T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİSTİRENİN BAZI HALKALI ANHİDRİTLERLE MODİFİKASYONU VE ONLARIN ESTERLEŞME REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

İbrahim Levent ÖNDER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2009

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİSTİRENİN BAZI HALKALI ANHİDRİTLERLE MODİFİKASYONU VE ONLARIN ESTERLEŞME REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

İbrahim Levent ÖNDER

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Ahmet OKUDAN
2009, 76 Sayfa

Jüri : Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN

Bu çalışmada öncelikle polistirenin bazı halkalı anhidritlerle Lewis asidi $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ katalizörü ortamında Friedel-Crafts reaksiyonuna göre kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon için önceden belirlenen optimum şart kullanılmıştır.

Elde edilen karboksil gruplu modifiye polistirenler çeşitli alkollerle etkileştirilerek esterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Esterleşmede kullanılan her bir alkol için önceden belirlenen optimum şartda çalışılmıştır.

Elde edilen bütün ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmış olup, polistirenin aromatik halkasına bağlanan karboksil grubu miktarı ve onların esterleşme miktarları volumetrik olarak tayin edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Polistiren, modifikasyon, esterleşme.

ABSTRACT

THESIS OF MASTER OF SCIENCE

THE MODİFİCATİON OF POLYSTRENES WİTH SOME RİNGED ANHYDRİDES AND THE STUDY OF THEİR ESTERİFİCATİON REACTİONS

İbrahim Levent ÖNDER

Selcuk University
Institue of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ahmet OKUDAN
2009, 76 page

Jury : Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Assoc. Prof. Dr. Şeref ERTUL
Assoc. Prof. Dr. Ahmet OKUDAN

In this study, Primary modification of polystrene was carried out with some ringed anhydrides in the presence of lewis acid $\left[BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2\right]$ catalyst in accordance with Friedel-Crafts reaction. The optimum conditions that was predetermined was used for this reaction.

The modified polystrenes with carboxyl group that were obtained were interacted through various alcohols and their esterification reactions were realized. The study was conducted in the optimum reaction condition predetermined for each alcohol to be used in esterification.

The structures of all the products obtained were analyzed through the use of spectroscopic methods and the amount of carboxyl group of polystrenes linked to aromatic ring and the amount of their esterification were assigned volumetrically.

KEYWORDS: Polystyrene, modification, esterification.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN'ın yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma ayrıca Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE BAP 09201020 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca maddi manevi her türlü desteği benden esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN'a saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarımın çeşitli aşamalarında bana yardımcı olan Mehmet BÜYÜKSARI, İsmet CEYLAN ve Hacer AZAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca Kimya Bölümü Depo görevlilerine ve Kimya Bölümünün diğer bütün üyelerine teşekkür ederim.

İbrahim Levent ÖNDER

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
TABLOLAR LİSTESİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler 2
1.1.1. Polimerlerin Kimyasal Özellikleri 7
1.1.2. Polimerlerin Termal Özellikleri 7
1.1.3. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri 9
1.1.4. Polimerlerin Kaplama Özellikleri 12
1.2. Polimerleşme Reaksiyonları 14
1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu 16
1.2.2. Katılma Polimerizasyonu 16
1.2.3. Polimerlerin Kimyasal Reaksiyonları 18
1.2.3.1. Dönüşüm (Çevrilme) reaksiyonları 21
1.2.3.2. Aşı veya Graft polimerleşmesi 22
1.3. Aromatik Polimerler 23
1.3.1. Polistirenin Özellikleri 25
1.3.2. Polistirenin Modifikasyonu 26
1.4. Polimerlerin Kullanım Alanları 27
1.4.1. Nanoteknoloji Alanında Kullanım Alanları 27
1.4.2. Otomotiv Sektöründe Kullanım Alanları 28
1.4.3. Tarım Sektöründe Kullanım Alanları 28
1.4.4. Tekstil Sektöründe Kullanım Alanları 30
1.4.5. Sağlık Sektöründe Kullanım Alanları 30

1.4.6. Diğer Sektörlerde Kullanım Alanları 31
1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı 31
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 33
3. MATERYAL VE METOD 46
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 46
3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler 47
3.3. Polistirenin Anhidritle Kimyasal Modifikasyonu 47
3.4. Polistirene Bağlanan Karboksil Grubu Miktarının Tayini 47
3.5. Karboksil Gruplu Modifiye Polistirenin Esterleştirilmesi 48
3.6 Esterleşme Verim Tayini 49
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA 51
5. SONUÇ 67
6. KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 76
EKLER

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1 Farklı Anhidritler Kullanılarak Elde Edilen Modifiye Polistirenlerdeki mg ekv KOH Miktarları 53

Tablo 4.2 Farklı Anhidritler Kullanılarak Elde Edilen Modifiye Polistirenlerdeki % COOH Gurubu Miktarları 54

Tablo 4.3 Farklı Anhidritler Kullanılarak Elde Edilen Modifiye Polistirenlerdeki Tekrarlanan Birim Değerleri (m) 55

Tablo 4.4 Farklı Anhidritler Kullanılarak Elde Edilen Modifiye Polistirenlerdeki Bağlanan % Karboksil Gurubu Miktarları 55

Tablo 4.5 Karboksil Gruplu Modifiye Polistirenlerin Esterleşme Reaksiyonuna Giren % COOH Gurubu Miktarları ve % Esterleşme Verimleri(% EV) 59

Tablo 4.6 Modifiye Polistirenlerin 2-Propanol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri 60

Tablo 4.7 Modifiye Polistirenlerin 1-Propanol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri 60

Tablo 4.8 Modifiye Polistirenlerin t-Bütanol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri 61

Tablo 4.9 Modifiye Polistirenlerin n-Amil alkol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri 61

Tablo 4.10 Modifiye Polistirenlerin İzo-Amil Alkol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri 61

Tablo 4.11 Modifiye Polistirenlerin Etil Alkol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri 62

Tablo 4.12 Modifiye Polistirenlerin Metil Alkol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri 62

1. GİRİŞ

Polimerler yüksek molekül ağırlığına sahip olup büyük makro moleküllerden oluşmuş maddelerdir. Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yüzyılın ortalarında başlamış ancak önemli gelişmeler 20. yüzyılda kaydedilmiştir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer moleküllerin polimer moleküller elde edilmesine neden olan reaksiyonlar polimerizasyon olarak adlandırılır. Polimerlerin kimyasal dönüşümü (çevrilme) reaksiyonları ile yeni polimerlerin sentezi son yıllarda büyük önem kazanmaktadır. Polimerlerin özelliklerini iyileştirmek, yeni polimerler sentezlemek, kullanım alanlarını genişletmesi için polimerlerin reaksiyonları yapılmaktadır (Bağda, 1976).

Günümüz taleplerini karşılayabilen polimer materyallerine olan ihtiyacı karşılamak maksadıyla yapılan bu araştırmalarda elde edilen polimerik maddeler ticari olarak kullanılmakta hayatın her alanında insanoğluna hizmet etmekte ve polimerlerin önemli bir grubunu oluşturmaktadır. Polimerik maddeler döşemelik, taşıtların gövde panelleri, bina şekillendirme yüzey kaplama, sağlık malzemeleri, gemi yapımı, cihazların muhafaza kılıfları gibi alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptirler.

Polimerlerin çoğu genellikle 5.000–250.000 molekül ağırlığı aralığında bulunurlar. Uçucu değildirler, her zaman iyi çözünmezler ve iri moleküllüdürler. Polimer zincirlerinde genellikle reaksiyon etkinliği olan işlevsel gruplar var olduğundan polimerler monomerlerindekine benzer nitelikli reaksiyonlar verebilirler. Sonuç olarak hem polimer özellikleri değişir hem de yeni polimerler sentezlenmiş olurlar (Baysal, 1981). Polimerlerin mol kütlesi çok büyüktür. Mol kütlesini ifade eden bu sayı bir polimer örneğindeki tüm zincirlerin kütlesini değil, birbirinden farklı büyüklükteki zincirlerin ortalama mol kütlelerini ifade eder (Hazer, 1993).

Polimer konusundaki ilk çalışmalar, 1839 yılında Goodyear'in kauçuğu kükürtle volkanize ederek Eboniti elde etmesiyle başlamıştır. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı, lastiklerin ve benzeri ürünlerin üretimi başlamıştır. 1800 yılında polietilenglikol, 1879 yılında izopren, 1880'de metakrilik

asit polimerleştirildi. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuşlardır. Böyle maddelere bugün için yarı sentetik maddeler denmektedir. 1907 yılında Bakeland fenol-formaldehitten %100 sentetik olan Bakalit'i elde etmiştir. 1920 yılında Staudinger, polistiren ve polioksietilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri öne sürdü. 1929 yılında Almanya'da polistiren elde edilmiştir. Amerika'da Crothers ve arkadaşları poliadisyon ve polikondensasyon reaksiyonlarını başararak çeşitli polimerleri elde etmişlerdir. Böylece Staudinger ve Carothers bugünkü polimer kimyasının temelini atmış oldular.

Doğal polimerler insanların giyim, barınma ve yiyecek ihtiyaçlarına çok eskiden beri cevap vermektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından ileri gelen, yüksek viskozite, elastik ve plastik (şekil verebilme, kalıplanabilme) özellikleri, yüksek sıcaklığa ve darbeye dayanıklılığı, ayrıca korozyona karşı dayanıklılığı ve yüksek dielektrikliliğine sahip olması polimerlerin başlı başına bir bilim dalı olarak incelenmesini gerekli kılmıştır.

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler en basit tanımıyla çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla bağlanan, uzun zincirli yapıda olan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler çok sayıda monomerden oluşmaktadır. Polimer yapı birimleri monomerlere eşit ya da hemen hemen eşittir (Baysal, 1994). Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir.

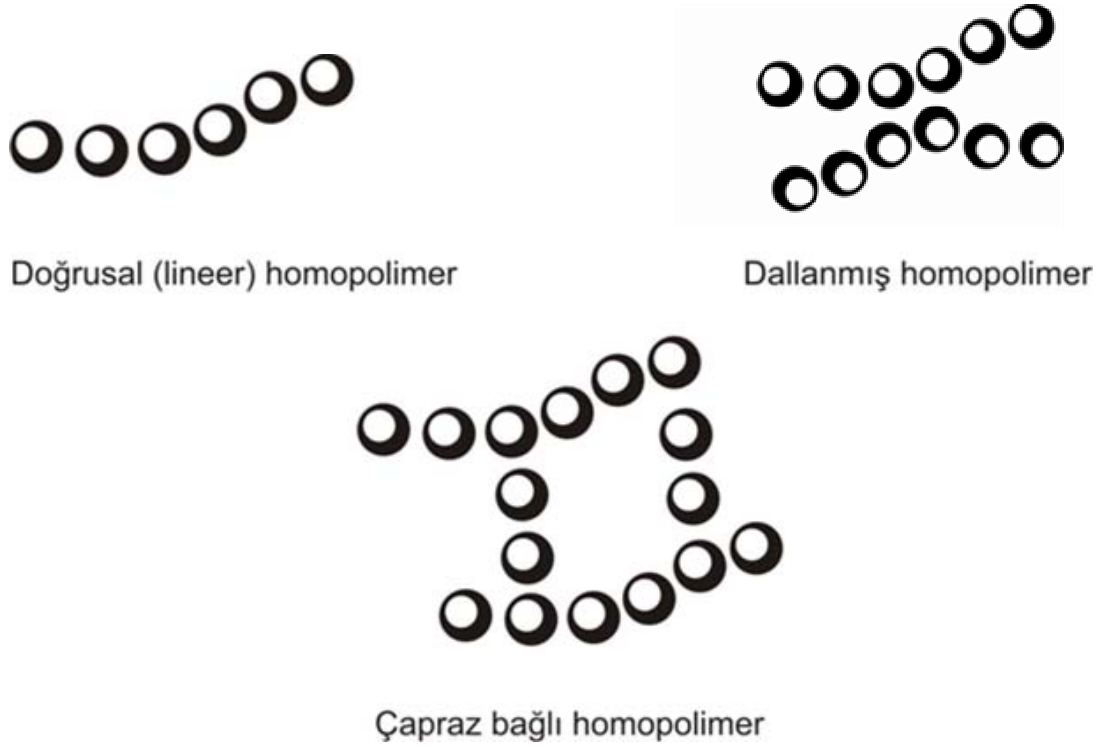
Polimerik maddeler; katı, sıvı ve çözelti halinde kullanılırlar. Bütün bu hallerde değişik polimer yapılarının bulunabilme ihtimali son derece yüksektir. Yapı ile termal, mekanik ve diğer fiziksel özellikler yakından ilgilidir. Polimer yapılarının bölümlendirilmesinde ve polimer yapısı ile fiziksel ve mekanik özellikler arasındaki ilişkinin incelenmesinde molekül yapısının iki farklı yönünü incelemekte yarar vardır. Bunlar kimyasal bileşim ve moleküler mimaridir.

Kimyasal bileşim terimi; polimerde yinelenen birimleri, bir başka deyişle yerel yapıyı tanımlar. Polimerin kimyasal formülü ve adı kimyasal bileşimle

belirtilir. Moleküler mimari terimi ise makromolekülün yapısın tümü ile kapsar. Polimerin dorusal, dallanmış ya da üç boyutlu bir ağ örgüsü oluşuna göre yapısal düzen değişmektedir.

Polimerlerin molekül kütlesi farklı büyüklükteki moleküllerin molekül kütlelerinden oluşan ortalama bir değerdir. Bu nedenle polimer için molekül kütlesi değil ortalama molekül kütlesi kavramı kabul edilmiştir(Basan, 2001).Yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından ileri gelen yüksek viskozite, sünebilme ve şekil verebilme, kalıplanabilme özellikleri polimerlerin aynı zamanda malzeme olarak kullanılabilmelerine de imkân sağlar. Burada çok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirine yapışması polimer maddenin malzeme olarak kullanılmasının ilk sebebidir. Yüksek viskozite, elastik ve plastik özellikler moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu olarak ortaya çıkar.

Polimerler monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucunda meydana gelen makromoleküllerdir. Monomerler, polimerleri oluşturmak üzere zincirler şeklinde bir araya gelip, kimyasal olarak bağlanabilirler. Bu yolla lineer, dallanmış, ağ yapılı polimerler oluşabilir. Polimerler, büyük moleküller olarak bir arada genellikle kovalent bağlarla tutulurlar. Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler birbirinin tıpatıp aynısı moleküller olabileceği gibi iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilir. Bir polimer molekülünde bulunan ortalama monomer ünitesiyle sayısına polimerizasyon derecesi denir. Tek tür tekrar ünitesiyle oluşan polimerler homopolimer olarak adlandırılırlar. Homopolimerler lineer, dallanmış veya çapraz bağ yapıda olabilirler. Bunlar Şekil 1.1'de görülmektedir. İki farklı tekrar ünitesine sahip polimerler kopolimer, üç ayrı tür tekrar ünitesi içerenler ise terpolimer olarak adlandırılır.



Şekil 1.1- Homopolimer türleri

Kopolimerler dört grupta toplanabilir:

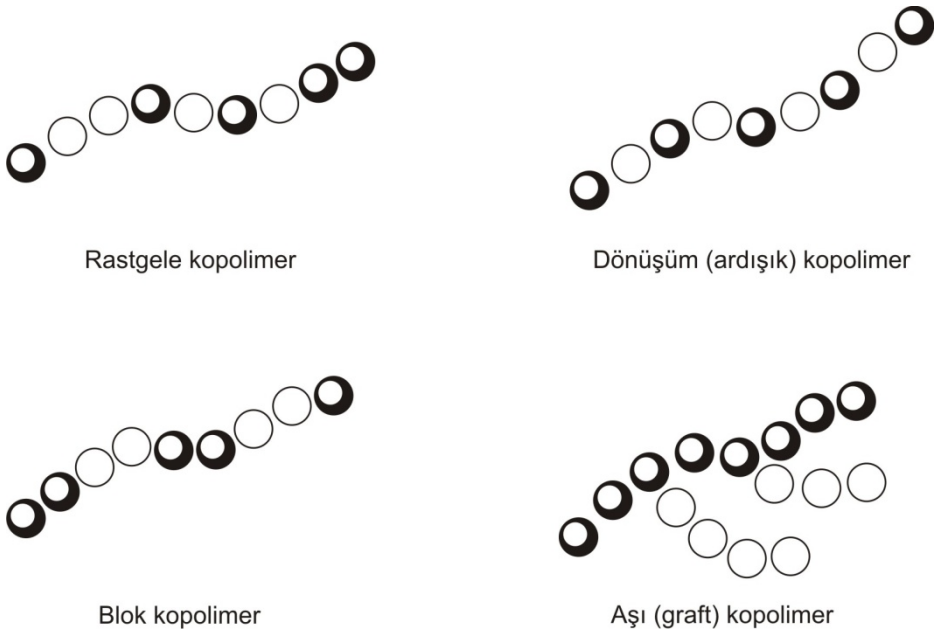
1) Rastgele kopolimer: İki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri rastgele dizilmiştir.

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

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

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

Kopolimer türleri şematik olarak Şekil 1.2'de görülmektedir.



Şekil 1.2- Kopolimer türleri

Polimerlerin basit maddelerden farkları ise şu şekilde sıralanabilir;

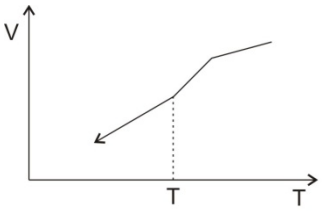
- Küçük moleküllü maddeler (monomerler) genellikle gaz veya sıvı haldedirler, polimerler ise büyük moleküllü oldukları için katı ve genellikle serttirler.

- Küçük moleküllü bileşikler genellikle çözücülerde kolay çözünürler. Polimerler ise hem zor çözünürler hem de çözünme şekilleri küçük moleküllü bileşiklerden tamamen farklıdır. Çözücü molekülleri polimer moleküllerinden çok küçük olduğu için, önce polimerin içine diffüziye olurlar. Bu sebeple polimer şişer, polimerin hacmi 1.000 kat kadar artar. Bunun neticesinde mokromoleküller arasında olan bağ kuvvetleri zayıflar ve makromoleküller birbirinden ayrılarak çözeltiye geçerler.

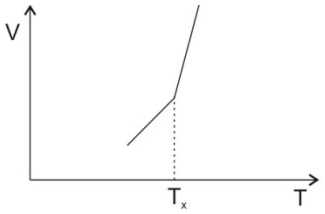
- Küçük moleküllü bileşiklerin çözeltileri şeffaf olduğu halde, polimerlerin çözeltilerinde ışığın dağılması gözlenir.

- Küçük moleküllü bileşiklerin kristalleşmesi genellikle kolay ve belli bir sıcaklıkta olduğu halde polimerlerin kristalleşme işlemi çok zor ve geniş bir sıcaklık aralığında olmaktadır. Polimerlerin kristalleşme işleminde sıcaklığın azalması ve sistemin viskozitesinin artması sebebiyle makromoleküller kendi hallerini zor

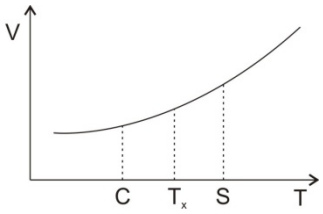
değiştirirler. Bunun için polimerler eriyik halinden katı haline dönüştüklerinde amorf maddelerde olduğu gibi camlaşma hali görülür, bunlardan farklı olarak polimerlerin camsılaşma hali geniş sıcaklık aralığında olur. Bu camlaşma sıcaklığı polimerik maddelerde önem taşır ve bunun üzerinde polimere şekil verilebilir.



Şekil 1



Şekil 2



Şekil 3

Küçük moleküllü bileşiklerin kristalleşme sürecinde sıcaklık azaldıkça moleküller birbirine yakınlaşır ve sistemin hacmi azalır. Hacmin böyle düz bir şekilde değişmesi maddenin ani olarak sıçrayışıyla sıvı halden kristal haline dönüşümüne kadar devam eder (Şekil 1). Bazı hallerde maddenin sıvı halinden kristal haline dönüşümü bozulur ve camsılaşma süreci başlar. Bu tür değişiklikler amorf maddelere aittir (Şekil 2). Şekil 3'de ise polimerlerin kristalleşme süreci görülmektedir.

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

- Polimer çözeltilerinden veya eriyik hallerinden ince tabakalar meydana getirilebilir.

Polimerler bu özelliklerinden dolayı teknikte büyük önem taşırlar. Polimerler sertliğine, yüksek sıcaklığa ve darbeye dayanıklılığına, yüksek dielektrikliğine, korozyona karşı dayanıklılığına göre geniş kullanım alanına

sahiptirler. Plastik malzemelerin, sentetik liflerin, sentetik kauçuğun, boyaların vb. üretimi hızla artmıştır(Mehmedov, 1981).

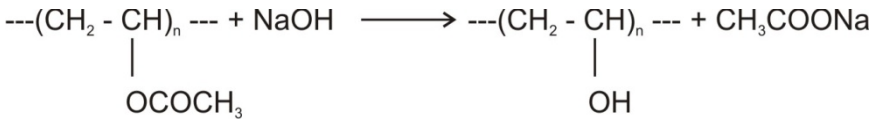
1.1.1. Polimerlerin Kimyasal Özellikleri

Polimerlerin kimyasal özellikleri hiç şüphesiz yapılarına bağlı olacaktır. Bir polimer yapısında bulunan fonksiyonel grupların reaksiyon kabiliyetinin polimerlerin molekül ağırlığına bağlı olmadığı kabul edilir. Bu fonksiyonel gruplar molekülün neresinde bulunursa bulunsun kendilerine özgü reaksiyon vermelidirler.

Genel bir kural olarak bir polimerin herhangi bir madde ile reaksiyona girme yatkınlığı, küçük molekül ağırlığında olan ve polimer yapısındaki mer'e benzeyen bir maddenin o maddeye karşı reaksiyon yatkınlığı aynıdır.

Bunu daha açık hale getirmek için örnekleyelim; n-hekzan oda sıcaklığında kuvvetli asit ve bazlardan etkilenmez. Polietilen yapı bakımından n-hekzana benzediğinden oda aynı sıcaklıkta kuvvetli asit ve bazlardan etkilenmez.

Esterlerin verdiği reaksiyonlara tamamen benzer şekilde polivinil asetat, seyreltik asit ve alkalilerle etkileştirilince hidrolize uğrar.



Polimerlerin kimyasal reaksiyonu küçük moleküllü bileşiklerin reaksiyonları ile aynıdır ancak polimer moleküllerinin çok büyük olmaları ve fonksiyonel grupların çok olmaları nedeniyle onların girebildiği reaksiyonlarda bazı özel durumlar gerektirir. Polimer moleküllerinin reaksiyonları küçük moleküllü bileşiklerin reaksiyonlarına göre daha yavaştır ve polimer molekülündeki fonksiyonların tamamı reaksiyona girmez (Kurbanova, 1996).

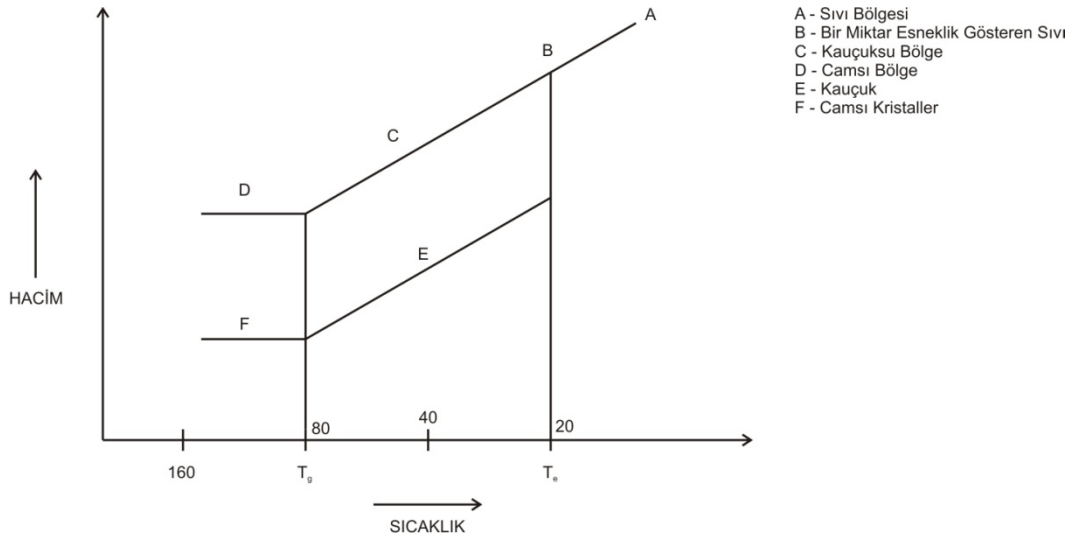
1.1.2. Polimerlerin Termal Özellikleri

Doğrusal bir polimer yeterince yüksek sıcaklıkta amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbirleri içerisine giren yumak görümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar.

Yeterince düşük sıcaklıkta ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katışabilir. Bunlardan biri kristallenme öbürü ise camsılaşmadır. Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı kristal yada amorf olması ile yakından ilişkilidir (Bağda, 1976).

Sıcaklığın yükselmesi bütün polimerlerin özelliklerinde değişmeler meydana getirir. Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg) genellikle polimer molekülünde yer alan merlerin harekete başlaması ile ilgili bir sıcaklıktır. Bir polimerde çok değişik hareketler söz konusu olduğundan Tg kesinlikle bilinen bir sıcaklık değildir. Daha ziyade polimerlerin sert ve kolayca kırılabilir bir hal aldığı sıcaklık olarak tanımlanır.

Düzgün bir molekül yapısı gösteren sıcak bir organik bir polimer soğutulursa erime noktası (Te) sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenmeye başlar ve genellikle bir miktar amorf madde ihtiva eden polikristal bir kütle haline gelir. Organik polimer hızla soğutulursa, polimerlerin çoğu kristallenmeksizin Te sıcaklığının altına inebilir. Bu durumda aşırı soğumuş bir madde elde edilir. Molekülün dönüp bükülme hareketleri devam ettiği için polimer sert değildir. Sıcaklık daha da düşürülürse, molekülün hareketleri git gide yavaşlar ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) altında durur. Artık polimer; sert, kırılgan, camsı bir katı durumunda alır.



Tg sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri farklı olur. Tg sıcaklığının altında kristallenen polimer, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. Tg ve Te sıcaklıkları arasında kristallenen polimerde kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunurlar. Böyle bir madde kırılgan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Tümü ile amorf polimerler sadece Tg, tümü ile kristaller polimerler sadece Te geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu Te sıcaklığında bir miktar kristallendiği için genellikle bir polimerde her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir.

Bütün amorf polimerler çok düşük sıcaklıkta cam gibi sert ve kırılgan bir özellik gösterirler. Polimerler düşük sıcaklıkta, yüksek sıcaklıktaki durumlarına göre daha sıkı istiflenmiş olup genleşme katsayıları küçüktür. Tg sıcaklığı, polimer içindeki kristal polimer oranına bağlı değildir. Polimer içerisindeki amorf kısmın karakterine bağlıdır. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, kristal polimerlerin erime noktasından daha düşüktür.

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılgandırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarında dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (Te) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler (Baysal, 1994)

1.1.3. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

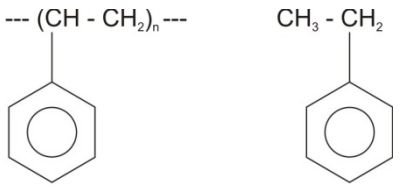
Polimerler oda sıcaklığında katıdırlar. Lineer ve dallanmış polimerler, sıcaklığın yükselmesi ile viskozitesi çok büyük sıvı haline dönüşür. Kros bağlı ve üç boyunlu ağ yapıda olan polimerler çok zor erir veya hiç erimezler. Sıcaklığın etkisi ile molekül ağırlığı daha küçük olan maddelere parçalanırlar. Bu olaya degrasyon denir.

Polimerlerin molekül ağırlığı belli değere ulaştıktan sonra (Örneğin:10.000) yoğunluk ve erime noktası gibi fiziksel faktörlerde artık bir değişme gözlenmez. Oysa daha küçük molekül ağırlığındaki polimerlerde bu özellikler; polimerin

molekül ağırlığı ile belirgin bir şekilde değişir. Yani polimerin molekül ağırlığı arttıkça, yoğunluk artar ve erime noktası yükselir.

Lineer ve dallanmış polimerlerin hemen hemen hepsi uygun çözücülerde oldukça derişik çözelti yaparak çözünürler.

"Birbirlerine benzer maddeler birbirlerini çözerler." ilkesine uygun olarak her polimer kendi mer yapısına benzeyen çözücüde çözünürler. Örneğin polisitren etil benzende her oranda çözünür.



Polistiren Etilbenzen

Bir polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşebilen yavaş bir olaydır.

- Çözücü molekülleri önce polimer içine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluştururlar.

- Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki karşılıklı etkileşmeler kuvvetli ise, ikinci aşamada polimer çözücü içerinde gerçek bir çözelti vermek üzere çözünebilir.

Polimer jelinin çözelti halinde dağılması karıştırma ile hızlandırılır. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler alabilir. Polimer molekülleri arasındaki çapraz bağlar, kristalik ya da kuvvetli hidrojen bağının bulunması, başlangıçta bulunan jelin dağılmasını bir başka deyişle polimerin çözünmesini önleyebilir.

Polar olmayan doğrusal, amorf bir polimer, birim hacimdeki buharlaşma enerjisi kendisininkine çok yakın olan bir çözücü ile her oranda karışabilir. Mesela; polistiren; benzen, toluen CCl_4 ve metil etil keton ile her oranda karıştığı halde, hekzan ya da asetonda sınırlı oranda şişer. Hekzanın birim hacimdeki buharlaşma enerjisi düşük, asetonunki ise yüksektir. Oysa toluen, hem hekzan hem de asetonda

her oranda karışabilir. Bu durum bir polimerin çözünmesi için, kullanılan çözücünün birim hacimdeki buharlaşma enerjisinin ne denli önemli olduğunu göstermektedir.

Polar olmayan polimerlerin çözünürlük davranışları çoğu kez birim hacimdeki buharlaşma enerjisi ile açıklanabildiği halde, polar polimerlerin polar çözücü molekülleri ile özgül çekim kuvvetlerinin de hesaba katılması gerekir. Örneğin; Lewis asit grupları ihtiva eden polimer molekülleri, Lewis bazları niteliğindeki çözücülerde çok kolay çözünürler. Bir sistem için uygun çözücünün seçiminde polarite, farklı aktif taneciklere göre solvasyon gücü, çözücü ve başlatıcı arasındaki özel etkileşimler ayrıca monomer, başlatıcı ve polimer sisteminin erime noktası, saflaştırma kolaylığı ve homojenliği gibi etkenler önemlidir(Beşergil, 2002).

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

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

Polimerler bazı sıvılarda şişme basamağında kalır hiçbir zaman çözeltiye geçemez. Böyle durumlarda ortamda iki faz vardır;

- Çözücü fazı

- İçinde çözücü tutulmuş polimer fazı

1.1.4. Polimerlerin Kaplama Özellikleri

Polimerik kaplamalar hafif ve ucuz olması, iyi termal ve elektriksel yalıtım sağlaması, kolay tatbik edilmesi, genellikle asit ve tuzlara mukavim olması ayrıca çevredeki oksijen konsantrasyonu, PH, safsızlık… vs. gibi değişmelere hassas bulunmaması gibi nedenlerle bazı üstünlükler gösterir. Polimerik kaplamaların bir diğer üstünlükleri de bazı özel şartlarda ve yüklemelerde gözlenen çevresel gerilim çatlamasının dışında elektrokimyasal anlamda korozyona uğramamasıdır.

Koruyucu polimerik bir kaplamada öncelikle koruyacağı metal yüzeyinde hareketsiz katı bir tabaka teşkil etmesi istenir. Minimum film yapma kalitesi molekül ağırlığı 5000 civarında başladığına göre kullanılacak polimerin molekül ağırlığının en az bu değerde olması gerekecektir(Nemli, 2004).

Polimerik koruyucu kaplamalarda ayrıca korrozif çevrenin fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı uygun bir mukavemette aranır. Polimerik bir kaplamanın çalışma şartlarında uygun sertliği, esneklik ve aşınma direnci yumuşama sıcaklığının olması, iyon geçirgenliğinin bulunmaması, çözücü ve kimyasal tesirlere belli bir mukavemet göstermesi istenir.

Polimerik kaplamanın koruyuculuk fonksiyonunu iyice yapabilmesi, iyice yapışmasına da bağlıdır. Bu ise gerek metal yüzeyinin durumu ve gerekse kaplamada kullanılan polimerin fonksiyonel gruplar ihtiva edip etmemesi ile çok yakından ilgilidir. Metale uygulanan polimerik kaplamanın metalinkine yakın bir ısıl genleşme katsayısı değeri olmalıdır. Son olarak ise seçilecek polimerik kaplamanın ucuz olması istenir. Polimerik kaplamaların yanıcılığı dezavantajı da, yanmayı önleyen halojen ve fosfor bileşikleri gibi katkı maddelerinin kullanılması veya polimerin yapısı değiştirilerek önlenebilmektedir. Polimerik kaplamalarda katı bir film tabakası elde edebilmek için gerekli molekül ağırlığı alt limitinin yanında, genellikle; molekül ağırlığı için birde üst değer limiti vardır. Bu ise, kontrollü bir viskozite ihtiyacından doğmaktadır. Büyük molekül ağırlıklı polimerler yüksek viskoziteye sahiptirler, ancak seyreltik çözeltilerle çalışılarak viskozite kontrol edilebilir. Bu ise, ince kaplamalara yol açacaktır ki; belli özelliklere erişebilmek için birçok kat tatbik etmek gerekecek ve maliyet artacaktır.

Kaplamaların gerek korrozif çevreye ve gerekse ısıya mukavemetleri ve diğer uygun fiziksel özelliklerinin bulunması, öncelikle kullanılan polimerin cinsine ve yapısına, ayrıca içinde bulunan yabancı dolgu maddesi, plastikleştirici, pigment… vs.in mevcudiyetine bağlıdır. Genellikle içinde çapraz bağlı molekülleri bulunan kaplamaların geçirgenliğe engel olduğu bulunmuştur. Dolgu maddeleri, ekseriyetle su geçirgenliği azaltmaktadır ancak bu arada dolgu maddesinin miktarı da önemlidir. Örneğin (WHU) tipi Neoprene kaplamanın kaynar suya olan geçirgenliği, karbon dolgu maddesi miktarı iki katına çıkartıldığında 3 kat azalmaktadır. Ancak karbon miktarı çok artarsa geçirgenlik artmaktadır. Bir diğer örnek ise, cam elyaf takviyeli poliester kaplamalardır. Eğer cam elyafların yüzeylerinde poliestere yapışmayı sağlayan (silan… vs.) bazı yapıştırıcılar mevcutsa, su geçirgenliği normal poliestere göre çok azalmaktadır. Ancak bu yapıştırıcı ortamın bulunmaması halinde ise, alkali metallerin cam yüzeyinden ekstraksiyonu ile birlikte, cam elyafları boyunca fevkalade hızlanan bir geçirgenlik oluşmaktadır. Kaplama maddesine konulan pigment veya diğer dolgu maddeleri genellikle iyonik geçirgenliği artırmaktadır. Örneğin; koloidal silikaya dolgu maddesi olarak ihtiva eden poliester bir kaplama hiporklorit ağartıcı çözeltisi depolamada kullanılmaz bu madde tarafından bozunur.

Çözücü ve kimyasal tesirlere olan mukavemet, polimer kütlesine çözücü veya diğer kimyevi bir maddenin nüfuz edebilmesine bağlıdır. Genellikle polimerler metallerin aksine korrozif ortamı absorbe ederler ve mekanik mukavemetlerinde bir azalmaya yol açan şişme gözlenir ve metallerin sadece yüzeylerinde görülen etkilenmenin aksine bir bütün olarak plastik kaplama bundan müteessir olur. Amorf bir yapıda, bu sızmanın kolay olduğu bilinmektedir. Ancak kristal yapıdaki bir yerleşme düzeni bu sızmalara engel olur, bu çapraz bağlı sistemlerin özelliklerine benzer. Plastiklerin birçoğu için bilinen birçok konsantre tuz, baz ve asit çözeltisinden daha fazla korrozif etki yapan bir ortamda saf sudur.

Karboksil veya hidroksil gibi fonksiyonel grupları bulunan polimerlerin, metale hidrojen veya kimyasal bir reaksiyonla bağlandığı ve iyi bir yapışma temin ettiği bilinmektedir. Ancak; bu yapışmayı etkileyen faktörlerin en önemlilerinden biri de hiç şüphesiz metal yüzeyinin durumudur. Her kaplama üzerine tatbik edildiği yüzeyin durumunu yansıtır. Metal yüzeyinin nem, yağ, pas-kir veya herhangi bir

safsızlık ihtiva etmemesi bu bakımdan gereklidir. Eğer kaplamanın yapılacağı yüzeyde kir, pas… Varsa ve gerekli yüzey hazırlığı yapılmadan kaplama tatbik edilirse, kaplama bozulabilir(Mehmedov, 1981).

1.2. Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerler, küçük moleküllü bileşiklerin yani monomerlerin polimerleşme reaksiyonu, ya da polimerlerin kimyasal metotlarla (aşı) diğer polimerlere dönüşüm reaksiyonları ile sentezlenebilir (Kurbanova, 1996).

Çok sayıda aynı veya muhtelif düşük moleküllü maddelerin (monomerlerin) birleşerek ve aralarından hiçbir madde ayrılmadan yüksek moleküllü birleşme meydana getirme reaksiyonuna "Polimerleşme Reaksiyonu" denir. Bu süreç aynı maddenin molekülleri kullanılırsa "Homopolimerleşme" (Polietilen, Polistiren gibi) iki veya daha fazla muhtelif monomerler kullanılırsa "Kopolimerleşme" (Stiren ile Metilakrilat gibi) iki veya daha fazla muhtelif monomerler kullanılırsa "Kopolimerleşme" (Stiren ile Metilakrilat gibi) adı verilir.

Polimerleşme süreci üç basamakta gerçekleşir:

1. Monomerin aktifleşmesi ve polimerleşmenin başlaması

$M_1 \longrightarrow M_1\cdot$

2. Polimer zincirinin büyümesi

$M_1 - M_2 - M_3 - M_4 - M_5 - M_6 \ldots\ldots\ldots$

3. Polimer zincirinin sonlanması

$M_1 - M_2 - M_3 - M_4 - M_5 - M_6 \ldots\ldots(-M)_n$

Polimerleşmenin üç çeşidi vardır:

A. Zincir Polimerleşmesi:

a) Radikalik Polimerleşme

b) İyonik Polimerleşme

I. Katyonik Polimerleşme

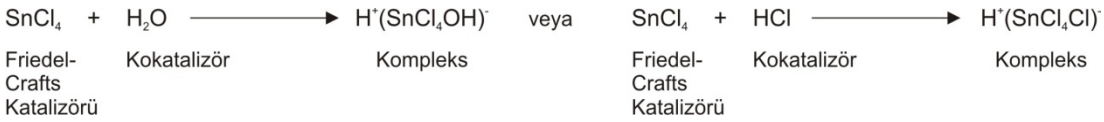
II. Anyonik Polimerleşme

B. Monomer halkasının açılması ile oluşan polimerleşme (Adisyon)

C. Kademeli Polimerleşme

Örneğin; İzobütilen monomerinden poliizobütilen sentezi katyonik polimerleşmeye örnek olarak verilebilir.

