



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİSTİRENİN FARKLI ANHİDRİTLERLE MODİFİKASYONU VE BUNLARIN HİDRAZİN TÜREVLERİ İLE KONDENSASYON REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Mehmet BÜYÜKSARI

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet BÜYÜKSARI tarafından hazırlanan "Polistirenin Farklı Anhidritlerle Modifikasyonu ve Bunların Hidrazin Türevleri İle Kondensasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi" adlı tez çalışması 27/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ	.....
Danışman Yrd.Doç.Dr. Ahmet OKUDAN	.....
Üye Yrd.Doç.Dr. İlkay ÖZAYTEKİN	.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Bayram SADE
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından 10201022 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Mehmet BÜYÜKSARI

08.07.2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

POLİSTİRENİN FARKLI ANHİDRİTLERLE MODİFİKASYONU VE BUNLARIN HİDRAZİN TÜREVLERİ İLE KONDENSASYON REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Mehmet BÜYÜKSARI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN

2011, 136 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Yrd. Doç.Dr. İlkay ÖZAYTEKİN

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

Elde edilen karboksil gruplu modifiye polistirenler hidrazin türevleri ile etkileştirilerek kondensasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bütün ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmış, elementel analiz sonuçlarına göre kondensasyon verimleri tespit edilmiştir. Ürünlerin molekül ağırlıkları viskozimetrik metotla tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Açilasyon, hidrazon, kondensasyon, modifikasyon, polistiren

ABSTRACT

MS THESIS

MODIFICATION OF POLYSTYRENE WITH DIFFERENT ANHYDRIDES AND INVESTIGATION OF CONDENSATION REACTIONS OF THESE WİTH HYDRAZINE DERIVATIVES

Mehmet BÜYÜKSARI

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

Advisor: Asst. Prof. Dr. Ahmet OKUDAN

2011, 136 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Ahmet OKUDAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Asst. Prof. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN

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

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

Condensation reactions were carried out through interact obtained modified polystyrene with hydrazine derivatives.

Structure of all the products characterized by using spectroscopic methods, condensation yields were determined according to the result of elemental analysis. The molecular weight of the product have been designated by viscosimetric method.

Keywords: Acylation, condensation, hydrazone, polystyrene

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından 10201022 nolu proje olarak desteklenmiştir.

İlk olarak bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

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

Sentezlenen bileşiklerin analizinde emeği geçen NMR ve IR uzmanılarına, özellikle Sayın Selahattin BOZKURT'a teşekkür ederim. Ayrıca arkadaşlarım, Nefise KILIÇ, Şengül YİĞİTER, Hasan Hüseyin GÜNEŞ, Özer IŞILAR, Ayşe KARASAKAL, Enise AKÖZ, İsmet CEYLAN, İbrahim Levent ÖNDER, Abdullah ALTAY, Fatih ÖZCAN, Serkan SAYIN ve Ali Osman KARATAVUK'a teşekkürler…

Çalışmalarım süresince gösterdiği büyük sabır için, güveni için, maddi-manevi destekleri için… değerli aileme sonsuz teşekkürler…

Mehmet BÜYÜKSARI
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi 3
1.2. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 5
1.3. Polimerlerin Modifikasyonu 7
1.3.1. Dönüşüm (çevrilme) reaksiyonları 9
1.3.2. Aşı veya graft polimerleşmesi 9
1.4. Polistiren ve Özellikleri 11
1.4.1. Polistirenin modifikasyonu 13
1.5. Polimerik Hidrazonlar 18

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **20**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **35**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 35
3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler 35
3.3. Polistirenin Anhidritlerle Kimyasal Modifikasyonu 37
3.3.1. Polistirene bağlanan karboksil grubu miktarının tayini 39
3.4. Karboksil Gruplu Modifiye Polistirenin Hidrazon Oluşum Reaksiyonu 41
3.4.1. Karboksil gruplu modifiye polistirenin hidrazin türevleriyle kondensasyonu 41
3.4.2. Hidrazon oluşumu verim hesabı 41
3.4.3. Polimerik hidrazonların ortalama molekül ağırlığı tayinleri 42

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **44**

4.1. Polistirenin Açilasyonu 44
4.1.1. Açilasyon sonucu A.S. ve % COOH değerlerinin hesaplanması 44
4.2. Açil Gruplu Polistirenlerin Hidrazin Türevleri ile Kondensasyonu 48
4.2.1. Kondensasyon reaksiyonu analiz sonuçları 59

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **71**

KAYNAKLAR **73**

EKLER **81**

EK-1 IR Spektrumları 81
EK-2 ^{1}H-NMR Spektrumları 102
EK-3 TGA Spektrumları 122
EK-4 Molekül Ağırlığı Tablosu 125

ÖZGEÇMİŞ 127

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	**:**	Konsantrasyon
N	**:**	Normalite
M.A.	**:**	Mölekül ağırlığı
m	**:**	Madde miktarı(g)
[η]	**:**	Karakteristik viskozite
η_{nisbi}	**:**	Nisbi viskozite
t	**:**	Süre
Te	**:**	Erime sıcaklığı
Tg	**:**	Camsı geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar

A.S.	**:**	Asit sayısı
BA	**:**	Benzoik anhidrit
BH	**:**	Benzhidrazid
CA	**:**	Strakonik anhidrit
FA	**:**	Ftalik anhidrit
FH	**:**	Fenil hidrazin
FT-IR	**:**	Fourier transform infrared spektroskopisi
GA	**:**	Glutarik anhidrit
HH	**:**	Hidrazinhidrat
IBA	**:**	İzobutirik anhidrit
MA	**:**	Maleik anhidrit
NMR	**:**	Nükleer manyetik rezonans
p-tosA	**:**	p-toluen sülfonik asit
p-tosCl	**:**	p-toluen sülfonilklorür
PA	**:**	Propiyonik anhidrit
PS	**:**	Polistiren
SA	**:**	Süksinik anhidrit
TGA	**:**	Termogravimetrik analiz
THF	**:**	Tetra hidro furan
TSC	**:**	Tiyosemikarbazid

1. GİRİŞ

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

Polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür(Saçak, 2002).

Polimerler dünyada milyonlarca ton, ülkemizde ise iki milyon ton civarındaki üretimiyle önemli malzemeler arasında yer almaktadır. Üretilen çeşit ve günlük hayatımızın hemen her aşamasında karşılaştığımız ürünleriyle, ulaştıkları teknik ve ekonomik düzey gibi nedenler ile polimer isleme sektörü ülkemizde önemli sektörlerden biri haline gelmiştir.

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. Geçen yüzyılın başlarında, bu tür maddeler, çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapıldı, ancak sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925–1935 yılları arasında bulunabilindi(Baysal, 1981).

Polimer konusundaki ilk çalışmalar, 1839 yılında Goodyear'in kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmesiyle başlamıştır. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma araçları, lastiklerin ve benzeri ürünlerin üretimi başlamıştır. 1800 yılında polietilenglikol, 1879 yılında izopren, 1880'de metakrilik asit polimerleştirilmiştir. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuşlardır. 1907 yılında Leo Hendrick Buekeland fenol-formaldehitten %100 sentetik olan bakaliti elde etmiştir. Herman Staudinger'in 1924'de Makromolekül Hipotezini ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. 1928'de polimetilmetakrilat ve1929'da ilk defa üretilen

polistiren ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan SBR (stiren-bütadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oluşturmuşlardır. Amerika'da Crothers ve arkadaşları poliadisyon ve polikondensasyon reaksiyonlarını başararak çeşitli polimerleri elde etmişlerdir. Böylece Staudinger ve Carothers bugünkü polimer kimyasının temelini atmışlardır.

Günümüzde metaller ve polimerik malzemeler en çok üretilen ve en geniş alanda kullanılan endüstriyel malzemelerdir. Şimdilerde birçok uygulamada polimerik malzemeler metallerin yerini almaya başlamıştır. Polimerler ve türevlerinin bu kadar çok kullanım alanı bulunmasının nedeni, düşük yoğunluğa sahip olmalarının yanında, düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanıma ve esnekliğe, düşük işleme maliyetine v.b. önemli teknolojik özelliklere sahip olmalarıdır. Böyle avantajları ve geniş uygulamaları olmasına karşın bazı polimerlerin dezavantajları da bulunmaktadır. Geniş uygulama alanı olan bazı polimerlerin zayıflıklarından birisi ısıya ve ışınlara karşı dayanıksız olmalarıdır. Polimerlerin bu sakıncalarını gidermek için onların kopolimerlerinin hazırlanması uzun yıllar süren çalışmaların esasını oluşturmuştur. Ayrıca, polimerlerin yapısına çapraz bağ ve halkalı yapıların sokulması da iyi sonuçlar veren bir yoldur(Zengin, 2005).

Gerek aşı kopolimeri hazırlama yoluyla gerekse fonksiyonel grupların takılması yoluyla bir polimerin özelliklerinin geliştirilmesinde en önemli husus, her şeyden önce o polimerin bünyesinde bir karboksil, ester veya anhidrit gibi bir reaktif grubun bulunmasıdır. Çünkü aşılama veya fonksiyonel grupların polimer bünyesine sokulması bu reaktif gruplar üzerinde yapılır(Nie, 1994).

Fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için, çeşitli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi ile ilgili çalışmaların, yaklaşık son 30 yıldır hızla çeşitlenerek arttığı görülmektedir. Fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin, mekanik ve termal dayanıklılığını artırması(Jose, 1996), yüksek katalitik etki gösterebilmesi(Maurya, 2004), anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide(Varvara, 2004), su vb. kirliliğinin kontrol edilebilmesi ve biyoinorganik sistemlerde(Ciardelli, 1989; Nurkeeva, 2004) kullanılmasıyla birlikte, bu tür polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır(Aynacı, 2009).

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

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimerler çok sayıda aynı veya farklı yapıların kimyasal bağlarla bağlanması ile oluşan uzun zincirli yapıda olan yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanır. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleriyle kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere 'monomer' denir. Polimer yapı birimleri monomerlere eşit ya da hemen hemen eşittir (Baysal, 1994).

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

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

Moleküllerin büyük ve karmaşık oluşu son derece değişik ve üstün özellikler göstermesine yol açar. Doğal polimerlerin yapıları, son yıllarda fiziksel ve kimyasal analiz yöntemlerinin geliştirilmesiyle aydınlatılmıştır.

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

Yüksek molekül ağırlığına sahip olmaları polimerlere yüksek viskozite, elastikiyet, kolay şekil verilebilme, kalıplanabilme özelliği verir. Bu özellikler polimerlerin metallere tercih edilmesini sağlar.

Polimerler hem amorf hem de kristal bir yapı gösterirler. Polimerlerin çoğu kristal bir katı düzenindeki katı hal ile viskozitesi çok yüksek sıvı halin amorf karışımından oluşur. Bir polimerin kristallenme derecesi; moleküldeki yapı birimlerinin kristal düzene kolayca girebilmesi ve polimer zinciri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır.

Küçük bir molekülün sıvı haldeki en küçük bir hareketi molekülün ağırlık merkezinin yer değiştirmesine neden olur. Hâlbuki polimer molekülü çözelti içerisinde ağırlık merkezi yer değiştirmeden de hareket edebilir. Çünkü ana zincirdeki atomların yaptığı tek bağlar etrafında yapabildikleri dönme sayesinde, çözelti içindeki uzun bir polimer molekülünün bir kısmı bir tarafa doğru hareket ederken, diğer kısmı başka bir yöne doğru kıvrılma hareketi yapabilir.

Polimer molekülü genelde birçok karbon atomunun dizildiği bir belkemiğinden meydana gelir ve en genelde bu karbonlara hidrojen bağlanmıştır. Polimerik katı, belli bir sıcaklığın üstünde ısıtılırsa belkemiği hareket etmeye başlar. Bu sıcaklığa ‘camsı geçiş sıcaklığı’ denir. Bu sıcaklığın altında, polimer katı ve bir cam gibi serttir. Bu sıcaklığın üstünde ise polimerler lastiksi yapıdadır. Polimerik katı daha da ısıtılırsa akar ama ne kadar ısıtılırsa ısıtılsın buharlaşmaz. Polimerlerin bu camsı sıcaklığı onların molekül ağırlığına da bağlıdır ve bu yüzden kesin bir geçiş sıcaklığından bahsetmek mümkün değildir. Polimer molekülü camsı sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda, belkemiğini ileri geri hareket ettirerek bir sürüngen gibi hareket eder. Bu hareket bir tarafa uçuşan küçük moleküllerin hareketine hiç benzemez. Nobel ödüllü Gennes’in modelini göre; polimer zinciri, diğer polimer zincirlerinin, onun yana doğru hareketini engellemesi sonucu oluşturduğu hipotetik bir tüpün içindeki bir yılan gibidir. Yani bu tüp polimer zincirinin dolaşmışlığı sonucu oluşmuştur. Polimer zinciri bu tüp içinde keyfi olarak ileri veya geri hareket ederek, tüpü baş ve uç noktalarından terk etmeye başlar. Belli bir süre sonra baş ve uçtaki küçük zincirler büyür ve sonunda bütün zincir tüpü terk eder ve başka bir tüp oluşturur. Günlük endüstriyel yaşantımızda, örneğin fotokopi mürekkebinin, kağıdın üzerine yapışıp ısıl işleme tabi olduğu süre içinde de bu hareketler oluşur. Otomobil kaportasının boyanması sırasında da polimer zincirleri yine bu sürüngen hareketi yaparlar.

1.2. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içinde bazı bölgelerde düzenli bir şekilde(kristal bölgeler) istiflenebilirler. Kristal bölgeler polimerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu örgülerinde amorf ve kristal bölgeleri birlikte bulundururlar(yarı kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir(Saçak, 2002). Yani, bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

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

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

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

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

Polimerlerin molekül ağırlığı belli bir değere (örneğin;10000) ulaştıktan sonra yoğunluk ve erime noktası gibi fiziksel faktörlerde artık bir değişme gözlenmez. Oysaki daha düşük molekül ağırlıklı polimerlerde bu özellikler polimerlerin molekül ağırlıklarıyla belirgin bir şekilde değişir. Yani polimerlerin molekül ağırlığı arttıkça yoğunluk artar ve erime noktası yükselir. Bir sistem için uygun çözücünün seçiminde polarite, farklı aktif taneciklere göre solvasyon gücü, çözücü ve başlatıcı arasındaki özel etkileşimler ayrıca monomer, başlatıcı ve polimer sisteminin erime noktası, saflaştırma kolaylığı ve homojenliği gibi etkenler önemlidir (Beşergil,2002). "Birbirlerine benzer maddeler birbirlerini çözerler" ilkesine uygun olarak her polimer kendi mer yapısına benzeyen çözücülerde çözünürler. Örneğin, polistiren etil benzende her oranda çözünür.

Bir polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri önce polimer içerisine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluştururlar.

Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise ikinci aşamada polimer çözücü içerisinde gerçek bir çözelti vermek üzere çözünebilir.

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

Polimerlerin kimyasal özellikleri hiç şüphesiz yapılarına bağlı olacaktır. Bir polimerin 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 ile küçük molekül ağırlığında olan ve polimer yapısındaki mere benzeyen bir maddenin o maddeye karşı reaksiyon yatkınlığı aynıdır. Ancak polimer moleküllerinin çok büyük olmaları ve fonksiyonel grupların çok olması nedeni ile onların girebildiği reaksiyonlarda bazı özel durumlar gerektirir. Örneğin; n-hekzan oda sıcaklığında kuvvetli asit ve bazlardan etkilenmez. Polietilen yapı bakımından n-hekzana benzediğinden o da aynı sıcaklıkta kuvvetli asit ve bazlardan etkilenmez.

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

Polimerik kaplamalar; hafif ve ucuz olması, iyi termal ve elektriksel izolasyon sağlaması, kolay tatbik edilmesi, genellikle asit ve tuzlara mukavim olması ayrıca

çevredeki oksijen konsantrasyonu, pH, safsızlık... vs. gibi değişmelere hassas olmaması 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. Bunların yanında sıcaklığın mekanik dayanıklılık açısından bazı limitleyici dezavantajları da vardır.

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

Polimerik kaplamanın, koruyuculuk fonksiyonunu tam olarak yapabilmesi, yapışmasına da bağlıdır. Bu ise gerek metal yüzeyinin durumu ve gerekse de kaplamada kullanılan polimerin fonksiyonel gruplar ihtiva edip etmemesi ile çok yakından ilgilidir. Metale uygulanan polimerik kaplamanın metalinkine yakın bir ısıl genleşme katsayı değeri olmalıdır. Son olarak ise seçilecek polimerik kaplamanın ucuz olması istenir (Vitali, 1973).

1.3. Polimerlerin Modifikasyonu

Doğal ve sentetik polimerler, sanayinin istediğini bazen tam olarak karşılayamamaktadır. Son yıllarda doğal ve sentetik polimerlerin kimyasal dönüşüm (çevrilme) reaksiyonları ile yeni polimerlerin sentezi büyük önem kazanmıştır. Poliolefinlerin adhezyon, boyanabilirlik ve polar polimerler veya katkı maddeleri ile uyumluluk gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri fonksiyonel grupların ilavesi ile geliştirilebilir(Padwa, 1989).

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

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

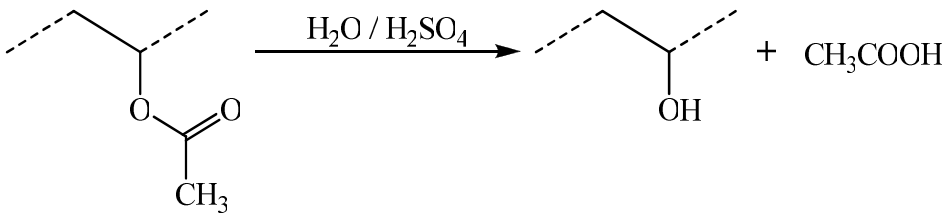
Polimerlerin yüksek fiziko-mekanik özelliklere sahip olabilmeleri için bu fazlar arasında kimyasal bağlar olmalıdır. Muhtelif polifonksiyonel modifikatörlerle kimyasal modifikasyonu gerçekleştirmek mümkündür. Böylece ısıya ve darbeye dayanıklılığı artırılabilir. Kimyasal modifikasyon geniş bir alanı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

Büyük molekül ağırlıklı bileşikler, düşük molekül ağırlıklı bileşikler (monomerler) gibi muhtelif kimyasal reaksiyonlara girer. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile yeni polimerler sentezlenir ki; bu polimerleri, uygun monomerleri polimerleştirerek sentezlemek mümkün değildir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu, pratik olarak kullanılmasına karşın uygun monomerlerin sentezi ve onların polimerleşmesinden hem ucuz hem de daha kolaydır.

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

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

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



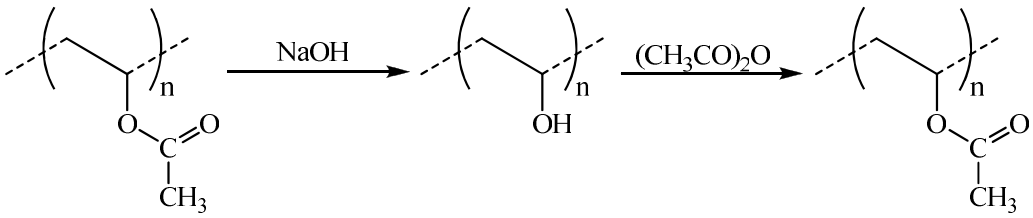
Şekil 1.1. Polivinilasetatın hidrolizi

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

Polimerlerin kimyasal metotlar ile değişik özellikli polimerlere çevrilme reaksiyonlarından bazıları aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır(Kurbanova, 1996);

1.3.1. Dönüşüm (çevrilme) reaksiyonları

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



Şekil 1.2. Polivinilasetatın polivinilalkole ve polivinilalkolün polivinilasetata dönüşmü

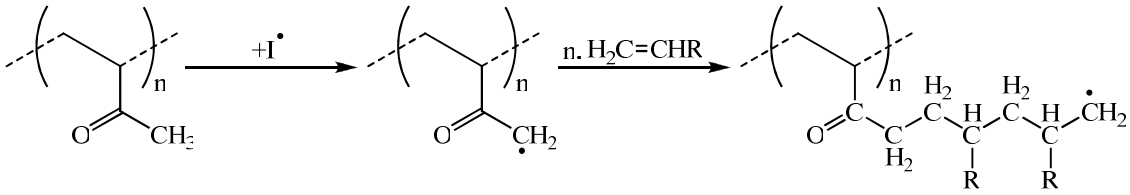
1.3.2. Aşı veya graft polimerleşmesi

Bu reaksiyonlarda bir polimer zincirine başka monomerlerden oluşmuş diğer bir polimer zincirinin aşılanması meydana gelir. Bu şekildeki karışık polimerleşmede çok

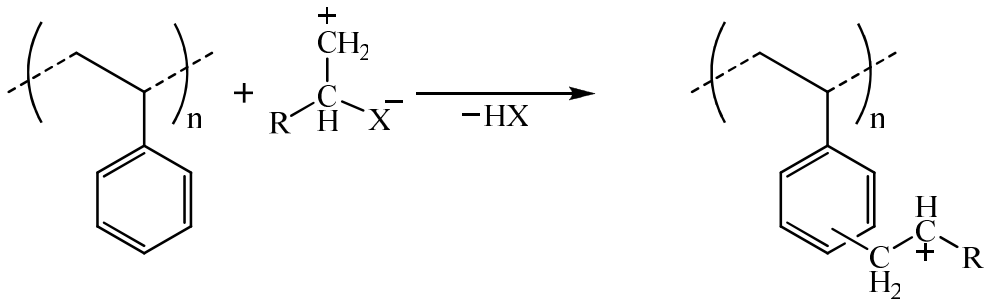
dallanmış veya çapraz bağlı polimerler oluşabilir. Eski polimerin hem polimerleşme derecesi hem de yapısı değişir. Bu aşılanma reaksiyonları çeşitli şekillerde olabilir:

1.3.2.1. Transfer reaksiyonları ile aşılama

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



Şekil 1.3. Radikalik aşı polimerizasyonu



Şekil 1.4. İyonik aşı polimerizasyonu

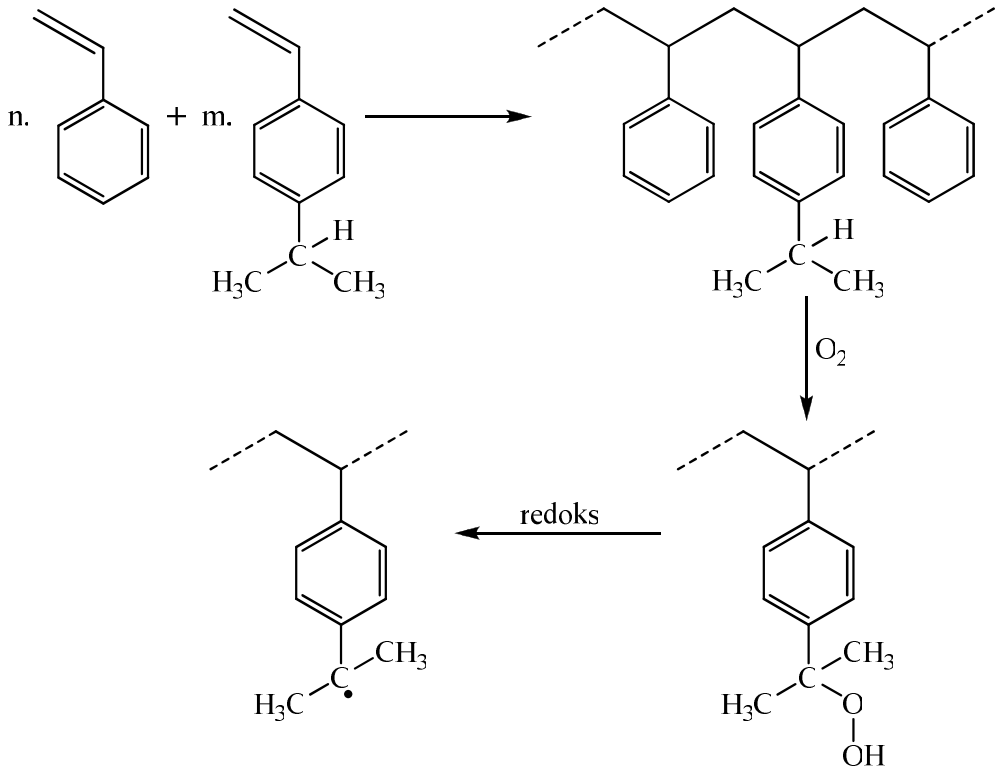
1.3.2.2. Yüksek enerjili ışınlar ile aşı polimerizasyonu

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

1.3.2.3. Polimer zinciri üzerindeki gruplardan başlatılan aşı polimerizasyonu

Ana polimer zinciri üzerinde bulunan bazı etken gruplar vasıtası ile aşı polimerizasyonu yapılabilir. Örneğin; stirenin, p-izopropilstiren ile oluşturduğu

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



Şekil 1.5. Stiren-p-izopropilstiren kopolimerinden radikal oluşum reaksiyonu

1.4. Polistiren ve Özellikleri

Polistiren; yapısında benzen halkası bulunduran aromatik bir polimerdir. Aromatik bir hidrokarbon olan 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, asit-baz, yükseltgen, indirgen gibi kimyasal etkenlere karşı oldukça dayanıklıdırlar.

Polistiren doymamış bir hidrokarbon olan stirenin polimerleşmesinden elde edilen lineer bir polimerdir. 1930 yılında stirenin sentezi ile beraber polistiren de sanayide üretilmeye başlanmıştır.

Polistiren üretiminde kullanılan stiren 145°C'de kaynayan bir sıvıdır. Depolanması sırasında kendi kendine polimerleşir. Bunu önlemek için az miktarda hidrokinon karıştırılarak depolanır (Kurbanova, 1996).

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

Aromatik bileşikler, elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları olan halojenleme, nitrolama, sülfolama, Friedel-Crafts alkilleme ve açilleme reaksiyonlarını verirler. Bileşiminde aromatik hidrokarbonlar, fenil, benzen ve türevlerini bulunduran polimerlere aromatik polimerler denir. Polimerlerin yapısında fenil halkasının olması onların kimyasal aktifliğini artırır. Böyle polimerler benzen ve türevlerinin kimyasal reaksiyonlarını verirler. Aromatik polimerlere örnek olarak polistireni gösterebiliriz. Polistirenin aromatik halkası bütün aromatik hidrokarbonların kimyasal reaksiyonlarını verebilir.

Polistiren renksiz, şeffaf, suya dayanıklı olup, yüksek dielektrik özelliğine sahip olan inert, lineer bir polimerdir. Ticari polistiren, ataktik ve amorftur. Polistiren, yoğunluğu 1,05-1,08 g/cm^3 olan beyaz, amorf bir maddedir. Polistirene kolayca şekil verilebilir ve 80-150 °C'de elastiki olur, 200-250 °C'de stirene ve diğer maddelere destruksiyon olur, parçalanır. Polistiren, aromatik bileşiklerde, halojenli (en çok klorlu) hidrokarbonlarda, ketonlarda ve esterlerde kolay çözünür. Ancak alifatik hidrokarbonlarda, eterlerde, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlarda çözünmez.

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

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

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

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

1.4.1. Polistirenin modifikasyonu

Polistirenin fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür modifikasyonu vardır. Fiziksel modifikasyonda; polimer mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri artırılabilir. Fiziksel modifikasyon metodunda; polistirenin bazı kauçukları (reçinelerle); polibütadien, polibütadienstiren, polikloropren v.s mekanik olarak karıştırılır. Bu metotla elde edilen polistirenin elastikliği yüksek olup darbeye karşı dayanıklıdır.

Ancak polistirenle karıştırılmış kauçukta bulunan çift bağın varlığı dolayısıyla elde edilen ürünün atmosfere karşı dayanıklılığı azdır. Çift bağ atmosferik ortamda oksidasyona uğradığı için materyalin bozunması ve darbeye karşı dayanıklılığının azalmasına sebep olur. Ayrıca polistirenin fiziksel modifikasyon metodunda birbirine karışmayan iki fazlı sistem meydana gelir. Kauçuk çok küçük parçacıklar halinde polistiren fazına yayılmıştır. Bu fazlar arasında hiçbir kimyasal bağ olmadığı için fazlar arasında ilişki zayıf olur ve zamanla ortamdan ayrılarak materyalin özelliklerinin kötüleşmesine sebep olur. Polistirenin plastiklerinin yüksek fizikomekanik özelliklere sahip olması için bu fazlar arasında kimyasal bağlar olmalıdır (Braun, 1970).

Kimyasal modifikasyon son yıllarda polifonksiyonel polimer materyallerinde olan ihtiyaç ile ilgili olarak sürekli gelişme göstermektedir (Losev, 1971; Strepihiyev, 1976; Kurbanova, 1976).

1.4.1.1. Polistirenin modifikasyon reaksiyonları

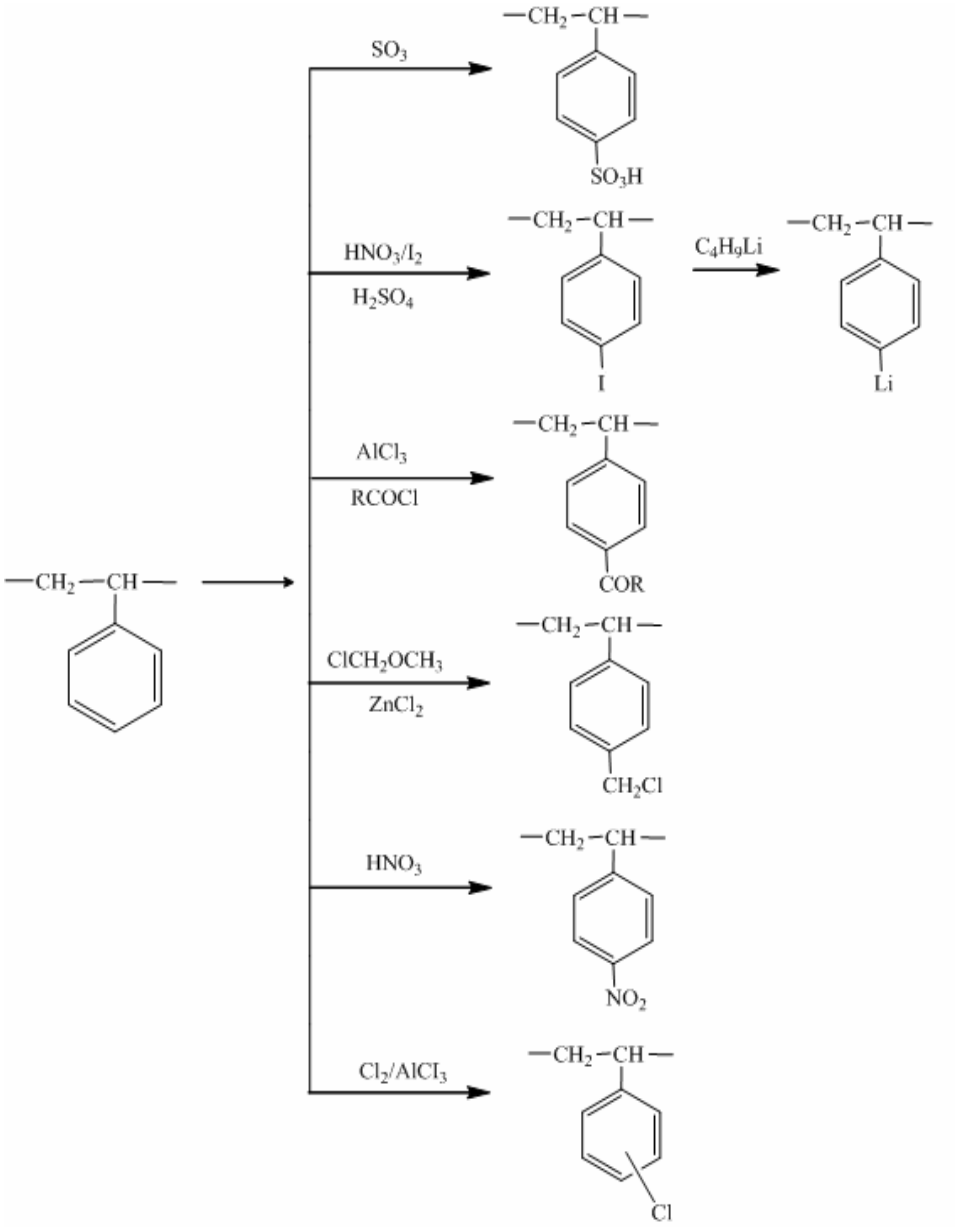
Polistiren, düşük molekül ağırlıklı bileşiklere göre çok daha az aktif bir bileşiktir ve reaksiyon kabiliyeti daha zayıftır. Ancak muayyen reaksiyon şartlarında polistiren, hem düz zincirinden yani alifatik karbon zincirinden hem de aromatik halkasından yer değiştirme reaksiyonu verir (Tonimoto, 1968).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

Polistirenin aromatik halkasındaki reaksiyonlar, gün geçtikçe alifatik düz zincirdeki reaksiyonlara göre daha da artış göstermektedir. Polistirenin aromatik

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

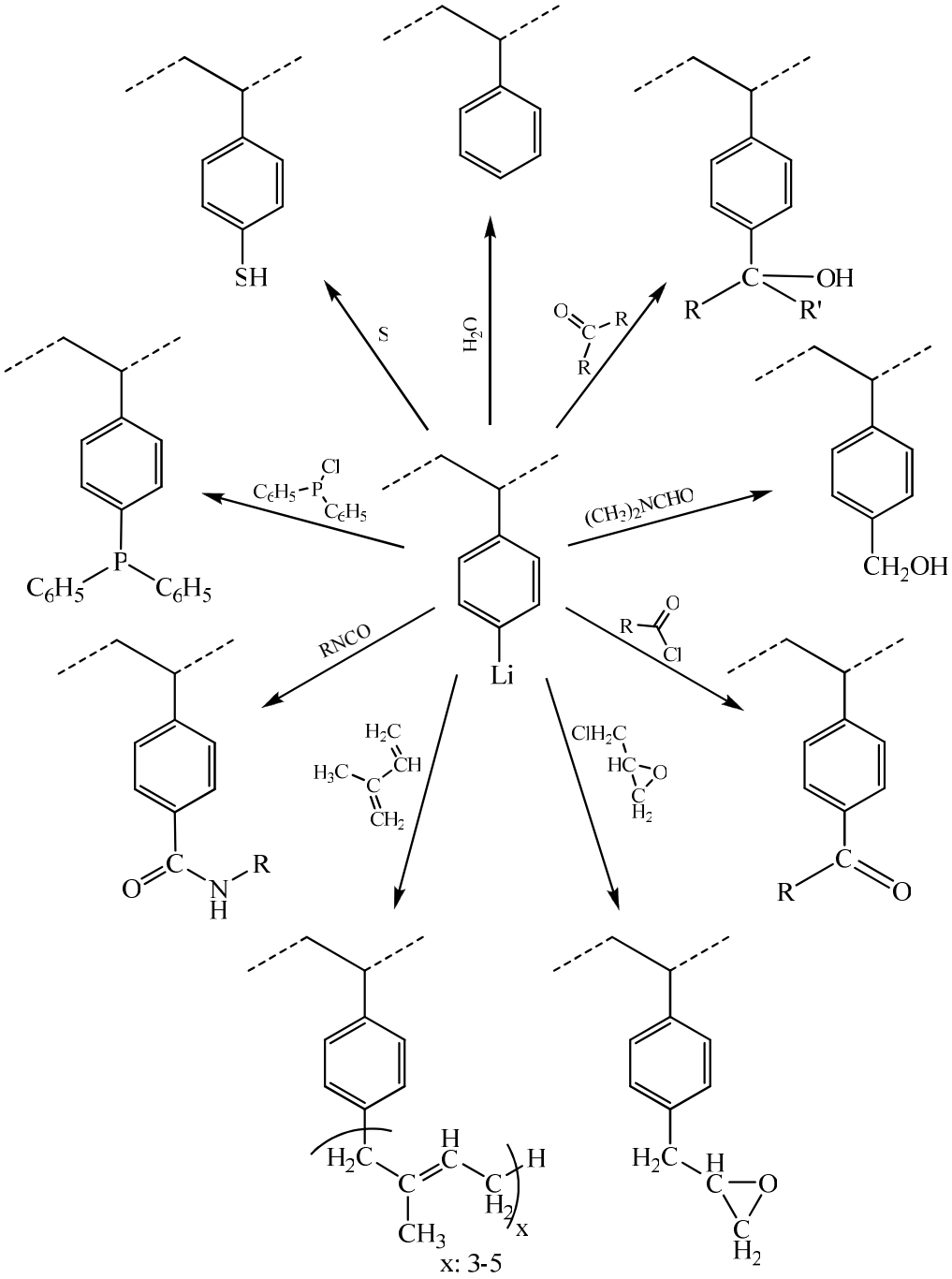
Polistirenin kimyasal modifikasyon reaksiyonları; yani halojenleşme, nitrolama, metalleşme, sülfolama, açilleşme, alkilleşme reaksiyonları vs oldukça fazla incelenmiştir (Mets, 1971; Gorney, 1967; Mogno, 1977; Gibson, 1980; Swiger, 1976; Kurbanova, 1983; Beffor, 1979).

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



Şekil 1.6. Polistirenin aromatik halkasında yapılan bazı kimyasal modifikasyon reaksiyonları

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



Şekil 1.7. p-lityumstirenden sentezlenen bazı polistiren türevleri

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

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

1.4.1.2. Polistirenin anhidritlerle modifikasyonu

Karboksil ve/veya karbonil grubu taşıyan modifiye poliolefinler pek çok alanda yaygın olarak kullanılmıştır(Zheng, 2007). Örneğin, oksijen ve azot içeren polimerlerle uyumluluğundan dolayı katkı maddesi ve polar renklendirici olarak kullanılabilirler. Ayrıca, makromolekül metal kompleksleri hazırlamak(Pesonen, 2005; Zhang, 2001) ve koordinasyon gruplarının neden olduğu su ve toprak kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri olan endüstriyel atık su kaynaklarından toksik metal iyonlarını uzaklaştırmak için de kullanılabilirler(Bazunova, 2006; Combellas, 2004; Polyakova, 2005).

Son 20 yıldan daha fazla süredir poliolefinlere maleik anhidritin uyarılmış serbest radikal aşılanması kapsamlı olarak incelenmektedir(Heinen, 1996; De Rover, 1995; Jo, 1996; Passaglia, 2000; Hobbs, 1983; Majumdar, 1994). Maleik anhidrit fonksiyonlu poliolefinlerin bu kadar ilgi görmesinin sebebi poliamid, metaller ve cam fiberler gibi polar materyallere karşı yüksek adhezyon göstermesidir(Li, 2002).

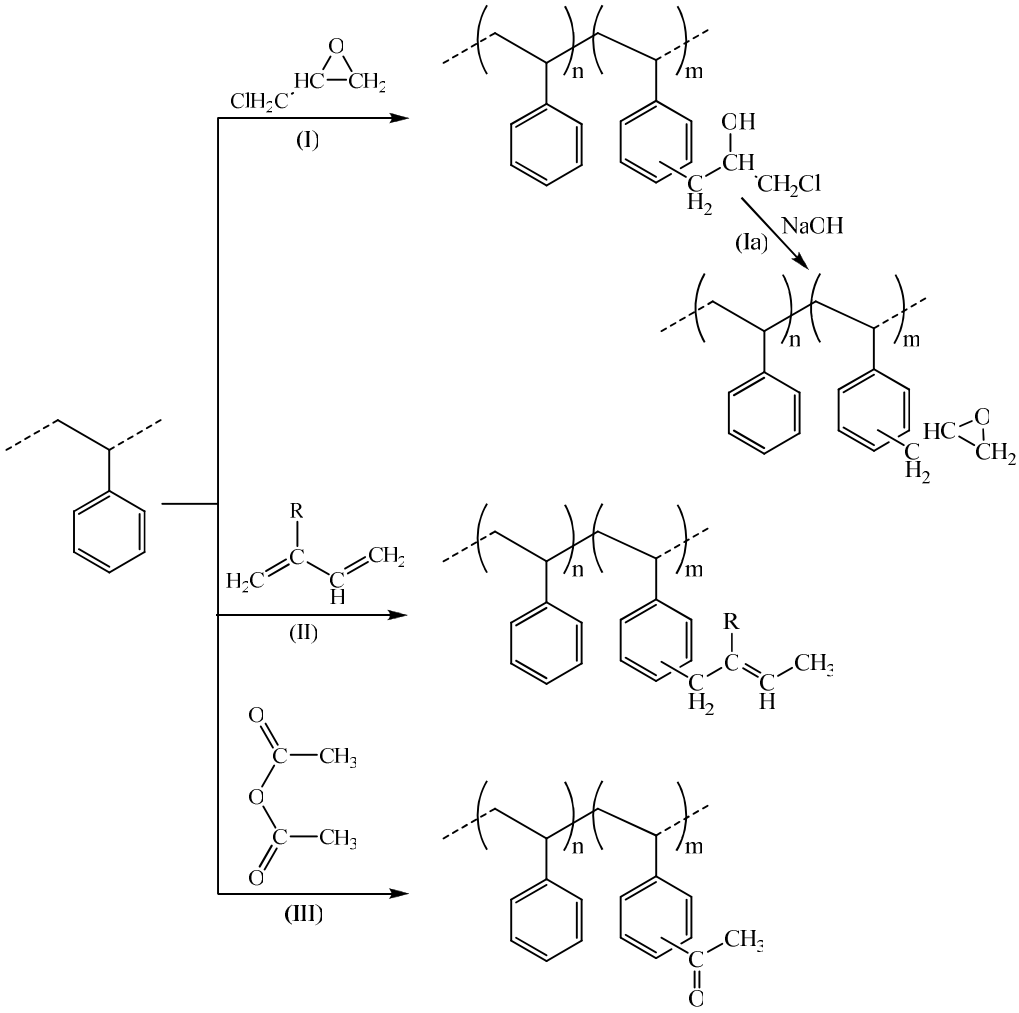
MA ile fonksiyonlaştırılmış polietilen, polipropilen, etilen-propilen kopolimerleri(Heinen, 1996; De Rover, 1995), ataktik polistiren(Jo, 1996) ve stiren-b-(etilen-co-1-büten)-b-stiren triblok kopolimeri(Passaglia, 2000) gibi temel poliolefinler şimdiye kadar büyük ölçüde ele alınmış ve oluşan ürünlerin reaksiyon mekanizmaları da ıspatlanmıştır(Li, 2002).

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

Polimerlerin, organik anhidritlerle radikalik ve katyonik katalizörler ortamında kimyasal modifikasyonu ile adhezyon kabiliyeti kazandıkları görülmektedir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile elde edilen alkilleme ve açilleme ürünleri ışığa hassaslık özelliği kazanmışlardır. Ayrıca fonksiyonel grupların bağlanması ile polimerlerin sıcaklığa ve korozyona karşı dayanıklılıklarının artması da kullanım alanlarını genişletmektedir. Yapılan birçok çalışmada, kimyasal modifikasyonla elde edilmiş modifiye polistirenin, polistirenden farklı olarak yüksek fizikomekanik

özelliklere, darbeye karşı dayanıklılığa, nisbi uzamaya, ayrıca termik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir (Yenwo, 1977, Swiger, 1976).

Kurbanova ve arkadaşları polistirenin kimyasal modifikasyonu için araştırmalar yapmış ve katyonik katalizörlü ortamda molekül ağırlığı 500.000 olan emülsiyon olan polistirenlerin; alkilleşme, açilleşme, alkenilleşme reaksiyonlarını incelemiştir. Kurbanova ve arkadaşları emülsiyon polimerizasyonla elde ettikleri polistireni çeşitli monomerlerle etkileştirmişler ve değişik fonksiyonel gruplu polistirenler sentezlemişlerdir.



Şekil 1.8. Polistirenin, alkilleşme, açilleşme, alkenilleşme reaksiyonları

1.5. Polimerik Hidrazonlar

Ana ve yan zincirlerinde azometin (-CH=N-) içeren polimerler, bu grupların yüksek kimyasal aktifliğinden dolayı son yıllarda kimyacıların büyük ilgisini

çekmektedir. Bu tür polimerler metallerle kompleks oluşturma yatkınlığına sahip guruplar içerdiklerinden, polimer şelatların eldesinde (Marvel, 1958; Reitzle, 1985; Patel, 1986) metallerin ve diğer kompleks oluşturucu maddelerin ayrılmasında (Sawodny, 1977–1978) kullanıldıkları gibi biyomimetik sentezde ve ayırmada- örneğin; enzimlerin kopyalanması- (Shea, 1980; Wulf, 1978-1982; Nishide, 1977) büyük önem kazanmıştır.

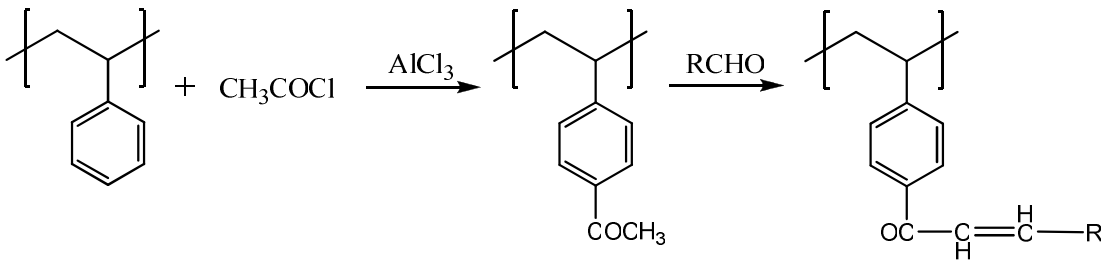
Konjüge bağ sistemine sahip polimerlerin yapısına azometin guruplarının da eklenmesi, onlara sıcaklığa dayanıklılık (Delman, 1967; Popov, 1963) ve elektriksel yarı iletkenlik (Kenney, 1960) özellikleri kazanmaktadır.

Polimer şelatlar, etkin katalizör özellikleri de gösterirler (Walter, 1963-1995; Mackay, 1994). Örneğin; poliftalosiyaninler H_2O_2'in parçalanması, benzaldehit, sikohekzan ve oleik asidin oksitlenmesi gibi reaksiyonları aktif olarak katalizlemektedirler (Hock, 1959; Raginski, 1963).

Bakır ve demir ftalosiyaninler ise hidrazinin parçalanmasında katalitik etki göstermektedirler (Dokukina, 1966). Hidrazinin parçalanması ve kümenin hava oksijeni ile oksitlenmesi reaksiyonunda kullanılan polimer-metal şelatlarının, katalizör reaktifliği ve seçiciliğinin; metallerin, ligandların ve polimer birimlerinin yapısal özellikleri ile ilgili olduğu gözlenmiştir (Keyer, 1961-1965)

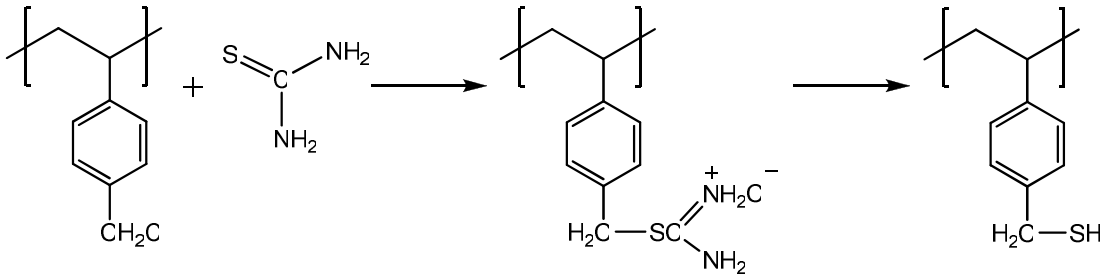
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

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



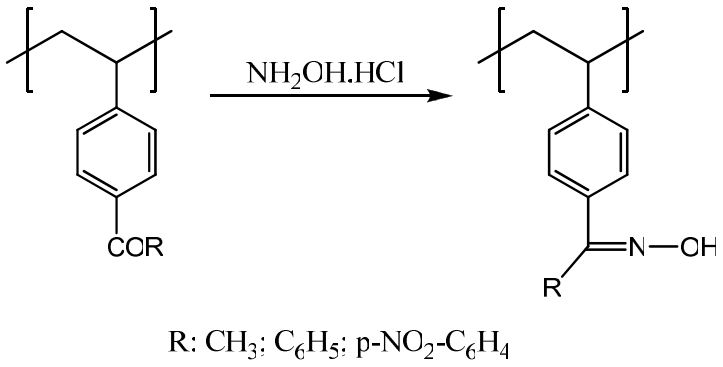
Şekil 2.1. Açil polistirenin sentezi ve aldehitlerle reaksiyonu

Gerni ve Vichterle (1958), klorometillenmiş polistirenden merkaptan gruplu polistiren elde etmişlerdir.



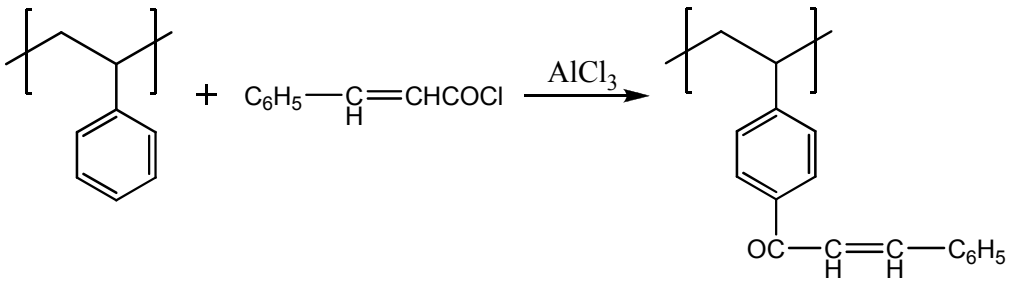
Şekil 2.2.. Klorometillenmiş polistirenden merkaptan eldesi

Blanchette (1958), polivinilasetofenonun hidroksilamin hidrojenklorürle reaksiyonundan oksim elde etmiştir. K. Aiswarya Kumari ve K.Sreekumar (1995), polistirene bağlı keton veya aldehit reçinelerinin hidroksilamin hidrojenklorürle reaksiyonundan polistirene bağlı oksimler elde etmişlerdir.



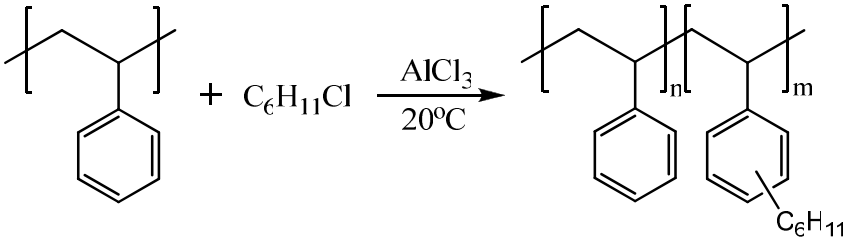
Şekil 2.3. Keton veya aldehit gruplu polistirenin oksimleşme reaksiyonu

Garney (1967), polistirenin alkilleşmesi ile ilgili yapılan araştırmalardan birinde, polistirenin aromatik doymamış asidin kloranhidridi ile reaksiyonundan ışığa hassas polimerler elde etmiştir.



Şekil 2.4. Polistirenin aromatik doymamış asidin kloranhidridi ile reaksiyonu

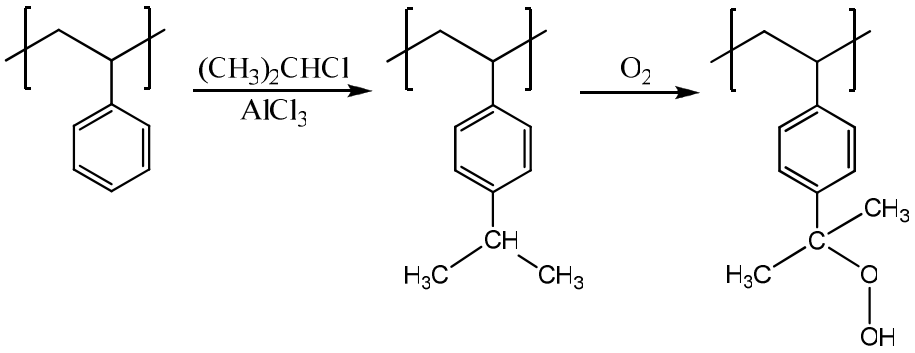
Aliyev, (1971) polistirene; alkil, sikloalkil gruplarının bağlanması ile sıcaklığa dayanıklı katkı maddeleri elde etmiştir.



Şekil 2.5. Polistirene sikloalkil grubunun bağlanması

Mets ve ark. (1971), polistiren kendiliğinden oksitleşip peroksit meydana getiremez. Polistirenin izopropilklorürle Fridel- Crafts reaksiyonu ile alkilleşmesi ile

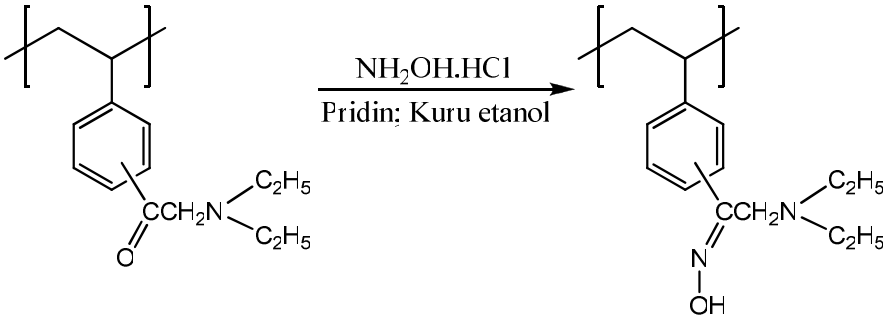
elde edilen izopropil polistiren benzoil peroksitle çok kolay oksitleşip hidroperoksit gruplar meydana getirebilir.



Şekil 2.6. Polistirenin izopropilklorürle alkilasyonu ve oluşan üründen hidroperoksit oluşumu

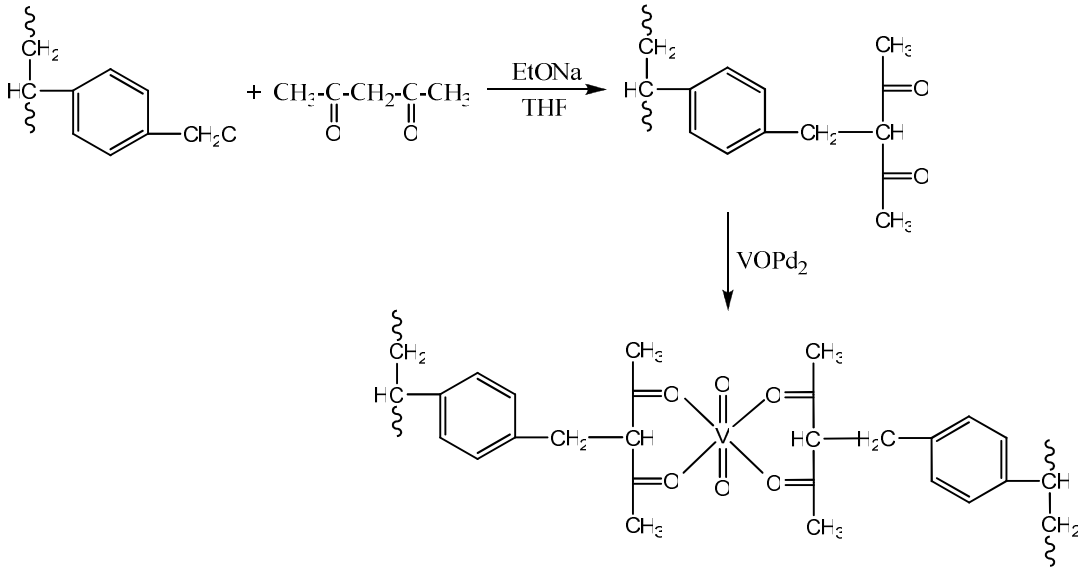
Elde edilen bu hidroperoksit gruplar stirenin ve metilmetakrilatın polimerleşmesi için başlangıç basamağında aktif merkez (radikal) gibi davranabilmektedir.

Sugii ve ark. (1978), Polistirene bağlı şelat reçinesinin piridin katalizörlüğünde hidroksilamin hidrojenklorürle birlikte oksim türevini oluşturmuşlardır.



