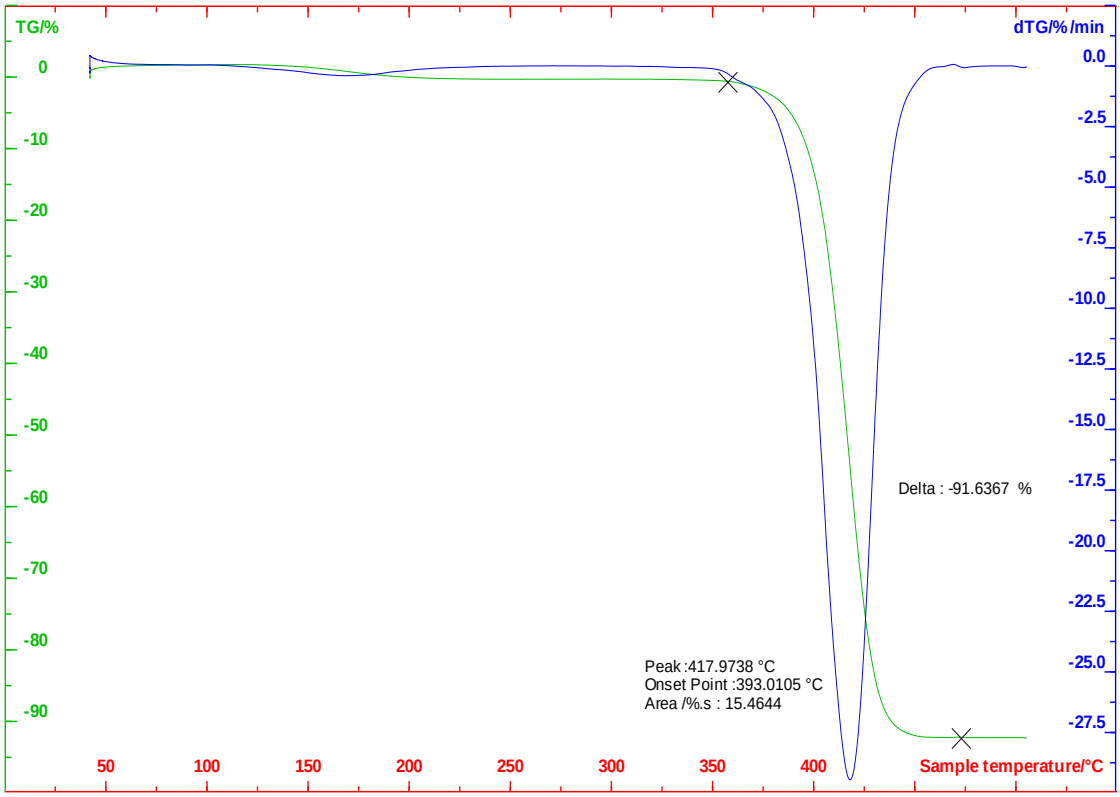
Şekil EK 4.3. Asetaldehitle MPS'nin TGA eğrisi



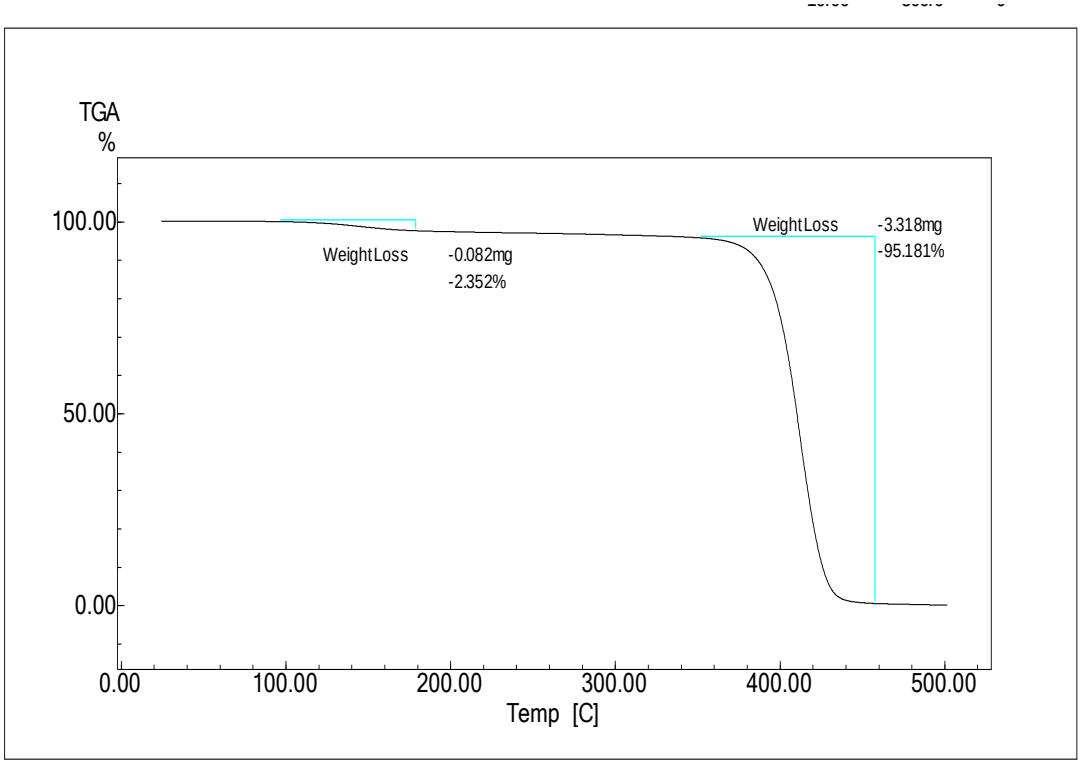
Şekil EK 4.4. Asetaldehitle MPS'nin TGA eğrisi (UV)



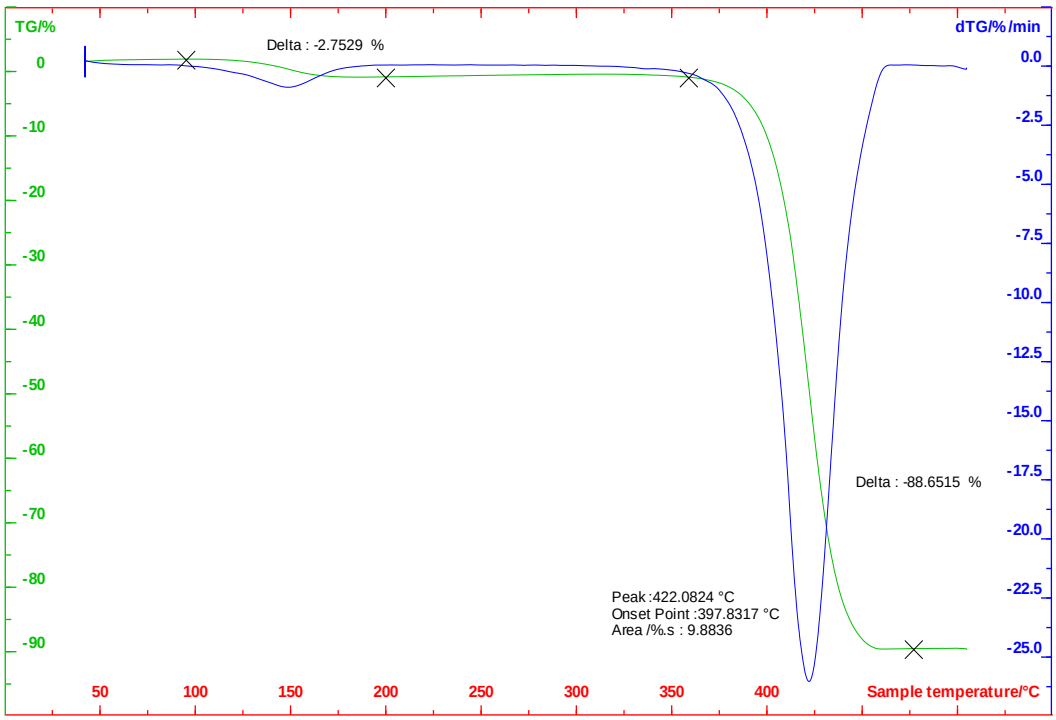
Şekil EK 4.5. Benzaldehitle MPS'nin TGA eğrisi



