

1. GİRİŞ

Polimerler tekrarlanan küçük ve basit birimlerden oluşmuş yüksek moleküllü maddelerdir. Aynı yapıya sahip organik moleküllerin birbiri ile kovalent bağlar ile birleşmesinden bir makromolekül meydana gelir (Hazar 1993). Böylece polimerlerin molekül ağırlığı basit maddelerin molekül ağırlığından yüz binlerce daha fazla olur. Kimyasal anlamda ise; polimerler çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla bağlanan, uzun zincirli bir yapıda olan, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanır. Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk basamak doğal kauçuk, selüloz, nişasta v.s gibi doğal polimerik maddelerin kullanılmasıdır. Doğal polimerik maddelerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan sorunların başında hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. 1770'de Priestly'in kâğıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk, ancak 1939 yılında, İngiltere'de Macintosh ve Hanrack, Amerika'da Goodyear tarafından S ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebilir. Böylece, su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri, vb. üretimine başlandı.

Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekeland, 1907'de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerin üretimini başarmıştır. Herman Staudinger'in 1924'de Makromolekül Hipotezi ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetilmetaakrilat, 1929'da ilk defa üretilen polistiren ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan SBR sentetik kauçuğu (stiren-bütadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oluşturmuşlardır.

Günümüzde polimerler hayatımızın hemen her aşamasında sıkça kullanılmaktadır. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarında kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalarından, biyotıp alanındaki yapay organ yapımına tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımlarında kullanımlarından, kontakt lens yapımına kadar değişen çok geniş bir aralıkta kullanılmaktadır.

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 işleme sektörü ülkemizde önemli sektörlerden biri haline gelmiştir.

Yapılan çalışmalarda daha çok yeni polimer türlerinin geliştirilmesi yerine, endüstri alanında kullanım alanları geniş olan polimerlerin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle iyileştirilmesi, üretim maliyetini düşürülmesi ve işleme tekniklerin geliştirilmesi, kullanım alanlarının genişletilmesi yönünde hız kazandığı da gözlenmektedir.

1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimer maddelerinin molekülleri hidrojen atomlarından 5000 veya 2000000 katı daha ağırdır. O halde polimer maddeler binlerce atomun bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Atomların polimer içerisinde bağlanması gelişigüzel olmayıp molekül içinde tekrarlanan birimler şeklindedir. Her bir birim bir öncekine kovalent bağlarla bağlanmıştır.

Polimerler çok sayıda aynı veya farklı yapıların kimyasal bağlarla bağlanan 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).

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 kütleli 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 ile viskozitesi çok yüksek sıvı halinin 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 bir sürü karbon atomunun dizildiği bir belkemiğinden meydana gelir ve en genelde bu karbonlara hidrojen bağlanmıştır. Polimer katı, belli bir sıcaklığın üstünde ısıtılırsa belkemiği hareket etmeye başlar. Bu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı denir. Bu sıcaklığın altında, polimer katı, bir cam gibi serttir. Bu sıcaklığın üstünde ise polimerler lastiksi yapıdadır. Polimer 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. Böylece bu dev moleküller, camsı sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda polimer katının içerisinde gezintiye çıkarlar. Günlük endüstriyel yaşantımızda,

örneğin fotokopi mürekkebinin, kağıdın üzerine yapışıp ısı işleme tabi olduğu zaman süresi içinde de bu hareketler oluşur. Otomobil kaportasının boyanması sırasında da polimer zincirleri yine bu sürüngen hareketi yaparlar.

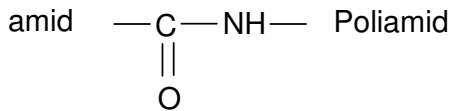
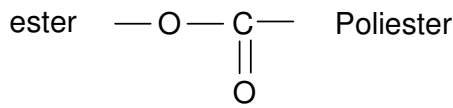
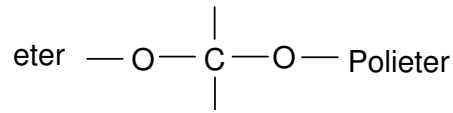
Doğal polimerlerin bazıları farklı yapıdaki değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Biyopolimerler olarak adlandırılan ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetlerin yürütülmesinde rol oynayan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bunlara örnektir. Bunlar daha çok ‘makromoleküler’ olarak adlandırılır.