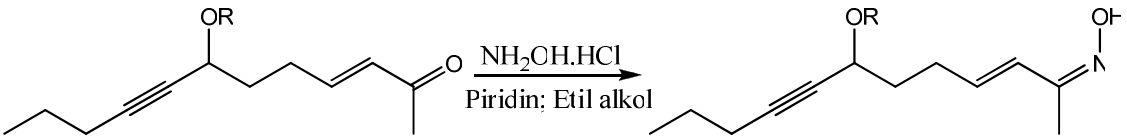
Şekil 2.7. Polistirene bağlı şelat reçinesinin oksim türevinin oluşumu

Bhaduri ve ark. (1989) t-butilhidroperoksit'in polimer ile bazik etanol çözeltisinde tepkimeye girmesi ile yeni bir polimer türünü oluşturup, oksobis(pentan–2,4–dionato)vanadyum(IV) ile tepkimeye sokarak, polimer destekli bir koordinasyon polimerini elde etmişlerdir.



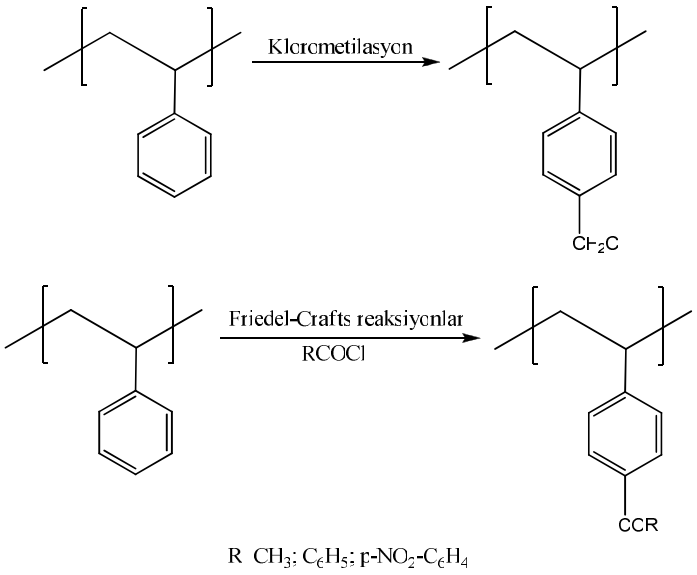
Şekil 2.8. Klorometil polistirenden koordinasyon polimeri sentezi

Boger ve Zhu (1991), o-alkil α,β-doymamış oksimin 4π katılma reaksiyonundan oksim'i aşağıdaki şekilde sentezlemişlerdir.



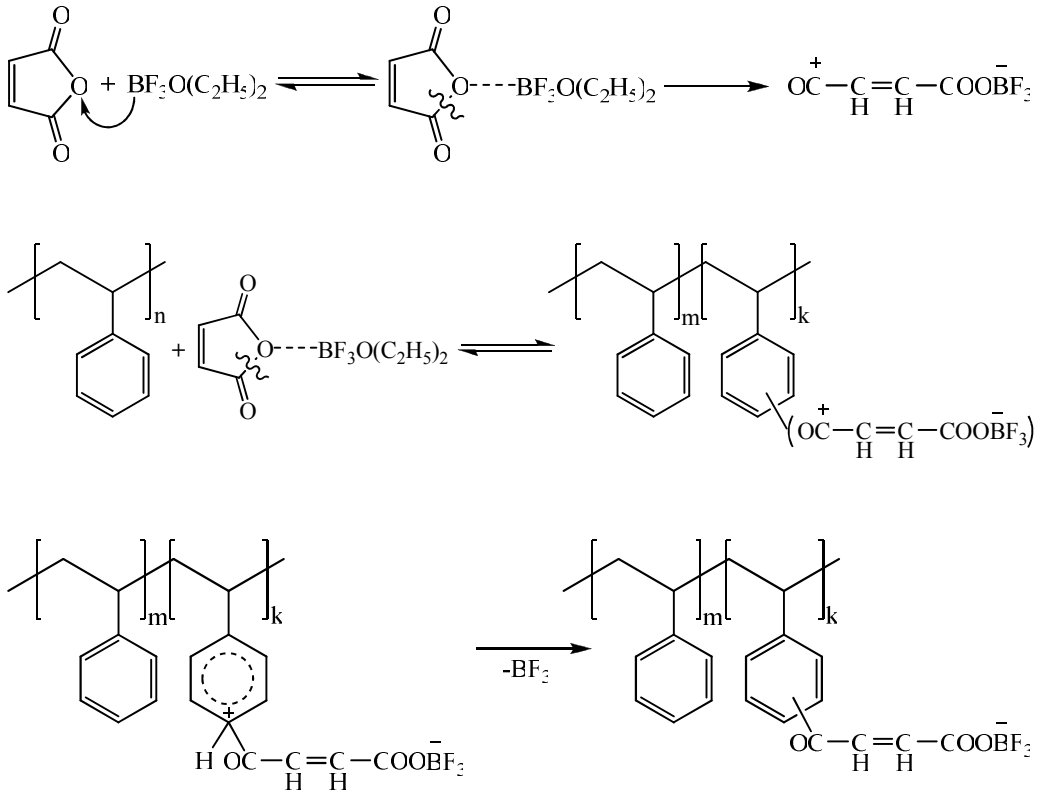
Şekil 2.9. O-alkil α, β-doymamış oksimin sentezi

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



Şekil 2.10. Polistirenin klorometilasyonu ve açilasyonu

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



Şekil 2.11. Polistirenin maleik anhidrit ile açilasyonu

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

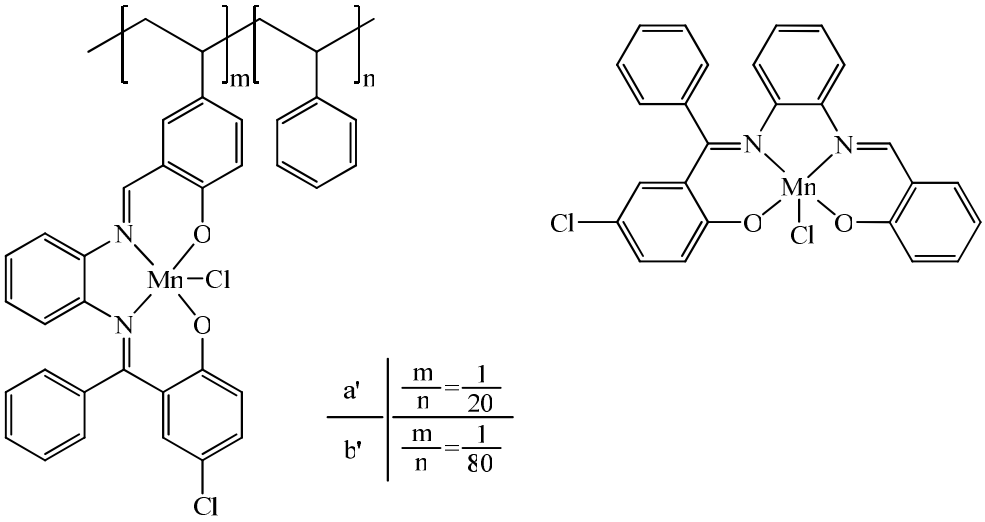
$$BF_3.O(C_2H_5)_2 \geq TiCl_4 > AlCl_3 > SnCl_4 > FeCl_3 > ZnCl_2$$

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

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

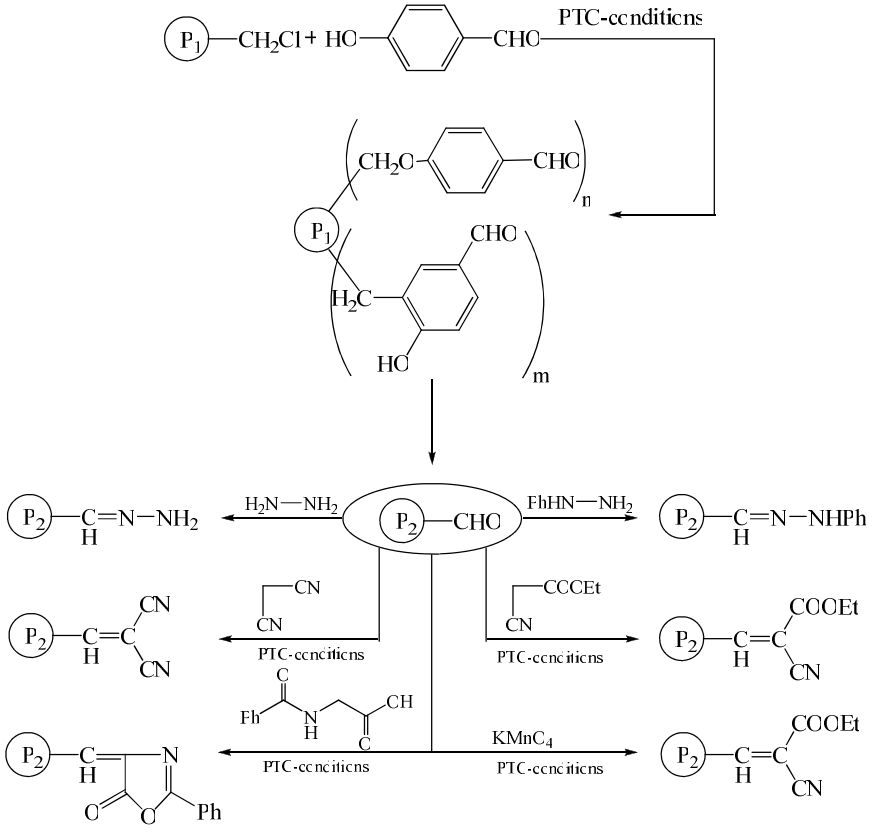
Velasco ve Lopez (1997) polistirenin açilleme reaksiyonunun genel bir polimer kimyası deneyi olduğunu ve açilleme derecesine infrared spektroskopisi kullanılarak karar verilebileceğini bildirip, bu deneysel tekniğin NMR metodundan daha kolay olduğunu vurgulamışlardır.

Du ve Yu (1997), çalışmalarında bir vinil grup içeren asimetrik Schiff bazlarını sentezlemişler ve toluende stiren ile kopolimerleştirmişlerdir (Şekil 2.6.). Elde ettikleri polimer bağlı Mn komplekslerinin oda koşullarında stiren, α-metilstiren ve siklohekzenin seçici epoksidasyonunda katalizör etkisini incelemişlerdir. Oksidant olarak PhIO kullanmışlardır.



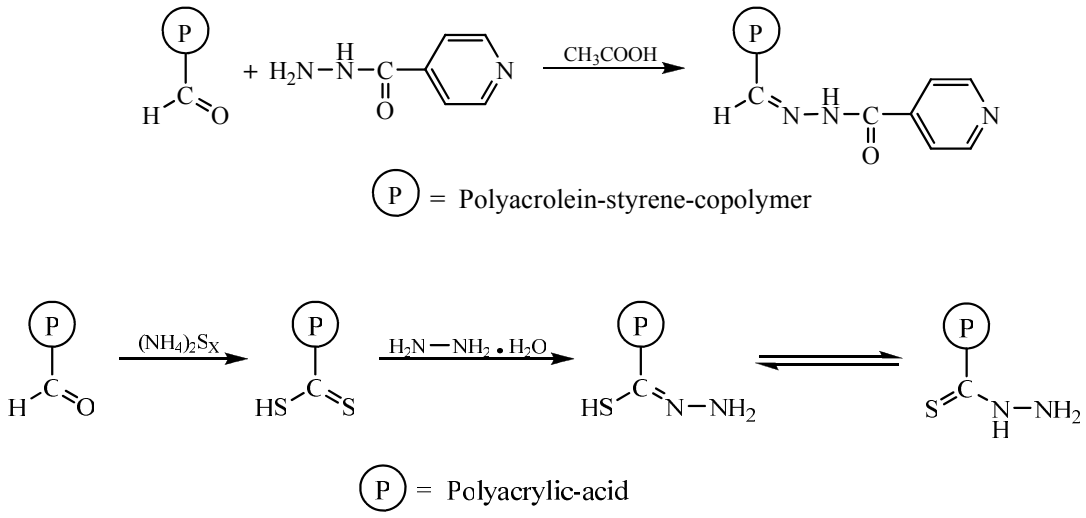
Şekil 2.12. Stiren ile shiff bazlarının koopolimerleşmesi sonucu oluşan ürünün Mn kompleksi

Sahran ve ark. (1998) klormetillenmiş polistiren ile 4-hidroksibenzaldehitin faz-transfer katalizörü ortamında reaksiyonu sonucu aldehit gruplu polimer sentezlemişlerdir. Elde ettikleri aldehit gruplı polimeri hidrazinhidrat, fenil hidrazin, malononitril, etil siyano asetat ve hippurik asit ile etkileştirerek koordinasyon polimerleri sentezlemişlerdir.



Şekil 2.13. Aldehit gruplu polistiren sentezi ve elde edilen polimerin çeşitli reaktiflerle kondensasyon reaksiyonları

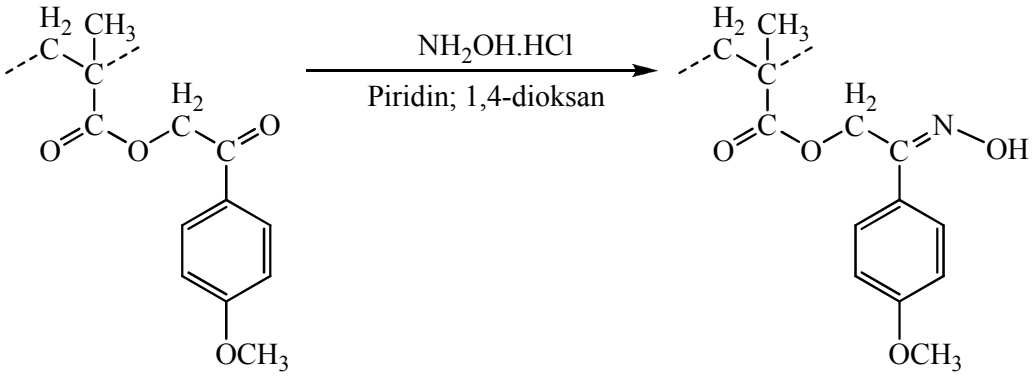
Xiao-Peng ve ark. (1998) çapraz bağlı poliakrolein-stiren-divinilbenzen ve poliakrilikasit polimerleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri poliakrolein-stiren-divinilbenzen polimerini izonikotinik asit hidrazid ile izonikotinik asit hidrazon reçinesi ve poliakrilikasit polimerini ise hidrazin hidrat ile tiyohidrazid reçinesi elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu iki kondensasyon polimerinin altın, palladyum ve platine karşı sorpsiyon özelliklerini kıyaslamışlardır.



Şekil 2.14. Çapraz bağlı poliakrolein-stiren-divinilbenzen ve poliakrilikasit polimerlerinin sentezi

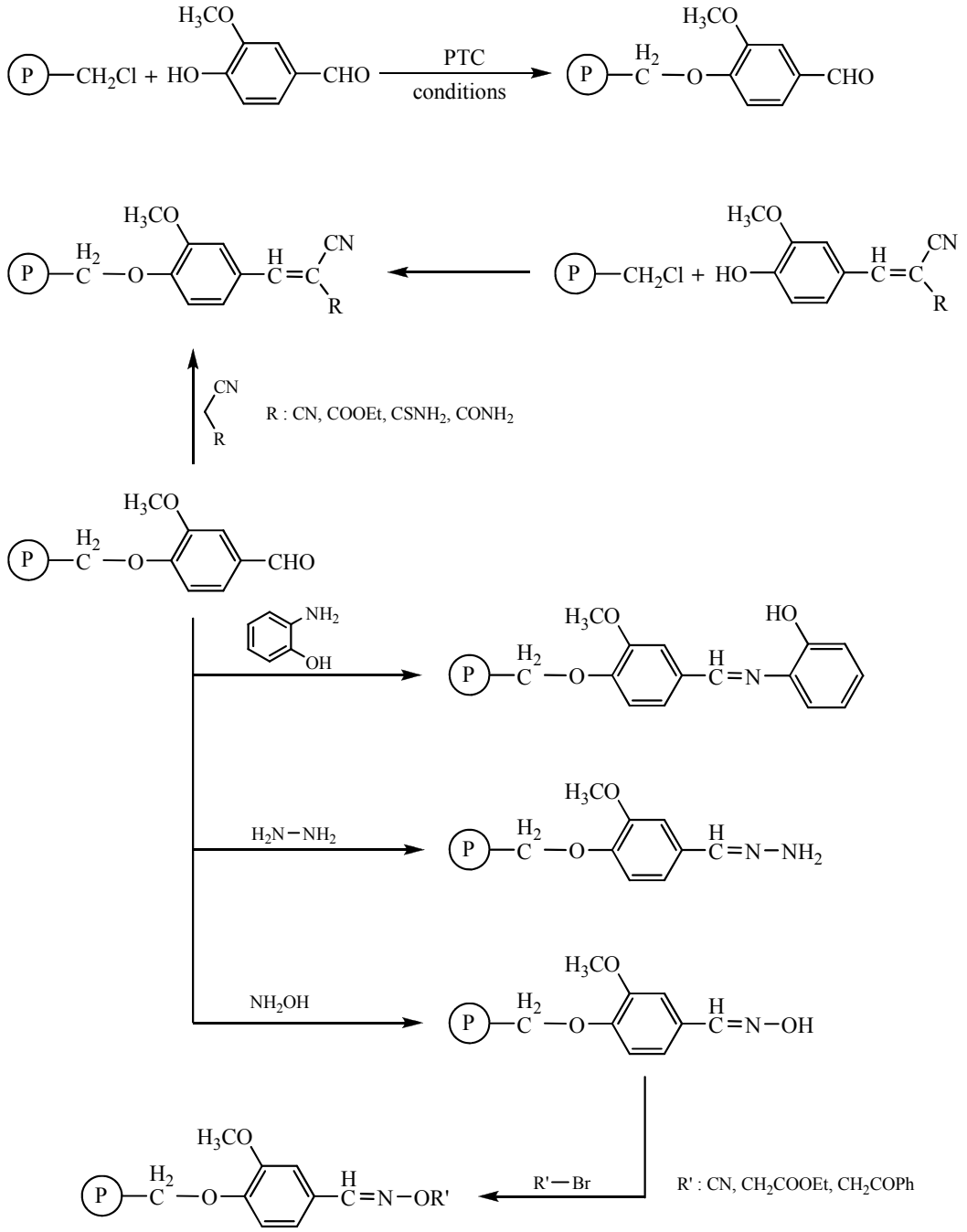
Siqueira-Petri ve ark. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada zamanın bir fonksiyonu olarak %50 ve %96'lık sülfürik asit ile polistiren filmlerinin sülfolanmasını göstermiştir. Elde edilen verilere göre seyreltik sülfürik asitli polistiren filmlerinin sülfolama işlemi 30 saniye ile 1 saatlik reaksiyon zaman aralığı içerisinde gerçekleşmiş ve modifiye edilmiş polstirenin hidrofilikliği, reaksiyona girmemiş polistirene kıyasla oldukça artmıştır. Yüzeydeki polistirenin sülfolanması X-ışın fotoelektron spektroskopisinde incelenmiştir.

Soykan ve ark. (2000), p-metoksifenilasetilmetakrilat (MPMA) piridin katalizörlüğünde hidroksilamin hidrojenklorürle reaksiyonundan oksim polimeri sentezlemişlerdir.



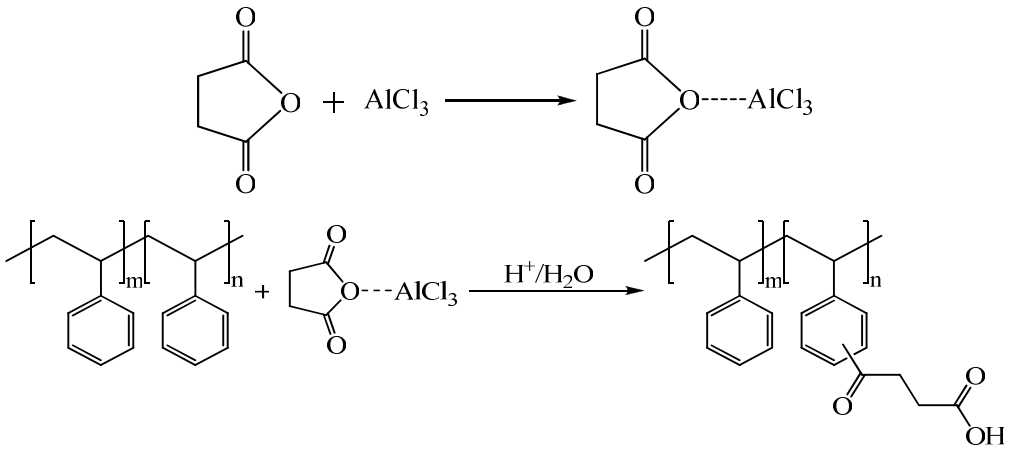
Şekil 2.15. p-metoksifenilasetilmetakrilatın oksimleşmesi

Sahran ve ark. (2002) klormetillenmiş polistiren ile vanilinin faz transfer katalizörlü ortamda reaksiyonu sonucu serbest aldehit gruplu polimer sentezlemişlerdir. Bu reaksiyona faz transfer katalizörünün çeşitliliğinin, çözücünün, kullanılan bazın tipinin, reaksiyon süresinin, sıcaklığın ve reaksiyon tekniğinin etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri polimerlerin malononitril, etil siyano asetat, siyanoasetamid, siyanotiyoasetamid, 2-aminofenol, hidrazinhidrat ve hidroksilamin hidroklorür ile kondensasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir.



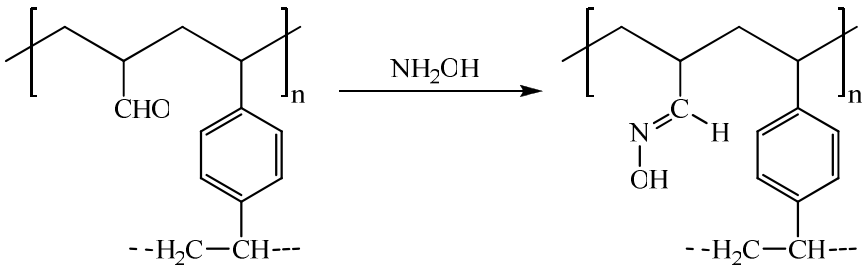
Şekil 2.16. Serbest aldehit gruplu polimerin malononitril, etil siyano asetat, siyanoasetamid, siyanotiyoasetamid, 2-aminofenol, hidrazinhidrat ve hidroksilamin hidroklorür ile kondensasyon reaksiyonları

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



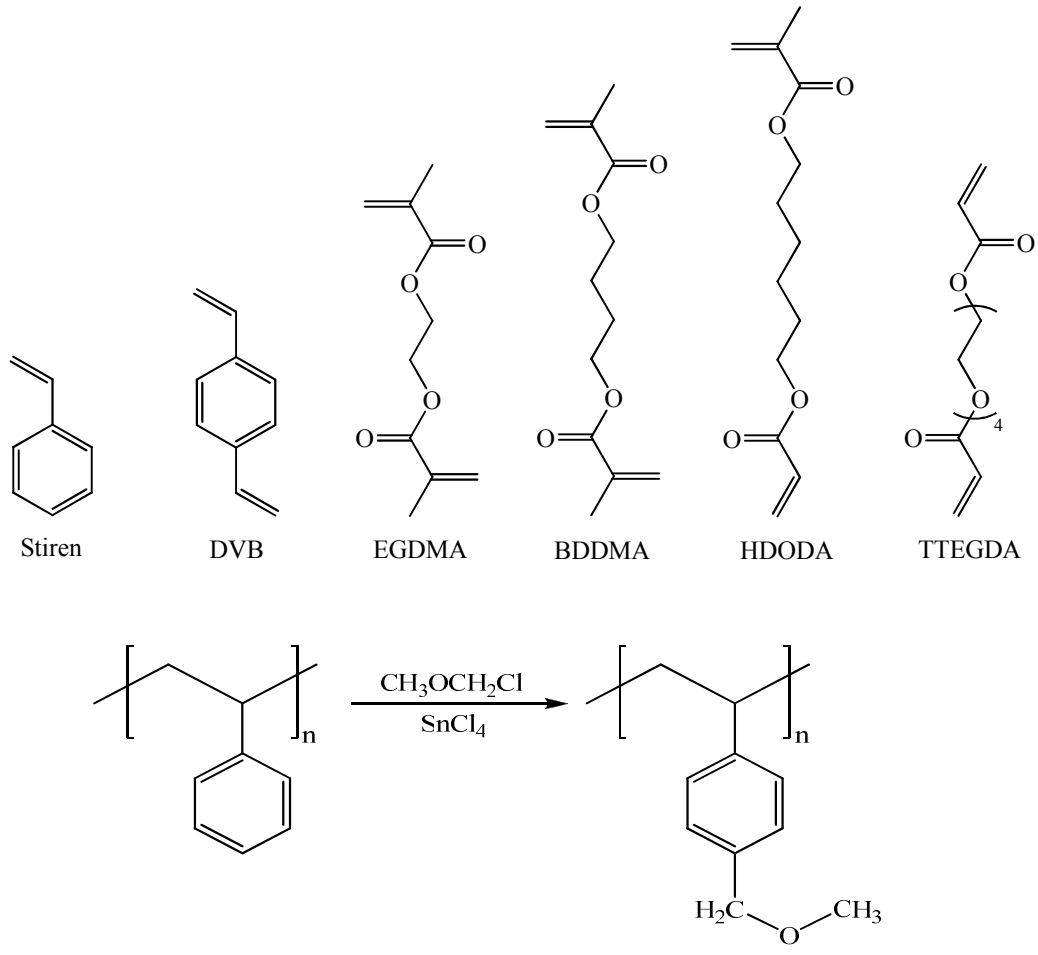
Şekil 2.17. Sindiotaktik polistirenin süksinik anhidritle açilasyonu

Scampini ve ark. (2004), akroleine bağlı kopolimer ağı serbest hidroksilaminle reaksiyonu ile oksim grupları oluşturmuşlardır. Reaksiyonda; metanol, dioksan ve anisol gibi değişik çözücü türlerinden yararlanılmıştır.



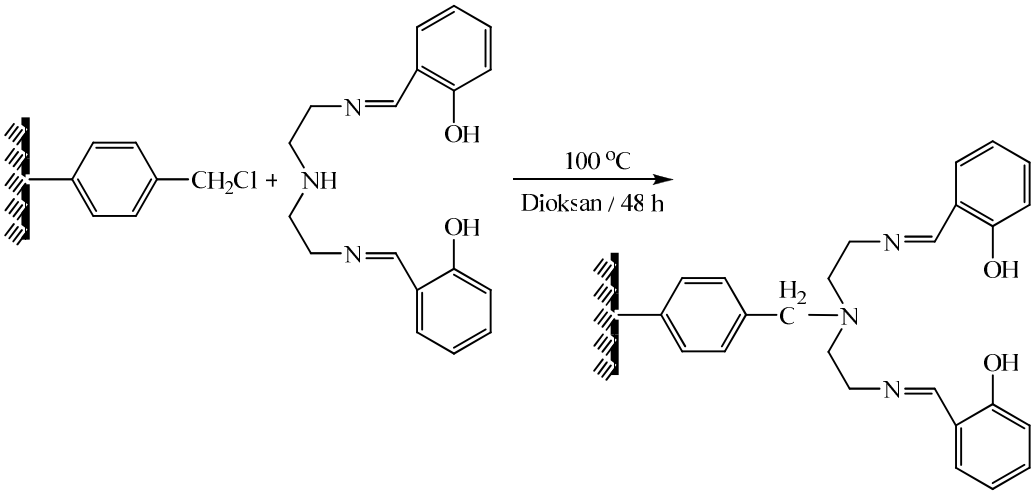
Şekil 2.18. Akroleine bağlı kopolimer ağının serbest hidroksilaminle reaksiyonu

Kumar ve Mathew (2004), çapraz bağlayıcı olan %2 mol DVB-, EGDMA-, BDDMA-, HDODA- ve TTEGDA içeren, polistiren destekli Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu ve bunlardan hazırlanan metal komplekslerinin katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Polisitiren destekli Schiff bazını sentezlerken salisilaldehit ve dietilentriaminden faydalanmışlardır.



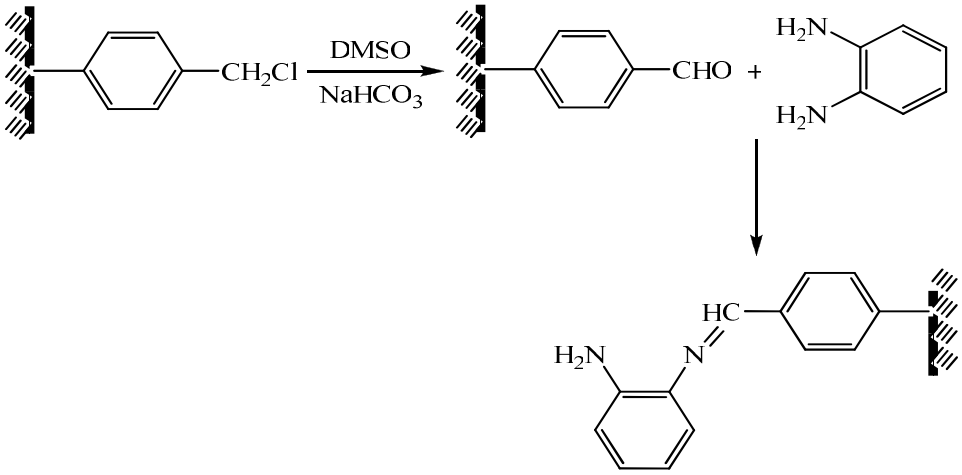
Şekil 2.19. Polistirenin klorometil metil eter ile reaksiyonu

Polistiren destekli Schiff bazının bazı metal iyonları ile kolaylıkla kompleksleştiğini söyleyen bu araştırmacılar, DVB-, EGDMA-, BDDMA-, HDODA- ve TTEGDA çapraz bağlı reçinelerinin polistiren destekli dietilentriamino-salisilaldehit Schiff bazı komplekslerinin değişik pH lardaki Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarına karşı metal seçiciliğini araştırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda, Cu(II) iyonunun en fazla tutunduğunu ifade etmişlerdir. Metal iyonları arasındaki tutuculuk sırasının; Cu(II)>Co(II)>Ni(II)>Fe(III)>Fe(II) şeklinde azaldığını söylemişlerdir.



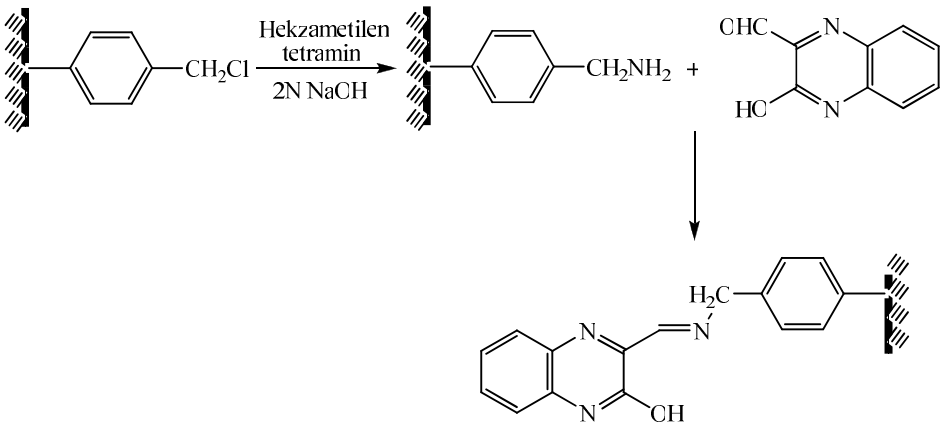
Şekil 2.20. Polimer destekli schiff bazının sentezi

Suja ve Yusuff isimli araştırmacılar da (2004) polistiren destekli iki yeni Schiff bazı olan, PSOPD ve PSHQAD sentezlemişlerdir. PSOPD olarak kodlandırılan Schiff bazını sentezlemek için, -CH_2Cl ile sonlandırılmış polimerin, DMSO ve $NaHCO_3$ ortamında tepkimeye sokulması sonucunda -CHO ile sonlandırılmış polimeri, o-fenilendiamin ile tepkimeye sokmuşlardır.



Şekil 2.21. Aldehit gruplu polistirenin sentezi ve o-fenilendiamin ile reaksiyonu

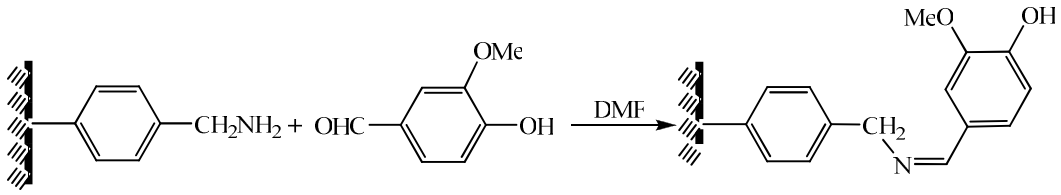
PSHQAD kodlu Schiff bazını hazırlamak için ise (Şekil 2.17), yine -CH_2Cl ile sonlandırılmış polimeri, heksametilentetraamin ve NaOH varlığında tepkimeye sokarak –CH_2NH_2 ile sonlandırılmış polimeri sentezlemişler, ve 3-hidroksikinoksalin-2-karboksaldehit ile kondenzasyonunu gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.22. Amin gruplu polistirenin sentezi ve schiff bazı oluşumu

Yang ve ark. (2005) N-salisiliden-(4-metoksi-anilin) Schiff bazı ile sonlandırılan polistireni sentezlerken, p-metoksianilin ve salisilaldehitten faydalanmışlardır. Salisilaldehit ile sonlandırılmış polistireninin sentezinde atomik transfer radikal polimerizasyon yöntemini (ATRP) kullanmışlardır. Schiff bazı takılı polistirenin Zn(II) iyonu ile kompleksini hazırlayarak ^{1}H-NMR, IR ve UV-Vis ile karakterize etmişler ve fluoresans özelliğini araştırmışlardır. Bu araştırma sonucunda 330 nm dalga boylu ışını absorplayan bu kompleks'in fluoresansın 500 nm de olduğunu ifade etmişlerdir.

Kumar ve ark. (2005), (aminometil)polistiren ile vanilinin kondenzasyonu sonucunda Schiff bazını sentezlemişlerdir. Sentez sırasında çözücü olarak DMF kullanmışlardır ve bu Schiff bazının Mn(II), Co(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), U(VI), Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Ca^{+}, Cl^{-}, Br^{-}, NO_3^{-}, NO_2^{-} ve $CH_3CO_2^{-}$ iyonlarından oluşan 20 ppm'lik çözeltisinde bulunan Ni(II) iyonunun uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini söylemişlerdir.

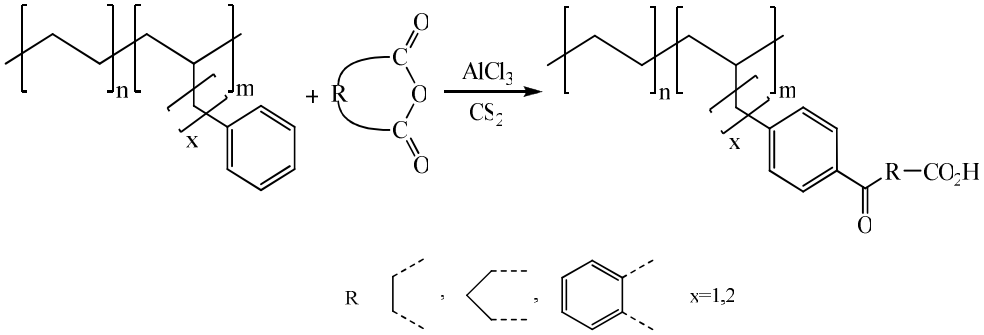


Şekil 2.23. (Aminometil)polistirenden schiff bazı sentezi

Maurya ve ark. (2006), diklormetilli polistirene Schiff bazını takmak için 3-formil salisilikasit ile o-hidroksibenzilaminden faydalanmışlardır. Araştırmacılar, polistiren destekli Schiff bazının VO kompleksini (Şekil 2.14) sentezlemişler, bu kompleksin katalitik etkisini stiren, etilbenzen ve fenol bileşikleri üzerinde

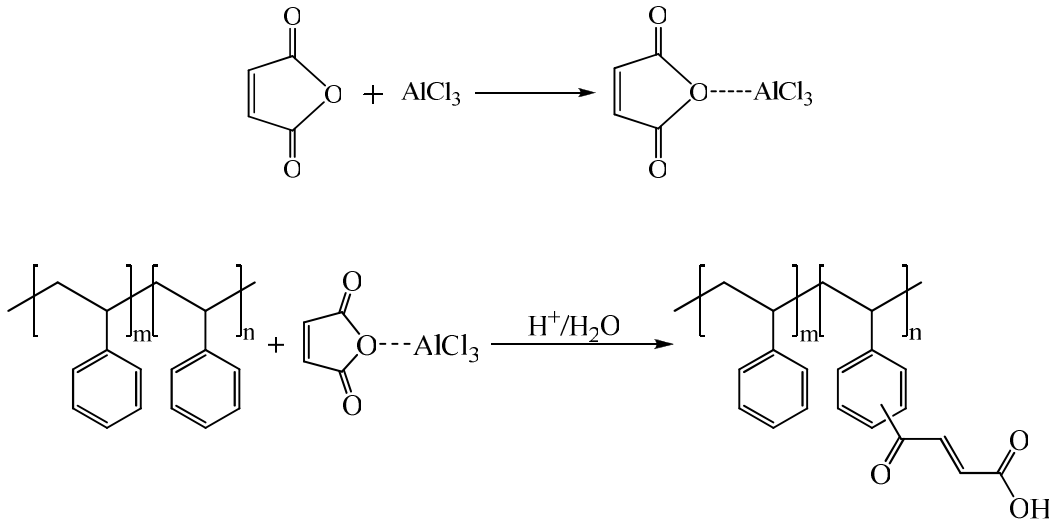
çalışmışlardır. Araştırmaların sonucunda, stiren için beş ürünün oluştuğunu, bunların; stiren oksit, benzaldehit, 1-feniletan-1,2-diol, benzoik asit ve fenilasetaldehit iken, etilbenzenden benzaldehit, fenil asetik asit, stiren ve 1-feniletan-1,2-diol oluşurken, fenolün yükseltgenme ürünlerinin katekol ve p-hidroksikinon olduğunu söylemişlerdir.

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



Şekil 2.24. Etilen-allil benzen kopolimerinin halkalı anhidritlerle açilasyonu

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



Şekil 2.25. Sindiotaktik polistirenin maleik anhidritle açilasyonu

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde ortalama molekül ağırlığı 230.000 olan Aldrich markalı polistiren kullanılmıştır.

Maleik anhidrit(MA), benzende kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda 45 ^{o}C de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Strakonik anhidrit(CA), vakumda 7 ^{o}C ‘ de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Ftalik anhidrit(PhA), benzende kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda 120 ^{o}C’ de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Benzoik anhidrit(BA), benzende kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda (50-55) ^{o}C’ de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Süksinik anhidrit(SA), dikloretanda kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda 110 ^{o}C’ de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Glutarik anhidrit(GA), benzende kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda 40-45 ^{o}C’ de kurutulduktan sonra kullanıldı.

Propiyonik anhidrit(PA), 165-170 ^{o}C’ de franksiyonlu distilasyondan geçirilerek kullanıldı.

İzobutirik anhidrit(IBA), 65 ^{o}C’ de vakumda destillenerek kullanıldı.

Modifiye polistirenlerin fonksiyonlaştırılması için fenil hidrazin, tiyosemikarbezid, hidrazin hidrat ve benzhidrazid Merck ve Aldrich firmalarından temin edildi.

Lewis asidi olarak $BF_3.O(C_2H_5)_2$ Merck tarafından temin edilerek kullanıldı.

Deneyde ortamı asitlendirmek için kullanılan asetik asit Mecrk tarafından temin edilerek taze bir şekilde kullanıldı.

Çözücü olarak kullanılan; kloroform, toluen, benzen, çöktürücü olarak kullanılan metanol ve diğer kimyasal maddeler Merck, Aldrich, Fluka ve J.T.Baker firmalarından temin edilmiş olup kaynama noktalarında destillenerek kullanıldı.

3.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

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



Şekil 3.1. Varian 400 NMR Spektrometresi

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



Şekil 3.2. Perkin-Elmer Spektrum 100 Spektrometresi

EDX Analiz Spektrofotometresi : Bruker ZEISS EVO-LS10 (Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi)



Şekil 3.3. Bruker ZEISS EVO-LS10 Spektrofotometresi

TGA Sprktrofotometresi : Setaram TG 1750 (S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü)



Şekil 3.4. Setaram TG 1750 Spektrometresi

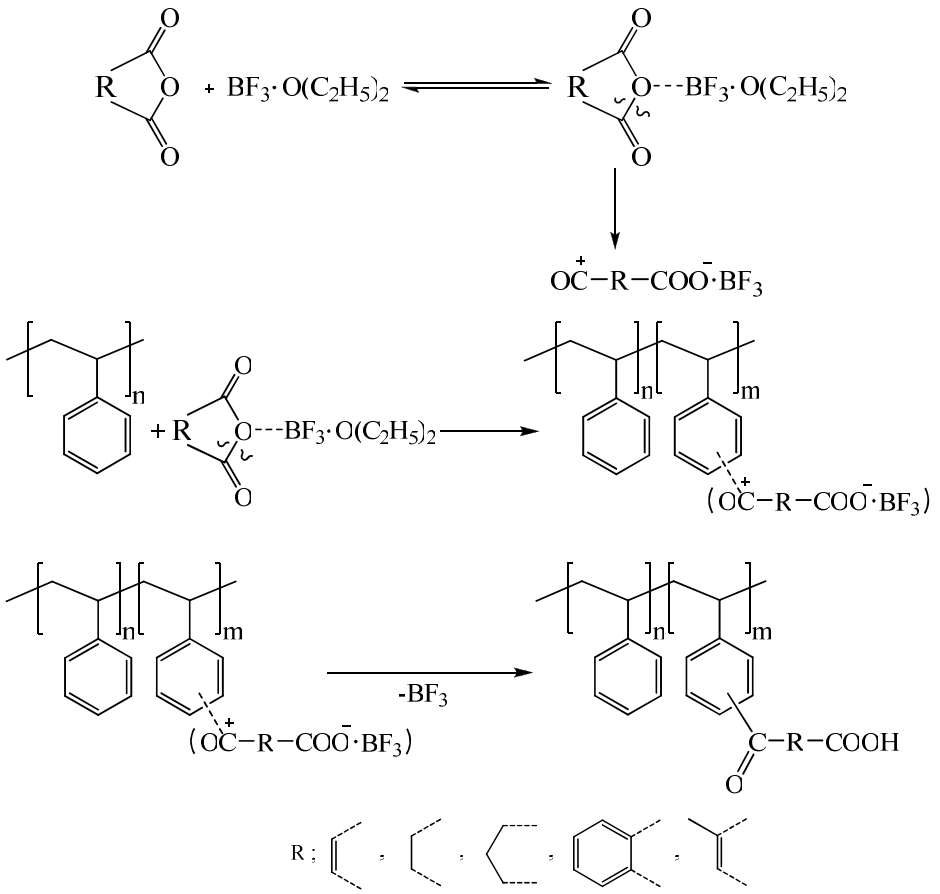
Kapiler viskozimetre : SI Analytics GmbH

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

3.3. Polistirenin Anhidritlerle Kimyasal Modifikasyonu

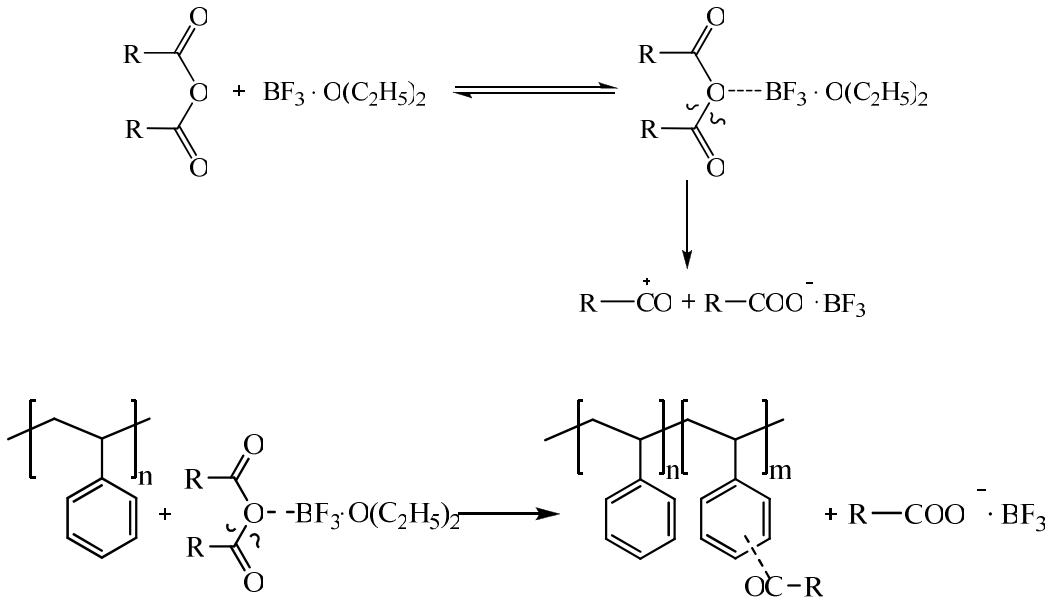
Ortalama molekül ağırlığı Mn=230000 olan polistiren optimum şartta (Okudan 1998) modifiye edildi. Optimum şartlara göre; ortalama molekül ağırlığı Mn=230000 olan polistirenden 0.05 mol (5.2 gram) alındı ve üç boyunlu balonda 70 ml kloroformda 20°C'de çözüldü. Üzerine 0.01 mol (polistirene göre %20) anhidrit türevi ilave edildikten sonra anhidrit çözünene kadar(yaklaşık 1 saat) karıştırıldı. Çözülmüş polistiren maleik anhidrit karışımına sıcaklık değiştirilmeden 0,01 mol (1.26 ml) damla damla $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katalizörü ilave edildi ve 2 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen modifiye polistirenler metanolde çöktürüldü, vakumda 55°C'de 5 saat süreyle kurutuldu (Okudan 1998).

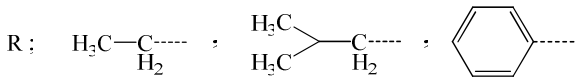
Polistirenin halkalı anhidritlerle kimyasal reaksiyonunun mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



Şekil 3.5. Polistirenin halkalı anhidritlerle reaksiyon mekanizması

Polistirenin diğer anhidritlerle kimyasal reaksiyonunun mekanizması aşağıda gösterilmiştir:





Şekil 3.6. Polistirenin halkalı olmayan anhidritlerle açilasyon reaksiyonu mekanizması

3.3.1. Polistirene bağlanan karboksil grubu miktarının tayini

Modifiye polistirenden 0.5 g alınarak, yuvarlak dipli bir balonda 20 ml toluende çözüldü. Üzerine, 15 ml yaklaşık 0.1 N KOH ilave edildi. Sonra balon geri soğutucu altında kaynayan su banyosunda bir saat bekletildi ve sık sık karıştırıldı. Reaksiyon fazlası KOH, sıcak olarak 0.1 N HCl ile (ff indikatörü yanında) titre edildi. Harcanan (reaksiyona giren) KOH miktarlarından, polistirene bağlanan karboksil grubu miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır (Okudan 1998).

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

A.S: Asit sayısı

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)

% COOH Miktarı ise şu şekilde hesaplanır:

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

f: Faktör

Propiyonik, benzoik ve izobütirik anhidrit halkalı yapıya sahip olmadıkları için karboksil grubu tayini modifikasyon sırasında yapılmaktadır. Sıcaklık 20°C' da sabit olacak şekilde katalizörün ilavesi ile başlayan reaksiyondan 0. dakikada 2 mL numune alınır ve reaksiyonu durdurmak amacıyla alınan numune 10 mL saf su bulunan erlene konulur. Reaksiyon başlangıcında polistirene bağlanan açil grubu, reaksiyon

ortamında oluşan asit miktarına bağlı olarak, asidin fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N KOH ile titre edilmesiyle tayin edilir.

Katalizörün ilavesiyle numune alındıktan sonra, reaksiyonun tamamen sonlanması için 3 saat daha karıştırılır. Reaksiyon sonunda tekrar 2 mL numune alınır ve yukarıdaki yöntemle titre işlemi tekrarlanır.

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

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

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

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

Ma_{KOH} : 56 g/mol

Anhidritin başlangıç mol miktarından açillemeye giren anhidritin % miktarı hesaplanır:

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

$[AA_o]$: Başlangıçtaki anhidritin mol miktarı(g/mol)

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

$V_{coz.}$: Çözeltinin hacmi

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

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

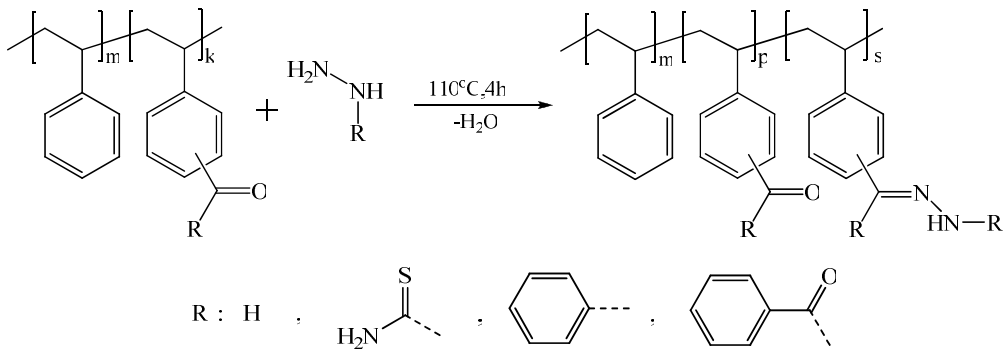
Reaksiyon tamamlandığında karışım bir behere dökülür, modifiye edilmiş polimer metanolle çöktürülerek vakumlu etüvde 55^{o}C'de 5-6 saat sürede kurutulur(Kaya, 2005).

3.4. Karboksil Gruplu Modifiye Polistirenin Hidrazon Oluşum Reaksiyonu

3.4.1. Karboksil gruplu modifiye polistirenin hidrazin türevleriyle kondensasyonu

Düz dipli üç boyunlu 100 mL'lik bir balona karboksil gruplu modifiye polistirenden 1 g. alınarak 20 mL toluende çözüldü. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra 0,0082 mol fenil hidrazin, tiyosemikarbazid, hidrazin hidrat ve benzhidrazid ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Karışıma katalitik miktarda fenil hidrazin için 5 mL, tiyosemikarbazid, hidrazin hidrat ve benzhidrazid için ise 10 mL glacial(buzlu) asetik asit eklendi ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynama noktası sıcaklığında etkileştirildi. Daha sonra polimer saf su ile ekstrakte edildi ve metanolde çöktürüldü. Çöken polimer DMSO (dimetilsülfoksit) ile yıkandı. Vakumlu etüvde 65^{o}C'de kurutuldu.

Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:

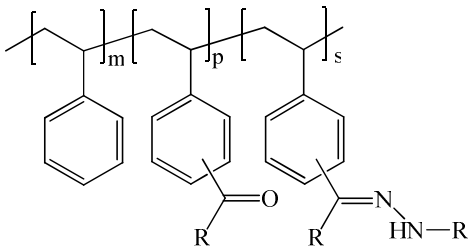


Şekil 3.7. Açil gruplu polistirenin hidrazin hidrat, tiyosemikarbazid, fenil hidrazin ve benzhidrazidle kondensasyon reaksiyonu

3.4.2. Hidrazon oluşumu verim hesabı

3.4.1.'e göre gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda hidrazonlar elde edildi. Modifiye polistirenin hidrazon oluşum reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerde bulunması gereken azot miktarı teorik verim olarak hesaplandı.

Hidrazonlaşma sonucu elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarında belirtilen azot miktarı da pratik verim olarak verildi. Hidrazon oluşumu verimi ise teorik verimin pratik verime yüzde dönüşümü olarak hesaplandı.



Şekil 3.8. Kondensasyon ürünü olan kondanse polistiren

Kondensasyon verimi= (Pratik verim/ Teorik verim)x100

3.4.3. Polimerik hidrazonların ortalama molekül ağırlığı tayinleri

Molekül ağırlığı tayini için viskozimetrik metod kullanıldı. Elde edilen modifiye ürünlerin her birinin molekül ağırlığı tayini, sabit sıcaklıkta (25°C) kapiler viskozimetre ile yapıldı.

Bunun için önce çözücü olarak kullanılan saf toluenin viskozimetreden akış süresi (t_1) ölçüldü. Daha sonra, önceden kurutulmuş olan her bir üründen bir miktar alınarak toluende % 1'lik çözeltileri hazırlandı ve viskozimetreden akış süreleri ölçüldü, sonuçlar kaydedildi. Bu ölçümler en az dört defa tekrarlandı ve ortalama akma süresi (t_{ort}) tespit edildi. Yapılan ölçümler kullanılarak ürünlerin molekül ağırlıkları, Mark-Hauwink denklemine göre hesaplandı.

$$[\eta] = K \times M\alpha$$

Bu formülde K ve α değerleri, polistirenin toluendeki çözeltisi için 25°C'de, $K=1.70x10^{-4}$, $\alpha = 0.69$'dır.

[η] ise karakteristik viskozitedir. Karakteristik viskozitenin hesaplanabilmesi için öncelikle nisbi viskozite (η_{nisbi}) bulunur. Nisbi viskozite polimer çözeltisinin akma süresinin (t_{ort}), çözücünün (toluen) akma süresine (t_1) oranına eşittir.

$$\eta_{nisbi} = \frac{t_{ort}}{t_1}$$

Nisbi viskoziteden karakteristik viskoziteye geçmek için ekler kısmındaki molekül ağırlığı tablosundan faydalanıldı. Nisbi viskoziteye karşılık gelen değerler tablodan bulunarak karakteristik viskozite hesaplandı.

Karakteristik viskozite aşağıdaki formülde yerine konularak molekül ağırlığı hesaplandı.

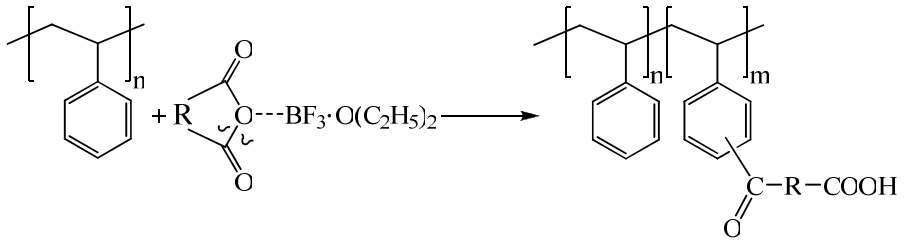
$[\eta] = K \times M\alpha$

$\text{Log}[\eta] = \text{Log}K + \alpha\text{Log}M$

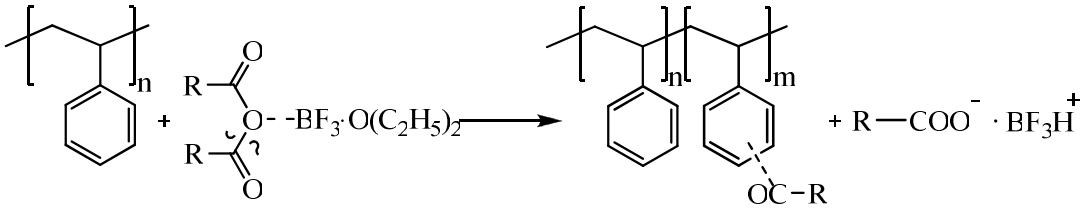
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Polistirenin Açilasyonu

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



Şekil 4.1. Halkalı yapıya sahip anhidritlerin reaksiyonu



Şekil 4.2. Halkalı yapıya sahip olmayan anhidritlerin reaksiyonu

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

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

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

$BF_3.O(C_2H_5)_2$: % 100 XA'e göre

Sıcaklık: 20 °C

Reaksiyon süresi: 2 saat

Ortalama molekül ağırlığı Mn=230000 olan polistirenin optimum şartta modifiye edilmesi sonucu elde edilen modifiye polistirenlere bağlanan -COOH grubu miktarı titrasyon metoduyla hesaplandı. Yaklaşık 0,5 gram modifiye polistirendeki karboksil grubu miktarının mg KOH, mg ekv KOH ve % olarak değerinin bulunması aşağıdaki gibi yapılmıştır;

Örneğin maleik anhidritle modifiye olmuş polistirenin asit sayısı, % COOH miktarı ve tekrarlalan birim sayısını hesaplıyalım;

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

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi : 0,0833 N

V_1 : İlave edilen KOH hacmi : 15 mL

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi : 0,0974 N

V_2 : Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi : 6,8 mL

m : Numune miktarı : 0.5013 g

A.S. : Asit Sayısı

A.S = 56,1x(15x0,0833–6,8x0,0974)/0,5013 = 65,71 mg KOH/1 g polimer

= 65,71/56,1

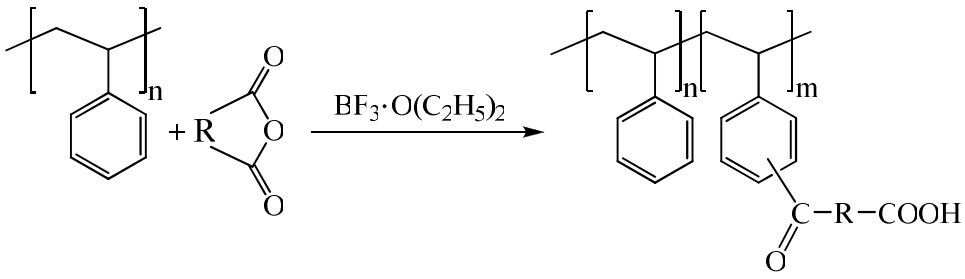
= 1,1713 mg ekv KOH/1 g polimer

% COOH gurubu miktarının bulunuşu şöyledir;

$$\% \text{ COOH} = \frac{[(V_1 - V_2).f.0.0045.100]}{m}$$

% COOH = [(15-6,8)x0,86x 0,0045 x100]/0,5013 = % 6,33

Modifiye polistirene bağlanan karboksil grubunun tekrarlanan birimi(m)'in bulunuşu da şöyledir;



Şekil 4.3. Halkalı yapıya sahip olan polistiren reaksiyonu

Yine maleik anhidriti baz alırsak; 1 g polimerde 65,71 mg KOH varsa, 56100 mg KOH, 853,75 g polimerde olacaktır. 853,75 g polimerin 202 gramı fonksiyonlaşmış polistiren olduğuna göre;

853,75 –202 = 651,75 g fonksiyonlaşmamış polistiren geriye kalacaktır. Bir tek polistiren biriminin ağırlığı 104 g olduğuna göre;

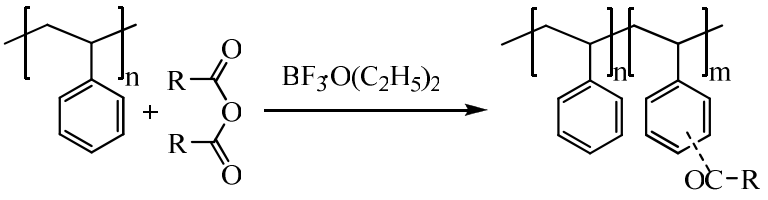
651,75/104 ≅6 tekrarlanan birim değeri(m) bulunmuş olur.