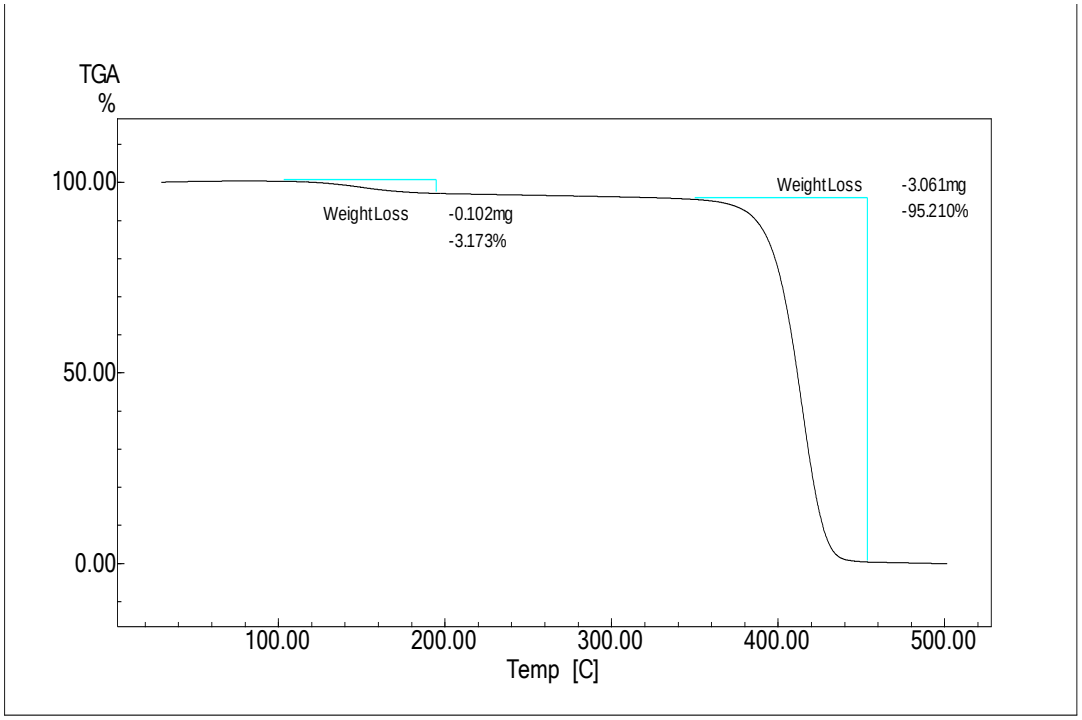
Şekil EK 4.6. Benzaldehitle MPS'nin TGA eğrisi (UV)



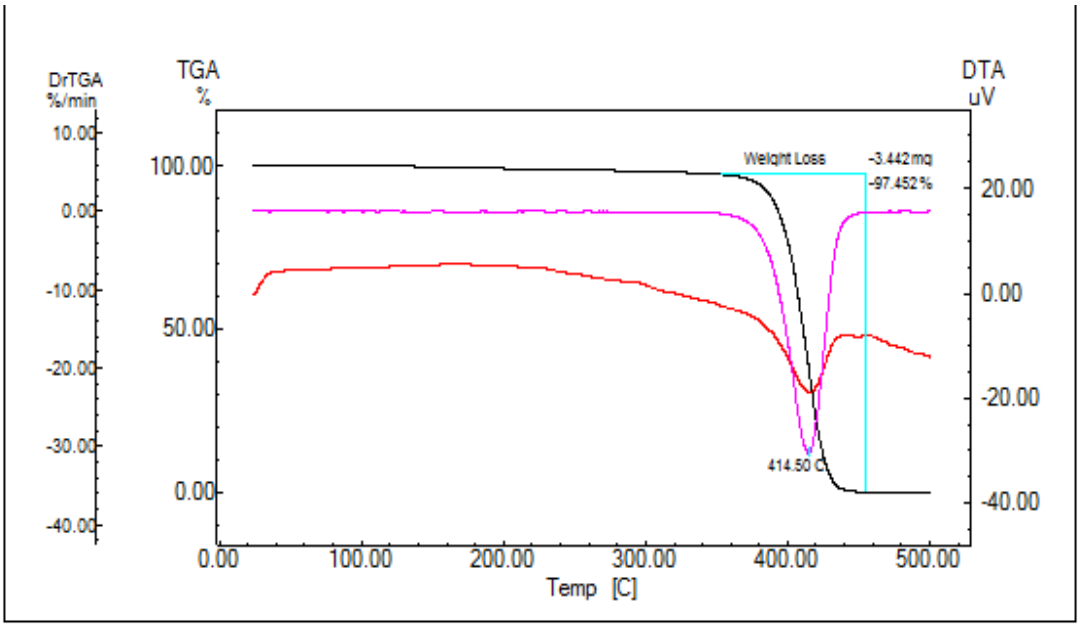
Şekil EK 4.7. 2-Furaldehitle MPS'nin TGA eğrisi



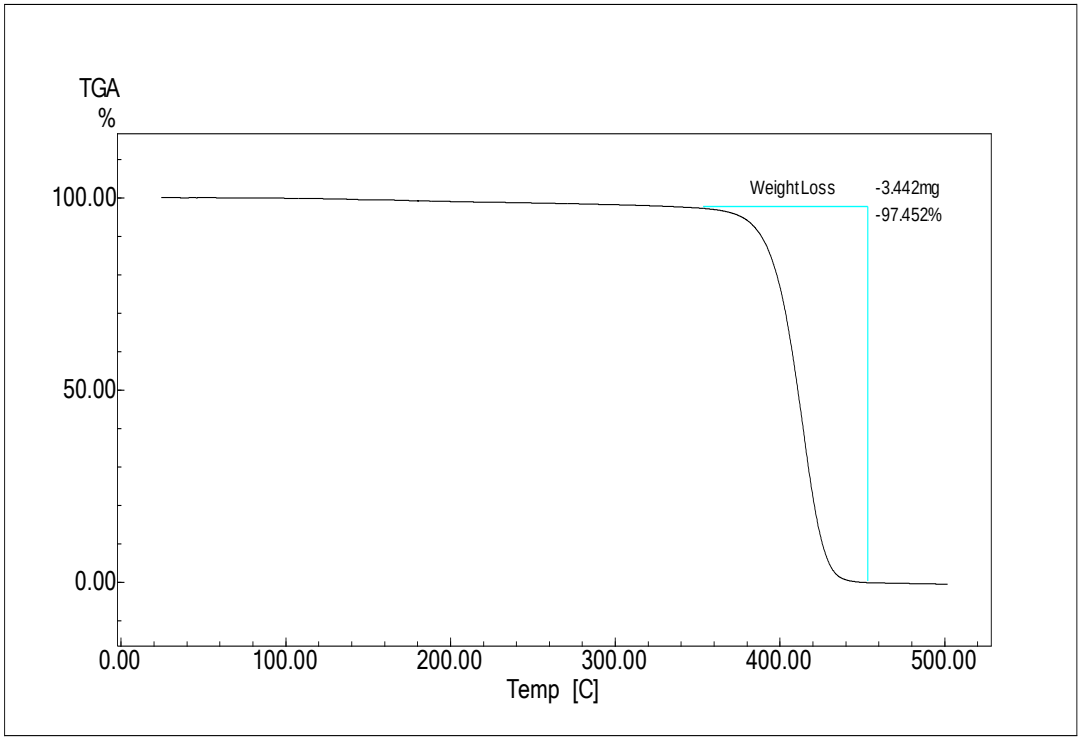
Şekil EK 4.8. 2-Furaldehitle MPS'nin TGA eğrisi (UV)



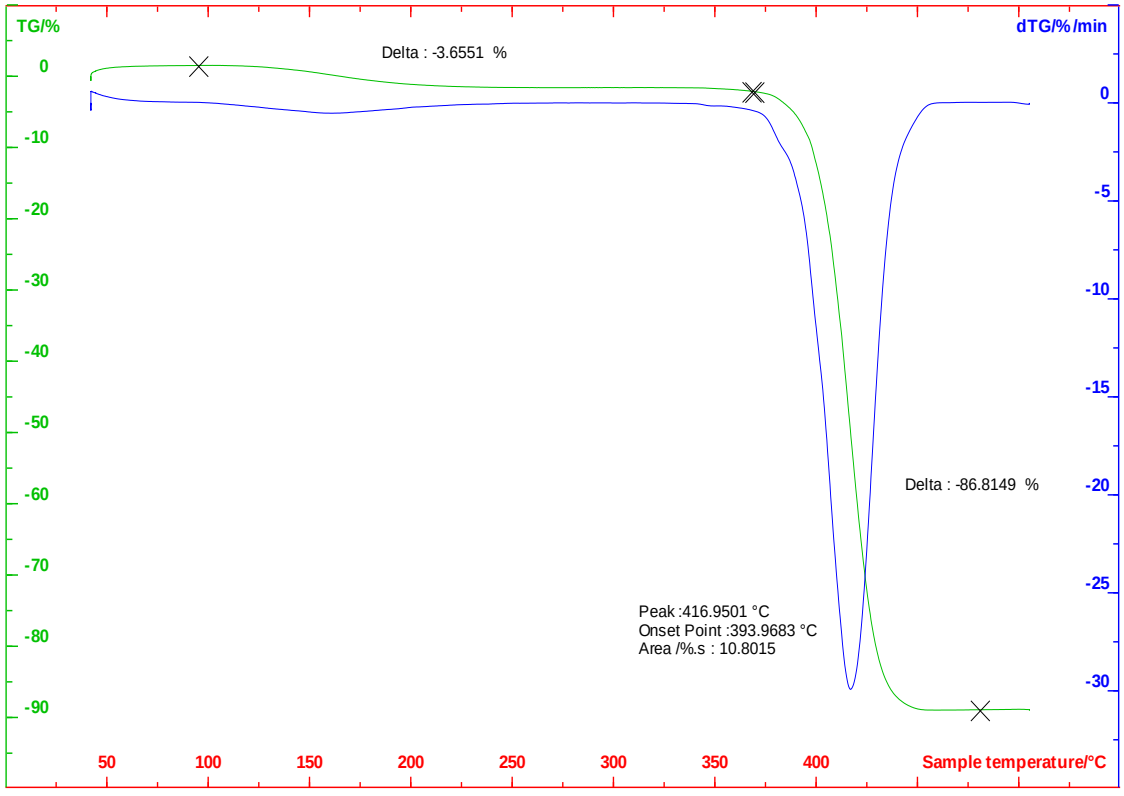
Şekil EK 4.9. Krotonaldehitle MPS'nin TGA eğrisi