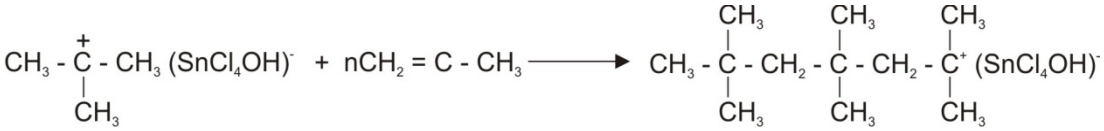
-Friedel-Crafts katalizörünün kokatalizör ile kompleks oluşturması:



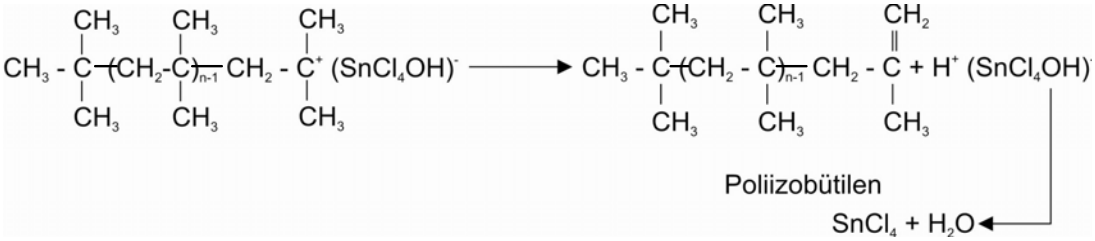
Oluşan kompleksin monomerle birleşip aktif merkez olan karbokatyonu oluşturması:



I. Basamak: Polimer zincirinin büyümesi

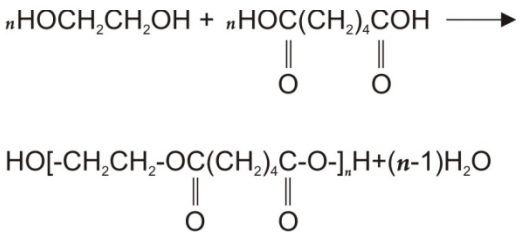


II. Basamak: Polimer zincirinden bir proton kopmasıyla polimer zincirinin tamamlanması:



1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çok kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlar için örnektir:



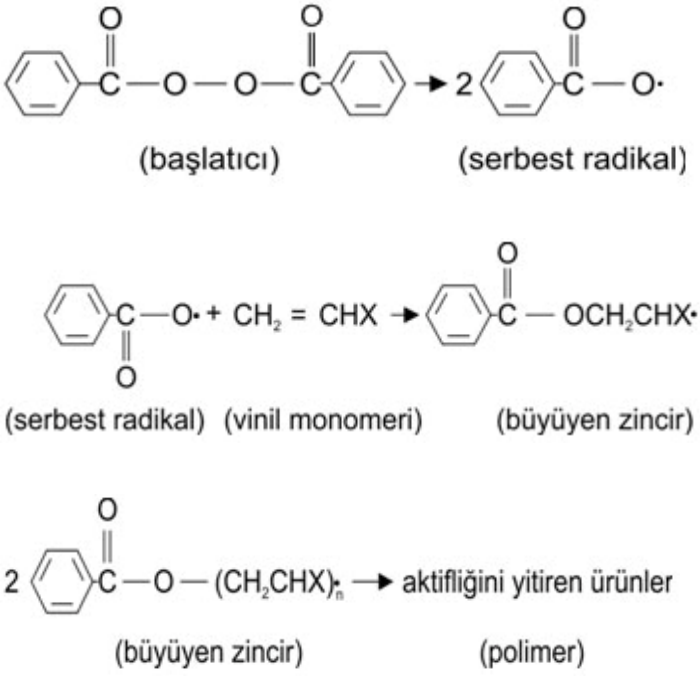
Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondensasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde yinelenmektedir. Buna yinelenen birim denir.

Yinelenen birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır ki reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir.

1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma Polimerleri zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya

katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak, katalizör yada başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile başlatılan radikal zincir reaksiyonu katılma polimerizasyonlarına örnek olarak verilebilir.



Kondansasyon polmerizasyonlar ile katılma polimerizasyonlarının mekanizmaları arasında önemli ayrılıklar vardır. Basamaklı polimerizasyonlarda,

a) Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir,

b) Monomer daha reaksiyonun başlangıcında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda %1'den az monomer kalır,

c) Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar,

d) Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir,

e) Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında ise,

a) Monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar,

b) Monomer konsentrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır,

c) Makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir,

d) Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez,

e) Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin 10^{-8}'i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

1.2.3. Polimerlerin Kimyasal Reaksiyonları

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

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

Polimerin yüksek fiziko-mekanik özelliklere sahip olabilmeleri için bu fazlar arasında kimyasal bağlar olmalıdır. Muhtelif polifonksiyonel modifikatörlerle kimyasal modifikasyonu gerçekleştirmek mümkündür. Böylece ısıya ve darbeye dayanıklılığı artırılabilir. Kimyasal modifikasyon geniş bir alanı kapsadığından dolayı bilimsel açıdan da önem taşır. Bunlar:

1. Büyük molekül ağırlıklı bileşikler, düşük molekül ağırlıklı bileşikler gibi muhtelif kimyasal reaksiyonlara girer.

2. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile yeni polimerler sentezlenir ki, bu polimerleri, uygun monomerleri polimerleştirmekle sentezlemek mümkün değildir.

3. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu, pratik olarak kullanılmasına göre uygnu monomerlerin sentezi ve onların polimerleşmesinden hem ucuz hem de daha kolaydır.

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

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

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

Polimerlerin kimyasal modifikasyonuna polistirenin modifikasyonu örnek olarak gösterilebilir. Polisttirenin kimyasal modifikasyonu halojenleşme, nitrolaşma, metalleşme, sülfolaşma, açilleşme, alkilleşme vs. reaksiyonları ile yapılır. Bu konu

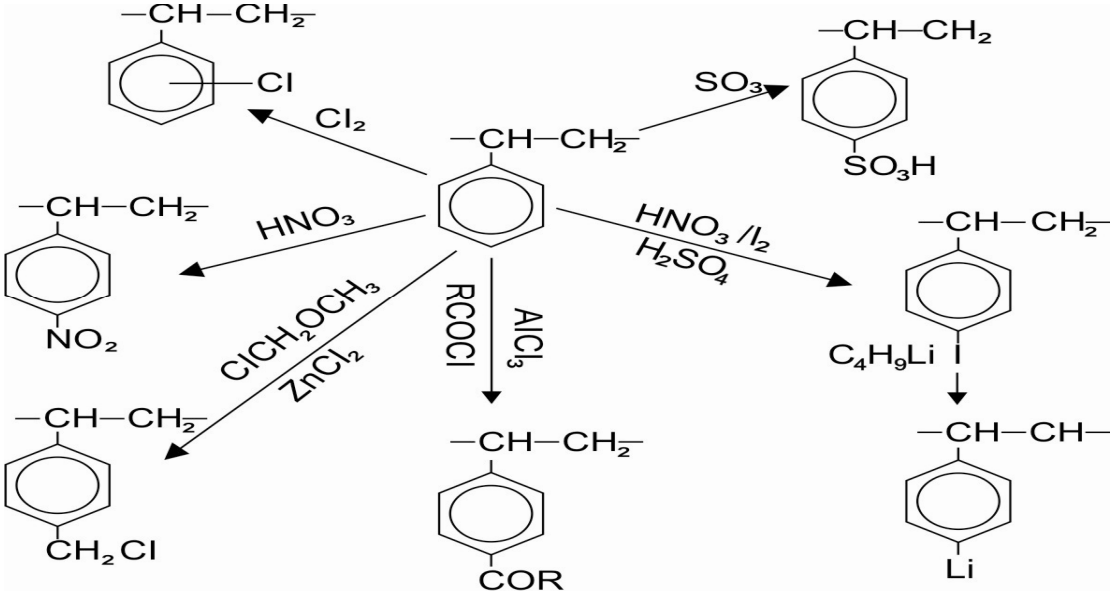
oldukça fazla incelenmiş (Mets ve ark. 1971, Mogno 1977, Gibson 1980, Swiger 1974, Kurbanova ve ark. Kussing 1983, Betfor 1979).

Yapılan birçok çalışmada, kimyasal modifikasyonla elde edilmiş modifiye polistirenin, polistirenden farklı olarak yüksek fizikomekanik özelliklere, darbeye karşı dayanıklılığa, nispi uzamaya, ayrıca termik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir (Venwo ve ark. 1977, Swiger, 1975).

Elde edilen ürünlerin kullanım sahaların araştırılması sonucunda polistirenin açilleşme ve alkilleşme reaksiyonlarından elde edilen maddeler hem teorik hem de pratik olarak önem taşımaktadır. Kurbanova ve arkadaşları polistrinenin kimyasal modifikasyonu için araştırmalar yapmış ve katyonik katalizörlü ortamda molekül ağırlığı 500.000 olan emülsiyon olan polistrenlerin, alkilleşme, açilleşme, alkanilleşme reaksiyonlarını incelemiştir. Kurbanova ve arkadaşları emülsiyon polimerizasyonla elde ettikleri polistreni çeşitli monomerlerle etkileştirmişler ve değişik fonksiyonel gruplu polistrenler sentezlemişlerdir. Oluşan üründeki fonksiyonel grupların polistrene, muhtelif substratlara karşı adhezyon kabiliyeti, darbeye karşı dayanıklılık, ışığa hassaslık gibi yeni özellikler kazandırdıkları tespit etmişlerdir.

Polistrenin aromik halkasında olan kimyasal modifikasyon reaksiyonlarının daha fazla araştırılması ile yeni fonksiyonel gruplar bağlanmış polistrenler elde edilebilir. Polistrenin önemli eksikliklerinden biri muhtelif substratlara karşı adhezyon kabiliyetinin olmamasıdır. Bu ise polistrenin polimerik kaplama maddesi olarak kullanılmasını engellemektedir. Polimerlerin organik anhidritlerle radikalik ve katyonik katalizörler ortamında kimyasal modifikasyonu ile adhezyon kabiliyeti kazandıkları görülmektedir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonları ile elde edilen alkilleşme ve açilleşme ürünleri ışığa hassaslık özelliği kazanmışlardır. Ayrıca fonksiyonel grupların bağlanması ile polimerlerin sıcaklığa ve korozyona karşı dayanıklıklarının artması da kullanım alanlarını genişletmektedir. Yapılan birçok çalışmada kimyasal modifikasyonla elde edilmiş modifiye polistrenlerin, polistrenden farklı olarak yüksek fiziko-mekanik özelliklere, darbeye karşı dayanıklılığa, nisbi uzamaya ve termik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. (Venwo ve ark. 1977, Swiger, 1975 ve 1976). Polistrenin aromatik halkasında

yapılan kimyasal modifikasyon reaksiyonlarından nitrolaşma, sülfolaşma, halojenleşme gibi reaksiyonları aşağıda görülmektedir.

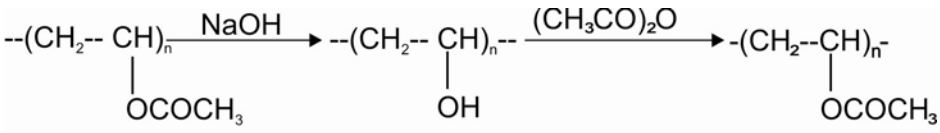


Polimerler reaksiyona girmeden önce uygun bir çözücüde iyi bir şekilde çözünmesi ve bu çözünme gerekirse uzuncu bir müddet beklenerek mağnetik karıştırıcılarda kullanılarak yapılmalıdır. Bu şekilde makromoleküllerin reaksiyona girmesi kolaylaşacaktır. Polimer reaksiyonlarında kullanılan katalizör polimerin yapısını bozmayacak şekilde kuvvetli katalizör olmalıdır. Polimerlerin statik ve sterik etkilerinden dolayı bağlanacak olan fonksiyonel grup polimer zinciri boyunca aralıklarla bağlanır. İstenilen modifikasyonun sağlanması ve verimi artırmak için monomere göre daha etkin reaksiyon şartlarında çalışmaktadır. Reaksiyon süresindeki artışın verim üzerine olumlu etkileri gözlenmiştir.

1.2.3.1. Dönüşüm (Çevrilme) reaksiyonları

Dönüşüm reaksiyonlarında polimerleşme derecesi ve makromolekülün zincir yapısı değişmez sadece polimerdeki fonksiyonel gruplardan bir kısmı başka gruplar ile yer değiştirir ve polimer yeni özellikler kazanır. Çevrilme (dönüşüm)

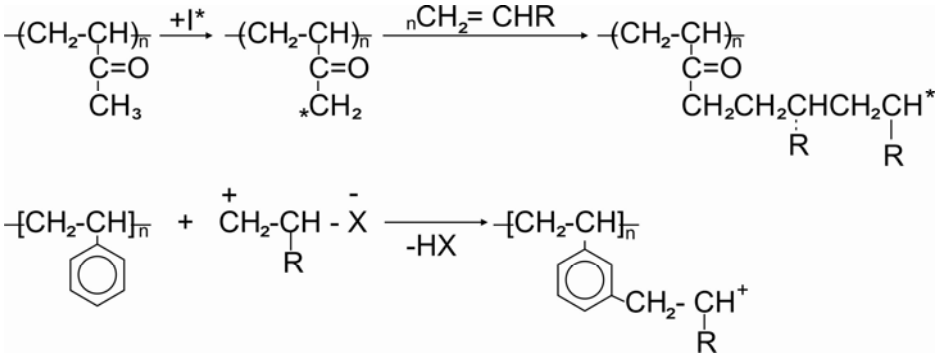
reaksiyonuna örnek olarak; polivinilasetatın polivinilakole veya polivinilakolün polivinilasetata dönüşümünü verebiliriz.



1.2.3.2. Aşı veya Graft polimerleşmesi

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

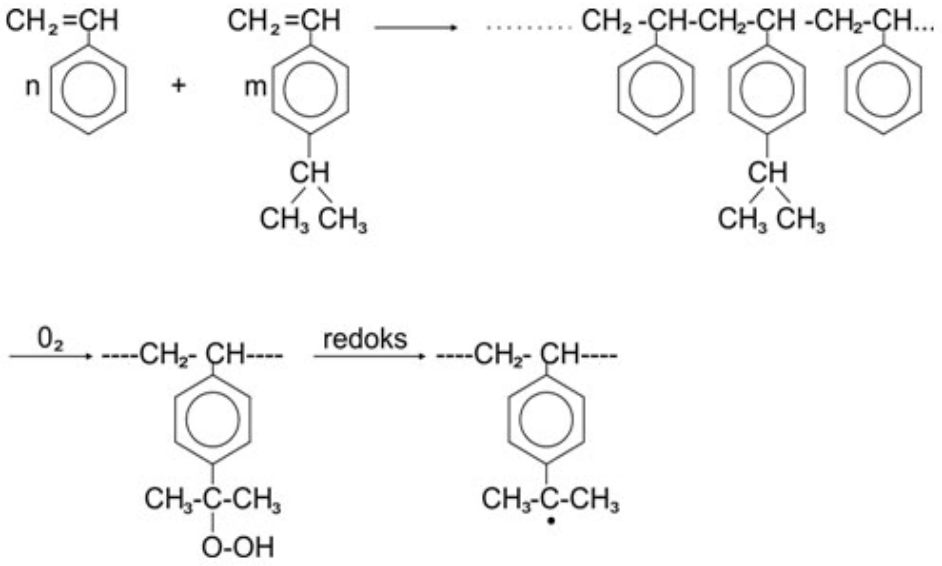
1. Transfer reaksiyonları ile aşılama: Radikalik veya iyonik başlatıcılar ile ana polimer zinciri üzerinde radikaller veya iyonlar meydan agelir. Bu aktif noktalara ortamdaki monomerler katılarak yeni bir polimerizasyon başlar.



2. Yüksek enerjili ışınlar ile aşı polimerizasyonu: Bu reaksiyonda yüksek enerjili ışınlar ile polimerler üzerinde radikallerin oluşmasından faydalanılır. Ortamda bulunan oksijen bu ışınlar ile polimer iznciri üzerinde ilk adımda peroksit grupları oluşturur ve bunların bozunması ile oluşan radikallerde polimerizasyon başlar.

3. Polimer zinciri üzerindeki gruplardan başlatılan aşı polimerizasyonu: Ana polimer zinciri üzerinde bulunan bazı etken gruplar vasıtasıyla aşı polimerizasyonu yapılabilir. Örneğin stirenin, p-izo-propil stiren ile oluşturduğu

kopolimerdeki aromatik halka üzerindeki propil gruplarnıda radikaller oluşturulabilir. Bu radikallerden polimer reaksiyonu gidebilir.



1.3. Aromatik Polimerler

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

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

Aromatik bileşikler, elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları olan halojenleme, nitrolama, sülfolama, friedel-crafts alkilleme ve açilleme reaksiyonlarını veririrler.

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

Aromatik polimerlere örnek olarak "Polistren"i gösterebiliriz. Polistrenin aromatik halkası bütün aromatik hidrokarbonların kimyasal reaksiyonlarını verebilir.

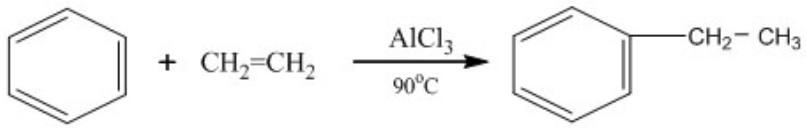
Polistiren, doymamış bir hidrokarbon olan stirenin polimerleşmesinden elde edilebilmektedir. Polistiren, stirenin hem iyonik hem de radikalik polimerleşmesinden elde edilebilir. Katyonik metotla düşük molekül ağırlıklı polistirenler elde edilirken, radikalik metotla yüksek molekül ağırlıklı ve amorf polistirenler sentezlenir(Mehmedov ve Zeynelova, 1981).

Polistirenin üretiminde kullanılan stiren $145^0 C$ 'de kaynayan bir sıvıdır.

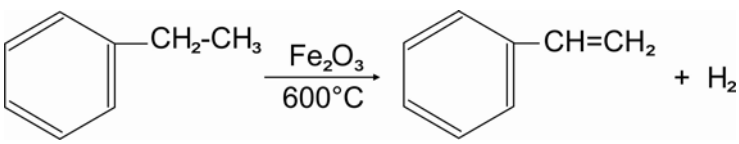
Stiren; kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu olmak üzere dört şekilde polimerleştirilebilir.

Stirein çeşitli elde edilme yöntemleri vardır:

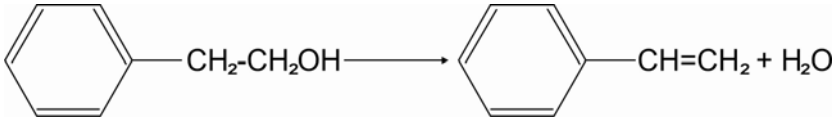
1. Etil benzenin dehidrojenasyonu üzerinden endüstriyel olarak büyük çapta elde edilmektedir. Bunun için önce benzen içinden $AlCl_3$ katalizörü varlığında etilen gazı geçirilir.



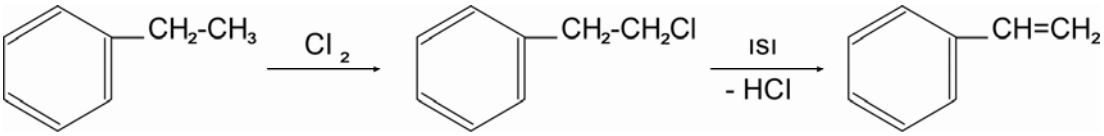
Elde edilen etil benzen sonra $570-635^0 C$ 'de demir oksit veya mağnezyum oksit katalizörleri ile dehidrojenleştirilerek stirene dönüştürülür.



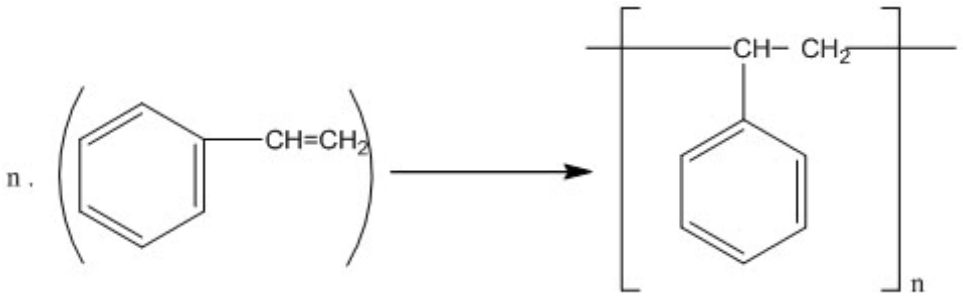
2. Fenil etil alkolün dehidrasyonu ile de elde edilir.



3. 1-kloretilbenzen ısıtıldığında HCl kaybederek stirene dönüşür:



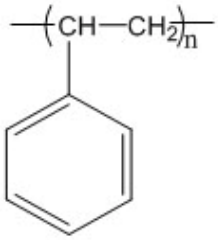
Polistiren, stirenin radikalik veya iyonik polimerleşmesinden de elde edilir.



Katyonik metotla yalnız düşük molekül ağırlıklı, radikallik metotla amorf ve büyük molekül ağırlıklı polistirenler elde edilir(Mehmedov ve Zeynelova, 1981).

1.3.1. Polistirenin Özellikleri

Polistirenin aromatik halkası bütün aromatik hidrokarbonların kimyasal reaksiyonlarını verebilir. Polistiren üretiminde kullanılan stiren 145 °C'de kaynayan bir sıvıdır. Depolanması sırasında kendi kendine polimerleşir. Bunu önlemek için az miktarda hidrokinon karıştırılarak depolanır (Kurbanova ve arkadaşları, 1996).



Polistiren renksiz, şeffaf, suya dayanıklı olup, yüksek dielektrik özelliğine sahip olan inert, lineer bir polimerdir. Ticari polistiren, ataktik ve amorftur. Isıya ve darbeye karşı az dayanıklı olması onun birçok kullanım alanının azaltmaktadır.

Polistirenin bu özelliklerini iyileştirmek için stirenin aşı ve blok kopolimerleri sentezlenmektedir. Polistiren, yoğunluğu 1,05–1,08 g/cm^3 olan beyaz, amorf bir maddedir. Polistirene kolayca şekil verilebilir ve $80-150^0C$'da elastiki olur, $200-250^0C$ da stirene ve diğer maddelere parçalanır. Polistrine, aromatik bileşiklerde halojenli hidrokarbonlarda, ketonlarda ve esterlerde kolay çözülür. Ancak alifatik hidrokarbonlarda, eterlerde, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlarda çözülmez. Polistrine asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Polistiren yüksek dielektrik özelliğine sahip oludğu için optik camlar ve optik cihazlar yapımında kullanılır. Polistiren, bu iyi özelliklerinin yanı sıra, mekanik dayanıklılığının az olması yani gevrek yapıda olması, sıcaklığa, atmosfere ve darbeye karşı dayanıklılığının az olması ve muhtelif substratlara adhezyon kabiliyetinin olmaması gibi önemli eksiklikleri de vardır. Polisitrenin eksikliklerinin giderilmesi için son yıllarda, bazı özelliklerini geliştirmek maksadıyla, modifikasyon metoduyla polifonksiyonel polisitren plastiklerin elde edilmesi yönünde çalışmalara hız verilmiştir.

1.3.2. Polistirenin Modifikasyonu

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

Kimyasal modifikasyon ise son yıllarda modern tekniğin taleplerini karşılayabilen muhtelif polimer materyallerine olan ihtiyaç ile ilgili olarak sürekli gelişme göstermektedir(Kurbanova ve ark. , 1974).Özellikle polifonksiyonel gruplu polimerler kimyası sürekli gelişmektedir. Böylece sanayide çok yaygın olarak kullanılan polistirenin, muhtelif polifonksiyonel modifikatörler kullanmak suretiyle yapılan kimyasal modifikasyon ile elde edilen polistiren plastiklerinin ısıya ve darbeye karşı olan dayanıklılığının artırılması ve muhtelif substratlara adhezyon kabiliyeti sağlaması, polistirenin önemini daha da artırmaktadır. Polimerlerin kimyasal modifikasyon reaksiyonları yalnız pratik olarak değil aynı zamanda ilmi olarak da önem taşımaktadır. Modifikasyonla büyük molekül ağırlıklı bileşikler, küçük molekül ağırlıklı bileşikler gibi muhtelif kimyasal reaksiyonlara girerler. Kimyasal modifikasyon metodu ile yeni tip polimerler sentezlenir. Bu polimerleri, uygun monomerleri polimerleştirmekle sentezlemek mümkün değildir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu pratik olarak kullanılmasına göre uygun monomerlerin sentezi ve onların polimerleşmesinden hem ucuz hem de kolaydır. Kimyasal modifikasyon uygulamasında bazı zorluklar da vardır. Örneğin, polimerlerde sterik ve statik sebeplerden dolayı bazı hallerde reaksiyon tamamıyla sonuna kadar gitmez ve reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini polimerden ayırmak zor olur. Monomerlerin kimyasal reaksiyonunda ise, reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini ayırmak mümkündür. Polimerlerin kimyasal modifikasyon reaksiyonlarında, polimerlerin kimyasal modifikasyon reaksiyonlarında, polimerin esas reaksiyonu ile beraber yan reaksiyonlar da olur, bunları birbirinden ayırmak mümkün değildir. Monomerlerin kimyasal reaksiyonlarındaki yan reaksiyon ürünlerini ise fiziksel veya kimyasal metotlarla ayırmak mümkündür. Bu sebeple polimerlerin kimyasal modifikasyon metotları, yan reaksiyonlar meydana gelmemesi için çok dikkatle seçilmelidir.

1.4. Polimerlerin Kullanım Alanları

1.4.1. Nanoteknoloji Alanında Kullanım Alanları

N-İzopropil akrilamid proteinler, DNA, RNA gibi biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla

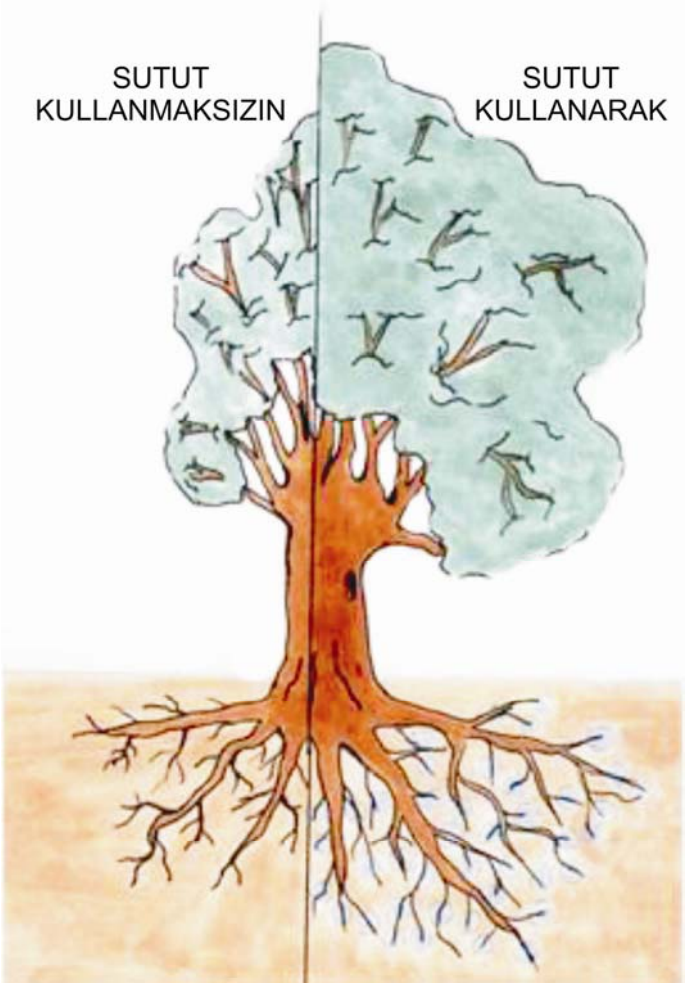
kullanılmaktadır. Ülkemizde nanoteknoloji en çok bu tür akıllı polimer olarak adlandırılan polimerleri geliştirme, akıllı moleküllerle tepkime türünü kontrol altında tutma şeklinde gelişmektedir. Bazı üniversitemizin polimer laboratuarlarnıda nanoteknoloji alanında ve prob mikroskoplarının geliştirilmesi ve üretimine yönelik yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bazı araştırmacılar nano parçacık şeklinde polimerleri hazırlayarak gen tedavisinde kullanılabilmesini hedeflemektedirler. Polimerin (-) yüklü DNA ile elektrostatik etkileşmesini sağlamak için (+) yüklü bir co-monomer ile polimerleştirilmektedir. Taşıyıcı (-) yüklü DNA ile LCST'nin üstündeki bir sıcaklıkta sıkı şekilde bağlanırken, altındaki bir sıcaklıkta DNA'yı serbest bırakması sıcaklık kontrolü ile sağlanmaktadır. Bir araştırmacı kitosan ve aljinat gibi polimerlerden mikro küreler de hazırlamaktadır. Bu mikrokürelere manyetik özellik kazandırmak için demir tozları polimere hapsedilmektedir. Enzim immobilizasyonu ve bakır gibi metallerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

1.4.2. Otomotiv Sektöründe Kullanım Alanları

Modern bir otomobilde; lastikler, lastik fiberleri, döşemeler ve boya hariç yaklaşık 150 kg polimer madde kullanılır. Uçaklarda yakıttan tasarruf edebilmek için metal kullanımı hızla azaltılmaktadır. Çünkü polimerik maddeler metallerden daha hafiftir. Daha hafif oldukları için de havadayken metallere göre daha az yakıt harcanmasını gerektirirler.

1.4.3.Tarım Sektöründe Kullanım Alanları

Dünyadaki kullanılabilir suyun %75'i tarım için kullanılır. Günümüzde su kaynakları gittikçe azalmakta ve var olanlarda kullanılmaz hale gelmektedir. O nedenle günümüz insanlığın beslenmesi için yapılan tarımda en önemli girdilerin başında su gelir. Özellikle de ülkemiz gibi su kaynakların gün geçtikçe azalan bir bölgede suyun akılca ve ekonomik, verimli kullanılması zorunlu bi hal almıştır. Bu sebeple su ve gübreleme maliyetlerini düşüren, verimi artıran, tarımda kullanılan su tutucu polimerlerin önemi gün geçtikçe daha fazla artmaktadır.



Şekil 1.3-Tarım Sektöründe Sutut Kullanımı

Sutut, birçok toprak tipini de içine alan geniş bir yelpazenin hepsinde tarım yapılmasına izin veren, su tasarrufu ve erozyonla mücadele etmemizi sağlayan bir polimerdir.

Modern tarım dünya çapında 2/3 oranında sulama su ile yapılır. Bu nedenle birçok insan bu suyu idareli kullanmak zorundadır.

Sutut, toprağa eklendiğinde su ve besleyici nitelikteki substratları büyük oranlarda tutan bir waterabsorban özelliği gösterir. Birçok ürün su ile şişebilir ancak sutut emdiği su ve besleyici substratları topraktaki bitkilerni ihtiyacı olduğunda salabilir. Biz buna emme salma döngüsü diyoruz.

Sutut yüksek saflıkla, bütün tarım bitki türleriyle her türlü iklim koşulu altında tarım yapabilmesine olanak sağlayacak şekilde üretilmiştir.

1.4.4. Tekstil Sektöründe Kullanım Alanları

Belki de birçoğumuz ayakkabılarımızın polimer bir malzemeden olduğunu hiç düşünmemiştir. Kiminin derisi farklı kiminin altının yumuşaklığı farklıdır. Deriden bahsediyorsak derinin kendisi doğal bir polimerdir. Yürüyüş botlarının pek çoğunun altı polimerden yapılmıştır. Bazılarının yapısında PVC'ye rastlanır. Bazen de naylondan yapılmış ürünleri kullanırız. Üzerimize giydiğimiz eşyalardan pek çoğu yün, pamuklu (selüloz) doğal polimerik maddelerden veya suni yollarla elde edilmiş olanpolyester, poliakrilonitril (yapay ipek) gibi pek çok polimerik ürün kullanırız.

Yalnızca günlük hayatımızda her gün kullandığımız giyeceklerin yanı sıra denizde de kullanılacak pek çok ürün polimerik malzemelerden yapılmıştır. Kloropren ve poliüretan ürünler bunlara örnektir.

1.4.5. Sağlık Sektöründe Kullanım Alanları

Eğer tek hücreli canlılardan, çokhücreli canlılara kadar temel yapının ne olduğunu sorgulayacak olursak, temel yapı bilgisini taşıyan DNA ve RNA'nın temelde 20 kadar aminoasit ve bunların birbirlerine bağlayan fosfat bağlarından meydana geldiğini görürüz. Gerçi organizmada bulunan aminoasitlerin sayısı daha fazladır. Ama yine de canlılardaki bu çeşitlilik aminoasit sıralamasındaki değişiklikten ve konformasyonlarından kaynaklanmaktadırlar. Ayrıca hangi organı düşünürsek düşünelim onun tekrarlanan moleküler yapılardan oluştuğunu görürüz. Dolayısıyla günümüzde yapay doku çalışmalarında polimerin önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Polimerlerin kullanıldığı pek çok yer belirtilirken karşımıza hemen her gün çıkan ürünlerden yalnızca bir kısmı ele alınmıştır. Eğer etrafımıza daha dikkatli bakarsak, sözünü ettiğimiz ürünlerden çok daha fazlasını görebiliriz.

Polimer kimyasının önemini vurgulamak için söylenebilecek son söz; belki de ABD'de kimyasal araştırmalar için ayrılan bütçenin üçte birinden daha fazlasının polimer kimyası araştırmalarına ayrıldığını belirtmek olabilir.

1.4.6. Diğer Sektörlerde Kullanım Alanları

Herhangi bir ürünün korunması ve taşınmasında ambalajlama başlı başına bir alan haline gelmiştir. Ambalaj sektöründe kullanılan malzemelerin neredeyse hepsi polimerik malzemedir. Ayrıca silah sektörü metalin silaha verdiği ağırlığı azaltmak için polimer kaplı daha hafif silahlar üretmeye önem vermektedir. Polyesterden yapılan fotoğraf filmleri, polikarbonatlardan imal edilen gözlük camları, polimetakrilat içerikli kontak kuşlar, ev yapı malzemesi olarak kullanılan PVC boruları, politetraboraetilen'den üretilen halılar, vb. gibi daha birçok alanda polimerler kullanılmakta ve polimer teknolojisi her geçen gün gelişme göstermektedir.

1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

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

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

yüksek sıcaklığa, gerilmeye, atmosfere ve darbeye karşı dayanıklılığının arttığı gözlenmiştir.

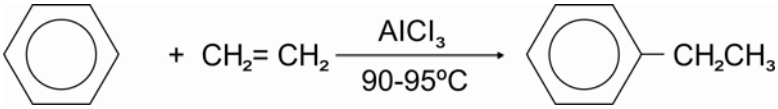
Bu çalışmada doymamış karboksilik asit grubu ihtiva eden farklı modifiye polistirenin esterleştirilmesi ve bu yolla yeni bir tür modifiye polimerler sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Elde edilecek bu polimerle, polistirenin kullanım alanının daha da genişletilmesi amaçlanmaktadır.

Polistiren Lewis Asitleri katalizörlüğünde farklı anhidritlerle modifiye edilecektir. Sentezlenecek karboksil gruplu polistirenin çeşitli alkollerle esterleşmesi gerçekleştirilecektir. Çalışmalar daha önceden tespit edilen optimum şart da yapılacaktır (Baktır, 2005).

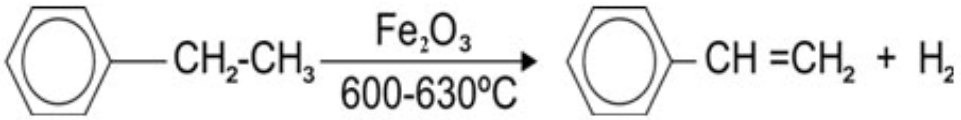
Elde edilen ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılacak, polistirenin aromatik halkasına bağlı esterleşmeyen karboksil grubu miktarı volumetrik olarak tayin edilecek ve buradan esterleşme verimi tespit edilecektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Polistiren, stirenin polimerleşmesiyle elde edilen lineer bir polimerdir. Polistirenin monomeri olan stiren, etil benzenin katalizör ortamında dehidrojenasyonu ile elde edilebilmektedir. Bunun için önce etil benzen $AlCl_3$ katalizörü ortamında benzenin etilenle (2:1, 3:1 oranında benzetilen) $90-95^0C$'da alkilleşmesinden elde edilir.



Etil benzen daha sonra ZnO veya Fe_2O katalizörleri ile $600-630^0C$ stirene dönüştürülür.



Elde edilen stiren, sentezinde oluşan divinil benzenden vakum kolonlarında fraksiyonla ayrılır. Stiren elde edildikten sonra depolama esnasında kendi kendine polimerleşebilir. Onun için stiren paketlenirken içerisine inhibitör ilave edilir.

Polistiren, radikalik veya iyonik olmak üzere stirenin polimerleşmesinden elde edilir. Polimerleşme süreci; kütle, çözelti, emülsiyon veya süspansiyon polimerleşme metodlarıyla yapılabilir.



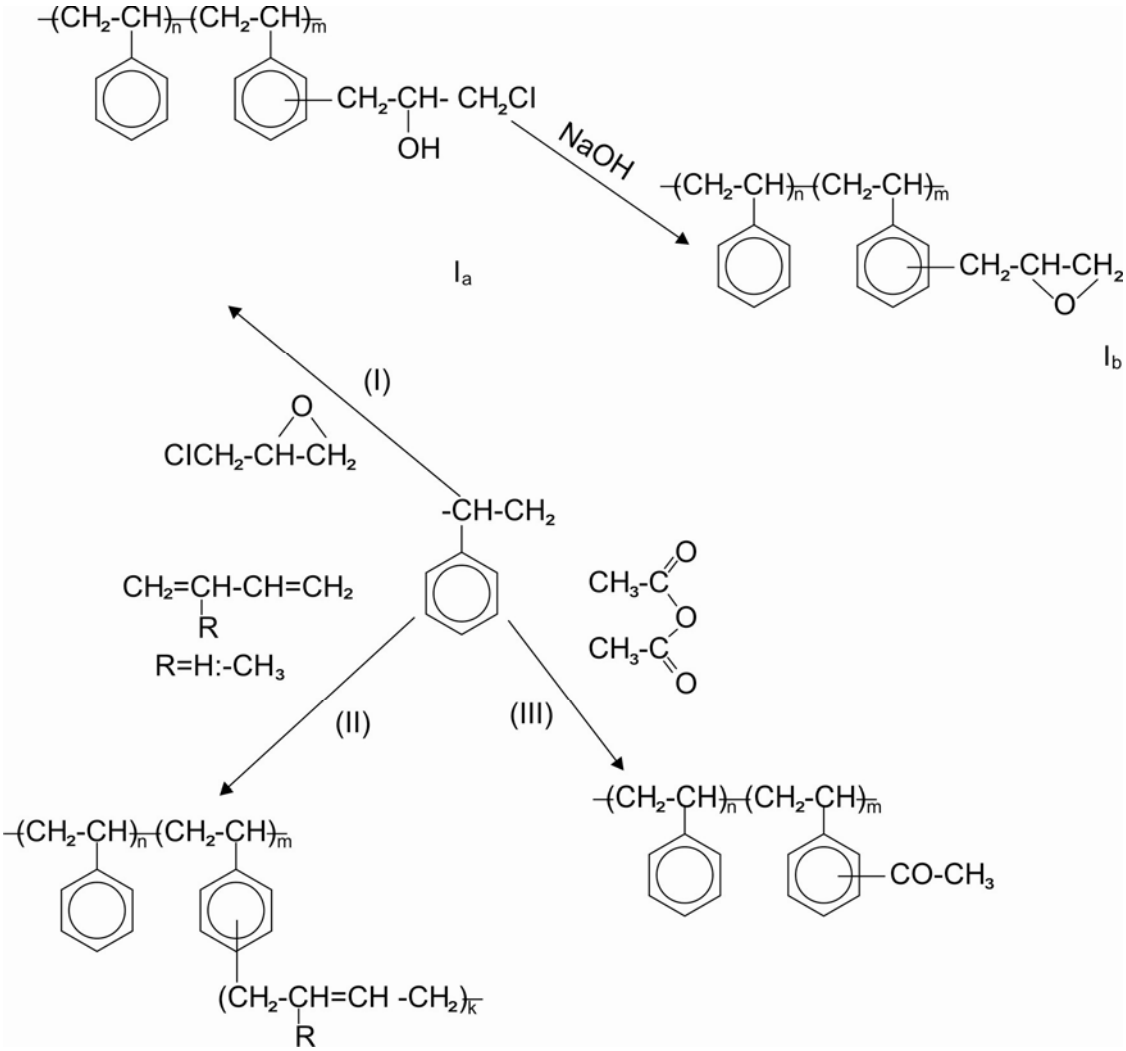
Sentezlenen polistirenin ortalama molekül ağırlığı elde ediliş metoduna göre farklılık gösterir. Emülsiyon polimerleşme metodunda en yüksek molekül ağırlıklı polistiren elde edilirken, diğer metodlarla elde edilen polistirenlerin molekül ağırlıkları daha düşük olur.