Buna göre polistirendeki aromatik halkalardan yaklaşık 6 tanesinin sadece birine karboksil grubu bağlanmaktadır. Bu da polistirene yaklaşık % 16,67 mol oranında karboksil grubu bağlandığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. Halkalı yapıya sahip olan anhidritlerin modifikasyonu sonuçları

	A.S. (mg ekv KOH/1g polimer)	% COOH	Tekrarlanan birim sayısı
Maleik Anhidrit	1,1713	6,33	6:1
Strakonik Anhidrit	1,1457	6,22	6:1
Glutarik Anhidrit	1,2810	6,76	5:1
Süksinik Anhidrit	1,0490	5,84	7:1
Ftalik Anhidrit	1,0348	5,79	7:1

Halkalı yapıya sahip olmayan anhidritlerin ise polistirene bağlanan açil grubu miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanır:



Şekil 4.4 Halkalı yapıya sahip olmayan anhidritle açilasyon

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

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

ΔV: İki numunedeki polistirenin ihtiva ettiği asetil grubunun tayini için ortamda oluşan aitlerin titrasyonunda sarf olunan 0,1N KOH miktarı (mL): 3,1 mL

T_{KOH} : 1 mL 0,1*N* KOH çözeltisinde olan KOH miktarı (g/mL): $4.67.10^{-3}$ g/mL

Ma_{KOH} : 56,1 g/mol

Anhidritin başlangıç mol miktarından açillemeye giren anhidritin % miktarı hesaplanır:

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

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

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

$V_{coz.}$: Çözeltinin hacmi(L)

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

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

$[AA_{mol}] = (3,1x4.67.10^{-3}x1000)/(2x56.1)$

$= 0,1290$ mol

$[AA_o] = 0,06/0.078 = 0,7692$

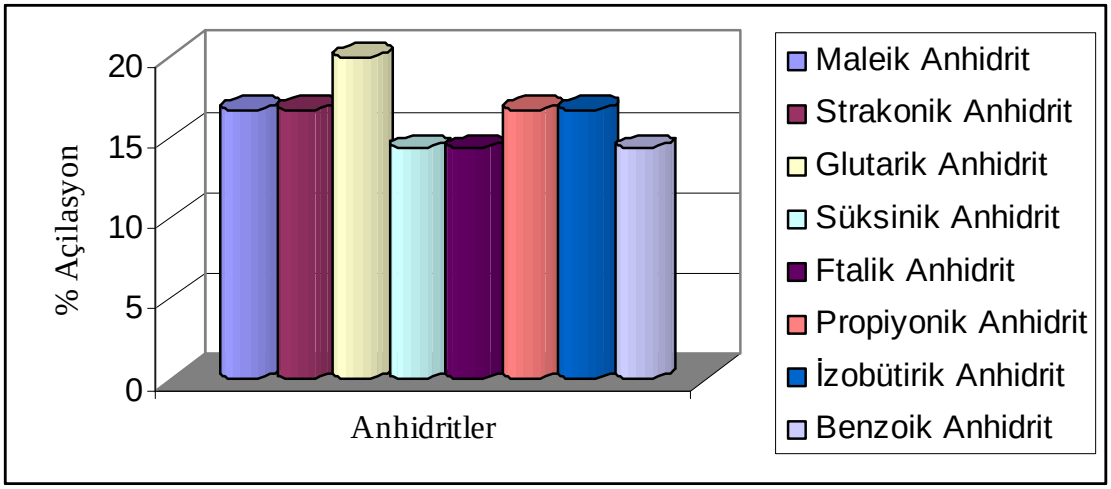
$\%[AA_{mol}] = 0,1290x100/0,7692$

$= \%16,77$

Halkalı yapıya sahip olmayan anhidritlerle yapılan açilleme reaksiyonlarında verim, halkalı yapıya sahip olan anhidritlerle yapılan reaksiyonlarla hemen hemen aynı oranda gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.2. Halkalı yapıya sahip olmayan anhidritlin modifikasyonu sonuçları

	[AAmol]	%[AAmol]	Tekrarlanan birim sayısı
Propiyonik Anhidrit	0,1290	16,77	6:1
İzobütirik Anhidrit	0,1207	15,69	6:1
Benzoik Anhidrit	0,1082	14,06	7:1



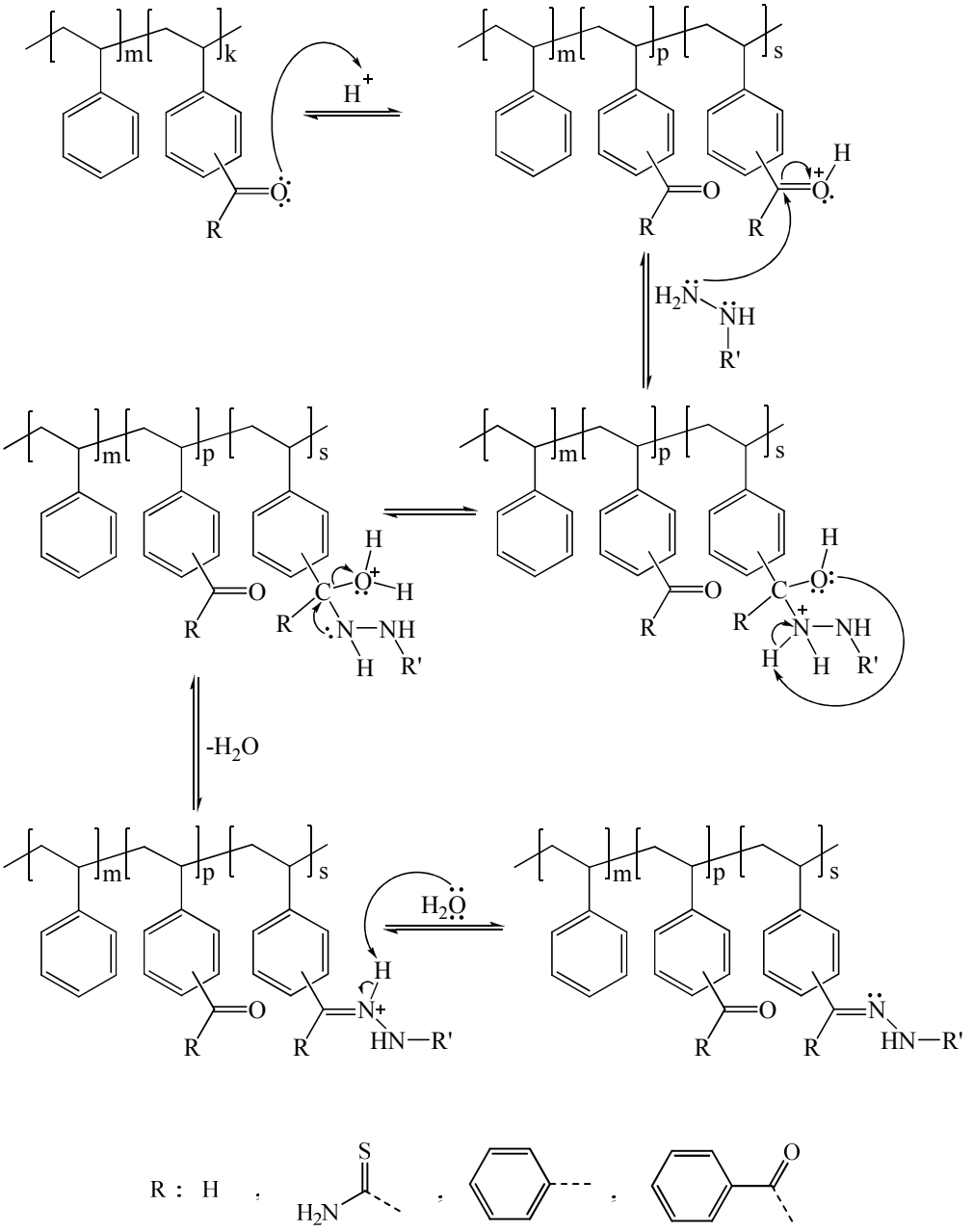
Şekil 4.5. Polistirene bağlanan anhidritlerin bağlanma yüzdeleri

Elde edilen verilere göre açilasyon reaksiyonunda en yüksek verim glutarik anhidrit modifikasyonudur. Bunu sırasıyla maleik, strakonik, propiyonik, izobutirik, süksinik, ftalik, benzoik izlemektedir.

4.2. Açil Gruplu Polistirenlerin Hidrazin Türevleri ile Kondensasyonu

Açil gruplu modifiye polistirenlerin hidrazin türevleri ile kondensasyonu için reaksiyonun gerçekleştiği ortam şartları değiştirilmek suretiyle optimum şart bulunmuştur.

Reaksiyon denklemi Şekil 4.6.'daki gibidir:



Şekil 4.6. Açil gruplu polistirenin kondensasyon reaksiyon mekanizması

Yapılan deneyler sonucunda açil gruplu polistirenin fenil hidrazinle kondensasyon reaksiyonun asidik ortamda gerçekleştiği belirlenmiştir. Deneylerde katalizör olarak farklı konsantrasyon ve miktarlarda HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH ve p-toluensülfonik asit ve ayrıca katyonik karakterde olan Amberlyst–36 iyon değiştirici reçinesi de kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin FT-IR, NMR ve elementel analiz verilerine bakılarak reaksiyonun gerçekleşdiği tespit edilmiştir. Verilere göre kondensasyon reaksiyonun en iyi CH_3COOH'li ortamda gerçekleştiği gözlenmiştir.

Asetik asitlili ortamda gerçeklenen kondensasyon reaksiyonlarında kullanılan asetik asit miktarının, sıcaklığın ve reaksiyon süresinin etkisi incelenmiş sonuçlar Çizelge 4.3.'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Fenil hidrazinle optimum şartı bulmak için yapılan deneyler sonucu reaksiyon şartlarının kondensasyon reaksiyonuna etkisi

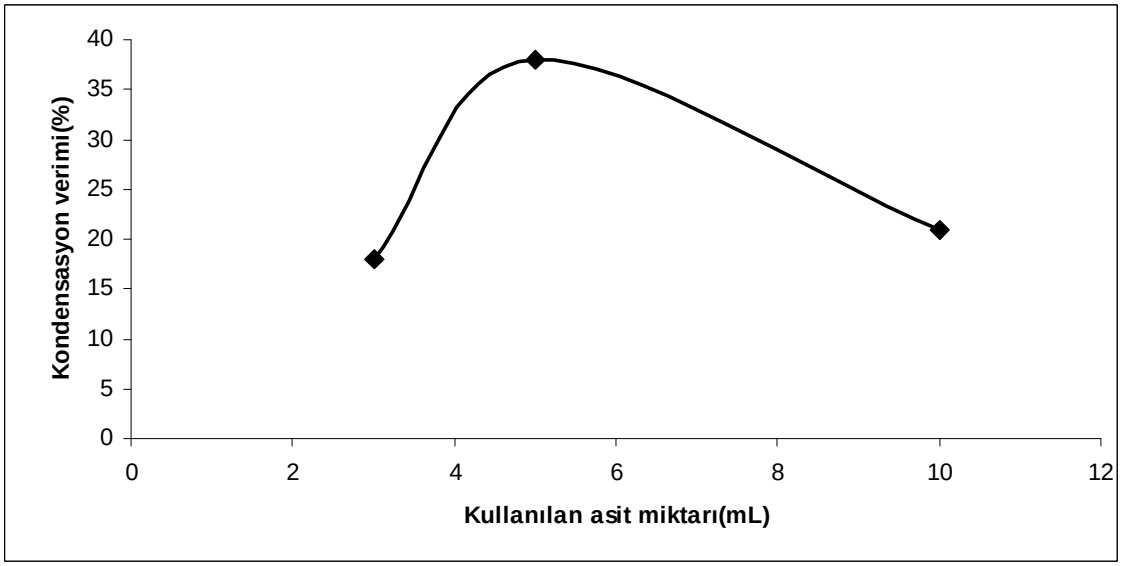
Deney No	Açil MPS miktarı (mol)	Fenil hidrazin miktarı (mol)	Katalizör	Katalizör miktarı	Sıcaklık (^oC)	Reaksiyon süresi (saat)	% Verim
1	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	10 mL	110	24	22
2	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	10 mL	110	12	21
3	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	10 mL	110	6	20
4	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	10 mL	110	4	21
*5	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	5 mL	110	4	38
6	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	3 mL	110	4	18
7	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	10 mL	110	2	9
8	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	10 mL	110	1	3
9	0,01	0,0082	Glacial CH_3COOH	5 mL	70	4	-
10	0,01	0,0082	0,01N CH_3COOH	20 mL	110	4	1
11	0,01	0,0082	0,01N CH_3COOH	10 mL	110	4	1
12	0,01	0,0082	0,1N CH_3COOH	20 mL	110	4	2
13	0,01	0,0082	0,1N CH_3COOH	10 mL	110	4	2
14	0,01	0,0041	Glacial CH_3COOH	5 mL	110	4	17
15	0,01	0,0123	Glacial CH_3COOH	5 mL	110	4	38
16	0,005	0,0082	Glacial CH_3COOH	5 mL	110	4	36
17	0,012	0,0082	Glacial CH_3COOH	5 mL	110	4	29

*Optimum şart

Fenil hidrazinle maleik anhidritin kondensasyon reaksiyonunun optimum şartını bulmak için öncelikle reaksiyonlarda kullanılan katalizör konsantrasyonu değiştirilmiş ve bunun için 0,01 N, 0,1 N ve glacial (buzlu) asetik asit kullanılmıştır. Seyreltik asitlerle yapılan kondensasyon reaksiyonların verimin çok düşük olduğu, glacial asetik asitle olan kondensasyon reaksiyonunda ise daha yüksek verimle reaksiyonun

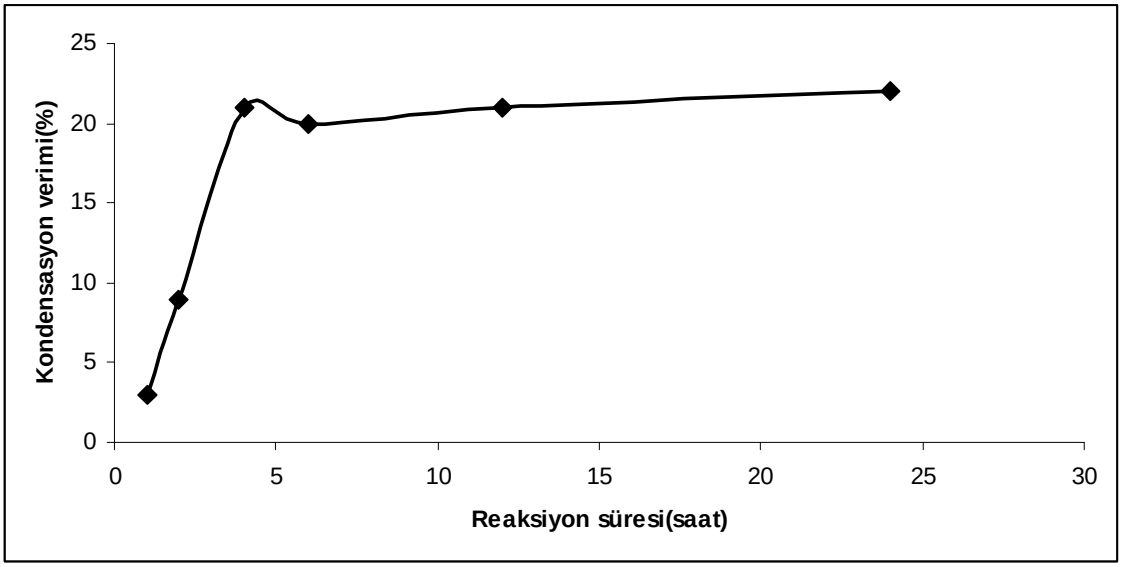
gerçekleştiği belirlenmiştir. Kondensasyon reaksiyonunda optimum şart belirlemek için yapılan deneylerde; 5 mL glacial asetik asit kullanıldığında, reaksiyon süresi 4 saat olduğunda, fenil hidrazin miktarı 0.0082 mol ve açil gruplu polistiren 0.01 mol kullanıldığında, sıcaklık 110°C olduğunda(Deney No:5) maksimum verime ulaşılmıştır.

Çizelge 4.3.'den görüldüğü gibi kullanılan asit miktarınında kondensasyon reaksiyonunun verimine etki ettiği belirlenmiştir. Kullanılan glacial asetik asit miktarının 3 mL'den 10 mL'ye kadar değiştirilmesiyle kondensasyon verimleri % 18 ile % 38 arasında değişmektedir. Asit miktarı değiştirilerek yapılan 4, 5 ve 6 deneylerinin verimlerine göre en yüksek verim 5 mL asetik asit kullanılarak(5 nolu deney) elde edilmiştir(Şekil 4.7.).



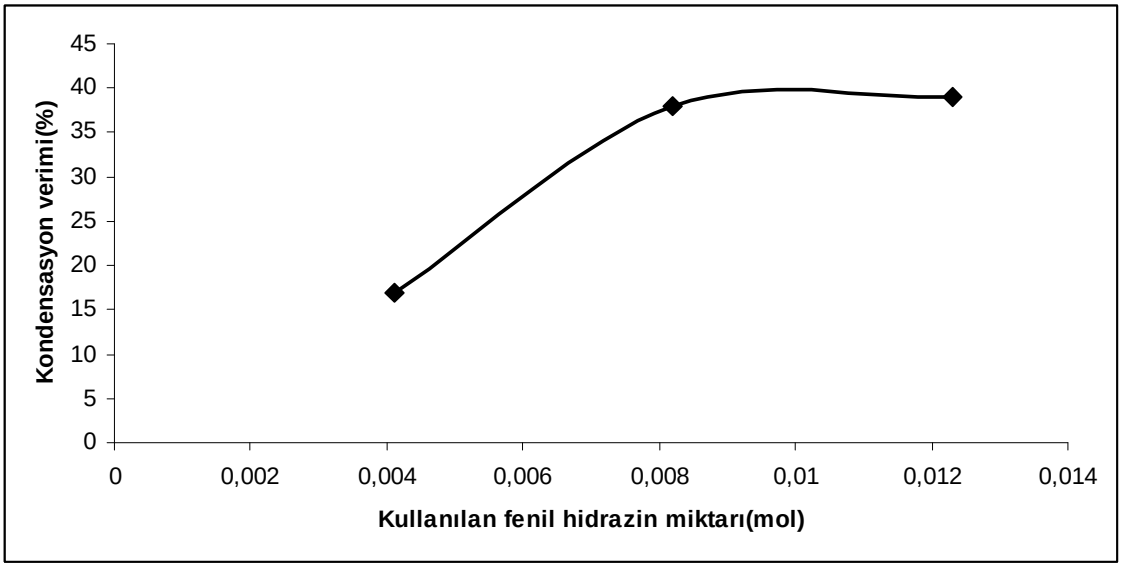
Şekil 4.7. Reaksiyon veriminin katalizör miktarına göre değişimi

Reaksiyon sürelerinin 1 saatten 24 saate kadar değiştirilmesi ile yapılan 1, 2, 3, 4, 7 ve 8 nolu deneylere göre verim 4 saate kadar arttığı, 4. saatten sonra neredeyse sabit kaldığı gözlenmiştir(Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. Reaksiyon veriminin reaksiyon süresine göre değişimi

Fenil hidrazinle açil gruplu polistirenin kondensasyon reaksiyonunda fenil hidrazin miktarının kondensasyon verimin etkisini incelemek amacıyla 5, 14 ve 15 nolu deneyler yapılmıştır. Kondensasyon reaksiyonlarında kullanılan fenil hidrazin miktarı optimum şartdakinden(0,0082 mol) az kullanıldığında verimin ciddi oranda düştüğü optimum şarttan fazla kullanıldığında ise verimde bir artış olmadığı belirlenmiştir(Şekil 4.9.).



Şekil 4.9. Reaksiyon veriminin fenil hidrazin miktarına göre değişimi

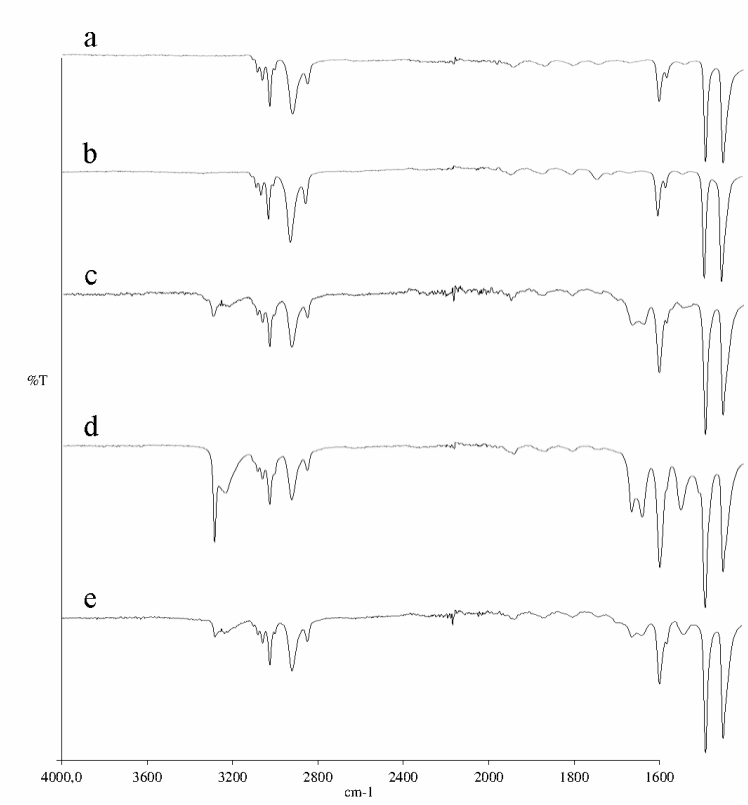
Fenil hidrazinle açil gruplu polistirenin kondensasyon reaksiyonu toluen kaynama noktasında gerçekleştirilmiş olup, daha düşük sıcaklıkta çalışıldığında kondensasyonun gerçekleşmediği belirlenmiştir(9 nolu deney). Deneylerde kullanılan açil gruplu modifiye polistiren miktarı optimum şarttan az veya çok kullanıldığında ise kondensasyon veriminde düşüşler gözlenmiştir(16 ve 17 nolu deneyler). Yapılan bütün bu deneyler sonucunda en iyi verimin 5 mL glacial asetik asit kullanıldığında, reaksiyon süresi 4 saat olduğunda, fenil hidrazin miktarı 0.0082 mol ve açil gruplu polistiren 0.01 mol kullanıldığında, 110°C sıcaklıkta(5 nolu deney) yapılan kondensasyon reaksiyonundan elde edildiği bulunmuştur ve FT-IR, ^{1}H-NMR ve EDX verileride bunu desteklemektedir.

Fenilhidrazinle asetik asitli ortamda gerçekleştirilen kondensasyon reaksiyonunda bulunan optimum şartta HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH, p-toluensülfonik asit ve Amberlist-36 ile de reaksiyon yapılmıştır, sonuçları Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Açil gruplu modifiye polistirenin fenil hidrazinle diğer katalizörler ortamında yapılan kondensasyon reaksiyonları sonuçları

Açil MPS miktarı (mol)	Fenil hidrazin miktarı (mol)	Katalizör	Sıcaklık (^{o}C)	Reaksiyon süresi (saat)	% Verim
0,01	0,0082	HCl	110	4	1
0,01	0,0082	H_2SO_4	110	4	1
0,01	0,0082	HNO_3	110	4	2
0,01	0,0082	p-toluensülfonik asit	110	4	4
0,01	0,0082	Amberlist-36	110	4	-

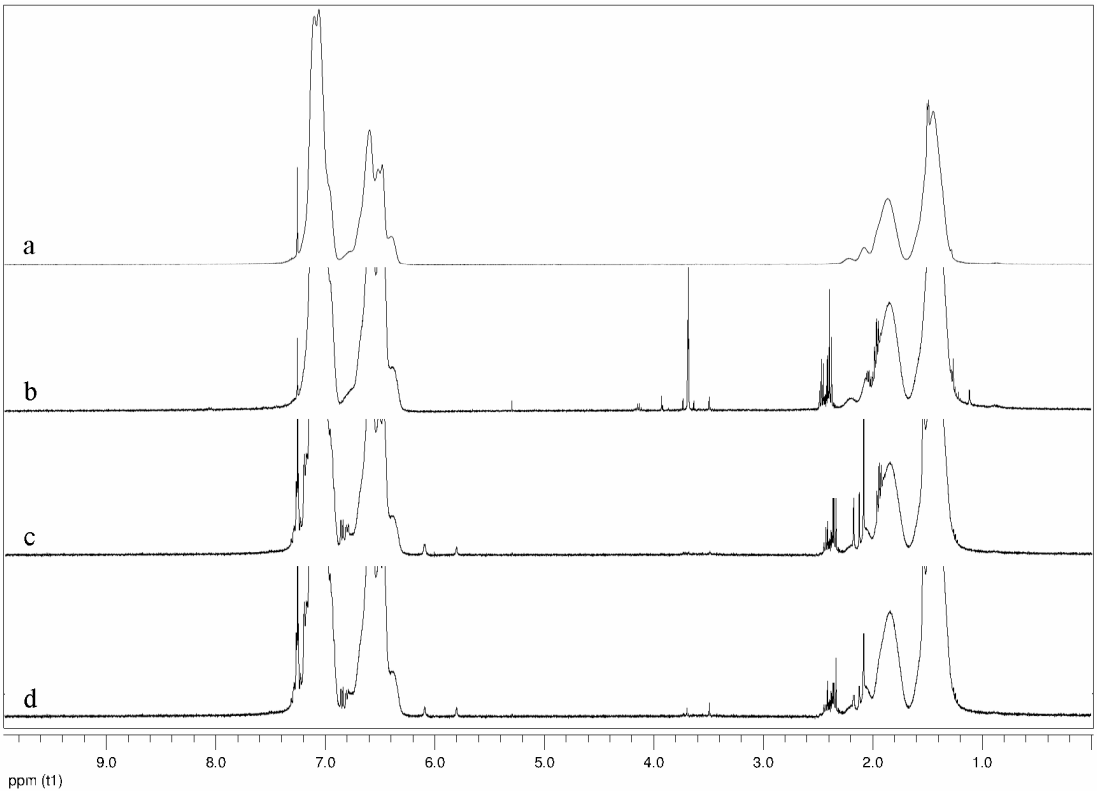
Çizelge 4.4.'den görüldüğü gibi glacial asetik asit dışında kullanılan asit katalizörlerle kondensasyon reaksiyonlarında verim çok düşük olmuştur.



Şekil 4.10. Propiyonik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonunun FT-IR spektrumları[a;polistiren, b;propiyonik anhidrit modifiye polistiren, c;10mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü, d;5mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü, e;3mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü]

Şekil 4.10.'da açil gruplu modifiye polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyon reaksiyonunun FT-IR sonuçları gösterilmektedir. Buna göre açil gruplu modifiye polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarınının reaksiyona etkisi açıkça görülmektedir. Polistirenin(a) ve propiyonik anhidritle modifiye edilmiş açil gruplu polistirenin(b) spektrumlarında görülmeyen, bununla beraber modifiye polistirenin fenil hidrazinle kondensasyon reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumlarında(c, d ve e) 1650 ve 3300 cm^{-1} civarındaki pikler sırasıyla (-C=N-) ve (-N-H) gruplarının varlığına işaret etmekte ve buda reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 4.10.'daki c, d ve e FT-IR spektrumlarını kendi aralarında değerlendirdiğimizde en belirgin (-C=N-) ve (-N-H) piklerinin d spektrumunda olduğu görülmektedir, buda 5 mL asetik asit kullanılarak yapılan kondensasyon reaksiyonunun(5 nolu deney) veriminin diğerlerine göre daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. Glutarik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonunun ^{1}H-NMR spektrumları[a;polistiren, b;glutarik anhidrit modifiye polistiren, c;10 mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü, d;5 mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü]

Şekil 4.11.'deki ^{1}H-NMR spektrumlarına göre polistiren(a) ve glutarik anhidritle modifiye edilmiş açil gruplu polistiren(b) spektrumlarında görülmeyen bununla beraber modifiye polistirenin fenil hidrazinle kondensasyon reaksiyonlarından elde edilen ürünlerde(c ve d) 6,8 ppm'de pik görülmektedir. Bu pikin fenil hidrazinin aromatik halkasındaki hidrojenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. c ve d'nin ^{1}H-NMR spektrumlarında beklediğimiz (-N-H) pikini bu spektrumlarda gözlemleyemedik. Beklediğimiz bu pik, polistirene ait 6,3 ile 7,4 ppm'de görülen geniş pikler tarafından gizlenmiş olabileceği düşünülmektedir.

Diğer hidrazin türevleri olan tiyosemikarbazid, hidrazin hidrat ve benzhidrazidle de kondensasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve fenil hidrazin kondensasyonunun reaksiyon şartlarından farklı olarak sadece kullanılacak asit miktarının arttığı belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5., Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7.'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Tiyosemikarbazid kondensasyonu reaksiyonuna katalizör miktarının etkisi

Deney No	Açil PS miktarı (mol)	TSC miktarı (mol)	Katalizör	Katalizör miktarı	Sıcaklık (^oC)	Reaksiyon süresi (saat)	% Verim
1	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	15 mL	110	4	17
*2	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	10 mL	110	4	26
3	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	5 mL	110	4	22
4	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	3 mL	110	4	12

*Optimum şart

Çizelge 4.6. Hidrazin hidrat kondensasyonu reaksiyonuna katalizör miktarının etkisi

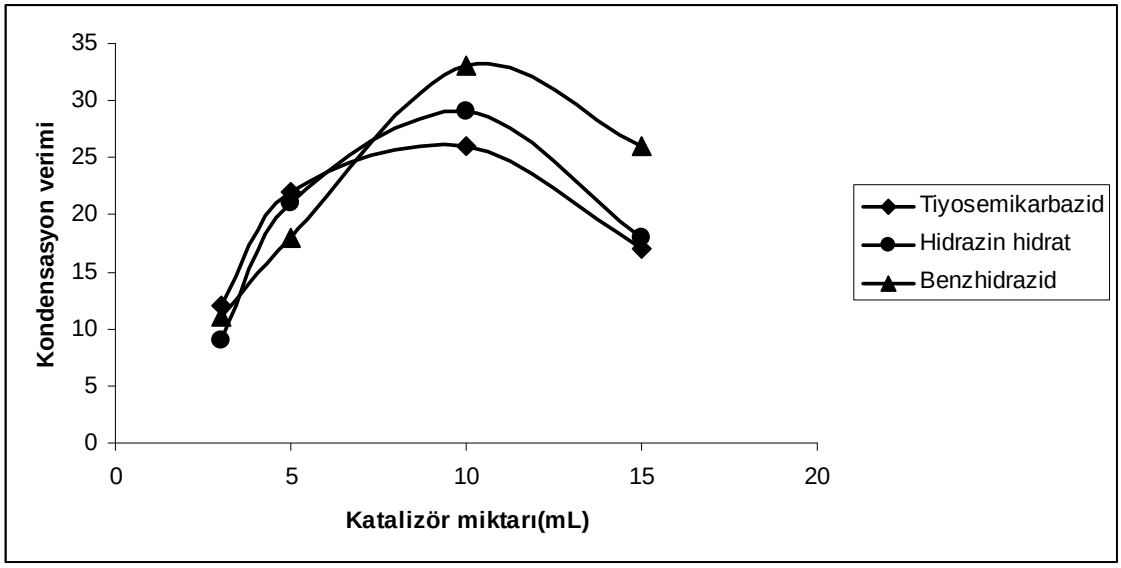
Deney No	Açil PS miktarı (g)	HH miktarı (mol)	Katalizör	Katalizör miktarı	Sıcaklık (^oC)	Reaksiyon süresi (saat)	% Verim
1	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	15 mL	110	4	18
*2	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	10 mL	110	4	29
3	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	5 mL	110	4	21
4	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	3 mL	110	4	9

*Optimum şart

Çizelge 4.7. Benzhidrazid kondensasyonu reaksiyonuna katalizör miktarının etkisi

Deney No	Açil PS miktarı (g)	BH miktarı (mol)	Katalizör	Katalizör miktarı	Sıcaklık (^oC)	Reaksiyon süresi (saat)	% Verim
1	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	15 mL	110	4	26
*2	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	10 mL	110	4	33
3	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	5 mL	110	4	18
4	0,01	0.0082	Glasial CH_3COOH	3 mL	110	4	11

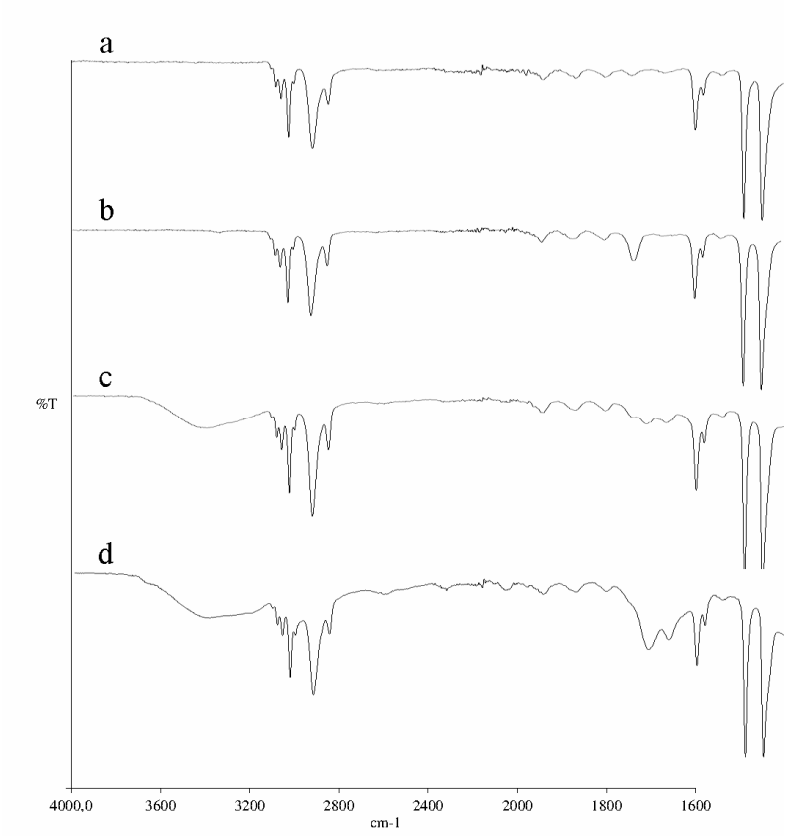
*Optimum şart



Şekil 4.12. Tiyosemikarbazid, hidrazin hidrat ve benzhidrazid kondensasyonunda katlizör miktarının kondensasyon reaksiyonuna etkisi

Yukarıdaki verilen çizelge ve şekillerde kullanılan katalizör miktarının tiyosemikarbazid, hidrazin hidrat ve beznhidrazidle kondensasyon reaksiyonuna etkisi gösterilmektedir. Çizelge 4.5., Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7.'ye göre bu kondensasyon reaksiyonlarında 10 mL asetik asit kullanıldığında maksimum verim elde edilmektedir. Kondensasyon verimi benzhidrazid kullanıldığında %33, hidrazin hidrat kullanıldığında maksimum %29, tiyosemikarbazid kullanıldığında ise %26'ya kadar artmaktadır.

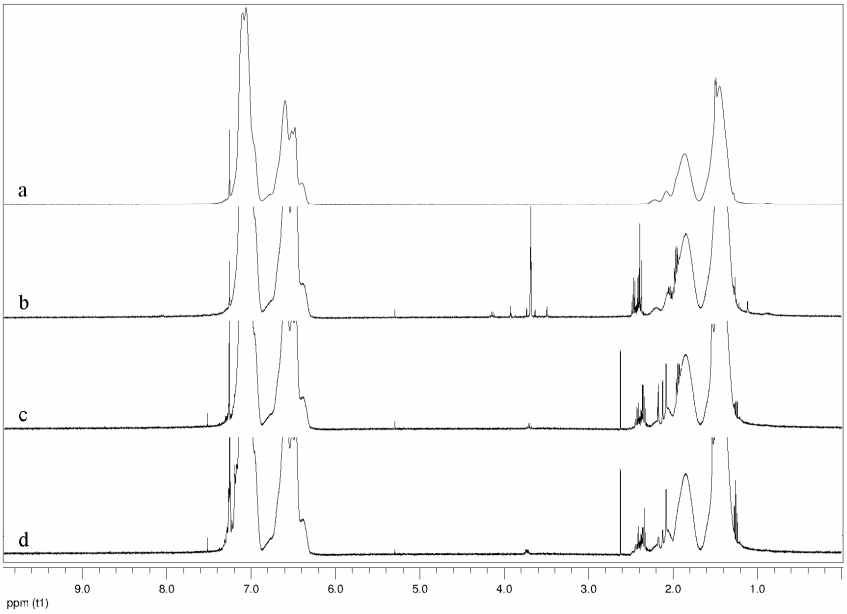
Tiyosemikarbazidin maleik anhidritle modifiye edilmiş polistirenle kondensasyon reaksiyonuna ait FT-IR ve NMR verileri Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Maleik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonunun FT-IR spektrumları[a;polistiren, b;maleik anhidrit modifiye polistiren, c;5mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü, d;10 mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü]

Şekil 4.13.'de açil gruplu modifiye polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyon reaksiyonunun FT-IR sonuçları gösterilmektedir. Polistirenin(a) ve maleik anhidritle modifiye edilmiş açil gruplu polistirenin(b) spektrumlarında görülmeyen, bununla beraber modifiye polistirenin tiyosemikarbazit ile kondensasyon reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumlarında(c ve d) 1650 ve 3300 cm^{-1} civarındaki pikler sırasıyla (-C=N-) ve (-N-H) gruplarının varlığına işaret etmekte ve bu da reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 4.13.'deki c ve d FT-IR spektrumlarını kendi aralarında değerlendirdiğimizde en belirgin (-C=N-) ve (-N-H) piklerinin d spektrumunda olduğu görülmektedir, buda 10 mL asetik asit kullanılarak yapılan kondensasyon reaksiyonunun veriminin diğerlerine göre daha fazla olduğunu göstermektedir.

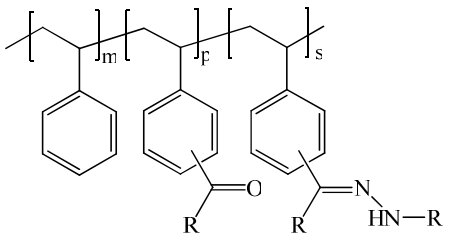


Şekil 4.14. Glutarik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonunun ^{1}H-NMR spektrumları[a;polistiren, b;glutarik anhidrit modifiye polistiren, c;10 mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü, d;5 mL Glacial CH_3COOH kullanılarak elde edilen kondensasyon ürünü]

Şekil 4.14.'deki ^{1}H-NMR spektrumlarına göre polistiren(a) ve glutarik anhidritle modifiye edilmiş açil gruplu polistiren(b) spektrumlarında polistiren ve modifiye polistirene ait pikler görülmektedir. Bununla beraber c ve d'nin ^{1}H-NMR spektrumlarında beklediğimiz (-N-H) pikini bu spektrumlarda gözlemleyemedik. Beklediğimiz bu pik, polistirene ait 6,3 ile 7,4 ppm'de görülen geniş pikler tarafından gizlenmiş olabilir.

Modifiye polistirenlerin hidrazin türevleri ile reaksiyonu sonucunda elde edilen kondensasyon ürünlerinin tümünün FT-IR ve NMR spektrumları ekler kısmında verilmiştir. FT-IR ve NMR spektrumları değerlendirildiğinde kondensasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği gözlenmektedir.

4.2.1. Kondensasyon reaksiyonu analiz sonuçları



Şekil 4.15. Kondanse polistiren

m:6; p+s:1

Toplam molekül ağırlığı:(104x6)+293=917 g/mol

Teorik verim = (106/917)x100=%11,56

Pratik verim= Elementel analiz sonucu(%N)x106/28=%1,16x106/28=%4,39

Kondensasyon verimi= (Pratik verim/ Teorik verim)x100

=(4,39/11,56)x100

=%38,00

Yarılan hesaplamalar sonucu % 40 civarında kondensasyon verimi bulunmuştur. Buda; m:6; p≅0,6; s≅0,4'e karşılık gelmektedir.

EDX cihazıyla yapılan ölçümler sonucunda Çizelge 4.8.'deki veriler elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı hidrazin türevlerinden sentezlenen kondensasyon ürünlerinin elementel analiz sonuçları(%N)

	Fenil hidrazin	Tiyosemikarbazid	Hidrazin hidrat	Benzhidrazid
Maleik anhidrit	1,16	0,82	0,93	0,97
Propiyonik anhidrit	1,13	0,80	0,77	1,10
Strakonik anhidrit	0,86	0,50	0,37	0,76
Benzoik anhidrit	0,81	0,56	0,56	0,71
Glutarik anhidrit	1,23	0,86	1,04	1,00
Ftalik anhidrit	0,80	0,46	0,46	0,68
Süksinik anhidrit	0,73	0,40	0,38	0,61
İzobütirik anhidrit	0,93	0,62	0,67	0,79

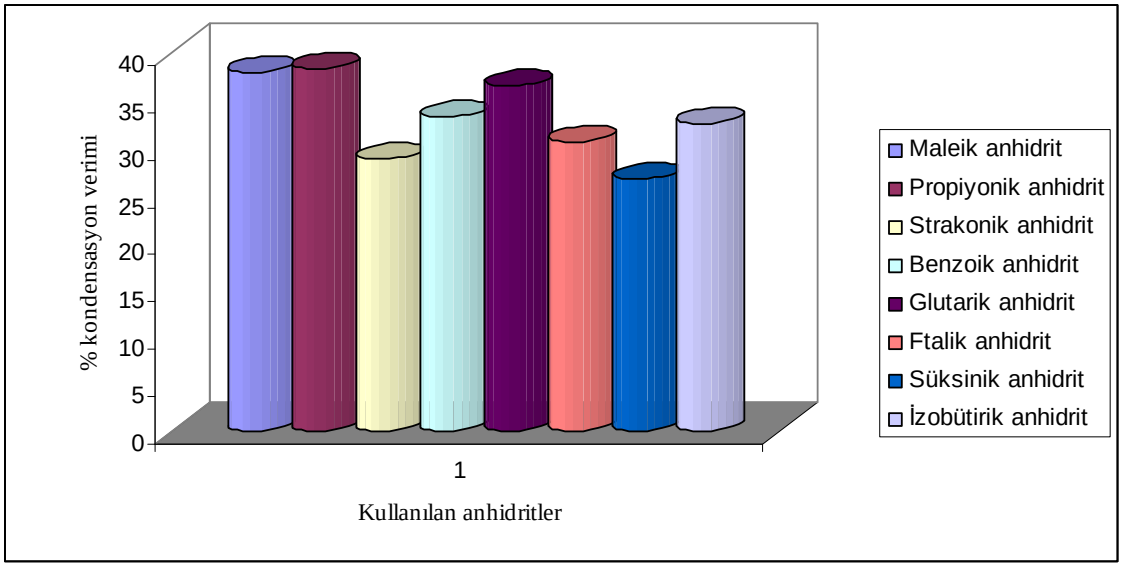
Çizelge 4.8.'den görüldüğü gibi kondanse polistirendeki en yüksek %N miktarı glutarik anhidritin fenil hidrazinle olan reaksiyonundan elde edilmiştir. Fenil hidrazinin türevleri kullanılarak yapılan kondensasyon reaksiyonlarında ise kondanse polistirendeki %N miktarları daha düşüktür. Bunlardan propiyonik anhidritin benzhidrazidle olan kondensasyon reaksiyonunda %N miktarı %1,10 ile en yüksektit. Fenil hidrazinin dışındaki hidrazin türevlerinin kondensasyon reaksiyonlarında %N miktarı %0,38-%1,10 arasında değişmektedir. Kullanılan hidrazin trevleri arasında fenil hidrazin ile gerçekleşen reaksiyonlarında daha iyi sonuçlar alındığı görülmektedir.

Çizelge 4.8.'deki %N miktarlarına göre diğer ürünlerin kondensasyon verimleri yukarıdaki gibi hesaplanmış ve Çizelge 4.9.'de tablo olarak verilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı hidrazin türevlerinden sentezlenen kondensasyon ürünlerinin verim hesabı sonuçları(%)

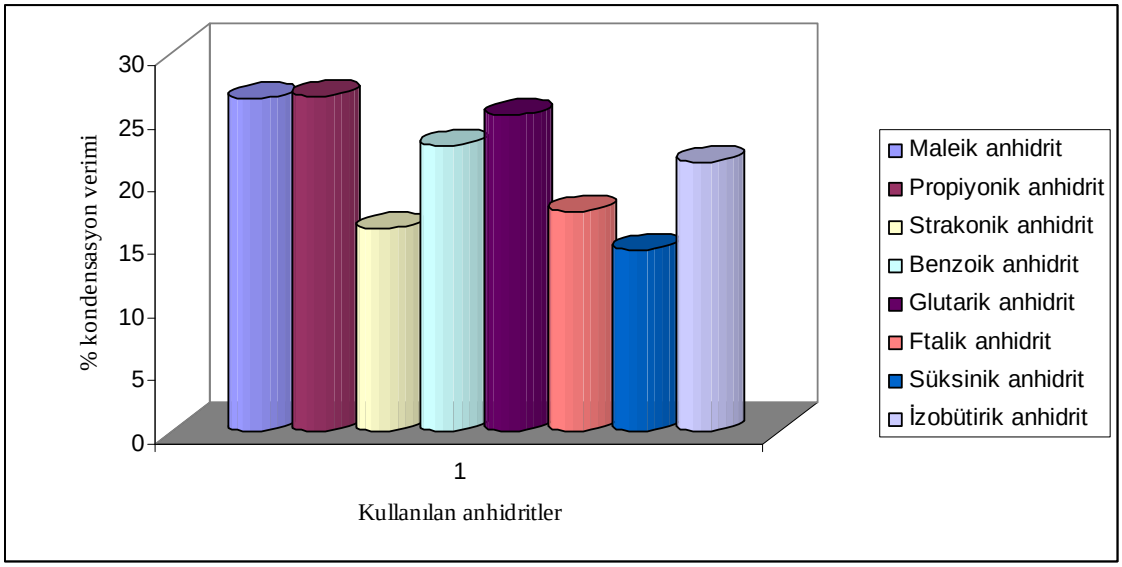
	Fenil hidrazin	Tiyosemikarbazid	Hidrazin hidrat	Benzhidrazid
Maleik anhidrit	38,00	26,41	28,61	32,92
Propiyonik anhidrit	38,40	26,61	24,41	38,31
Strakonik anhidrit	28,73	16,05	11,47	26,07
Benzoik anhidrit	33,24	22,69	21,81	29,89
Glutarik anhidrit	36,52	25,05	28,58	30,34
Ftalik anhidrit	30,57	17,40	16,80	26,80
Süksinik anhidrit	26,61	14,35	13,14	22,99
İzobütirik anhidrit	32,52	21,33	22,13	28,35

Çizelge 4.9.'dan görüldüğü gibi farklı anhidritlerle modifiye edilmiş polistirenlerin hidrazin türevleriyle kondensasyon reaksiyonlarından en yüksek kondensasyon verimi fenil hidrazinle olan reaksiyonlardan gerçekleşmiştir. Diğer hidrazin türevleriyle ise nispeten daha düşük kondensasyon verimleri elde edildiği görülmektedir.



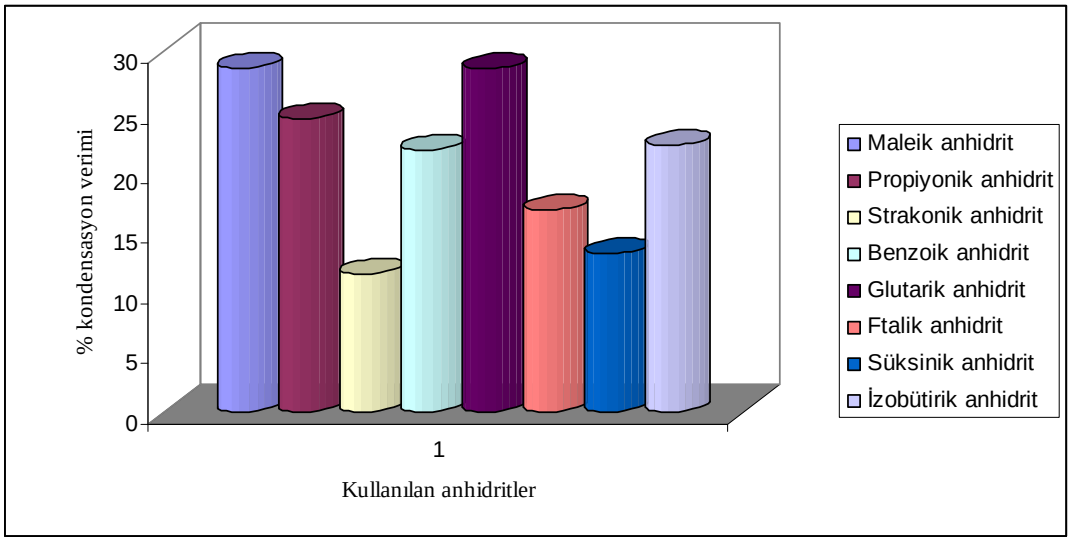
Şekil 4.16. Fenil hidrazin kondensasyonunda kullanılan anhidrite göre kondensasyon verimi grafiği

Kullanılan anhidiritlere göre fenil hidrazin kondensasyonunda, Şekil 4.16.'daki grafikten görüldüğü gibi en yüksek verim propiyonik anhidrite(%38,40) aittir, bunuda sırasıyla maleik(%38,00), glutarik(%36,52), benzoik(%33,24), izobütirik(%32,52), ftalik(%30,57), strakonik(%28,73) ve süksinik(%26,61) izlemektedir.



Şekil 4.17. Tiyosemikarbazid kondensasyonunda kullanılan anhidrite göre kondensasyon verimi grafiği

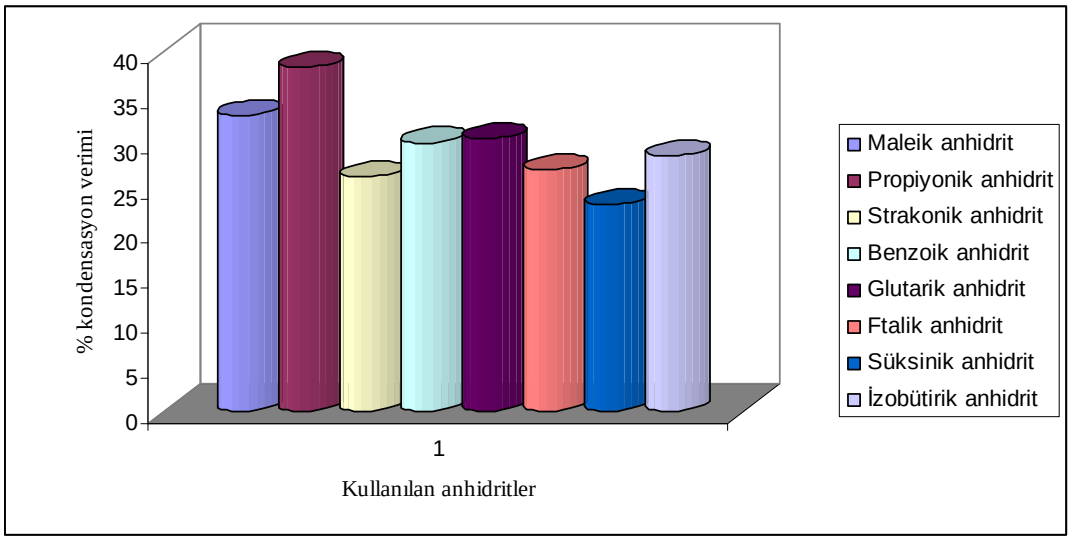
Tiyosemikarbazidle kondensasyon reaksiyonunda çeşitli anhidritlere göre reaksiyon verimi hesaplandığında, Şekil 4.17.'deki grafikten görüldüğü üzere en yüksek kondensasyon verimi propiyonik anhidritte(%26,61) gerçekleşirken en düşük kondensasyon verimi ise süksinik anhidritte(%14,35) olmuştur.



Şekil 4.18. Hidrazin hidrat kondensasyonunda kullanılan anhidrite göre kondensasyon verimi grafiği

Kullanılan anhidrit çeşitliliğine göre hidrazin hidrat kondensasyonu verimleri, Şekil 4.18.'den görüldüğü gibi %28,61 ile %11,47 arasında değişmektedir. En yüksek verim %28,61 ile maleik anhidrite aittir ve maleik anhidriti sırasıyla glutarik(%28,58),

propiyonik(%24,41), izobutirik(%22,13), benzoik(%21,81), ftalik(%16,80), süksinik(%13,14) ve strakonik anhidrit(%11,47) izlemektedir.

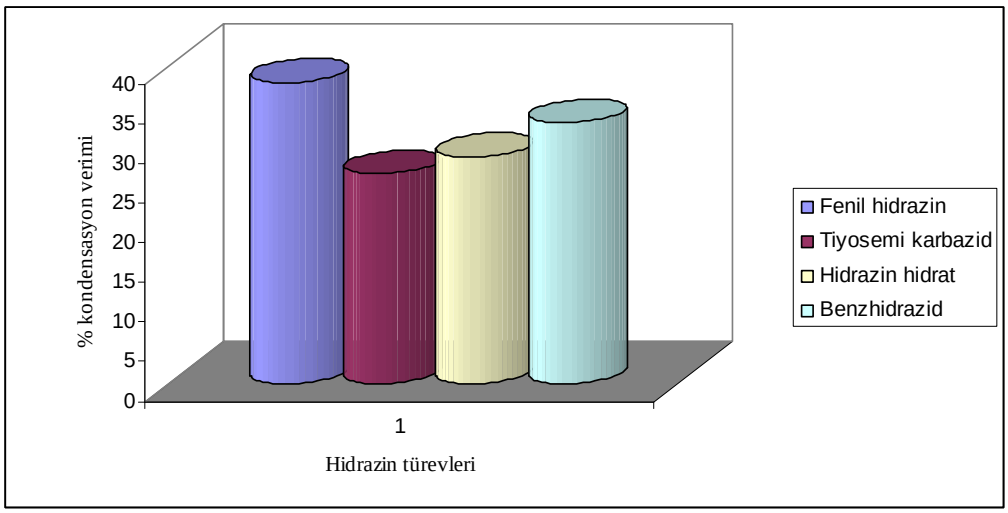


Şekil 4.19. Benzhidrazid kondensasyonunda kullanılan anhidrite göre kondensasyon verimi grafiği

Benzhidrazidle de yapılan deney sonuçlarına göre, kondensasyon reaksiyonunun anhidrit çeşidine göre farklılığı Şekil 4.19.'daki grafikte gösterilmektedir. Reaksiyon verimleri sırasıyla propiyonik(%38,31), maleik(%32,92), glutarik(%30,34), benzoik(%29,89), izobutirik(%28,35), strakonik(%26,07) ve süksinik(%22,99) olarak değişmektedir.