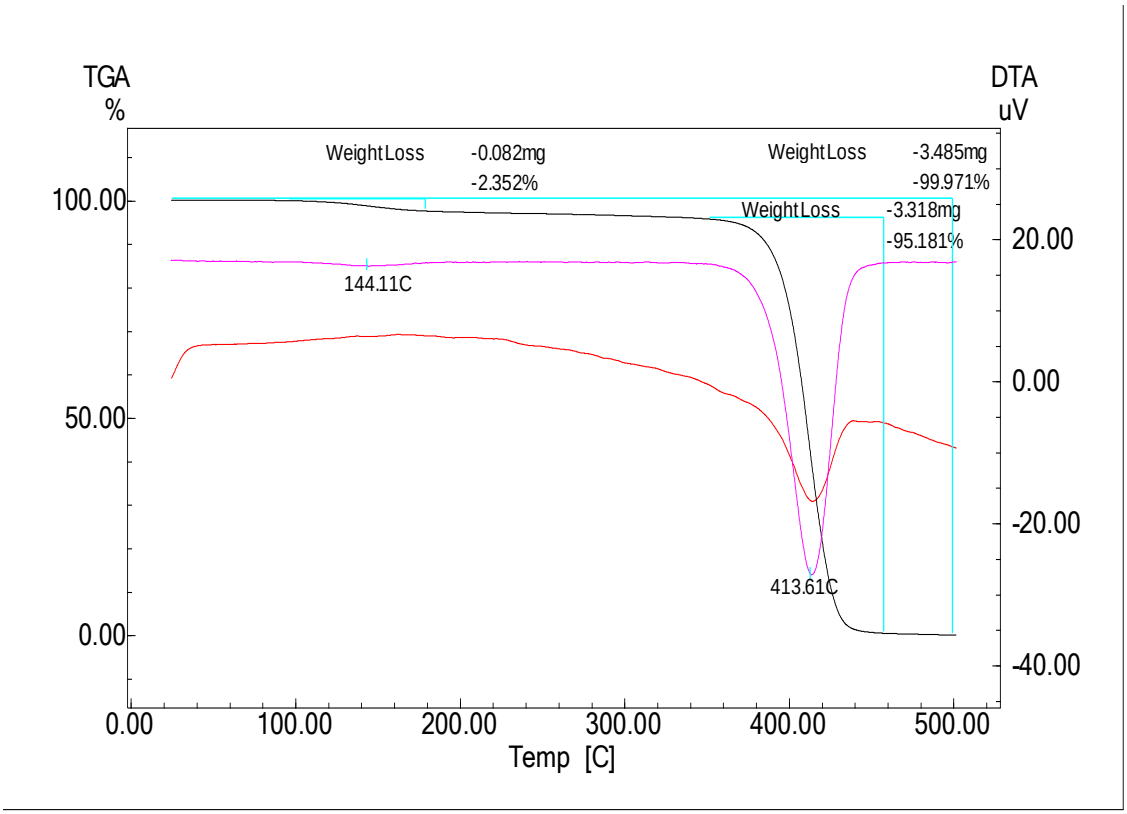
Şekil EK 4.10. Krotonaldehitle MPS'nin TGA eğrisi (UV)



Şekil EK 4.11. Sinnamaldehitle MPS'nin TGA eğrisi

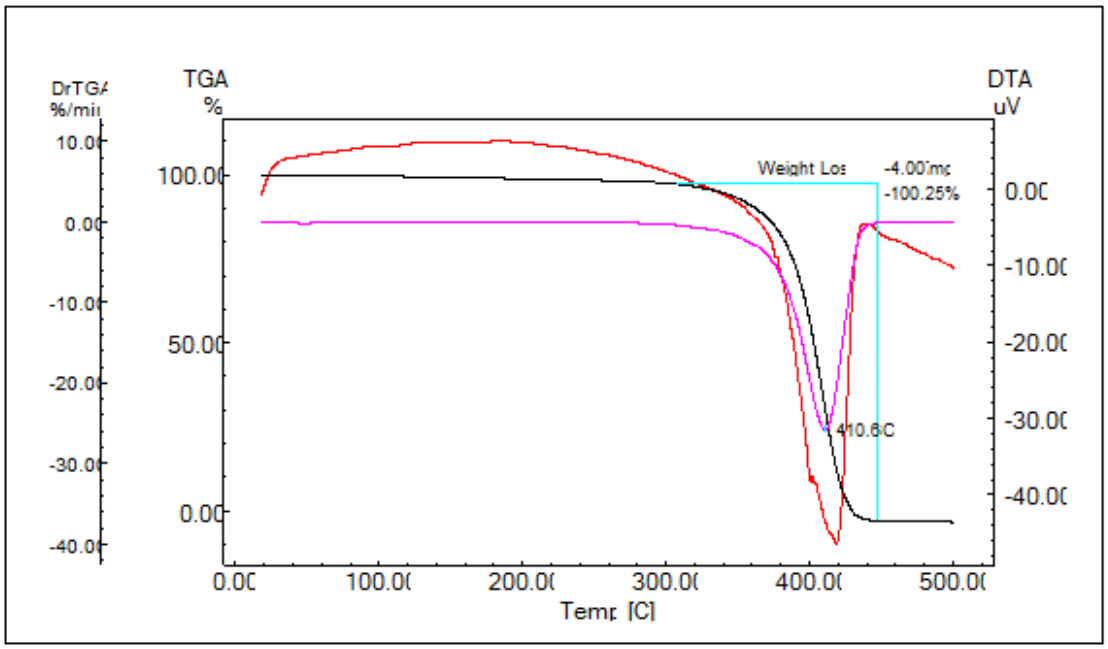


Şekil EK 4.12. Sinnamaldehitle MPS'nin TGA eğrisi (UV)

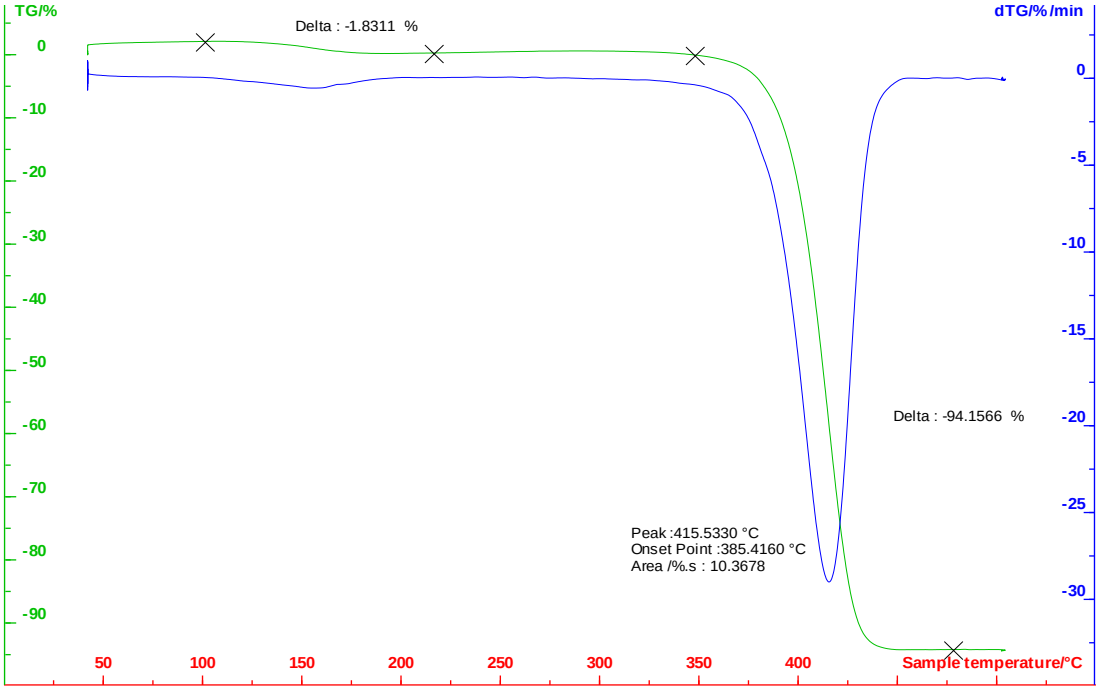


Şekil EK 4.13. Propiyonaldehitle MPS'nin TGA eğrisi (UV)