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

Polistirenin aromatik halkasındaki reaksiyonlar, gün geçtikçe alfatik düz zincirdeki reaksiyonlara göre daha da artış göstermektedir. Polistirenin aromatik halkasında alifatik zincirine göre, daha fazla reaksiyon yapılmasının sebebi polistirenin aromatik halkasındaki aktif fenil grubundan ileri gelmektedir. Polistirenin aromatik halkası bir çok kimyasal reaksiyonlara, mesela, sülfolaşma, sülfoklorlaşma, klorlaşma, nitrolaşma ve soanra aminleşme, açilleşme, alkilleşme klormetilleşme, metalleşme vs girebilir. Organik kimyada küçük molekül ağırlıklı bileşikler, yani monomerler için karakteristik reaksiyonlardan olan organik anhidritlerle açilleşme reaksiyonları Friedel-Crafts reaksiyonuyla yapılmakdtadır. Pummer (1936), yaptığı çalışmada benzenin maleik anhidritle açilleşmesini Lewis asitleri varlığında gerçekleştirmiştir. Polistirenin kimyasal modifikasyonu için aromatik halka üzerinden bir çok çalışma yapılmıştır. Wolf ve arkadaşları (1969), polistirenin, katyonik katalizörlü ortamda malomnik adipik, teraftalik asit, dikloritler ve fosgenle reaksiyonundan keton grubu polistireni senzetlemişlerdir. Harrison ve arkadaşları (1975), polistirenin benzeil klorürle olan reaksiyonunu incelemişler ve karboksil grubu polistrini iki basamakla sentezlemişlerdir. Ayres ve Mann (1965) ise polistirenin önce klormetilleşmesini, sonra da onun iki defa oksilasyonu ile karboksil grublu polistiren elde edilmesini, katyonik katalizörlük ortamda üç basamakta gerçekleştirmişlerdir.

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

Polistirenin kimyasal modifikasyon reaksiyonları, yani halojenleme, nitrolanma, metalleşme, sülfolama, açilleme, alkileme reaksiyonları vs. oldukça fazla incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin kullanılma sahalarının araştırılması sonucunda polistirenin açilleşme ve alkilleşme reaksiyonlarından elde edilen maddeler hem teorik hem de pratik olarak önem taşımaktadır. Kurbanova ve arkadaşları (1974 ve 1990), polistirenin kimyasal modifikasyonu için araştırmalar yapmış ve katyonik katalizörlü ortamda molekül ağırlığı 500.000 olan emülsiyon polistirenlerin, alkilleme, açilmeme, alkenilleme reaksiyonlarını incelemiştir. Kurbanova ve arkadaşları emülsiyon polimerizasyonla elde ettikleri polistireni çeşitli monomerlerle etkileştirmişler ve değişik fonksiyonel gruplu polistirenler sentezlemişlerdir. Elde edilen ürünlerdeki fonksiyonel grupların polistirene, muhtelif substratlara karşı adhesyona kabiliyeti, darbeye karşı dayanıklılık, ışığa hassaszlık gibi yeni özellikler kazandırdıklarını tesbit etmişlerdir. Aynı zamanda bu reaksiyonlarıyla karşılaştırmış ve her iki reaksiyonun, yani hem polistrenin hem de model bileşiklerin Flory prensibine uygunluklarını belirlemişlerdir.

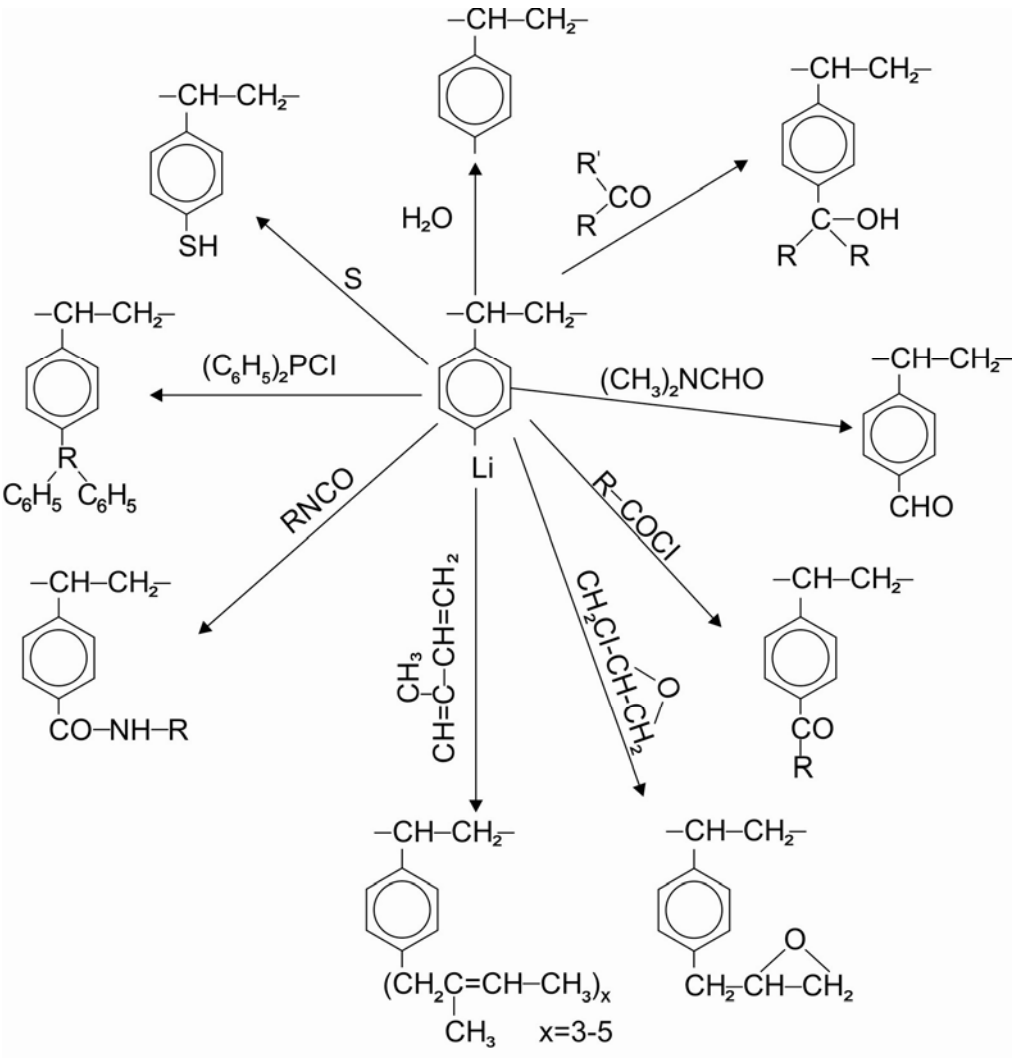


Polistirenin modifikasyon reaksiyonlarında Friedel-Crafts alkilasyonu ve açilasyonundan yararlanılmıştır. Frieled-Crafts açilasyonu ile polistirenin termal özellikleri geliştirilmiştir (Brauman, 1979 , Biswas, 1983).

Polistirenin aromatik halkasında olan kimyasal modifikasyon reaksiyonlarının daha da araştırılması ile yeni fonksiyonel gruplar bağlanmış polistirenler elde edilebilecektir. Polistirenin önemli eksikliklerinden biri muhtelif substratlara karşı adhezyon kabiliyetinin olmamasıdır. Bu ise polistirenin organik anhidritlerle radikalik ve katyonik katalizörler ortamında kimyasal modifikasyonu ile adhezyon kabiliyeti kazandıkları görülmektedir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile elde edilen alkillenme ve açillenme ürünleri ışığa hassaslık özelliği kazanmışlardır. Ayrıca fonksiyonel grupların bağlanması ile polimerlerin sıcaklığa ve korozyona karşı dayanıklılarının artması da kullanım alanlarını

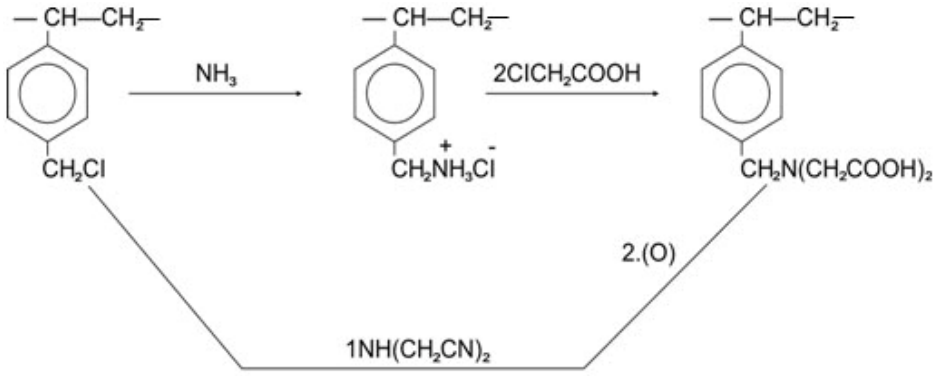
genişletmektedir. Yapılan birçok çalışmada, kimyasal modifikasyonla elde edilmiş modifiye polistirenin, polistirenden farklı olarak yüksek fiziko-mekanik özelliklere; darbeye karşı dayanıklığa, nisbi uzamaya, ayrıca termik özelliklere sahip olduğu tesbit edilmiştir (Venwo ve ark. 1977, Swiger, 1975 ve 1976). Polistirenin aromatik halkasında yapılan kimyasal modifikasyon reaksiyonlarından nitrolanma, sülfolanma, halojenlenme gibi reaksiyonları aşağıda görülmektedir.

Sayfa 21'deki reaksiyonlardan; Polistirenden iyot ve iyodat asidi ile H_2SO_4 katalizörlüğünde poli-iyotstiren sentezlenir ve ondan da poli-lityumstiren sentezlenmektedir. Polistirenin birçok türevleri poli-lityumstirenden sentezlenmektedir. Zira poli-lityumstiren büyük molekül ağırlıklı organometalik bir bileşiktir ve reaksiyon kabiliyetine göre düşük molekül ağırlıklı organometalik bileşiklere benzer özellikler göstermektedir (Braun, 1959).

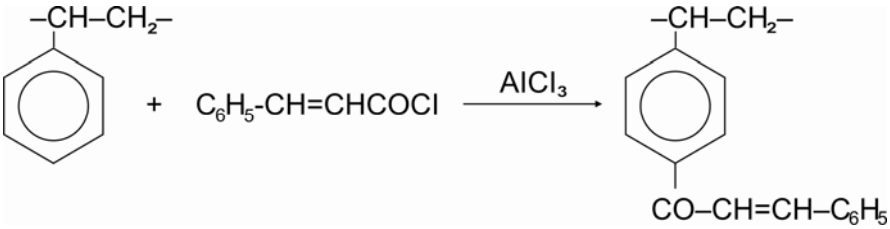


Polistirenin sayfa 21'deki polistirenin kimyasal modifikasyon reaksiyonlarından görüldüğü gibi, poli-p-lityumstirenin hidrolizinden polistiren, dimetilformamidle reaksiyonundan poli-p-formilstiren, nitrillerle reaksiyonundan ise polimer ketonlar elde edilir ki, bunları aynı zamanda Friedel-Crafts reaksiyonu ile polistirenden sentezlemek mümkündür. Elementel kükütrtle, poli-p-lityumstirenin etkileşmesinden poli-p-merkaptostiren elde edilir ki, bu polimer, elektron değiştirici reçine olarak kullanılabilir. Karbonil ihtiva eden bileşiklerle (aldehitlerle, ketonlarla) etkileştirildiğinde sekonder ve tersiyer alkolleri meydana getirir. Poli-p-lityumstirenin bazı reaksiyonları yukarıda gösterilmiştir.

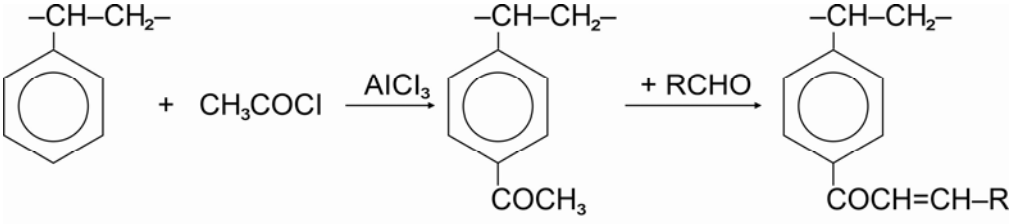
Klormetillenmiş polistiren kolaylıkla birçok kimyasal reaksiyonlara girebilmektedir (Gibson, W.Q. 1976, Parker, D.B. 1967, Jmamura, S. 1979). Bu durum C-Cl bağının kırılma enerjisinin az olması ve klormetilleşmiş polistirendeki klor atomunun çok hareketli olmasındandır. Roever (1975) yaptığı çalışmada, klormetilleşmiş polistirenin aminlerle reaksiyonundan amin gruplu polistirenler sentezlenmiş ve elde edilen amin gruplu polistirenlerin anyon değiştirici olarak kullanılabileceğini, amonyakla, primer ve sekonder aminlerle zayıf bazik karakterli, tersiyelr aminlerle ise kuvvetli bazik karakterli anyon değiştirici reçineler elde edildiğini tespit etmiştir. Ayrıca yapılan birçok çalışmada modifiye polistirenlerin iyon değitirici reçine olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Helfferich (1959) bu kaide ile polistirene, imindiasetikasit grubu bağlamıştır.



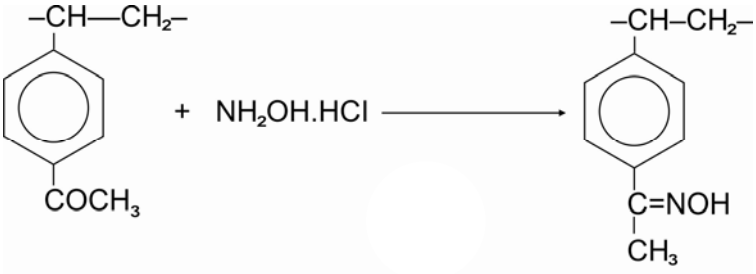
Polistirenin alkilleşmesi ile ilgili yapılan araştırmalardan biri de; polistirenin, aromatik doymamış asidin kloranhidridi ile reaksiyonundan ışığa hassas polimer elde edilmiştir (Garney, F. A., 1967).



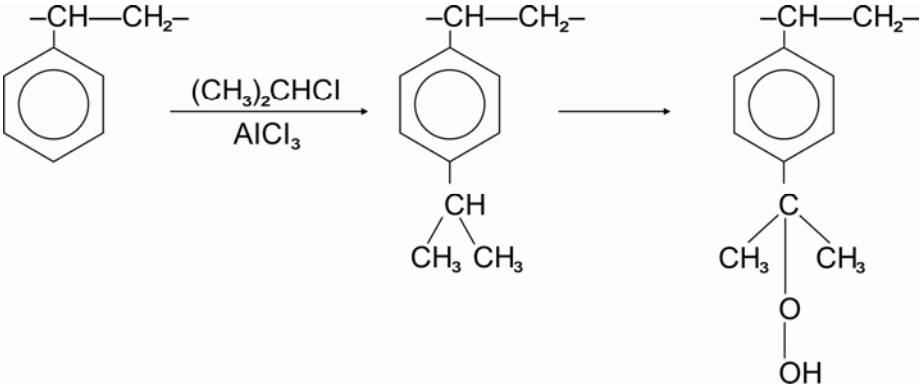
Kenyon (1955, 1958) Friedel-Crafts reaksiyonu ile açil polistireni elde etmiş ve bu elde edilen açil polistirenin aldehitlerle reaksiyonundan da ışığa hassas polistireni sentezlemiştir.



Blanchette (1958), polivinilasetofenonun hidroksilamin klorhidratla reaksiyonundan oksim elde etmiştir.



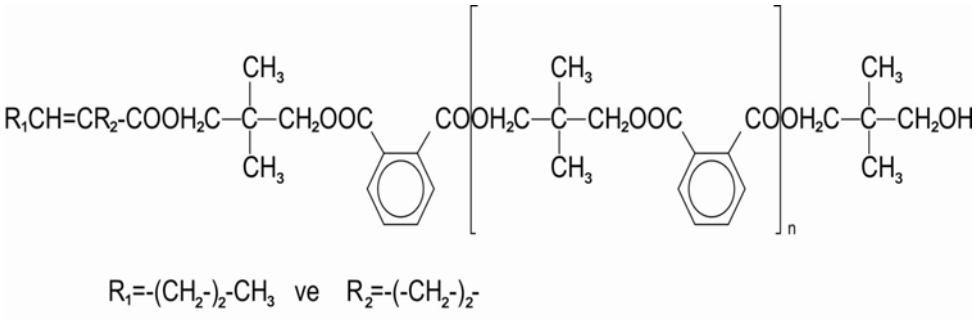
Polistiren kendiliğinden oksitleşip, peroksit meydana getiremez. Polistireninn izopropil klorürle Friedel-Crafts reaksiyonu ile alkilleşmesiyle elde edilen izopropil polistiren benzoil peroksitle çok kolay oksitleşip hidroperoksit gruplar meydana getirir.



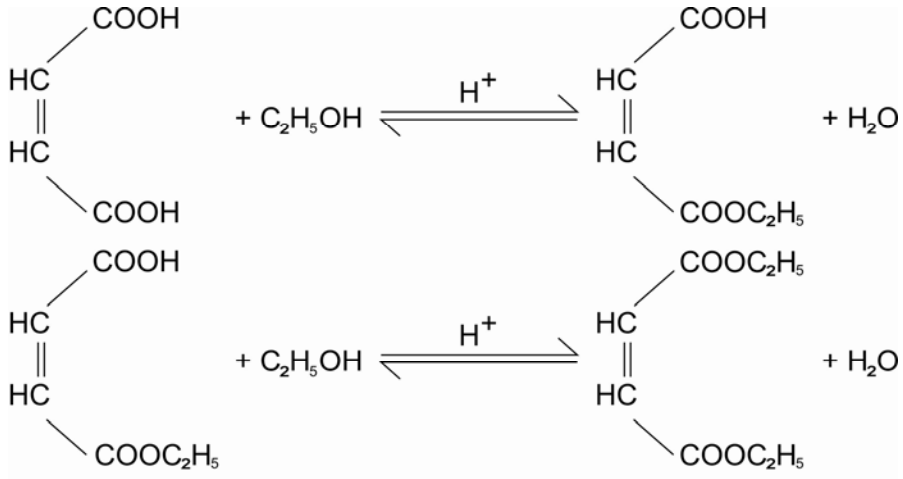
Elde edilen bu hidroperaoksit gruplar stirenin veya metilmetakrilatın polimerleşmesi için başlangıç basamağında aktif merkez gibi davranabilmektedir.

Okudan (1998) polistirenden kimyasal modifikasyon metoduyla maleik anhidrit ve değişik katyonik katalizörler ortamında, tespit ettiği opmitumm şartta karboksil gruplu polistirenler sentezlemiştir.

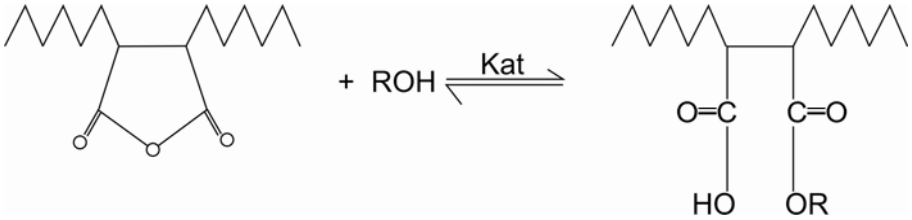
Gonzalez ve ark. (1977), o-hpthalic anhydride, oleik asit ve neopentil glikolün kopolesterleşmesini $205^0 C$ de katalizörsüz ortamda, 11 saatte gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma ile yüksek sıcaklıkta, katalizörsüz ortamda doymamış poliesterlerin sentezlenebileceğinin mümkün olduğu görülmüştür. Çalışmada sonunda sentezlenen ürün aşağıdaki gibidir.



Yadav ve Thathagar (2002) yaptıkları çalışmada maleik asitin etanol ile esterleşmesini değişik katalizörlerle gerçekleştirmişler ve katalizörlerin etkinliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmalar katalizör olarak Amberlyst–36, Amberlyst–15, Indion 170, Amberlyst–18, Amberlite Ira 120 ve Filtrol–24 kullanılmış ve bunların etkinlikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda maleik asitin etanol ile esterleşmesinde en etkili katalizörün Amberlyst–36 olduğu belirlenmiştir.



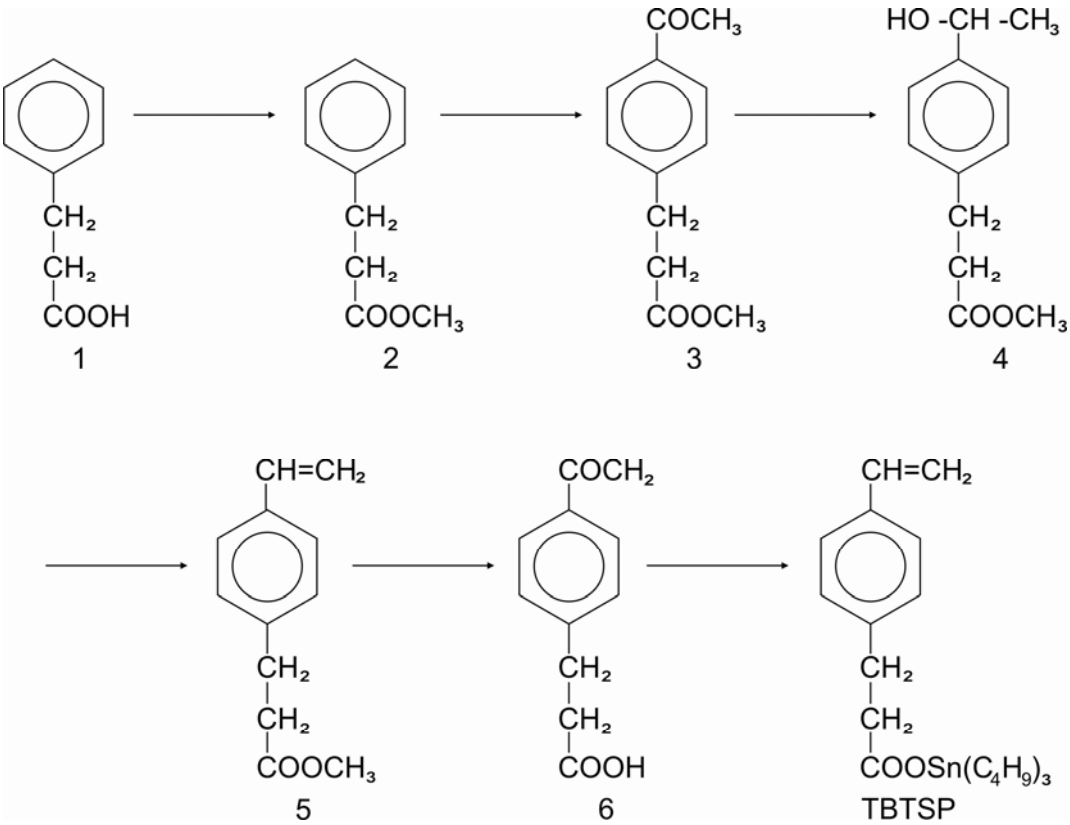
G. H. Hu ve J. T. Lindt (1993) etilbenzon çözeltisinde, alifatik alkoller ile stiren-maleik anhidrit kopolimerinin monoesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirmişlerdir. Bunun için maleik anhidrit içerikleri ve molekül ağırlıkları farklı iki stiren-maleik anhidrit kopolimerinin oktanol ve hekzadekanol ile tribütil amin gibi katalizörler varlığında, susuz etilbenzen ortamında esterleşmesini gerçekleştirmişlerdir. Bu anhidrit grubu ile alkol arasındaki reaksiyon bir hemiester grubun oluşmasına yol açmaktadır.



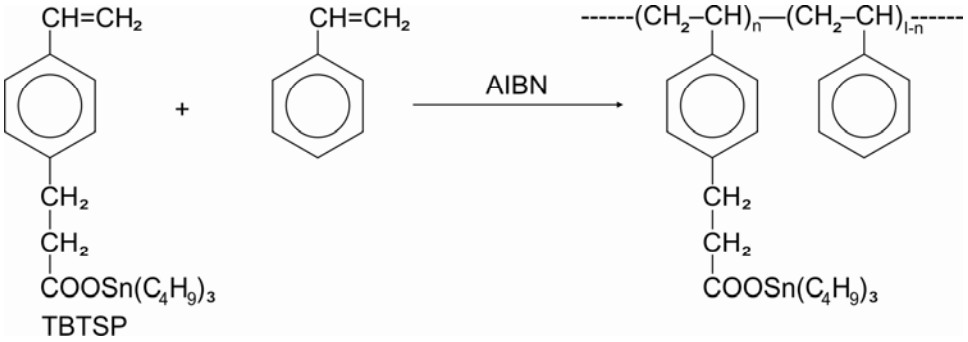
Yapılan çalışmada tribütilamin gibi klasik katalmizörler ile pridin mukayese edilmiş ve 4-dimetilaminopidinin bu reaksiyon için daha etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Angiolini ve ark. (1999), Yaptıkları çalışmada tributyltin 3-(p-styryl)-propionate (TBTSP) monomerini sentezlemişler ve bunun stiren ile radikal homo ve kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. TBTSP'nin sentezi için 3-fenilpropiyonik asitten başlanmış, bu asit metanol ile estere dönüştürülmüş, sonra Friedel-Crafts açilasyonu ile p-asetil türevine dönüştürülmüş, keton formu alkole indirgenmiş, alkol

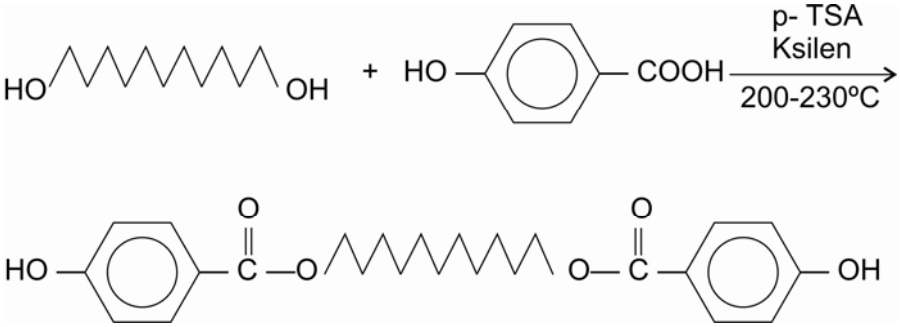
dehidrasyonu ile stiren türevine dönüştürülmüştür. Son olarak da metil esterin hidrolizi ile 3-(-p-styryl)- propiyonik asit sentezlenmiştir.



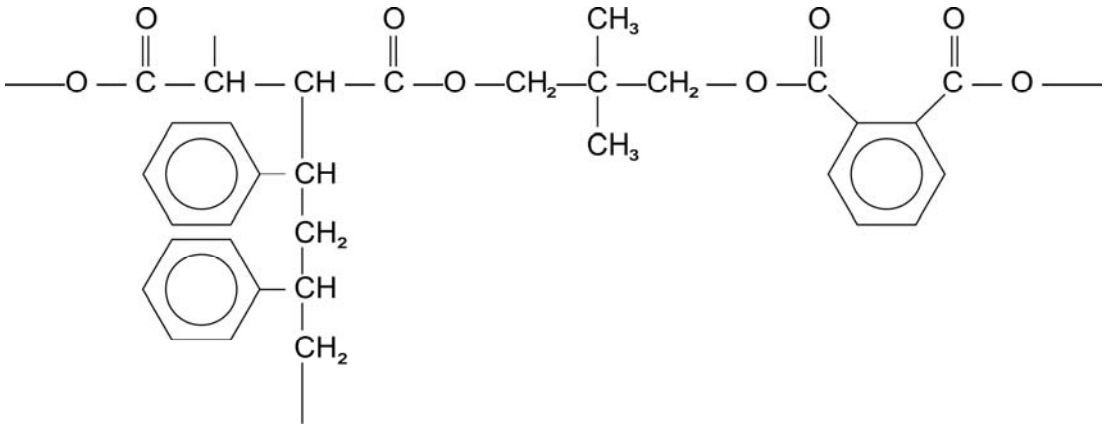
Polimerizasyonda; sentezlenen TBTSP'nin stirenle homo ve kopolimerizasyonu kuru benzen içerisinde yapılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonunda radikal başlatıcı olarak % 2 oranında AlBN kullanılmış ve polimerizasyon inert bir atmosferde gerçekleştirilmiştir. Rekasiyon tüpleri $60^0 C$ de bir hafta tutulduktan sonar ürün n-pentanda çöktürülmüştür.



Boyes ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada hidroksil fonksiyonel gruplu poliester reçinesini p-hidroksibenzoik asitle, p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde, ksilen çözücü ortamda azot atmosferinde, $200-230^{0}C$ de doğrudan esterleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonucundaki ürünler; yaklaşık olarak her polimer zincir sonu başına bir p-hidroksibenzoik asitli poliester ve reaksiyona girmeyen p-hidroksibenzoik asittir. Reaksiyon sırasında moleküler ağırlığın azalması bu sistemdeki baskın reaksiyonun transesterleşme olduğunu gösteriyor.



Evans ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada on üç ayrı termoset poliester sentezlemişlerdir. Reaksiyon oldukça yüksek sıcaklıkta yapılmış ve çıkış maddesi olarak doymuş ve doymamış karboksilik asitleri ve çeşitli diolleri kullanmışlardır. Örneğin, neopentil glikol, maleik anhidrit, ftalik anhidrit ve stirenin kullanmasıyla aşağıdaki poliesteri elde etmişlerdir.



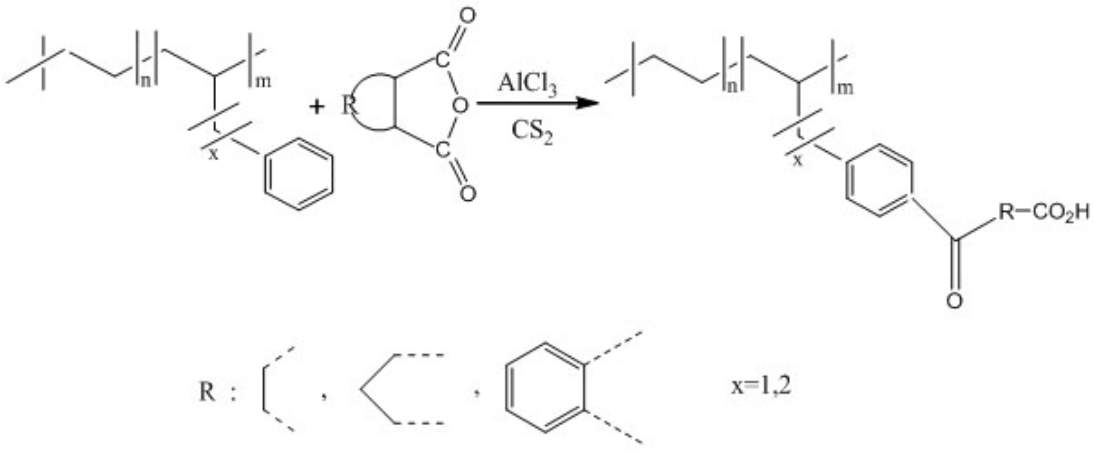
Yukarıdaki yapılardan ftalik anhidrit yerine ftalik asit kulanıldığında farklı tür poliesterde sentezlemişlerdir. Sentezledikleri poliesterlerin piroliz yolu ile termik

bozunmalarını araştırmışlardır. Stiren ile maleik anhidritten sentezlenen çapraz bağlı termoset poliesterlerin termik kararlıklık çalışmalarını yapmışlardır.

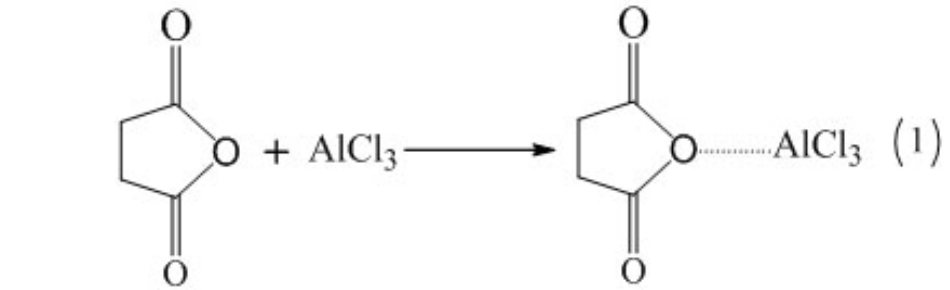
Li ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada; Syndiotactic polistiren üzerine maleik anhidrit aşılanmasını serbest radikaller varlığında gerçekleştirmişlerdir. Serbest radikal başlatıcı olarak dicumyl peroxide 1,1,2-trichloroethane çözücüsü içinde kullanılmıştır.

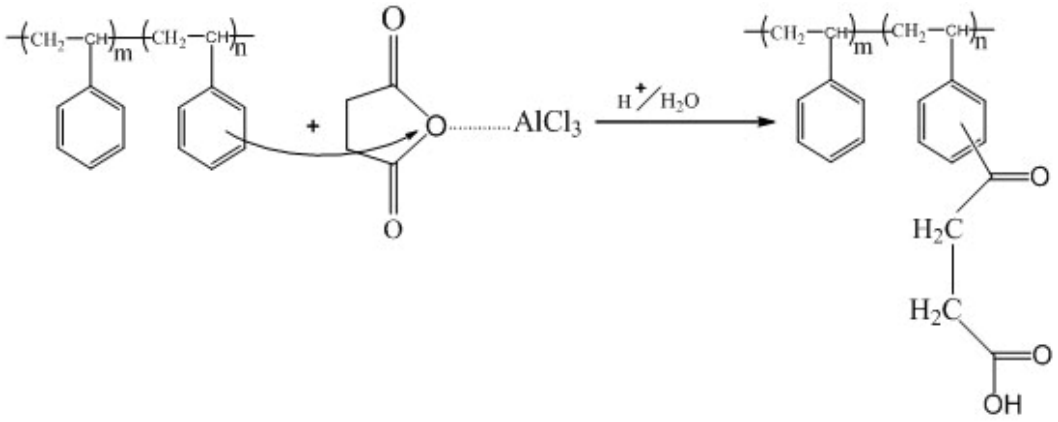
Lim ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada; Syndiotactic polistiren(sPS) üzerine maleik anhidrit aşılanmasında sPS' nin genel erime modifikasyon metoduna göre daha düşük sıcaklıktaki bir çözücüde şişirildikten sonra aşılama işlemini gerçekleştirmişlerdir.

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

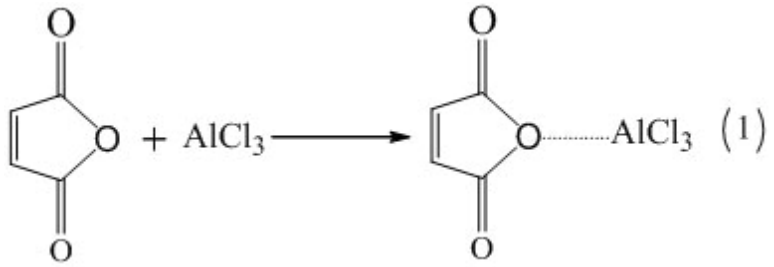


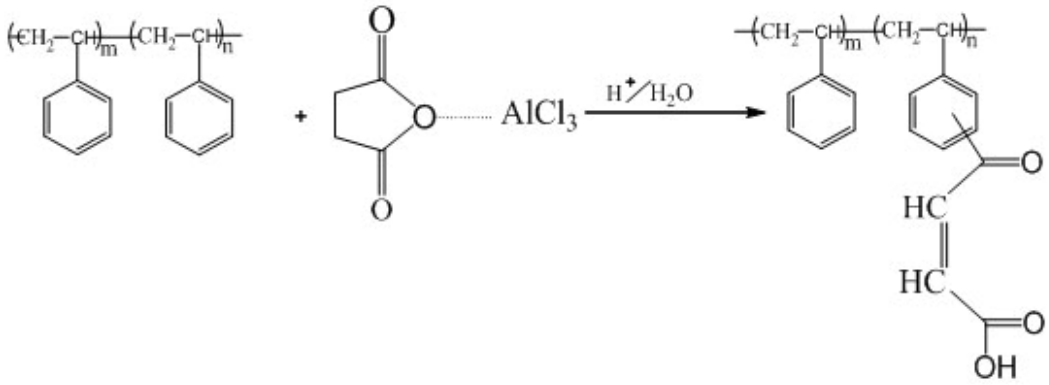
Juan ve Li (2004), yaptıkları çalışmada; Syndiotactic polistiren(sPS) için kimyasal modifikasyonu süksinik anhidrit ile Friedel-Crafts açilasyon reaksiyonu ile gerçekleştirmişlerdir.





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





3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde ortalama molekül ağırlığı 230.000 olan Aldrich'e ait polistiren kullanıldı.

Maleik anhidrit (MA), benzende kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda $53^0 C$ de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Süksinik anhidrit (SA), dikloretanda kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda 120 ^{o}C ' de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Glutarik anhidrit (GA), benzende kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda (50–55) ^{o}C ' de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Ftalik anhidrit (FA), benzende kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda 132 ^{o}C ' de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Sitrakonik anhidrit (SA), vakumda 7 ^{o}C ' de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Lewis asidi olarak $\left[BF_3 \cdot O\left(C_2H_5\right)_2\right]$ kullanıldı.

Çözücü olarak kullanılan; kloroform, toluen, benzen, çöktürücü olarak kullanılan metanol ve diğer kimyasal maddeler Merck ve Fluka'dan temin edilmiş olup kaynama noktalarında destillenerek kullanıldı.

Esterleşme reaksiyonunda kullanılan alkoler; İzopropil alkol, n-propil alkol, t-bütil alkol, izoamil alkol, etil alkol, metil alkol, izoamil alkol. Kullanılan alkoller Merck'den temin edilerek kullanıldı.

Esterleşme reaksiyonunda katalizör olarak Amberlyst–36 Merck'den temin edilerek kullanıldı.

3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

IR Spektrofotometresi: Pye Unıcam SP 1025 (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Ksilol cihazı (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

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

3.3. Polistirenin Anhidritle Kimyasal Modifikasyonu

Polistiren optimum şartta (Okudan 1998) modifiye edildi. Buna göre; Polistirenden 5.2 gram (0,05 mol) alındı ve üç boyutlu balonda 70 ml kloroformda $20^0 C$ de çözüldü. Üzerine 0,01 mol (polistirene göre % 20) anhidrid ilave edildi ve sonra çözünme tamamlanana kadar karıştırıldı. Çözülmüş polistiren ve anhidrid karışımına sıcaklık değiştirilmeden 1,26 ml (0,01 mol) damla damla $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ katalizörü ilave edildi ve 2 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen modifiye polistirenler metanolde çöktürüldü, vakumda $60^0 C$ de 5 saat süreyle kurutuldu.

3.4. Polistirene Bağlanan Karboksil Grubu Miktarının Tayini

Modifiye polistirenden 1 g alınarak, yuvarlak dipli bir balonda 20 ml toluende çözüldü. Üzerine, yaklaşık 15 ml 0,1 N KOH ilave edildi. Sonra balon geri soğutucu altında kaynayan su banyosunda bir saat bekletildi. Reaksiyon fazlası KOH, sıcak olarak 0,1 N HCl ile (ff indikatörü yanında) titre edildi. Reaksiyona giren KOH miktarından, polistirene bağlanan karboksil grubu miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır (Okudan 1998).

$$A.S.(mgKOH/g) = \frac{56.1(V_1N_1 - V_2N_2)}{m}$$

N_1 = KOH çözeltinin normalitesi

V_1 = İlave edilen KOH hacmi (ml)

N_2 = HCl çözeltisinin normalitesi

V_2 = Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi (ml)

m = Numune miktarı (g)

A.S.= Asit sayısı

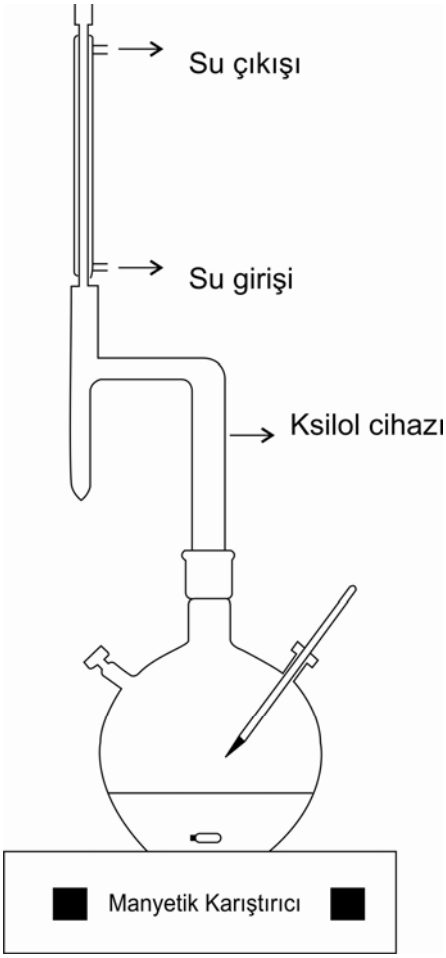
%COOH Miktarı ise şu şekilde hesaplanır:

$$\%COOH = \frac{[(V_1 - V_2).f.0{,}0045.100]}{m}$$

f = Faktör

3.5. Karboksil Gruplu Modifiye Polistirenin Esterleştirilmesi

Karboksil gruplu modifiye polistirenden düz dipli, üç boyunla bir balona 5,2 g (0,05 mol) alınarak 90 ml toluende çözüldü. Üzerine 0,5 mol alkol(metil alkol, etil alkol, t-bütanol, n-amil alkol, izo-amil alkol, 1-propanol, 2-propanol) ilave edildi. Katalizör olarak 2,4 g(32 kg/m^3 toplam hacme göre) Amberlyst-36 ilave edildi. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, ksilol cihazı ve geri soğutucu ile aşağıdaki düzenek kurularak reaksiyon $105^0 C$ de gerçekleştirildi.