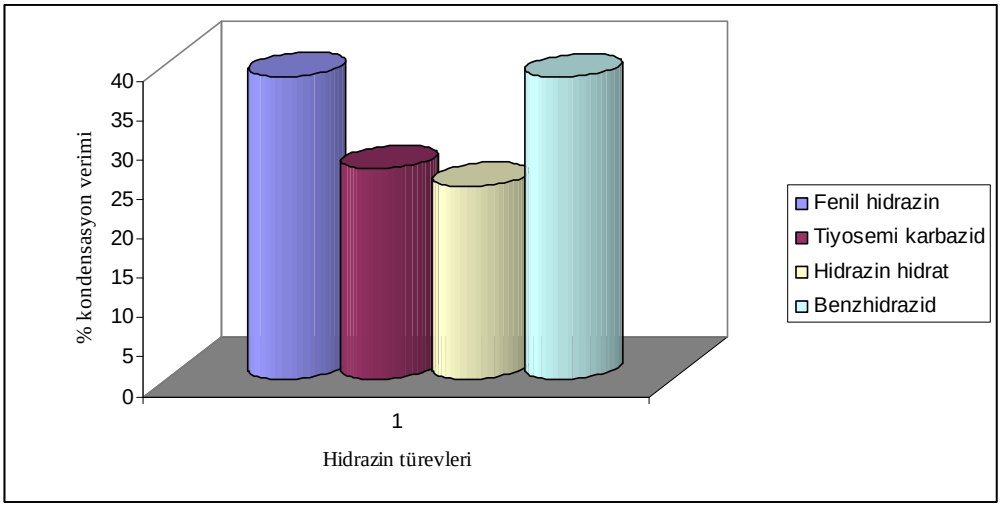
Çizelge 4.9. ve Şekil 4.16. ila 4.19.'dan da görüldüğü gibi (hidrazin hidrat kondensasyonu hariç) en yüksek verimler propiyonik anhidrite, en düşük verimler ise süksinik anhidrite aittir. Propiyonik anhidritin polistirene 6 da 1 bağlanması ve alkil zincirinin kısa oluduğu için sterik engelinin az oluşundan dolayı bağlanma diğerlerine göre daha fazladır. Süksinik anhidritte ise polistirene anhidritin 7 de 1 bağlanması, alkil zinciri uzunluğu ve alkil zincirine elektron çekici asit grubu bağlı olduğundan dolayı reaksiyon verimi diğerlerinden düşüktür.

Kullanılan hidrazin türevi çeşitliliğinin kondensasyona etkisi incelenmiş ve aşağıdaki grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.20. Maleik anhidrit bağlı polistiren ile kullanılan hidrazin türevlerinin kondensasyonuna göre kondensasyon veriminin değişim grafiği

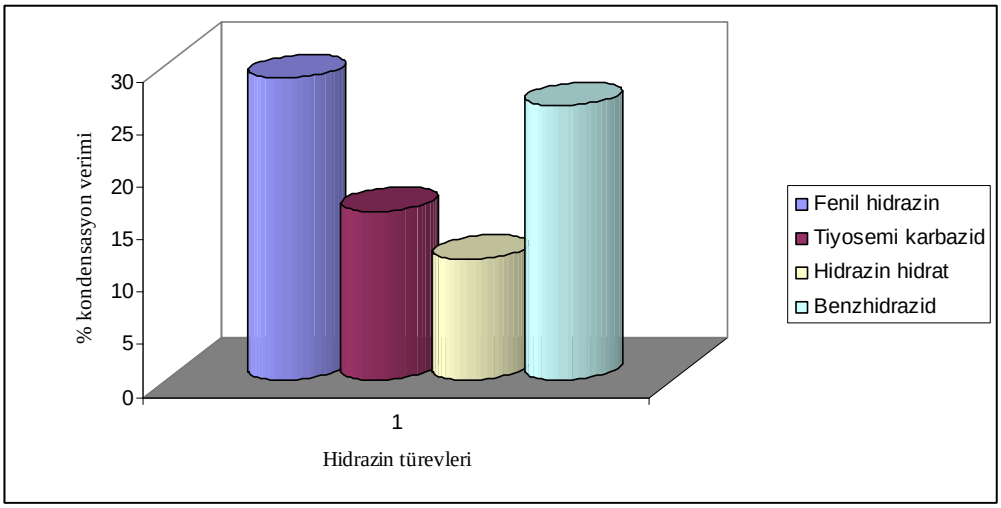
Maleik anhidrit bağlı polistiren kullanılarak farklı hidrazin türevlerinin kondensasyonunda verimler %38,00 ile %26,41 arasında değişmektedir. Şekil 4.20.'deki gibi en yüksek verim fenil hidrazine(%38,00) aittir ve sırasıyla benzhidrazid(%32,92), hidrazin hidrat(%28,61) ve tiyosemikarbazid(%26,41) izlemekdedir.



Şekil 4.21. Propiyonik anhidrit bağlı polistiren ile kullanılan hidrazin türevlerinin kondensasyonuna göre kondensasyon veriminin değişim grafiği

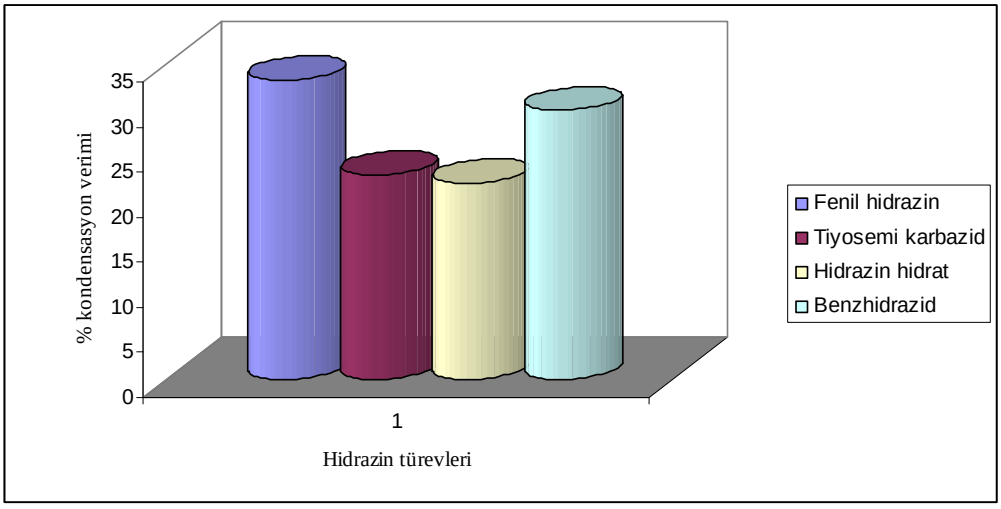
Şekil 4.21.'den görüldüğü gibi propiyonik anhidrit bağlı polistiren ile hidrazin türevlerinin kondensasyonunda en iyi verimi fenil hidrazin(%38,40) vermektedir ve

sırasıyla benzhidrazid(%%38,31), tiyosemikarbazid(%26,61) ve hidrazin hidrat(%24,41) izlemektedir.



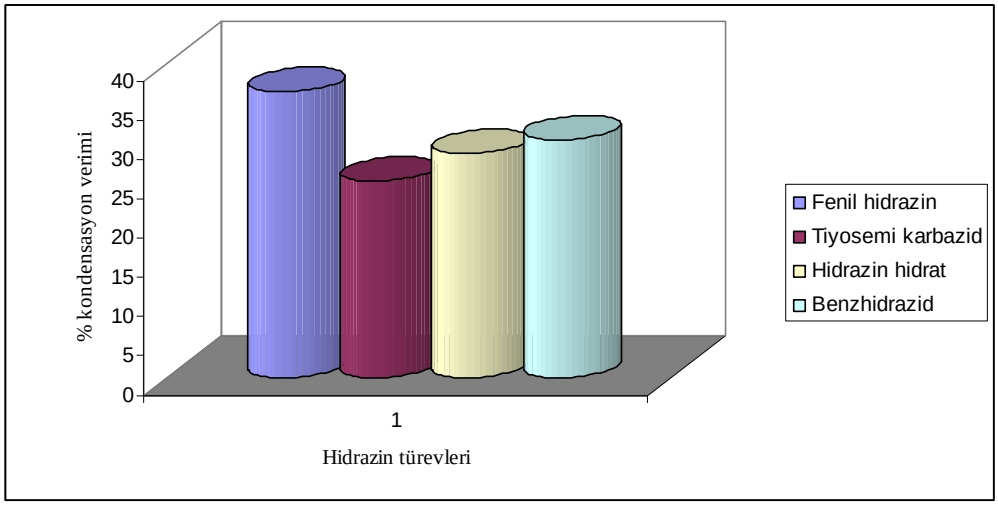
Şekil 4.22. Strakonik anhidrit bağlı polistiren ile kullanılan hidrazin türevlerinin kondensasyonuna göre kondensasyon veriminin değişim grafiği

Strakonik anhidrit bağlı polistiren ile farklı hidrazin türevlerinin kondensasyon reaksiyonunda hidrazin çeşidine göre reaksiyon verimleri çoktan aza doğru fenil hidrazin(%28,73), benzhidrazid(%26,07), tiyosemikarbazid(%16,05) ve hidrazin hidrat(%11,47) şeklinde sıralanmaktadır.



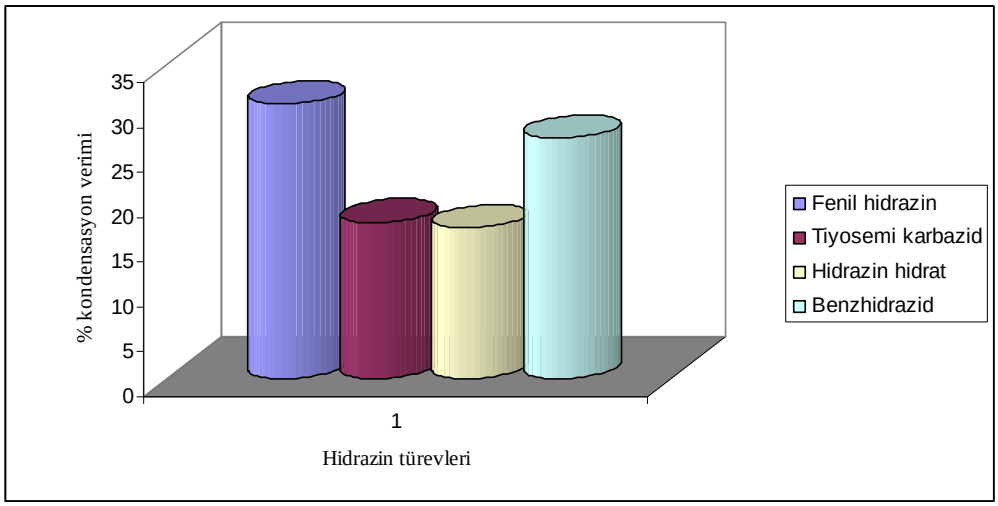
Şekil 4.23. Benzoik anhidrit bağlı polistiren ile kullanılan hidrazin türevlerinin kondensasyonuna göre kondensasyon veriminin değişim grafiği

Şekil 4.23.'deki grafikten görüldüğü gibi benzoik anhidrit bağlı polistirene hidrazin kondensasyonunda verimler %33,24 ile %29,89 arasında değişmektedir, enyüksek verim fenil hidrazine, en düşük verim ise hidrazin hidrata aittir.



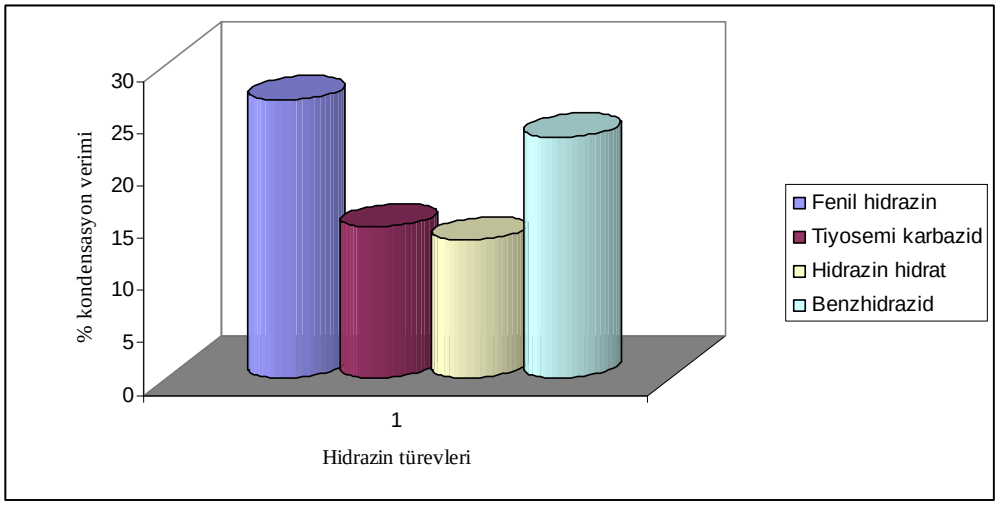
Şekil 4.24. Glutarik anhidrit bağlı polistiren ile kullanılan hidrazin türevlerinin kondensasyonuna göre kondensasyon veriminin değişim grafiği

Hidrazin türevlerine göre glutarik anhidrit bağlı polistirenin kondensasyon reaksiyonu verimi grafiği Şekil 4.24.'de verilmektedir. Buna göre kondensasyon verimleri çoktan aza doğru fenil hidrazin(%36,52), benzhidrazid(%30,34), hidrazin hidrat(%28,58) ve tiyosemikarbazid(%25,05) kondensasyon reaksiyonu olarak değişmektedir.



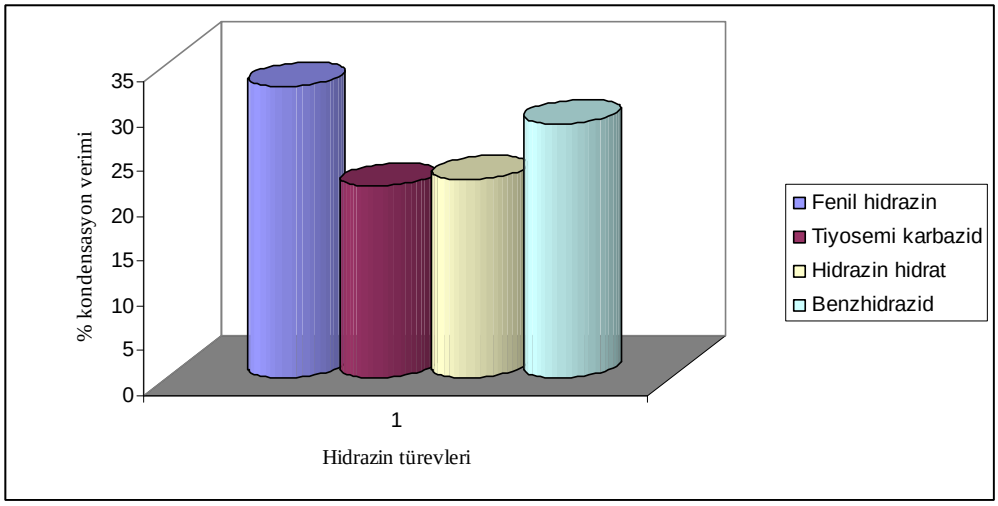
Şekil 4.25. Ftalik anhidrit bağlı polistiren ile kullanılan hidrazin türevlerinin kondensasyonuna göre kondensasyon veriminin değişim grafiği

Ftalik anhidrit bağlı polistiren ile hidrazin türevlerin kondensasyon reaksiyonu verim grafiği Şekil 4.25.'de gösterilmektedir. Grafiğe göre verimler fenil hidrazin(%30,57), benzhidrazid(%26,80), tiyosemikarbazid(%17,40) ve hidrazin hidrat(%16,80) reaksiyonu olarak çoktan aza doğru değişmektedir.



Şekil 4.26. Süksinik anhidrit bağlı polistiren ile kullanılan hidrazin türevlerinin kondensasyonuna göre kondensasyon veriminin değişim grafiği

Şekil 4.26.'daki grafiğe göre süksinik anhidrit bağlı polistirenin kondensasyon reaksiyonu verimleri %26,61 ile %13,14 arasında değişmektedir. En yüksek verim %26,61 ile fenil hidrazine, en düşük verim ise %13,14 ile hidrazin hidrata aittir.



Şekil 4.27. Süksinik anhidrit bağlı polistiren ile kullanılan hidrazin türevlerinin kondensasyonuna göre kondensasyon veriminin değişim grafiği

Şeki 4.27.'deki grafikten görüldüğü gibi izobutirik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin türevleri ile kondensasyon reaksiyonunda en yüksek verim fenil hidrazine(%32,52) aittir ve bunu sırasıyla benzhidrazid(%28,35), hidrazin hidrat(%22,13) ve tiyosemikarbazid(%21,33) izlemektedir.

Çizelge 4.9. ve Şekil 4.20 ila 4.27'den de görüldüğü gibi modifiye polistirenin hidrazin türevleri ile yapılan kondensasyon reaksiyonlarında en yüksek verim fenil hidrazinle olan kondensasyonda, en düşük verim ise tiyosemikarbazid ve hidrazin hidrat ile olan kondensasyon reaksiyonlarında gerçekleştiği gözlenmiştir.

Molekül ağırlığı tayini;

$$\eta_{nisbi} = \frac{t_{ort}}{t_1}$$

η_{nisbi}=14,83/7,73=1,92

Nisbi viskozite bulunduktan sonra ekler kısmındaki molekül ağırlığı tablosundan nisbi viskozimetreye karşılık gelen değerler belirlenir ve karakteristik viskozite bulunur.

[η]=(0)-[(0)-(5)]/5

[η]=0,7224-[0,7224-0,7193]/5=0,7218

Bulunan bu karakteristik viskozite değerinin Mark-Hauwink formülünde yerine konmasıyla ürünün ortalama molekül ağırlığı hesaplanır.

[η] = K.Mα

Log[η] = LogK + αLogM

LogM = (Log[η] - LogK)/ α

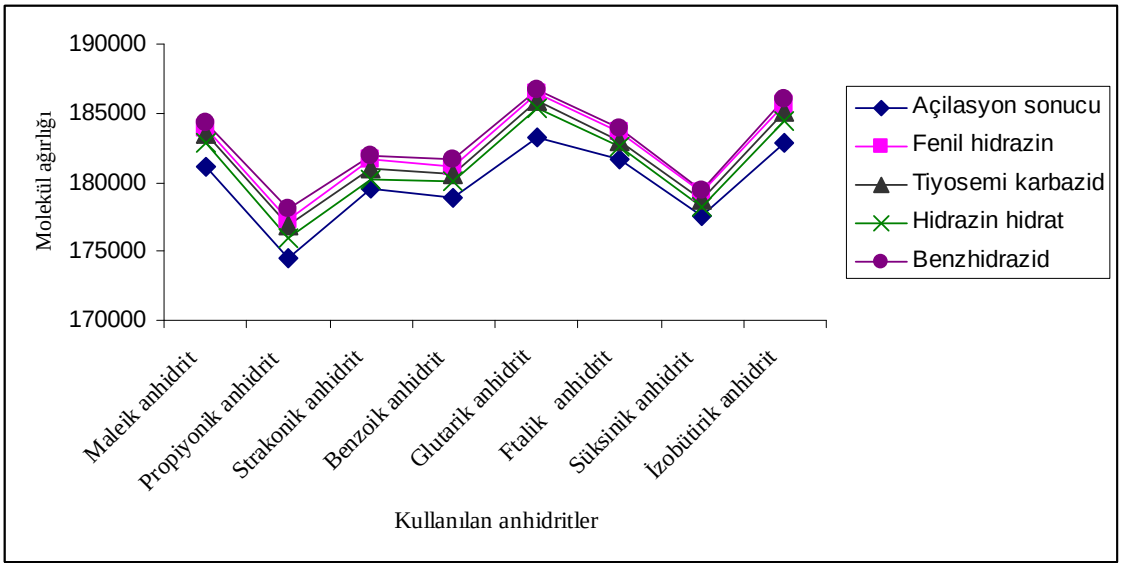
Log M = (Log0,7218+4-0,2304)/0,69 =5,2580

Log M =5,2580

M = 181132g olarak bulunmuştur

Çizelge 4.10. Modifiye polistirenlerin ve farklı hidrazin türevlerinden sentezlenen kondensasyon ürünlerinin ortalama molekül ağırlıkları

	Açilasyon sonucu	Fenil hidrazin	Tiyosemi karbazid	Hidrazin hidrat	Benzhidrazid
Maleik anhidrit	181132	183953	183544	182896	184271
Propiyonik anhidrit	174495	177253	176829	175951	178016
Strakonik anhidrit	179522	181628	180963	180223	181971
Benzoik anhidrit	178864	181072	180643	180029	181623
Glutarik anhidrit	183256	186467	185958	185351	186668
Ftalik anhidrit	181652	183636	183035	182562	183879
Süksinik anhidrit	177564	179242	178677	178259	179428
İzobütirik anhidrit	182860	185638	185098	184441	185971



Şekil 4.28. Kondensasyon reaksiyonu sonucu ortalama molekül ağırlıklarının değişim grafiği

Çizelge 4.10. ve Şekil 4.28.'den görüldüğü gibi polistireninin ortalama molekül ağırlığı 230.000 iken açilasyon reaksiyonu sonucu Lewis asidinin etkisiyle açillenmiş polistirenin ortalama molekül ağırlığı 174.000'e kadar düşmektedir. Bununla beraber modifiye polistirenin hidrazin türevleri ile kondensasyon reaksiyonundan elde edilen ürünlerin molekül ağırlıklarında açilasyon ürünlerine göre artış görülmektedir. Buda kondensasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Kondensasyon ürünlerindeki en fazla molekül ağırlığı artışı benzhidrazidle olan kondensasyon ürününe aittir. Benzhidrazidle olan bu yüksek artış benzhidrazidin kondensasyon reaksiyonu

verimin fenil hidrazinin kondensasyon reaksiyonu veriminden fazla olmasından değil, bağlanan benzhidrazidin molekül ağırlığının fazla olmasından kaynaklandığı düşünlümektedir. Benzer şekilde yine molekül ağırlığı en az olan hidrazin hidratla kondensasyon reaksiyonundan elde edilen ürünün molekül ağırlığındaki artış en az olmaktadır. Kondensasyon ürünlerinin molekül ağırlığındaki artışın kondensasyon reaksiyonu verimleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Termogravimetrik analiz verilerine göre polistirendeki kütle kaybı 375^{o}C'de başlarken açil gruplu polistirenlerde kütle kaybı 130^{o}C'de, kondanse polistirende ise 140^{o}C'de başlamaktave bu kayıp %5 civarında olmaktadır. Açil gruplu polistirende 130^{o}C'de açil grubunun ilk olarak yapıdan ayrıldığı, kondanse polistirende ise 140^{o}C'de kondensasyon reaksiyonuna giren ve girmeyen açil grubunun ilk olarak yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Bu da her bir reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Polistirende ikinci kütle kaybı 380^{o}C'de başlarken modifiye polistiren ve kondanse polistirende bu değer 370^{o}C civarında olmaktadır. Polistiren, modifiye polistiren ve kondanse polistirende yaklaşık 475^{o}C'de sırasıyla %92, %95 ve %96 'lik kütle kaybı olmaktadır. TGA spektrumları EK-3'de veilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada polistiren, ilk olarak kimyasal modifikasyon metoduyla modifiye edilmiş ve modifikasyon sonucu karboksil gruplu farklı modifiye polistirenler sentezlenmiştir. Polistirenin modifikasyonu farklı anhidritlerle Lewis asidi [$BF_3.O(C_2H_5)_2$] katalizörü ortamında gerçekleştirilmiştir. Sonrasında sentezlenen karboksil gruplu modifiye polistirenlerin çeşitli hidrazin türevleri ile kondensasyonu incelenmiştir.

Yapılan modifikasyon reaksiyonlarında önceden belirlenen optimum şartlar kullanılmıştır. Bununla beraber kondensasyon reaksiyonlarında optimum şart belirlenmiştir. Hidrazin türevleri ile yapılan çalışmalarda katalizörün cinsi ve miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresi reaksiyonu etkileyen faktörlerdir.

Polistirenin açilasyon reaksiyonlarından elde edilen modifiye polistirenlerin tekrarlanan birim sayıları 5:1 ile 7:1 arasında değişmektedir. Deneylerde, glutarik anhidrit kullanıldığında en yüksek açilasyon verimi elde edilmiştir.

Modifikasyonda; FT-IR spektrum değerleri, 1742, 1659 ve 1544 (γC=O); 1601, 906, 840, 730 ve 705 (Fenil p.); 1660-1635 (γC=C); 2850–3150 (γCH ve CH_2) ; 1027–1160 (C─ O) cm^{-1} ‘dir. ^{1}H-NMR verileri ise maleik anhidridte δ:6,2;7,2 ppm (–HC=CH–), propiyonik anhidridte δ:3,7 ppm (–CH_2–); δ:2,2 ppm (–CH_3), strakonik anhidridte δ:2,1;2,3 ppm (–CH_3); δ:5,9 ppm (=CH–), benzoik anhidridte δ:~7,2 ppm (–Ar), glutarik anhidridte δ:2,2;2,4;2,5 ppm (–CH_2–), ftalik anhidridte δ:7,2;7,3;7,6;7,8 ppm (–Ar), süksinik anhidridte δ:2,7;3,5 ppm (–CH_2–) ve izobutirik anhidridte δ:3,8 ppm (–CH_2–); δ:2,2 ppm (–CH=), δ:1,2 ppm (–CH_3)’de pikler gözlendi.

Kondensasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR değerlerine bakıldığında, polistiren ve modifiye polistirenlerden farklı olarak 1650(γC=N) ve 3300(γN-H) cm^{-1}‘de pikler görülmektedir. Yine aynı şekilde ^{1}H-NMR verilerine bakıldığında fenil hidrazinle δ:6,8 ppm (-Ar) ve benzhidrazidte δ:7,5;7,8 ppm(-Ar)’de pikler gözlenmiştir.

TGA sonuçlarına göre kütle kaybının polistirende 375^{o}C’da başlaması ve bu kütle kaybının tek bir aşamada gerçekleşmesi, bununla beraber açil gruplu ve kondanse polistirenlerde ilk kütle kaybının sırasıyla 130^{o}C ve 140°C’de başlaması ikinci kütle kaybınında her ikisindede yaklaşık 375°C’de olması modifikasyon ve kondensasyon reaksiyonlarını gerçekleştiğini göstermektedir.

Sonuç olarak; farklı anhidritler kullanılarak polistiren modifiye edilmiş ve polistirenin aromatik halkasına bağlanan açil grubu üzerinden hidrazin türevleri ile kondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş, bu yolla yeni tür modifiye polistirenlerin sentezlenmesinin mümkün olacağı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

Aglietto, M., Ranucci, E., Ruggeri, G. and Gianni, P., 1985, Catalytic esterolysis of p-nitrophenyl esters by optically active polymeric oximes. *Polymer*, 26, 1191-1194.

Aliyev, A., İsmayilova (Kurbanlı), R. 1971. Sikloheksil Ketonların, Propeniliden ve Krotoniliden Türevlerinin Sentezi, *C-07-C 49/30 Patent USSR,* N:308003

Aynacı, E., 2009, (Aminometil)polistirene Takılı Schiff Bazı ve O'nun Ni(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve β-galaktosidaz Enziminin İmmobilizasyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Baktır, S., 2005, Modifiye Edilmiş Karboksil Gruplu Polistirenin Esterleşmesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

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

Baysal, B., 1994, Polimer Kimyası (Genişletilmiş 2. Baskı), *ODTÜ*, Ankara.

Bazunova, M.V., Kolesov, S.V. and Korsakov, A.V., 2006, Preparation of ion-exchange fiber from polypropylene waste with grafted polyacrylic acid, *Russ J. Appl. Chem.*, 79, 853-5.

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

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

Blanchette, J.A. and Cotman, J.D., 1958, Synthesis of polyfunctional polymers, *J. Org. Chem.*, 23, 1117.

Boger, D.L. and Zhu, Y., 1991, Studies on the synthesis of rubrolone: 4π participation of o- alkyl α,β-unsaturated oximes in intramolecular [4+2] cycloaddition reactions., *Tetrahedron Letters*, 32, 7643.

Boyes, G.S., Chaplin, P.R., Davis, P.T., Viatos, J. and Buxton, P.D., 2000, Direct esterification of a hydroxyl functional polyester resin with p-hydoxybenzoic acid, *Progress in Organic Coatings*, 39, 137-143.

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

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

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

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

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

Combellas, C., Fuchs, A., Kanoufi, F., Mazouzi, D. and Nunige, S., 2004, Surface modification of halogenated polymers. 6. Graft copolymerization of poly(tetrafluoroethylene) surfaces by polyacrylic acid, *Polymer*, 45, 4669-75.

De Rover, B., Sclavons, M., Carlier, V., Devaux, J., Legras R. and Momtaz A., 1995, Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene, *J. Polym Sci, Polym Chem,* 33, p. 829.

Deligönül, N., 2006, Schiff bazı esaslı polimerik metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik, antimikrobial ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Kahramanmaraş.

Delman, A.D., Stein, A.A., Kelly, J.J. and Simms, B.B., 1967, Thermal behavior of dimethyl-*m*-carboranyl–dimethylsiloxane copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 10, 1979–1990.

Du, X.D. and Yu, X.D., 1997, Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric Mn(III)-Schiff base complexes, *Journal of Molecular Catalysis A*: Chemical, 126, 109-113.

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

Flory, P.J., 1953, Principles of polymer chemistry, *Cornel Universty Pres,* New York.

Frechet, J.M. and Farrall, M.J., 1977, The chemistry and properties of crosslinked polymers, *Academic Press*, New York.

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, Proces 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.

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, *USA. Pattend Application*, 4101503.

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

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

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

Heinen, W., Rosenmoller, C.H., Wenzel, C.B., De Groot, H.J.M. and Lugtenburg J., 1996, ^{13}C NMR Study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene−propene copolymers, *Macromolecules*, 29, p. 1151.

Hobbs, S.Y., Bopp, R.C. and Watkins, V.H., 1983, Toughened nylon resins, *Polym Engng Sci* 23, p. 380.

Hodge, P. and Sherrington, D.C., 1980, Polymer supported reactions in organic synthesis, *John-Wiley, Chichester*, 13 182.

Jo, W.H. and Park, C.D., 1996, Preparation of functionalized polystyrene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6, *Polymer*, 37, p. 1709

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

Kaya, A., 2005, Yüksek molekül ağırlıklı blok polistirenlerin asetik anhidritle kimyasal modifikasyon reaksiyonunun ve ürünlerinin incelenmesi, *S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 8-54.

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

Krohmalnıy, A.M., Zin, İ.İ. and Kurbanova, R.A. 1990. Denizde polistiren örtüklerinin korozyona karşı dayanıklılığının incelenmesi, *Fiziko-Khim. Mekhanika Polim. Mater.*, 5, 114-117.

Kumar, G.S.V. and Mathew, B., 2004, Influence of the nature of crosslinking agents on the catalase-like activity of polystyrene-supported schiff base metal complexes, *Journal of Macromolecular Science*, A41(9), 1037-1050.

Kumar, K.G., John, K.S. and Poduval, R., 2005, Polystyrene anchored vanillin schiff base-complexation and ion removal studies, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1536–1539.

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

Kurbanova, P.A., Mehraliyev, A.A. and Oruçova, T.M. 1983, Polistirenin dienhidrokarbonlarla H_2SO_4 ortamında alkenilleşmesinin incelenmesi, *Plast. Massy*., 9, 61-65..

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

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

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

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

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

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

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

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V. and Berlin, A.A., 1979, Stirenin katyonik polimerleşmesine n-benzokinonun etkisi, *Vyskomol. Soed*., A,2, 382-387.

Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V. and Sagıkov, Ş.F. 1990. Stiren ve propilen oksid üretiminin atıklarından lak-boya materyallerinin incelenmesi, *Lakokras Mater*, 1, 103-106.

Li, H., Chen, H., Shen, Z. and Lin, S., 2002, Preparation and characterization of maleic anhydride-functionalized syndiotactic polystyrene, *Polymer*, 43, 5455–5461.

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

Li, Y., Kaneko, T. et al., 1997, Charcterization of oligomers by liquid lonization mass spectrometry. Photopolymerization process of p-phenylene diacrylic acid diethyl ester-crystal, *Analytıcal Scıences*, 13.

Losev, İ.P. and Trostyanskaya, E.B., 1971, Khimiya Sinteticheskı- ikh Polimerov (Chemistry of Synthetic Polymers), Moskova.

Majumdar, B., Keskkula, H. and Paul, D.R., 1994, Effect of the nature of the polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon/acrylonitrile-butadiene-styrene blends, *Polymer*, 35, p. 1386.

Manav G., 2006, Asetil gruplu polistirenin oksim türevlerinin incelenmesi, *S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Marvel, C.S and Tarköy, N., 1958, Heat stability studies on chelates from schiff bases of salicylaldehyde derivatives. II, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 232.

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

Maurya, M.R., Kumar, U. and Manikandan, P., 2006, Polymer supported vanadium and molybdenum complexes as potential catalysts for the oxidation and oxidative bromination of organic substrates, *Dalton Transaction*, 3561–3575.

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

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

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

Nemli, G., Öztürk, İ. ve Aydın, A., 2004, Poliester tutkalları, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.

Nie, L. and Narayan, R., 1994, Grafting cellulose acetate with styrene maleic anhydride random copolymers for improved dimensional stability of cellulose acetate, *Journal of Applıed Polymer Scıence*, 54, 601-607

Nishide, H., Tsuchida, E., Karino, Y. and Kurimura, Y., 1976, Elektrostatischer effekt auf die elektronen-übertragungs-reaktionen von Co(III)-poly(4-vinylpyridin)-komplexen, *Colloid & Polymer Science*, 254, 8, 763.

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

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

Padwa, A.R., 1989, Functional polymers: modern synthetic methods, *Prog. Polym. Sci*., 14, 811.

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.

Passaglia, E., Ghetti, S., Picchioni, F. and Ruggeri, G., 2000, Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS), *Polymer*, 41, p. 4389.

Patel, M., Cassidy, P. and Fitch, 1986, Synthesis of poly-Schiff bases and some copper(II) and manganese(lI) polychelates, J., Inorg. Chim. Acta.,118, p33

Pesonen, H., Sillanpää, A., Aksela, R. and Laasonen, K., 2005, Density functional complexation study of metal ions with poly(carboxylic acid) ligands. Part 1. Poly(acrylic acid) and poly(α-hydroxy acrylic acid), *Polymer*, 46, 12641-52.

Pesonen, H., Sillanpää, A., Aksela, R. and Laasonen, K., 2005, Density functional complexation study of metal ions with poly(carboxylic acid) ligands. Part 2. Poly(acrylic acid-co-maleic acid), poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid), and poly(epoxy succinic acid), *Polymer*, 46, 12653-61

Polyakova, I.V. and Pisarev, O.A., 2005, Influence of polyfunctional interactions between organic zwitter-ion eremomycin and carboxylic cation exchangers on forming concentration front, *J. Chromatogr A*, 1092, 135-41.

Popov, A.I., Person, W.B. and Golton, W.C, 1963, Studies on the chemistry of halogens and of polyhalides. XXII. halogen complex formation and the taft σ^* constant, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (7), 891–895.

Ragimov, A.V., Nagiev, A.J., Liogonky B.J. and Kurbanova, R.A., 1977, The p-benzoquinone effect on cationic polymerization of styrene studies, *Jinter Congrees of Jupa,* Tokyo, 1183.

Reitze, H. and Sawodny, W., 1985, The synthesis of polymeric schiff base metal complexes with 4 N ligands, *Inorg. Chim. Acta.*, 103, p.53.

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

Sahran, A.A., Abdelaal, M.Y., Ali, M.M. and Abdel-Latiff E.H., 1998, Reaction of crosslinked chloromethylated polystyrene with 4-hydroxybenzaldehyde under phase transfer-catalyzed conditions, *Polymer*, 40, 233-241.

Sahran, A.A., El-Shehawy, A.A. and Abdelaal, M.Y., 2002 Phase transfer catalyzed reactions of crosslinked chloromethylated polystyrene with vanillin, *Reactive & Functional Polymers*, 50, 139–147.

Sawodny, W. and Riederer, M., 1977, Addition compounds with polymeric chromium(II)-schiff base complexes, *Angew. Chem*., 16, 859.

Sawodny, W. and Riederer, M., 1978, Preparation and thermal stability of polymeric metal chelates with schiff bases, *Inorg. Chim. Acta.*, 29, 63.

Scampini, Z.G., De Aguiar, A.P. and Aguiar, M.R.M.P., 2004, Oxime groups introduction in copolymer networks based on acrolein., *Materials Letters*, 58, 3933-3938.

Shea, K.J., Thompsson, E.A., Pandy, S.D. and Beauchamp, P., 1980, *J.Amer. Chem. Soc.*, 102, 3149.

Sherrington, D.C. and Hodge, P., 1988, Syntheses and separations using functional polymers, *John-Wiley, Chidester*, p. 21.

Soykan, C., Özdemir, E. and Ahmedzade, M., 2000, Synthesis of p-methoxyphenacylmethacrylate: its characterization, polymerization and preparation of the oxime and 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives., *Reactive&Fuctional Polymers*, 47, 87-92.

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

Sugii, A., Ogawa, N. and Hashizume, H., 1978, Synthesis and properties of a new chelating resin containing the oxime group., *Talanta*, 26, 189-192.

Suja, N. R. and Mohammed Yusuf, 2004, K.K., Cobalt (II), nickel (II), and copper (II) complexes of polystyrene-supported schiff bases, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3710-3719.

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

Tanimoto, S., 1968, Syntheses of polystyrene-type reactive polymers, *J. Synth. Organ. Chem. Japan*, 26, 849-861.

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

Vitali, M. ve Akovalı, G., 1973, Korozyona mukavim polimerik koruyucu kaplamlar, *Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü*, Ankara.

Wolf, F. and Karola, F., 1969, Friedel-Crafts reaction of polystyrol mit karbonsauredichloriden, *Plaste und Kautschuk.*, 10, 727-731.

Xiao-Peng,G., Bao-Wen, Z. and Manfred, G., 1998, Polyacrolein-isonicotinic acid hydrazone and polyacrylic acid-thiohydrazide resins-synthesis and sorption properties for precious and base metals, *Mikrochim. Acta*, 129, 303-310.

Yadav, G.D. and Thathagar, M.B., 2002, Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 52, 99-110.

Yenwo, G.M., Manson, J.A., Pulido, J., Sperling, L.H., Conde, A. and Devia, N., 1977, Castor-oil-based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 1531.

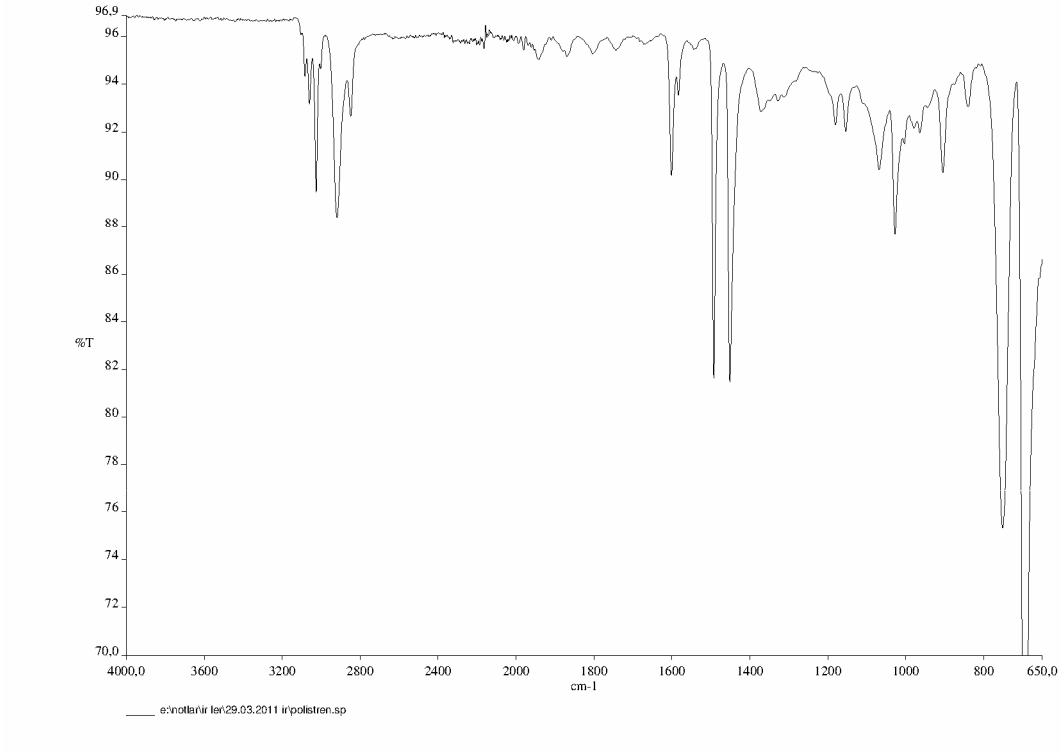
Zengin, H.B., Basan, S. ve Ekberov, O.H., 2005, Maleik anhidrit–stiren kopolimerinin amid ve imid türevlerinin sentezi ve ısısal davranışları, *C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 26, Sayı 2.

Zhang, G.Z., Jiang, M., Zhu, L. and Wu, C., 2001, Intermacromolecular complexation because of specific interactions 11. Ionic interaction complexation and its comparison with hydrogen-bonding complexation, *Polymer*, 42, 151-9.

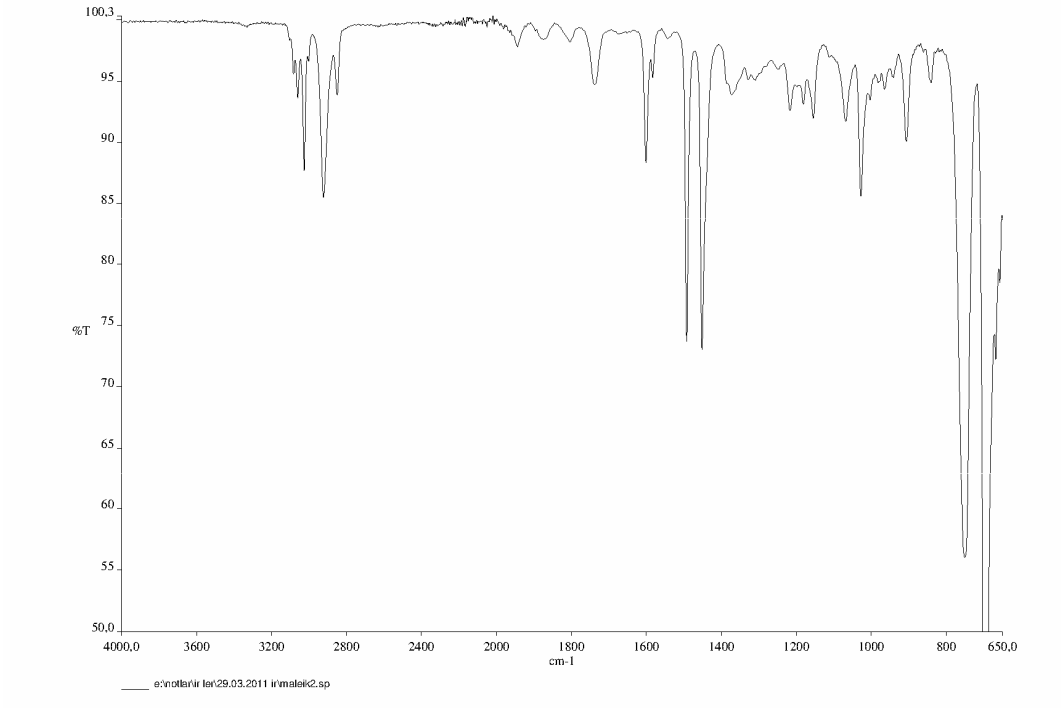
Zheng, Y., Li, Y., Pan, L. And Li, Y., 2007, Synthesis of novel functional polyolefin containing carboxylic acid via Friedel-Crafts acylation reaction, *Polymer*, 48, 2496-2502.

EKLER

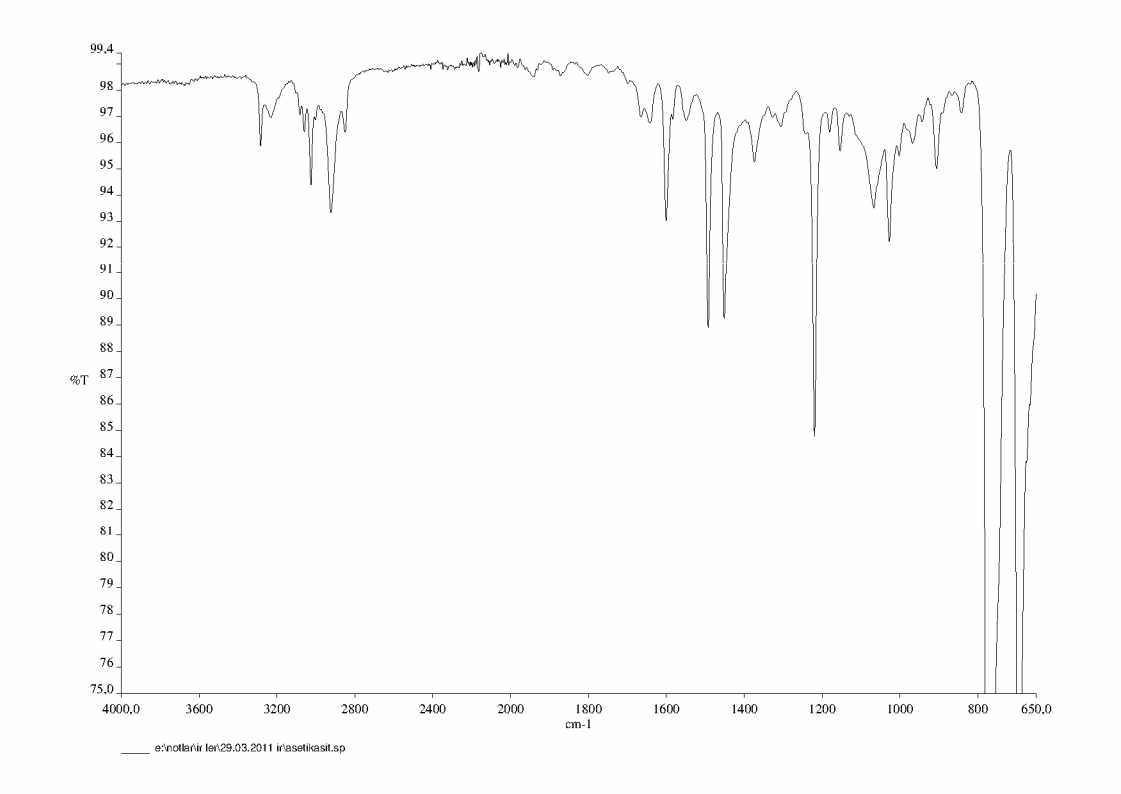
EK-1 IR Spektrumları



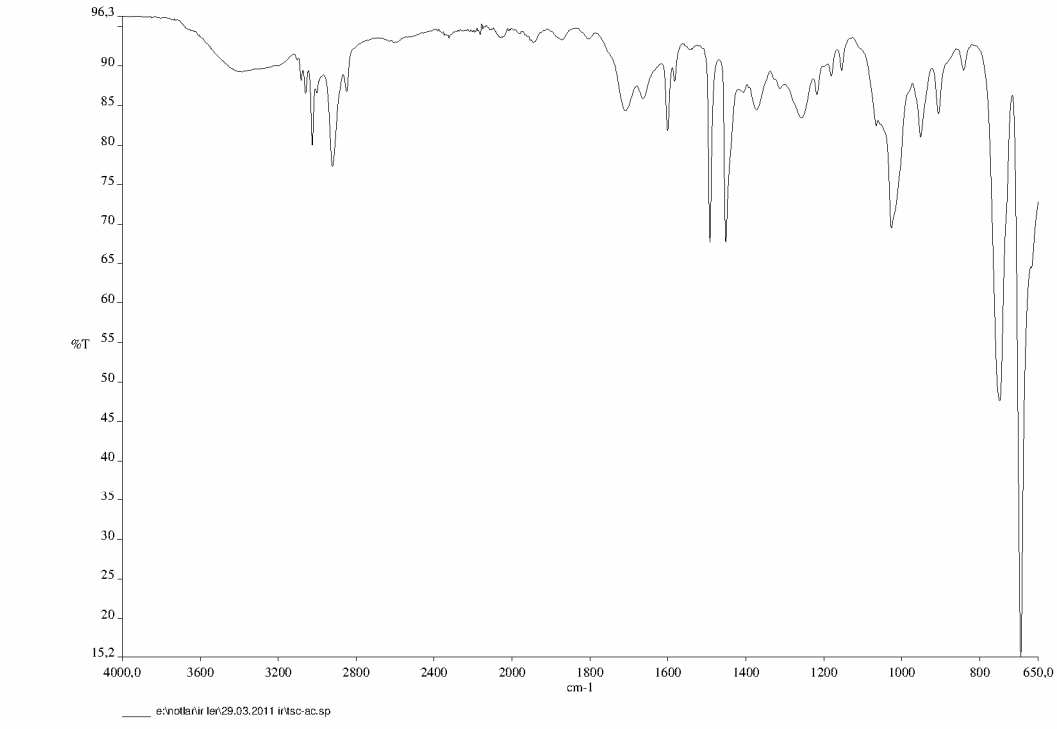
Şekil 6.1. Polistirenin FT-IR spektrumu



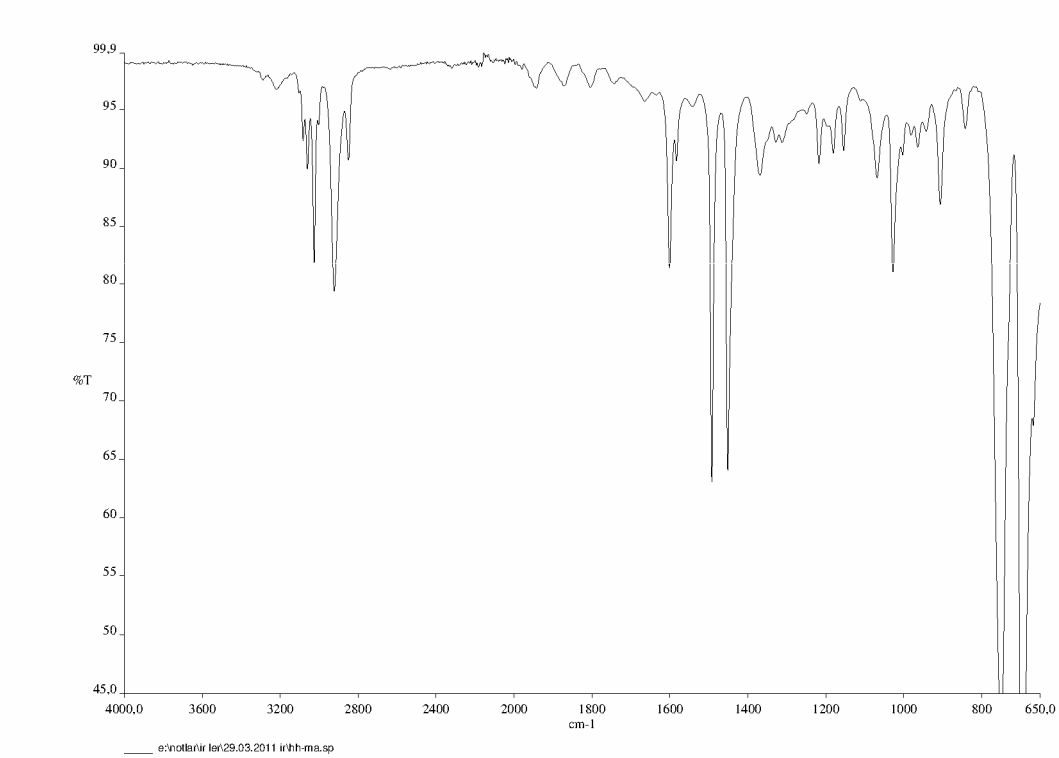
Şekil 6.2. Maleik anhidrit bağlı polistirenin FT-IR spektrumu



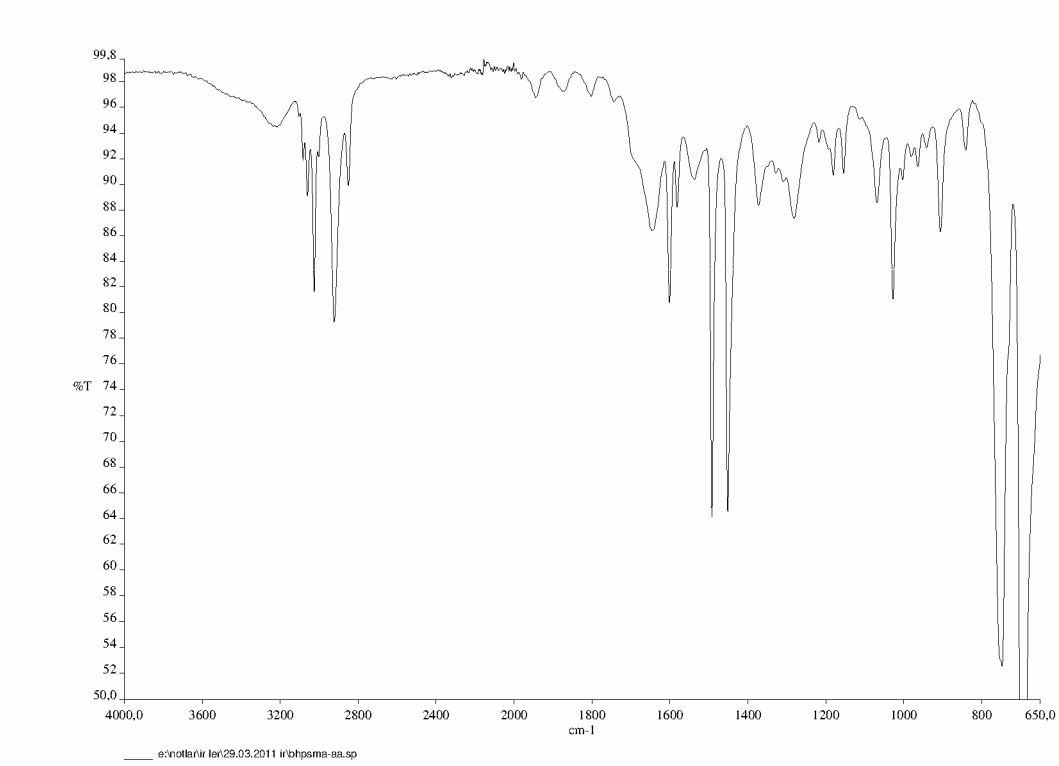
Şekil 6.3. Maleik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