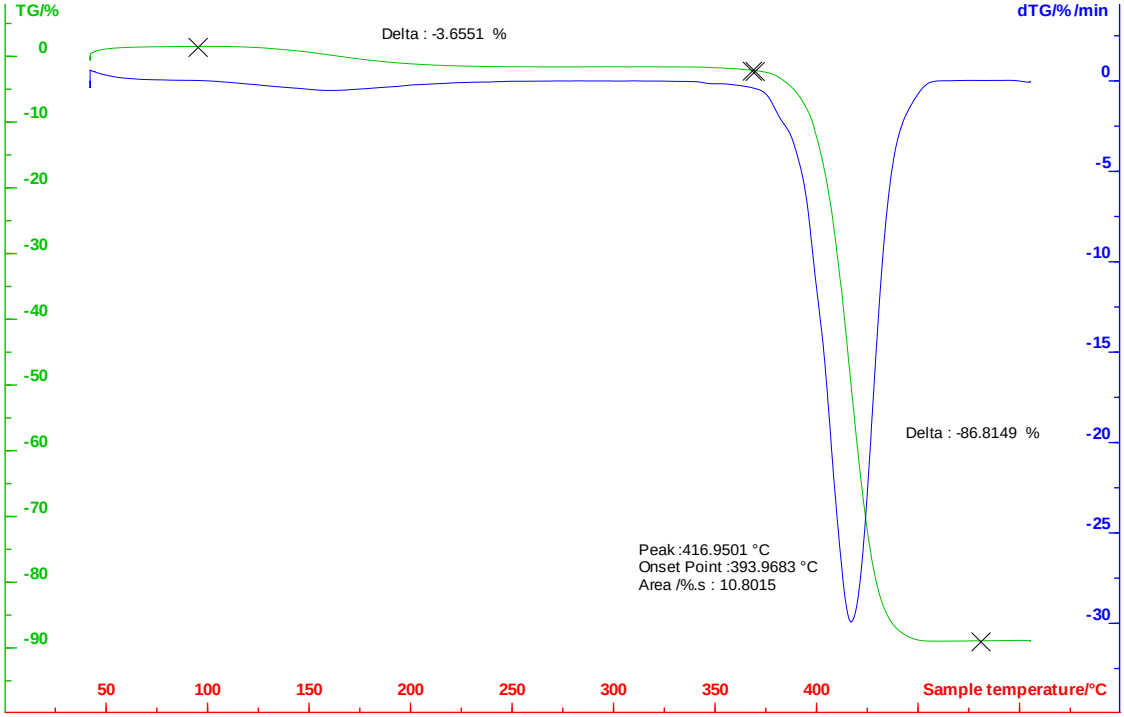
1



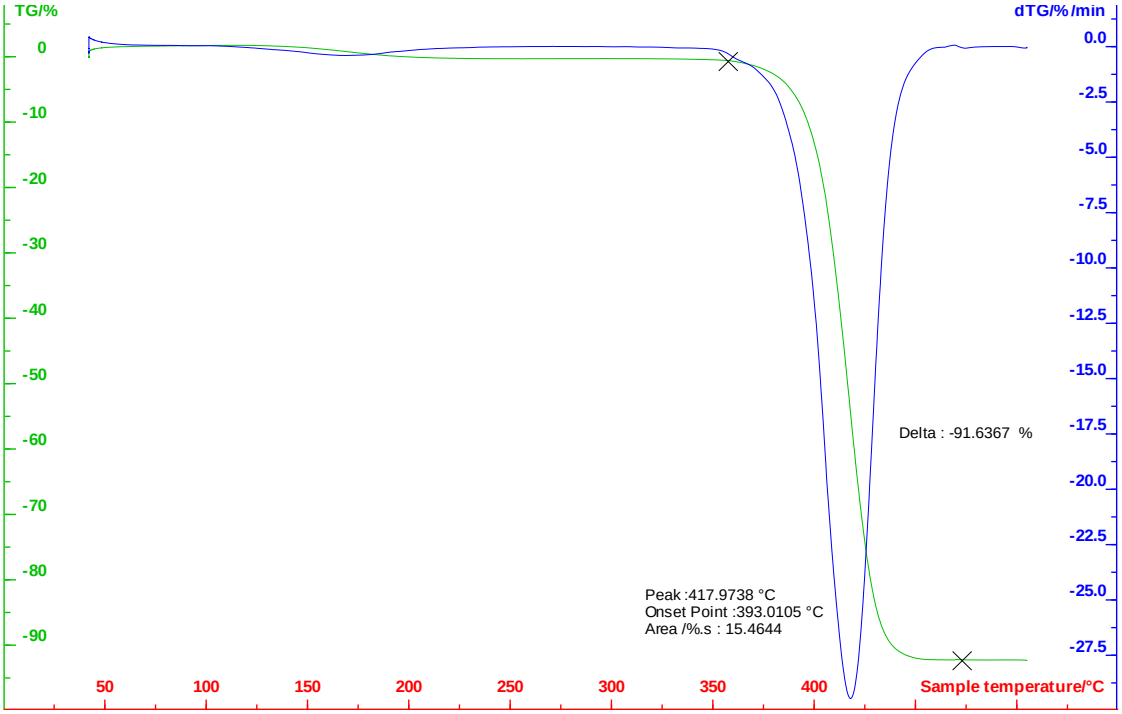
Şekil EK 4.14. Propiyonaldehitle MPS'nin TGA eğrisi



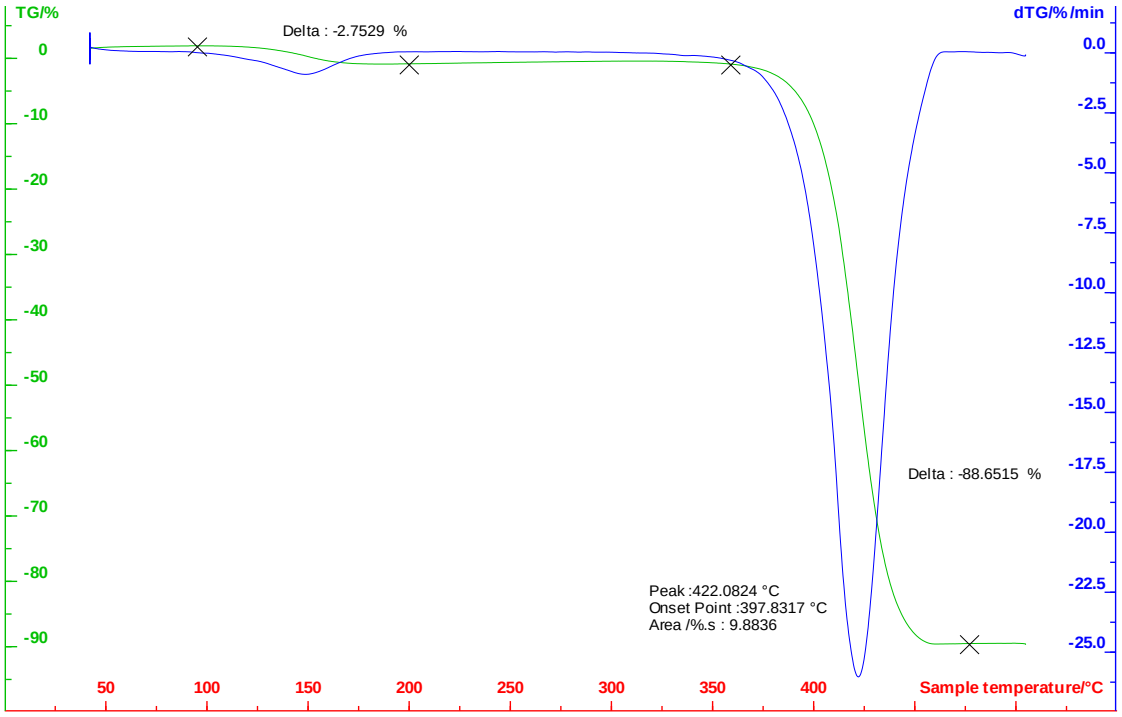
Şekil EK 4.15. Akrolein ile MPS'nin TGA eğrisi



Şekil EK 4.16 Akrolein ile MPS'nin TGA eğrisi (UV)