Şekil 1.4- Esterleşme Verim Tayini için Deney Düzeneği

3.6 Esterleşme Verim Tayini

Esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen üründen 1 g alınarak yuvarlak dipli bir balonda 20 ml toluende çözüldü. Üzerine, 10 ml yaklaşık 0,1 N KOH ilave edildi. Sonra balon geri soğutucu altında kaynayan su banyosunda bir saat bekletildi. Reaksiyon fazlası KOH, sıcak olarak 0,1 N HCl ile (ff indikatörü yanında) titre edildi. Reaksiyon giren KOH miktarlarından, üründeki esterleşmeyen karboksil grubu miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır. Başta bulunan karboksil grubu miktarı ile burada bulunan karboksil grubu miktarı farkından esterleşme verimi belirlenir.

$$A.S.(mgKOH/g) = \frac{56.1(V_1N_1 - V_2N_2)}{m}$$

% COOH Miktarı ise şu şekilde hesaplanır:

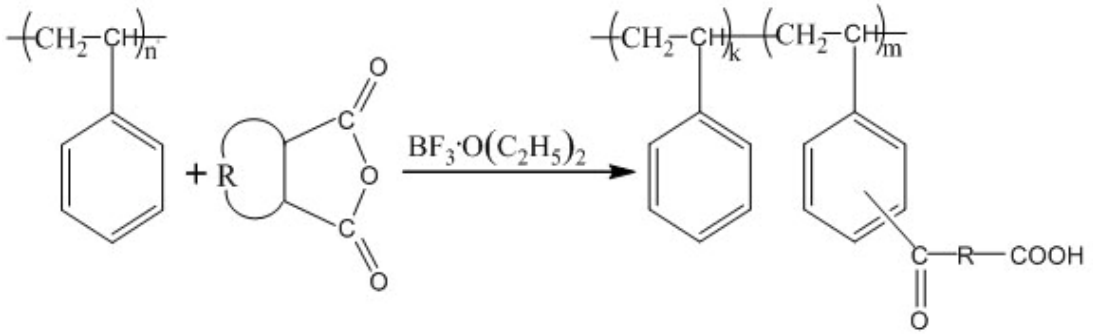
$$\%COOH = \frac{[(V_1 - V_2).f.0{,}0045.100]}{m}$$

f: Faktör

$$\text{Esterleşme verimi} = \frac{(AS)^1 - (AS)^2}{(AS)^1} x100$$

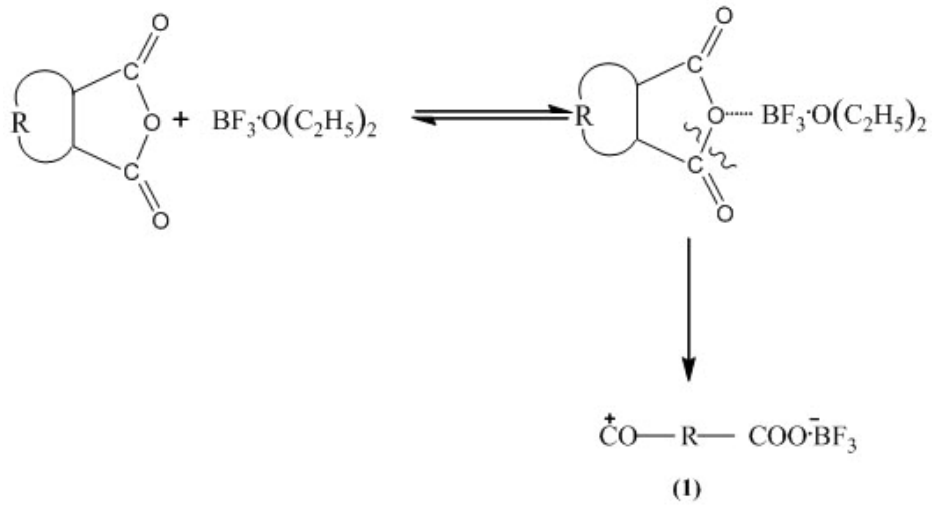
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

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

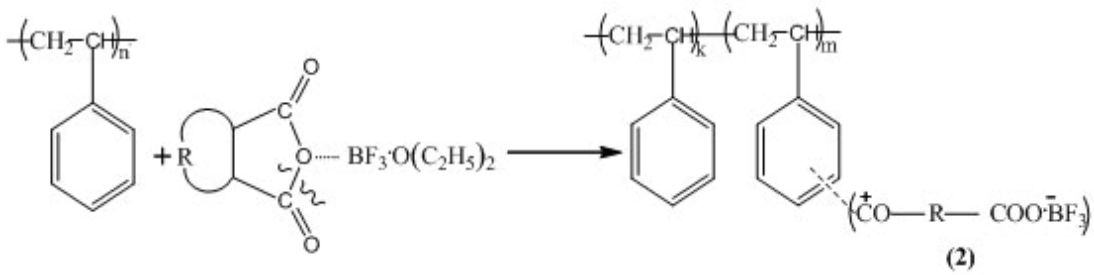




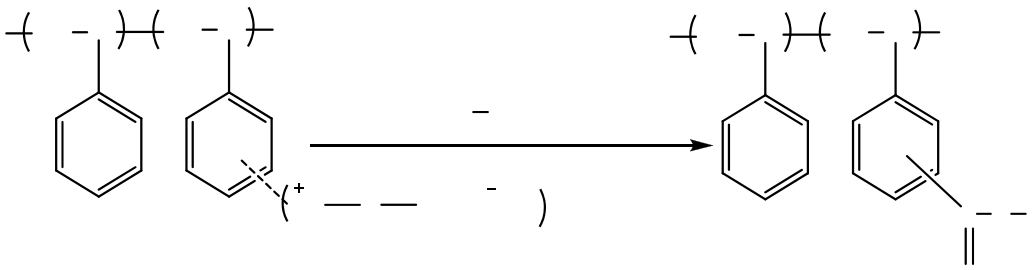
Reaksiyon Mekanizması;



(1)



(2)



$m/k \cong 1/(4)$

Polistiren farklı anhidritlerle $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ katalizörlü ortamda modifiye edilmiştir. Modifikasyon için aşağıdaki optimum şartta çalışılmıştır (Okudan 1998).

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

$BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$: % 100 MA'e göre

Sıcaklık : 25 °C

Reaksiyon süresi : 2 saat

Polistirenin reaksiyonlarda kullanılan anhidritlerle optimum şartta modifiye edilmesi sonucu elde edilen modifiye polistirenlere bağlanan -COOH grubu miktarı titrasyon metoduyla hesaplandı. Örneğin glutarik anhidritle yapılan deneyde elde edilen 1 gram modifiye polistirendeki karboksil grubu miktarının mg KOH, mg ekv KOH ve % olarak değerinin bulunması aşağıdaki gibi yapılmıştır;

$$\text{A.S. (mgKOH/g)} = \frac{56.1(N_1.V_1 - N_2.V_2)}{m}$$

N_1 : KOH çözeltisinin normalitresi : 0,0776 N

V_1 : İlave edilen KOH hacmi : 15 mL

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi : 0,0963 N

V_2 : Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi : 7,1 mL

m : Numune miktarı : 0.5478 g

A.S. : Asit Sayısı

A.S = 56,1x(15x0,0776–7,1x0,0963)/0,5478 =49,18 mg KOH/1 g polimer

= 49,18/56

= 0,87 mg ekv KOH/1 g polimer

Tablo 4.1 Farklı Anhidritler Kullanılarak Elde Edilen Modifiye Polistirenlerdeki mg ekv KOH Miktarları

Maleik Anhidirit	Glutarik Anhidirit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
0,81	0,87	0,81	0,83	0,80

% COOH gurubu miktarının bulunuşu şöyledir;

$$\%COOH = \frac{[(V_1 - V_2).f.0{,}0045.100]}{m}$$

% COOH = [(15-7,1)x0,95x 0,0045 x100]/0,5478 = % 6,16

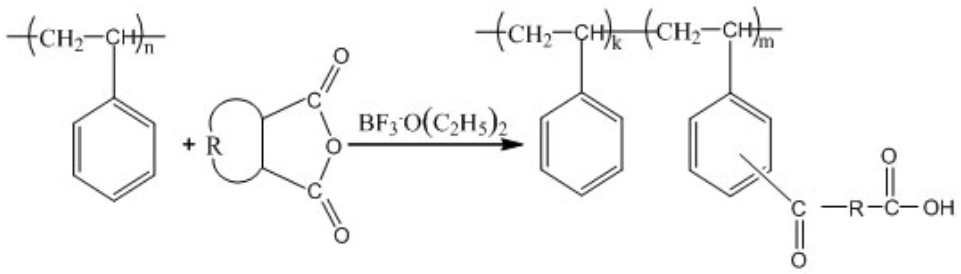
Aynı şekilde farklı anhidritleri kullanarak elde edilen modifiye polistirenlerde % COOH gurubu miktarı yukarıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

Tablo 4.2 Farklı Anhidritler Kullanılarak Elde Edilen Modifiye Polistirenlerdeki % COOH Gurubu Miktarları

Maleik Anhidirit	Glutarik Anhidirit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
5,23	6,16	5,24	5,27	5,15

Yukarıda Tablo 4.2 ‘ den de görüldüğü gibi % COOH grubu miktarları % 5,15 ile % 6,16 arasında değişmektedir. Glutarik anhidritle yapılan modifikasyonda en yüksek verim elde edilmiş olup diğer modifikasyonda elde edilen verimlerin de bu verime yakın oldukları görülmektedir.

Modifiye polistirene bağlanan karboksil grubunun tekrarlanan birimi (m)’in bulunuşu da şöyledir. Örneğin modifikasyonda glutarik anhidrit kullanıldığında;



$$\text{A.S. (mgKOH/g)} = \frac{56.1(N_1.V_1 - N_2.V_2)}{m}$$

A.S = 56.1x[(15x0.0776) – (7,1x0.0963)]/0,5478 = 49,18 mg KOH/1 g polimer 0,5478 g polimerde 49,18 mg KOH varsa, 56000 mg KOH, 623,76 g

polimerde olacaktır. 623,76 g polimerin 202 gramı fonksiyonlaşmış polistiren olduğuna göre;

623,76–202 = 421,76 g fonksiyonlaşmamış polistiren geriye kalacaktır. Bir tek polistiren biriminin ağırlığı 104 g olduğuna göre;

421,76/104 ≅ 4,05 ≅ 4 tekrarlanan birim değeri (m) bulunmuş olur.

Buna göre polistirendeki aromatik halkalardan yaklaşık 4 tanesinin sadece birine karboksil grubu bağlanmaktadır.

Bu da polistirene yaklaşık % 25 mol oranında karboksil grubu bağlandığını göstermektedir.

Yapılan deneylerde bulunan m değerleri ve bağlanan % karboksil gurubu miktarları aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 4.3 Farklı Anhidritler Kullanılarak Elde Edilen Modifiye Polistirenlerdeki Tekrarlanan Birim Değerleri (m)

Maleik Anhidirit	Glutarik Anhidirit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
4,28	4,05	4,06	4,13	4,31

Tablo 4,3'den görüldüğü gibi polistirene bağlanan tekrarlanan birim değeri yaklaşık 4 halkada bir olmak üzere değişmektedir. En iyi değer Glutarik Anhidritle modifiye olan polisitrende olmaktadır ki bu her 4 halkadan birinde bağlanma olduğu anlamına gelmektedir. Değerler birbirine yakın olmakla birlikte ortalama bu değerin Maleik Anhidritte, Ftalik Anhidritte Strakonik Anhidritte ve Süksinik Anhidritte de yaklaşık 4 olduğu görülmektedir.

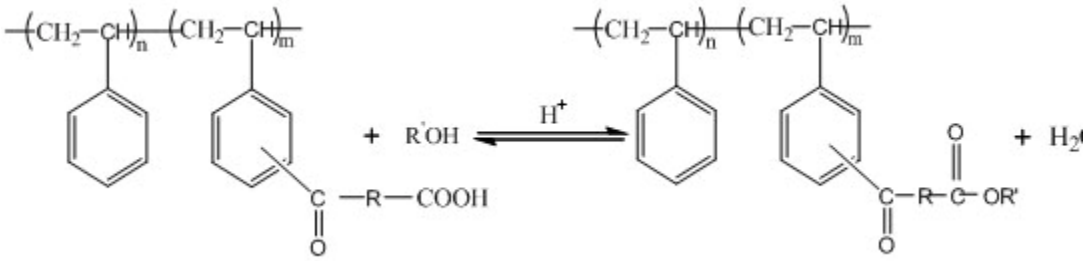
Tablo 4.4 Farklı Anhidritler Kullanılarak Elde Edilen Modifiye Polistirenlerdeki Bağlanan % Karboksil Gurubu Miktarları

Maleik Anhidirit	Glutarik Anhidirit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
23,36	24,69	24,63	24,21	23,20

Yukarıda gösterilen tabloda polistirene bağlanan tekrarlanan birim değerine bağlı olarak polistirene bağlanan en iyi olan değer glutarik anhidritle modifiye olan

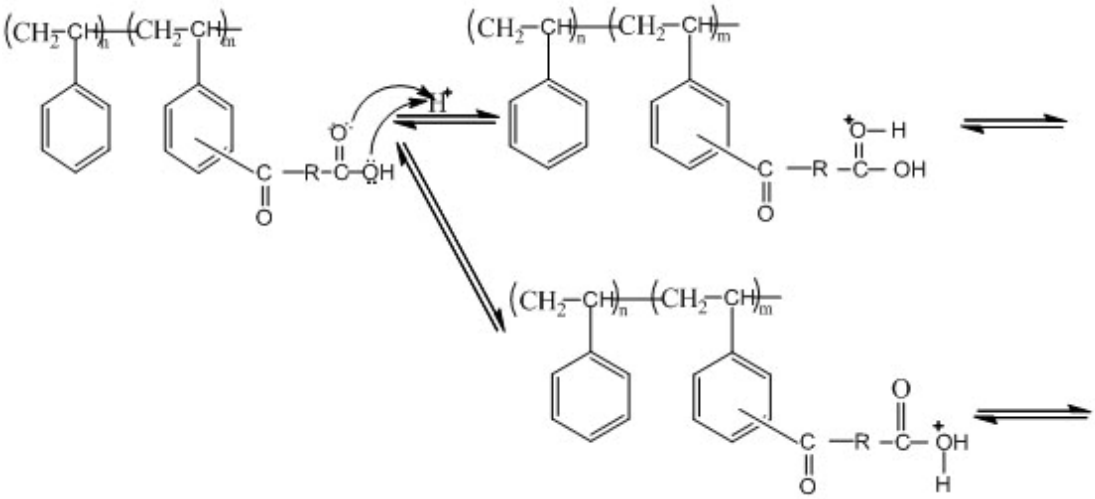
polisitrende % 24,69 olmaktadır. Değerler birbirine yakın olmakla birlikte bu değerin maleik anhidritte % 23,36, ftalik anhidritte % 24,21, strakonik anhidritte % 23,20 ve süksinik anhidritte % 24,63 olduğu görülmektedir.

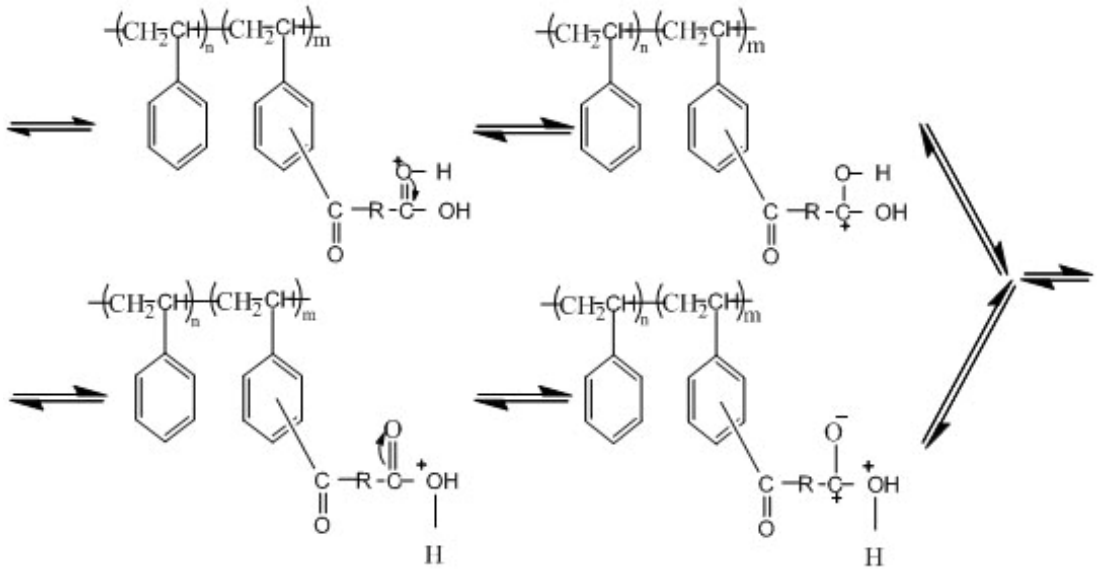
Yapısında karboksil grubu bulunduran modifiye polistirenlerin; Alkollerle Amberlyst–36 varlığında etkileştirilmesi sonucu kullanılan alkollerin tümü ile esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği tespit edildi.

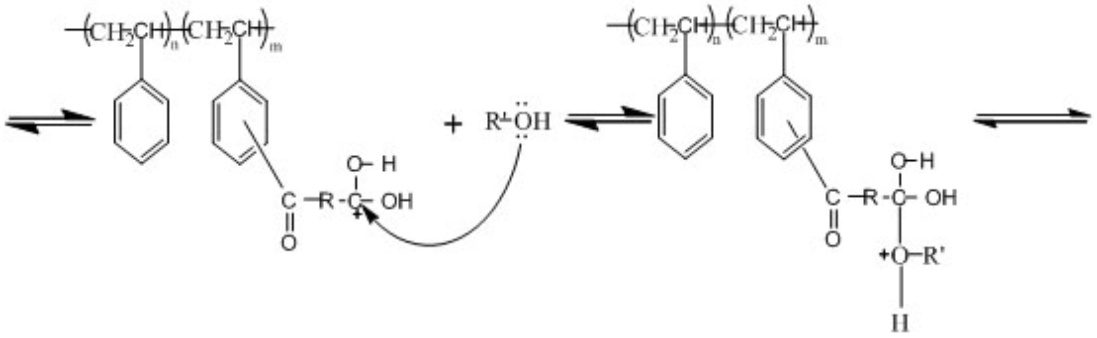


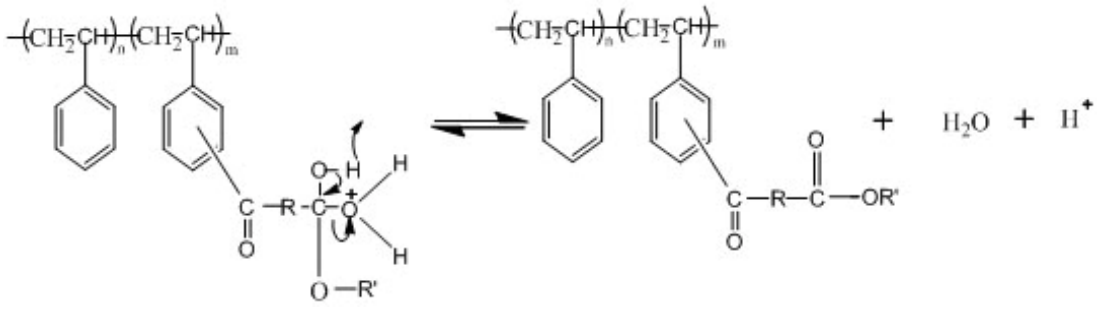
R^1OH : $CH_3(CH_2)_2OH$, $(CH_3)_3COH$, $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH$, $CH_3(CH_2)_4OH$, CH_3CH_2OH , CH_3OH , $(CH_3)_2CHOH$

Reaksiyonun Mekanizması;









Karboksil grubu ihtiva eden farklı anhidritlerle modifiye edilmiş polistirenlerin Amberlyst–36 varlığında farklı alkollerle olan esterleşme reaksiyonu aşağıdaki optimum şarta (Baktır, 2005) göre yapılmıştır.

Reaksiyonun optimum şartı aşağıdaki gibidir.

Modifiye polistiren : Alkol : 1 : 10

Amberlyst-36 (Katalizör) : 2,4 g [32 kg / m^3 (Toplam hacime göre)]

Reaksiyon Süresi : 5 saat

Çözücü (Toluen) : 80 ml

Her bir alkolün karboksil gurubu içeren modifiye polisitren ile Amberlyst–36 varlığında, belirli optimum şartta etkileşmesi ile sentezlenen yeni tür modifiye üründeki esterleşme verimi reaksiyona girmeyen karboksil grubu miktarının volumetrik olarak tayin edilmesi ile hesaplandı.

Karboksil grubu ihtiva eden glutarik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenin(% 6,16 COOH gurubu ihtiva eden) 2-propanol ile Amberlyst–36 varlığında, belirlenen optimum şartta gerçekleştirilen reaksiyonu için esterleşme verimi şu şekilde hesaplandı;

Reaksiyon sonucunda esterleşmeyen karboksil grubu miktarının mg KOH, mg ekv KOH ve % olarak değerinin bulunması aşağıdaki gibi yapılmıştır;

$$A.S\ (mgKOH/g) = \frac{56.1(N_1.V_1 - N_2.V_2)}{m}$$

A.S = 56,1x(15x0,0878–12,4x0.992)/0,5057 = 9,64 mg KOH/1 g polimer

= 9,64/56

=0,17 mg ekv KOH/1 g polimer

% COOH ‘ un bulunuşu şöyledir;

% COOH = [(15–12,4)x0,95x 0,0045 x100]/0,5057 = % 2,19

Buna göre; Esterleşme reaksiyonu yapılmadan önce anhidritle modifiye edilen üründeki % COOH miktarı % 6,16 iken esterleşme reaksiyonu sonucu ürün oluştuktan sonra % COOH miktarı % 2,19’a düşmüştür. Bu % 2,19’uk kısmın esterleşme reaksiyonuna girmediğini göstermektedir. Aradaki fark % 3,97 olarak belirlenmiş ve bu da esterleşme verimini vermektedir. Yüzde olarak ifade edilmek istenirse,

% 6,16 kadar karboksil gurubunun % 2,19'u esterleşmeden yani karboksil gurubu olarak kaldıysa aradaki fark esterleşme reaksiyonu sonucu esterleşen kısmı vermektedir.

$$\text{Esterleşme Verimi}(\%EV) = \frac{(AS)^1 - (AS)^2}{(AS)^1} \times 100$$

$$\text{Esterleşme Verimi}(\%EV) = \frac{6,16 - 2,19}{6,16} \times 100$$

Esterleşme Verimi = % 64 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4,5'de farklı anhidritlerle modifiye edilmiş polisitrenlerin farklı alkollerle esterleşen % COOH gurubu ve % Esterleşme verimleri (EV) verilmiştir.

Tablo 4.5 Karboksil Gruplu Modifiye Polistirenlerin Esterleşme Reaksiyonuna Giren % COOH Gurubu Miktarları ve % Esterleşme Verimleri(% EV)

Anhidritler / Alkoller	Maleik Anhidrit		Glutarik Anhidrit		Süksinik Anhidrit		Ftalik Anhidrit		Starakonik Anhidrit	
	% COOH	% EV	% COOH	% EV	% COOH	% EV	% COOH	% EV	% COOH	% EV
2- Propanal	3,25	62	3,97	64	2,30	44	2,63	50	2,21	43
1-Propanol	3,03	58	3,34	54	2,17	43	2,26	43	2,26	44
T- Bütanol	2,87	55	3,20	52	2,09	40	2,94	55	2,52	49
N-amil Alkol	2,51	48	3,13	50	2,41	46	2,55	47	2,31	45
İzo-amil Alkol	3,13	60	3,01	49	2,41	46	2,46	46	2,36	45
Etil Alkol	3,08	59	3,39	55	2,13	42	2,83	53	2,26	44
Metil Alkol	2,92	56	3,54	57	2,35	46	2,37	45	2,26	44

Tablo 4,5' den görüldüğü gibi kullanılan bütün modifiye polistirenlerde esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Esterleşme verimi % 40 - % 64 arasında değişmekte olup, kullanılan alkole ve modifiye polistirendeki farklılıklara ve reaksiyon şartlarına göre esterleşme verimi değişim göstermektedir.

Tablo 4.6 Modifiye Polistirenlerin 2-Propanol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri

Maleik Anhidrit	Glutarik Anhidrit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
62	64	44	50	43

Farklı anhidritlerle modifiye edilmiş polisitrenlerin 2-propanol ile esterleştirilmesinde verim; % 64 ile glutarik anhidritte olurken, maleik anhidritte % 62, ftalik anhidritte % 50, süksinik anhidritte % 44, strakonik anhidritte % 43 olmaktadır. Glutarik ve maleik anhidritte esterleşme veriminin diğer anhidritlere göre daha yüksek çıktığı gözlenmektedir.

Tablo 4.7 Modifiye Polistirenlerin 1-Propanol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri

Maleik Anhidrit	Glutarik Anhidrit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
58	54	43	43	44

Farklı anhidritlerle modifiye edilmiş polisitrenlerin 1-propanol ile esterleştirilmesinde esterleşme verimi glutarik anhidritte % 54, süksinik anhidritte % 43, maleik anhidritte % 58, ftalik anhidritte % 43, strakonik anhidritte % 44 olarak hesaplanmıştır. Glutarik ve maleik anhidritte esterleşme veriminin yine diğer anhidritlere göre daha yüksek çıktığı gözlenmektedir.

Tablo 4.8 Modifiye Polistirenlerin t-Bütanol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri

Maleik Anhidrit	Glutarik Anhidrit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
55	52	40	55	49

Modifiye polisitrenlerin t-bütanol ile esterleştirilmesinde verim, süksinik anhidritte % 40, glutarik anhidritte % 52, maleik anhidritte % 55, ftalik anhidritte % 55, strakonik anhidritte % 49 ile olduğu görülmüştür. Glutarik, ftalik ve maleik anhidritte esterleşme veriminin diğer anhidritlere göre daha yüksek çıktığı gözlenmektedir.

Tablo 4.9 Modifiye Polistirenlerin N-Amil alkol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri

Maleik Anhidrit	Glutarik Anhidrit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
48	50	46	47	45

Farklı anhidritlerle modifiye edilmiş polisitrenlerin n-amil alkol ile esterleştirilmesinde değerlerin birbirine yakın çıktıkları görülmüştür. En yüksek verim % 50 ile glutarik anhidritte görülürken esterleşme verimi maleik anhidritte % 48, süksinik anhidritte % 46, ftalik anhidritte % 47 ve strakonik anhidritte % 45 görülmüştür.

Tablo 4.10 Modifiye Polistirenlerin İzo-Amil Alkol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri

Maleik Anhidrit	Glutarik Anhidrit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
60	49	46	46	46

Modifiye polisitrenlerin izo-amil alkol ile esterleştirilmesinde değerler % 46-% 60 arasında değişmektedir. Esterleşme verimi glutarik anhidritte % 46 çıkarken, süksinik anhidritte, ftalik anhidritte ve strakonik anhidritte % 46 ile eşit olduğu görülmüştür. En yüksek esterleşme verimi % 60 ile maleik anhidritte hesaplanmıştır.

Tablo 4.11 Modifiye Polistirenlerin Etil Alkol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri

Maleik Anhidrit	Glutarik Anhidrit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
59	55	42	53	44

Farklı anhidritlerle modifiye edilmiş polisitrenlerin etil alkol ile esterleştirilmesinde verim süksinik anhidritte % 42 olurken, maleik anhidritte % 59, glutarik anhidritte % 55, ftalik anhidritte % 53, strakonik anhidritte % 44 olarak hesaplanmıştır. Glutarik, ftalik ve maleik anhidritte verimin diğer anhidritlere göre daha yüksek çıktığı gözlenmektedir.

Tablo 4.12 Modifiye Polistirenlerin Metil Alkol kullanıldığında % Esterleşme Verimleri

Maleik Anhidrit	Glutarik Anhidrit	Süksinik Anhidrit	Ftalik Anhidrit	Strakonik Anhidrit
56	57	46	45	44

Modifiye polistirenlerin metil alkol ile esterleştirilmesinde verim glutarik anhidritte % 57 olurken, maleik anhidritte % 56, süksinik anhidritte % 46, ftalik anhidritte % 45, strakonik anhidritte % 44 olarak hesaplanmıştır. Glutarik ve maleik anhidritte verimin diğer anhidritlere göre daha yüksek çıktığı gözlenmektedir.

Kimyasal modifikasyon neticesinde elde edilen ürünlerin yapısı, hem karboksil grubunun titrasyon metodla tayini, hem IR-spektrumu hemde H-NMR-

spektrumu ile tesbit edilmiştir. Esterleştirme sonucunda elde edilen ürünlerin IR-spektrumlarında karboksil gruplu modifiye polistirenden farklı olarak 1740-1745 cm^{-1}'de görülen pikler ester −C=O grubu gerilme pikini göstermektedir. Modifiye polistirendeki −C=O piki 1725 cm^{-1}'dedir. Ayrıca IR-spekturumunda 1160-1050 cm^{-1} de görülen pikler C-O-C simetrik gerilmesine ait alkil pikini göstermektedir. IR-spektrumu verilerine göre hem karboksil gruplu modifiye polistirenin hemde onların esterleşme ürünlerinin oluştuğu görülmektedir.

Polistirenin H-NMR verilerine bakıldığında δ: 1,3–2,0 ppm arasında polistirenin alifatik zincirindeki –CH ve $–CH_2$' ler görülmektedir. δ: 6,5–7,2 ppm arasında ise polistirenin aromatik halkasından kaynaklı pikler görülmektedir.

Polistirenin maleik anhidritle modifikasyonu sonucu elde edilen karboksil grublu modifiye polistirenin H-NMR verilerine bakıldığında; Polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak δ: 6,3 ve 7,5 ppm' de pikler görülmektedir. Bu da maleik anhidritte bulunan (-CH=CH-) yapısının karboksil grublu modifiye polistirenin yapısında bulunduğunu göstermektedir.

Polistirenin strakonik anhidritle modifikasyonu sonucu elde edilen modifiye polistirenin H-NMR verilerine bakıldığında; Polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak δ: 6,0 ppm de strakonik anhidritten geldiği düşünülen (-C=CH-) pikler görülmektedir. Ayrıca δ: 2–2,2 ppm arasında görülen pikin, karbonil grubunun da etkisiyle oraya kaymış olan yapıda bulunan (CH_3-C=CH-) - CH_3' e ait olduğu düşünülmektedir.

Polistirenin ftalik anhidritle modifikasyonu sonucu elde edilen modifiye polistirenin H-NMR verilerine bakıldığında; Polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak δ: 7,6-7,8 ve 8,1 ppm' de görülen pikler polistirendeki aromatik halkaya ilaveten, ftalik anhidritten ileri gelen aromatik halkanın varlığını göstermektedir.

Polistrenin glutarik anhidritle modifikasyonu sonucu elde edilen modifiye polistirenin H-NMR verilerine bakıldığında; Polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak δ: 2,0-2,4 ppm' de görülen piklerin glutarik anhidritteki metilenlere ait pikler olduğu düşünülmektedir.

Polistirenin bazı halkalı anhidritlerle Lewis Asidi katalizörü varlığında etkileştirilmesi ile sentezlenen karboksil grublu polistirenlerin H-H-NMR verilerine

bakıldığında, polistirenin H-H-NMR verilerinden farklı olarak δ: 3,8-3,95 ppm civarlarında pik görülmektedir. Polistirenin $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ katalizörü ile modifikasyonu ile uzun polistiren zincirlerinde kırılmalar olmakta ve bu kırılan yerlerden de sonlanma reaksiyonu gerçekleşebilir. Bu sonlanma reaksiyonu sonucu alifatik zincirde $–CH=CH_2$ oluşabilir ve δ: 3,8–3,95 ppm civarlarında görülen bu piklerin muhtemelen bundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Polistirenin farklı anhidritlerle Lewis Asidi katalizörü varlığında etkileştirilmesiyle karboksil gruplu modifiye polistirenlerin oluştuğunu H-NMR sonuçları da desteklemektedir.

Maleik Anhidritle ve Ftalik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu polistirenlerin H-NMR verilerinden farklı olarak onların n-amil alkol ile esterleştirilmesi sonucu elde edilen ürünlerin H-NMR verilerine bakıldığında δ: 0,95 ppm' de görülen pik $–CH_3$ 'e, δ: 1,4- 1,6 ppm arasında görülen pikler n-amil gurubunun ortasındaki metilenlere ve δ: 3,5 ppm' deki pik ise yine n-amil grubunda olan oksijene bağlı metileni göstermektedir.

Maleik Anhidritle, Strakonik Anhidritle ve Glutarik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu polistirenlerin H-NMR verilerinden farklı olarak onların izo-amil alkol ile esterleştirilmesi sonucu elde edilen ürünlerin H-NMR verilerine bakıldığında; δ: 0,95 ppm' de görülen pik izo-amil gurubundaki $–CH_3$ 'lere, δ: 1,6 ppm 'de görülen pik izo-amil gurubunun ortasındaki metilene, δ: 3,5 ppm 'deki pik ise izo amil grubundaki oksijene bağlı metileni göstermektedir. Ayrıca δ: 1,8 ppm 'de görülen pikin izo-amil gurubundaki -CH 'a ait olduğu düşünülmektedir.

Maleik Anhidritle ve Glutarik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu polistirenlerin H-NMR verilerinden farklı olarak onların 2-propanol ile esterleştirilmesi sonucu elde edilen ürünün H-NMR verilerine bakıldığında δ: 0,95 ppm 'de izopropil gurubundaki $–CH_3$ 'lere ait pik, δ: 3,5 ppm 'deki pikin ise izopropil gurubundaki oksijene bağlı olan -CH'a ait olduğu düşünülmektedir. Ftalik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak onun 2-propanol ile esterleştirilmesi sonucu elde edilen ürünün H-NMR verilerinde δ: 3,5 ppm' de görülen pikin izopropil grubundaki oksijene bağlı -CH' a ait pik olduğu düşünülmektedir.

Maleik Anhidritle ve Strakonik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak 1-propanol ile esterleştirilmesi sonucu elde edilen ürünün H-NMR verilerine bakıldığında δ: 1,0 ppm' de propil grubundaki $–CH_3$ 'lere ait pik, δ: 1,6 ppm'de n-propil gurubunun ortasındaki $-CH_2$ 'ye ait pik, δ: 3,5 ppm' de ise oksijene bağlı $-CH_2$ 'ye ait pik görülmektedir.

Maleik Anhidritle ve Ftalik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak onların t-bütanol ile esterleştirilmesi sonucu elde edilen ürünün H-NMR verilerinde δ: 1,3 ppm' de görülen pik t-bütanol 'deki $–CH_3$ 'lerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Maleik Anhidritle, Strakonik Anhidritle ve Glutarik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu modifiye polistirenlerin H-NMR verilerinden farklı olarak onların metanol ile esterleştirilmesi sonucu elde edilen ürünün H-NMR verilerinde δ: 3,5 ppm' de görülen pik'in oksijene bağlı olan $-CH_3$ 'i göstermektedir.

Ftalik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu modifiye polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak onun etanol ile esterleştirilmesi sonucu oluşan ürünün H-NMR verilerine bakıldığında δ: 0,95 ppm' de görülen pik etanoldeki $–CH_3$ ' e, δ: 3,5 ppm' de görülen pik oksijene bağlı metileni göstermektedir.

Maleik Anhdritle ve Glutarik Anhidritle modifiye edilmiş karboksil gruplu modifiye polistirenin H-NMR verilerinden farklı olarak onun etanol ile esterleştirilmesi sonucu oluşan ürünün H-NMR verilerine bakıldığında, δ: 3,5 ppm' de görülen pik ise oksijene bağlı metilen den ileri geldiği düşünülmektedir.

Halkalı anhidritlerle modifiye edilmiş karboksil grublu modifiye polistirenlerin H-NMR verilerine bakıldığında, hem polistirenin hemde karboksil grublu modifiye polistirenlerin H-NMR verilerinden farklı olarak δ: 2,4 ppm civarında pik görülmektedir. Bu pikin muhtemelen ester grublu modifiye polistirenlerin sentezinde çözücü olarak kullanılan toluenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Polistiren ve karboksil guruplu modifiye polistirenlerin H-NMR verilerinden farklı olarak karboksil guruplu modifiye polistirenler esterleşme reaksiyonları sonucu elde edilen yeni modifiye ürünlerin H-NMR verileri esterleşme reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir.

5.SONUÇ

Bu çalışmada polistiren, kimyasal modifikasyon metoduyla modifiye edilmiş ve modifikasyon sonucu karboksil gruplu farklı modifiye polistirenler sentezlenmiştir. Polistirenin modifikasyonu farklı halkalı (siklik) anhidritlerle Lewis asidi $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ katalizörü ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen karboksil grublu modifiye polistirenlerin Amberlyst-36 katalizörü ortamında çeşitli alkollerle esterleştirilmeleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmada önceden belirlenen optimum şartlar kullanılmıştır. (Okudan 1998, Baktır 2005).

Farklı anhidritler kullanıldığında elde edilen modifiye polistirenlerdeki % COOH gurubu miktarları % 5,15 ile % 6,16 arasında değişmektedir. Maleik Anhidrit için bu değer % 5,23 iken en yüksek değer % 6,16 ile Glutarik Anhidrite aittir. Süksinik Anhidritte bu değer % 5,24, Ftalik Anhidrite % 5,27, Strakonik Anhidritte ise % 5,15 olarak hesaplanmıştır. Halkalı yapıda farklı anhidritler kullanmakla yapılan modifikasyon deneylerinde, kullanılan anhidrit farklılığının polistirene bağlanan karboksil grubu miktarına önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Halkalı yapıda farklı anhidritler kullanılarak sentezlenen karboksil gruplu modifiye polistirenlerin çeşitli alkollerle yapılan esterleşme reaksiyonlarında, esterleşme verimleri birbirine yakın çıkmış ve genellikle bu değer % 45 - % 55 arasında değişmektedir. Kullanılan alkolün farklılığının esterleşme verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiş, ancak polistireni modifiye etmede kullanılan anhidritlerin esterleşme verimini bir miktar etkilediği gözlemlenmiştir. Öyle ki Maleik Anhidrit ve Glutarik Anhidrit kullanılarak sentezlenen karboksil gruplu polistirenlerin esterleşme verimlerinde bir miktar yüksek olduğu belirlenmiştir. Modifikasyonda; IR spektrum değerleri, 2750, 1760, 1725, 1555 ve 1410 (γC=O); 1610, 900, 840, 730 ve 705 (Fenil p.); 1635 (γC=C); 2900–3150 (γCH ve CH_2) ; 1050–1160 (C─ O) cm^{-1} 'dir.