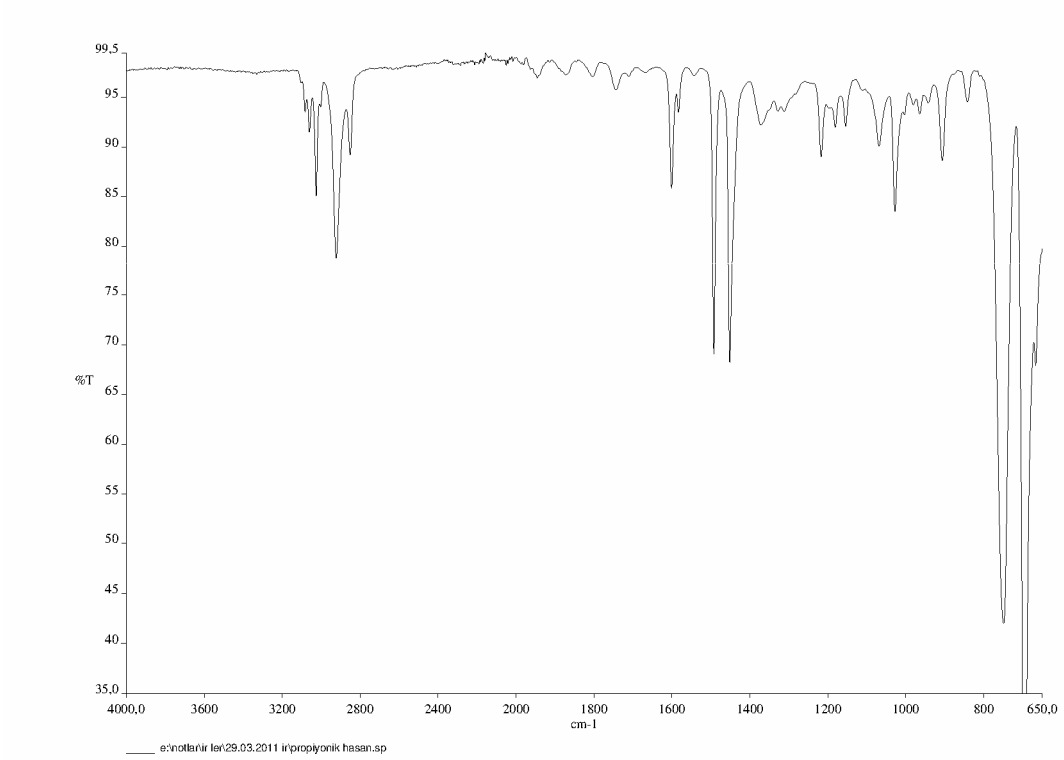
Şekil 6.4. Maleik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



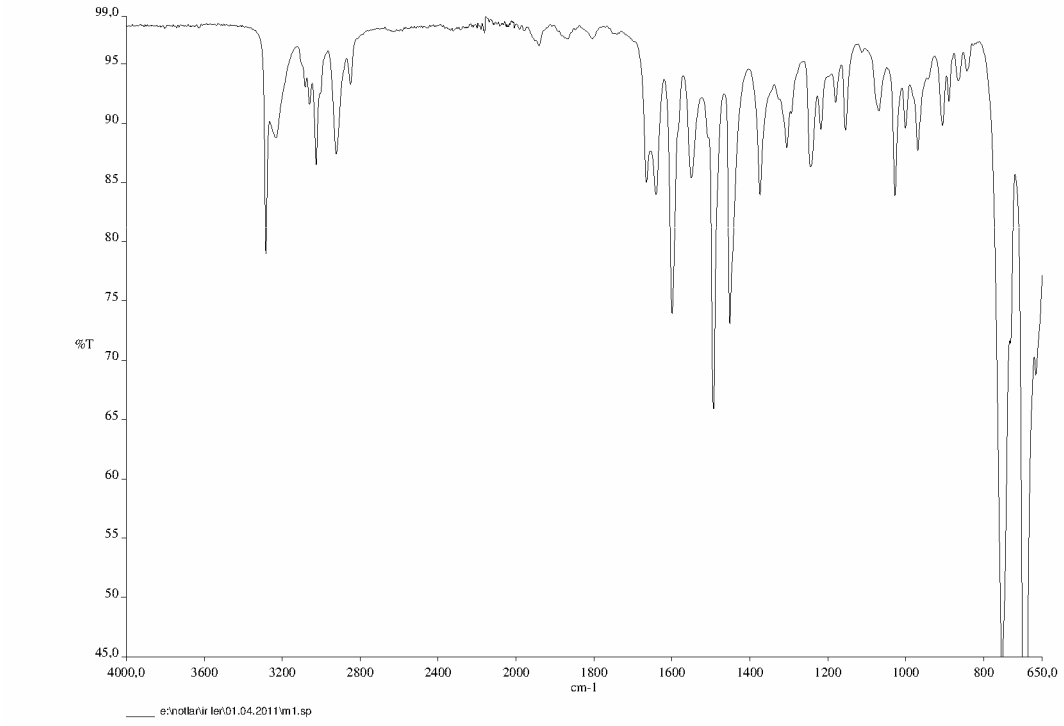
Şekil 6.5. Maleik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



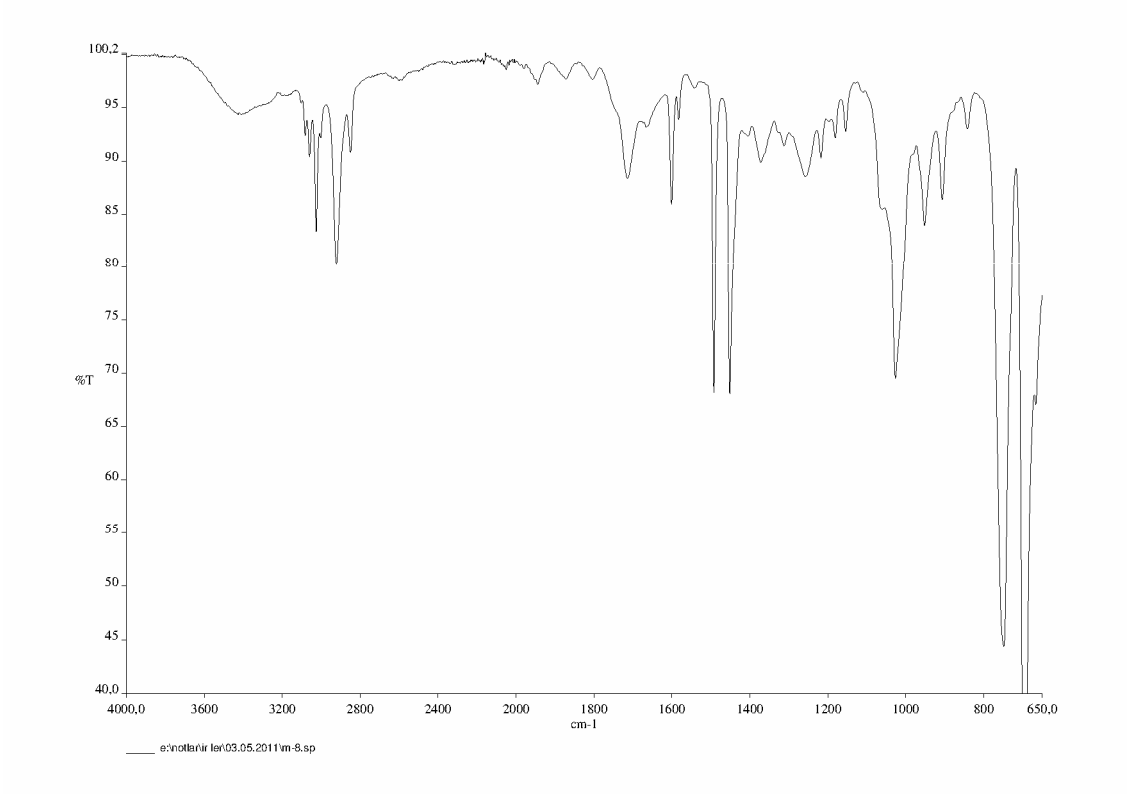
Şekil 6.6. Maleik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



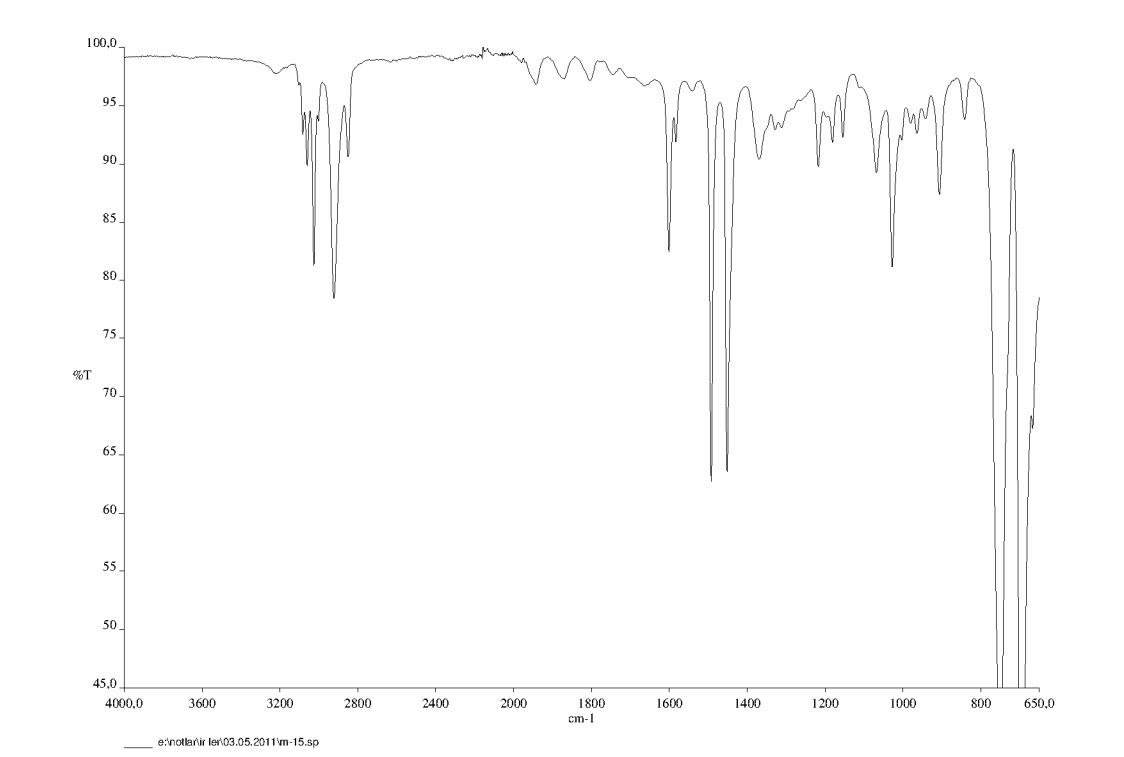
Şekil 6.7. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin FT-IR spektrumu



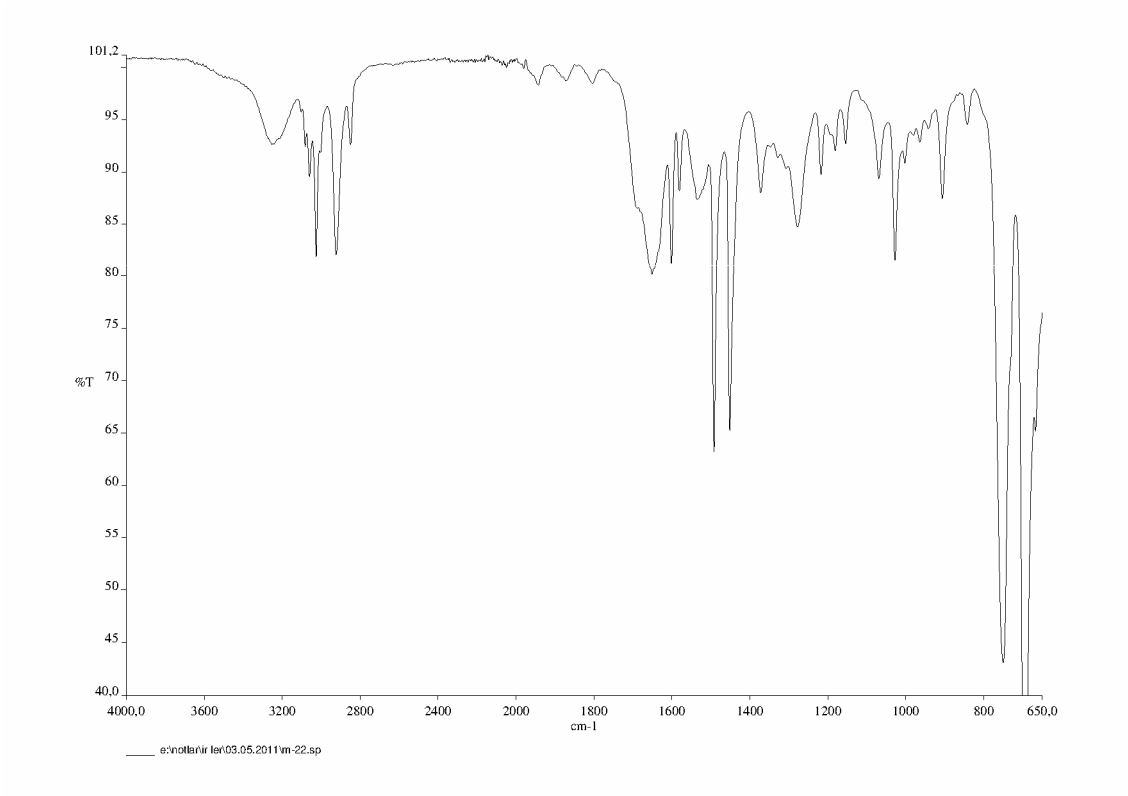
Şekil 6.8. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



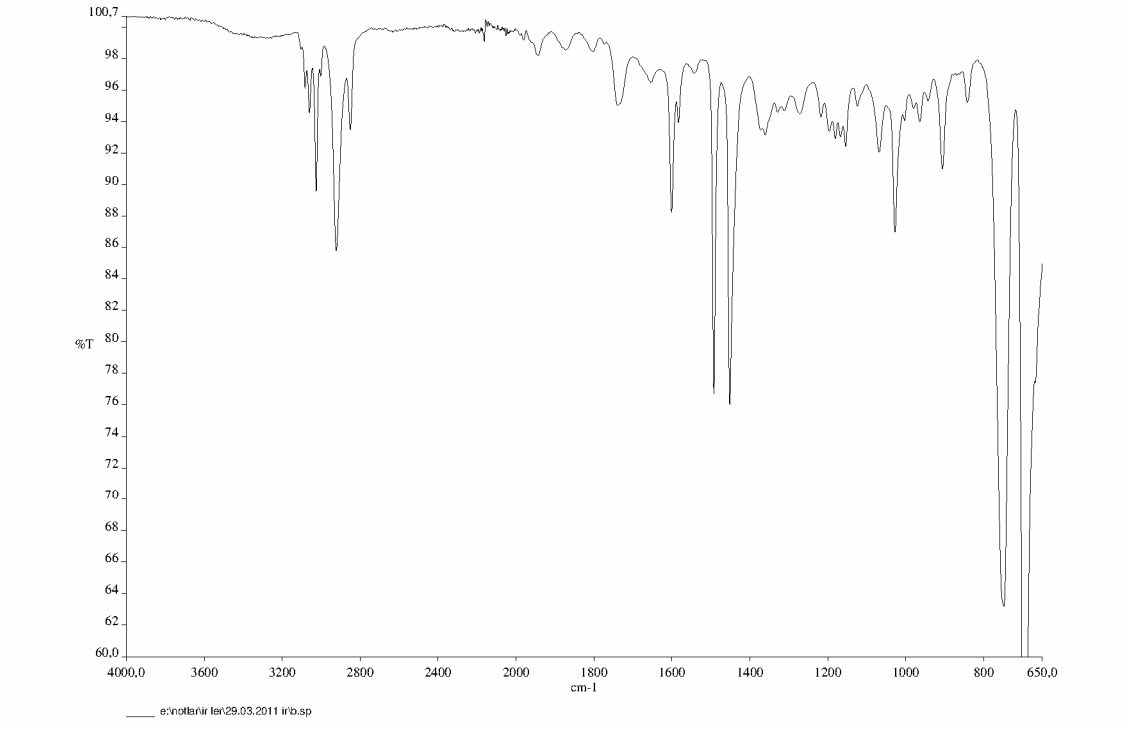
Şekil 6.9. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



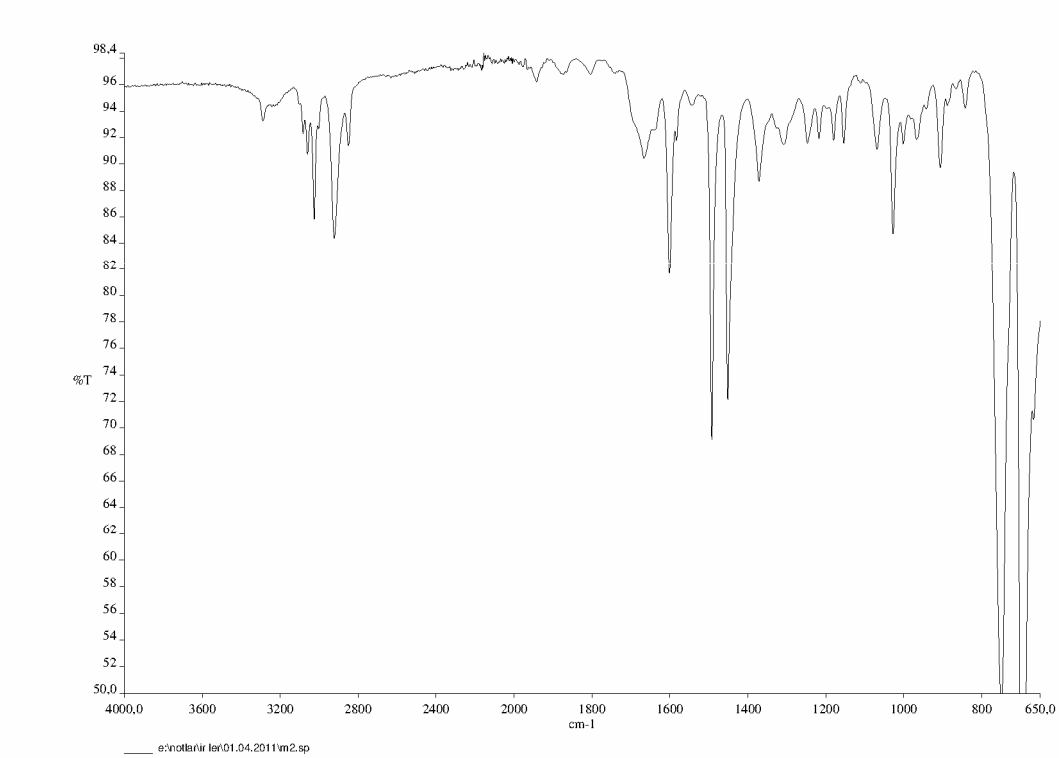
Şekil 6.10. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



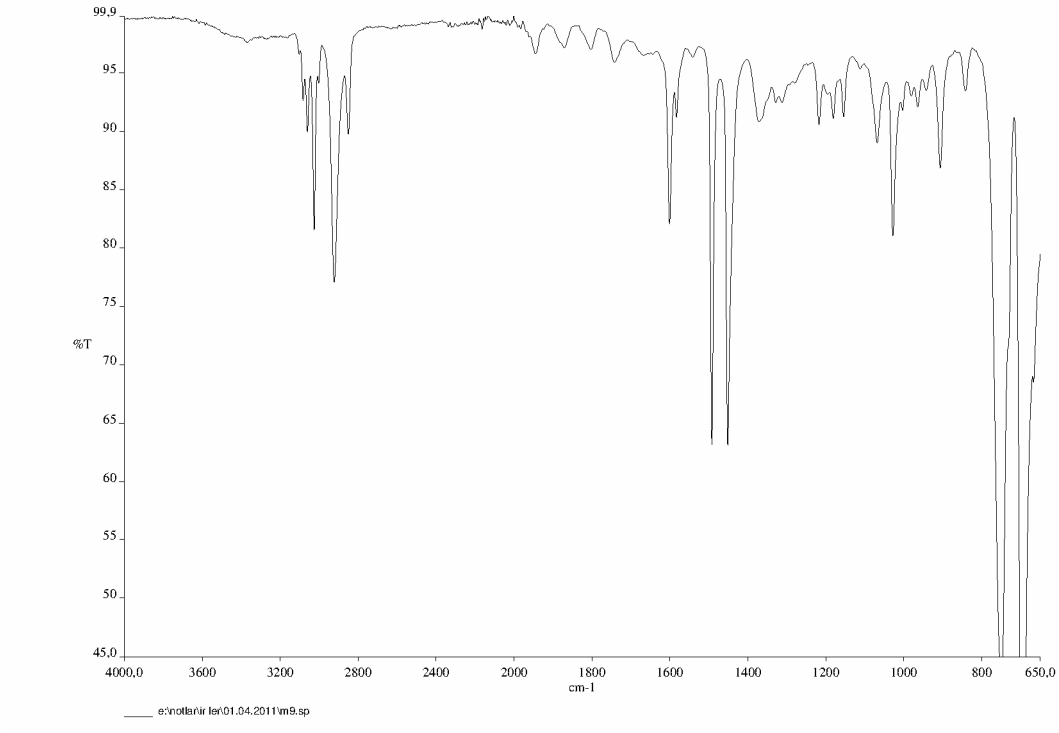
Şekil 6.11. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



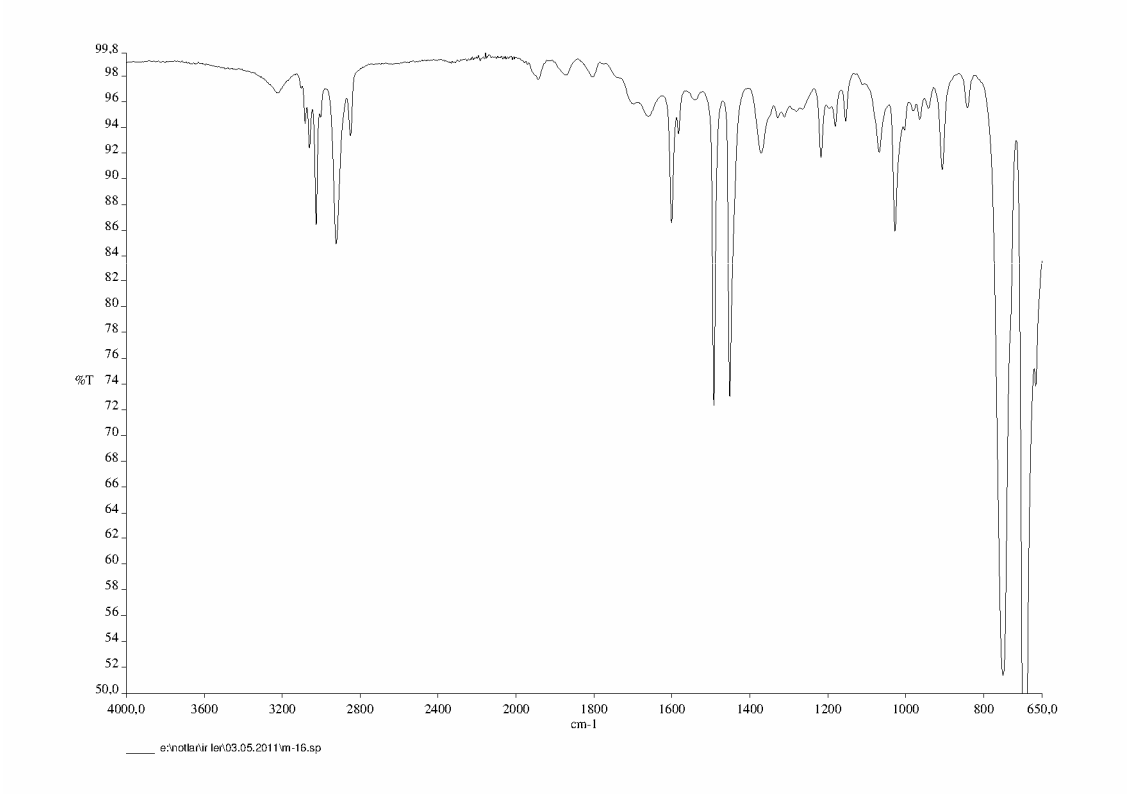
Şekil 6.12. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin FT-IR spektrumu



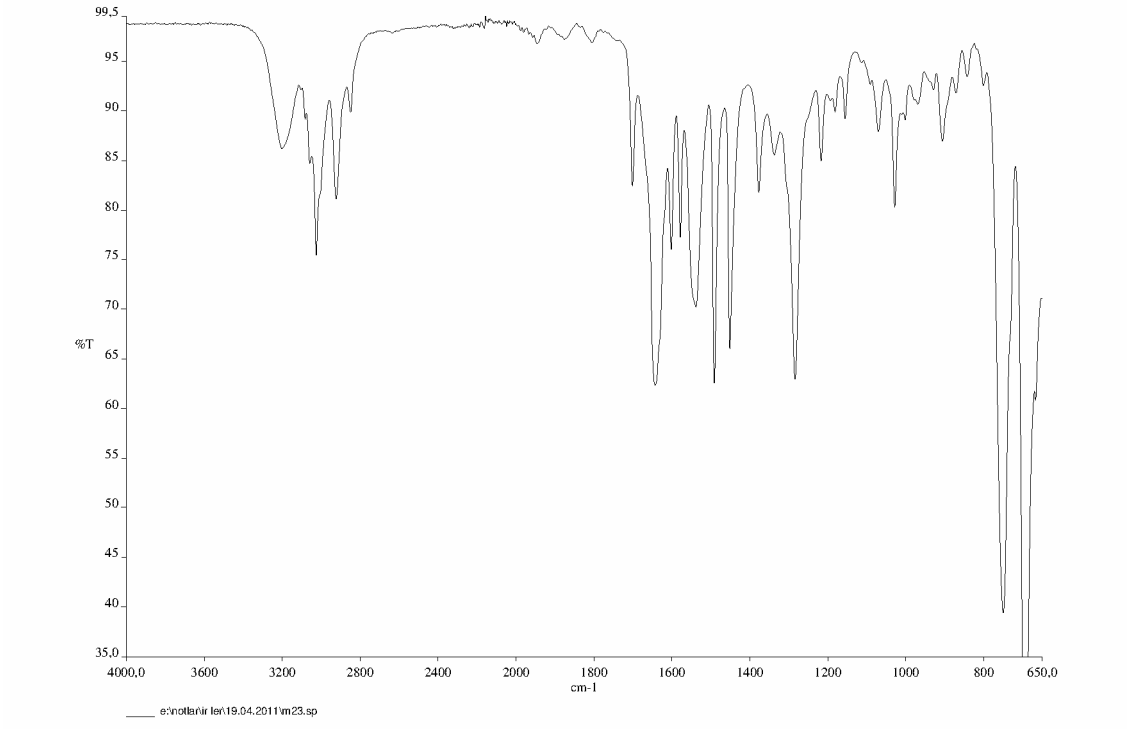
Şekil 6.13. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



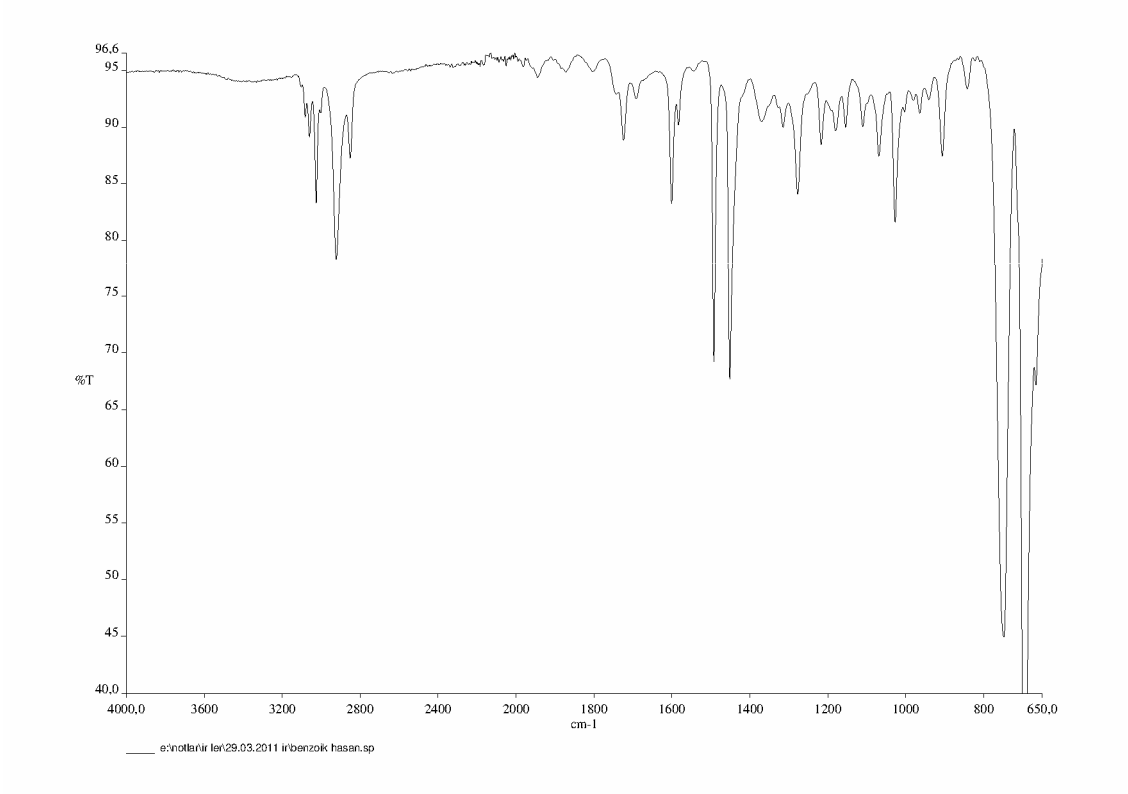
Şekil 6.14. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



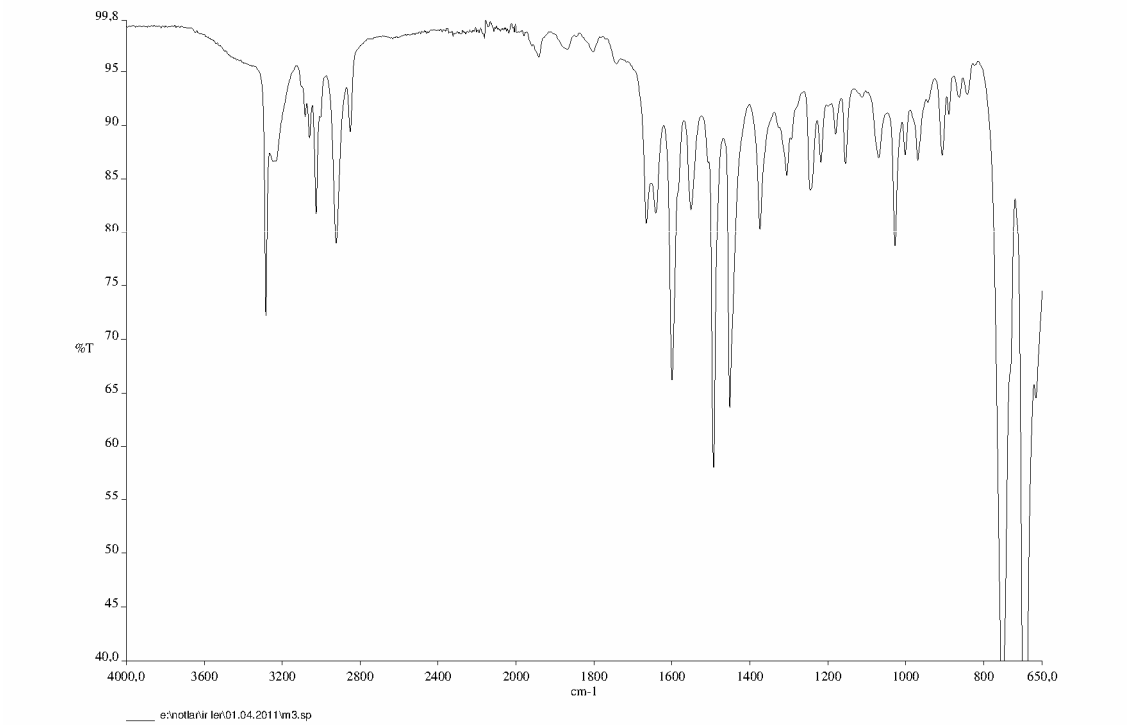
Şekil 6.15. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



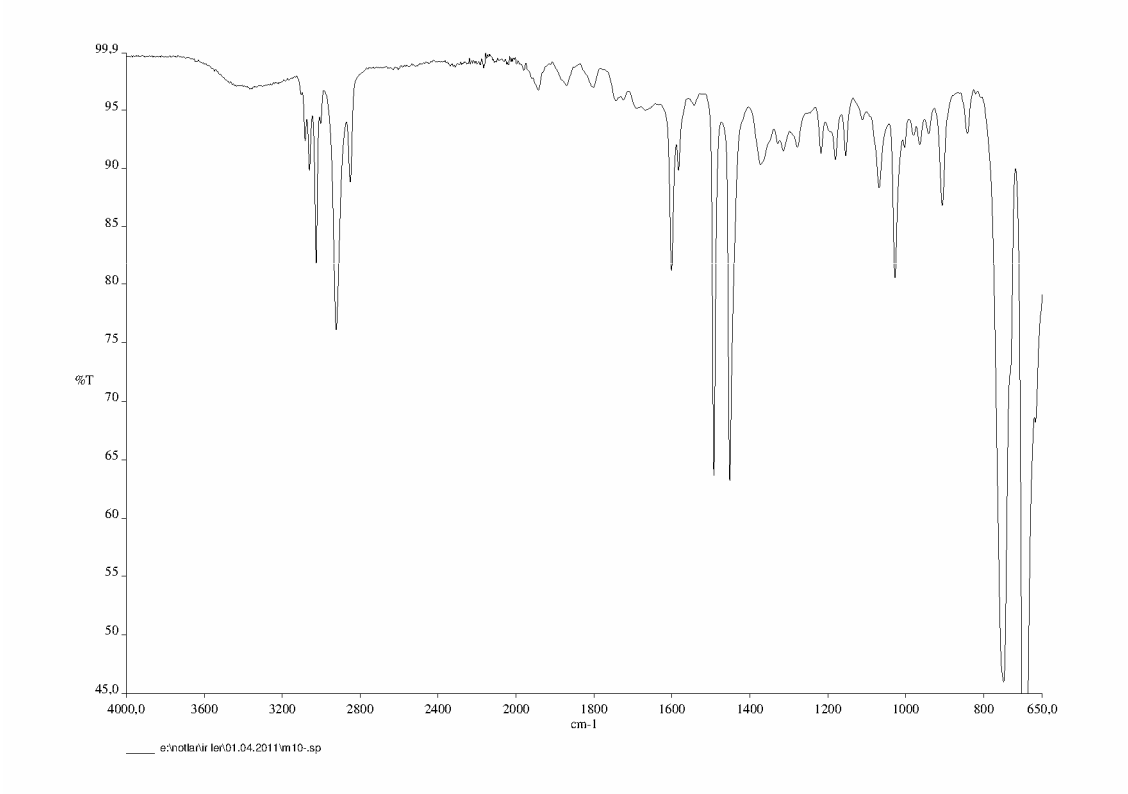
Şekil 6.16. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



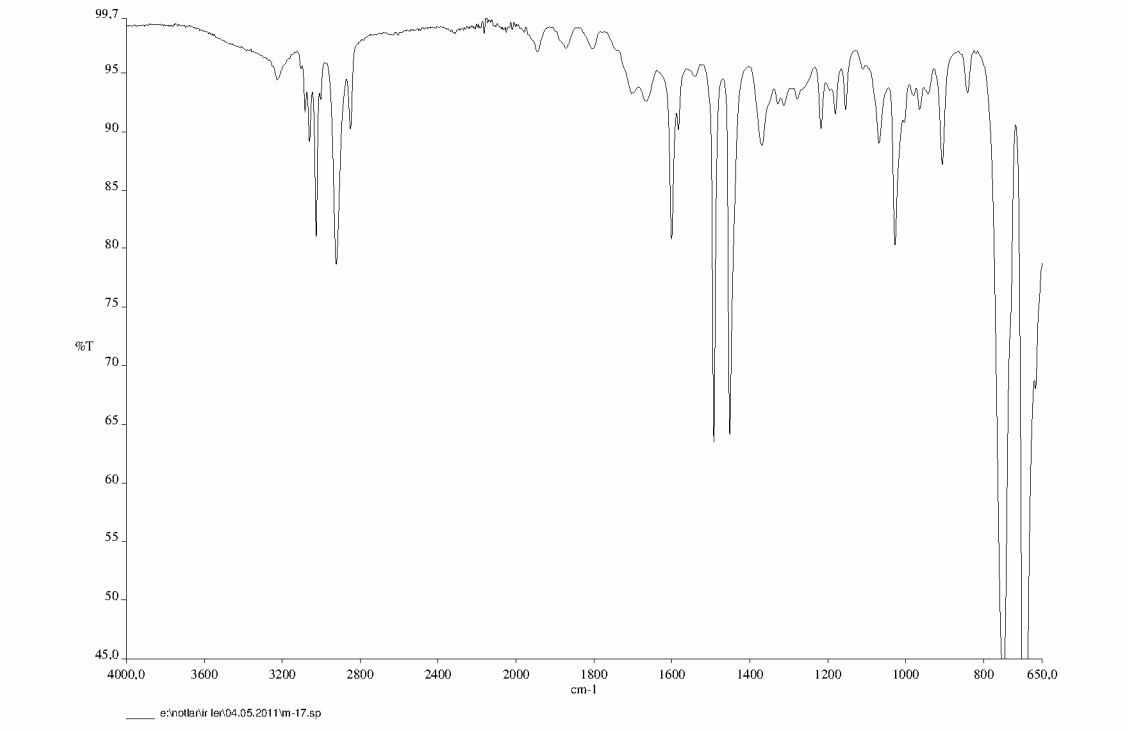
Şekil 6.17. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin FT-IR spektrumu



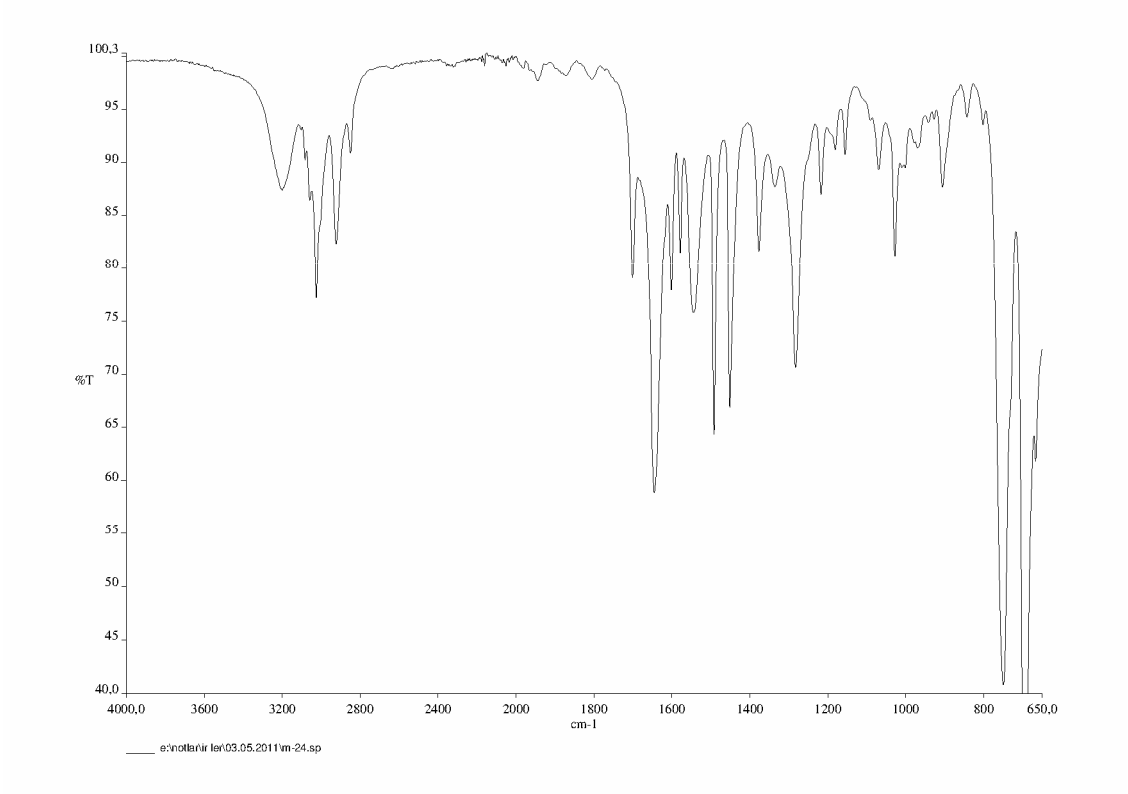
Şekil 6.18. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



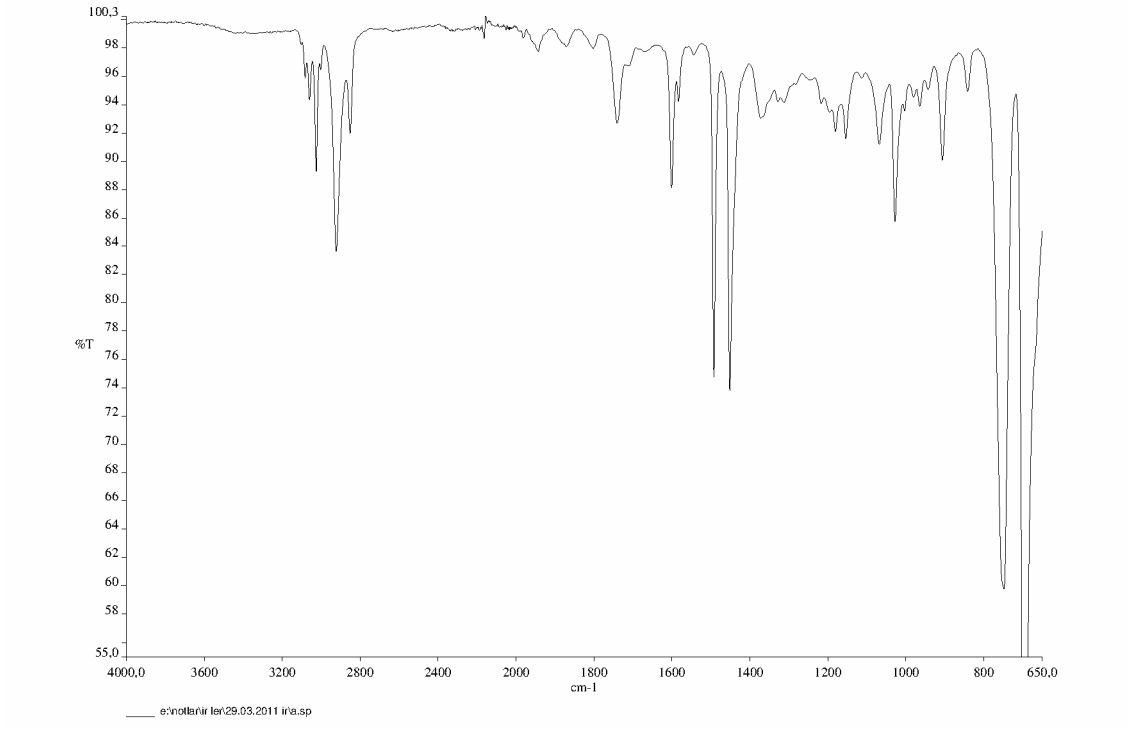
Şekil 6.19. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



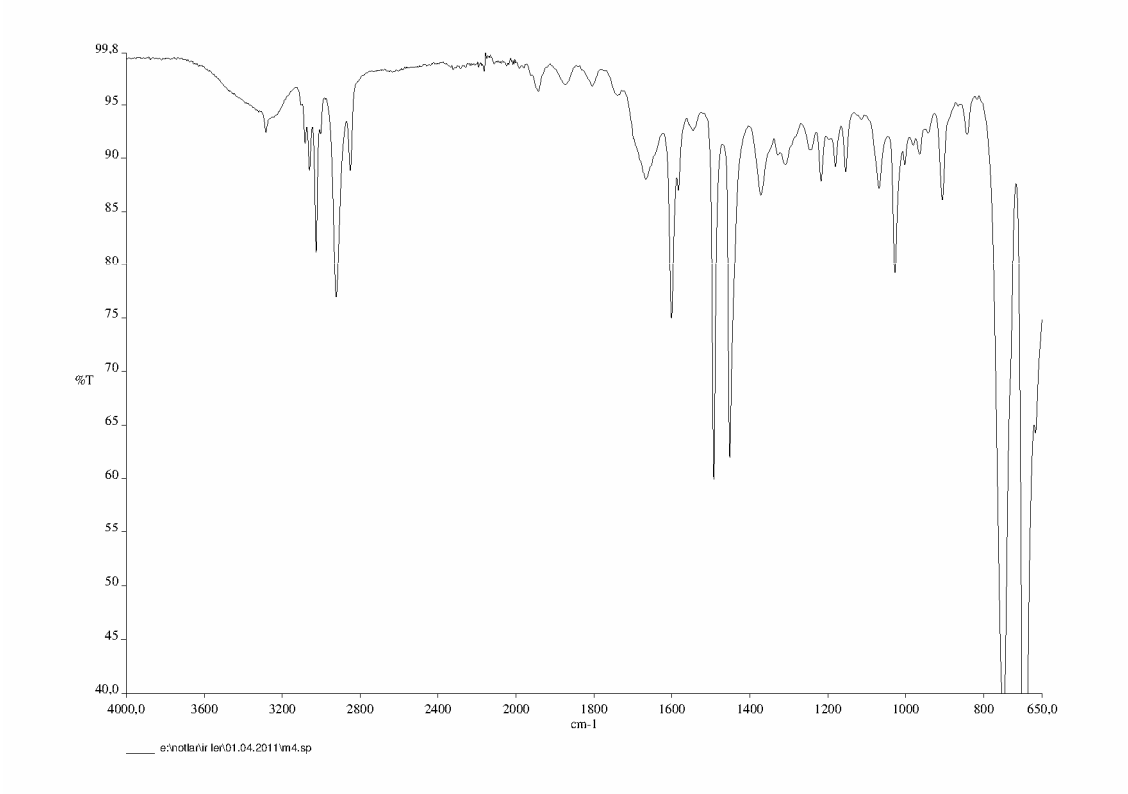
Şekil 6.20. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



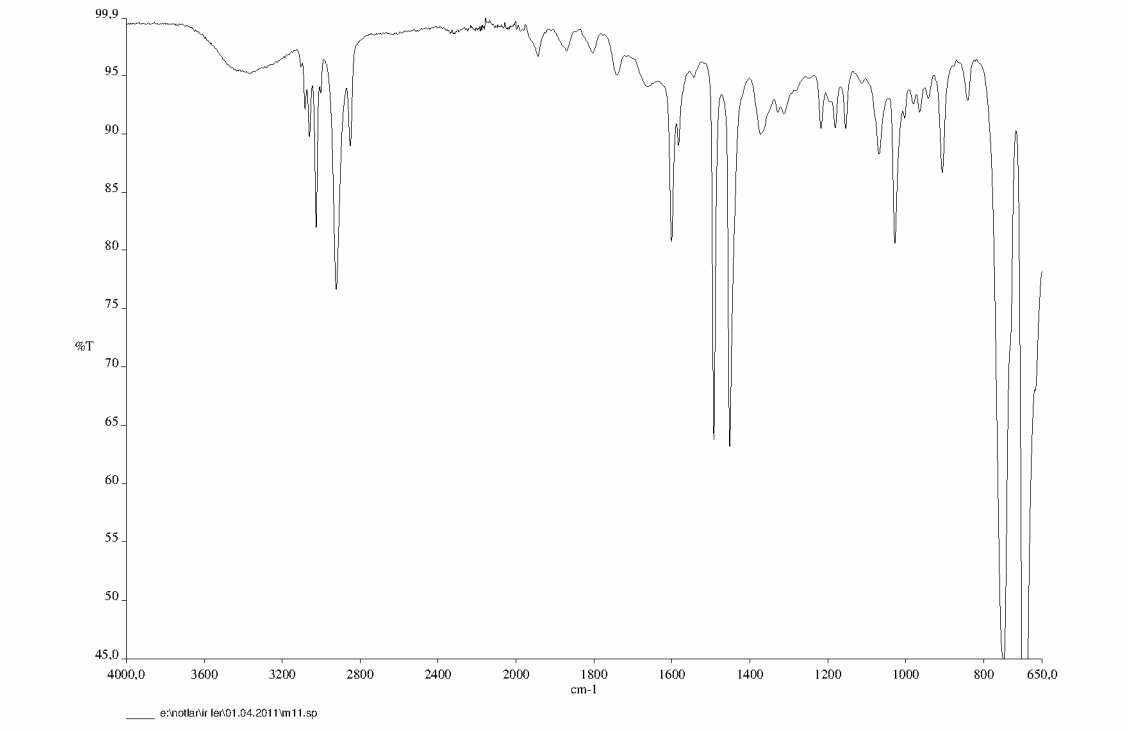
Şekil 6.21. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



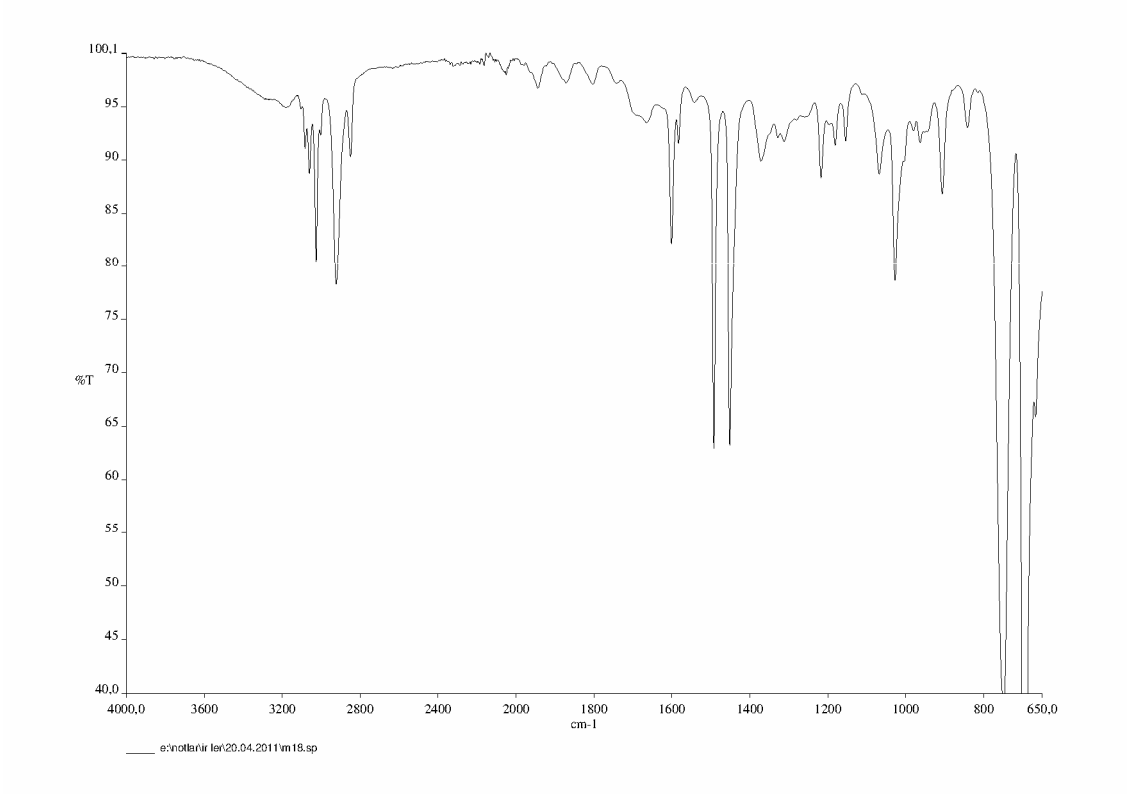
Şekil 6.22. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin FT-IR spektrumu



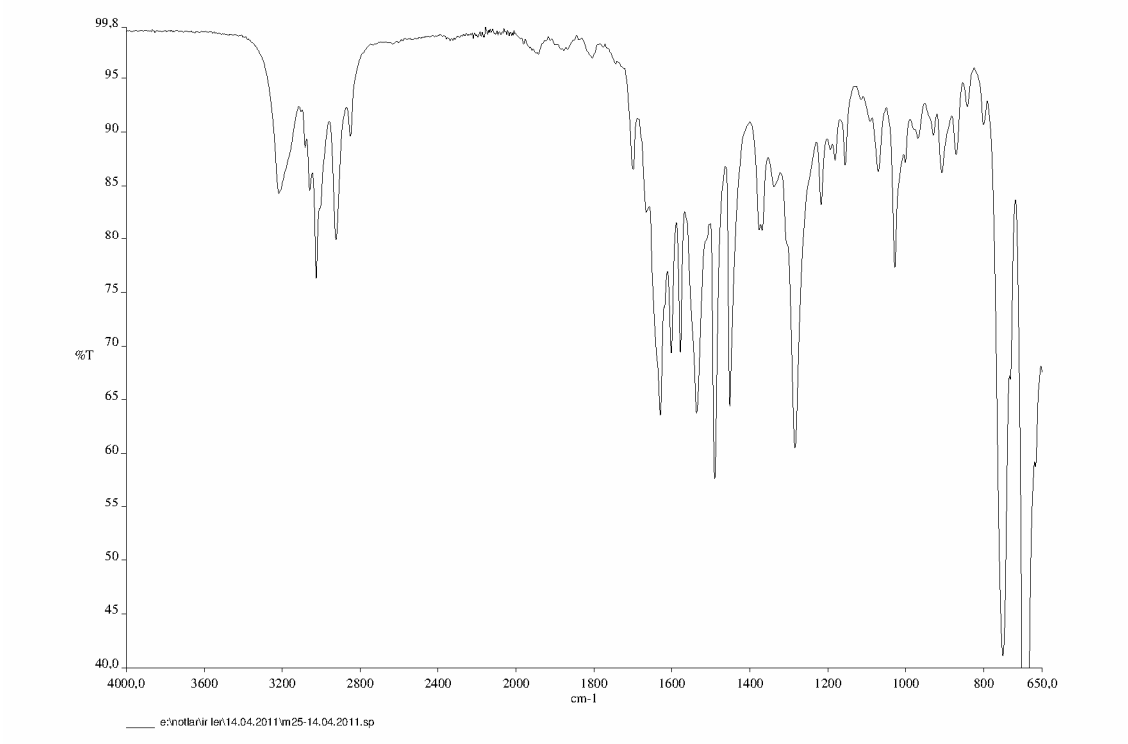
Şekil 6.23. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



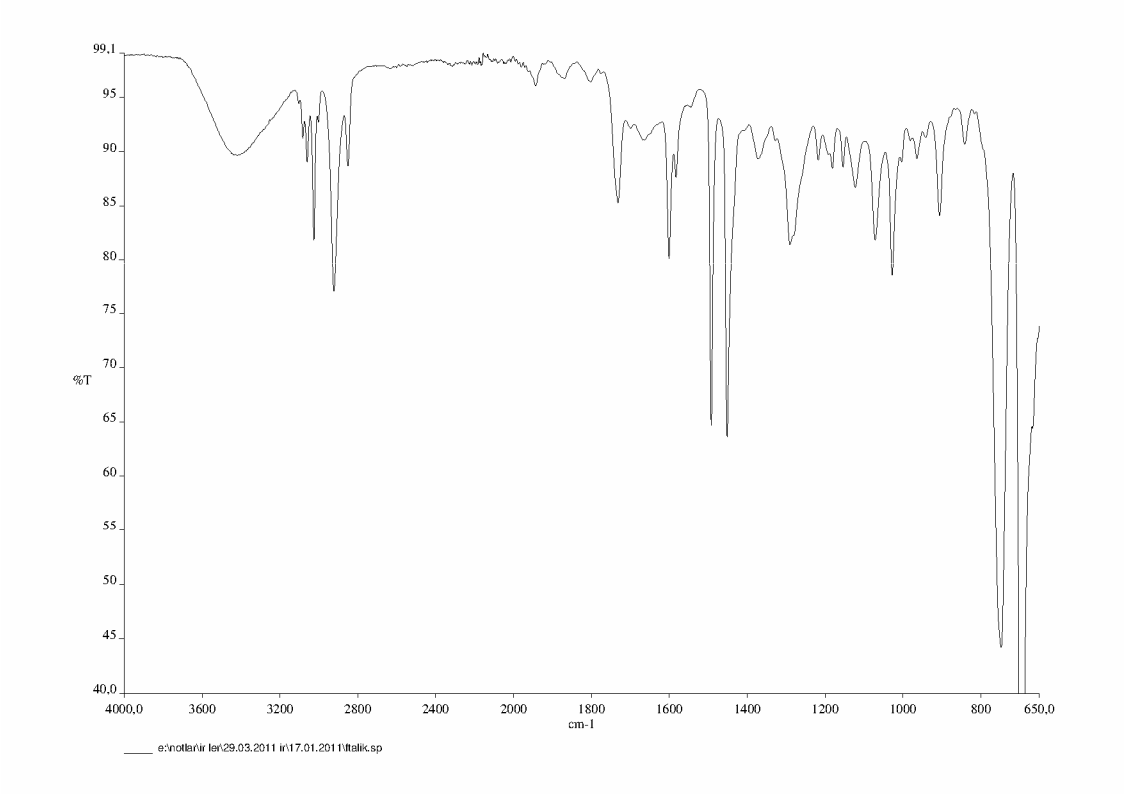
Şekil 6.24. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