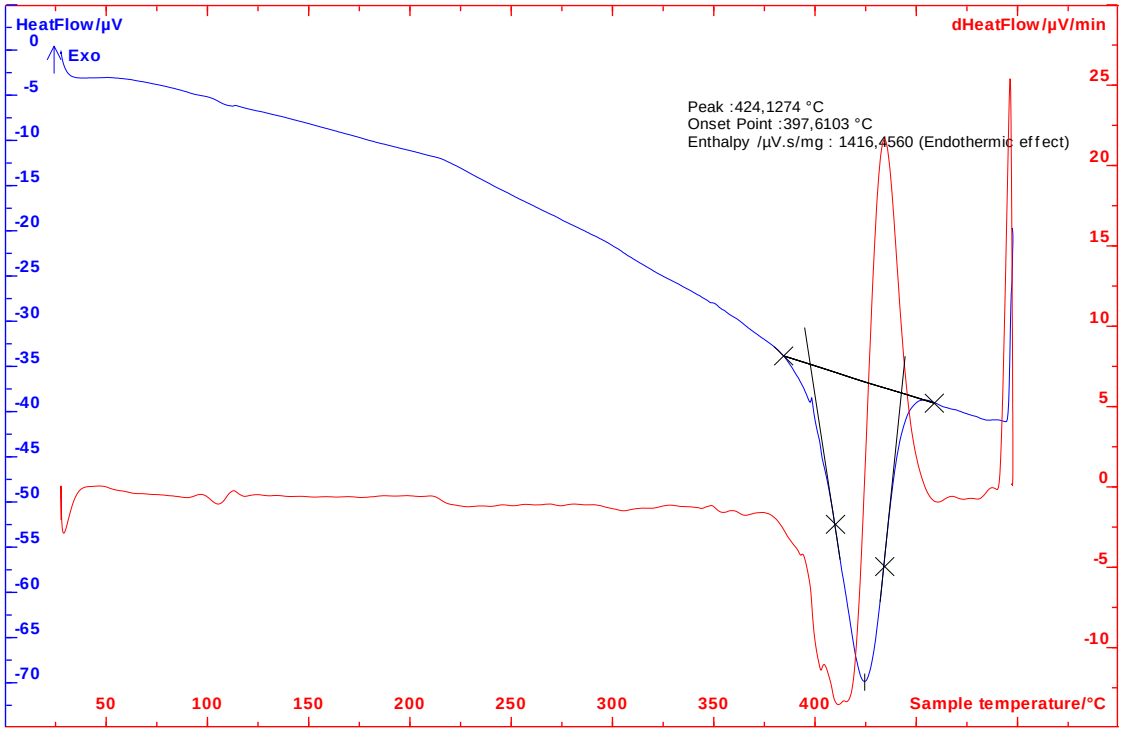


Şekil EK 4.17. Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS'nin TGA eğrisi

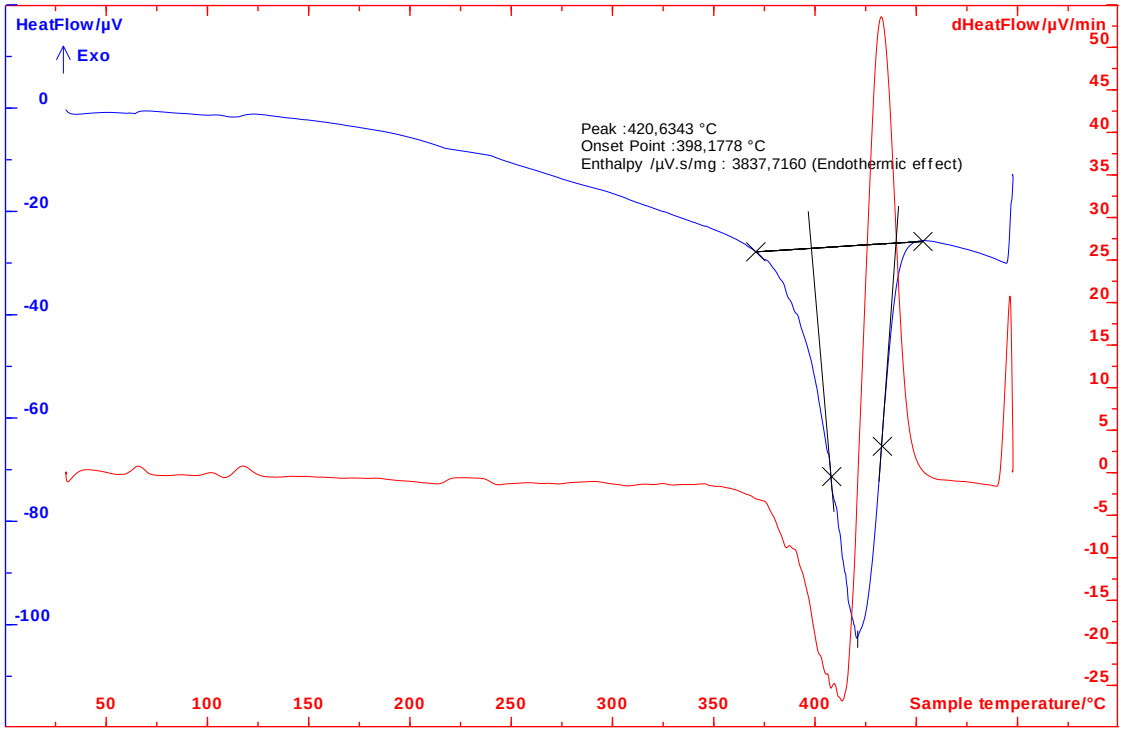


Şekil EK 4.18. Sikloheksenkarboksaldehit ile MPS'nin TGA eğrisi (UV)