H-NMR spektrum değerleri;

Polistiren; δ:1,3–2,0 ppm , δ:6,5–7,2 ppm

Karboksil guruplu modifiye polistiren; Maleik Anhidrit için δ:6,3–7,5 ppm, Strakonik Anhidrit için δ: 6,0 ppm , δ:2,0–2,2 ppm, Ftalik Anhidrit için δ:7,6–7,8–8,1 ppm, Glutarik Anhidrit için δ:2,0–2,4 ppm.

Ester guruplu modifiye polistirenler; Maleik Anhidrit ile Ftalik Anhidrit ‘ in n-amil alkol ile ester ürününde δ:0,95 ppm δ:1,4-1,6 ppm , δ:3,5 ppm .

Maleik Anhidrit, Strakonik Anhidrit ve Glutarik Anhidritin izo- amil alkol ile esterleşme ürününde δ:0,95 ppm , δ:1,6 ppm , δ:3,5 ppm , δ:1,8 ppm.

Maleik Anhidrit ile Glutarik Anhidritin 2-propanol ile esterleşme ürününde δ:0,95 ppm , δ:3,5 ppm.

Ftalik Anhidrit 2-propanol ile esterleşme ürününde δ:3,5 ppm.

Maleik Anhidrit ve Strakonik Anhidritin 1-propanol ile esterleşme ürününde δ:1.0 ppm , δ:1,6 ppm , δ:3,5 ppm .

Maleik Anhidrit ile Ftalik Anhidritin t-bütanol δ:1,3 ppm .

Maleik Anhidrit, Strakonik Anhidrit, Glutarik Anhidritin metanol ile esterleşme ürününde δ:3,5 ppm.

Ftalik Anhidritn etanol ile esterleşme ürününde δ:0,95 ppm , δ:3,5 ppm.

Maleik Anhidrit, Glutarik Anhidritin etanol ile esterleşme ürününde δ:3,5 ppm değerleri görülmüştür.

Sonuç olarak; Farklı anhidritler kullanılarak polistiren modifiye edilmiş ve polistirenin aromatik halkasına bağlanan karboksilik grubu üzerinden alkollerle esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş, bu yolla yeni tür modifiye polistirenlerin sentezlenmesinin mümkün olacağı saptanmıştır. Süksinik Anhidrit kullanıldığındaki verim düşüklüğü için çözünme problemlerinin etkili olduğu düşünülebilir. Ftalik Anhidrit kullanıldığındaki verimin bu iki anhidrit’in kullanıldığı duruma göre verimin nisbeten düşük olmasına sebep olarak sterik etkiden, Strakonik Anhidrit kullanıldığında verim daha da düşüktür ve yine buna benzer bir durumdan bahsedilebilir.

6. KAYNAKLAR

Andriyanov, K.A., 1976,"Polimerlerin Sentezi ve Modifikasyonu", *Navka,* 127-132, Moskova.

Andy, P., Garcia-Martinez, J., Lee, G., Gonzalez, H., Jones, C.W., J. Catal, 2000, 192–215.

Angiolini, L., Biesemans, M., Caretti, D., 2000, "Synthesis and characterization of polystyrenes containing side-chain tributyltin carboxylute moieties liked to the aromatic ring through a 1,2-ethylene spacer", Polymer, 41, 3913-3924..

Ayres, J. T. and Mann, G.K., 1965 "Crystalisation kinetics of leig polymers isotactic polystyrene", *J. Polym. Sci.,* p. 433.

Backal, R., 1963, "Aluminium articles coated with modified polystyrene with maleic anydride",(USA Pattend Application, 3450506).

Bağda, E., 1976, *Polimer Kimyasi, "* Institut fur Grezflachen and Biover Fahrenstechnik", Stuttgart.

Baktır, S., 2005, "Modifiye Edilmiş Karboksil Guruplu Polistrenin Esterleşmesinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

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

Baysal, B., 1994, Polimer Kimyasi (Genişletilmiş 2. Baski), ODTÜ, Ankara.

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

Betfor, S., and Glozman, R., 1979, "Anion exchange resins prepared from polystyrene crosslinked via Friedel-Crafts reactions", *Appl. Polym. Sci,,* p. 2147–2157.

Biswas, M.C., 1983, Eur. Polym., J., 19, 317.

Biswas, M.C., 1982, J. Appl. Polym. Sci., 27, 385.

Blanchette, J.A., 1958, *J. Org. Chem.,* 23, 1117.

Brauman, S.K., 1979, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn., 17, 1129.

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

Braun, D., 1961, "Uber umsetzungen an poly-p-lithiumstyrol", *Macromolecules Chem.,* 40, 269-280.

Braun, D., I970, "Polystyrol chemischen Veränderungen", *Kunststojfe, 50,* 375.

Brydon, A., Gamero., G., 1975, *Progress Polym. Sci., p.* 209-250.

Chen, H., Li J. and Li, H., 2008 , Iranian Polymer Journal 17 (9), 703-710.

Davankov, V.A. and Tsoirupa, M.P., 1990 React.-Polym., 13, 27.

Evans, S.J., and Haines, P.J.A., 2000, "Pyrolysis-gas-chromatographic study of a series of polyester thermosets". Journal of Analytical and applied pyrolysis, 55, 13–28.

Fischer, F.S., 1965, "Korrosion bei polystyrol". *Kunststoffe,* 55, 453–457.

Flory, P.J., 1953, "*Principles of polymer chemistry",* Cornel Universty Press.

Frechet, J.M.J. and Farrall, M.J., 1977, "The Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", Academic Press, New York.

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

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

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

Garney, F.A., 1967, "Process for acylation aromatic polymer", USA Pattend Application, 3299025.

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

Gerny, J. and Wichterle, O., 1958, *J. Polym. Sci.,* 30, 501.

Gibson, W., 1980, "Chemical modification of polymers sulfonation of polystyrene

surfaces", *Macromolecules* 13, 34–41.

Gibson, W. and Bailey, F.G., 1976, "Chloromethyllation of polystyrene", *Macromol. Chem., 4,* 688-690.

Gooper, G.D. and Katchman, A., 1978, "Compositions of polyphenylene other resin and high molecular weight alkenyl aromatic resins modified witherdm rubber", Pattend Application, 4101503, USA.

Gressie, N. and Calks, J., 1985, J. Polym. Sci., Polym. Chem., Edn., p. 11, 1973.

Harrison, G.R., Hodge, P. Kamp, J. and Perry, G.M., 1975, "Introduction of carboxyl groups in the crosslinked polystyrene", *Makromol. Chem,.* 176, 267.

Hartman, M. and Hartmut, K., 1977, "Uber die bromonierung von polystyrol" *Macromolek. Chem.,* 78, 383-388.

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

Helfferich, F., 1958, Lonenaustauscher Bd., *J. Verlag Chemie,* Wuenheim /Berstr., 53, 33–36.

Hodge, P. and Sherrington, D.C. (eds.), 1980, "Polymer supported Reactions in Organic Synthesis", J. Wiley, Chichester, p. 13,182.

Hu, G.H. and Lindt, J.T., 1993, "Monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymers with alcohols in ethyl benzene: catalysis and kinetics".

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

Kenyon, W.O., Wough, G.P., 1955, Patent USA, N 2713570.

Kenyon, W.O. and Wough, G. P., 1958, "Polyvinylacetophenone: preparation, reactions and depolymerization., *J. Polym. Sci.,* 32, 83-88.

Krohmalnıy, A.M., Zin. İ. I., Kurbanova, R.A., 1990, "Denizde polistiren optiiklerinin korozyona karşı dayanıklığının incelenmesi", F*iziko-Kim. Mekhanika Polim. Mater.,* 5, 114-117.

Kurbanova, R.A., Oruçova R.A., Mehraliyev, A.A., 1985, "Açilleşmiş polistirenden lak-boya optiklerinin incelenmesi", Petersburg, *Lakokras Mater,* 3, 53–55.

Kurbanova, R.A., Mirzaoğlu, R., Akovalı, G., Rzaev, Zakir M. 0., Karatas, I and Okudan, A., 1996, "Side-Chain Functionalization of Polystyrene with Maleic Anhydride in the Presence of Lewis Acids" , J. App. Polym. Sci., 59,235–241.

Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Karatas, I. ve Kara, H., 1995. "*Polimer kimyasi deneyler ve analizler",* S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayinları, KONYA.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karatas, I. ve Uçan, H., 1997, "*Polimer ve Plastikler Teknolojisi",* S.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, KONYA.

Kurbanova, R., Okudan, A., Mirzaoğlu, R., Kurbanova, S., Karataş, I., Ersoz, M., Ozcan, E., Ahmedova, G. and Pamuk, V., 1998, "Effects of the Functional Groups of polystyrene on its Adhesion Improvoment and Corrosion Resistance", J. Adh. Sci. Techn., 947-955.

Kurbanova, R.A., Aliyeva, D.N., 1980. *"Modifikasiye olmuş polistirenden boya optiklerinin eldesi"*, *Lakokras Mater,* Petersburg (USSR), 1, 51–54.

Kurbanova, R.A., Aliyeva, D. N. and Ragimov A.V., 1977, "The acylation of polystyrene", *Prepirint Inder, Symp. on macromol,* Iupac, 2, 195–196.

Kurbanova, R.A., Mehraliyev, A.A., and Oruçova, T.M., 1981, *Lakokras Mater,* 3, 34.

Kurbanova, R. A., Mirzaoglu, R., Kurbanov, S., Karatas, I., Pamuk, V., Ozcan, E., Okudan, A. and Giiler, E., 1997, "Functionalization of Polystyrene and Adhesion Studies", J. Adh. Sci. Techn., 105-112.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V., 1980, "Polistirenin acilleşme metodu", (USSR) A.S.N., 713813.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V., Aliyeva, D.N., 1976, "Polistirenin açilleşmesinin

incelenmesi", *Plast. Massy.,* 9, 70-73.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V., Aslanov, K.A., 1974, "Polistirenin epiklorhidrinle kimyasal modifikasyonu", *Plast. Massy.,* 6, 66-68.

Kurbanova. R.A., Ragimov, A.V., Aslanov, K.A., 1979, "Alkilleşmiş polistirenin yapisi ve özelliklerinin incelenmesi", *Zh. Prikl. Khim.* 10, 2311–2314.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V., Aslanov, K.A. and Misyev, D.E., 1976, "Alkilleşme şartlarının modifiye polistirenin molekül kütle dağılmasına ve özelliklerine etkisi", *Vysokomol. Soed.* Ser. B., 18, 542.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V., Berlin, A.A., 1979, "Stirenin katyonik Polimerleşmesine n-benzokinonun etkisi", *VyskomoL Soed.* A.,2, 382-387.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V., Sagikov, S. F., 1990, "Stiren ve propilen oksid uretiminin atıklarından lak-boya materyallerinin incelenmesi", *Lakokras Mater,* 1, 103–106.

Lenz, R. W., 1967, "Organic chemistry of synthetic high polymers", John Wiley & Sons, Inc.

Li, H.M., Chen, H.B., Shen, Z.G. and Lin, S., 2002 , Polymer, 43, 5455-5461.

Li, J., Li, H.M., 2004 , European Polymer Journal, 41, 823-829.

Lim, J.G., Baik, J.H., Zhang, X.Q., Son, Y., Choi, W.M., 2002 , Polymer Bulletin 48, 397–405.

Lopez-Gonzalez, M.M.C., Calleco Cudero, M.J. and Barrales-Rienda, J.M., 1997, "Synthesis of polyesters as binders for deincakle inks.III. "Structural study by high resolution ^{13}C and 'H-NMR. spectroscopies of the copolyesterification between o- plithalic anhydride, oleic acid and neopentyl glycol in bulk at 205 °C". Polymer, 38, 25, p. 6219–6233.

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

Mehmedov, F.A.,Zeynelova Z., 1981, "Plastik Kütlelerin Teknolojisi", 70-83, Bakü.

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

Nemli, G.,Öztürk, İ., Aydın, A., 2004, "Poliester Tutkalları",K.T.Ü.,Trabzon.

Okudan, A., 1998, "Blok Polistirenin Katyonik Katalizorler Ortamında Maleik Anhidritle Kimyasal Modifikasyonun ve Kullanm Alanlarının incelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Parker, D.B., Davies, W.G. and South, K.D., 1967, "The polycondensation of benzoil chloride in the presence of Lewis acid", *J. Chem. Soc.* 5, 471–477.

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

Pummer, B., 1936, *Ber.,* 69, 1005.

Rabek, J.F., and Lucid, J., 1988, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 26, 2537

Ragimov, A.V., Nagiev, A.J., Liogonky B.J. and Kurbanova, R.A., 1977, "The p-benzogynone effect on cationic polymeryzation of styrene studies", Jinter Congrees of Iupac, Tokyo, 1183.

Roberts, R.M., Khalaf, A.A., 1984 "Friedel-Crafts Alklylation Chemistry" Marcel Dekker, New York.

Roever, G., 1975, *J. Pract. Chem.,* 17, 675-681.

Roih, H.H., 1954, *Ind. Eng. Chem.,* 64, 2435.

Sherrington, D.C., and Hodge, P. (eds.), 1988 "Syntheses and separations using Functional Polymers", p. 21 J. Wiley, Chidester.

Signer, R., Demagistri, A., 1956, *Makromolek. Chem.* 18, 139.

Singh, A.P., Bhattacharya S., Sharma S. J., 1995, Mol. Catal. Chem., 102, 139.

Stephen, G., Boyes, Rodney P.,Chaplin, 2000, "Direct esterification of a hydroxyl functional polyester resin with p-hydroxybenzoic acid", Progress in organic coating, 39, p. 137–143.

Strepihiyev, A.A., Dereviskaya, B.A., 1976, "Yüksek Moleküllü Birleşmeler

Kimyasının Esasları”, *p.* 200–209, Moskova.

Swiger, R.T., 1974, “Alkylation of polystyrene”, dergi adı yaz, 15, 267-272.

Swiger, R.T., 1975, *J. Polym. Sci.,* 1554.

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

Tonimoto, S., 1968, “ *Synth. Organ. Chem.”,* Japan, 26, 849–861.

Venwo, G. Manson, J. and Sperling, L., 1977, *Appl. Polym. Sci.* 21, 1531.

Wheaton, R.M., Harrington, D.F., 1952, *Ind. Eng. Chem.,* 44, 1796.

Wolf, F. and Carola, F. 1969, “Friedel-Crafts reaction of polystyrol mit karbonsauredichloriden”, *Plaste uncl Kautschuk.,* 10, 727-731.

Yadav, G.D., Thathagar, M.B., 2002, “Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts”, Reactive and functional polymers., 52, 99–110.

Yi, Z., Yanguo, L., Li, P., Yuesheng L., 2007 , Polymer, 48, 2496-2502.

Zentiman, H., 1959, J. *Chem. Soc. ,* 982.

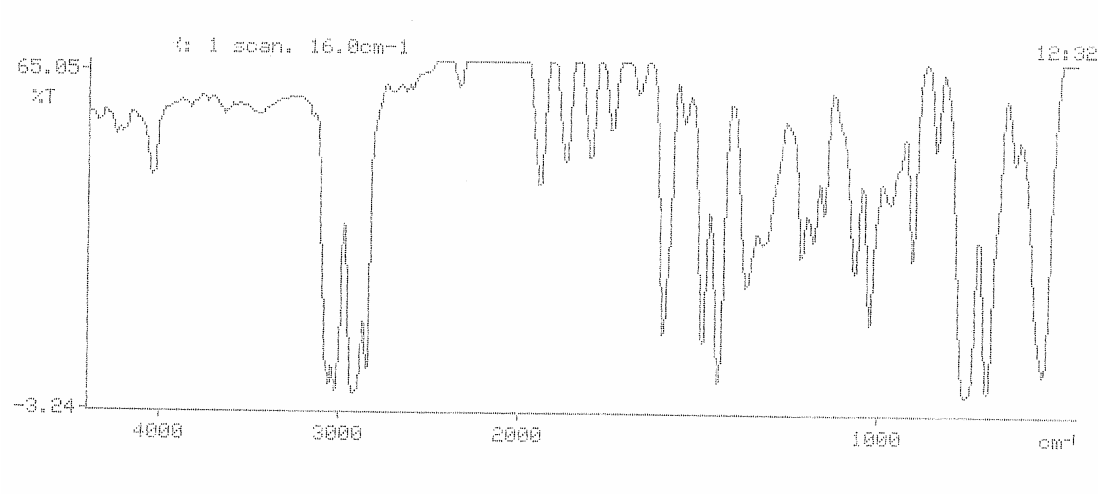
ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Levent ÖNDER 1981 yılında Kırıkkale'de doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Kırıkkale'de tamamladıktan sonra 2000 yılında Van 100. Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Programını kazandı. 2001 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Programına yatay geçişle geldi.2005 yılında Kimya Öğretmenliğinden mezun oldu. 2005–2006 yılları arasında vatani hizmetini yerine getirdi.2006 yılında S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans'a başladı.

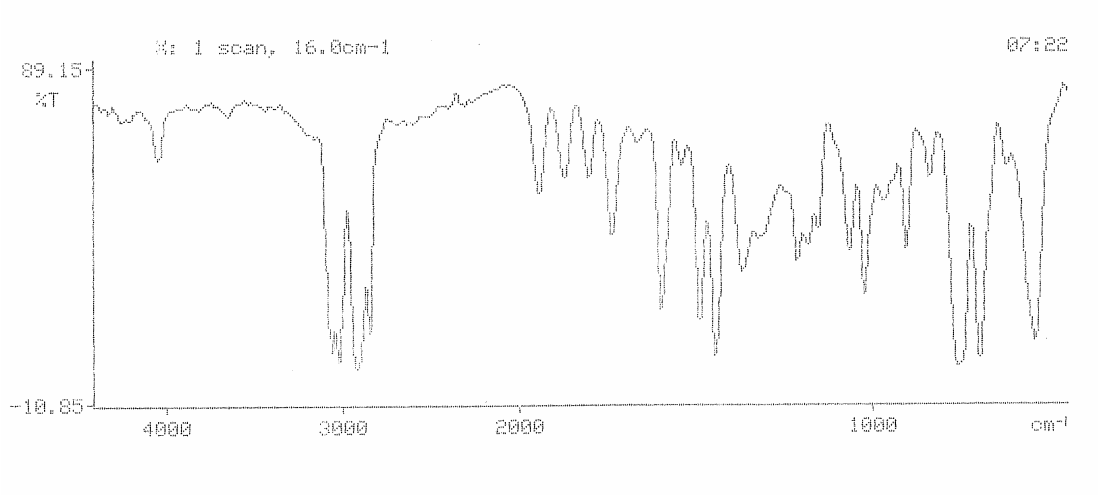
İbrahim Levent ÖNDER halen Konya Gümrük Muhafaza Müdürlüğünde Gümrük Muhafaza Memuru olarak çalışmaktadır.

EKLER

EK 1
IR SPEKTRUMLARI

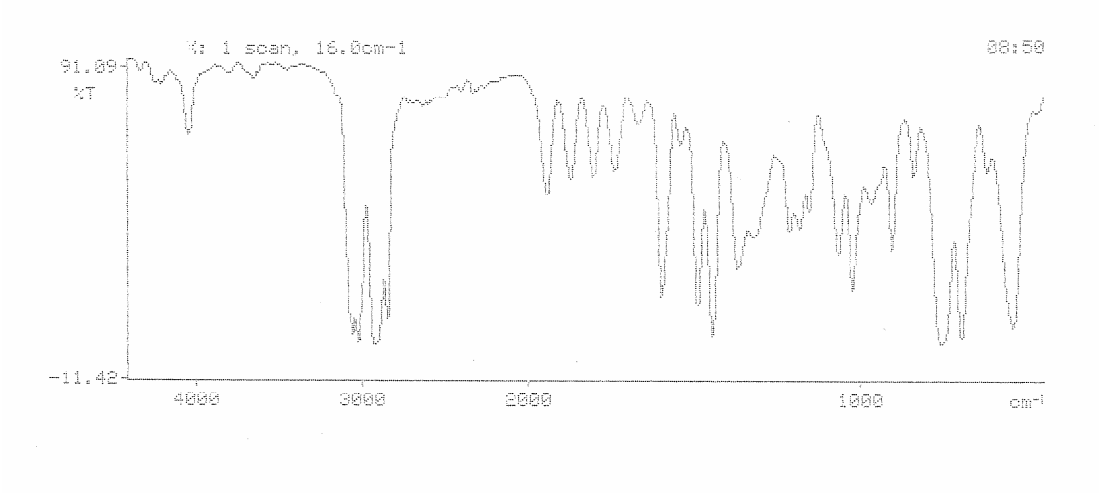


Polistiren

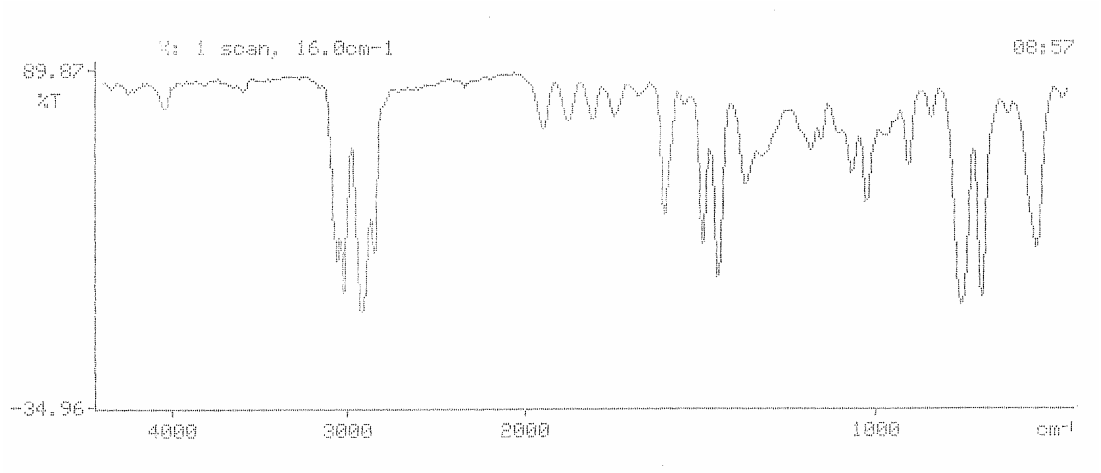


Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistiren

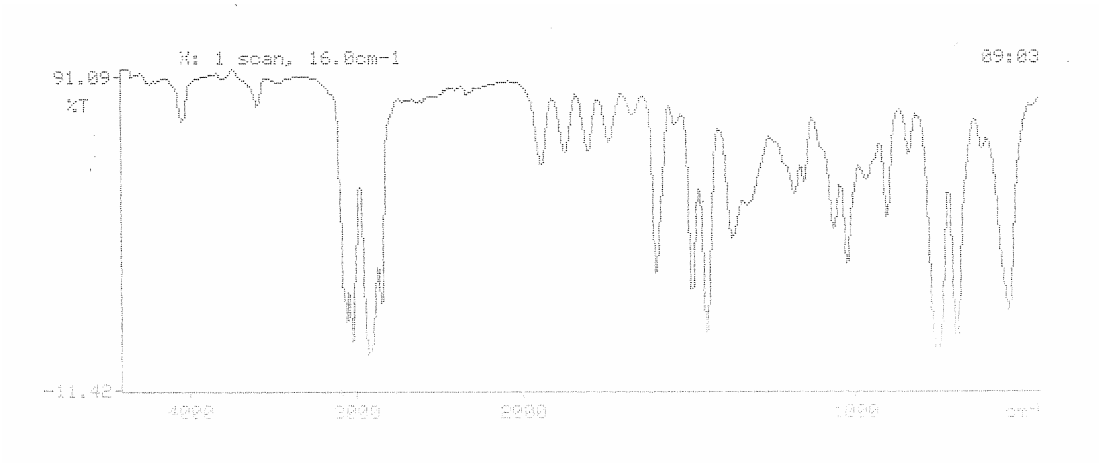
(MA+PS)



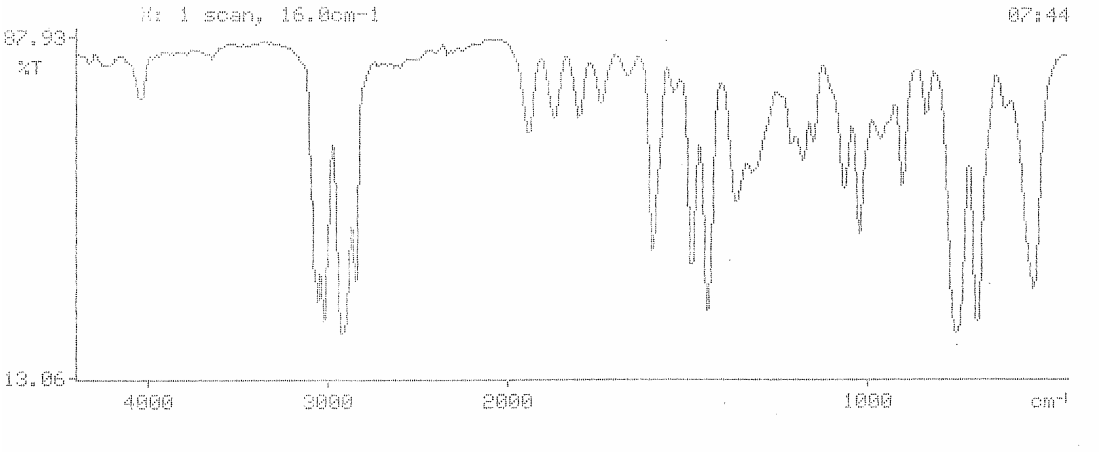
Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 1-Propanol ile Esterleşme Ürünü (MA+PS+1-Propanol)



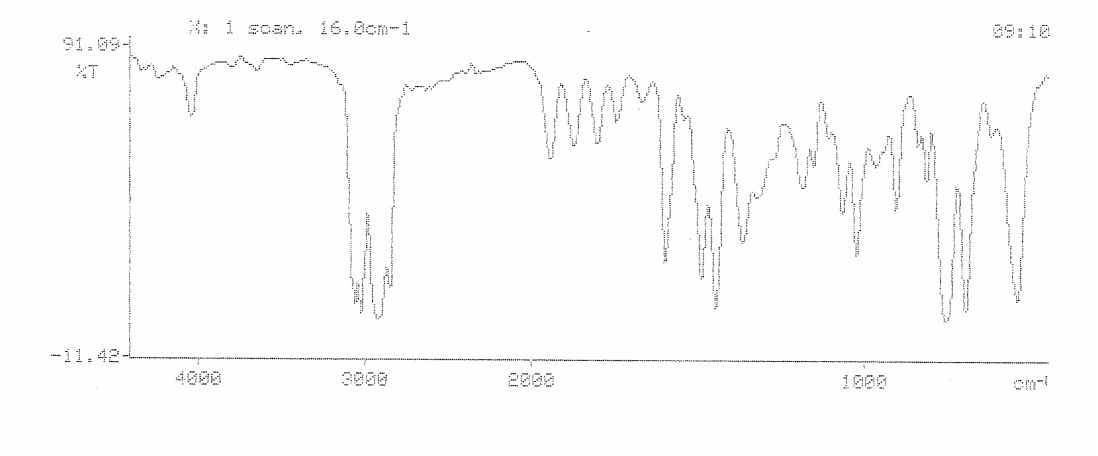
Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin N-Amil Alkol ile Esterleşme Ürünü (MA+PS+N-Amil Alkol)



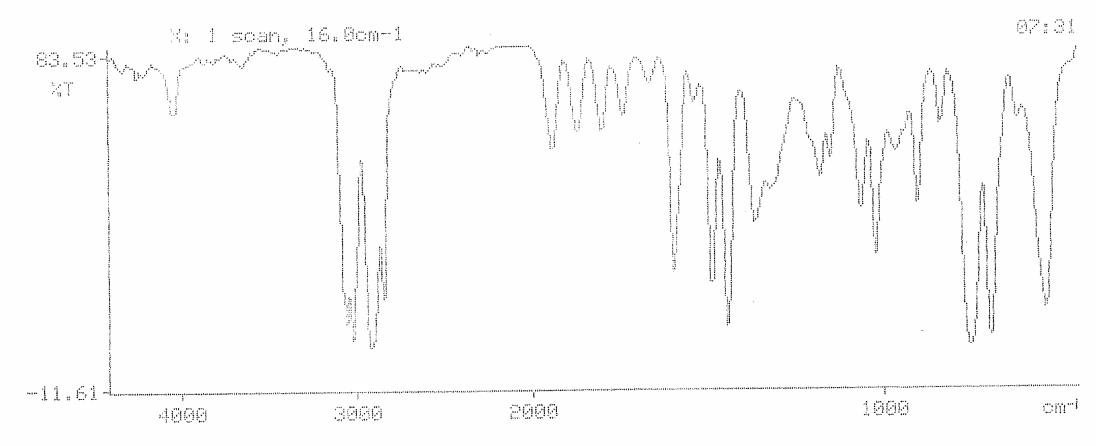
Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin İzo-Amil Alkol ile Esterleşme Ürünü (MA+PS+ İzo-Amil Alkol)



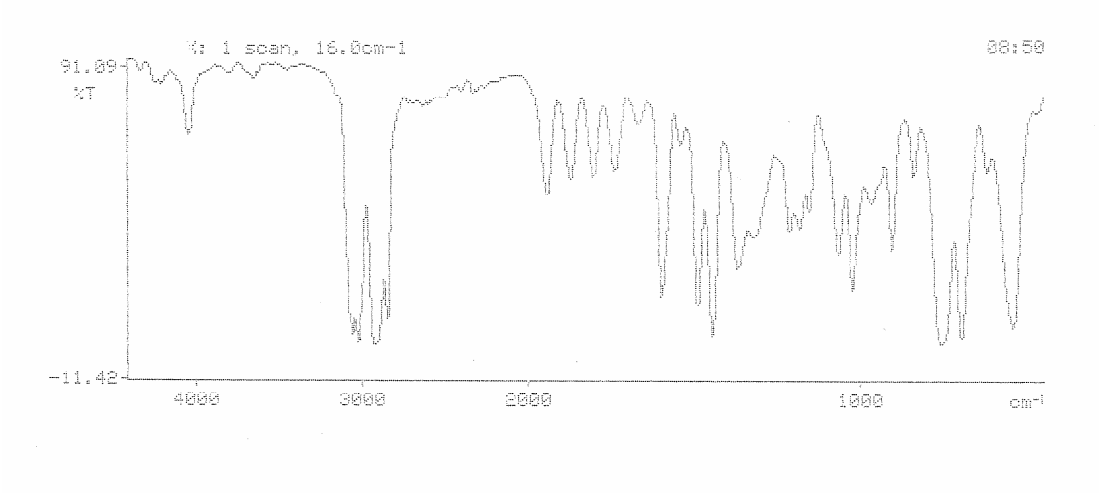
Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 2-Propanol ile Esterleşme Ürünü (MA+PS+2-Propanol)



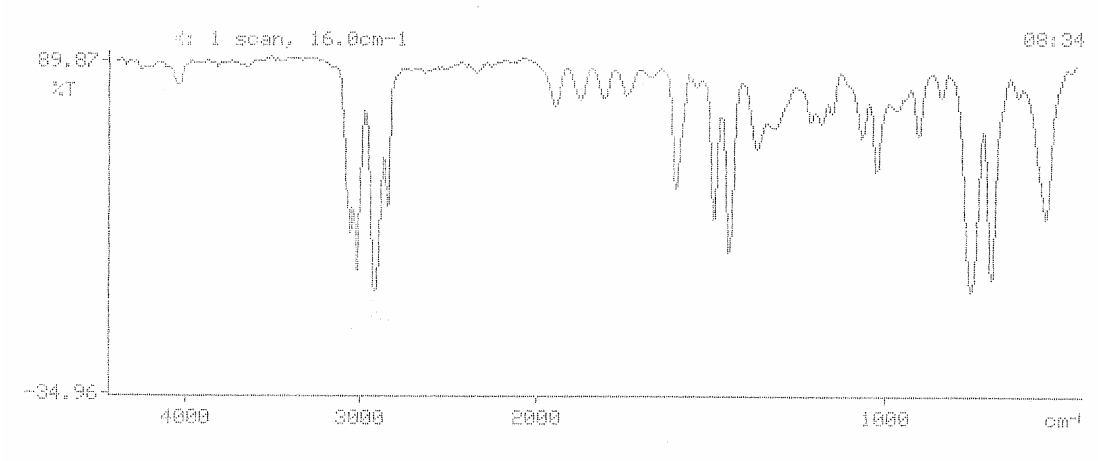
Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin t-Bütanol ile Esterleşme Ürünü (MA+PS+t-Bütanol)



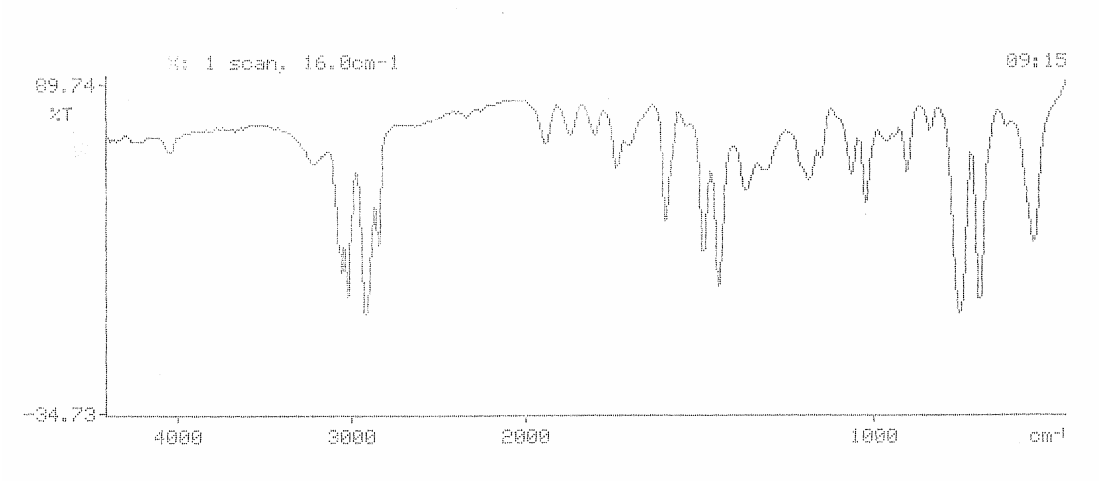
Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Metanol ile Esterleşme Ürünü (MA+PS+Metanol)



Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 1-Propanol ile Esterleşme Ürünü (MA+PS+1-Propanol)

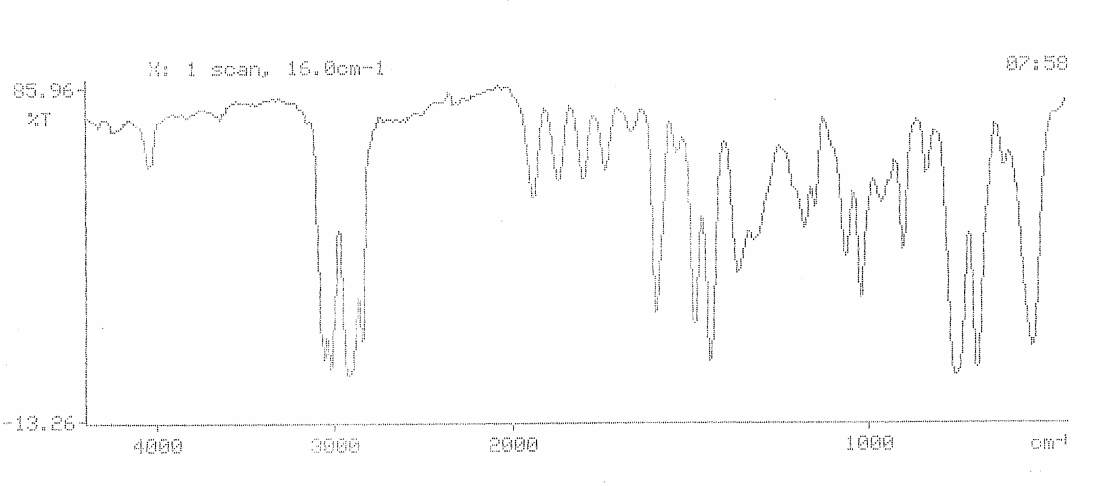


Maleik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Etanol ile Esterleşme Ürünü (MA+PS+Etanol)

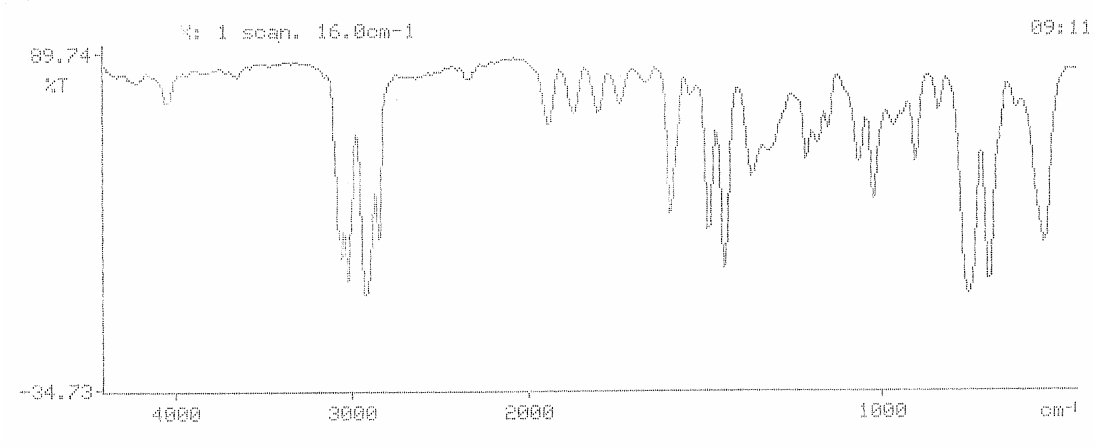


Glutarik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistiren

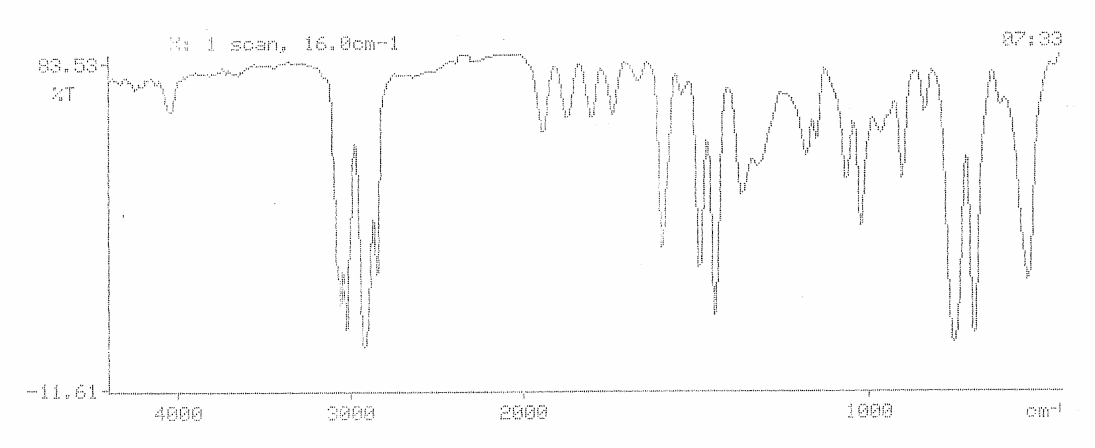
(GA+PS)



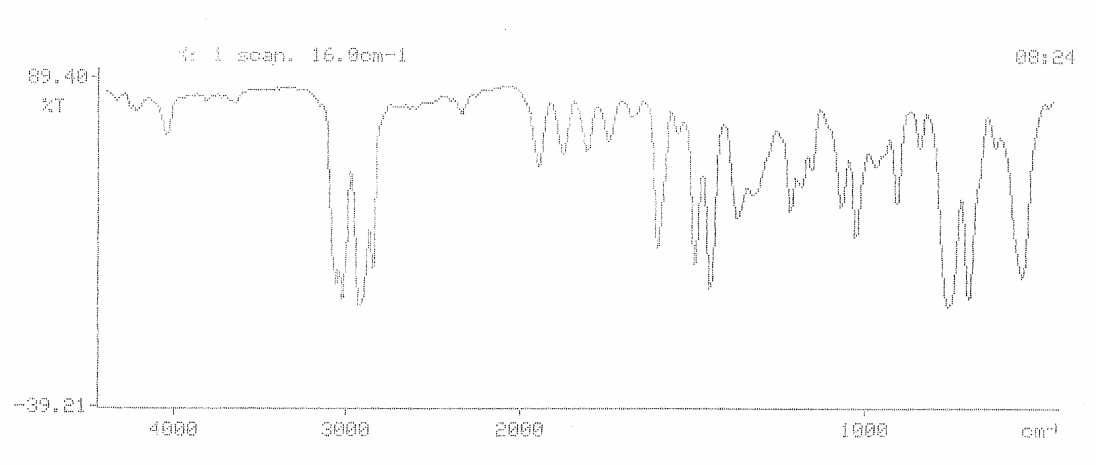
Glutarik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 1-Propanol ile Esterleşme Ürünü (GA+PS+1-Propanol)