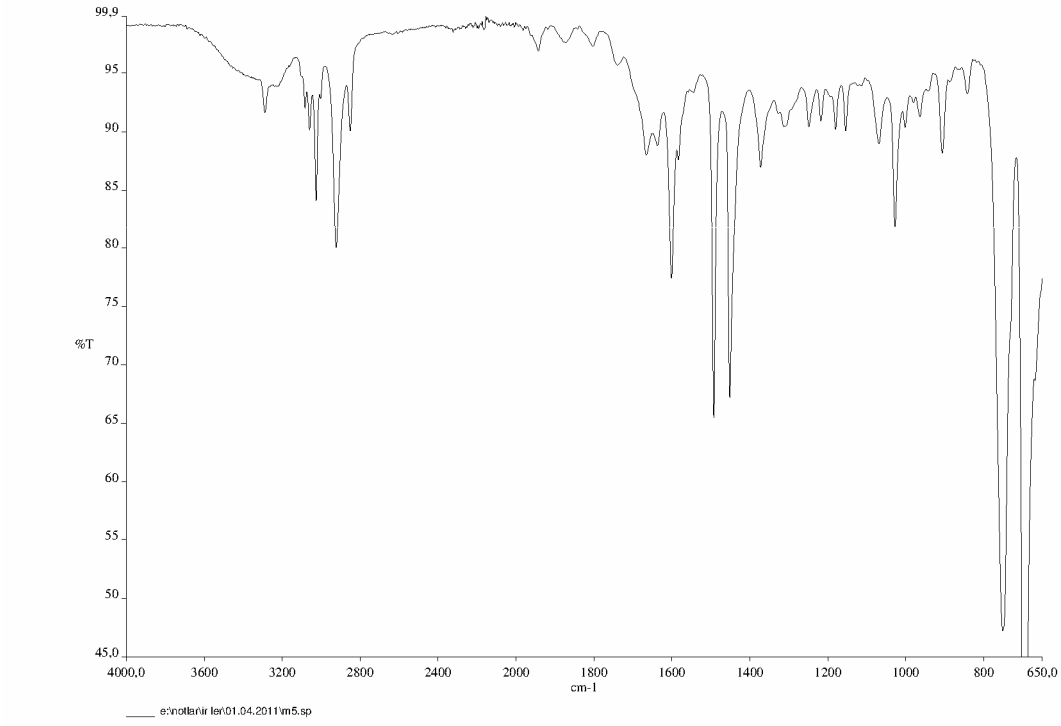
Şekil 6.25. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



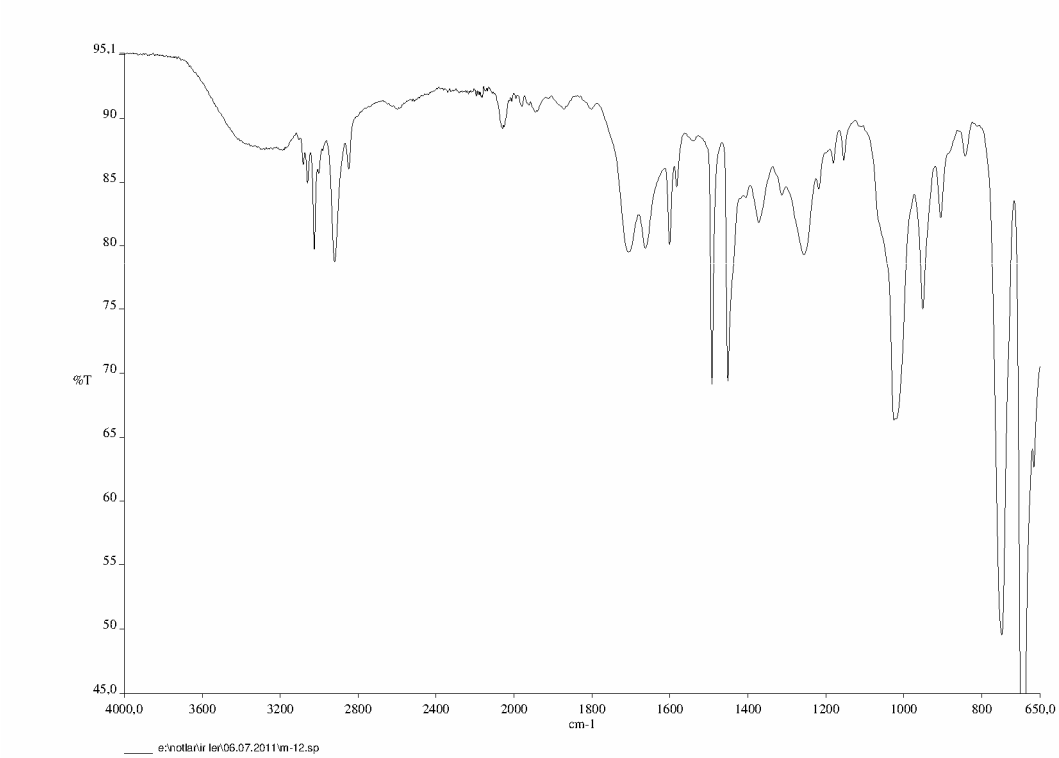
Şekil 6.26. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



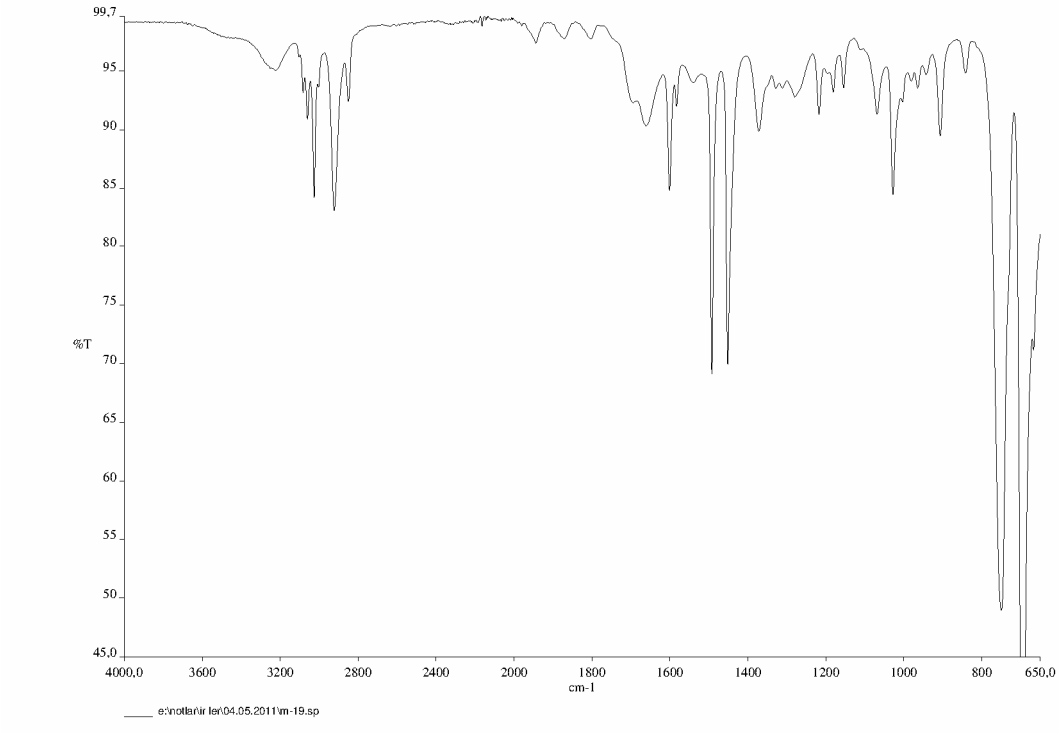
Şekil 6.27. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin FT-IR spektrumu



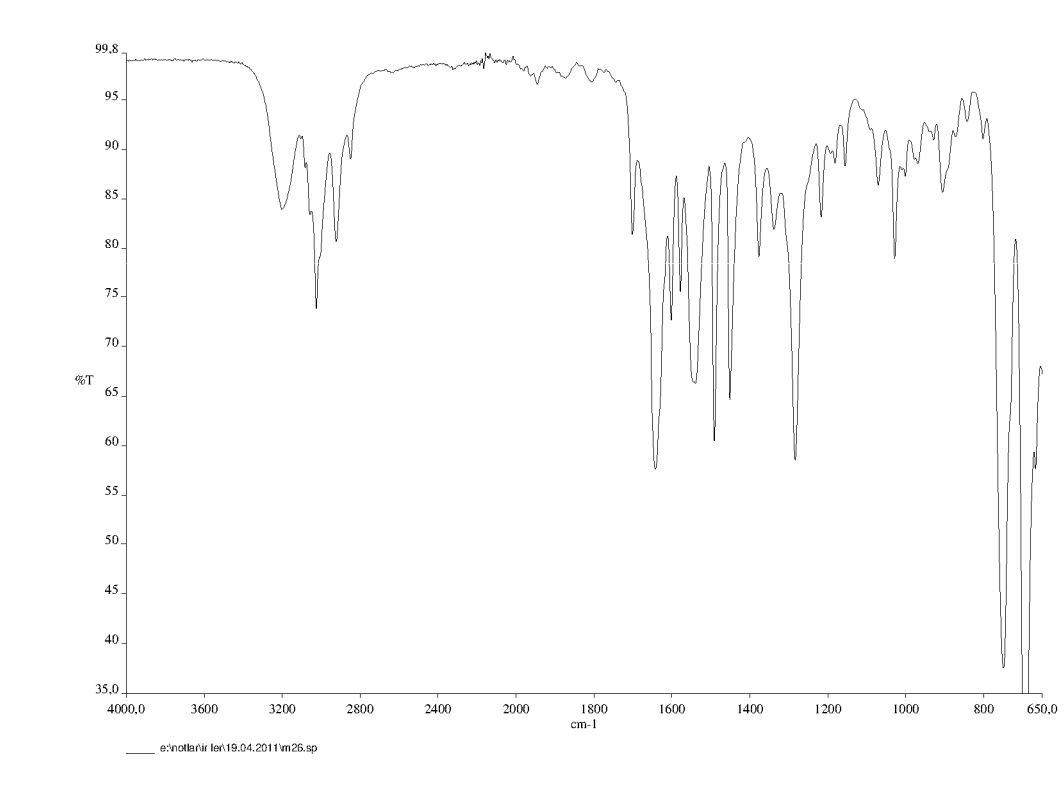
Şekil 6.28. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



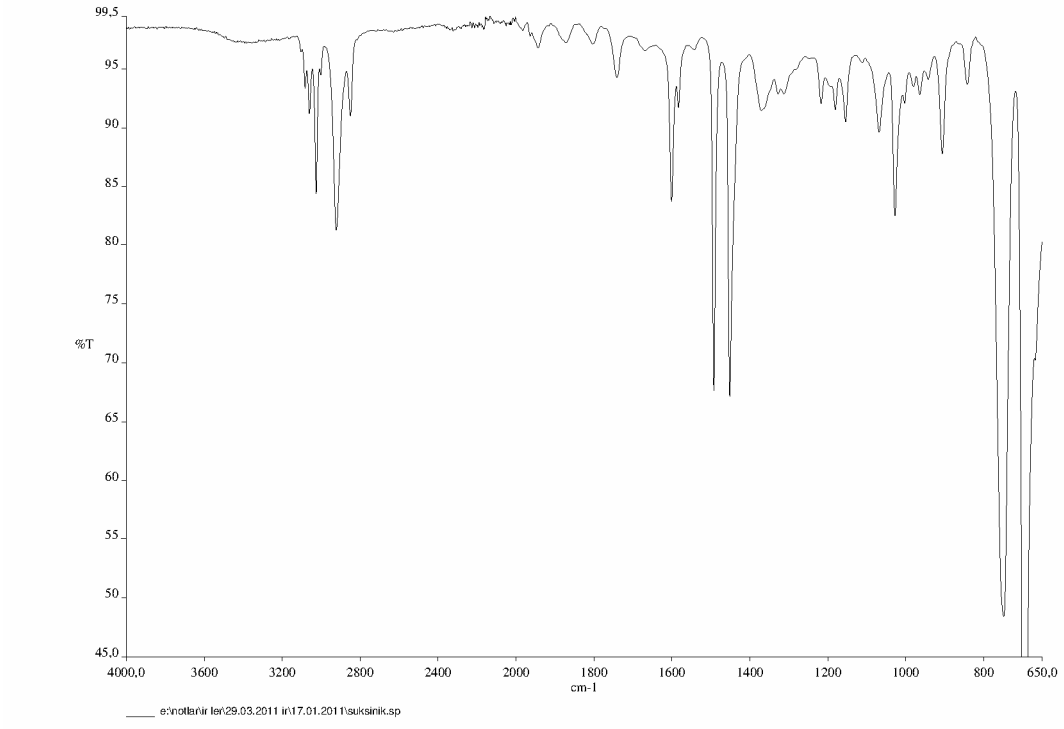
Şekil 6.29. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



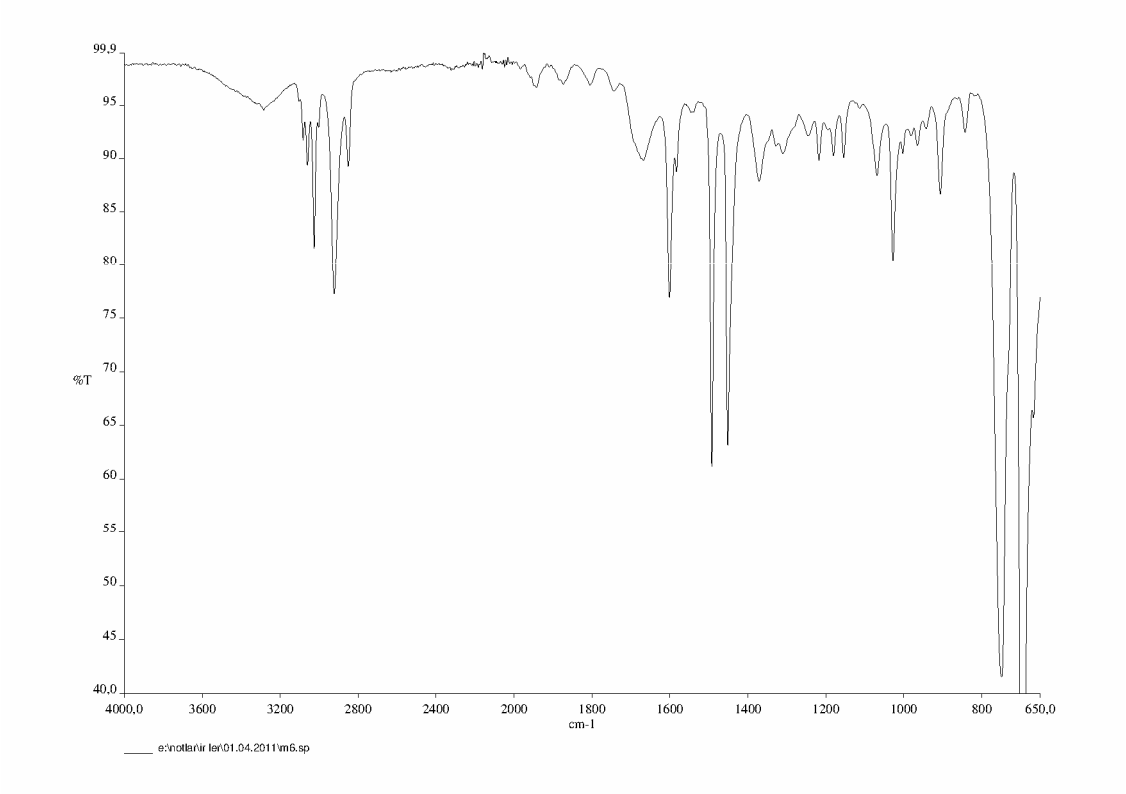
Şekil 6.30. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



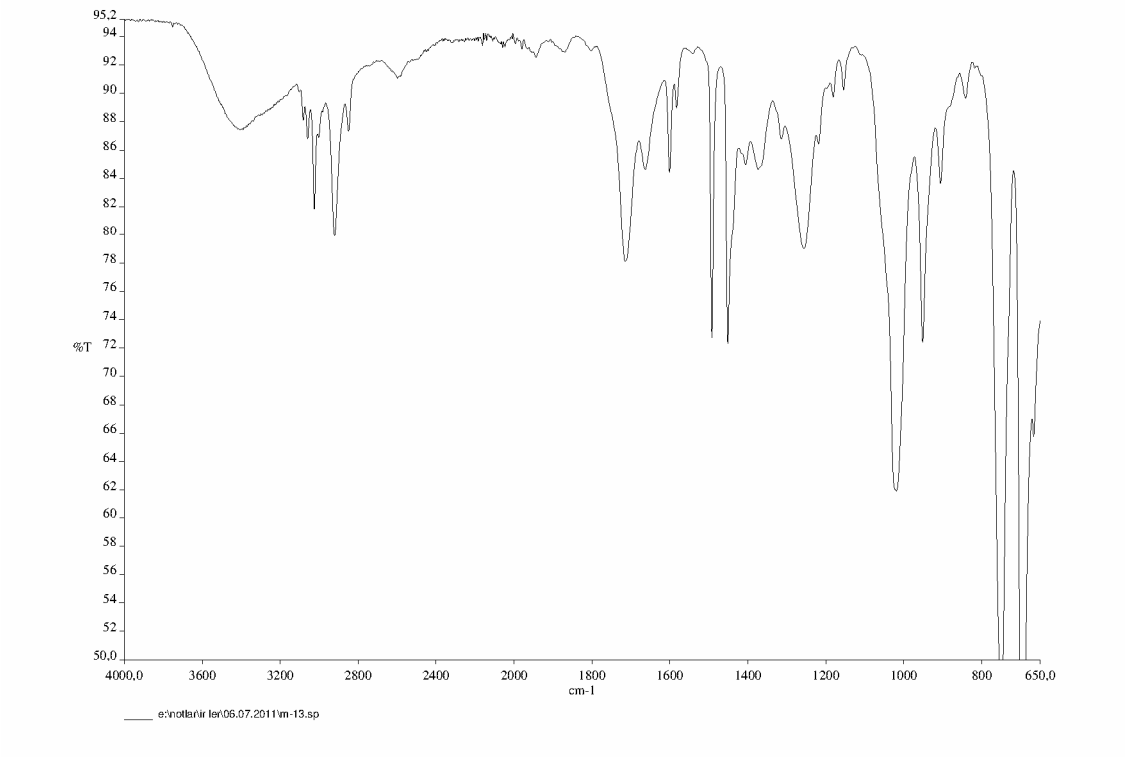
Şekil 6.31. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



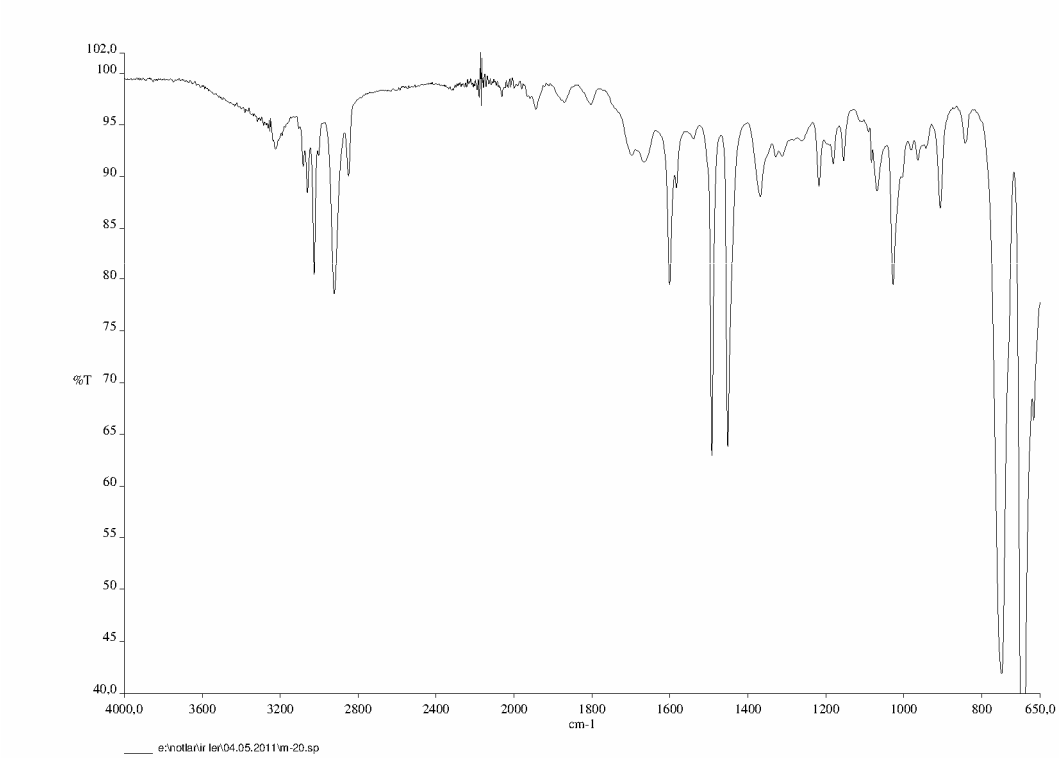
Şekil 6.32. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin FT-IR spektrumu



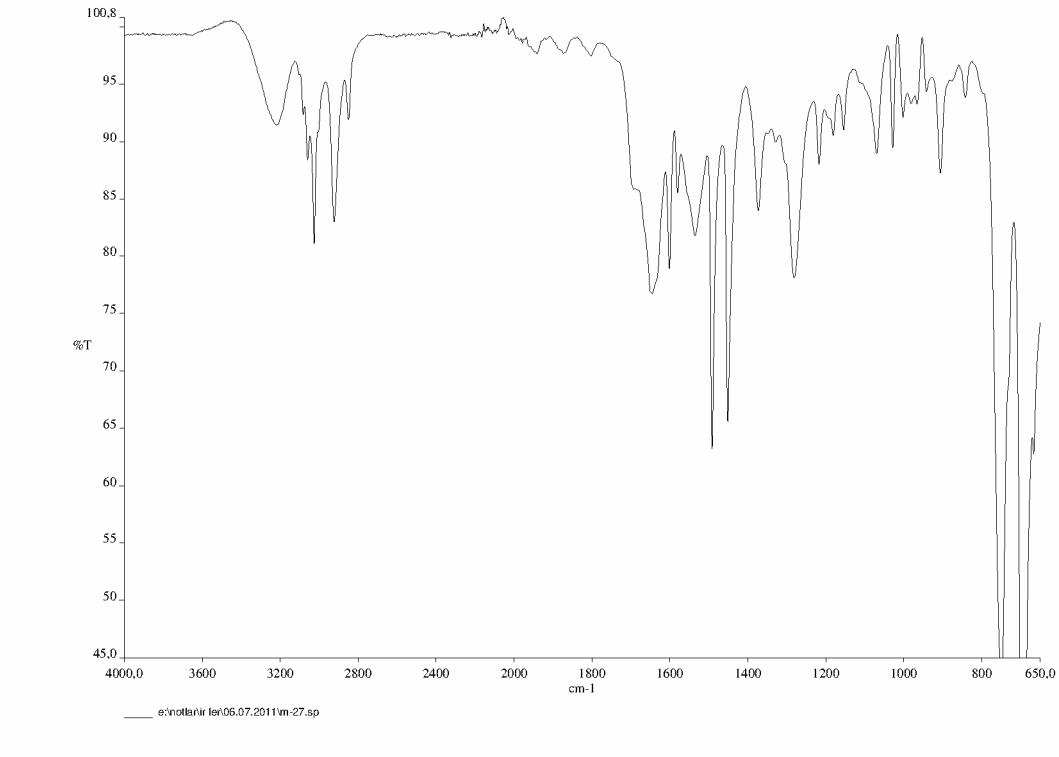
Şekil 6.33. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



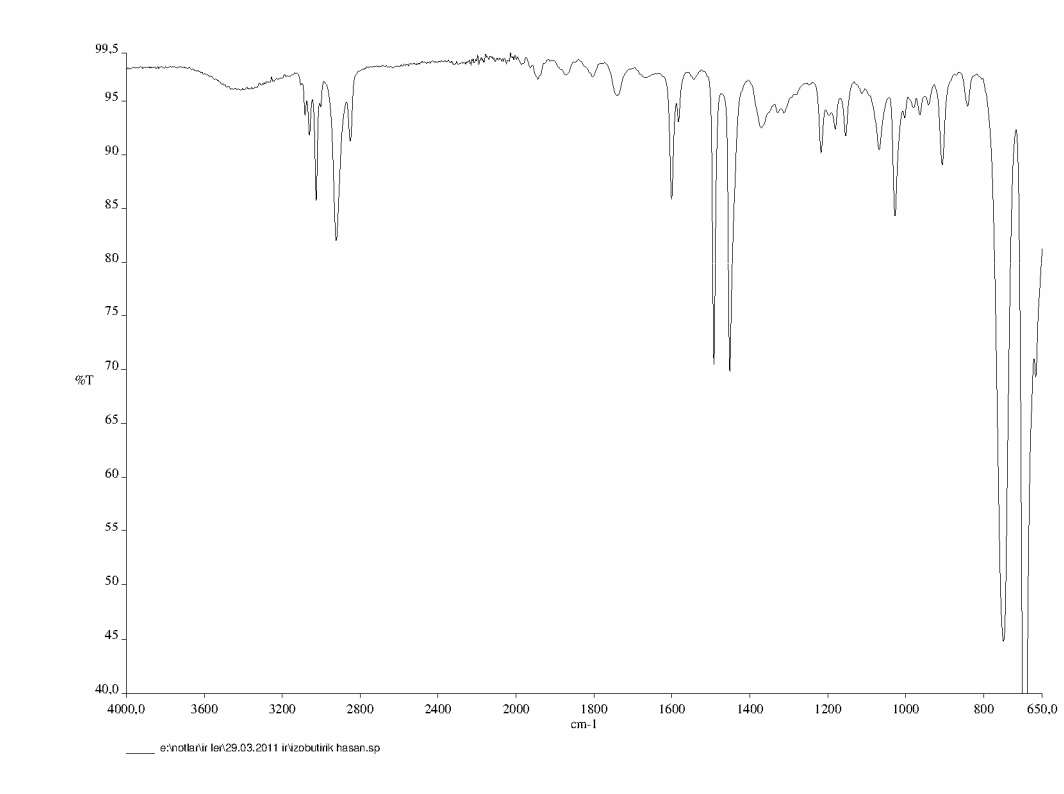
Şekil 6.34. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



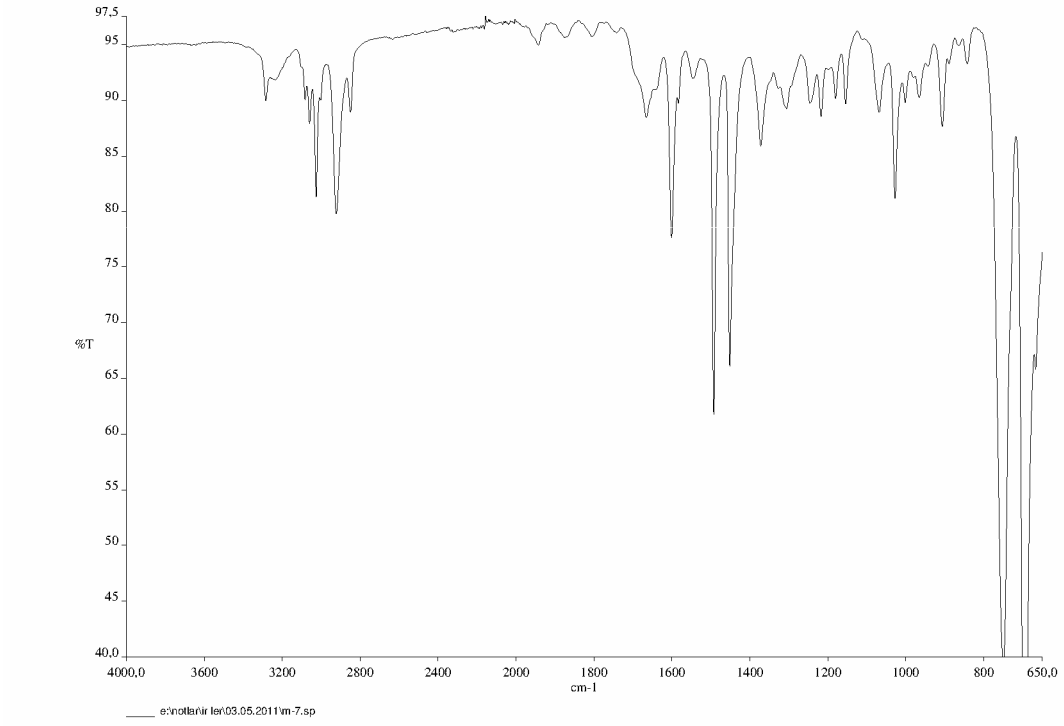
Şekil 6.35. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



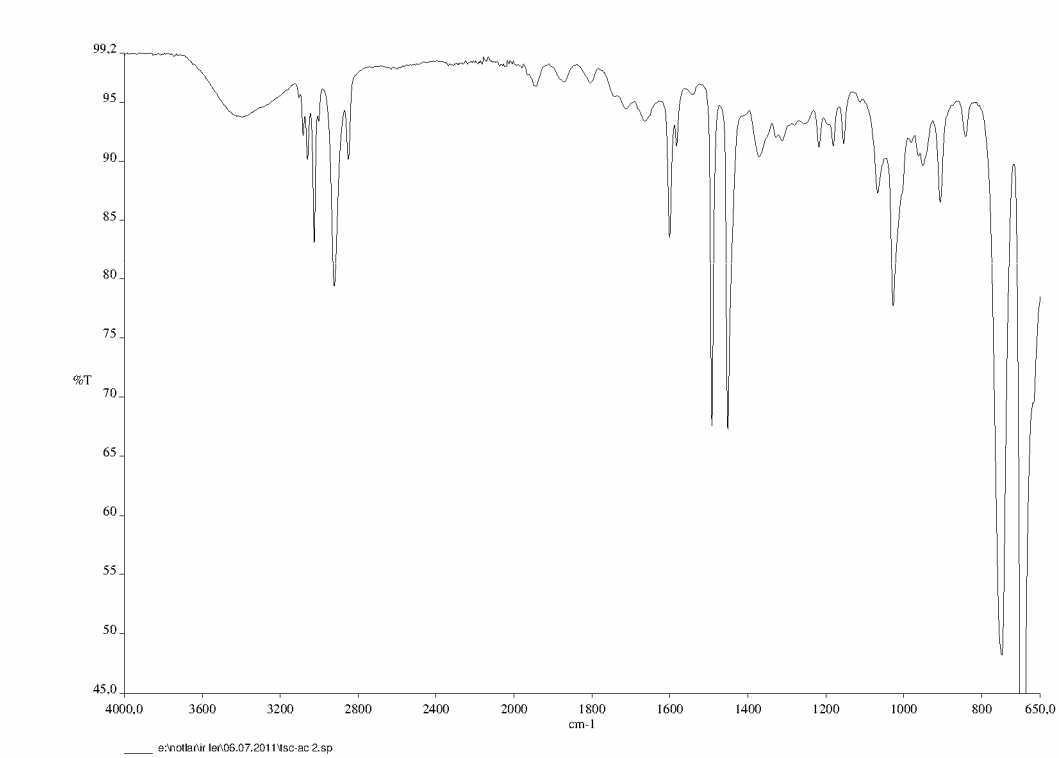
Şekil 6.36. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



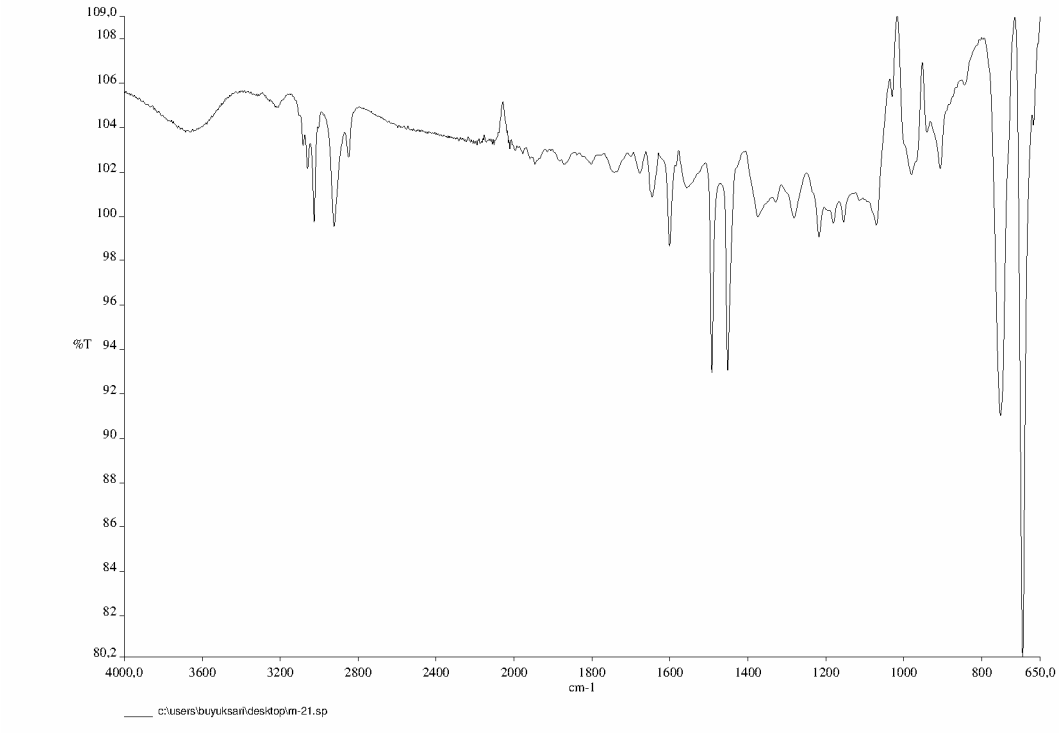
Şekil 6.37. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin FT-IR spektrumu



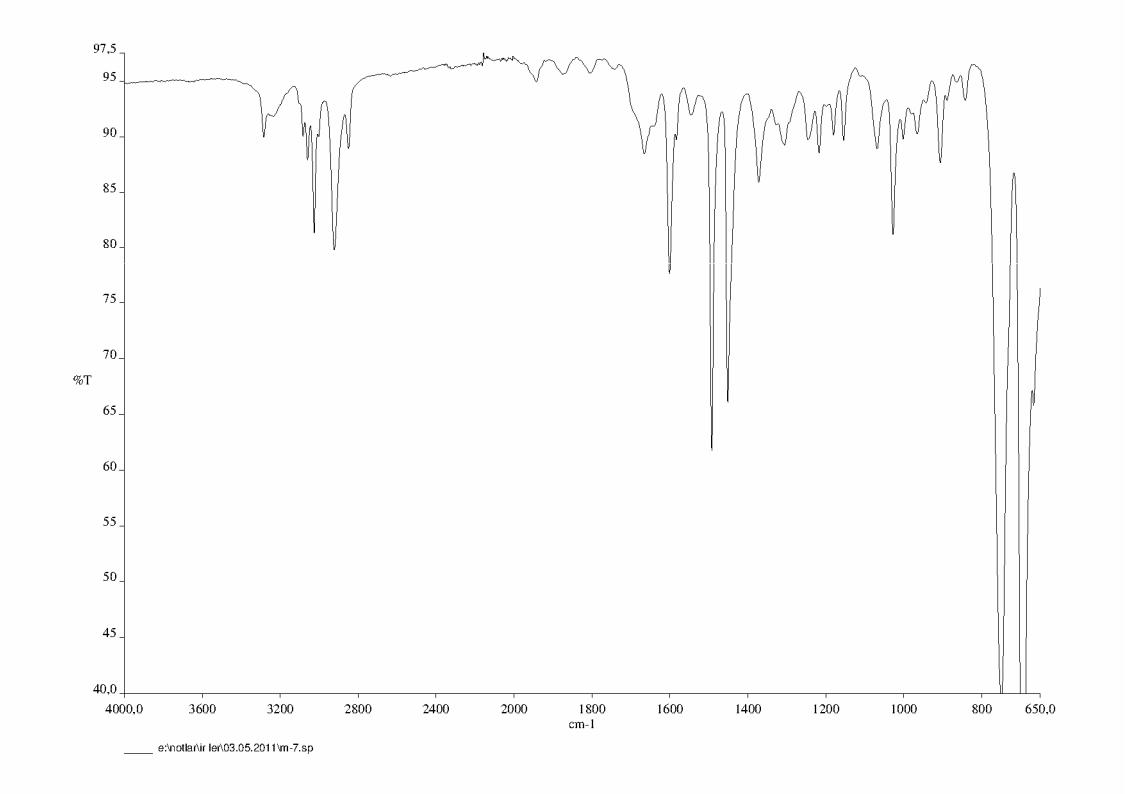
Şekil 6.38. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 6.39. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

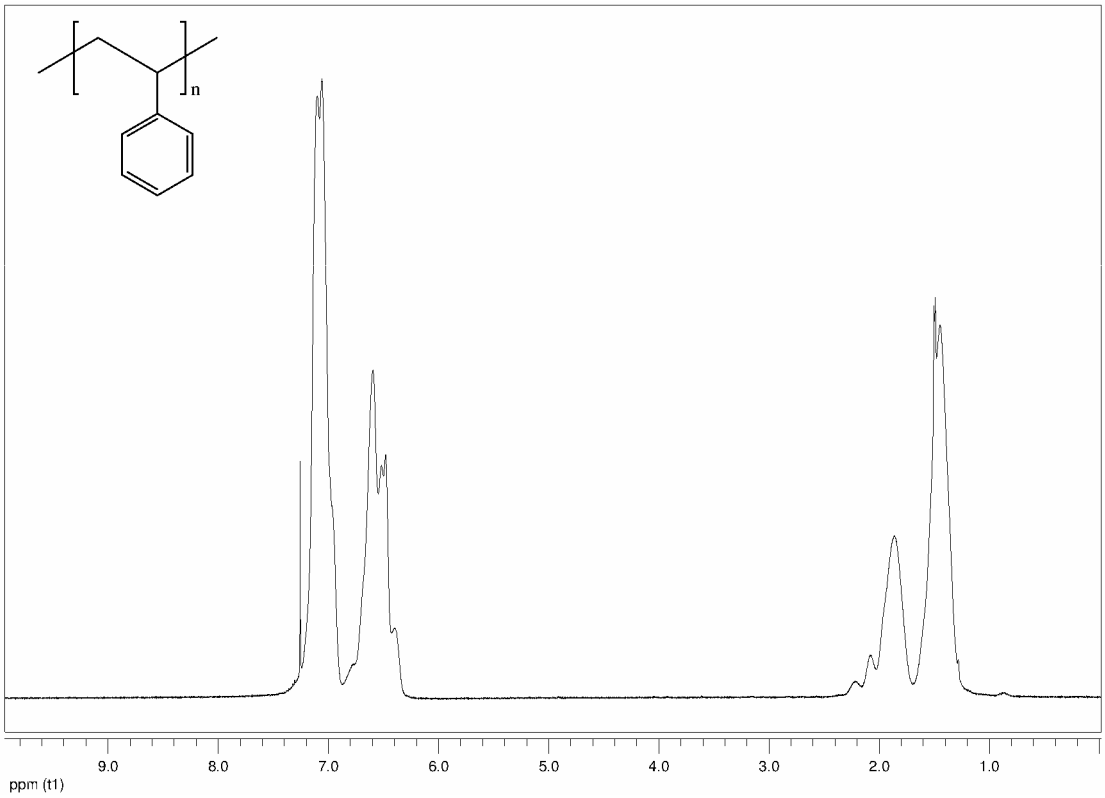


Şekil 6.40. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

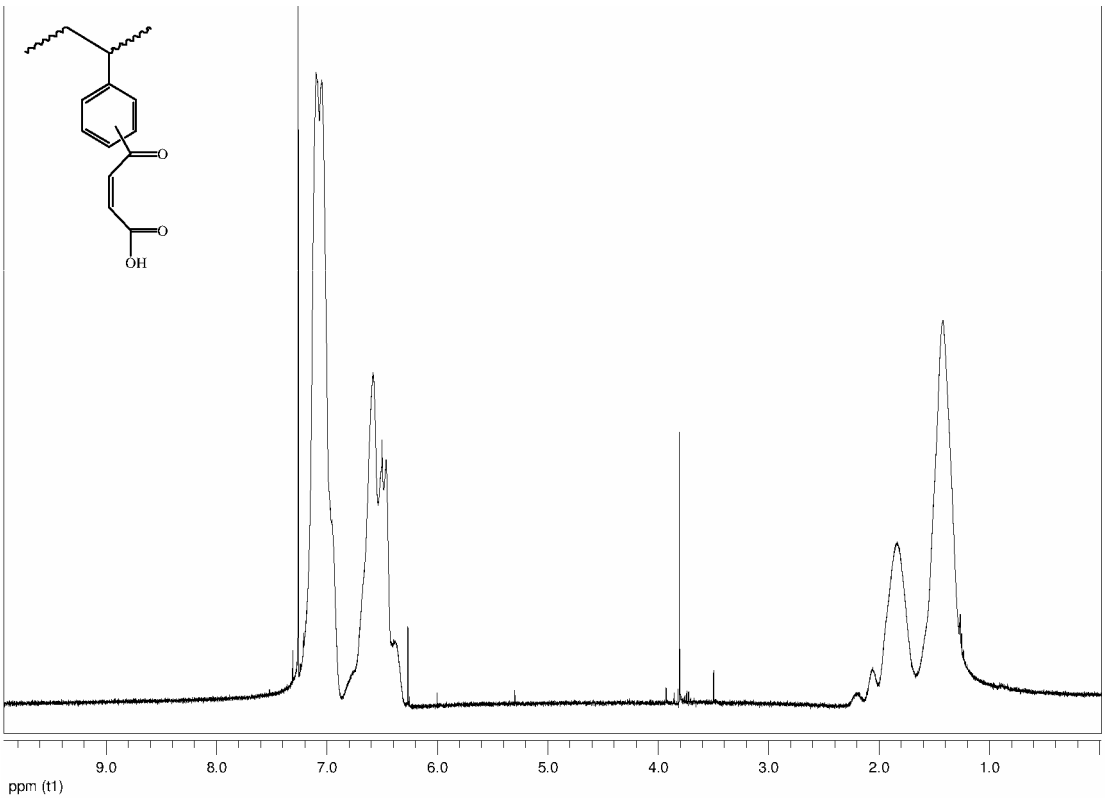


Şekil 6.41. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

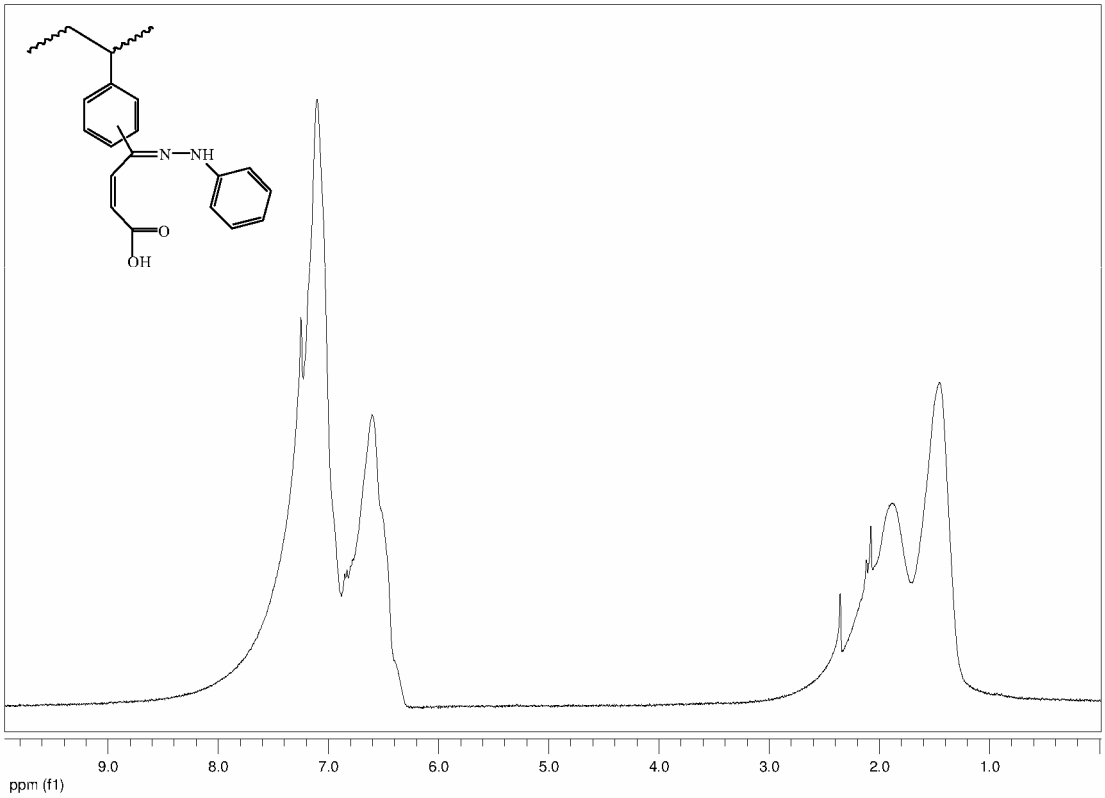
EK-2 ^{1}H-NMR Spektrumları



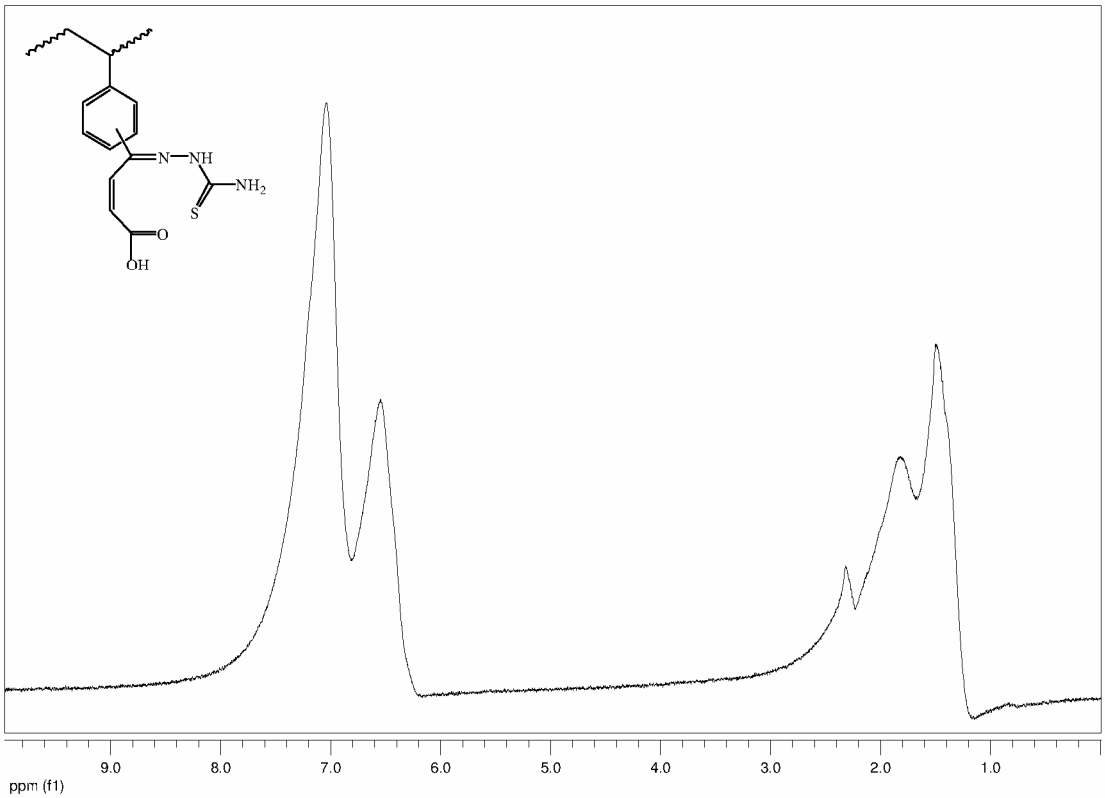
Şekil 7.1. Polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



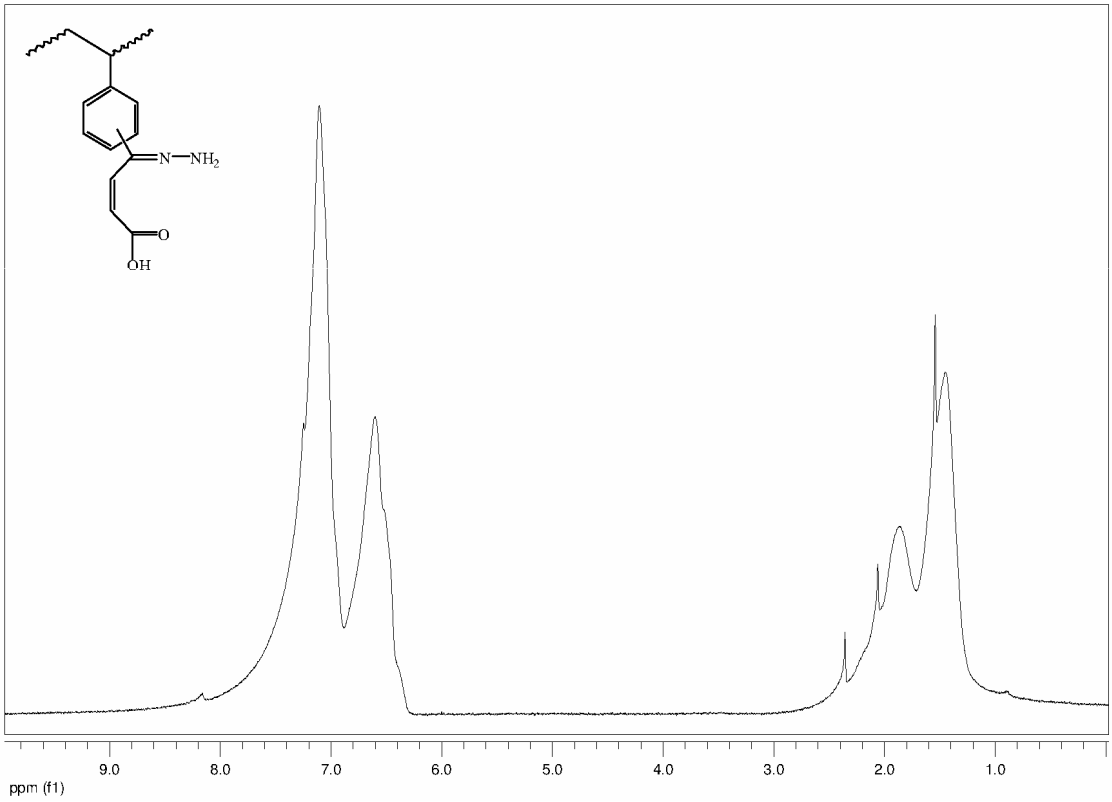
Şekil 7.2. Maleik anhidrit bağlı polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



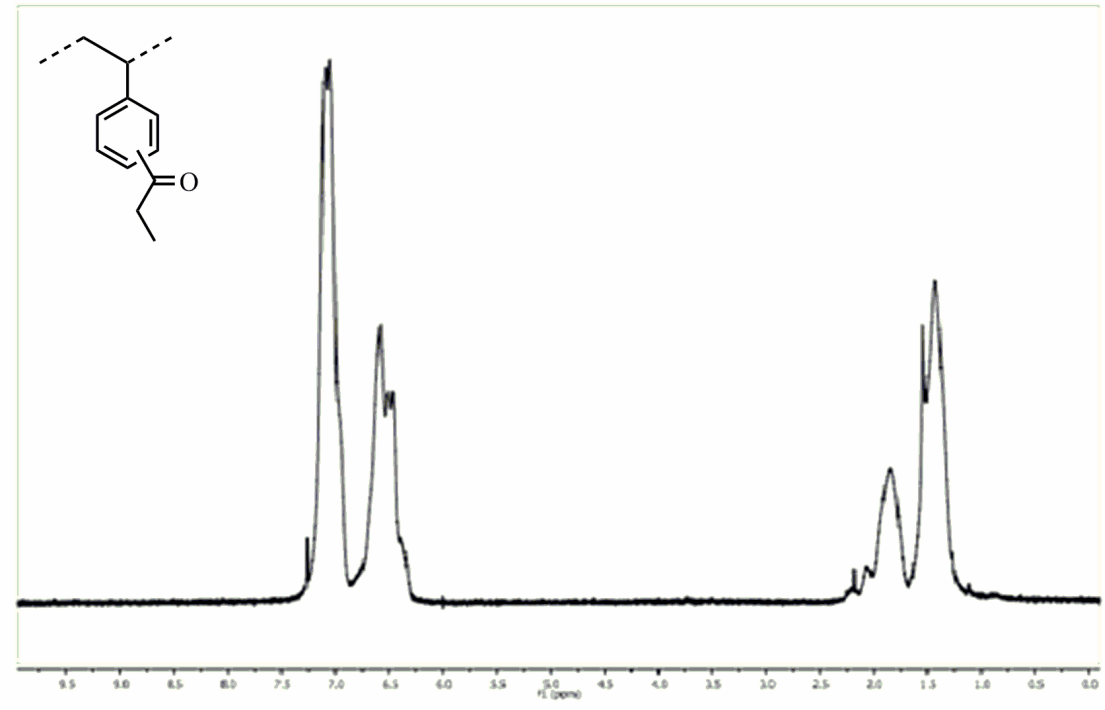
Şekil 7.3. Maleik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



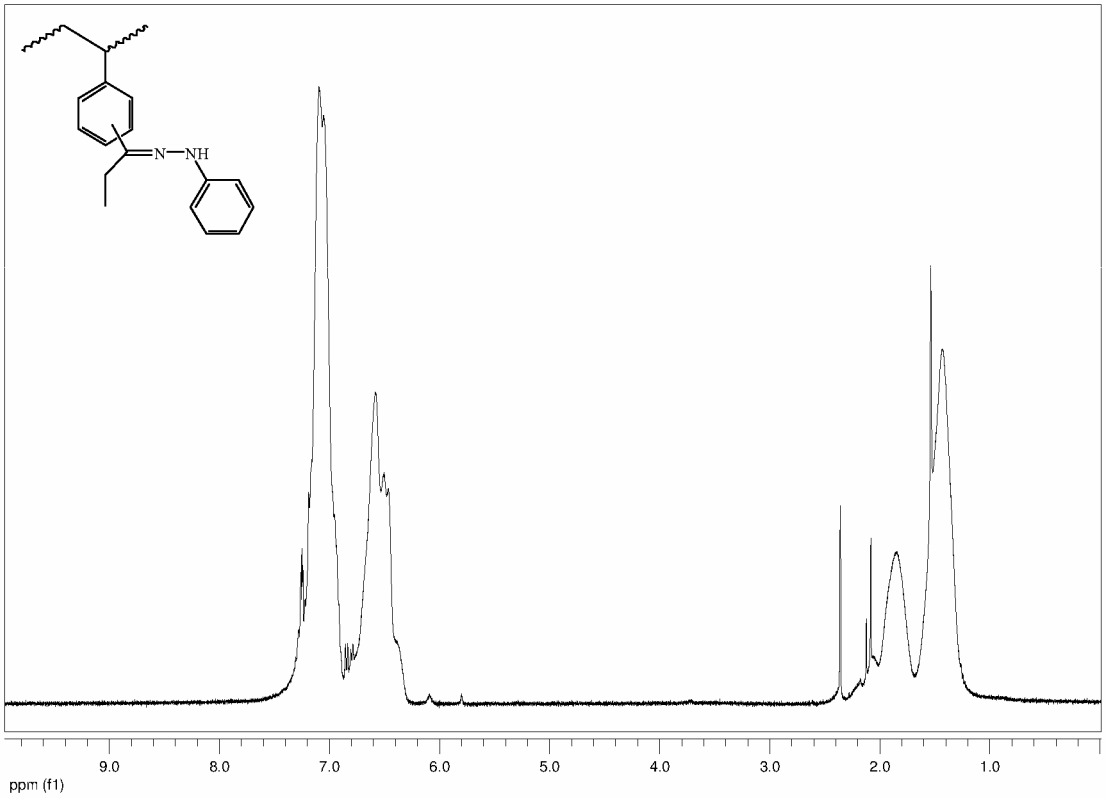
Şekil 7.4. Maleik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