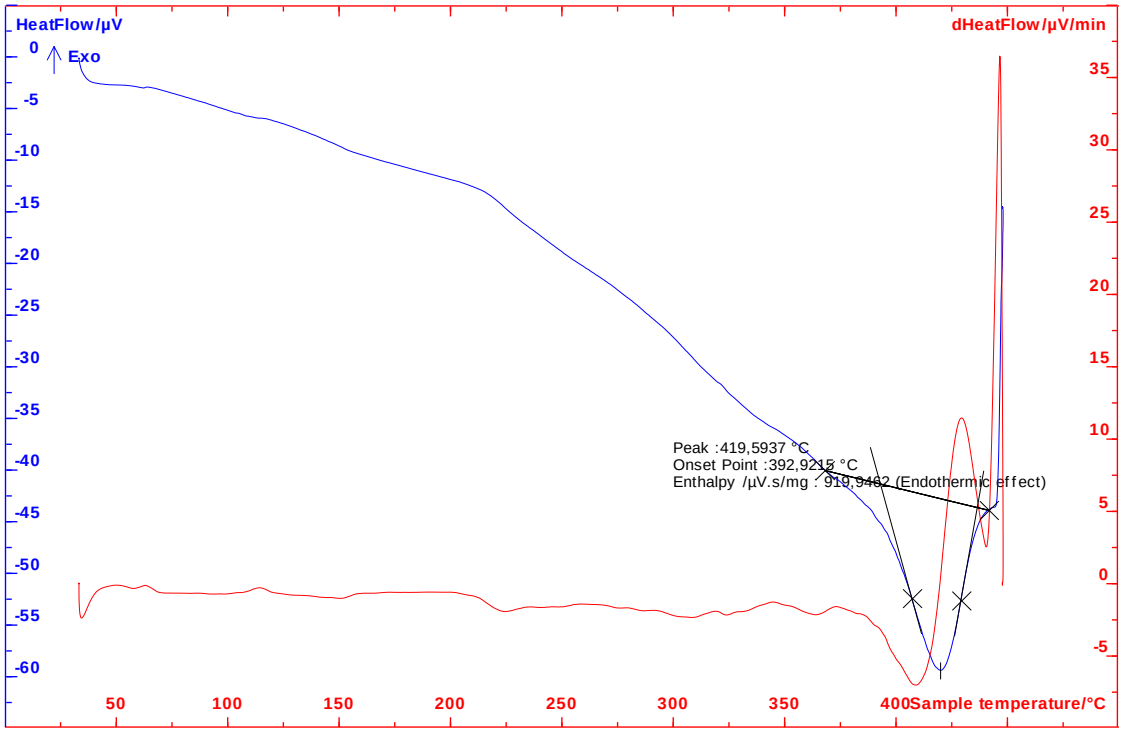
EK-5: DSC Eğrileri



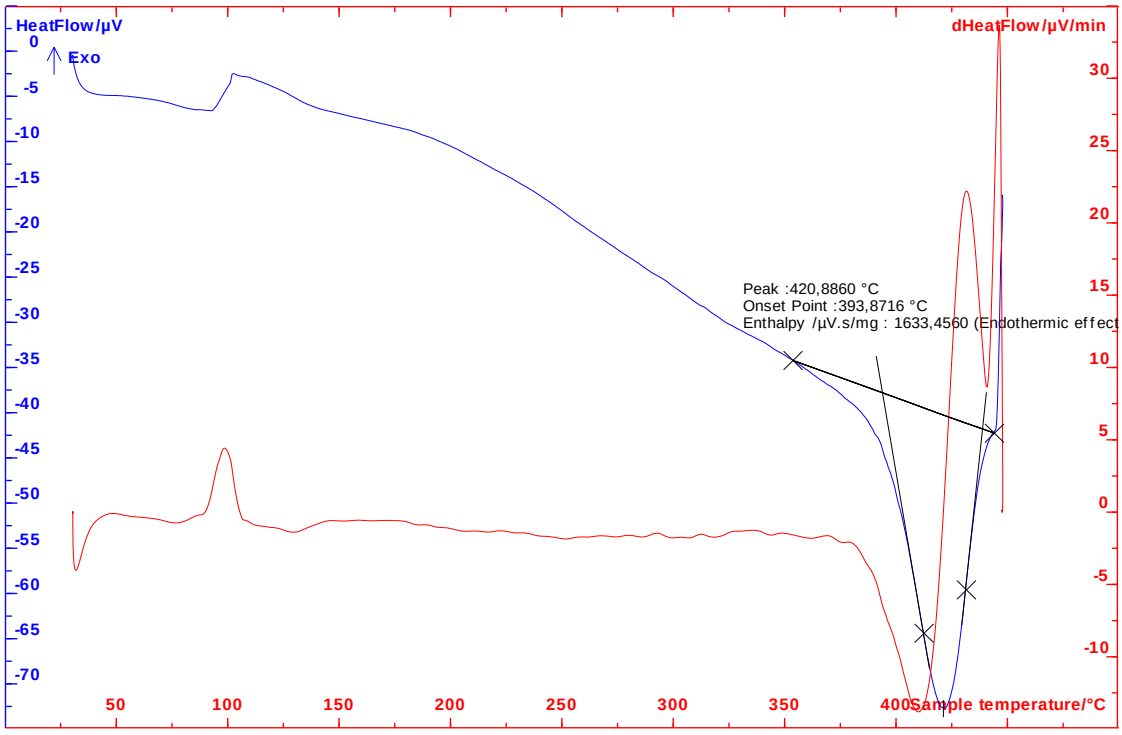
Şekil EK 5.1. Modifiye edilmemiş PS'nin DSC eğrisi



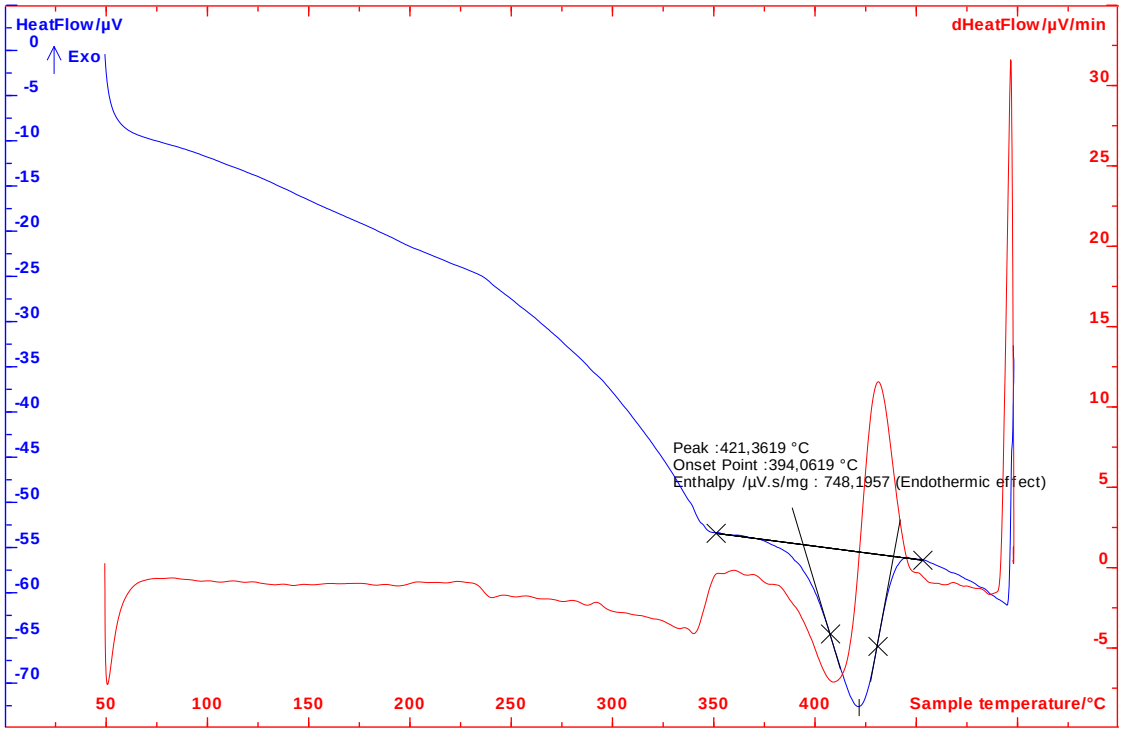
Şekil EK 5.2. APS'nin DSC eğrisi



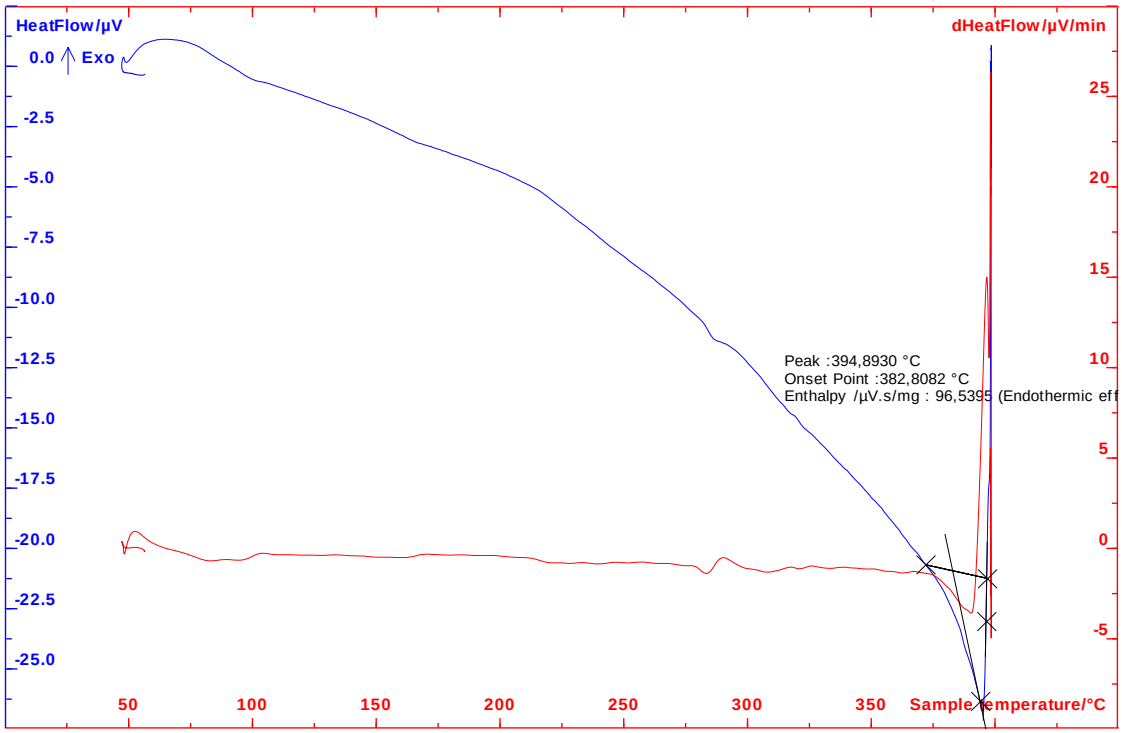
Şekil EK 5.3. Asetaldehitle MPS'nin DSC eğrisi



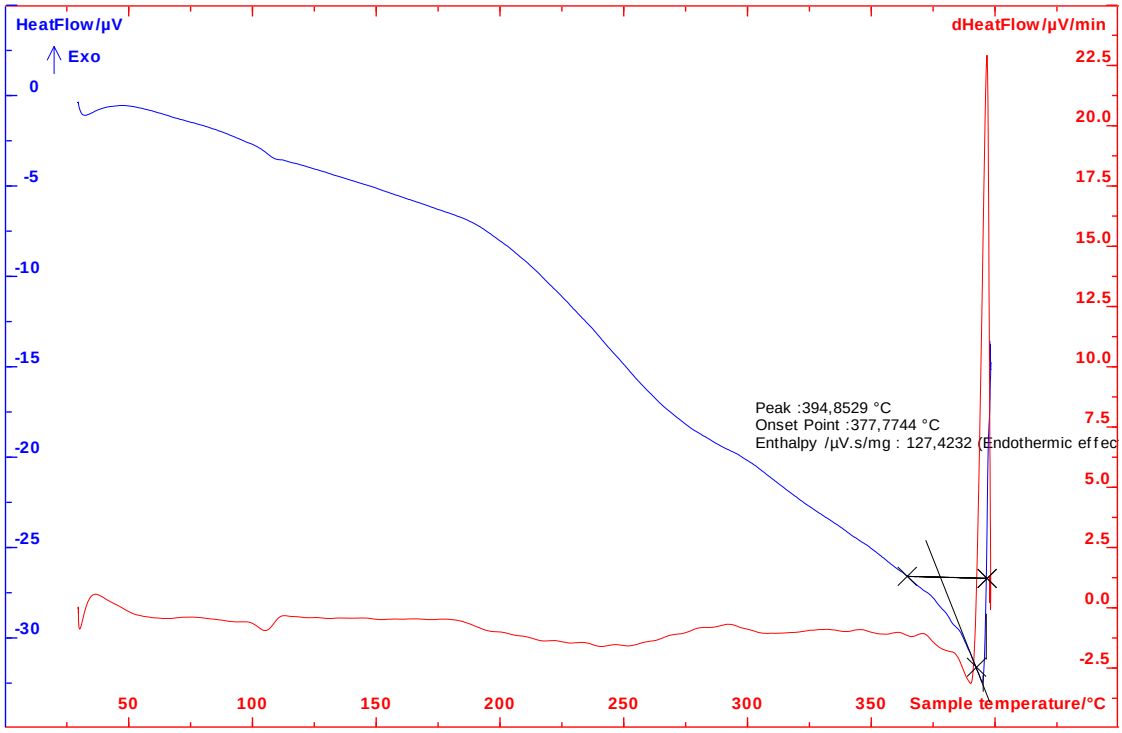
Şekil EK 5.4. Sinnamaldehitle MPS'nin DSC eğrisi