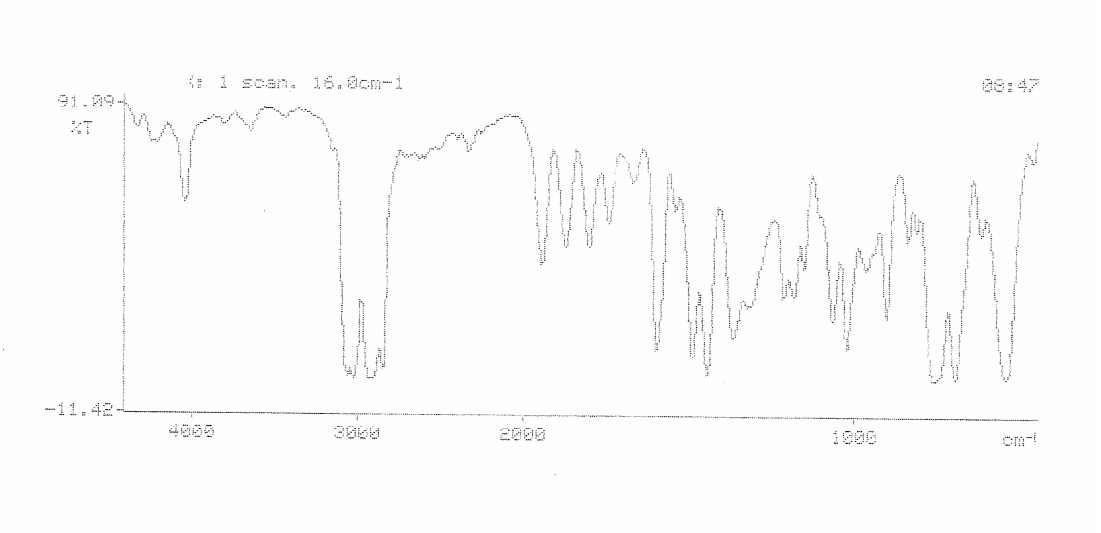
Glutarik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 2-Propanol ile Esterleşme Ürünü (GA+PS+2-Propanol)



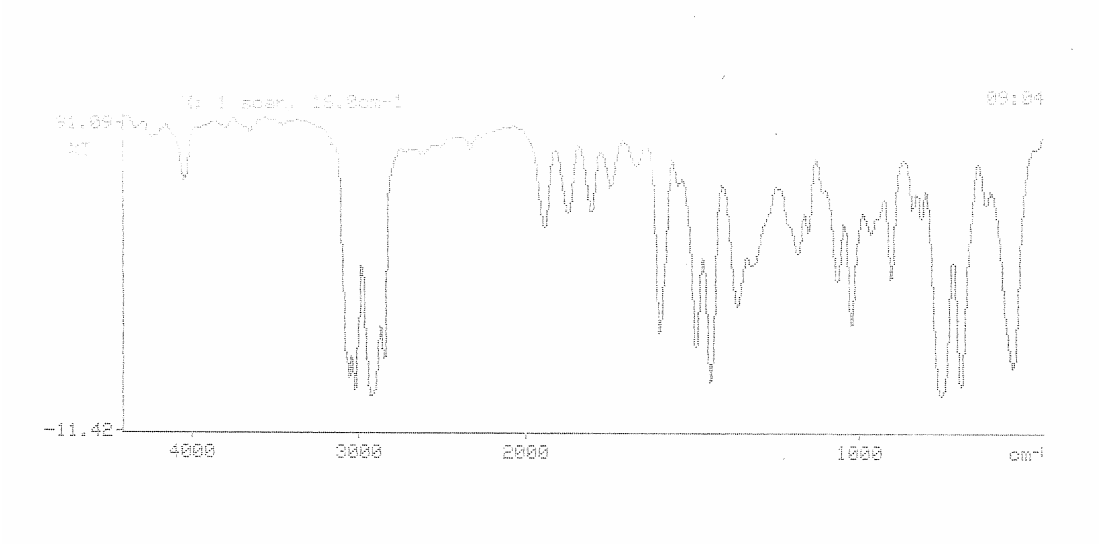
Glutarik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Metanol ile Esterleşme Ürünü (GA+PS+Metanol)



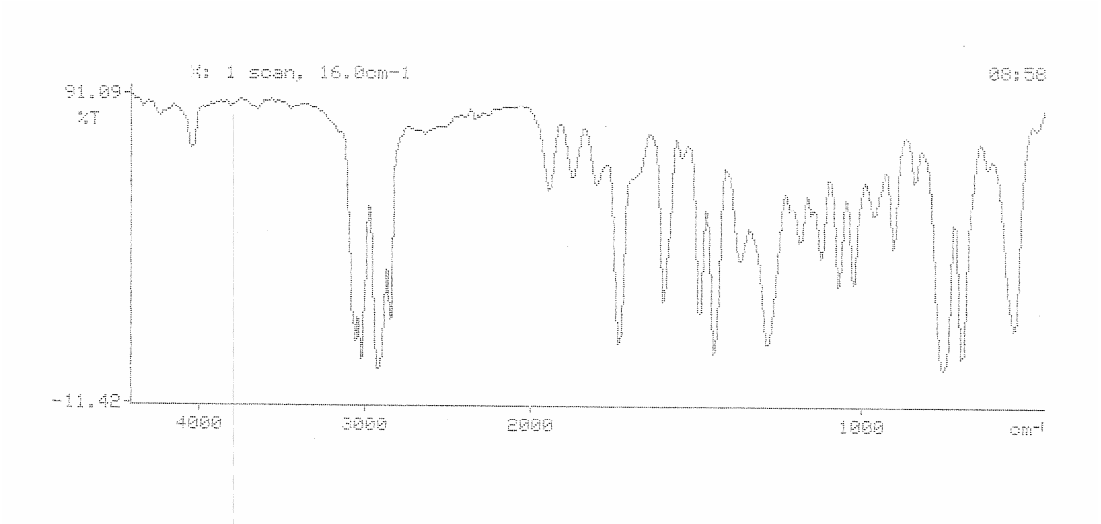
Glutarik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Etanol ile Esterleşme Ürünü (GA+PS+Etanol)



Glutarik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin İzo-Amil Alkol ile Esterleşme Ürünü (GA+PS+İzo-Amil Alkol)

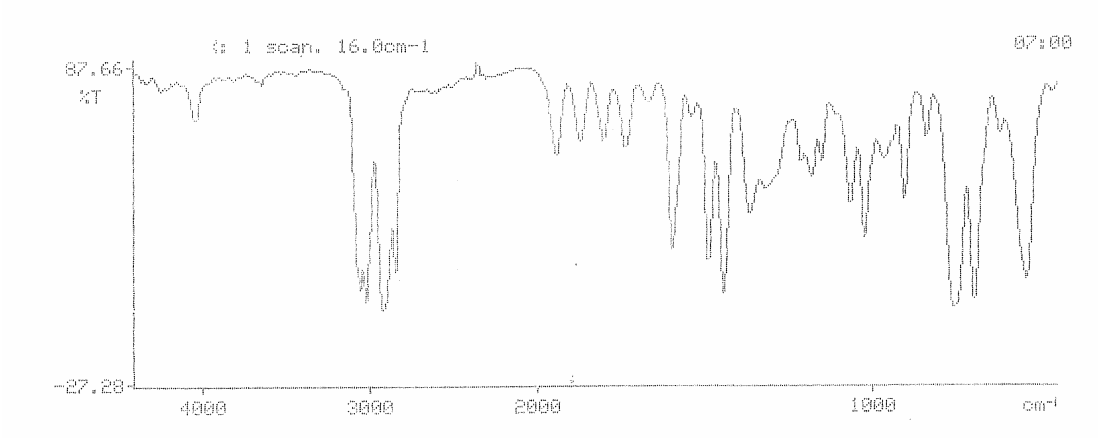


Glutarik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin t-bütanol ile Esterleşme Ürünü (GA+PS+t-bütanol)

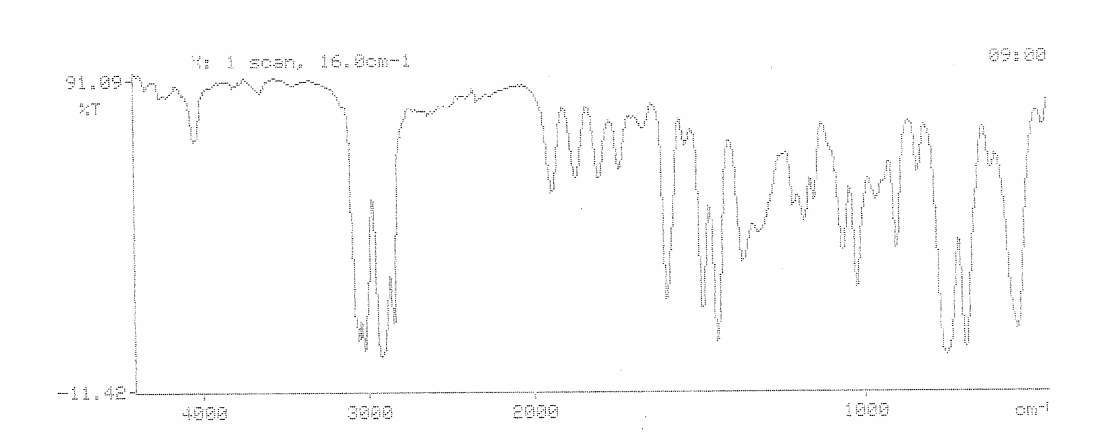


Ftalik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistiren

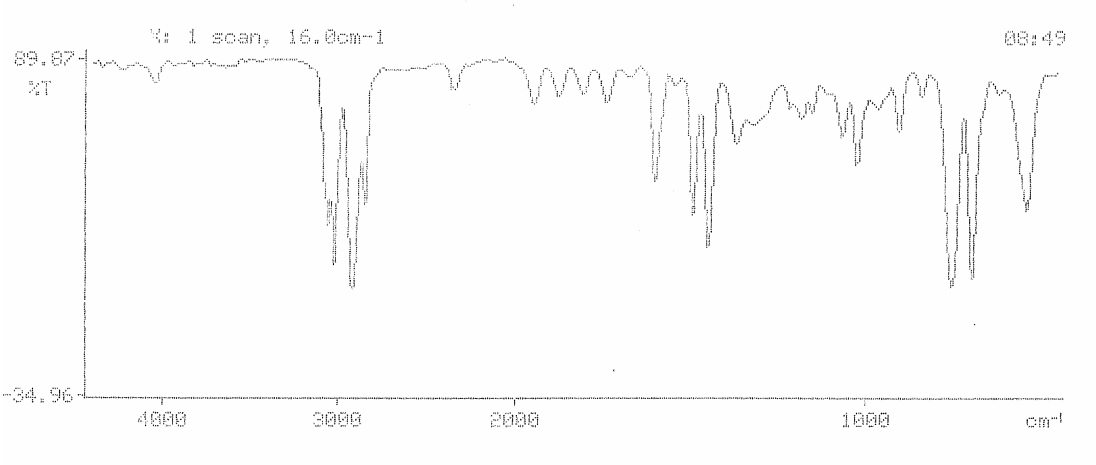
(FA+PS)



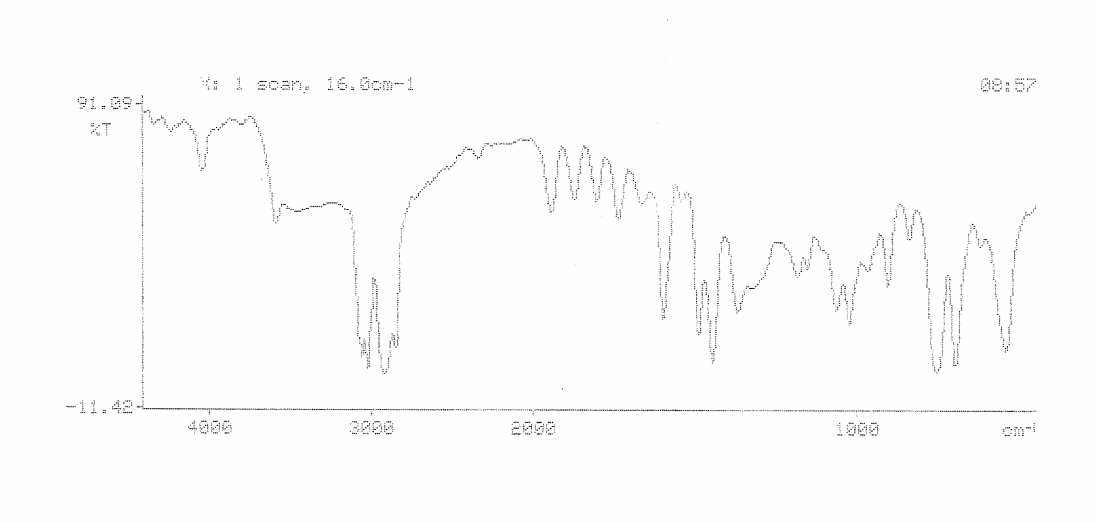
Ftalik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 1-Propanol ile Esterleşme Ürünü (FA+PS+1-Propanol)



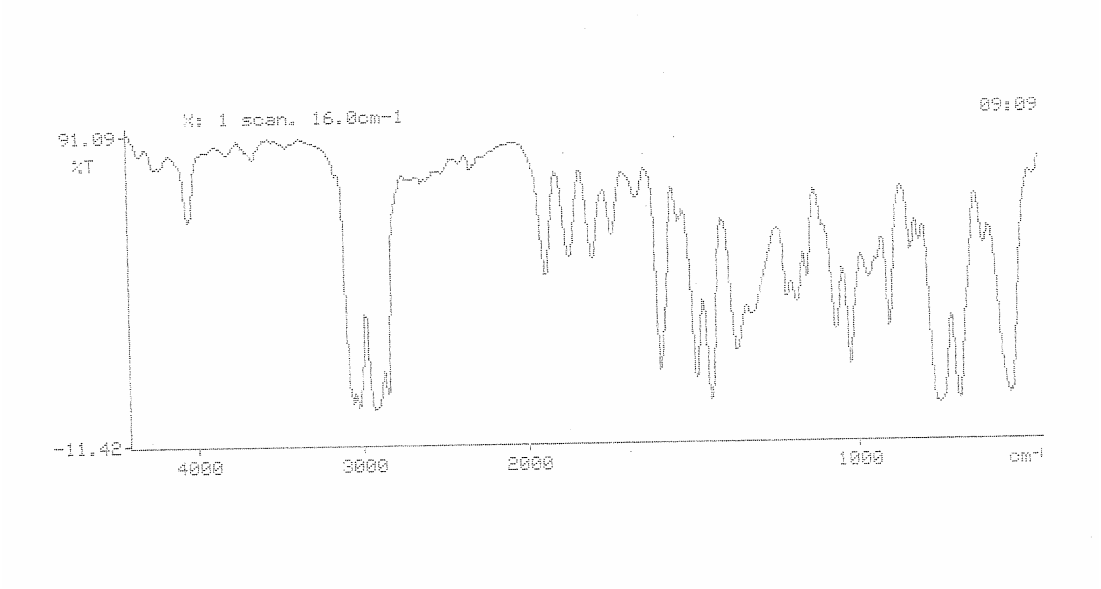
Ftalik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Metanol ile Esterleşme Ürünü (FA+PS+Metanol)



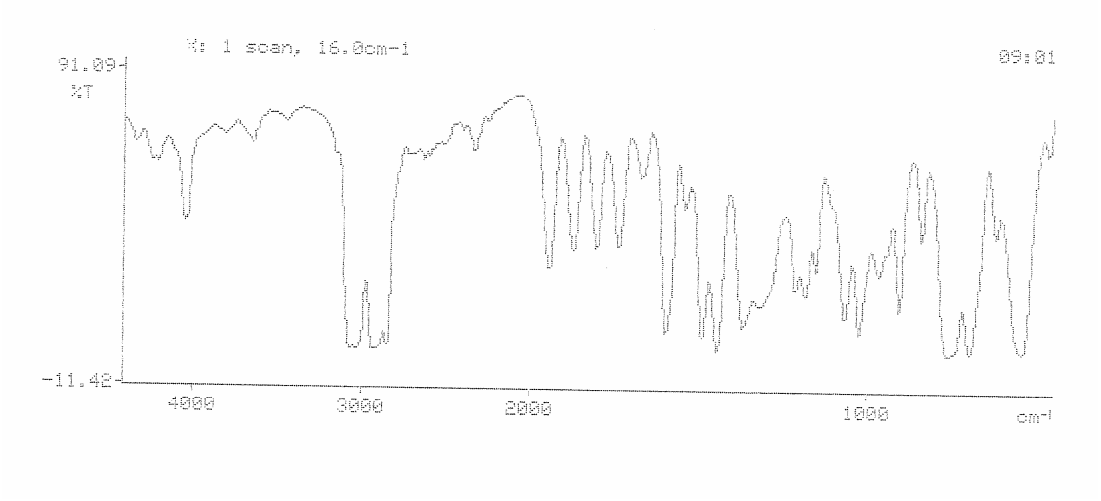
Ftalik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin N-Amil Alkol ile Esterleşme Ürünü (FA+PS+N-Amil Alkol)



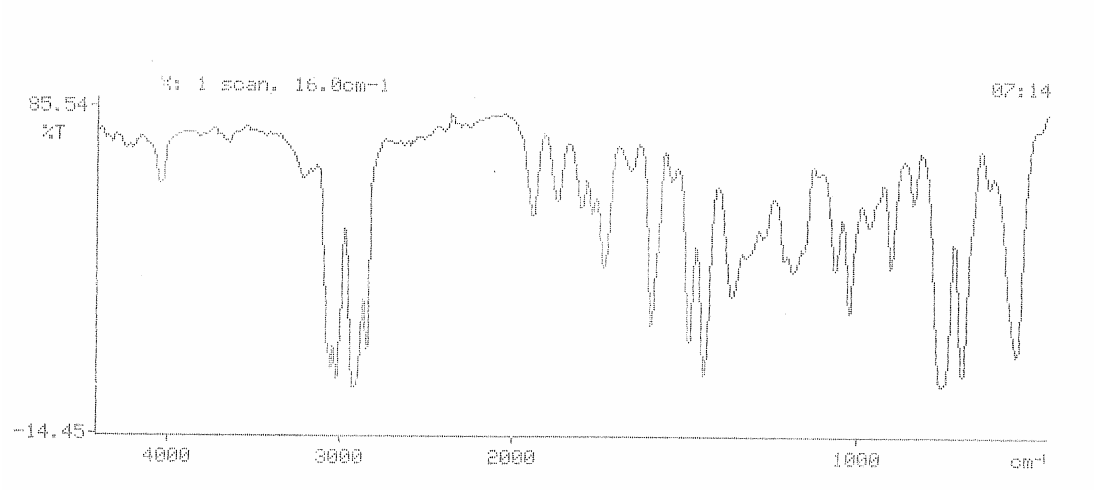
Ftalik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin İzo-Amil Alkol ile Esterleşme Ürünü (FA+PS+İzo-Amil Alkol)



Ftalik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin t-bütanol ile Esterleşme Ürünü (FA+PS+t-bütanol)

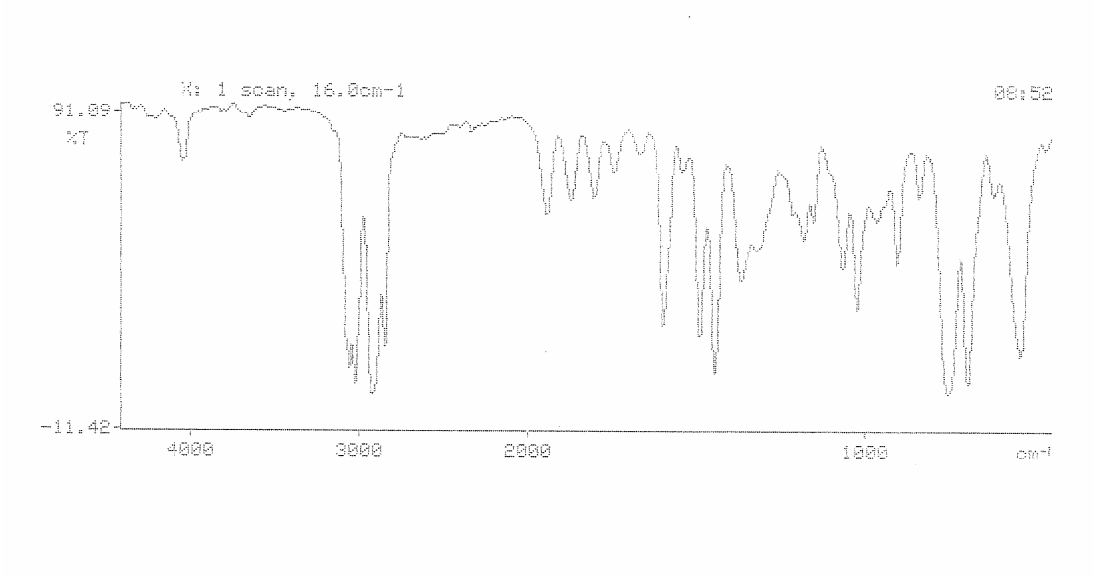


Ftalik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 2-Propanol ile Esterleşme Ürünü (FA+PS+2-Propanol)

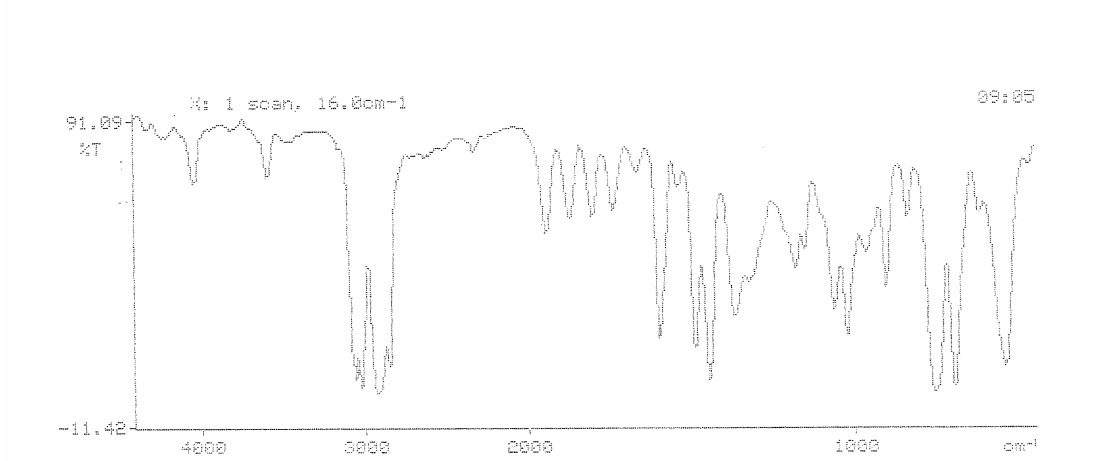


Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistiren

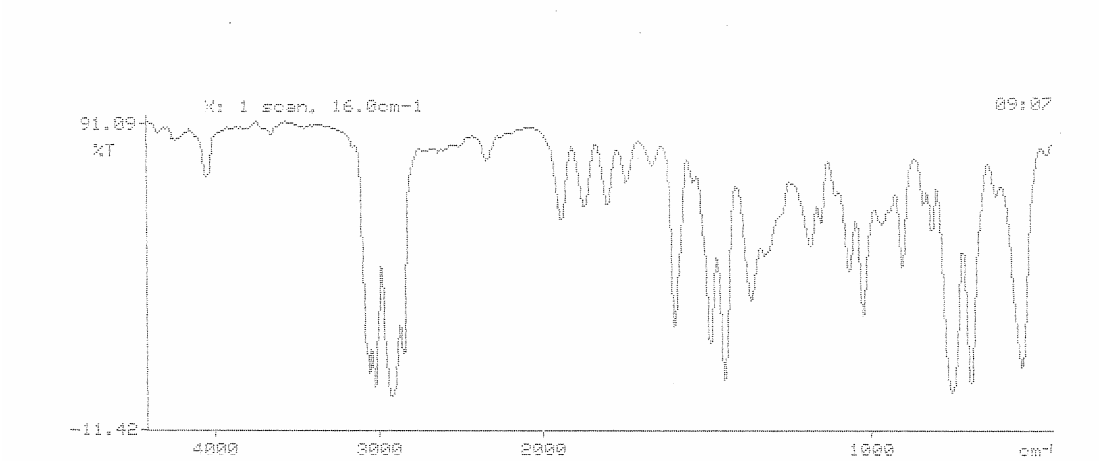
(SA+PS)



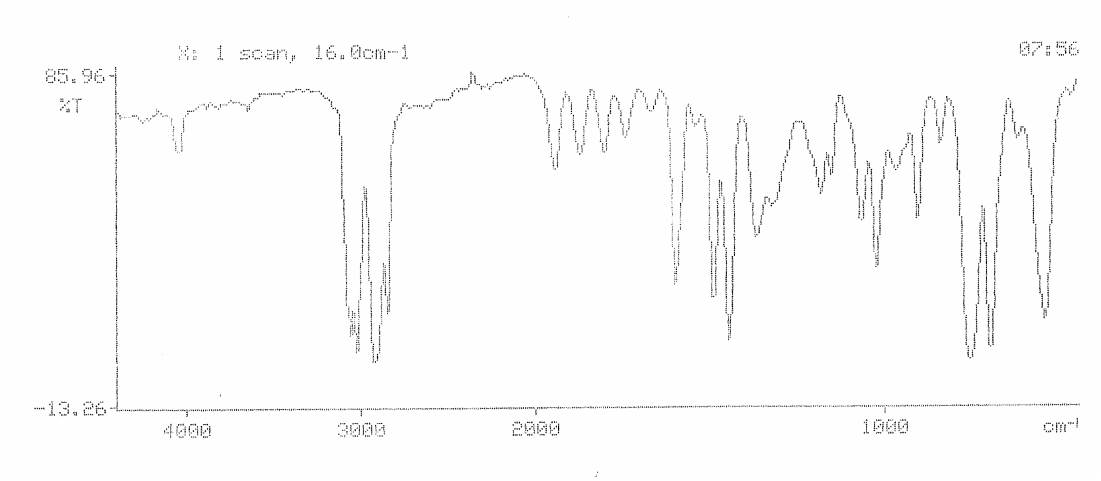
Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Metanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+Metanol)



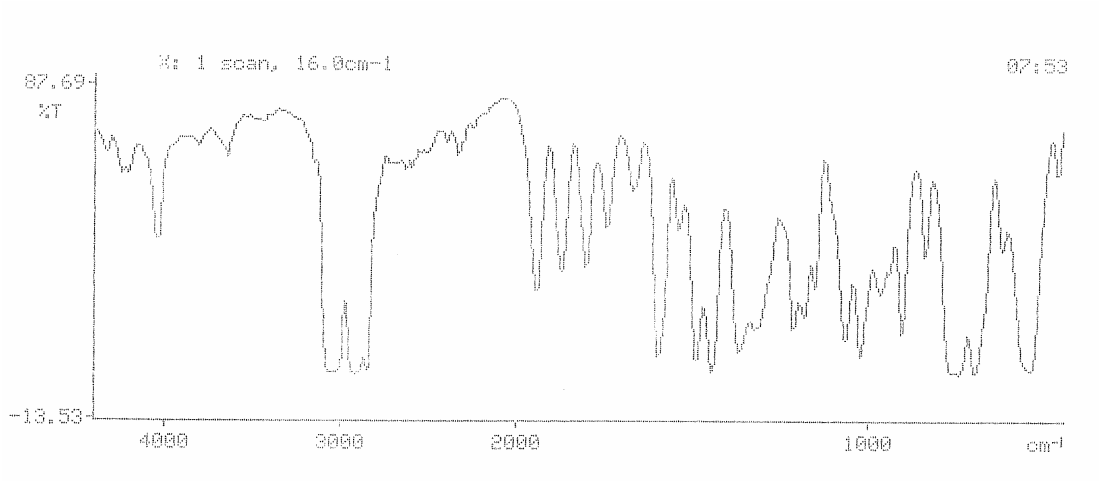
Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin izo-amil alkol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+izo-amil alkol)



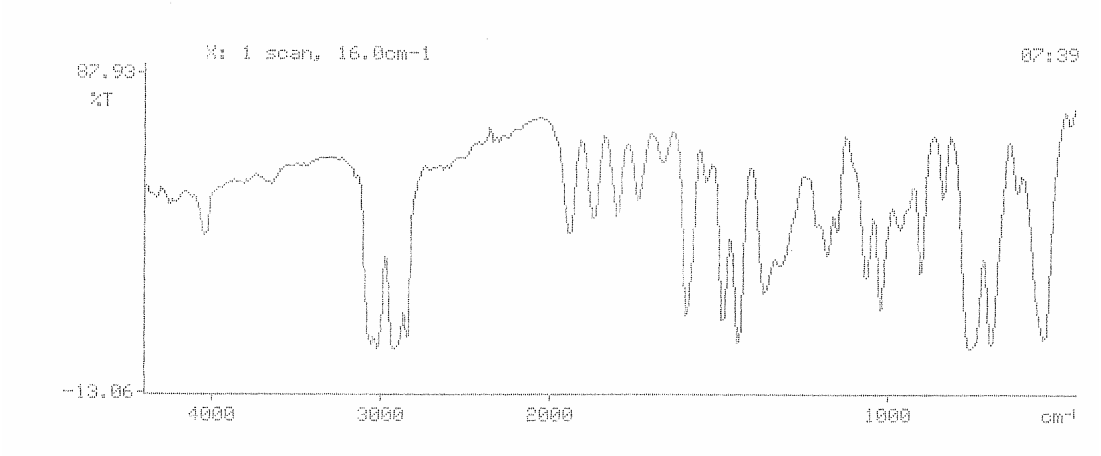
Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin t-bütanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+t-bütanol)



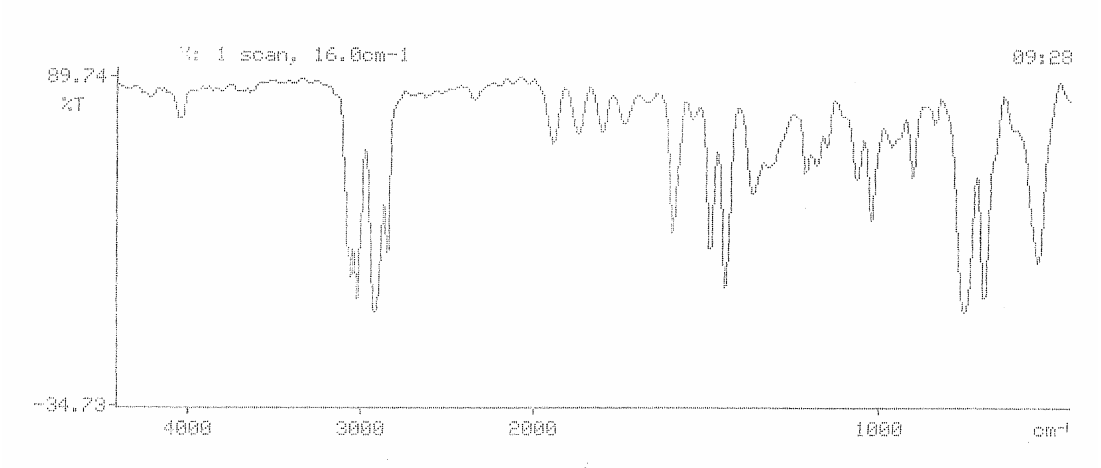
Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Etanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+Etanol)



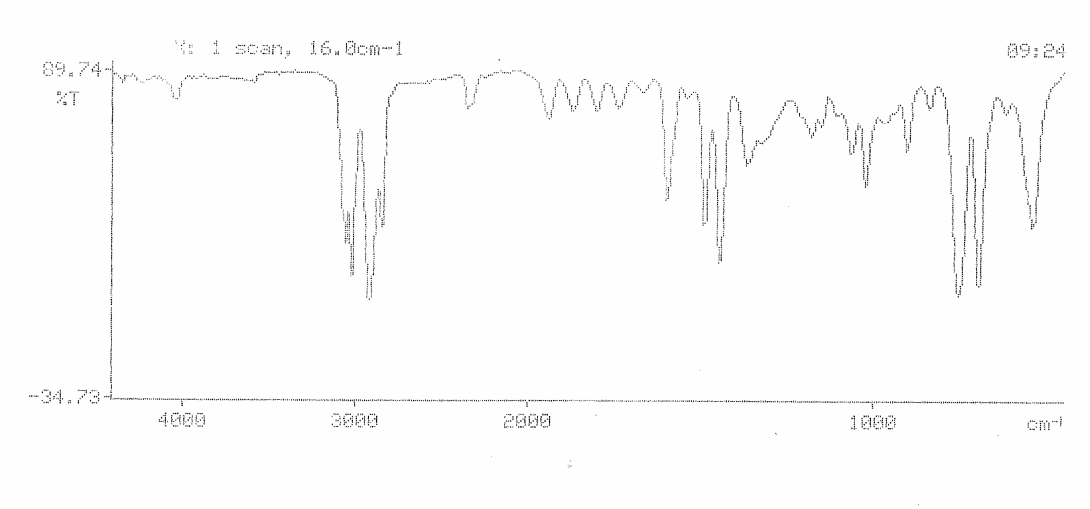
Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Metanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+Metanol)



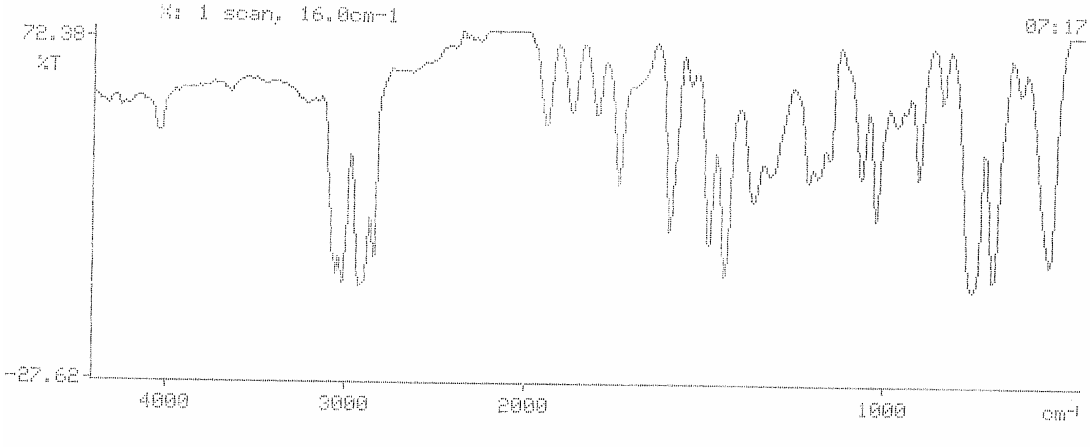
Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 1-Propanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+1-Propanol)



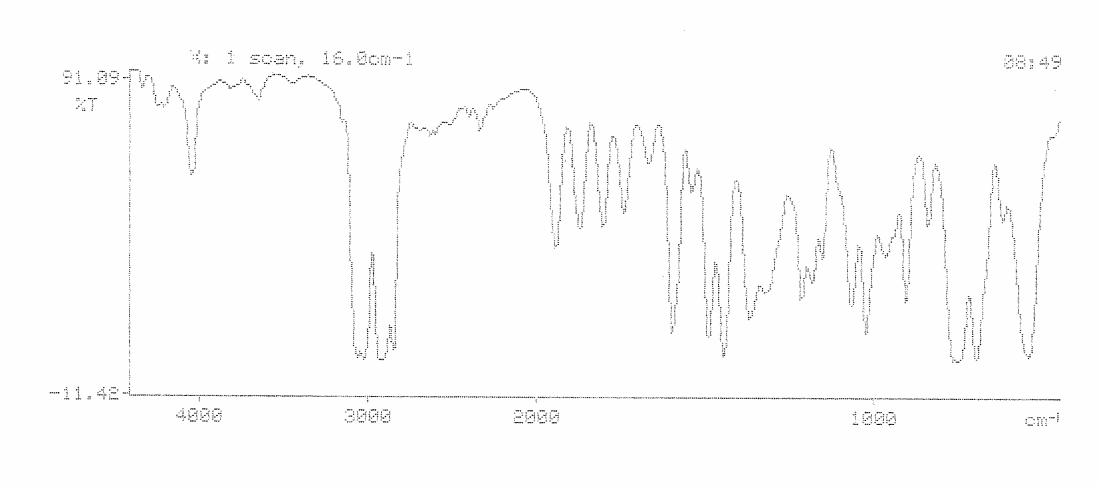
Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 2-Propanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+2-Propanol)



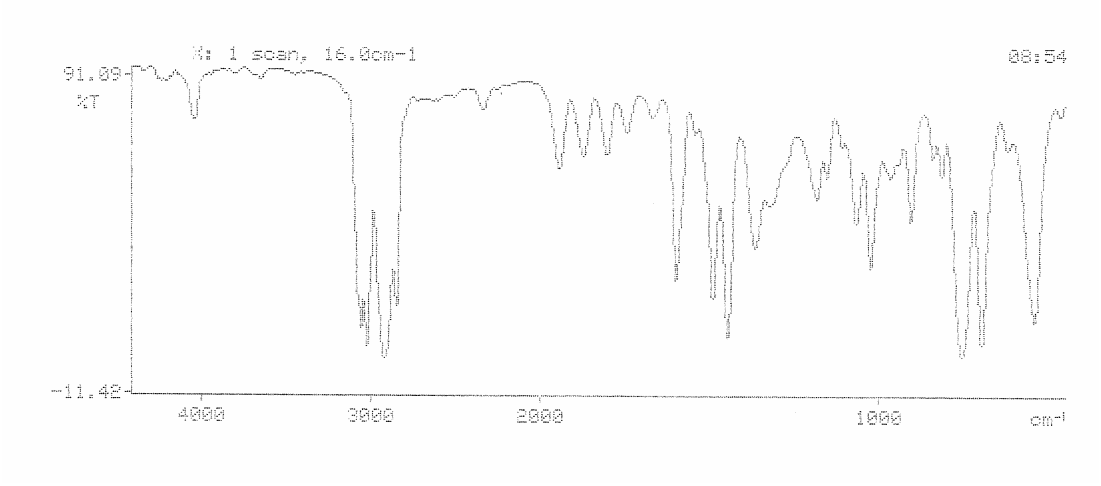
Strakonik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin N-Amil Alkol ile Esterleşme Ürünü(SA+PS+N-Amil Alkol)



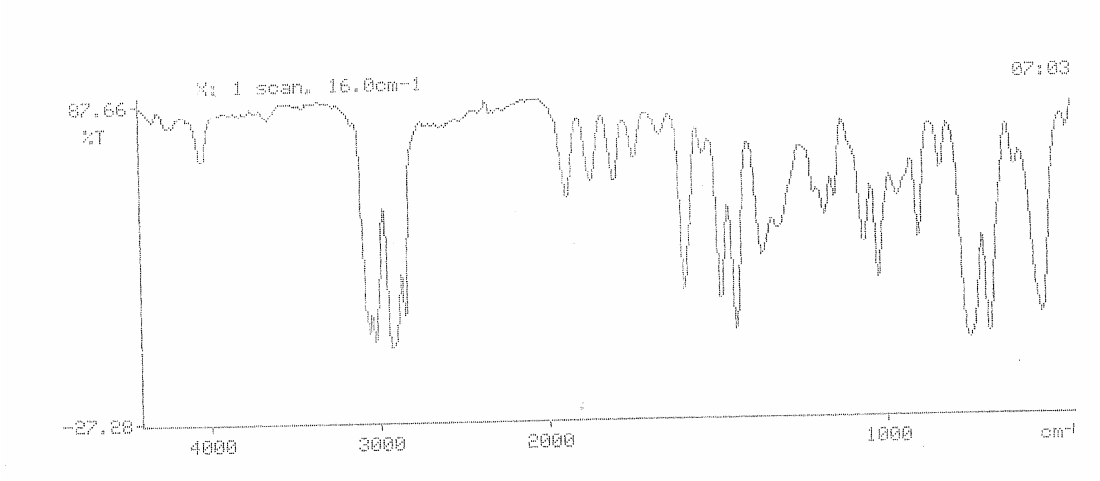
Süksinik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistiren