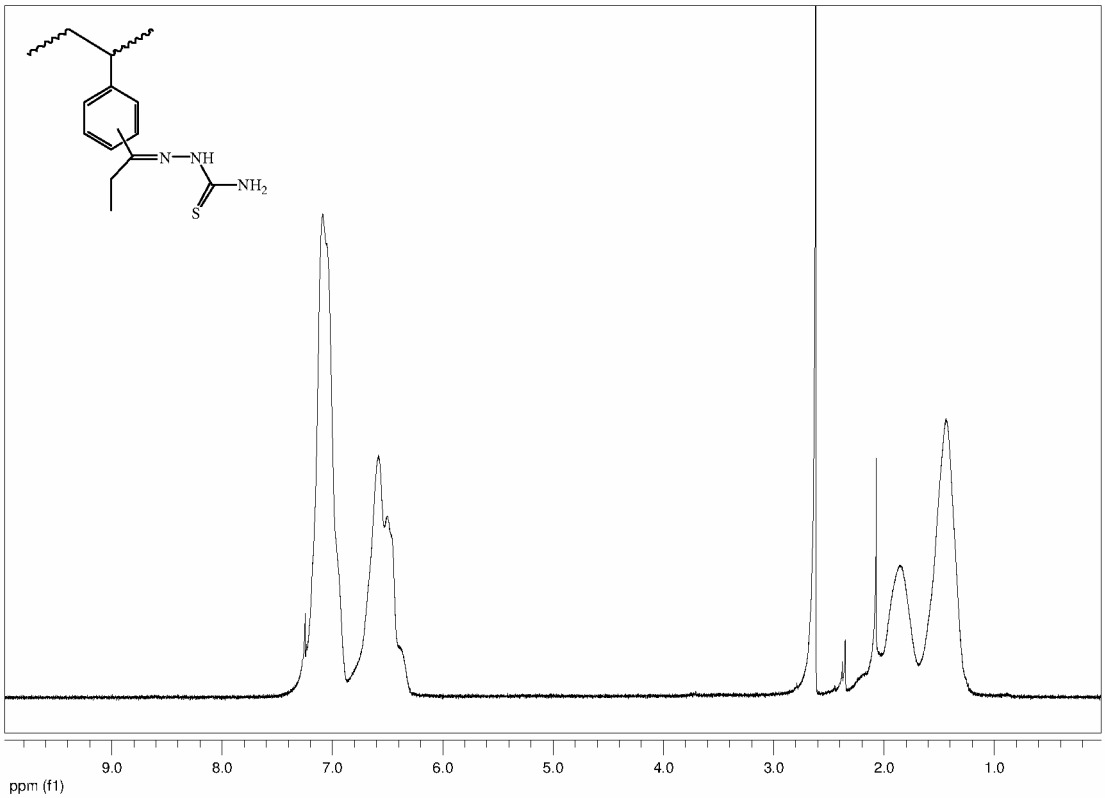
Şekil 7.5. Maleik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



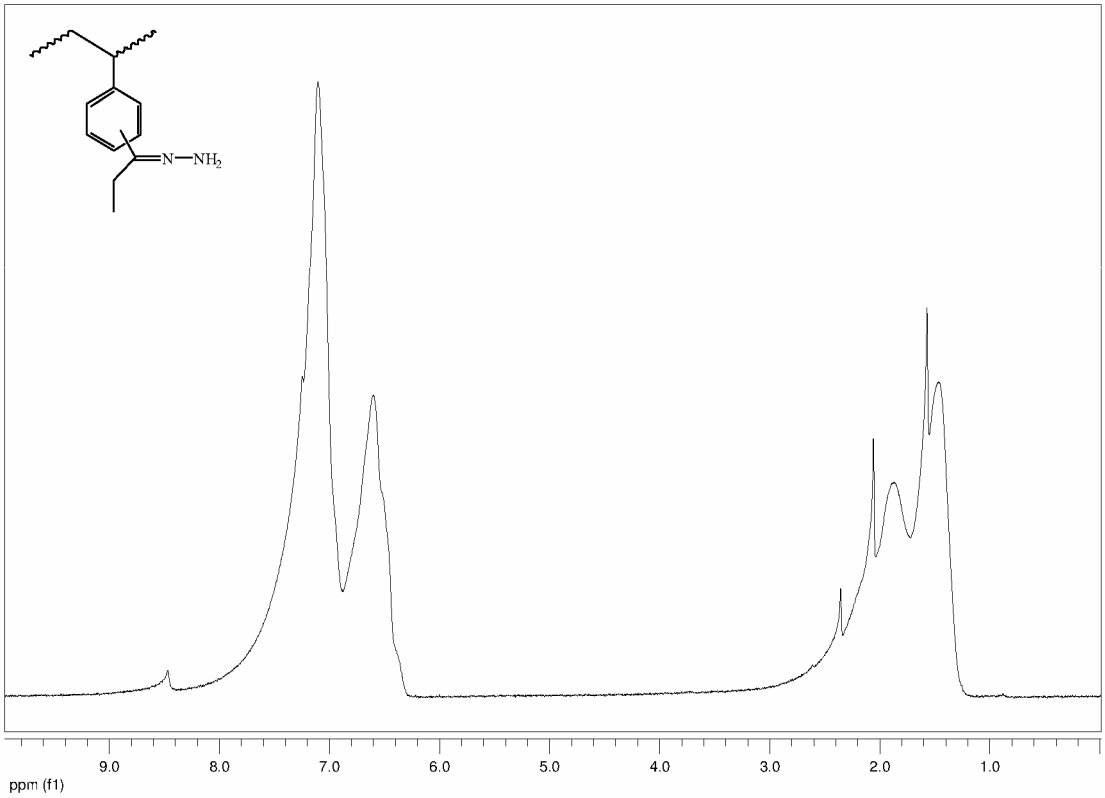
Şekil 7.6. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



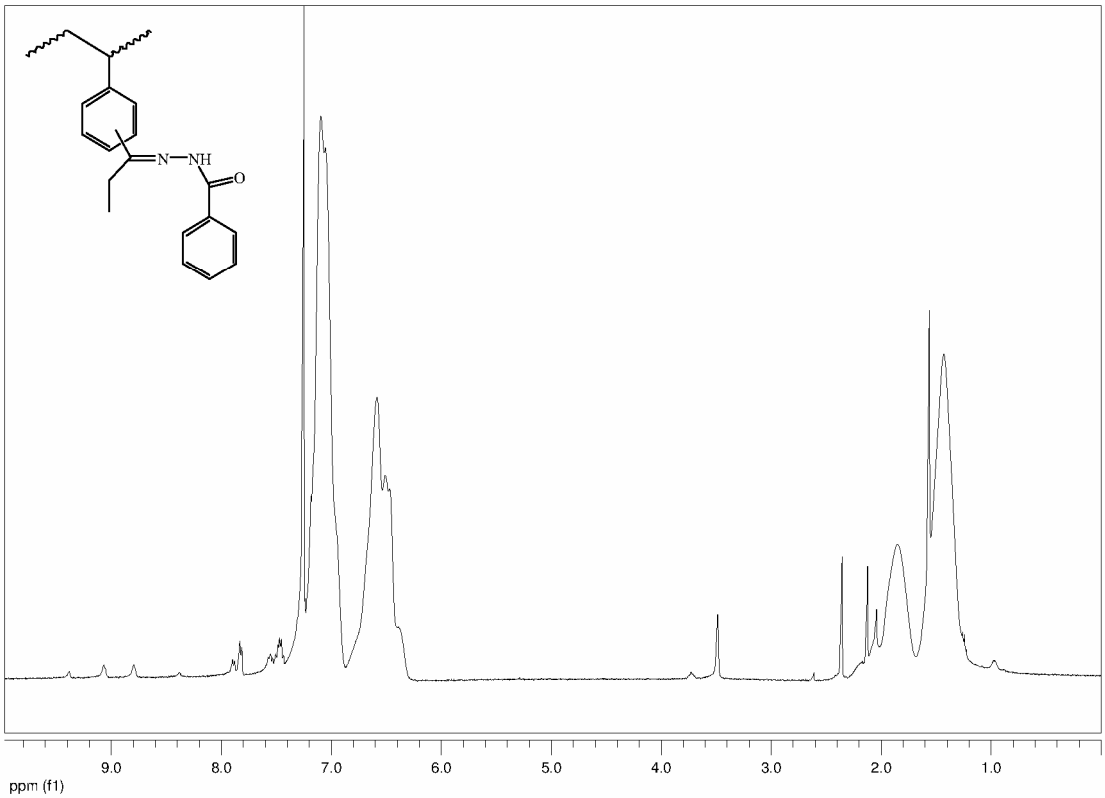
Şekil 7.7. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



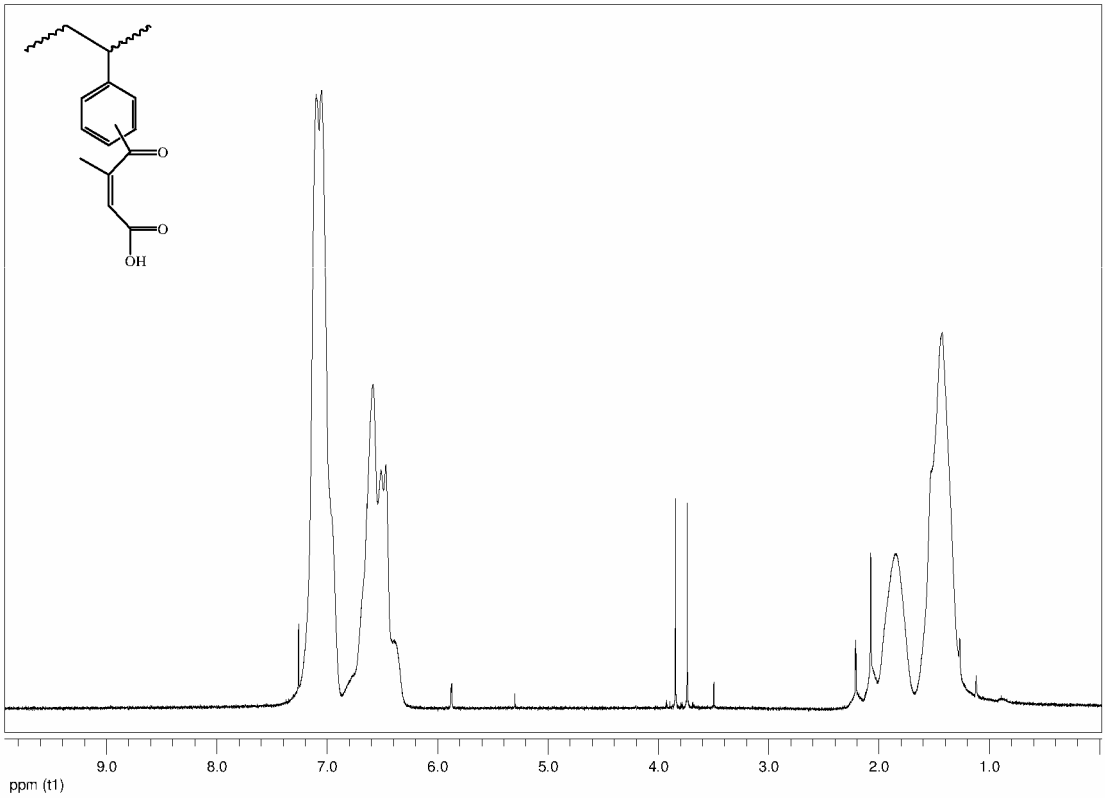
Şekil 7.8. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



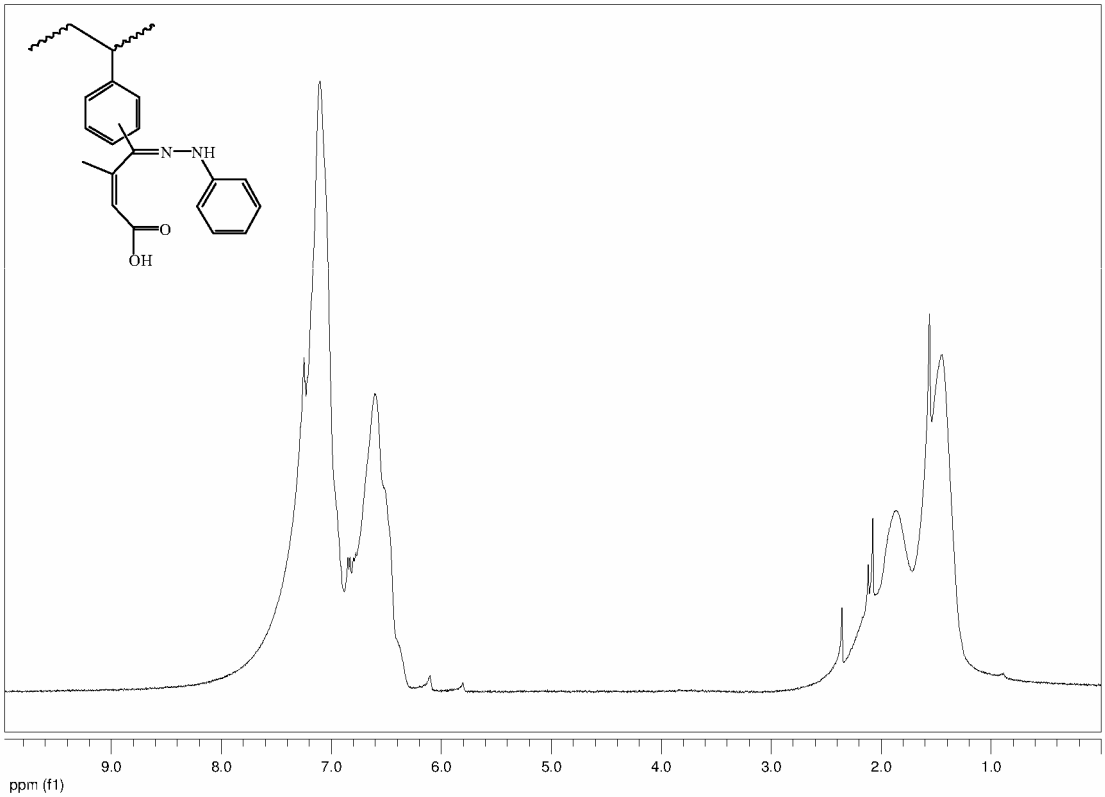
Şekil 7.9. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



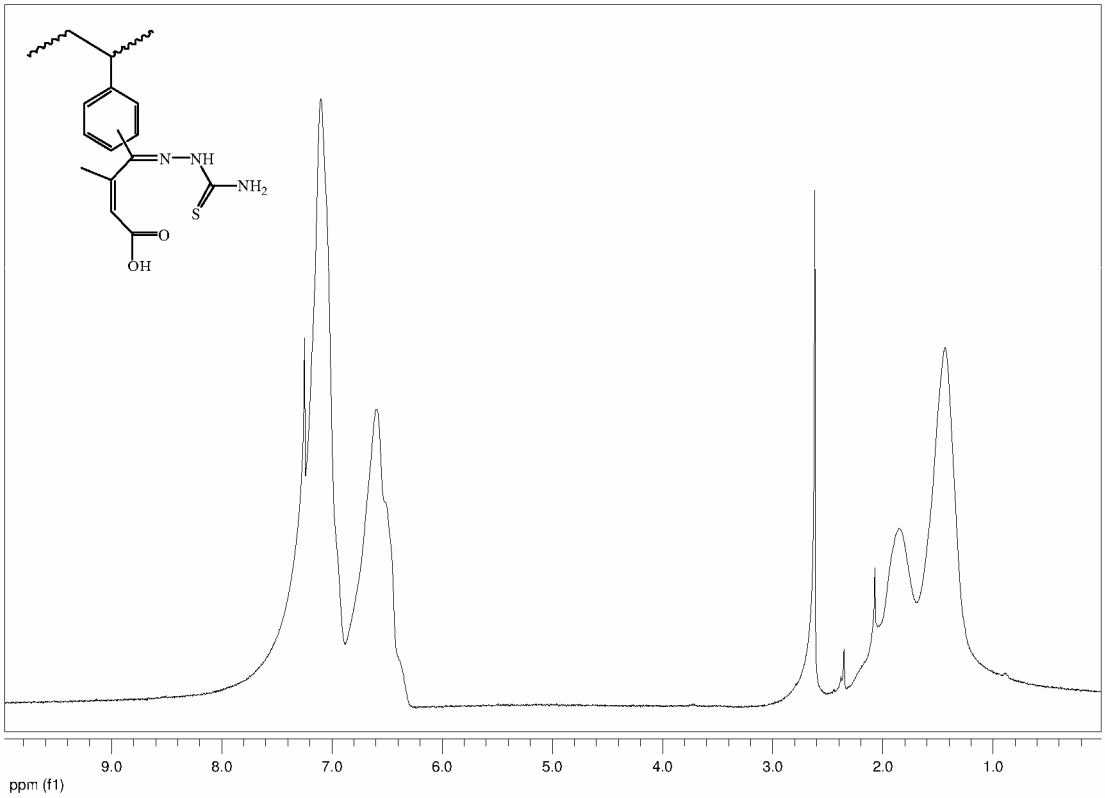
Şekil 7.10. Propiyonik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



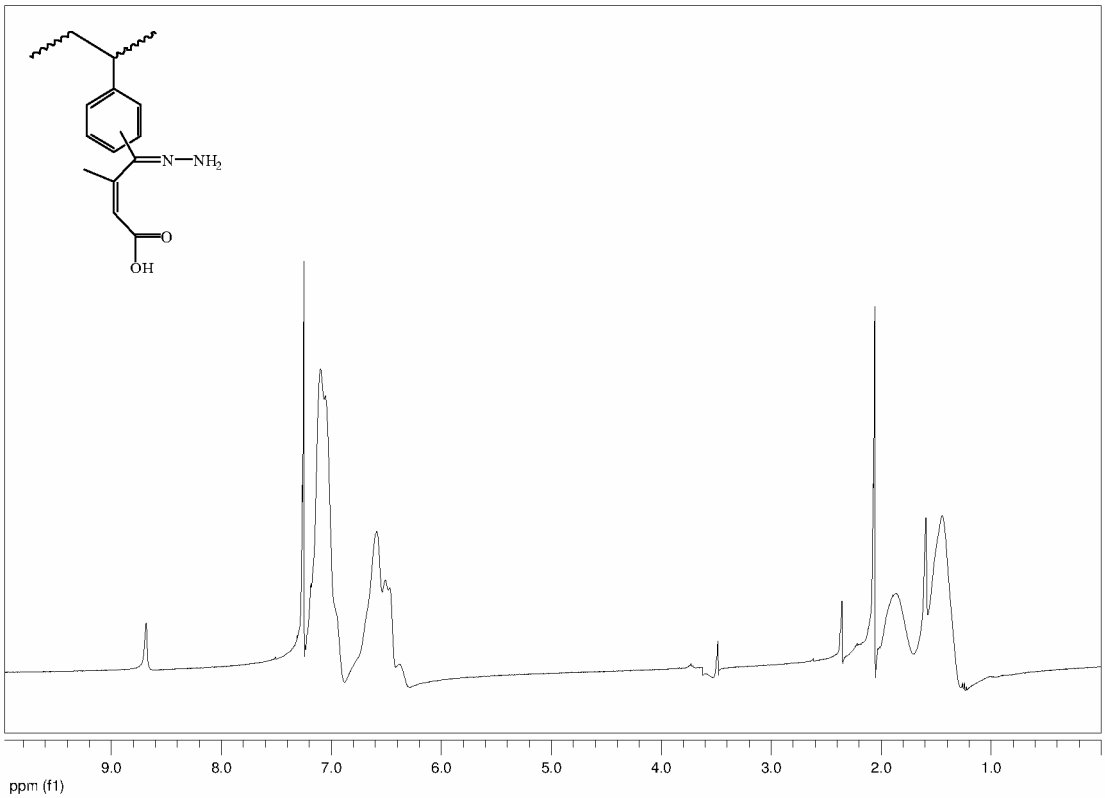
Şekil 7.11. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



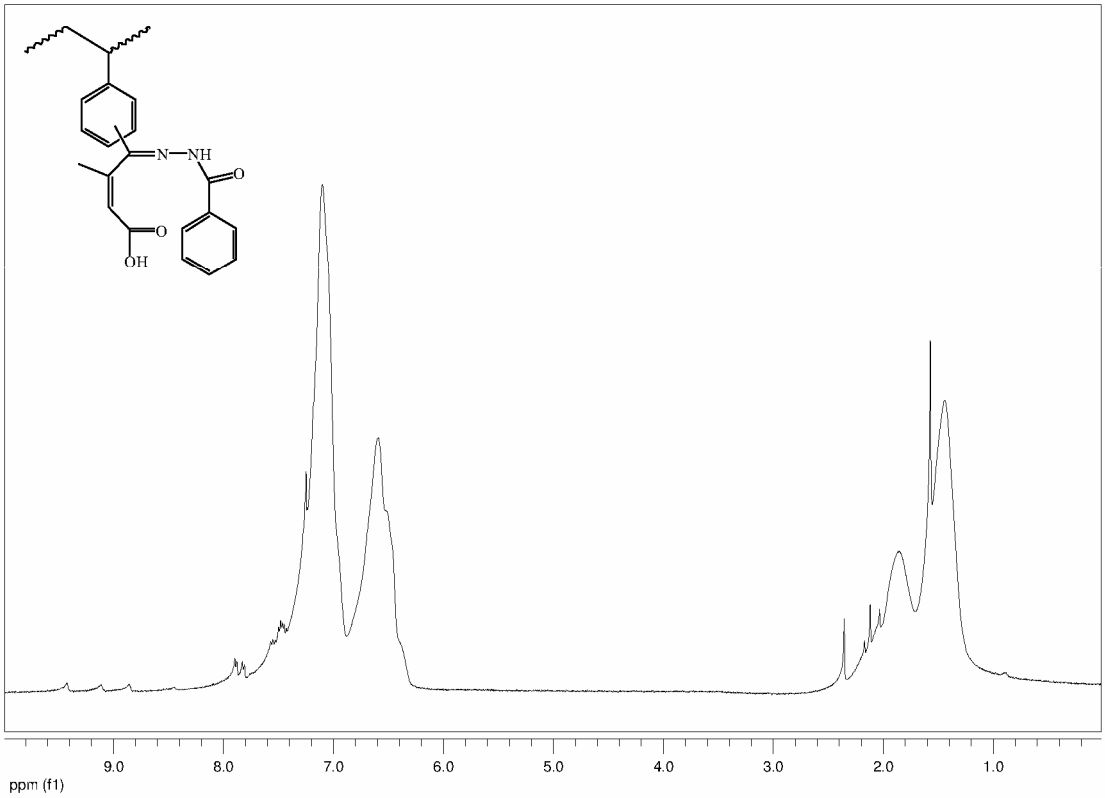
Şekil 7.12. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



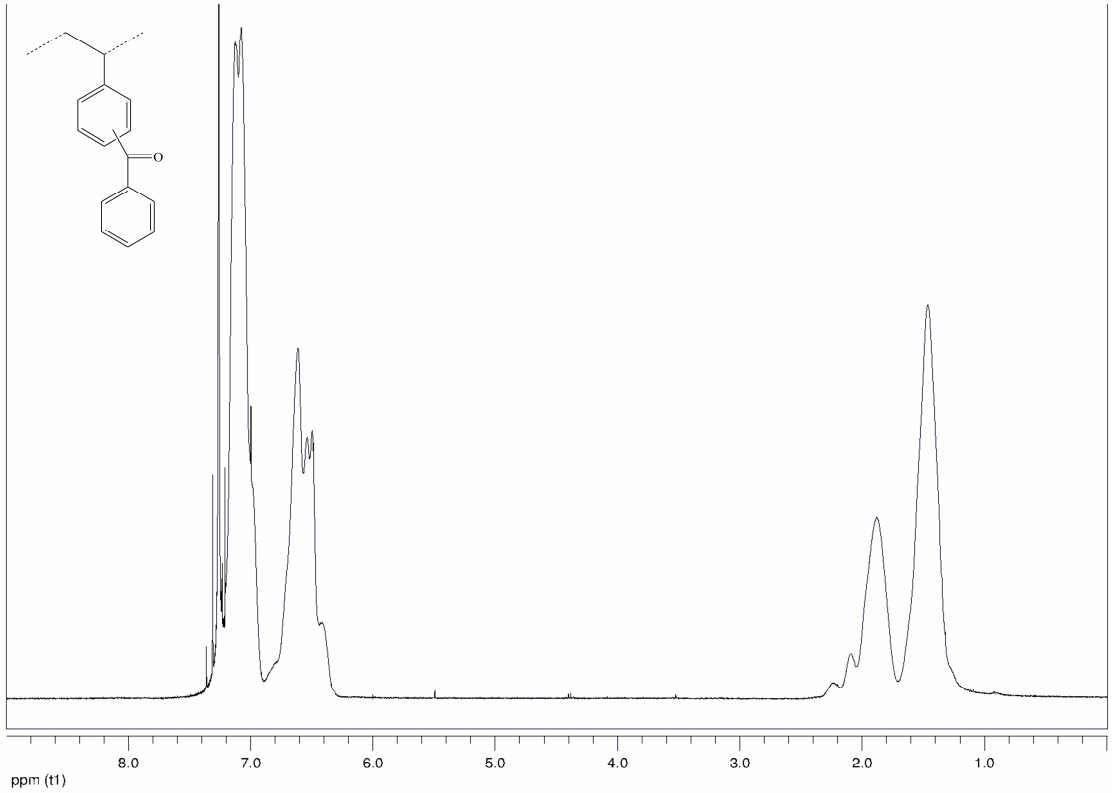
Şekil 7.13. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



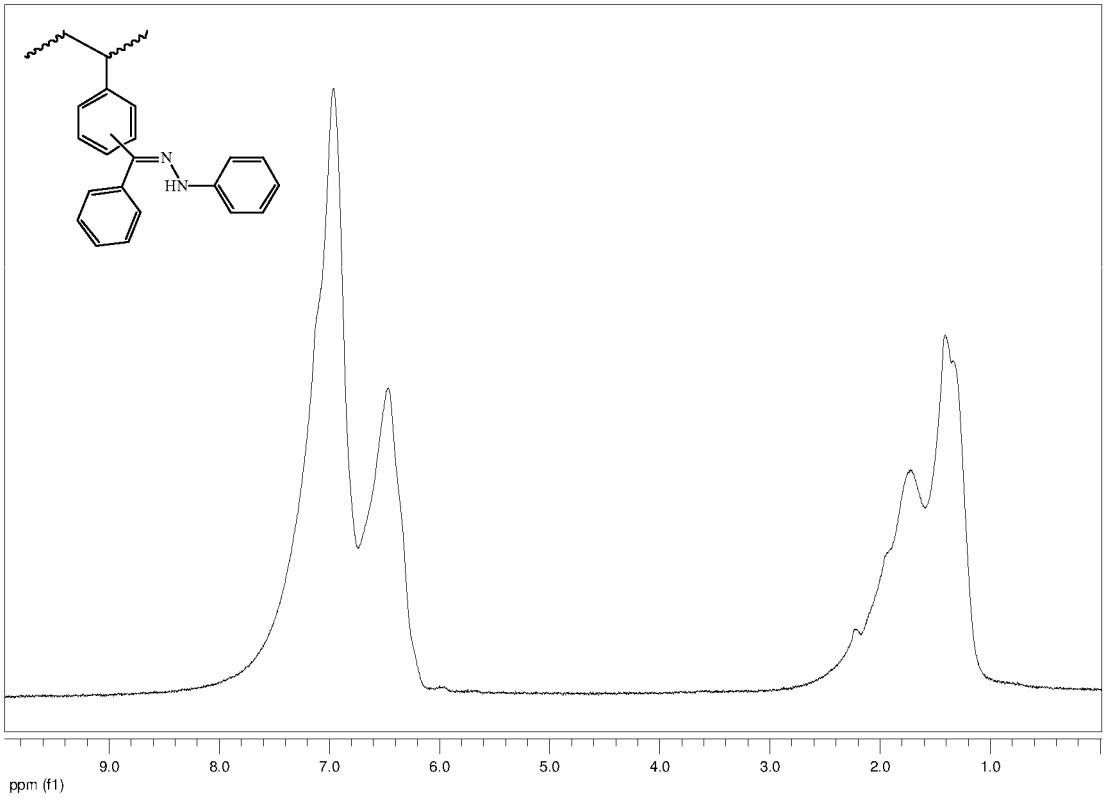
Şekil 7.14. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



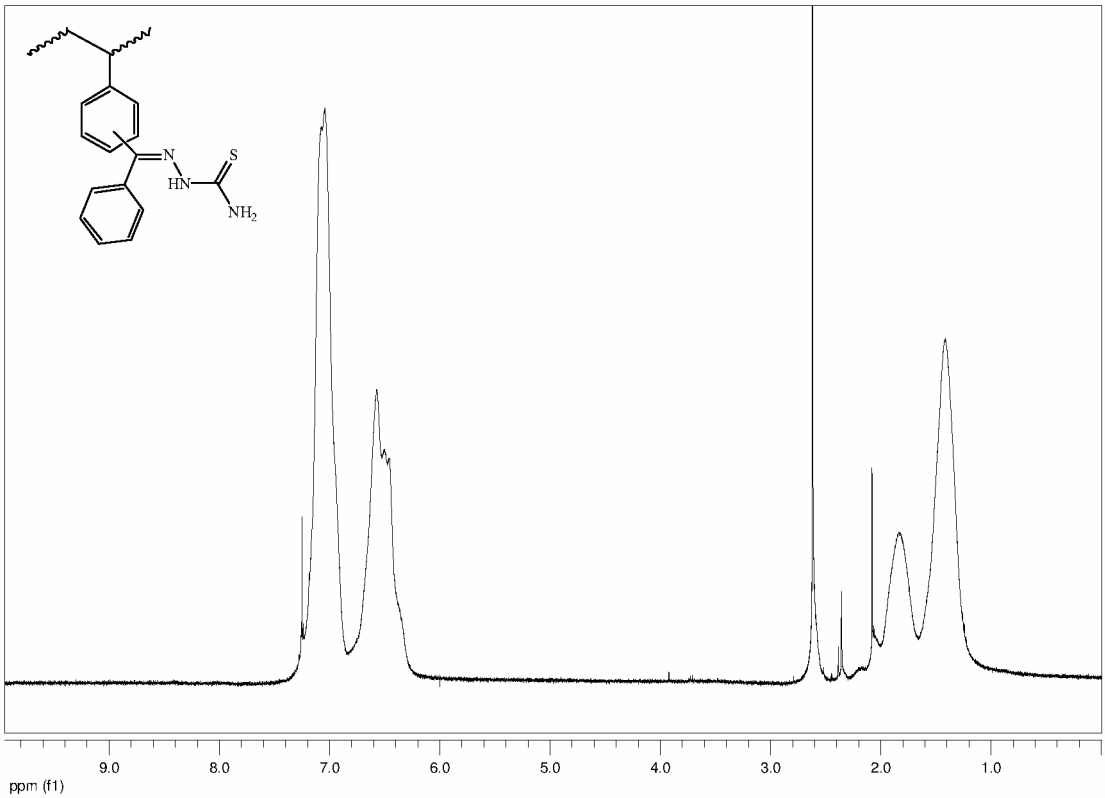
Şekil 7.15. Strakonik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



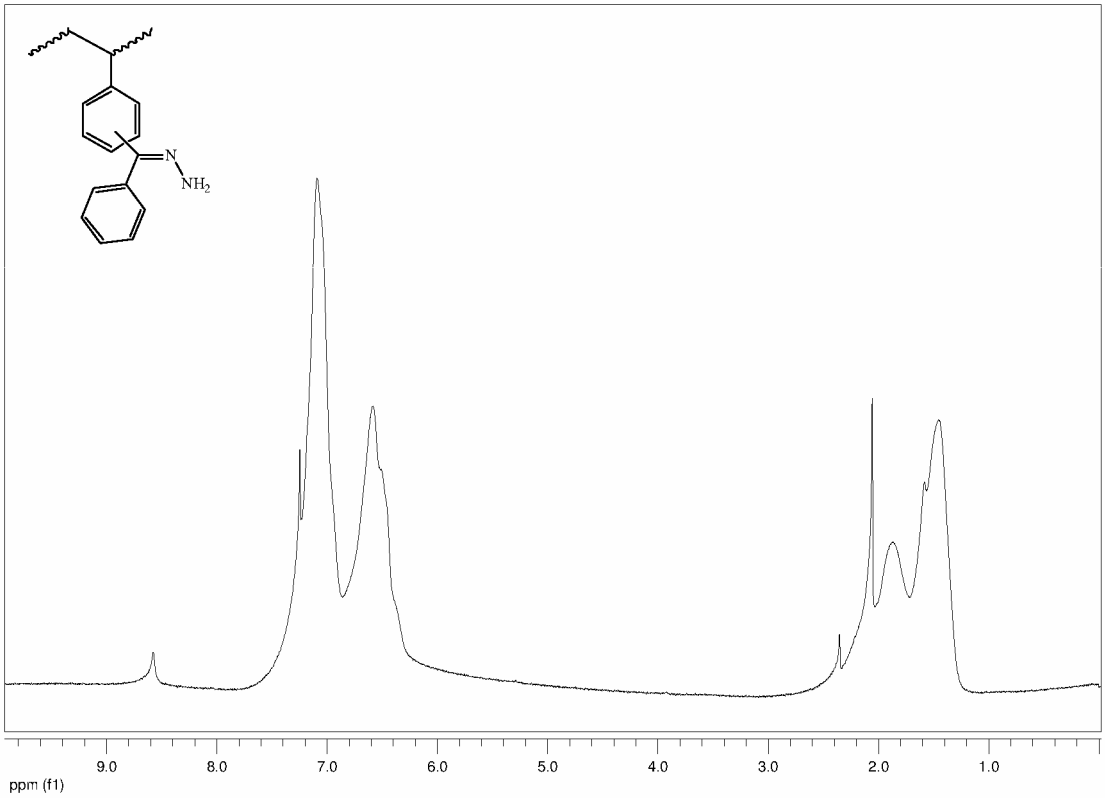
Şekil 7.16. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



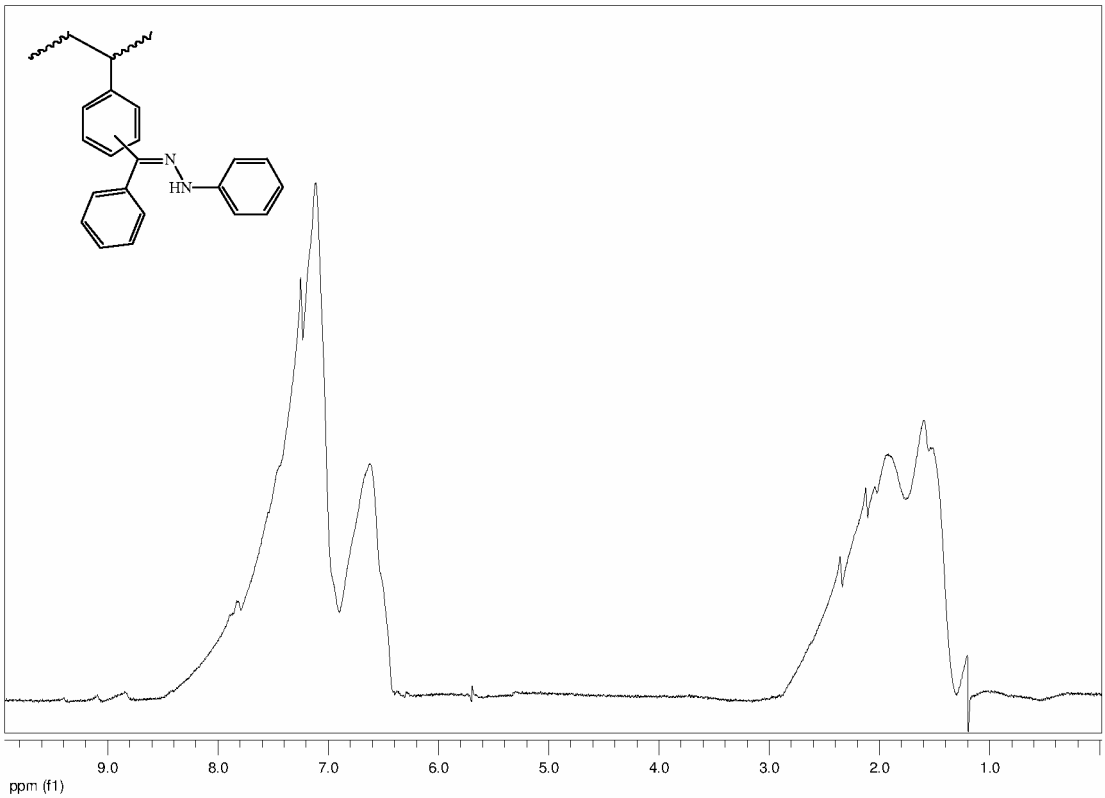
Şekil 7.17. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



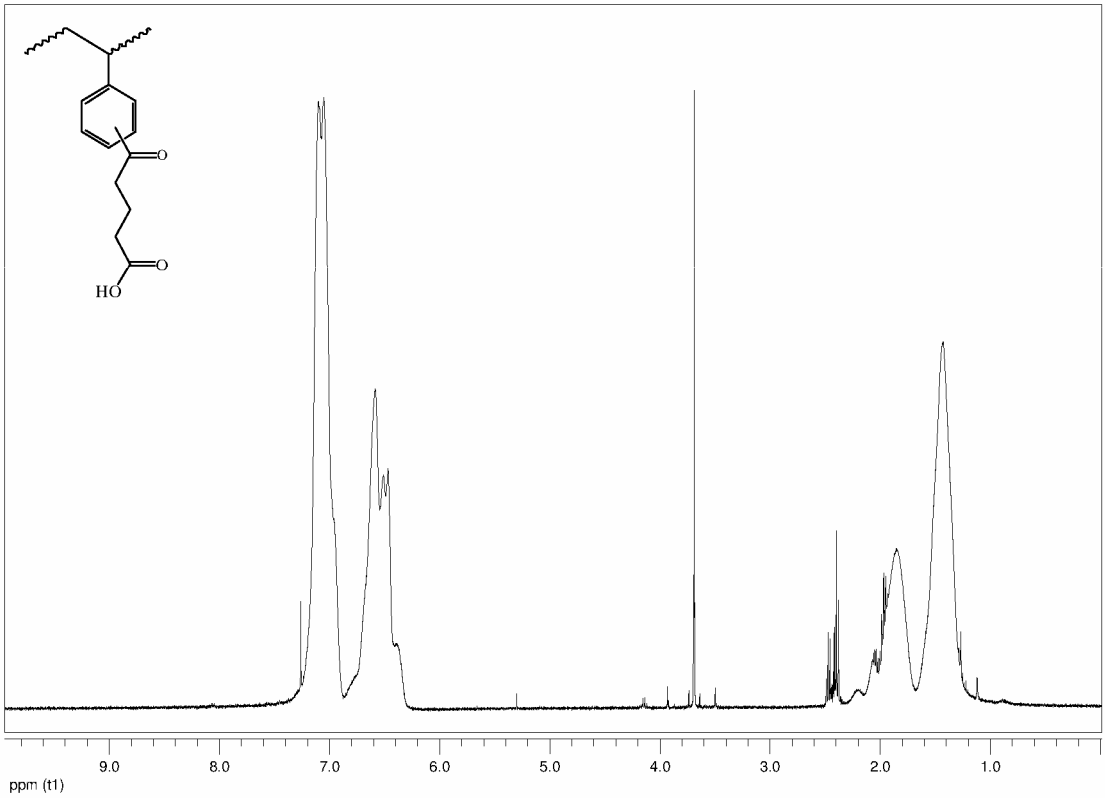
Şekil 7.18. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



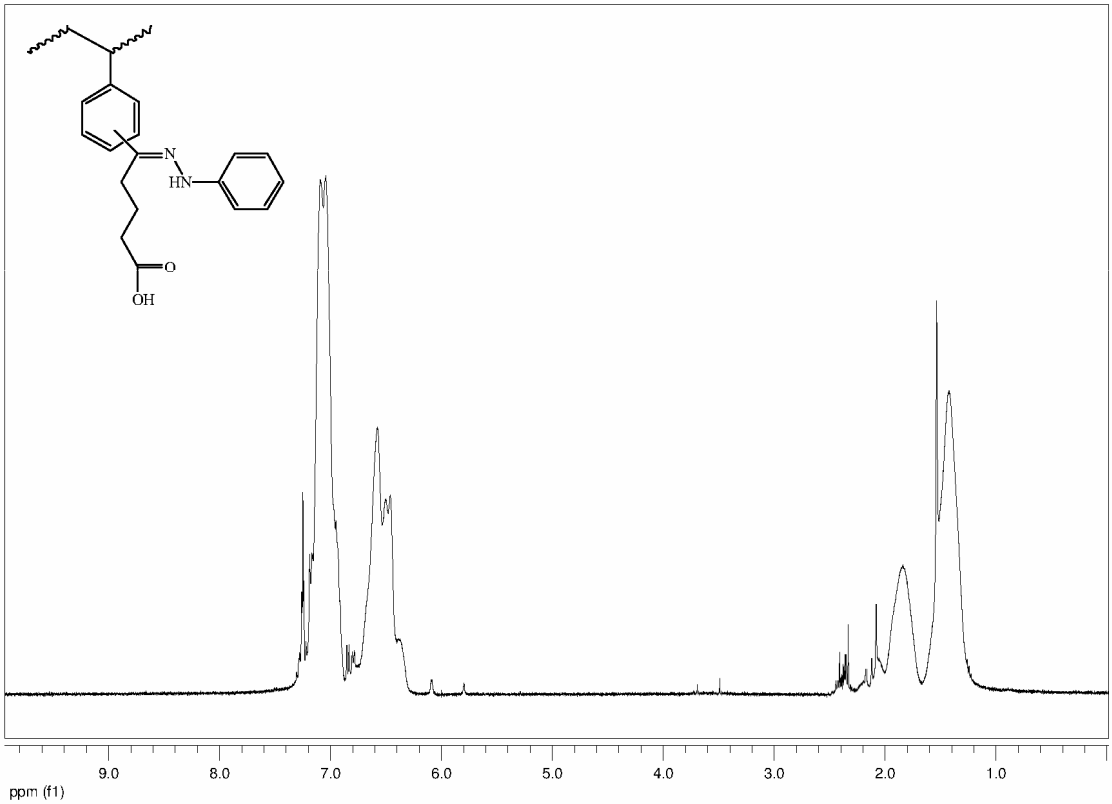
Şekil 7.19. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



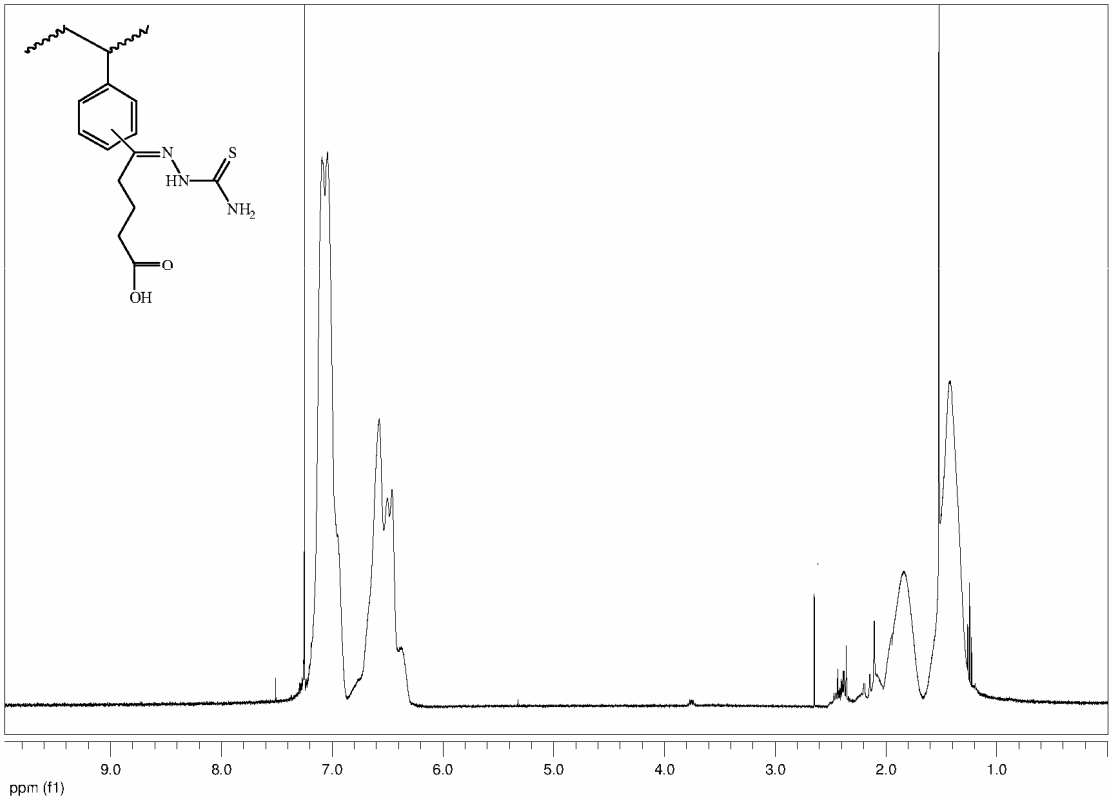
Şekil 7.20. Benzoik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



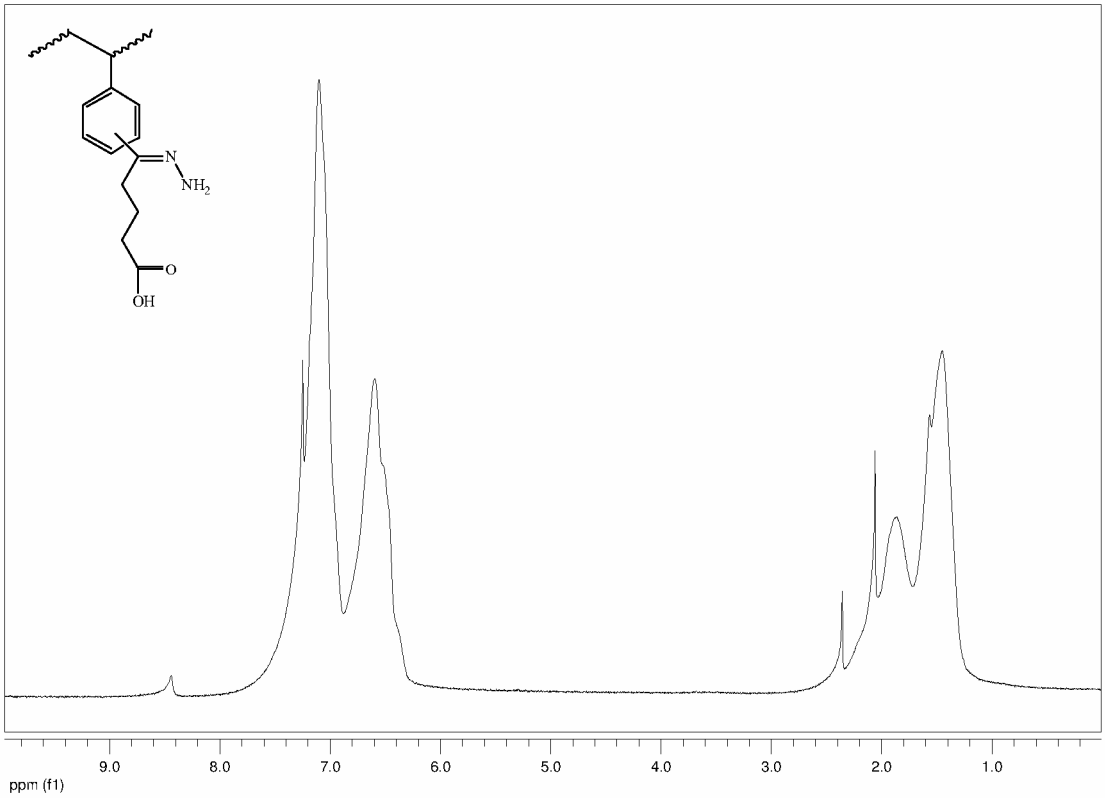
Şekil 7.21. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



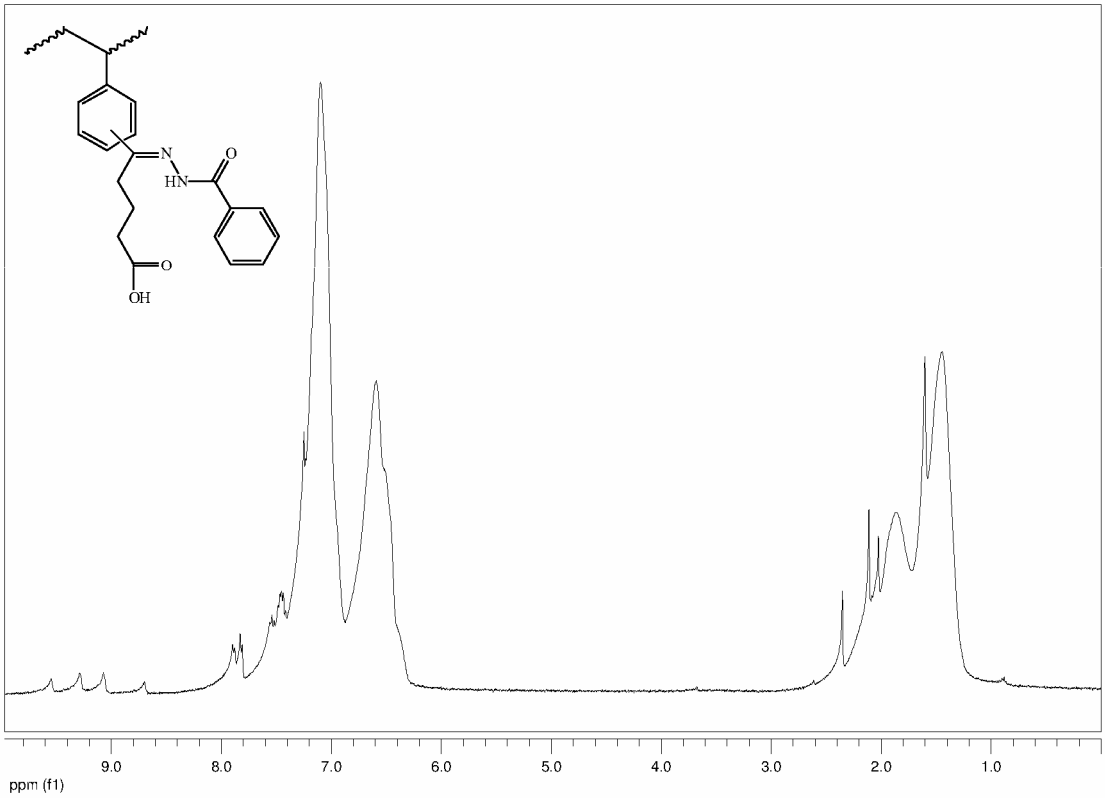
Şekil 7.22. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin ürünün fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ^{1}H-NMR spektrumu



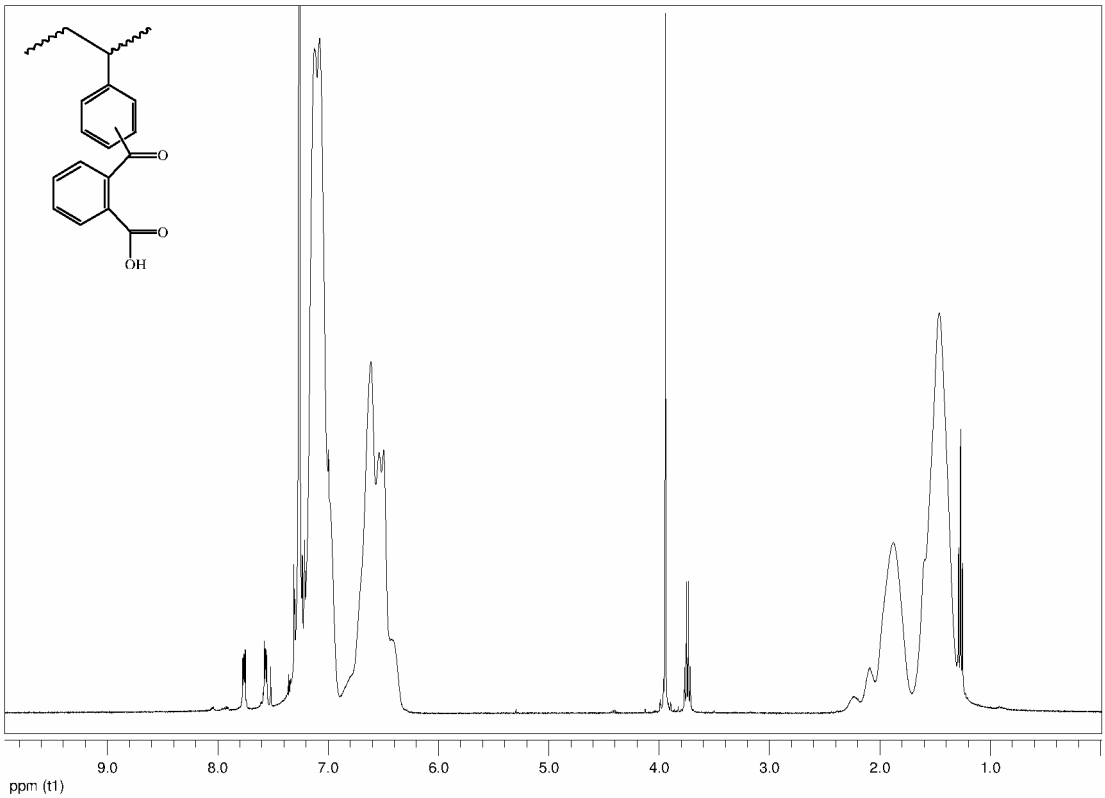
Şekil 7.23. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



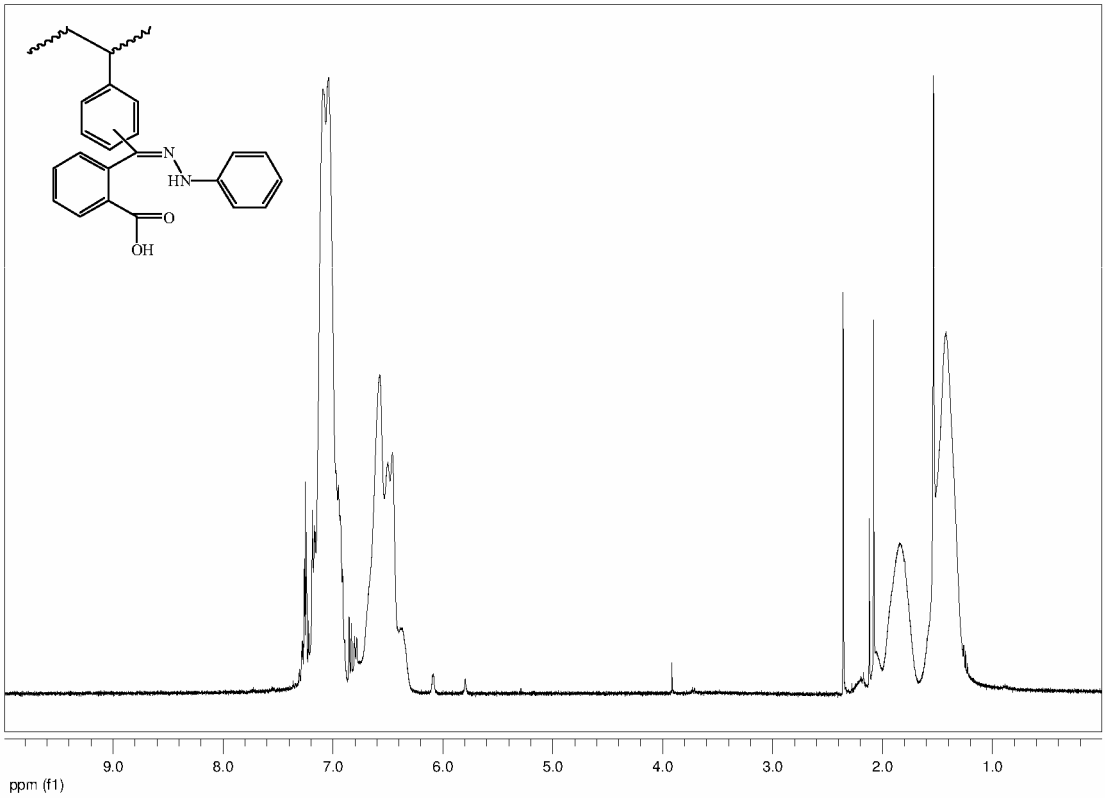
Şekil 7.24. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