Polimerler değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Doğal veya sentetik olmalarına bakmaksızın ‘kimyasal bileşimlerine’ göre sınıflandırılabilirler.

Organik polimerler yapılarında başta C atomu olmak üzere, H, O, N ve X atomlarını içerirler. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise ‘heterozincir’ polimer olarak adlandırılırlar.

Bir atomun polimer zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin; H ve X’ ler ana zincir üzerinde yer alamaz.

Kararlı yapılar elde edilebilmesi için ikinci şart; ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjilerinin yeterli olmasıdır. Örneğin; C-C bağ enerjisi 83 kcal/mol olup yeterlidir. Ancak O-O bağ enerjisi 33 kcal/mol ve N-N bağ enerjisi 37 kcal/mol olarak düşük kalırlar ve bunlardan homozincir polimerler hazırlanamaz. Kararlı yapılara örnek aşağıda verilmiştir.



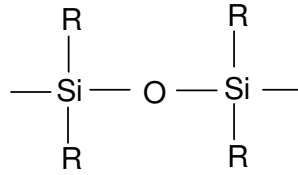
İnorganik polimerler, çok yaygın olmayıp, ana zincirde C yerine 4A-6A grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P homo veya heterozincir yapılar oluşturur.

Örnek: Doğal ve sentetik zeolitler tipik inorganik polimerlerdir.

İnorganik polimerler de ana zincirde bağ enerjileri genellikle organiklerden yüksektir. Si-O için 89.3 kcal/mol. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterir.

Ana zincirlerde C içermeyen, fakat yan zincirde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler “elemento-organik polimerler” olarak adlandırılırlar.

Örnek: Polisiloksanlar,



Polisiloksan

Polimerler işleme şekillerine, başka bir ifadeyle ısıya ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grupta incelenirler.

-Termoplastikler

-Termosetler

Termoplastikler, ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillenebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözülebilir ve böylece “çözücü döküm” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya eritmekle şekillendirilemezler.

Polimerler, son kullanım yerlerine göre, plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olarak beşe ayrılır.

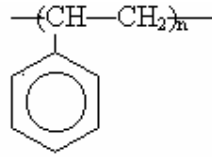
1.2 Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polimerler oda sıcaklığında katıdırlar. Lineer ve dallanmış polimerler sıcaklığın yükselmesi ile viskozitesi çok büyük sıvı haline dönüşürler. Kros 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 degradasyon denir.

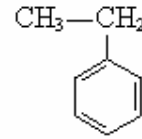
Polimerlerin molekül ağırlığı belli değere ulaştıktan sonra (örneğin;10000) yoğunluk ve erime noktası gibi fiziksel faktörlerde artık bir değişme gözlenmez. Oysaki daha düşük molekül ağırlıklı polimerler de bu özellikler polimerlerin molekül ağırlıklarıyla belirgin bir şekilde değişir. Yani polimerlerin molekülün 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.



Polistiren



Etilbenzen

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 arasında karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise ikinci aşamada polimer çözücü içerisinde gerçek bir çözelti vermek üzere çözünebilir.

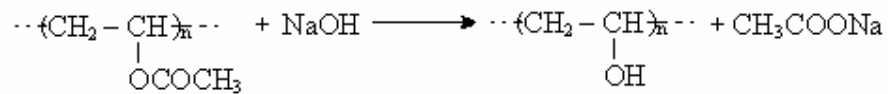
Polimer jelinin çözelti halinde dağılması karıştırma ile hızlandırılır. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler alabilir. Polimer molekülleri arasındaki çapraz bağlar, kristalite ya da kuvvetli hidrojen bağının bulunması, başlangıçta bulunan jelin dağılmasını bir başka deyişle polimerin 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, küçük molekül ağırlığında olan ve polimer yapısındaki mer'e benzeyen bir maddenin o maddeye karşı reaksiyon yatkınlığı aynıdır. Ancak polimer moleküllerinin çok büyük olmaları ve fonksiyonel gruplarının çok olmaları nedeni ile onların girebildiği reaksiyonlarda bazı özel durumlar gerektirir. Örneğin;

n-hekzan oda sıcaklığında kuvvetli asit ve bazlardan etkilenmez. Polietilen yapı bakımından n-hekzan'a 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 bulunmaması gibi nedenlerle bazı üstünlükler gösterir. Polimerik kaplamaların bir diğer üstünlükleri de bazı özel şartlarda ve yüklemelerde gözlenen çevresel gerilim çatlamasının dışında elektrokimyasal anlamda korozyona uğramamasıdır. 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 molekül ağırlığı 5000 civarında başladığına göre kullanılacak polimerin molekül ağırlığının en az bu değerde olması gerekecektir (Nemli 2004).