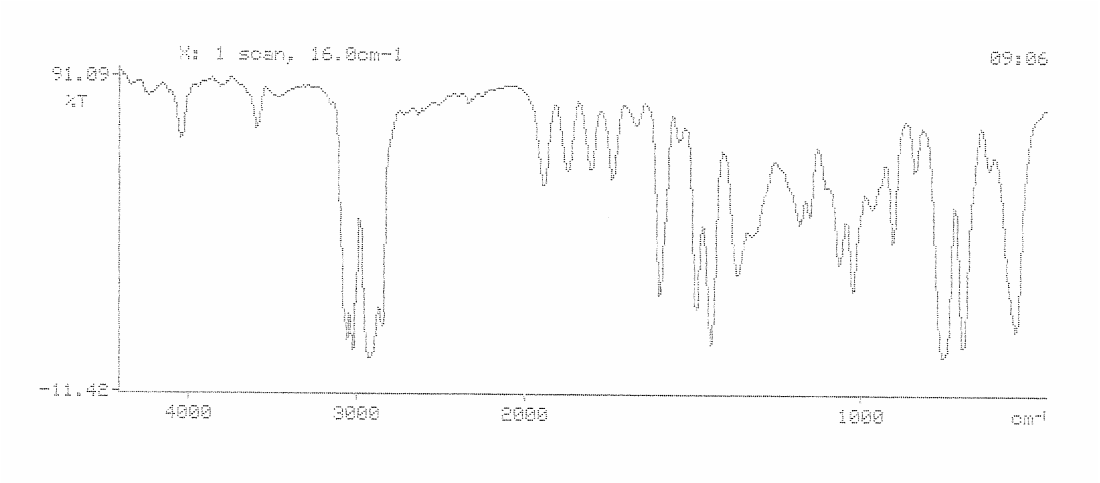
Süksinik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 2-Propanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+2-Propanol)



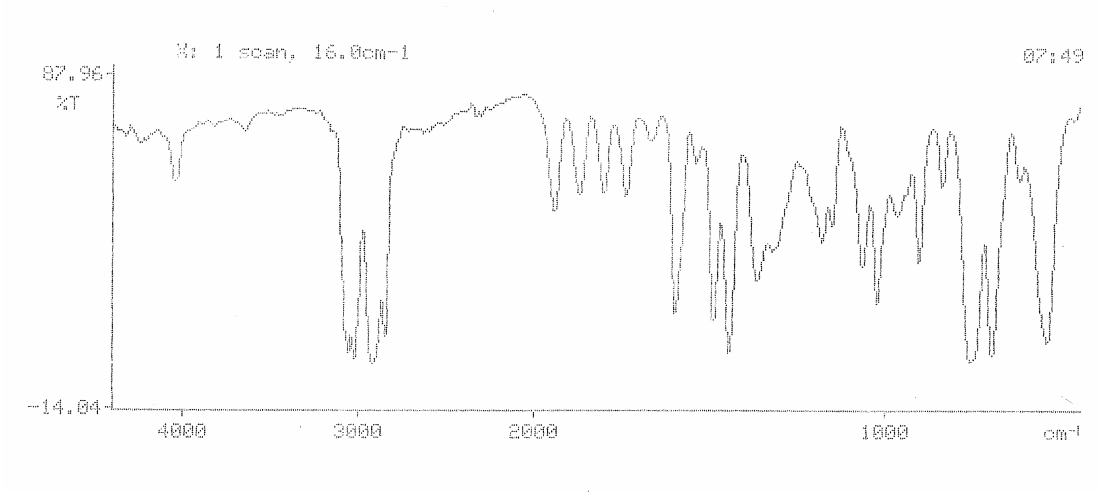
Süksinik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin t-Bütanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+t-Bütanol)



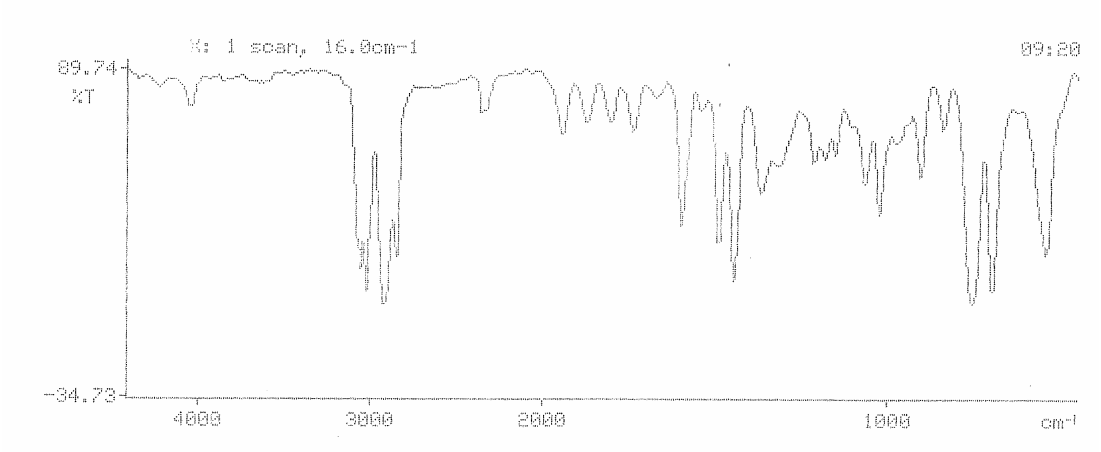
Süksinik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Metanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+Metanol)



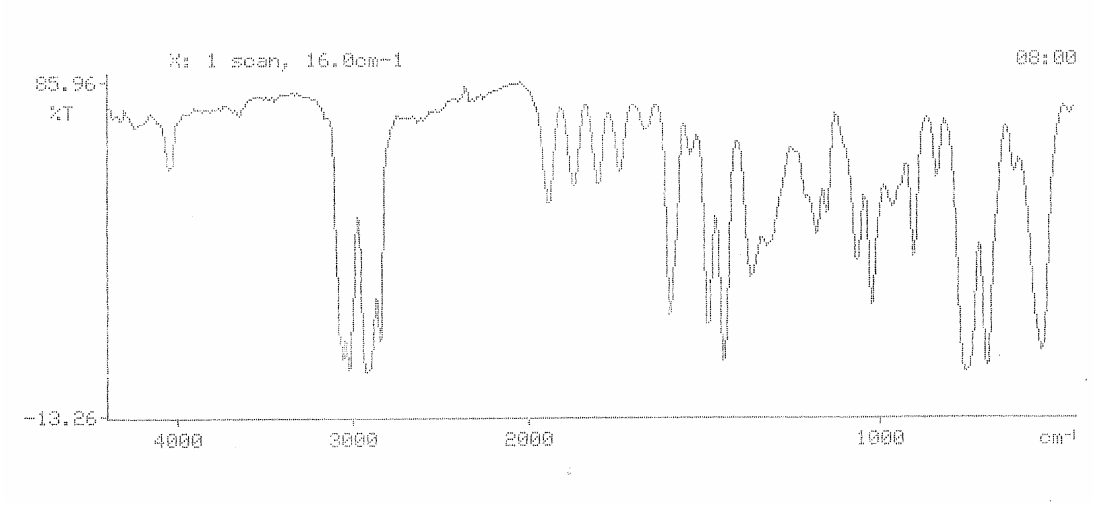
Süksinik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin İzo-Amil Alkol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+ İzo-Amil Alkol)



Süksinik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin 1-Propanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+1-Propanol)

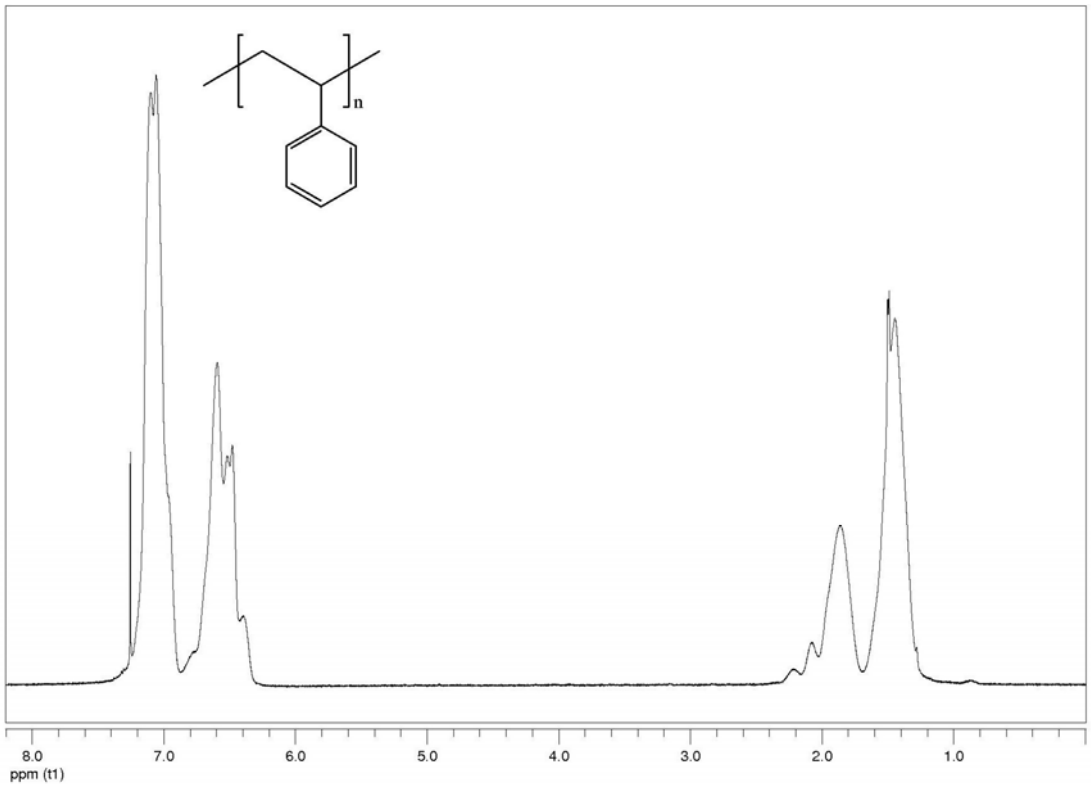


Süksinik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin N-Amil Alkol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+N-Amil Alkol)

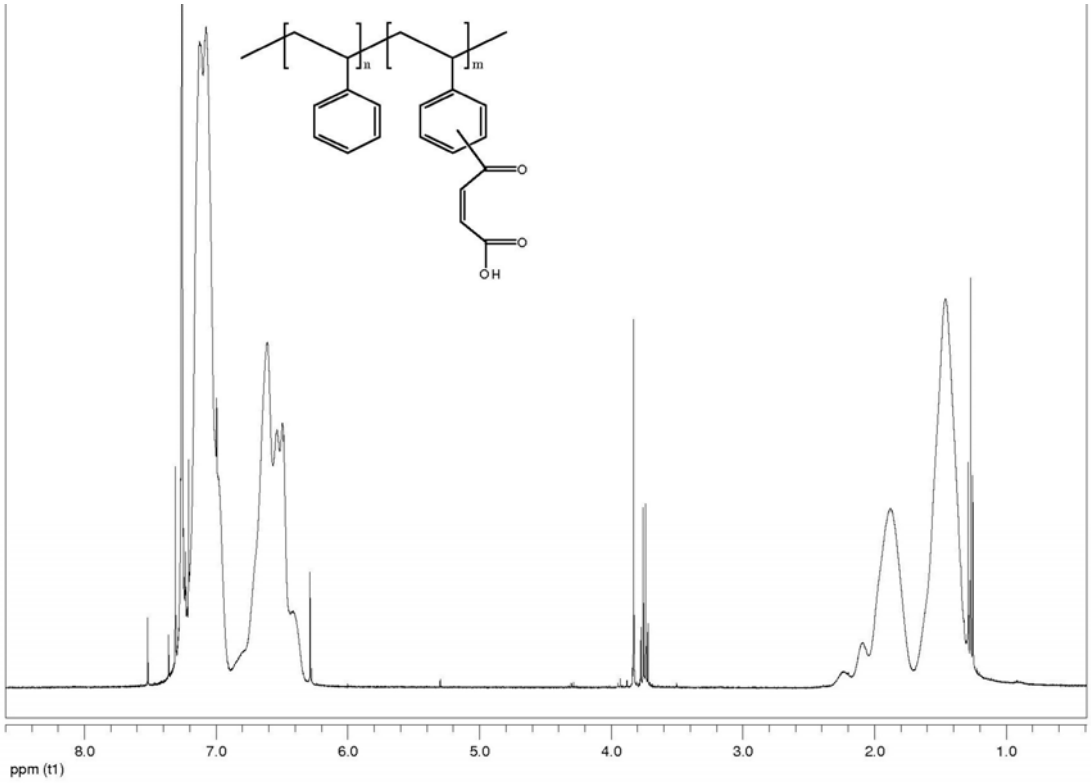


Süksinik Anhidritle Modifiye Edilmiş Polistirenin Etanol ile Esterleşme Ürünü (SA+PS+Etanol)

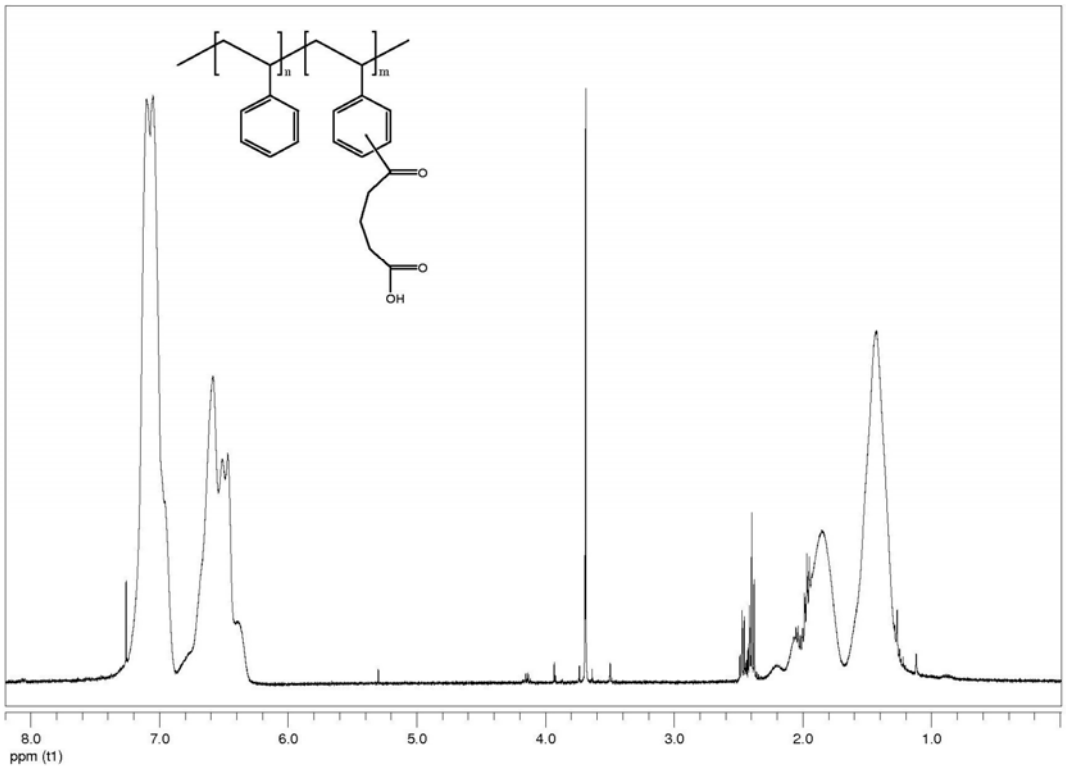
EK 2
H-NMR SPEKTRUMLARI



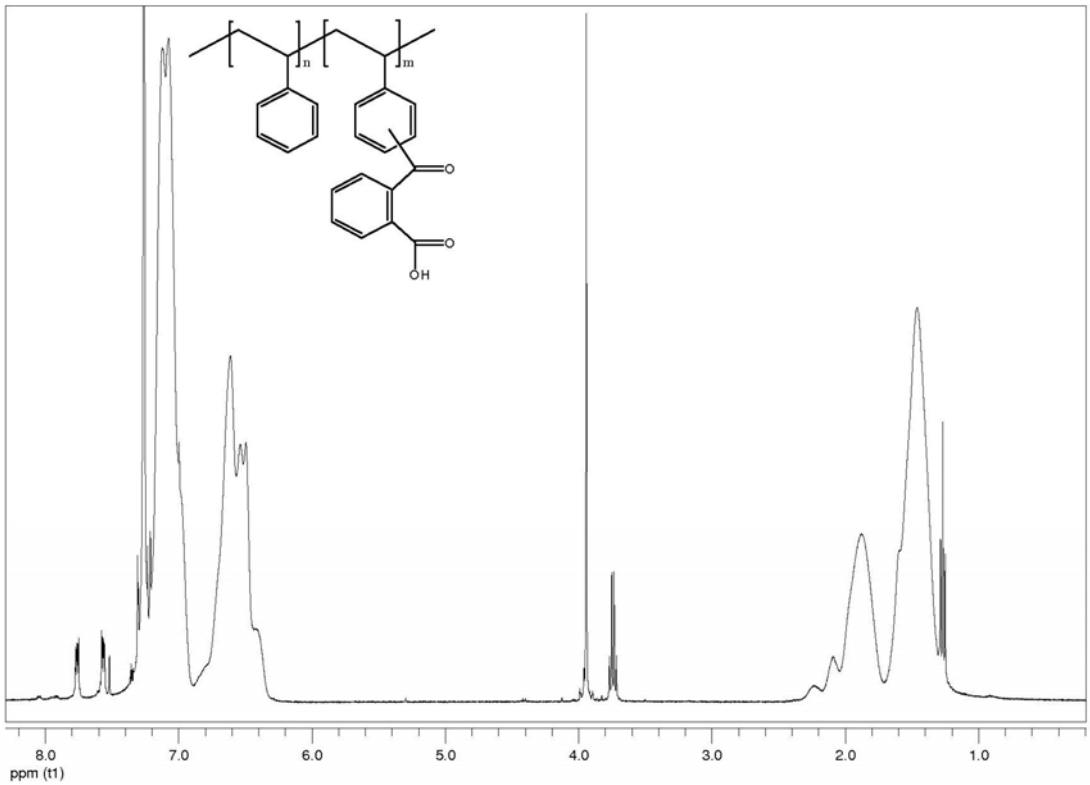
Polistiren



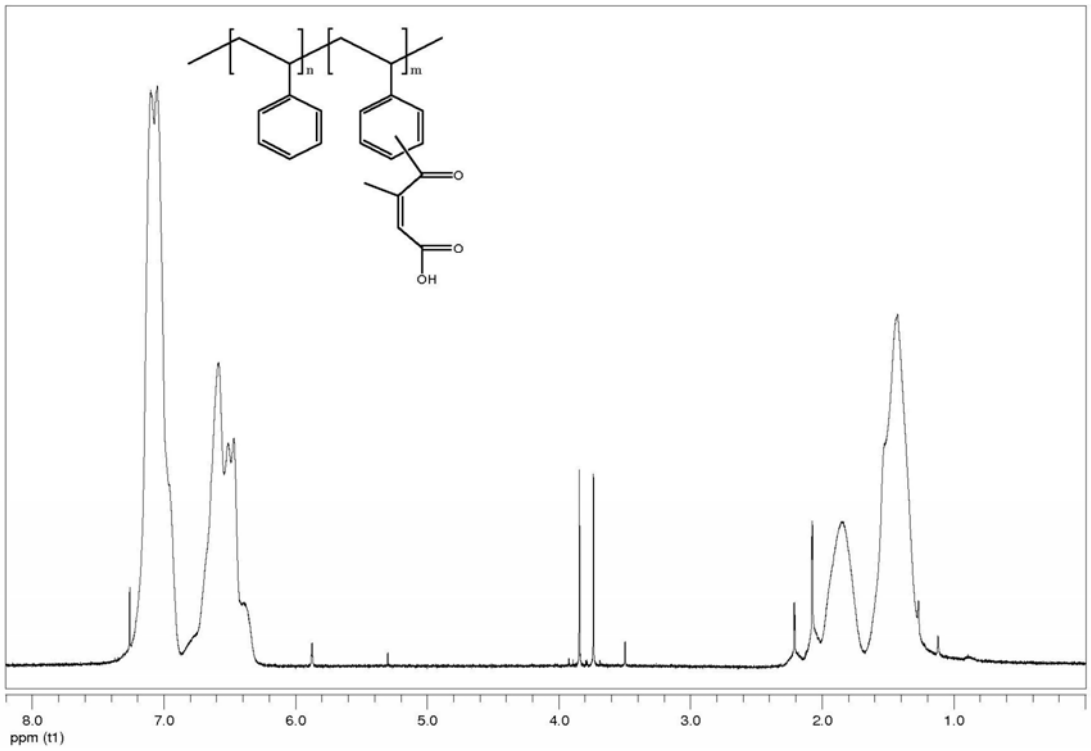
Maleik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistiren



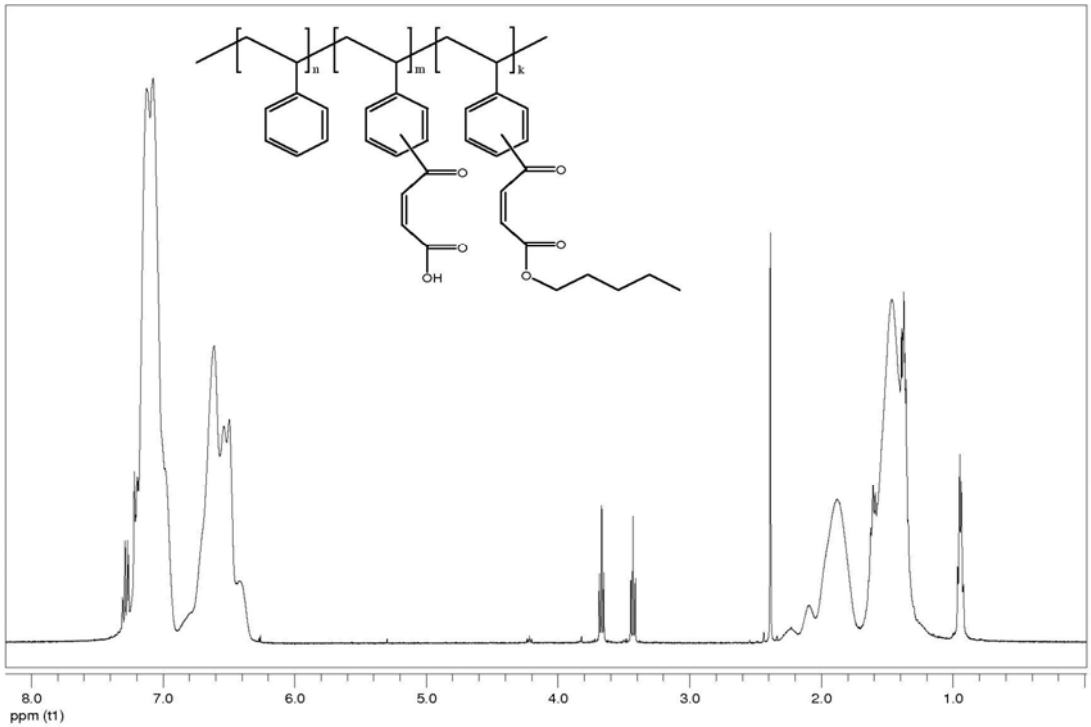
Glutarik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistiren



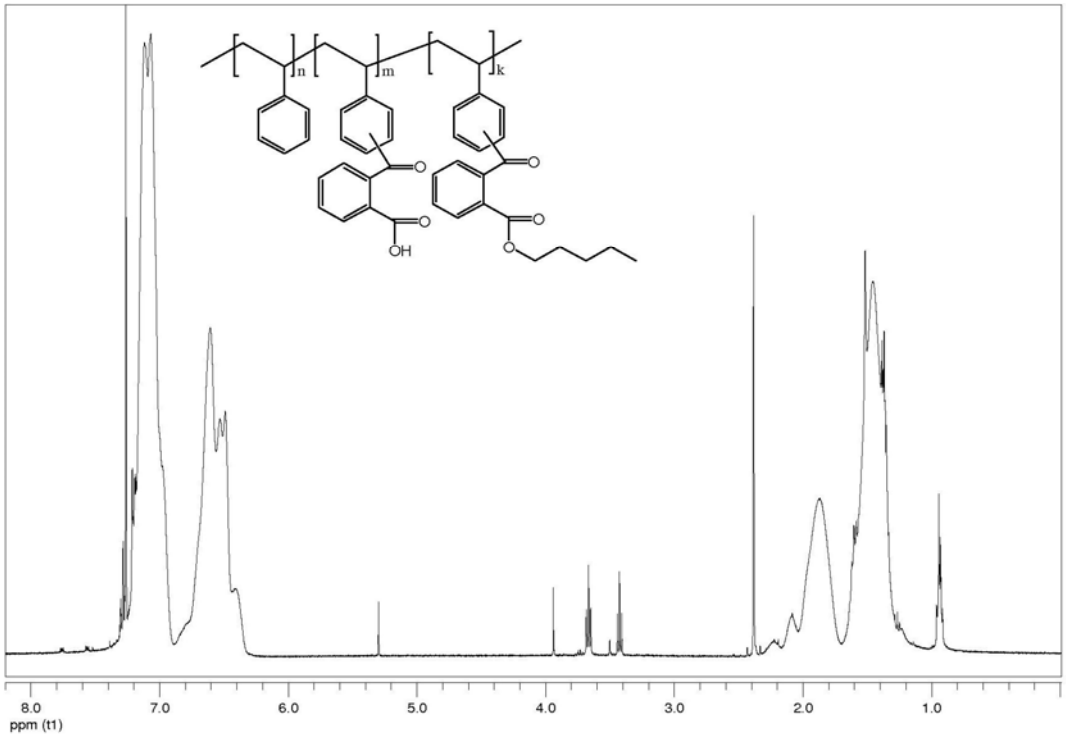
Ftalik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistiren



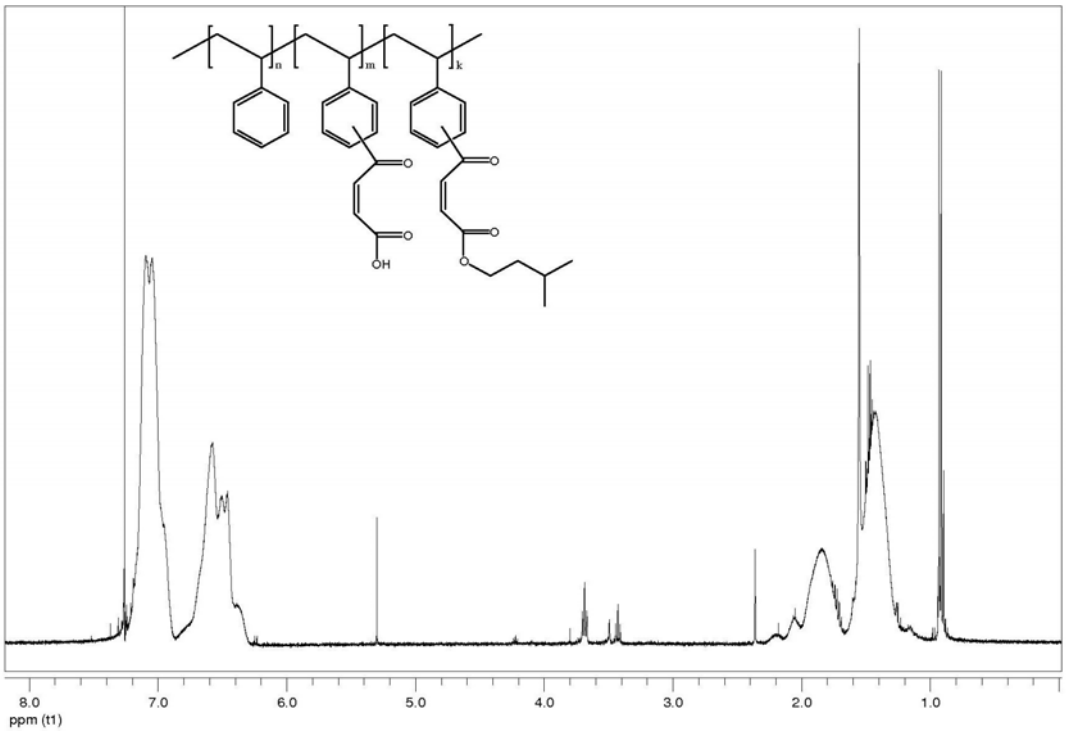
Strakonik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistiren



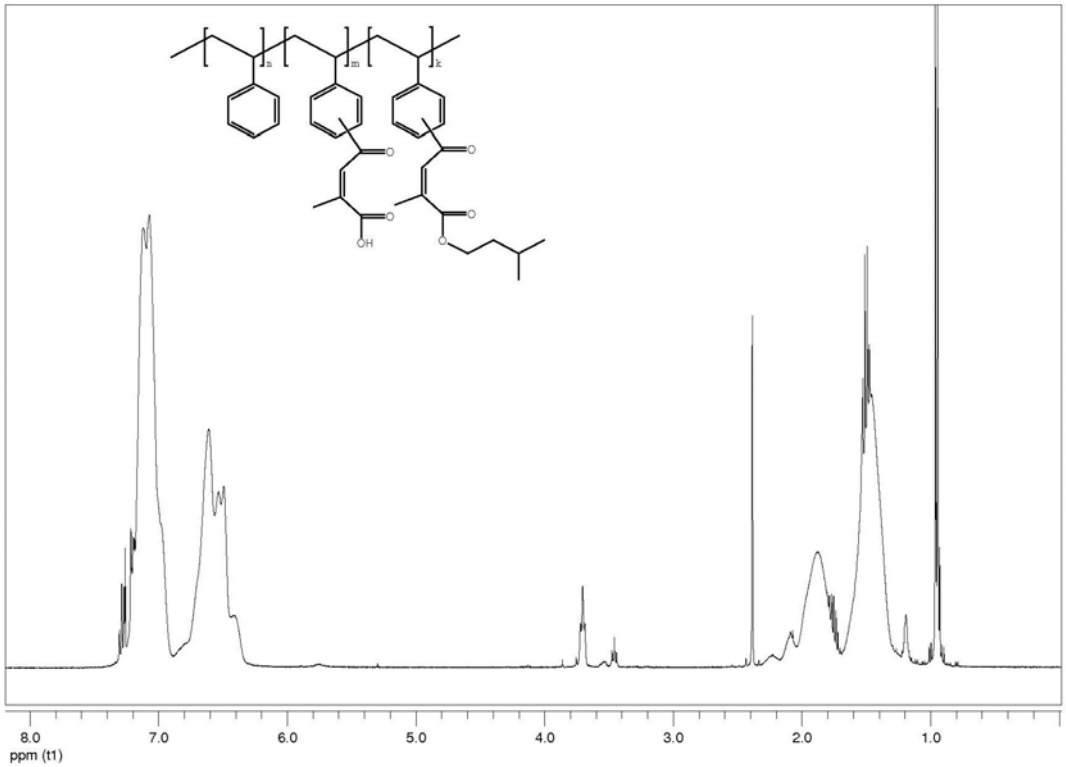
Maleik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin n-amil alkolle esterleşme ürünü



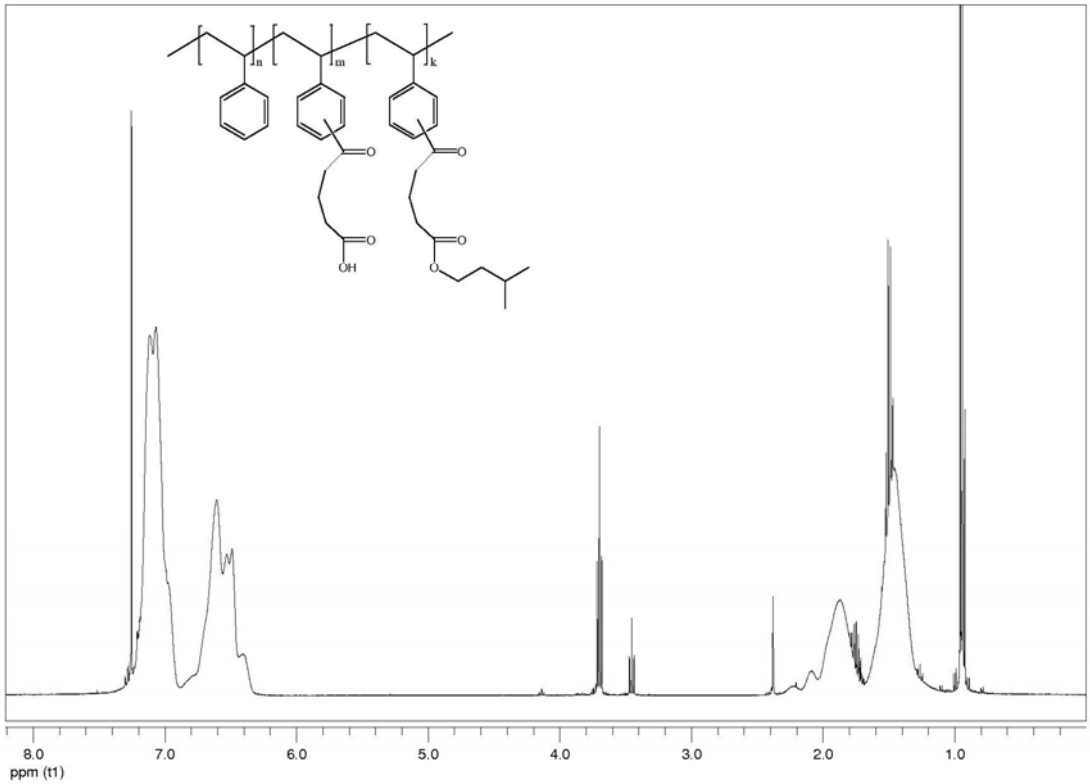
Ftalik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin n-amil alkolle esterleşme ürünü



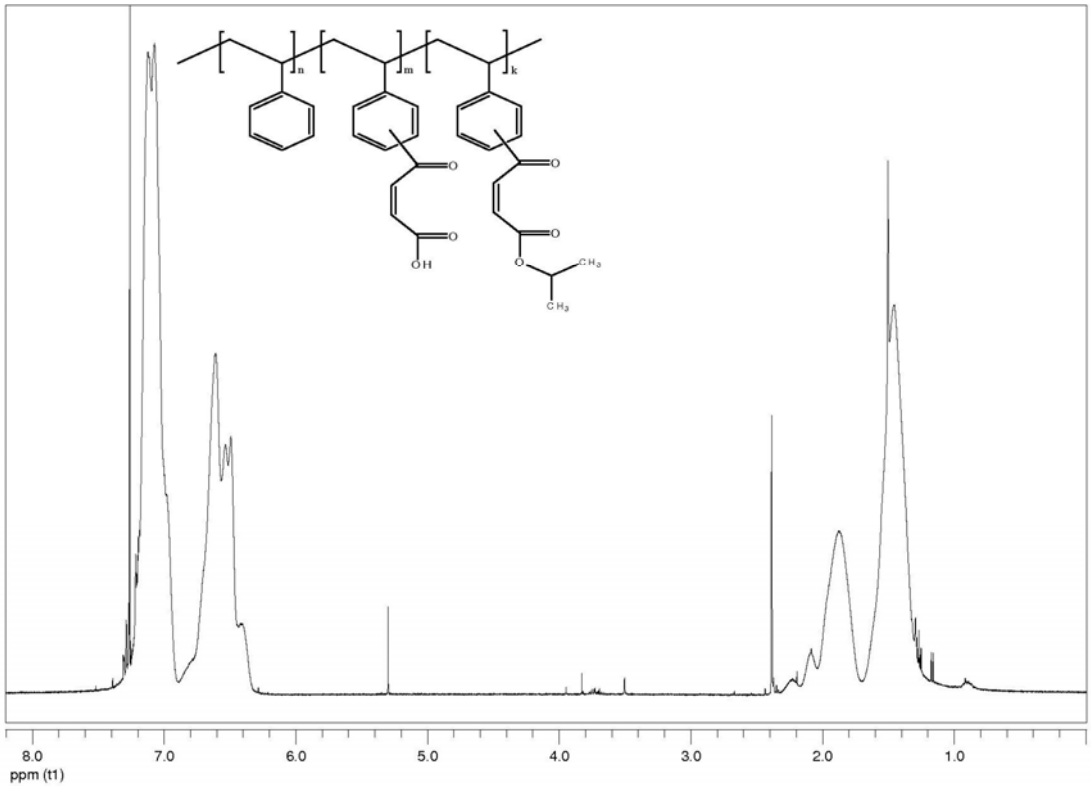
Maleik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin izo-amil alkolle esterleşme ürünü



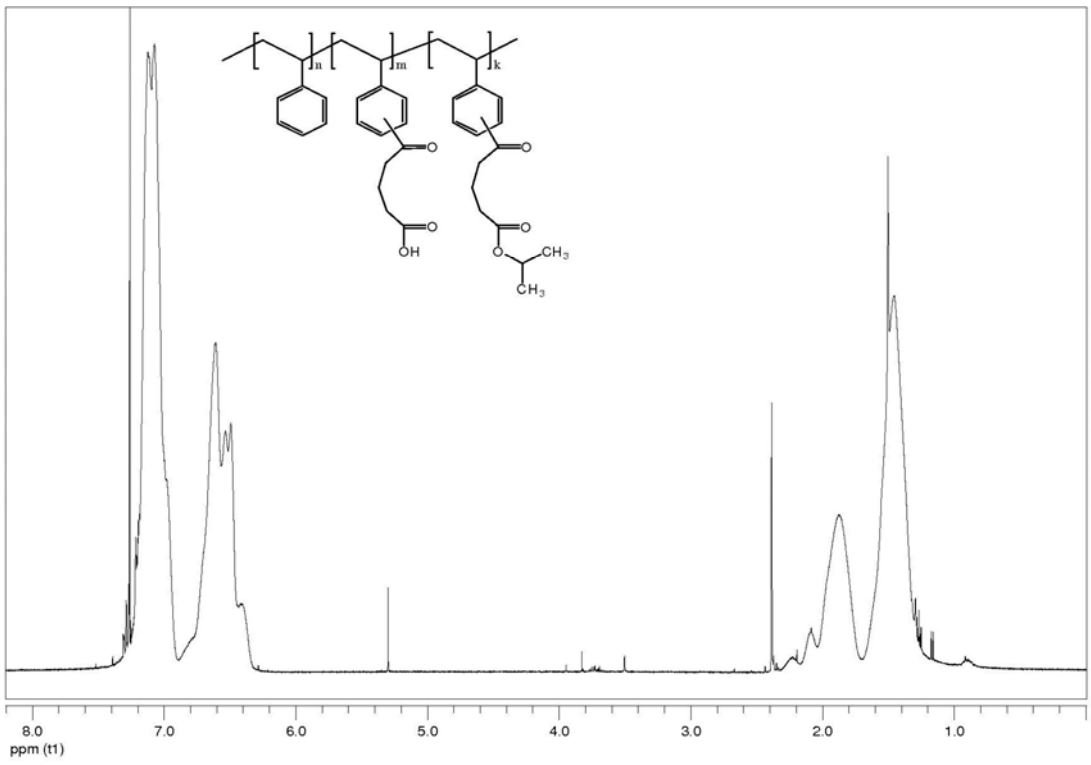
Strakonik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin izo-amil alkolle esterleşme ürünü