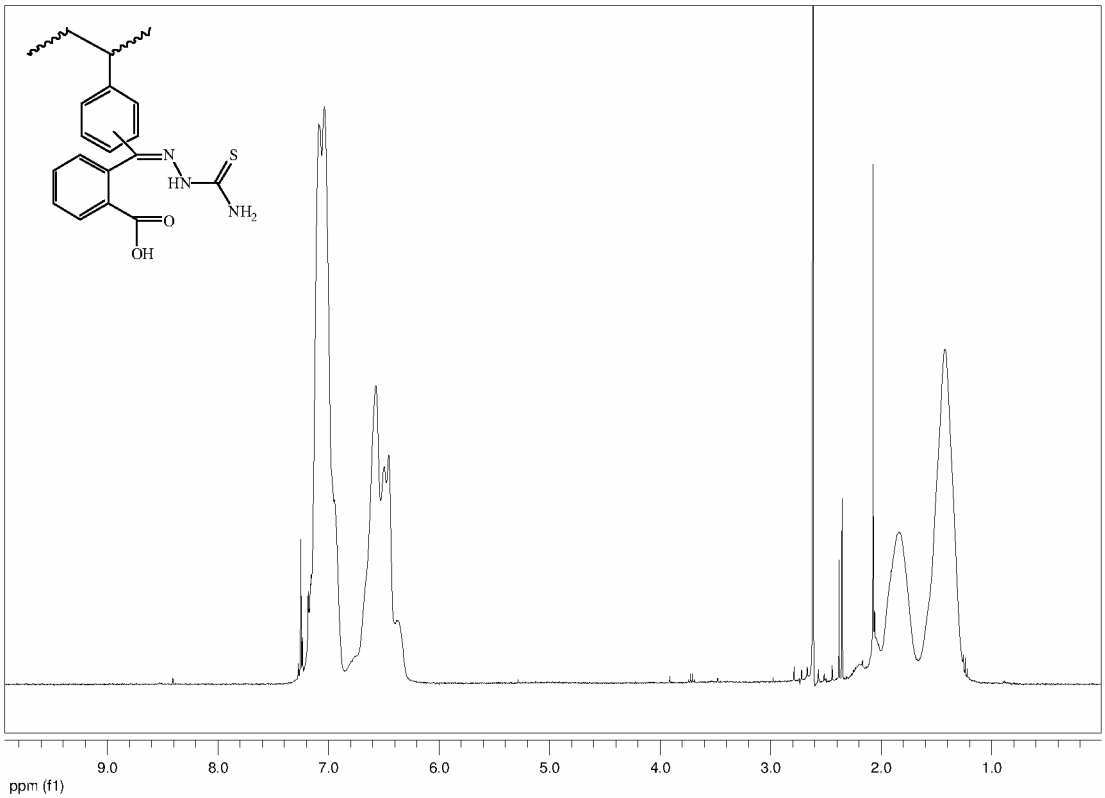
Şekil 7.25. Glutarik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



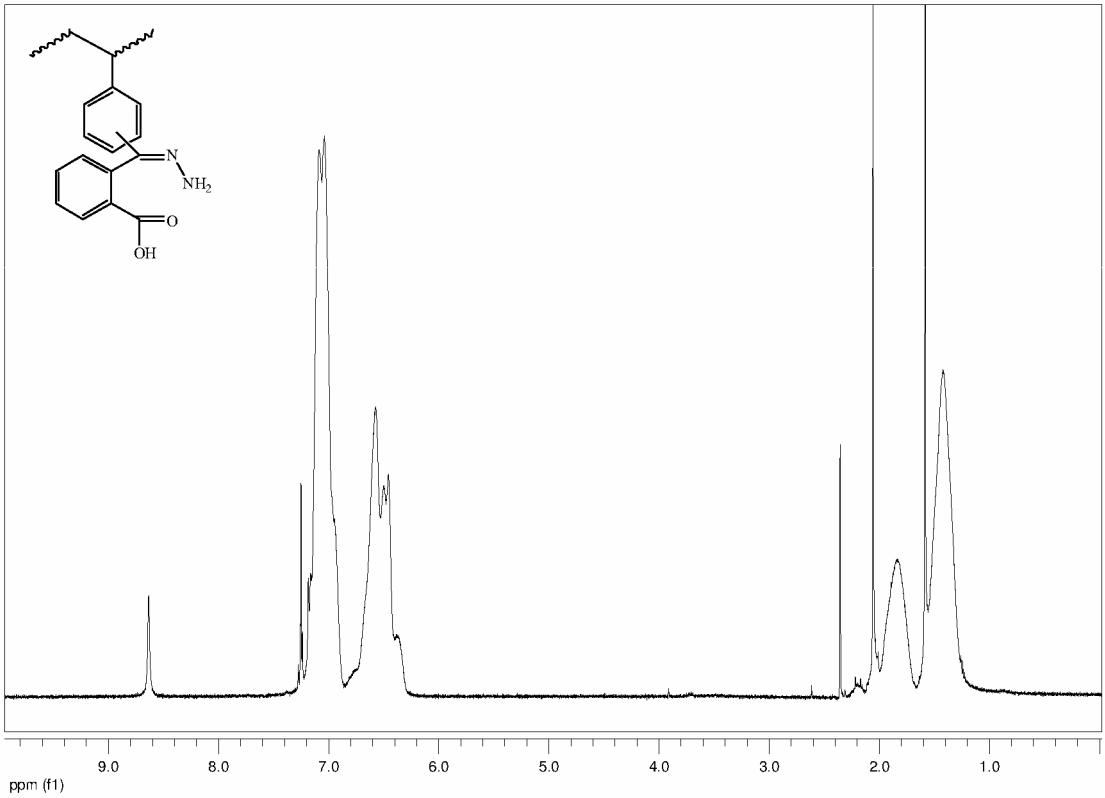
Şekil 7.26. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



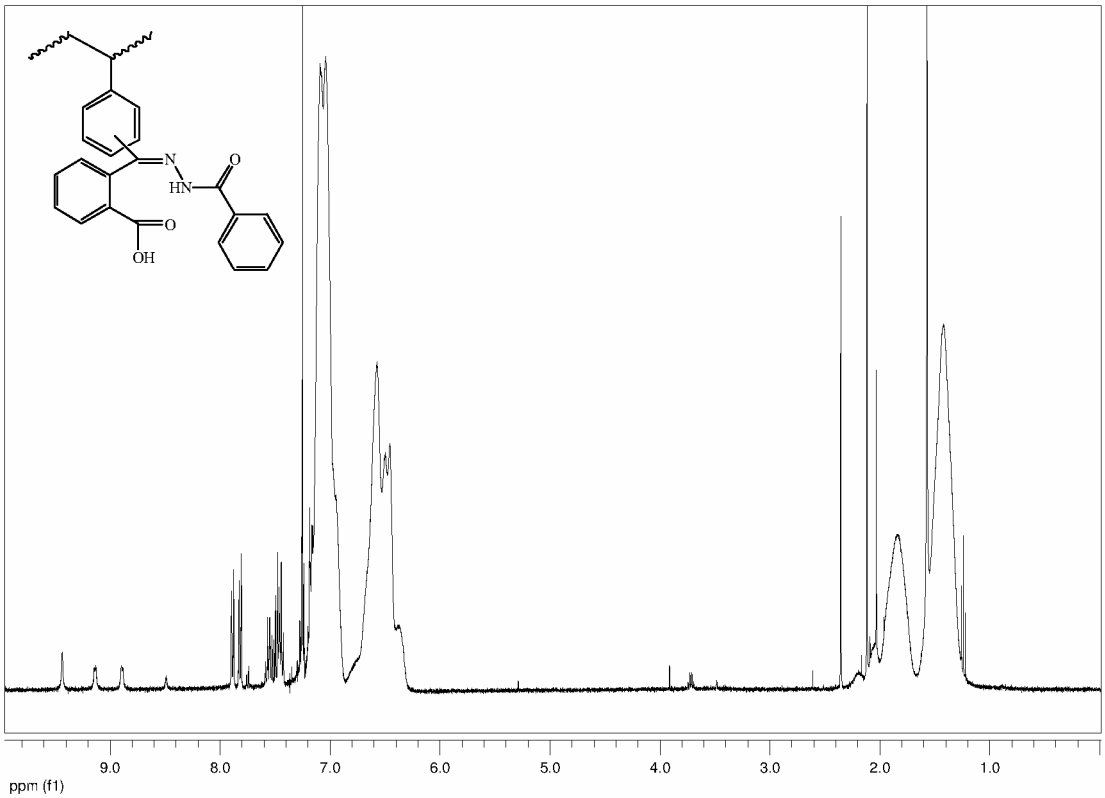
Şekil 7.27. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



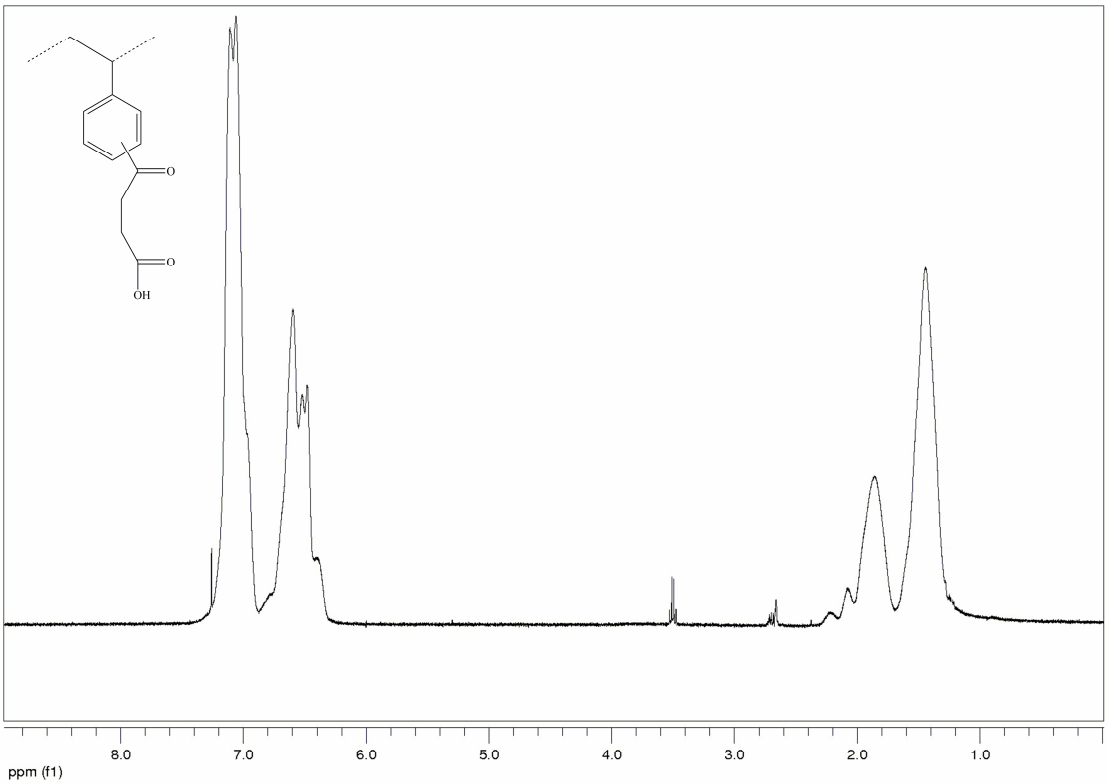
Şekil 7.28. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



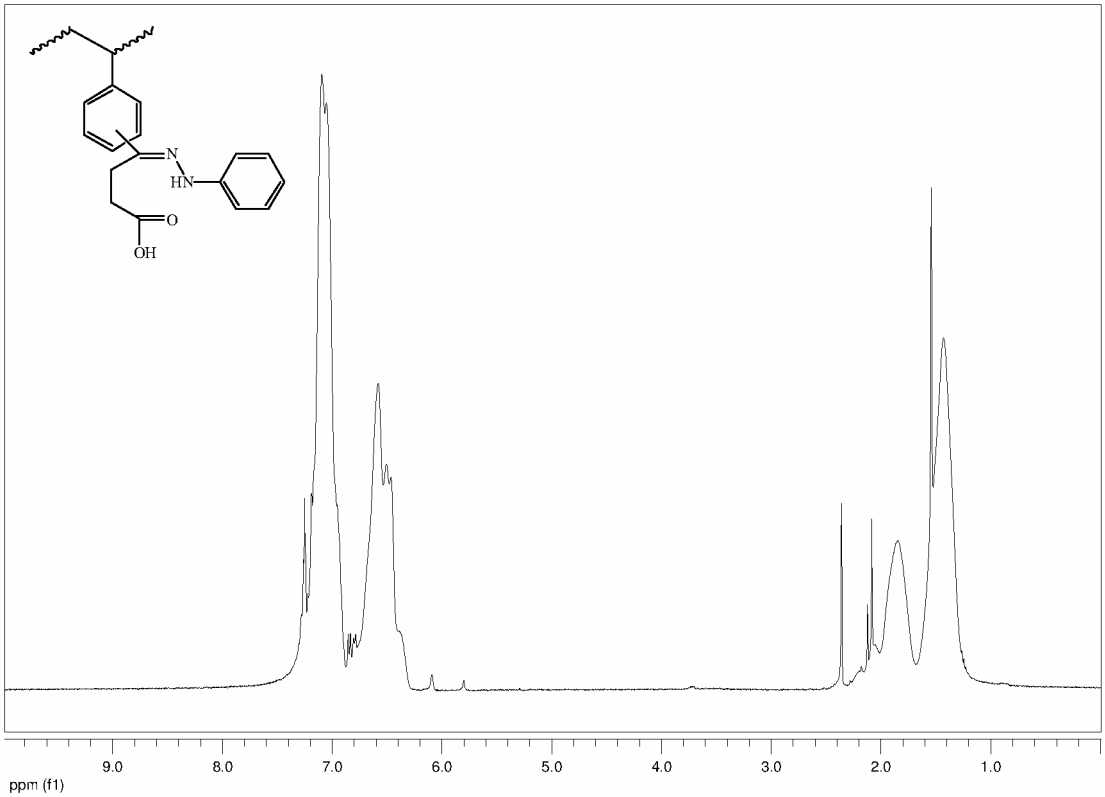
Şekil 7.29. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



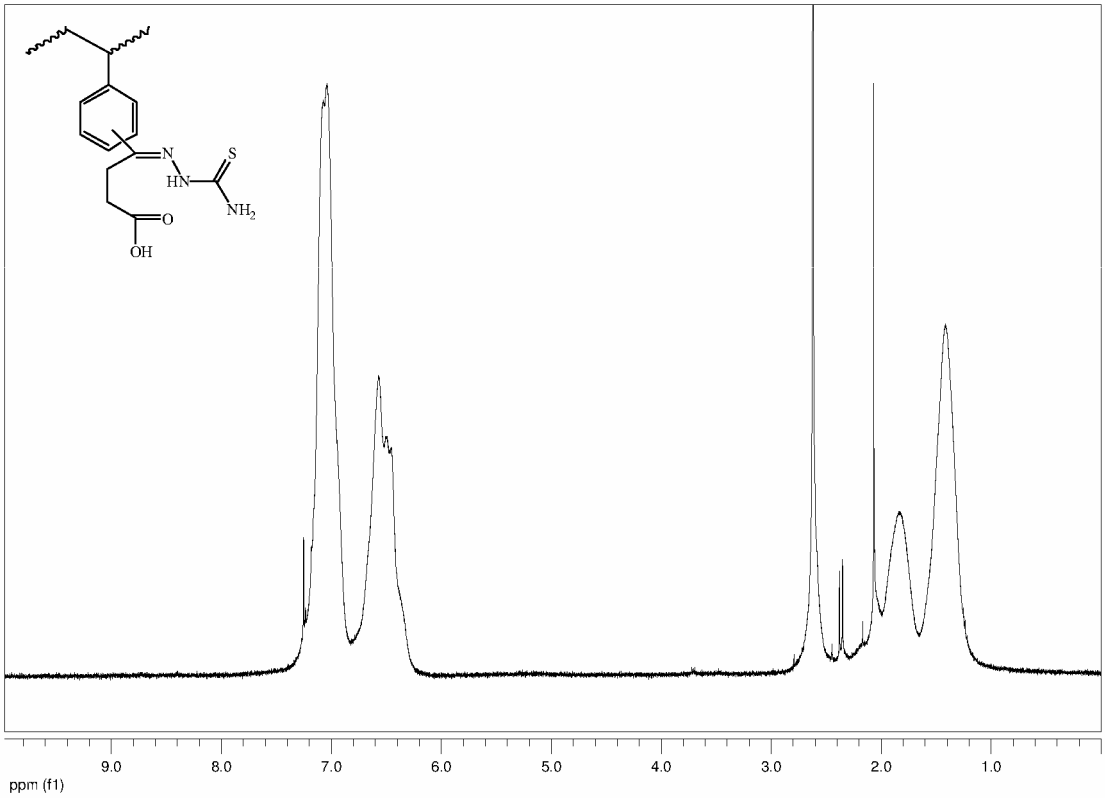
Şekil 7.30. Ftalik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



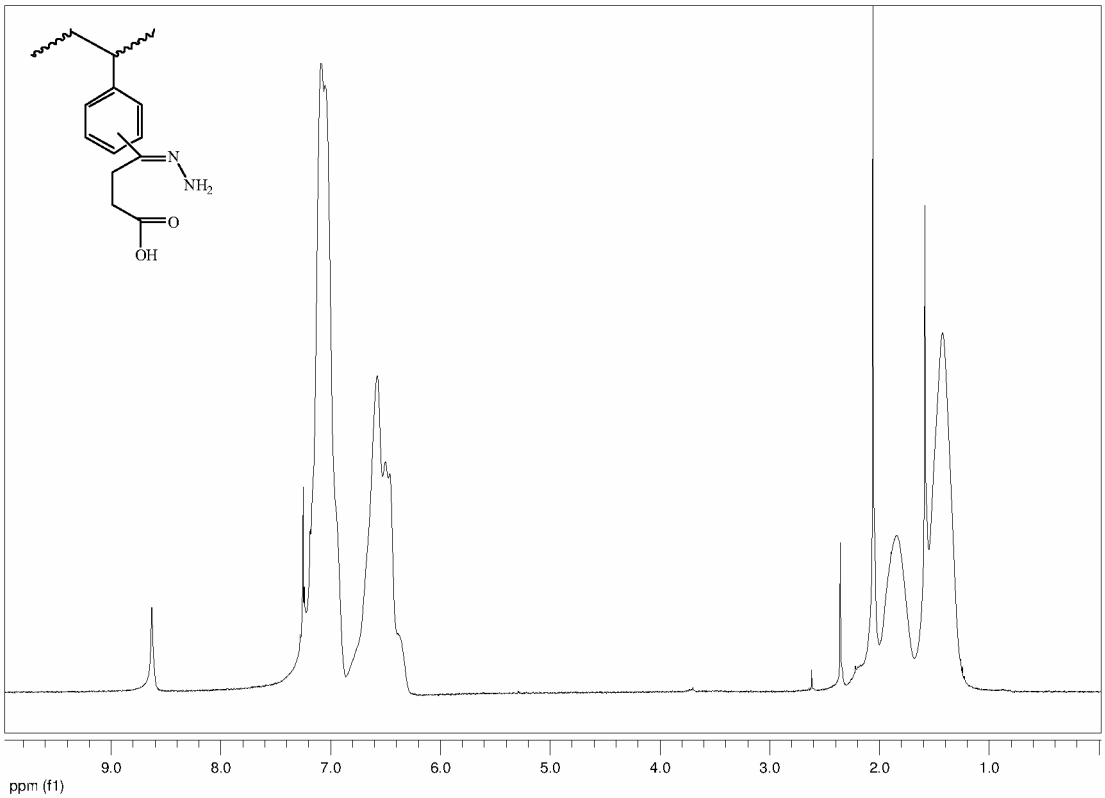
Şekil 7.31. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



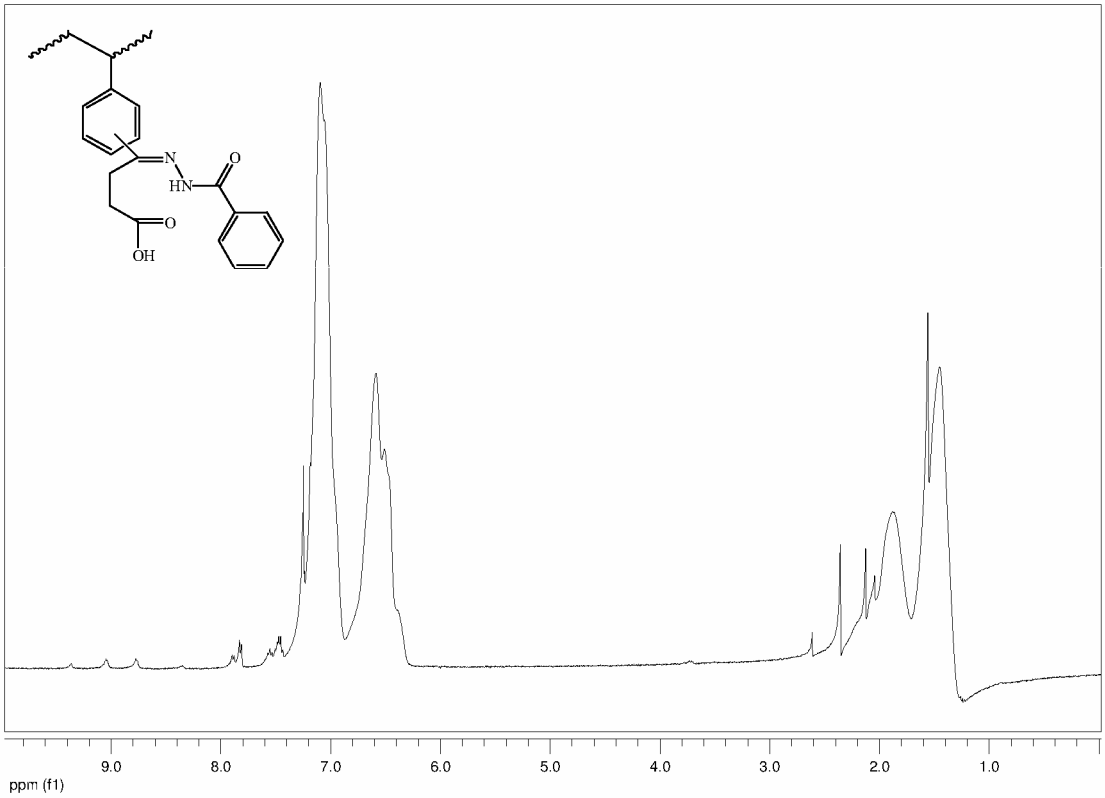
Şekil 7.32. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



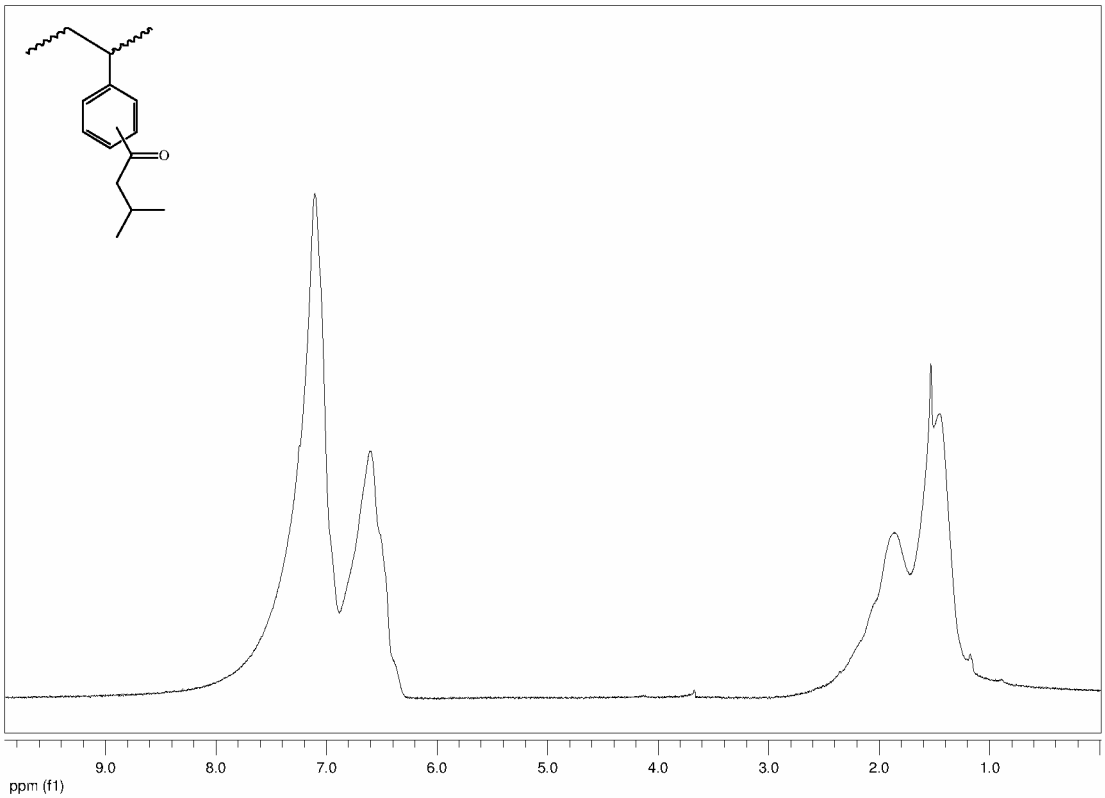
Şekil 7.33. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



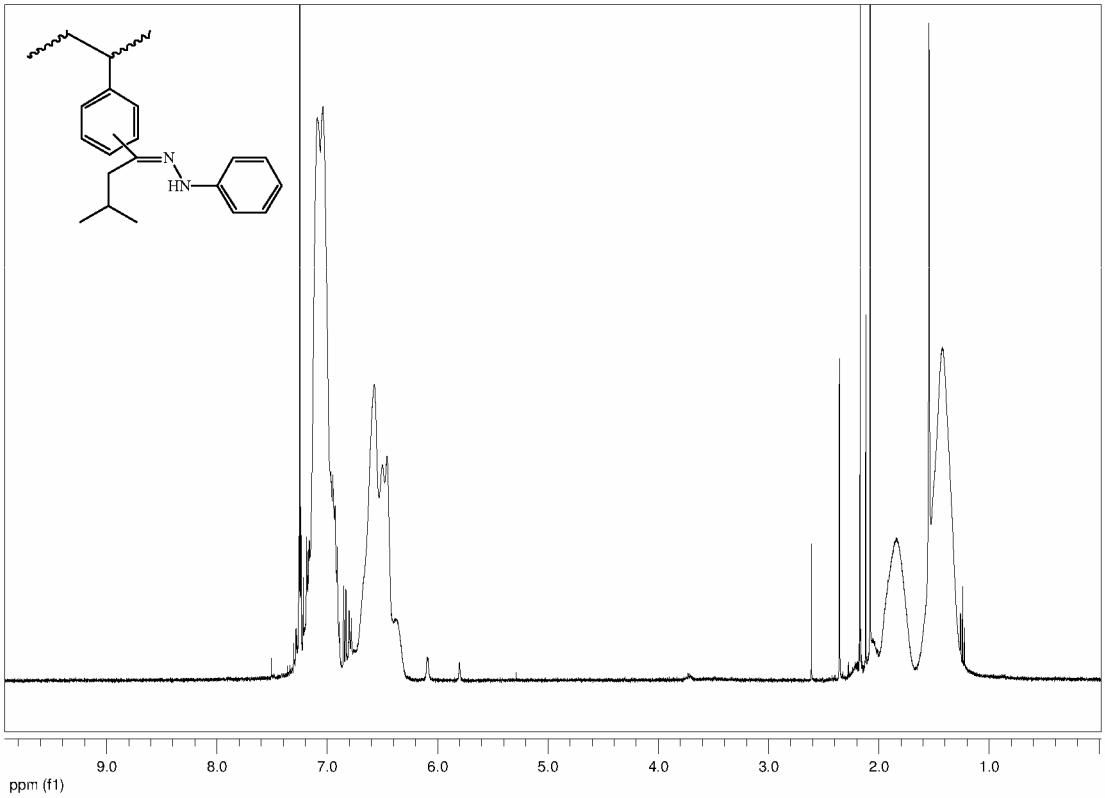
Şekil 7.34. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



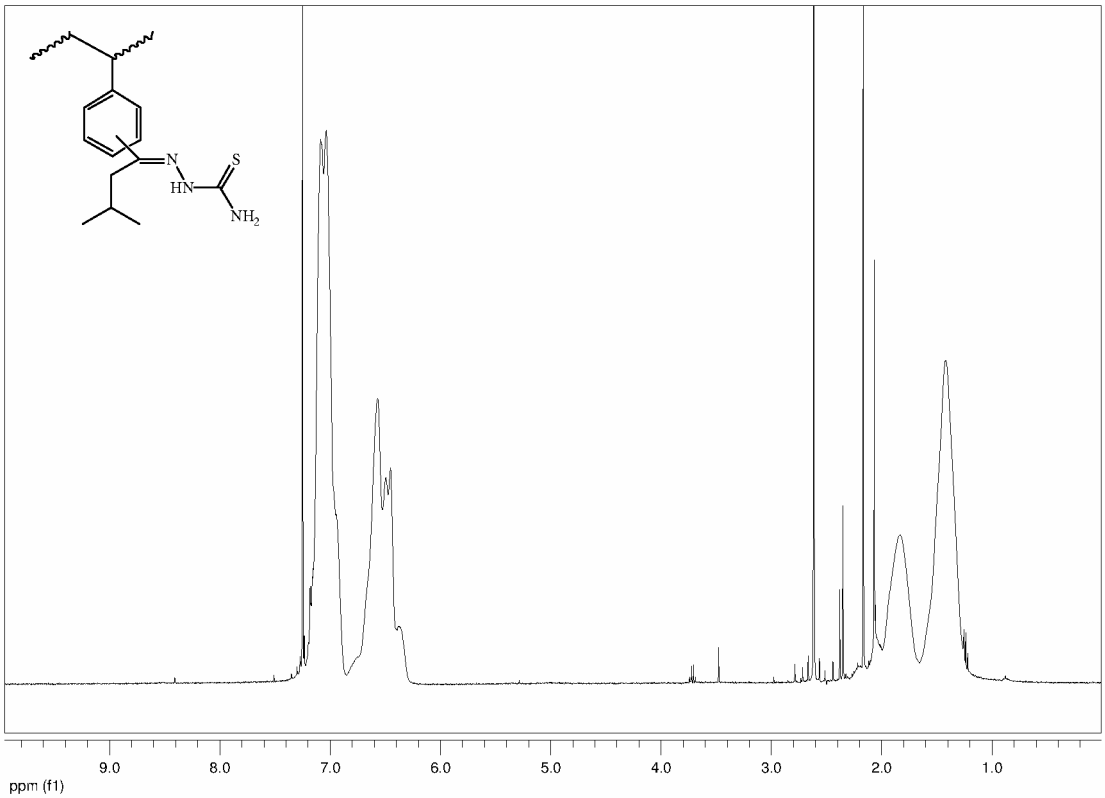
Şekil 7.35. Süksinik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



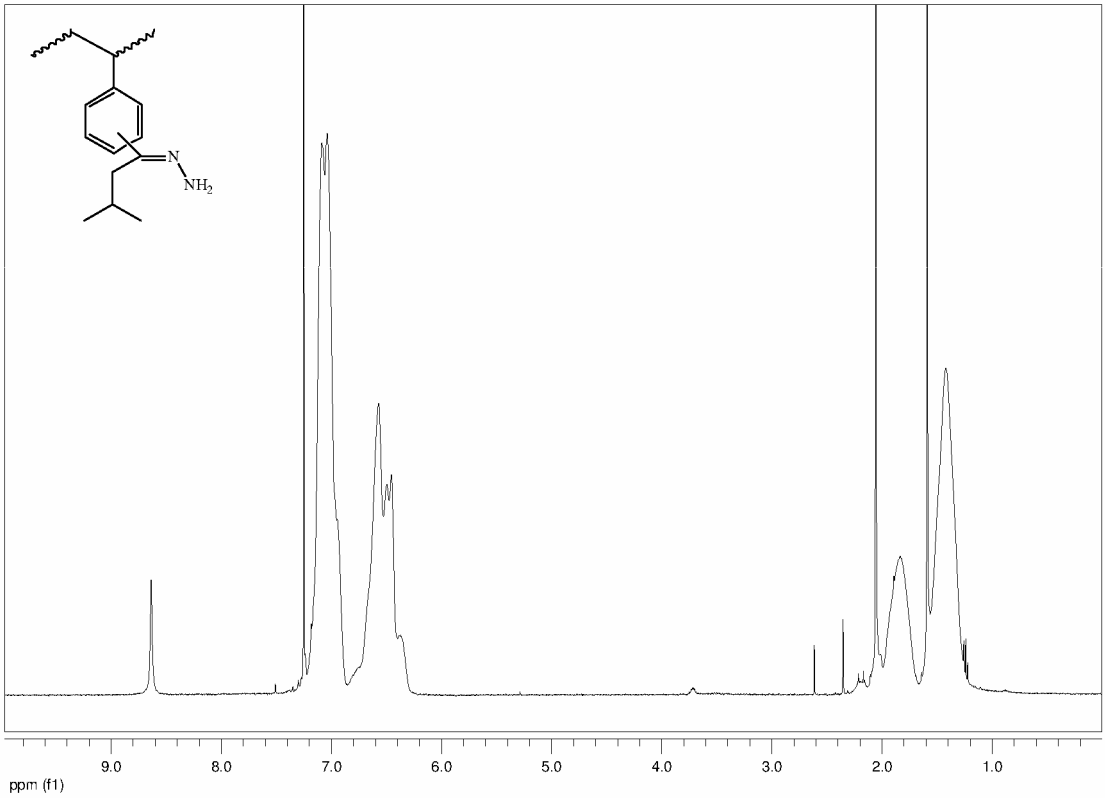
Şekil 7.36. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin ^{1}H-NMR spektrumu



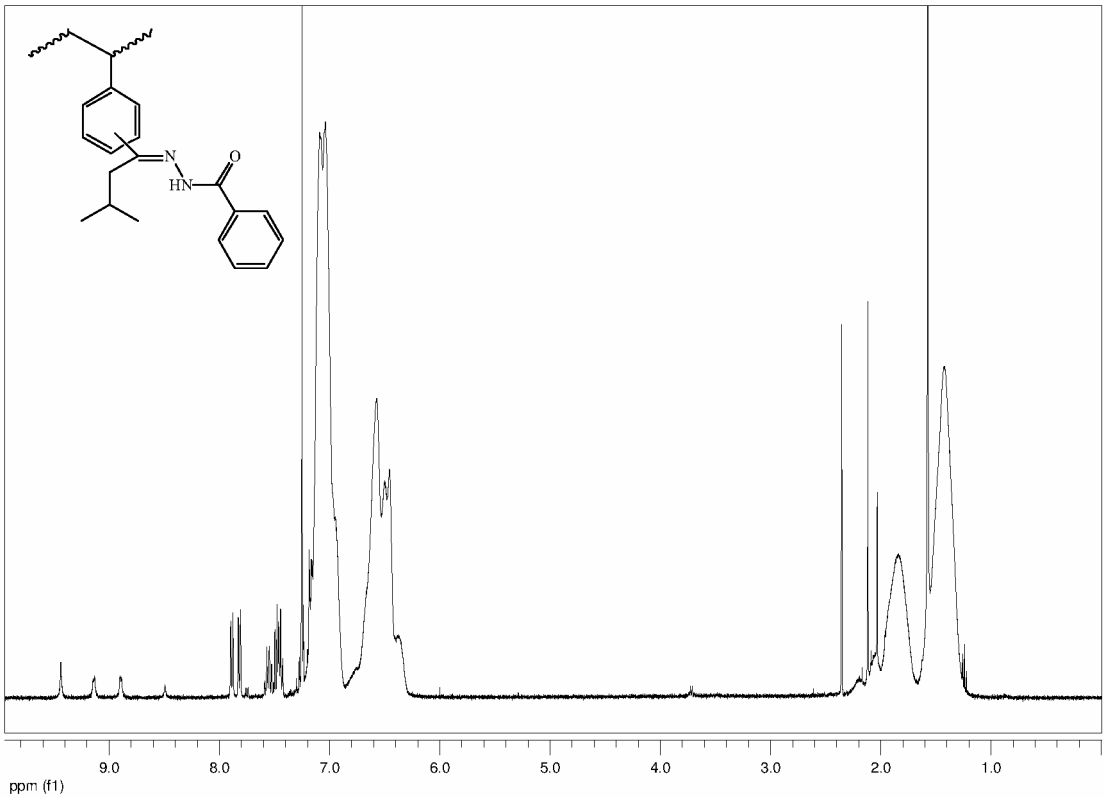
Şekil 7.37. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.38. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu

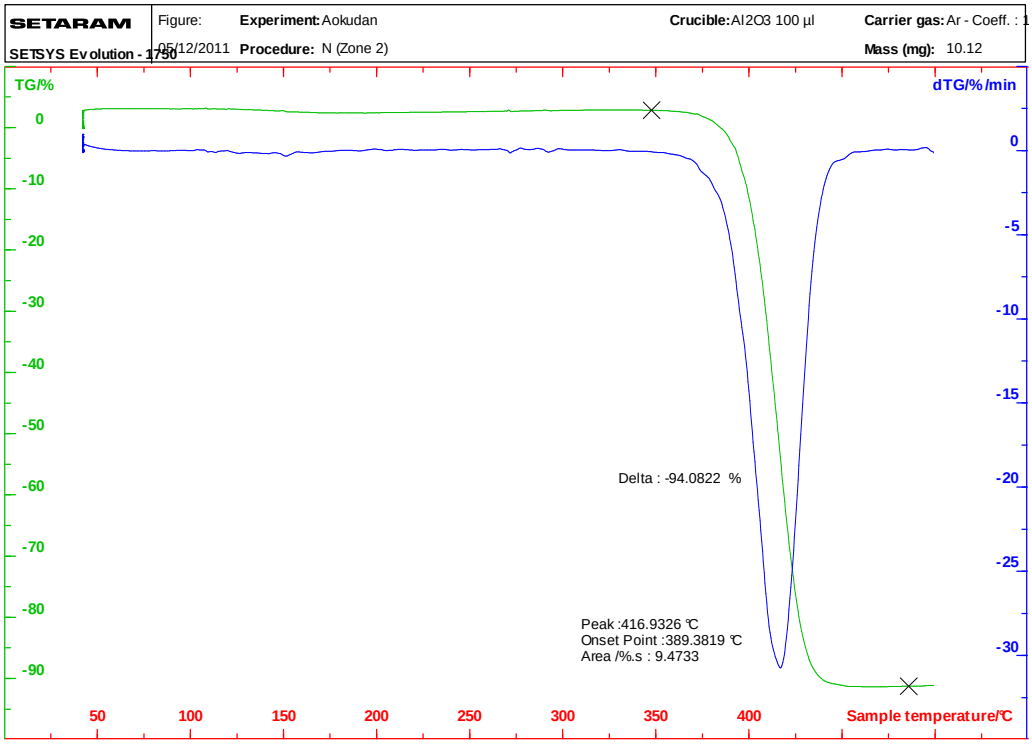


Şekil 7.39. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu

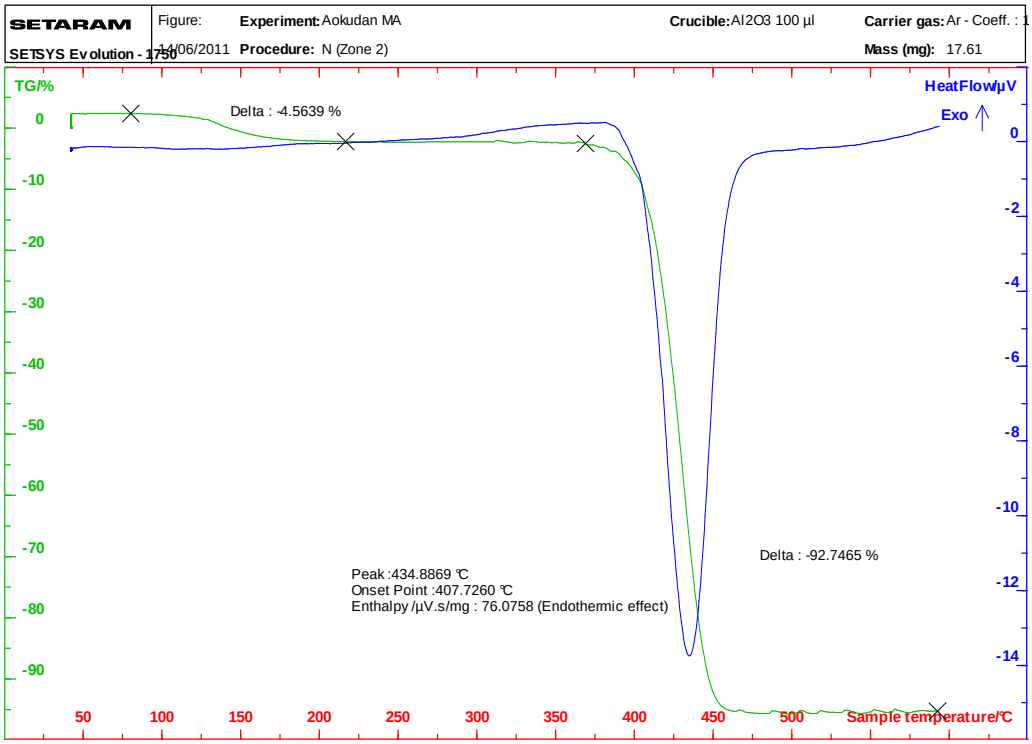


Şekil 7.40. İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu

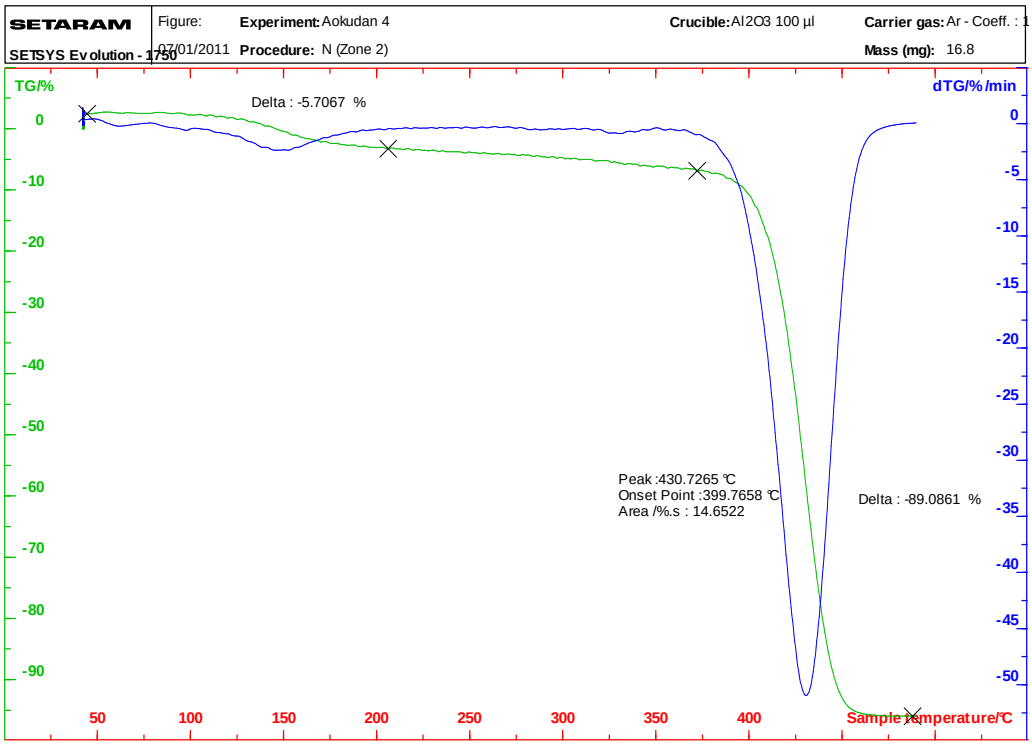
EK-3 TGA Spektrumları



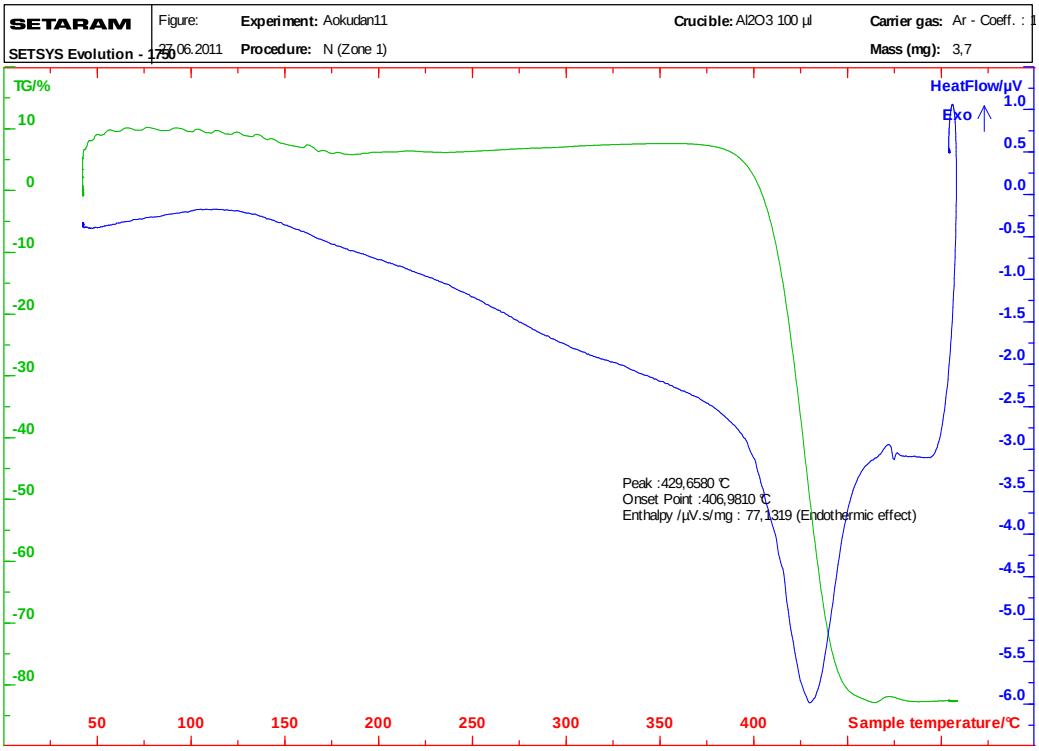
Şekil 8.1. Polistirenin TGA spektrumu



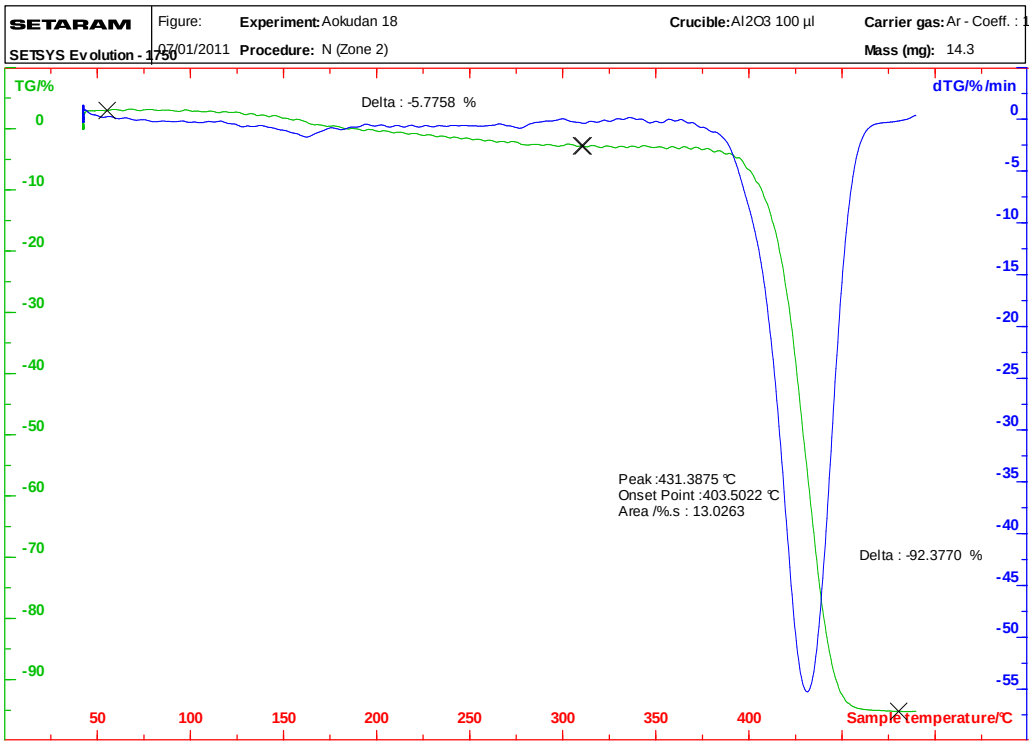
Şekil 8.2. Maleik anhidrit ile modifiye edilmiş polistirenin TGA spektrumu



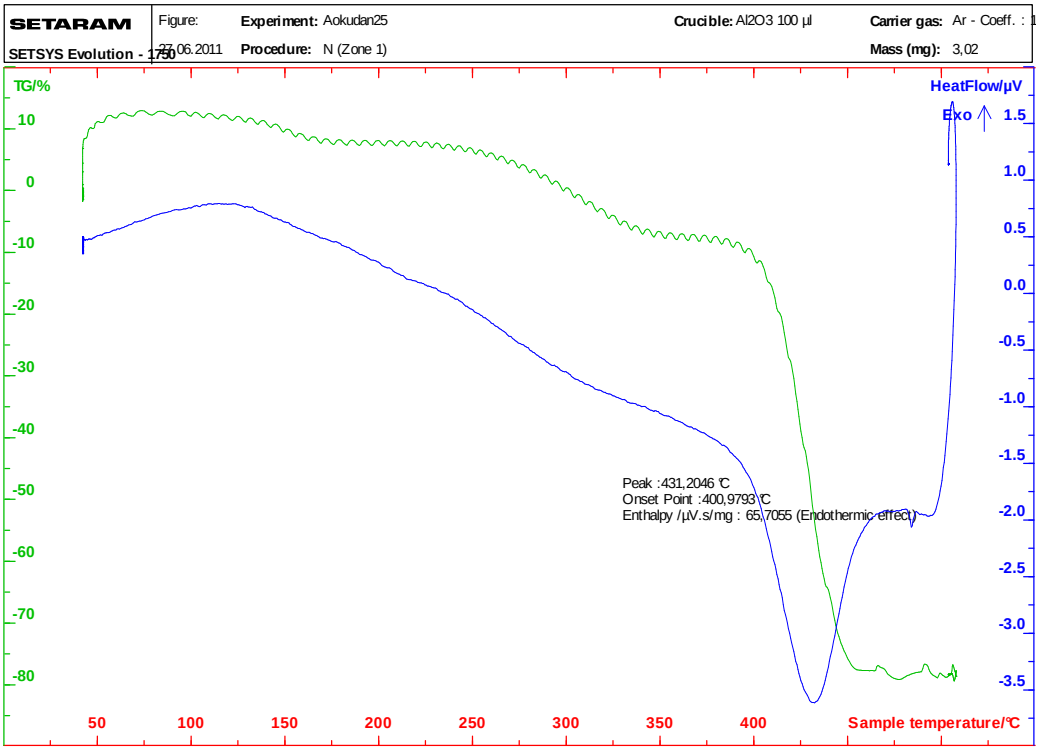
Şekil 8.3. Maleik anhidrit bağlı polistirenin fenil hidrazin ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün TGA spektrumu



Şekil 8.4. Maleik anhidrit bağlı polistirenin tiyosemikarbazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün TGA spektrumu



Şekil 8.5. Maleik anhidrit bağlı polistirenin hidrazin hidrat ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün TGA spektrumu



Şekil 8.6. Maleik anhidrit bağlı polistirenin benzhidrazid ile kondensasyonu sonucu elde edilen ürünün TGA spektrumu

EK-4 Molekül Ağırlığı Tablosu

η_{OTH}	0	5	η_{OTH}	0	5
1,05	0,0491	0,0539	1,78	0,6258	0,6291
1,06	0,0587	0,0635	1,79	0,6324	0,6357
1,07	0,0683	0,0730	1,80	0,6390	0,6423
1,08	0,0777	0,0825	1,81	0,6455	0,6488
1,09	0,0872	0,0918	1,82	0,6521	0,6553
1,10	0,0965	0,1012	1,83	0,6586	0,6618
1,11	0,1059	0,1104	1,84	0,6651	0,6683
1,12	0,1151	0,1197	1,85	0,6715	0,6748
1,13	0,1242	0,1288	1,86	0,6780	0,6812
1,14	0,1334	0,1370	1,87	0,6844	0,6876
1,15	0,1424	0,1469	1,88	0,6908	0,6940
1,16	0,1514	0,1553	1,89	0,6972	0,7003
1,17	0,1604	0,1648	1,90	0,7035	0,7067
1,18	0,1633	0,1737	1,91	0,7098	0,7130
1,19	0,1781	0,1825	1,92	0,7161	0,7193
1,20	0,1869	0,1913	1,93	0,7224	0,7255
1,21	0,1956	0,2000	1,94	0,7287	0,7318
1,22	0,2043	0,2086	1,95	0,7349	0,7380
1,23	0,2129	0,2172	1,96	0,7411	0,7442
1,24	0,2215	0,2253	1,97	0,7473	0,7504
1,25	0,2301	0,2343	1,98	0,7535	0,7565
1,26	0,2385	0,2428	1,99	0,7596	0,7627
1,27	0,2470	0,2511	2,00	0,9657	0,7688
1,28	0,2553	0,2595	2,01	0,7718	0,7749
1,29	0,2636	0,2678	2,02	0,7779	0,7860
1,30	0,2719	0,2760	2,03	0,7840	0,7870
1,31	0,2832	0,2843	2,04	0,7900	0,7930
1,32	0,2884	0,2925	2,05	0,7960	0,7990
1,33	0,2965	0,3006	2,06	0,8020	0,8050
1,34	0,3046	0,3087	2,07	0,8080	0,5110
1,35	0,3127	0,3167	2,08	0,8140	0,8170
1,36	0,3208	0,3247	2,09	0,8199	0,8229
1,37	0,3287	0,3327	2,10	0,8258	0,8288
1,38	0,3367	0,3406	2,11	0,8317	0,8347
1,39	0,3446	0,3585	2,12	0,8376	0,8406
1,40	0,3524	0,3564	2,13	0,8435	0,8464
1,41	0,3633	0,3642	2,14	0,8493	0,8522
1,42	0,3681	0,3719	2,15	0,8552	0,8581
1,43	0,3758	0,3797	2,16	0,8610	0,8639
1,44	0,3835	0,3874	2,17	0,8668	0,8696
1,45	0,3912	0,3950	2,18	0,8725	0,8754
1,46	0,3988	0,4026	2,19	0,8753	0,8812
1,47	0,4064	0,4002	2,20	0,8840	0,8869
1,48	0,4140	0,4178	2,21	0,8897	0,8926

η_{OTH}	0	5	η_{OTH}	0	5
1,49	0,4215	0,4252	2,22	0,8954	0,8983
1,50	0,4290	0,4327	2,23	0,9811	0,9040
1,51	0,4364	0,4402	2,24	0,9068	0,9096
1,52	0,4439	0,4476	2,25	0,9124	0,9153
1,53	0,4512	0,4549	2,26	0,9181	0,9209
1,54	0,4586	0,4623	2,27	0,9237	0,9265
1,55	0,4659	0,4696	2,28	0,9293	0,9321
1,56	0,4732	0,4768	2,29	0,9349	0,9376
1,57	0,4805	0,4841	2,30	0,9404	0,9432
1,58	0,4877	0,4913	2,31	0,9460	0,9487
1,59	0,4949	0,4984	2,32	0,9515	0,9543
1,60	0,5020	0,5056	2,33	0,9570	0,9598
1,61	0,5091	0,5127	2,34	0,9625	0,9653
1,62	0,5162	0,5198	2,35	0,9680	0,9707
1,63	0,5233	0,5268	2,36	0,9435	0,9762
1,64	0,5303	0,5338	2,37	0,9789	0,9816
1,65	0,5373	0,5408	2,38	0,9844	0,9871
1,66	0,5443	0,5478	2,39	0,9898	0,9925
1,67	0,5512	0,5547	2,40	0,9952	0,9979
1,68	0,5582	0,5616	2,41	1,0009	1,0036
1,69	0,5680	0,5685	2,42	1,0063	1,0089
1,70	0,5719	0,5753	2,43	1,0116	1,0143
1,71	0,5787	0,5921	2,44	1,0170	1,0196
1,72	0,5855	0,5885	2,45	1,0223	1,0250
1,73	0,5923	0,5957	2,46	1,0276	1,0303
1,74	0,5990	0,6024	2,47	1,0329	1,0356
1,75	0,6057	0,6091	2,48	1,0382	1,0409
1,76	0,6125	0,6158	2,49	1,0435	1,0461
1,77	0,6191	0,6225	2,50	1,0487	____

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet BÜYÜKSARI
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Çumra 1986
Telefon : 05056969830
Faks :
e-mail : mehmetbuyuksari@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Cumhuriyet Lisesi, Çumra, Konya**	**2003**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	**2008**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	**2011**

YABANCI DİL: İngilizce