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

1.3 Polistiren

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 bayağı şartlarda dayanıklıdır.

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

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

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

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 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kaynayan bir sıvıdır. Depolanması sırasında kendi kendine polimerleşir. Bunu önlemek için az miktarda hidrokinon karıştırılarak depolanır (Kurbanova ve arkadaşları 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 ve Zeynolava 1981).

1.3.1 Polistirenin özellikleri

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

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

Polistiren asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. 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 artularından dolayı kullanım alanı geniş bir plastik maddedir. Termoplastik olduğu için ısı ile kolay şekil verilebilir.

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

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

1.3.2 Polistirenin modifikasyonu

Polimerlerin özelliklerini iyileştirebilmek için kimyasal reaksiyonlar ile polimer moleküllerinde bazı değişiklikler yapılmaktadır. Bu tür değişikliklere modifikasyon adı verilir.

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 ortamdaki 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; Strepitshiyev 1976; Phillip 1972; Kurbanova ve ark. 1974).

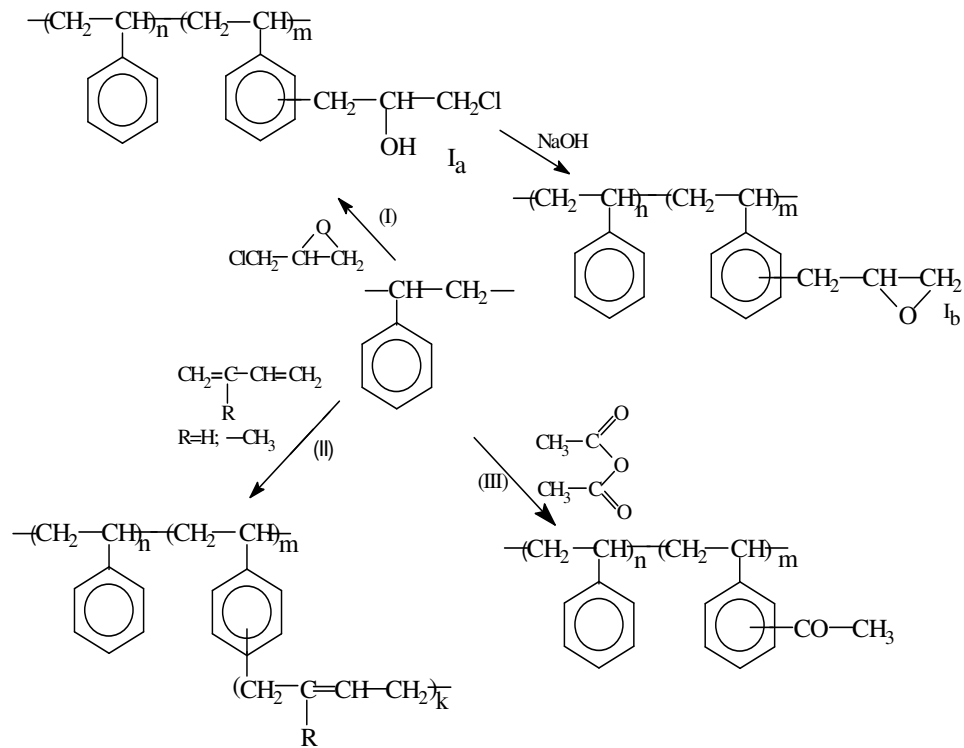
1.3.3 Polistirenin modifikasyon reaksiyonları

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, S. 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.