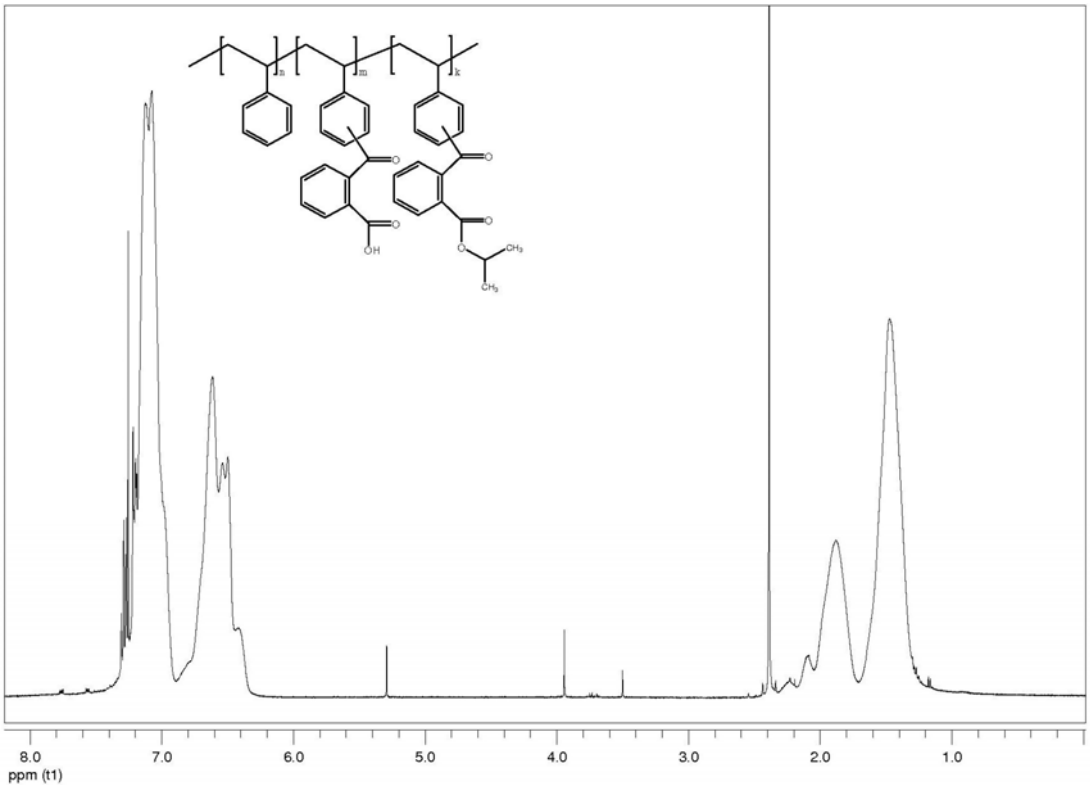
Glutarik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin izo-amil alkolle esterleşme ürünü



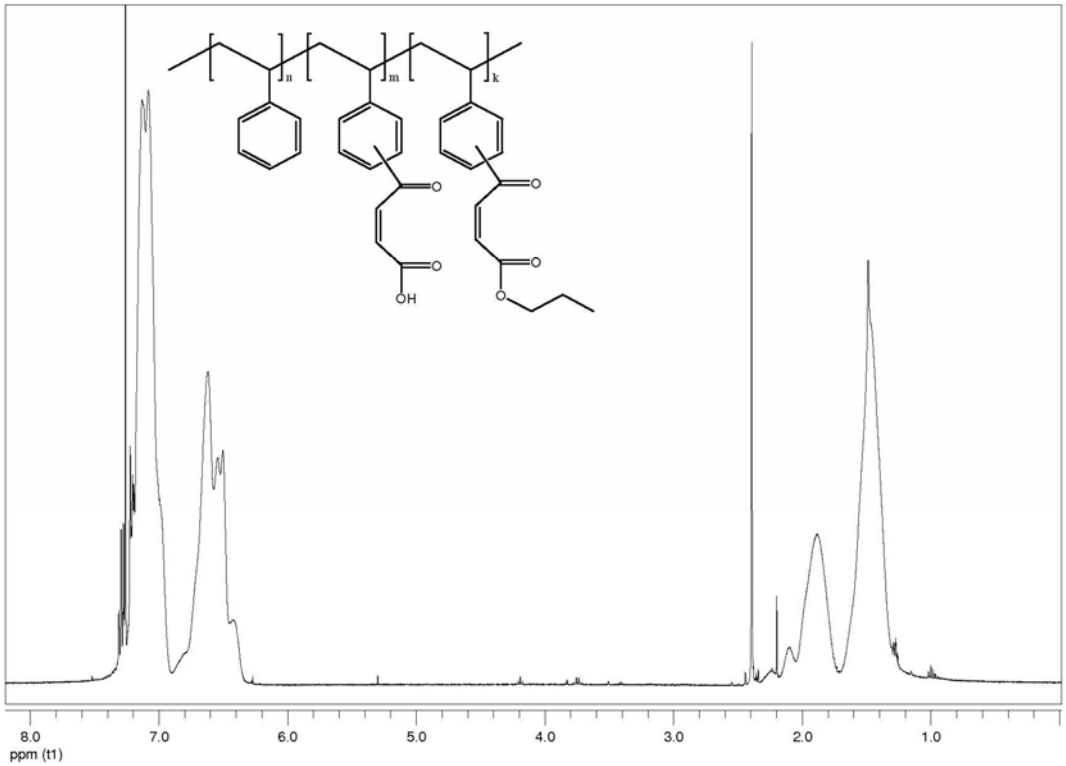
Maleik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin 2-propanolle esterleşme ürünü



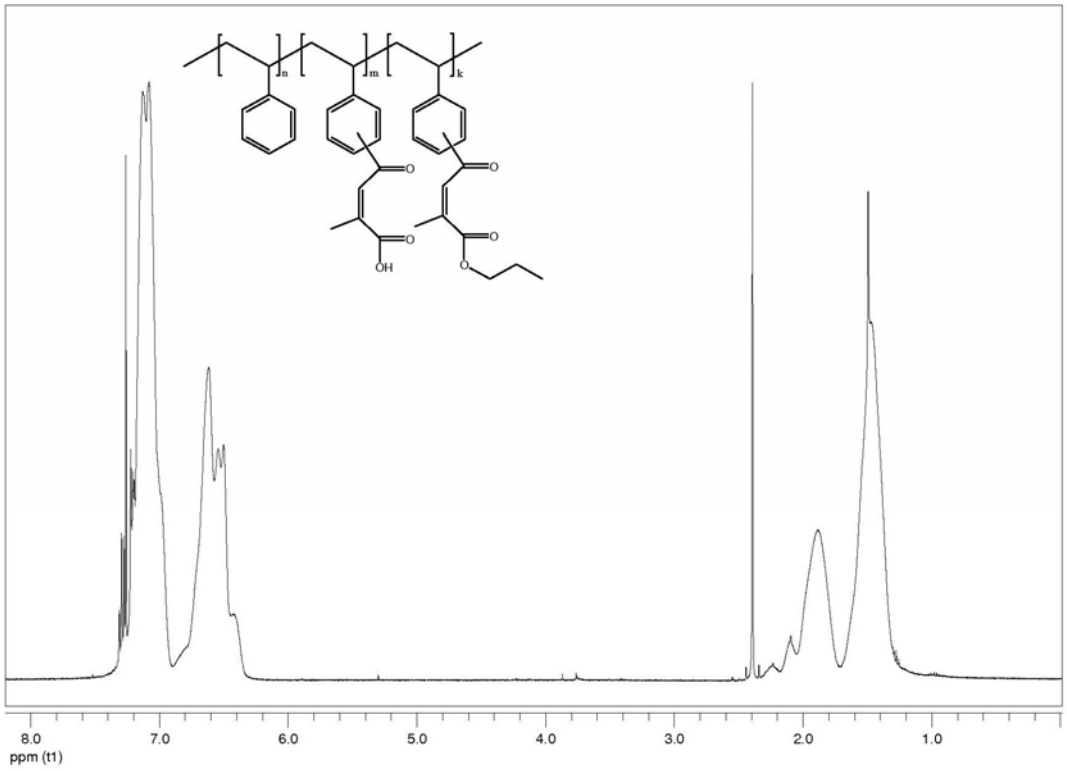
Glutarik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin 2-propanolle esterleşme ürünü



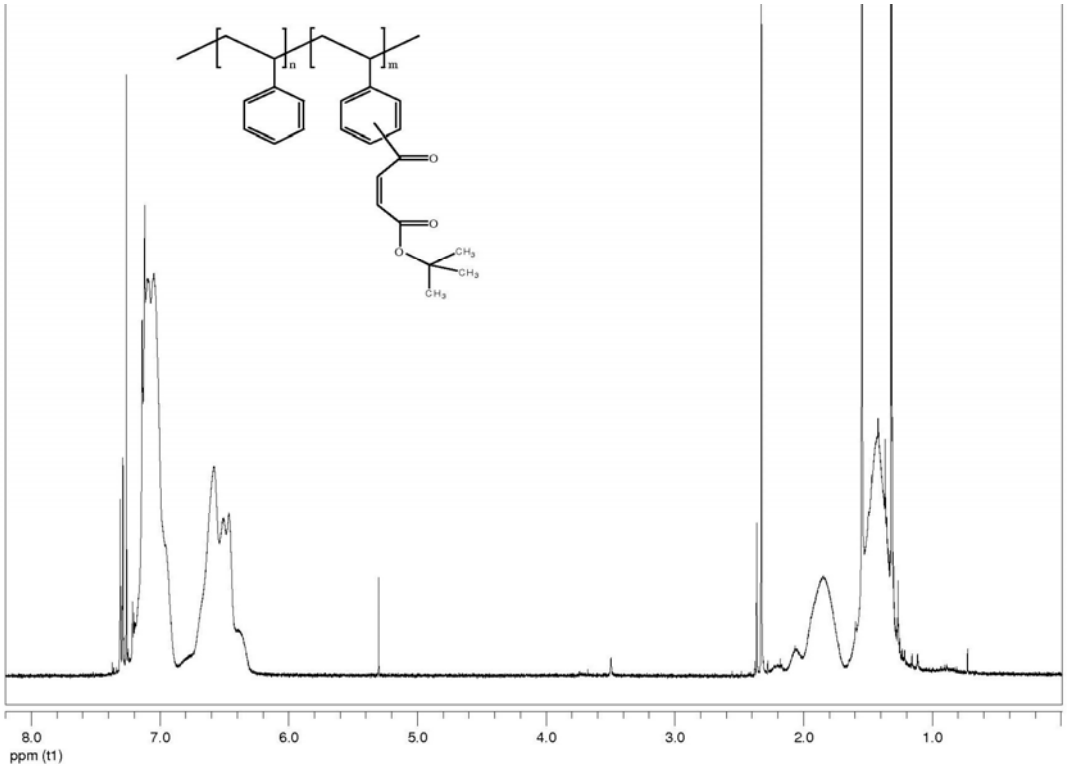
Ftalik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin 2-propanolle esterleşme ürünü



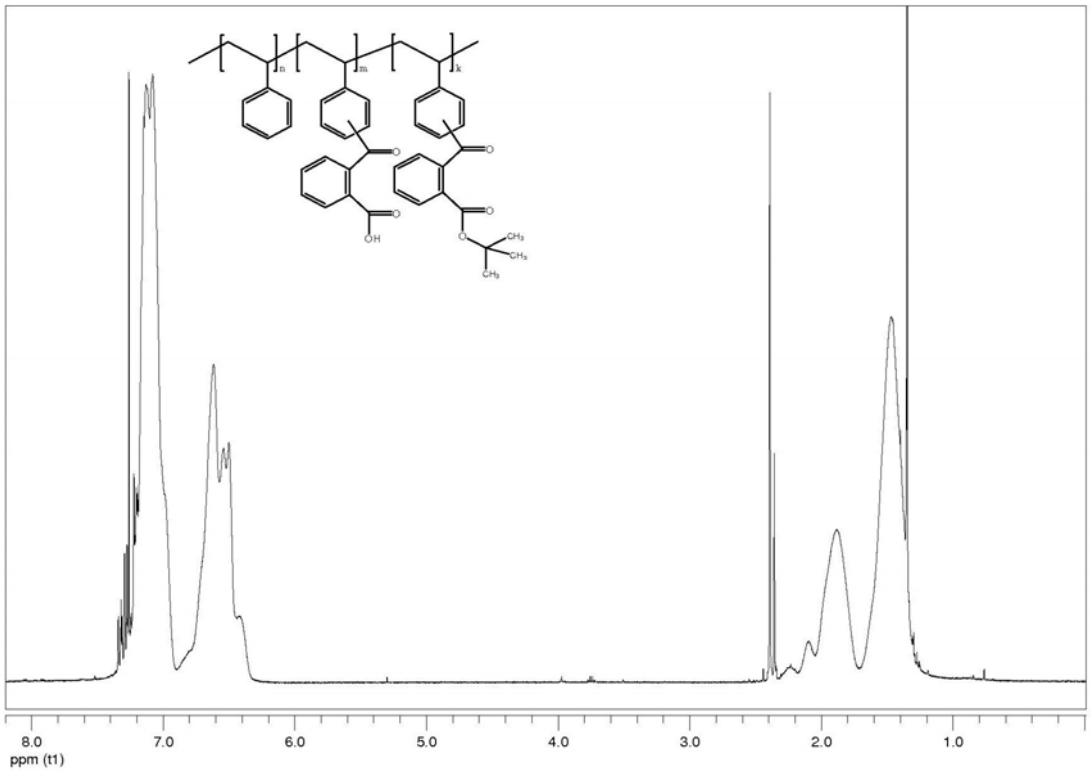
Maleik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin 1-propanolle esterleşme ürünü



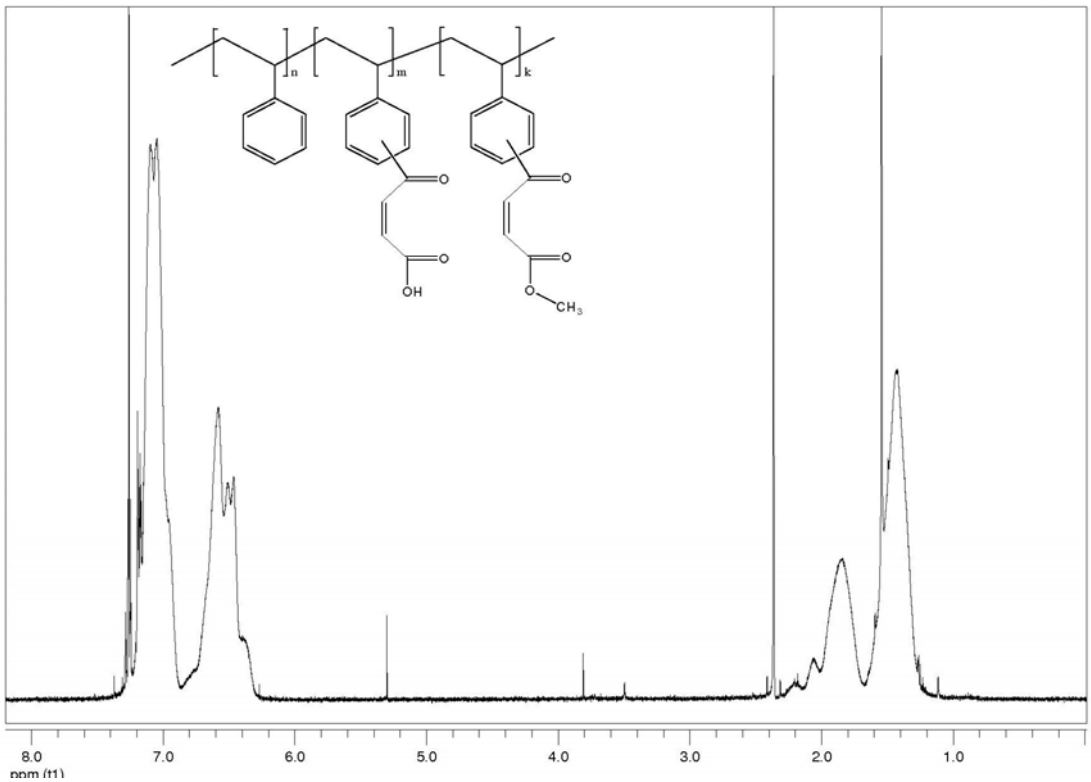
Strakonik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin 1-propanolle esterleşme ürünü



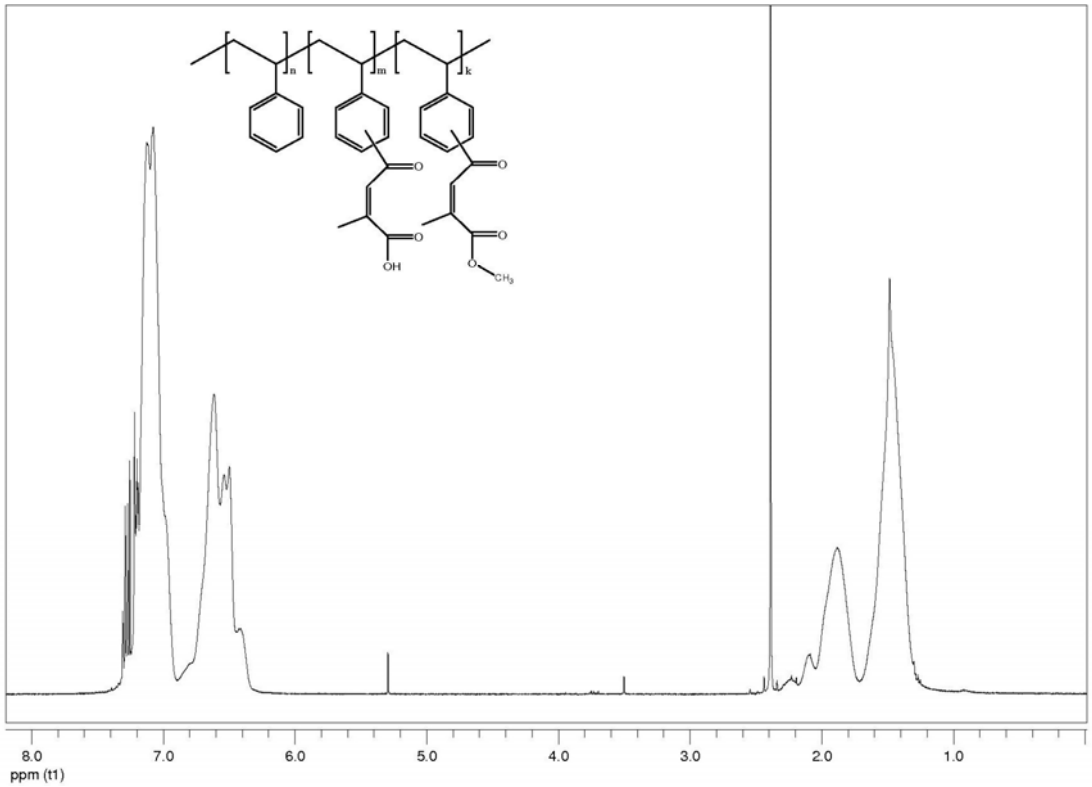
Maleik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin t-bütanolle esterleşme ürünü



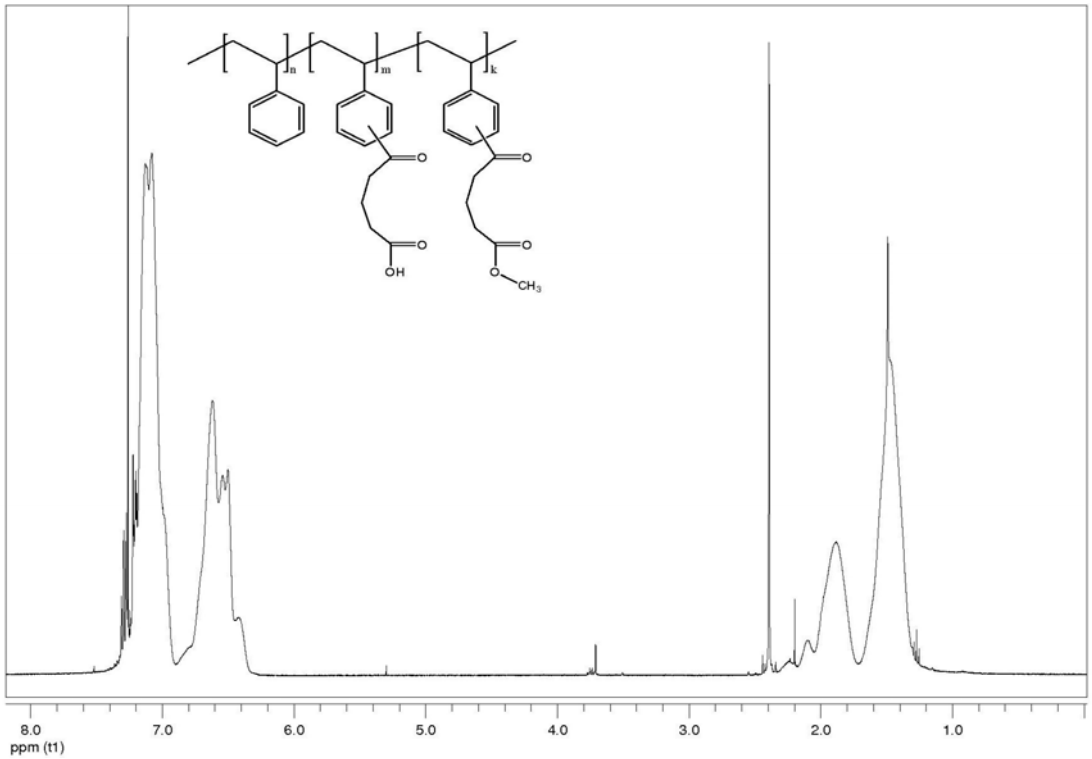
Ftalik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin t-bütanolle esterleşme ürünü



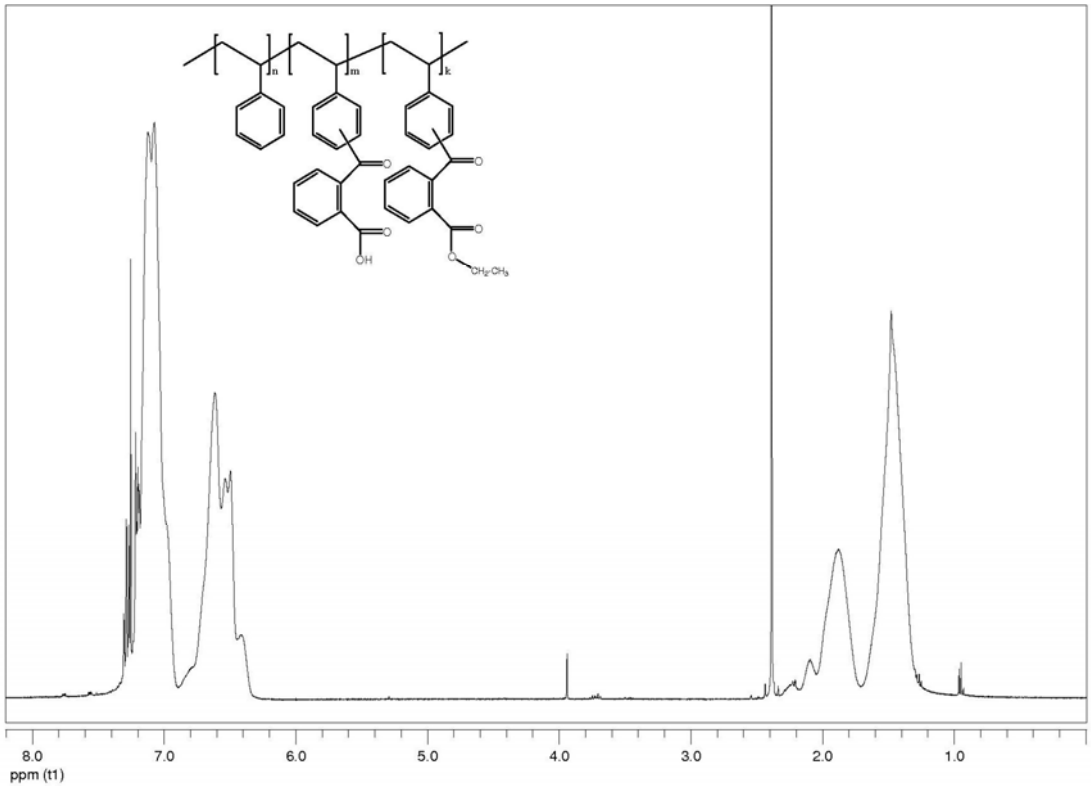
Maleik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin metanolle esterleşme ürünü



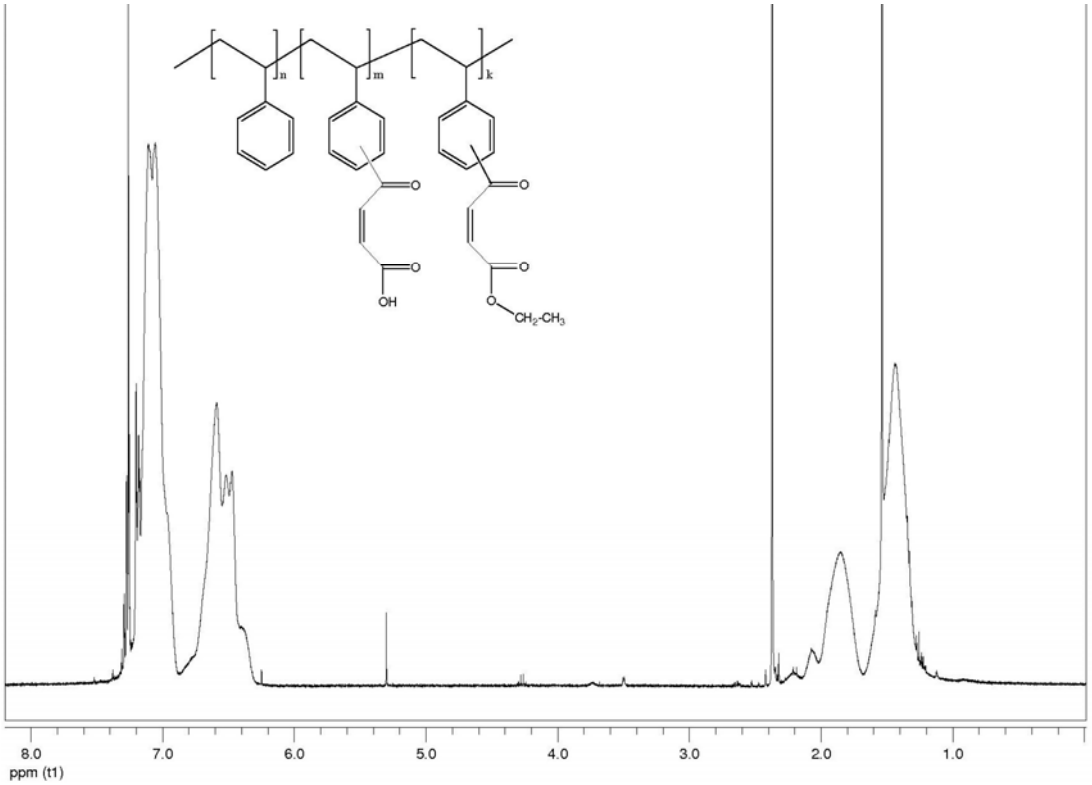
Strakonik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin metanolle esterleşme ürünü



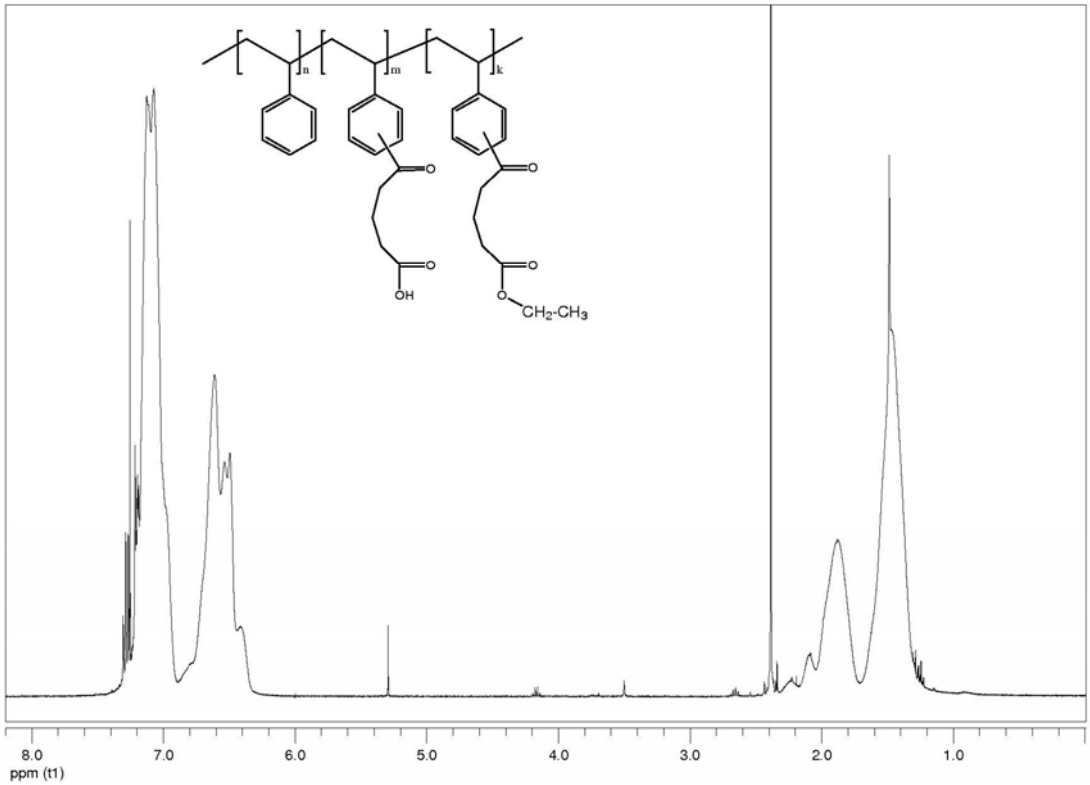
Glutarik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin metanolle esterleşme ürünü



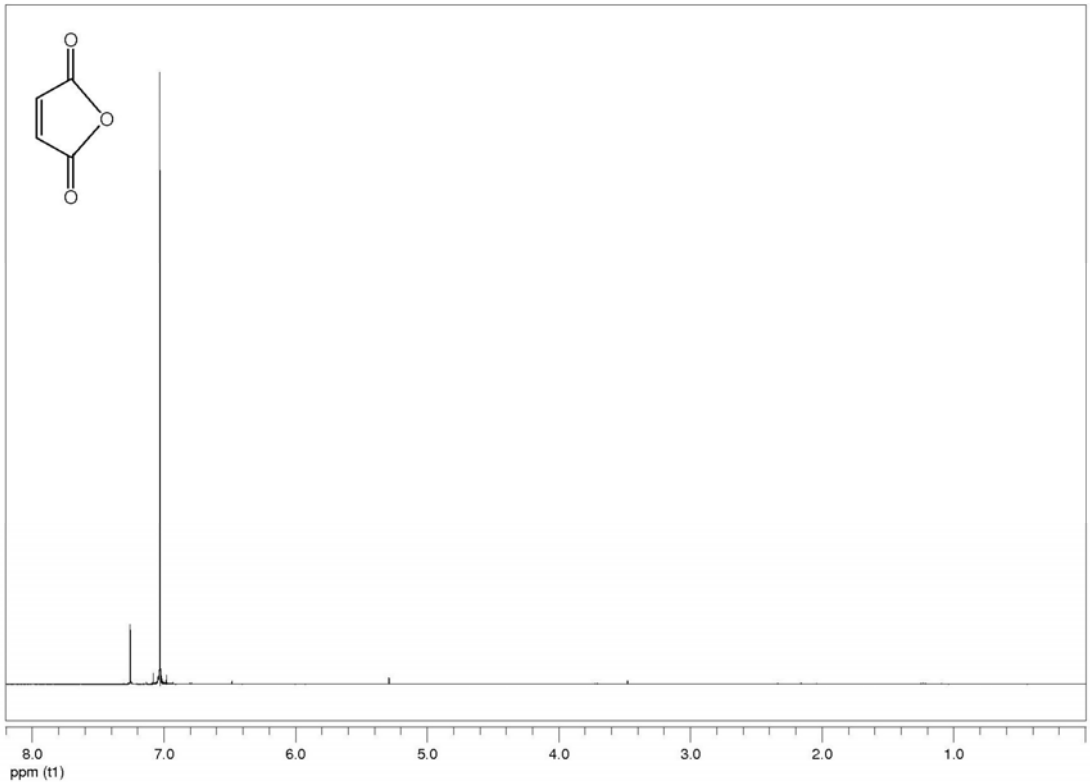
Ftalik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin etanolle esterleşme ürünü



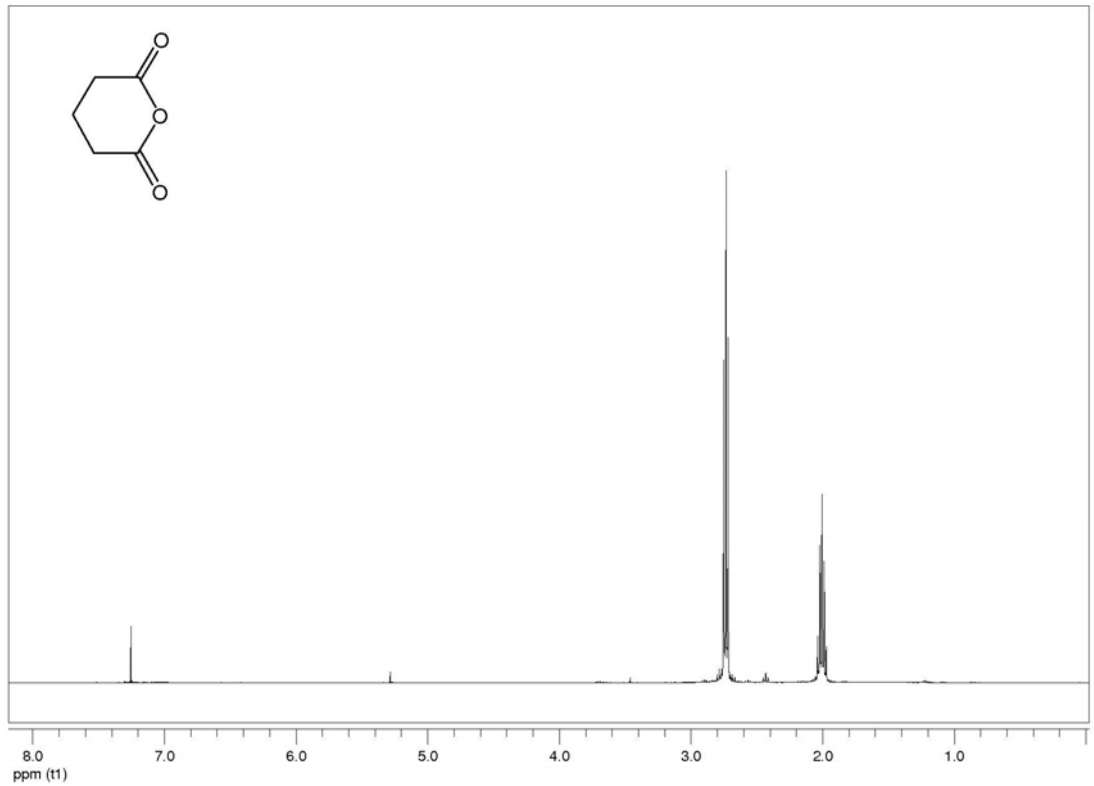
Maleik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin etanolle esterleşme ürünü



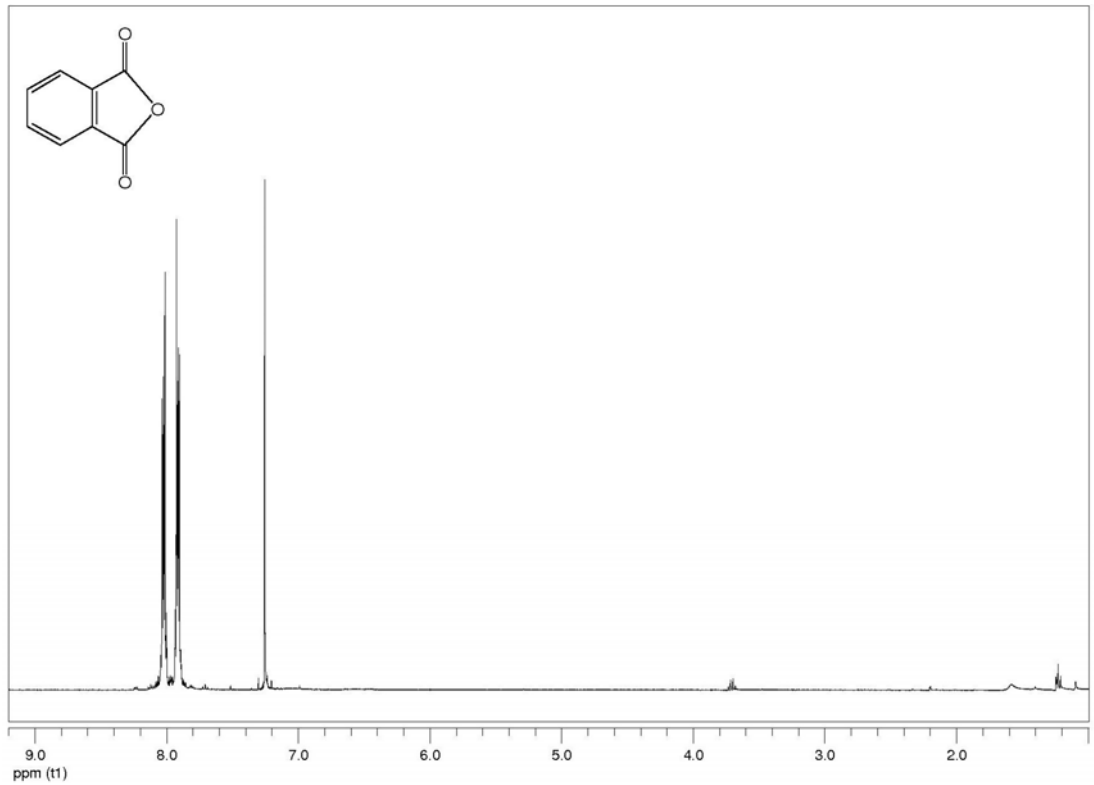
Glutarik anhidritle modifiye edilmiş modifiye polistirenin etanolle esterleşme ürünü



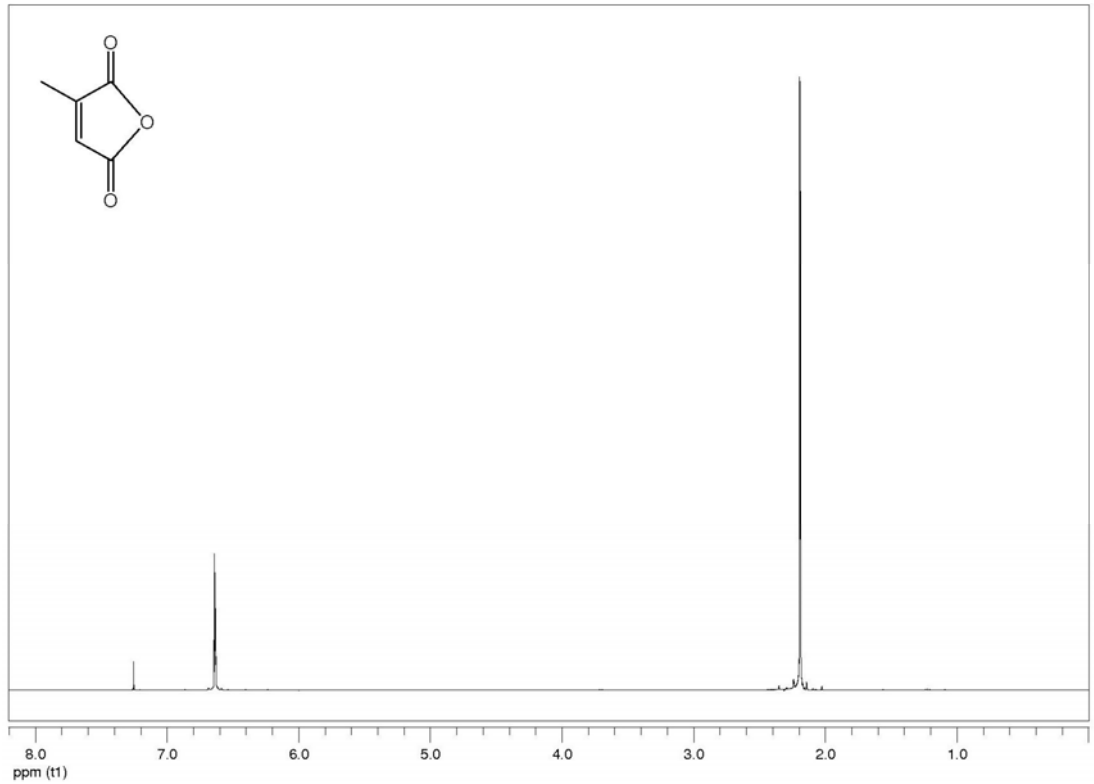
Maleik anhidrit



Glutarik anhidrit



Ftalik anhidrit



Strakonik anhidrit