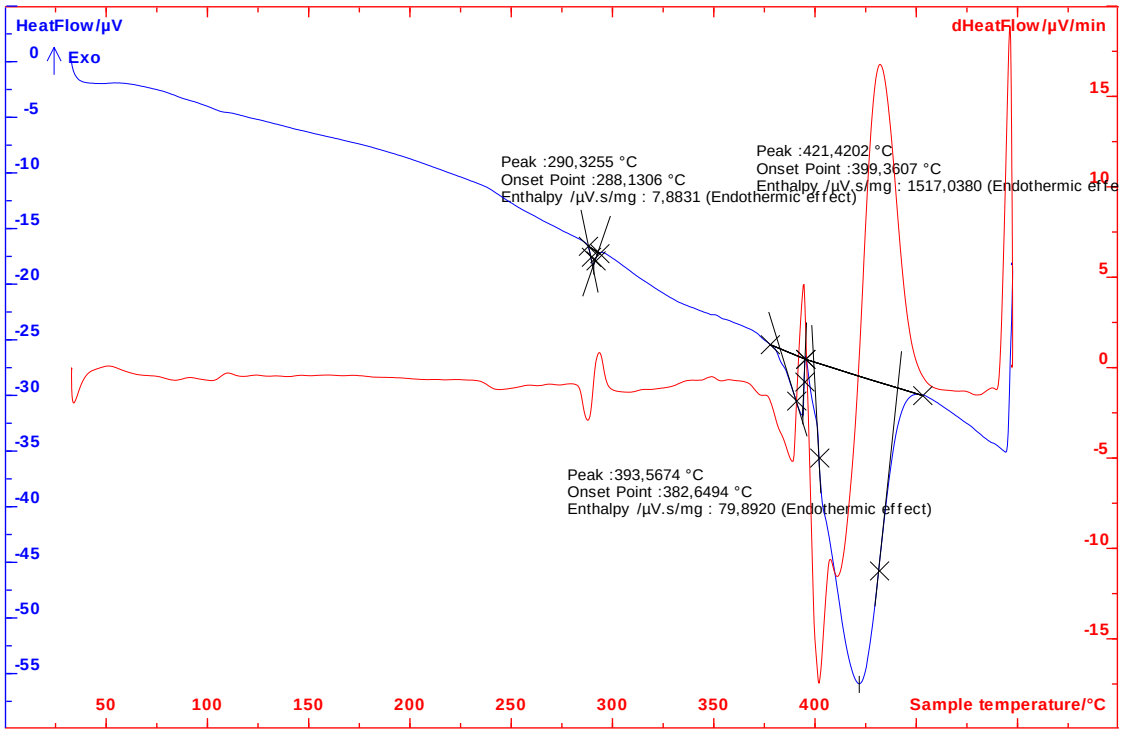
Şekil EK 5.5. 2-Furaldehitle MPS'nin DSC eğrisi



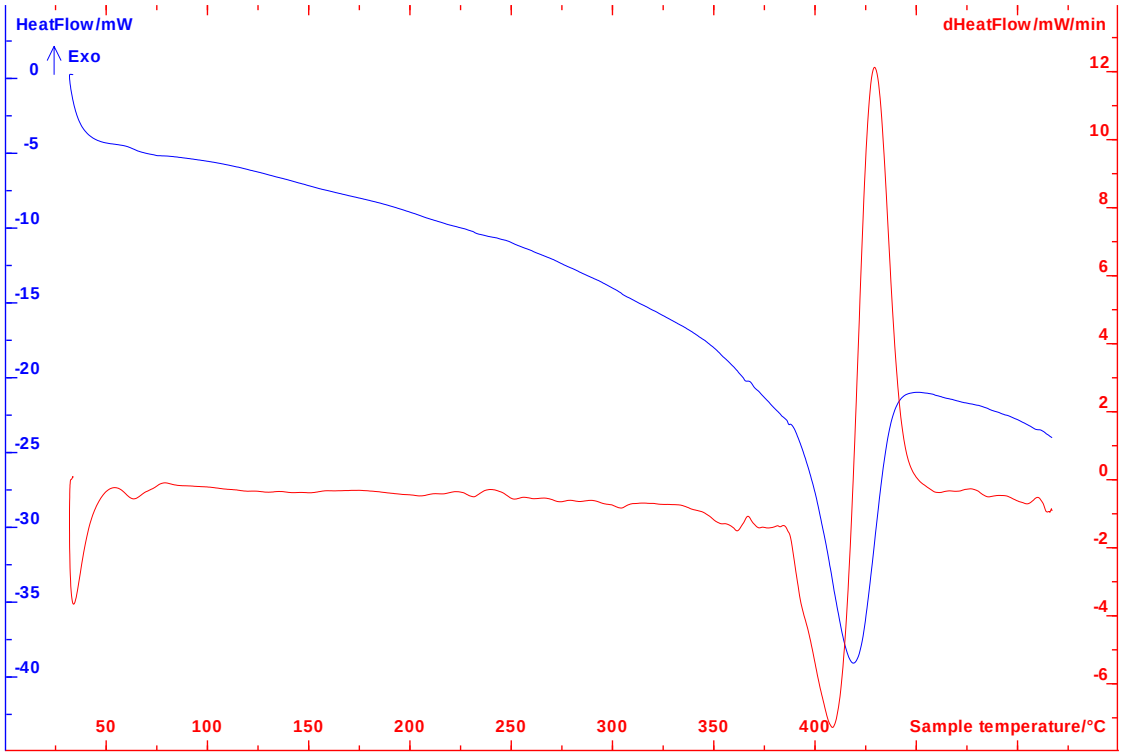
Şekil EK 5.6. Krotonaldehitle MPS'nin DSC eğrisi



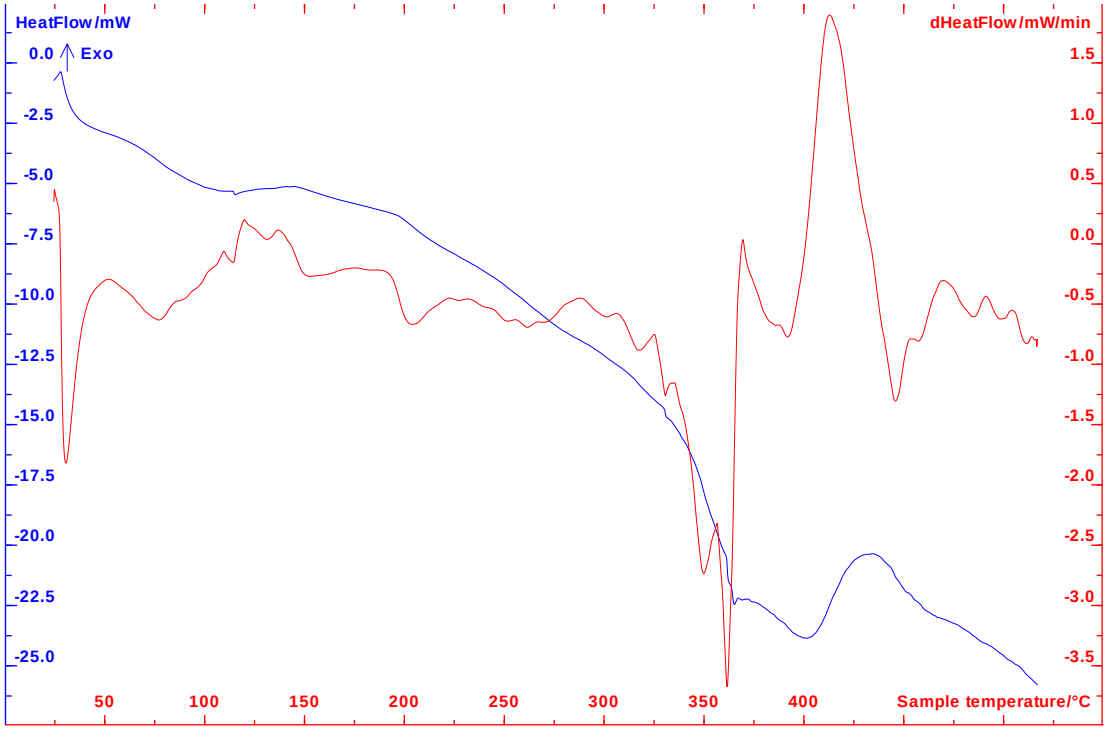
Şekil EK 5.7. Propiyonaldehitle MPS'nin DSC eğrisi