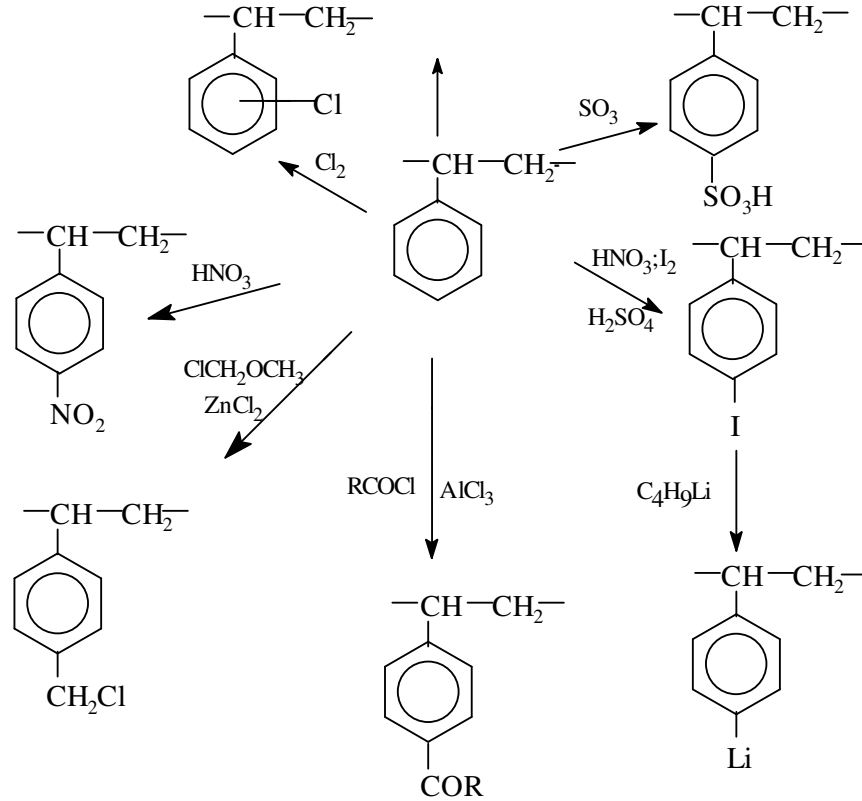
Polistirenin kimyasal modifikasyon reaksiyonları; yani halojenleşme, nitrolama, metalleşme, sülfolama, açilleşme, alkilleşme reaksiyonları vs oldukça fazla incelenmiştir (Mets ve ark. 1971; Mackal 1963, Gonney ve ark. 1967; Mogna 1977; Gibson 1980; Swiger 1974; Kurbanova ve ark. 1983; Medaliz 1959, Beffor 1979).

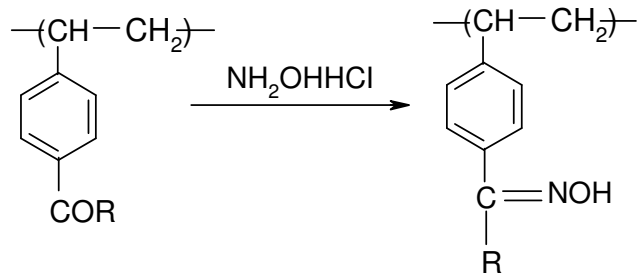
Kurbanova ve arkadaşları polistirenin kimyasal modifikasyonu için araştırmalar yapmış ve katyonik katalizörlü ortamda molekül ağırlığı 500.000 olan emülsiyon olan polistirenlerin; alkilleşme, açilleşme, alkenilleşme reaksiyonlarını incelemiştir. Kurbanova ve arkadaşları emülsiyon polimerizasyonla elde ettikleri polistireni çeşitli monomerlerle etkileştirmişler ve değişik fonksiyonel gruplu polistirenler sentezlemişlerdir. Oluşan üründeki fonksiyonel grupların polistirene; muhtelif substratlara karşı adhezyon kabiliyeti, darbeye karşı dayanıklılık, ışığa hassaslık gibi yeni özellikler kazandırdıkları tespit etmişlerdir.



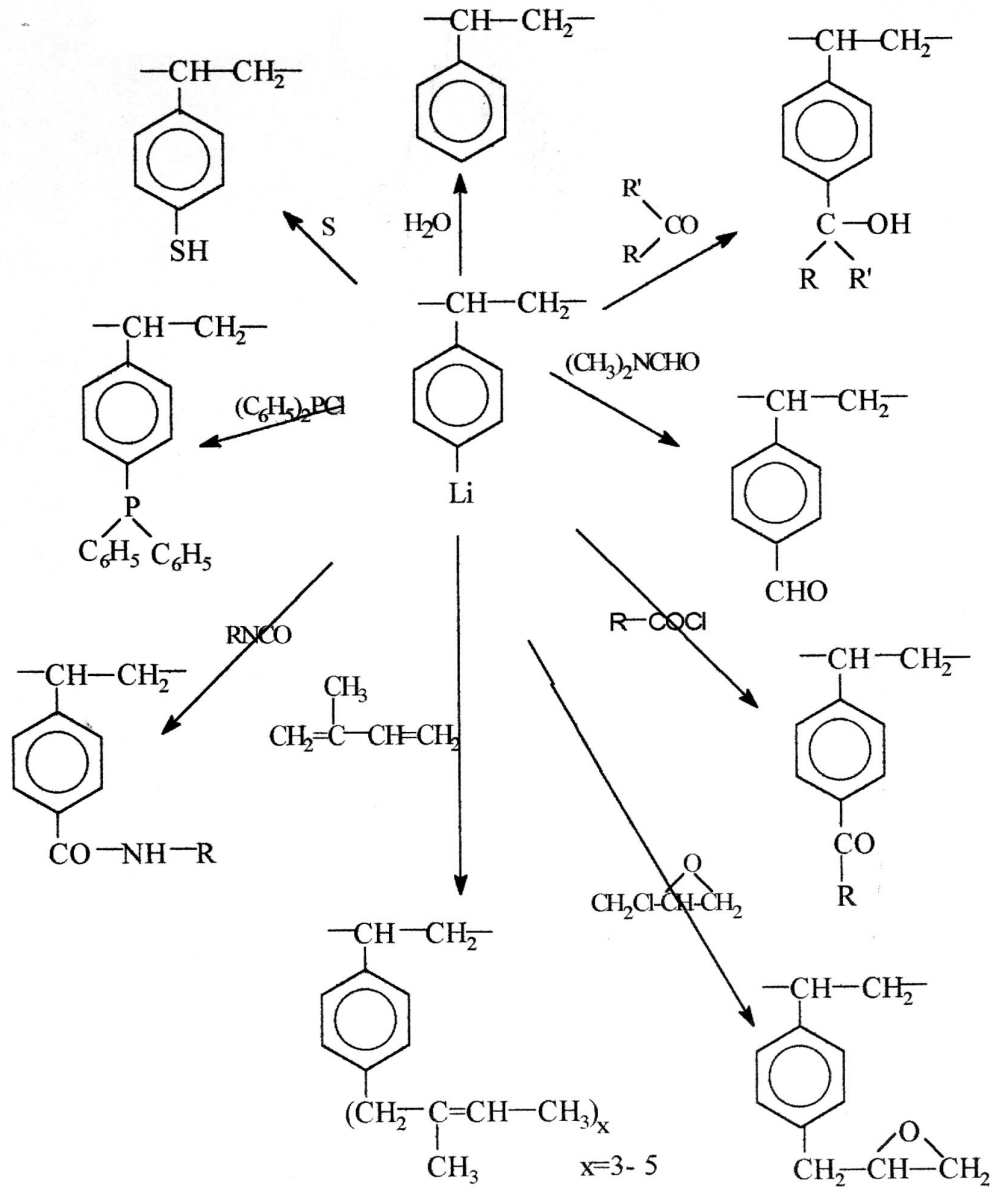
Polimerlerin, organik anhidritlerle radikalik ve kationik katalizörler ortamında kimyasal modifikasyonu ile adhezyon kabiliyeti kazandıkları görülmektedir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile elde edilen alkilleme ve açilleme ürünleri ışığa hassaslık özelliği kazanmışlardır. Ayrıca fonksiyonel grupların 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 (Venwo ve ark. 1977, Swiger1975).

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





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).



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 değıştirici 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 ve ark. 1979, Braun 1959, George 1972, Hartmon 1977).

2. OKSİMLER

2.1 Oksimler ve Özellikleri

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksim ismi, oksi-iminin kısaltmasıdır ve eğer aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler (Singh ve ark., 1979; Migrdichian, 1957).