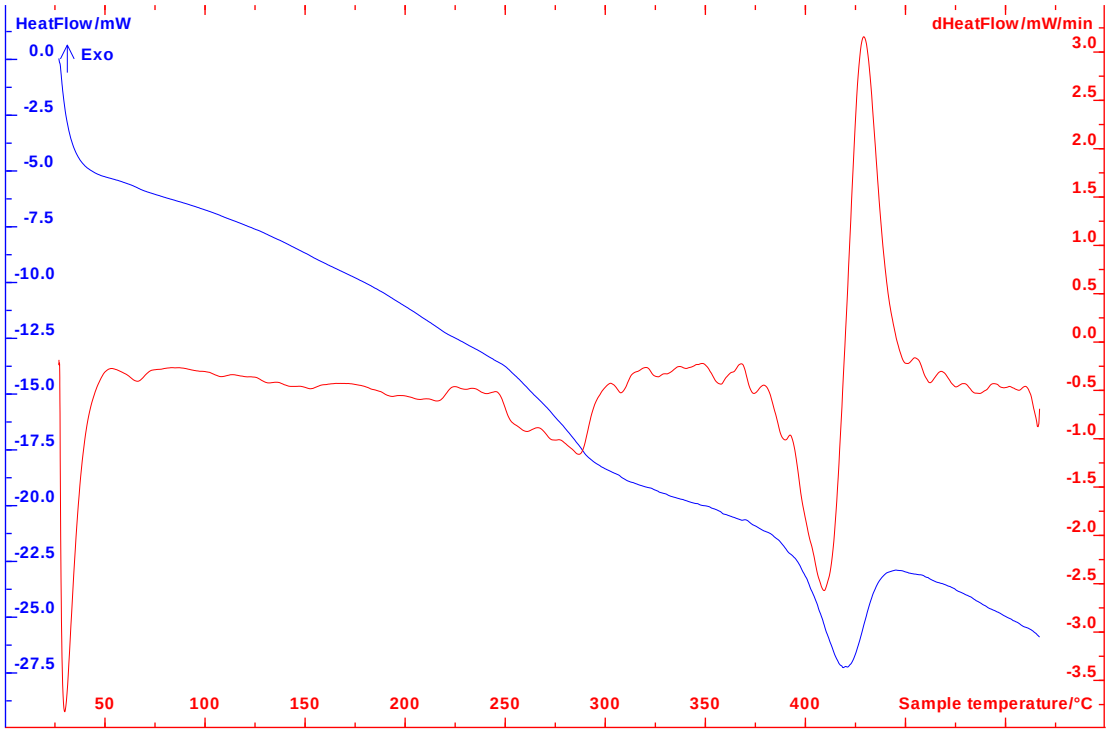
Şekil EK 5.8. Benzaldehitle MPS'nin DSC eğrisi



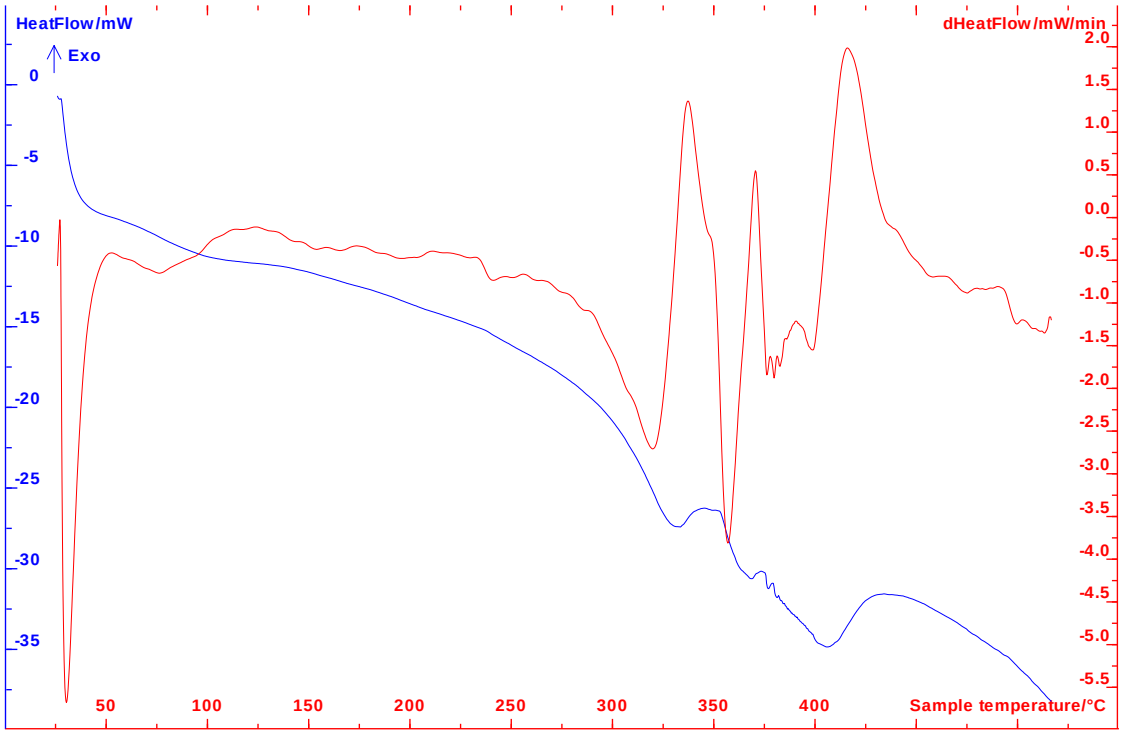
Şekil EK 5.9. Sikloheksenkarboksaldehitle MPS'nin DSC eğrisi



Şekil EK 5.10. Akroleinle MPS'nin DSC eğrisi



Şekil EK 5.11. Krotonaldehitle MPS'nin UV-ışınlamadan sonra DSC eğrisi



Şekil EK 5.12. Sinnamaldehitle MPS'nin UV-ışınlamadan sonra DSC eğrisi

pozitif
fotorezist

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Alaaddin Cerit
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Çumra – 29.07.1980
Telefon : 0332.7127424
Faks : 0332.7127425
e-mail : ceritalaaddin@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Meram Fen Lisesi, Meram, Konya**	**1998**
Üniversite	:	**Ege Üni. Müh.-Mim.Fak.Tekstil Müh.**	**2002**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üni.Fen Bil.Ens.Kimya Müh.A.B.D.**	**2005**
Doktora	:	**Selçuk Üni.Fen Bil.Ens.Kimya Müh.A.B.D.**	**2012**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2002-…	**Selçuk Üni.Ereğli Kemal Akman MYO.**	**Öğr.Gör.**

UZMANLIK ALANI: Polimer kimyası, Tekstil kimyası, Tekstil teknolojisi.

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR

1- Cerit, A., Ahmetli, G., Kurbanlı, R., (2011), Effect of unsaturated keto-groups on physico-mechanical and thermal properties of modified polystyrene, Journal of Applied Polymer Science, 121 (2), 1193-1202 (Doktora Tezinden Üretilmiştir).

2- Ahmetli, G. and Cerit, A., (2007), Effects of functional groups on the thermal properties of modified polystyrene, Journal of Applied Polymer Science, 104 (4), 2549-2553 (YL Tezinden Üretilmiştir).

3- Kurbanlı, R., Ahmetli, G., Cerit, A., (2006), Polifonksiyonel gruplu polistirenlerden agresif şartlara dayanıklı polimerik boya kaplamalar eldesi, 6. Uluslararası Boya, Vernik, Mürekkep ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi ve Fuarı, 17-19 Mayıs 2006, İstanbul, 277-281.

4- Kurbanlı, R., Yazıcıgil, Z., Koçak, A. and Cerit, A., (2005), Thermal analysis of modified polystyrenes including epoxy groups, 5th International Symposium: Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, 20-24 June 2005, St.Petersburg, O-044 (YL Tezinden Üretilmiştir).

5- Kurbanlı, R., Koçak, A., Yazıcıgil, Z., and Cerit, A., (2005), Research of thermostability of polystyrenes modified by organic anhydrides, 5th International Symposium: Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, 20-24 June 2005, St.Petersburg, P-004 (YL Tezinden Üretilmiştir).