Oksimler genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Çözünürlüğü suda çok azdır. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar. Amfoterik karakterde olan oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe sahiptirler; çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar (Singh ve ark., 1979). Alifatik oksimlerin asitliği genellikle molekül ağırlığının artması ile azalırken, oksim grubuna komşu karbonil grubunun varlığı asitliği arttırmaktadır. Aromatik oksimlerde asitlik derecesi, aromatik halkanın sübstitüentlerine bağlı olarak değişir (Migrdichian, 1957). Oksimlerin hidrojen bağı yapıları da asitliklerini ve erime derecelerini etkileyen diğer bir faktördür (Jerslev, 1957). Oksimler katı fazda genellikle intermoleküler hidrojen bağı yaparlar (Singh ve ark., 1979). Hidrojen bağı genellikle $O-H\cdots N$ arasında olmakla birlikte, $N-O\cdots H$ arasında da mümkündür (Jerslev, 1957).

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanısıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır.

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu

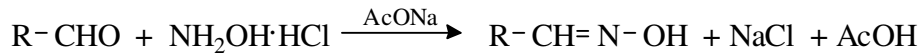
amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayide kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, kompleksler “özellikle vic-dioksim kompleksleri” üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Vic-dioksim komplekslerinin vitamin B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapılarının aydınlatılmasında kullanılması, önemini artırmıştır (Tan ve Bekaroğlu 1983).

Oldukça geniş kullanım sahası olan oksimlerin bir kısmı ilaçların imalatında hammadde olarak kullanılır iken bir kısmı da ilaçların yapımında etkinliği artırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Oksimler daha çok antidepresan ve antibiyotik gibi ilaçların imalatında kullanılmaktadır.

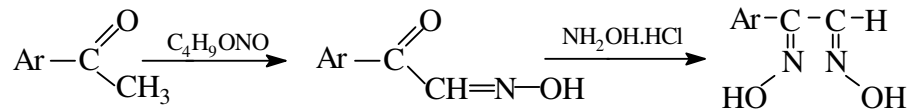
2.2 Oksimlerin Sentezi

a) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan: Oksimler eskiden beri aldehit ve ketonların hidroksilamin ile olan reaksiyonundan elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Bierlein ve Lingafelter 1951).

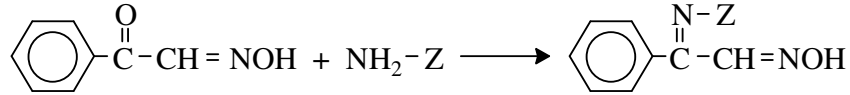


b) Nitrosolama metodu: Özellikle α -keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur ve aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır.

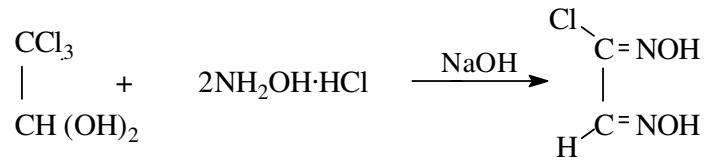
α -Keto oksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metotta olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-(α ,vic)dioksimler elde edilir (Burakevich ve ark.1971, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).



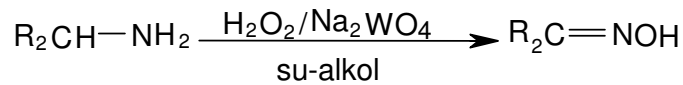
İzonitroso oksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, amin vb. bileşikler ile de çeşitli oksim türevlerini verirler (Chakravorty 1974, Deveci 1994).



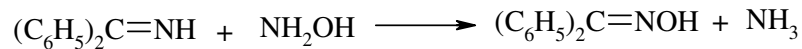
c) Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan: *vic*-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Hesse ve Krehbiel 1955, Gök 1981, Deveci 1994).



d) Primer aminlerin yükseltgenmesiyle: Primer aminler sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile yükseltendiğinde oksimleri verirler (Smith 1966).

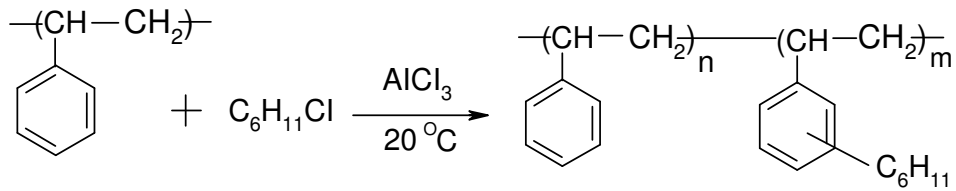


e) Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan: Ketiminler hidroksilaminle reaksiyona girerek kolayca oksimleri verirler (Hauser 1955). Ketonlar ise bu reaksiyonu daha kolay verirler.

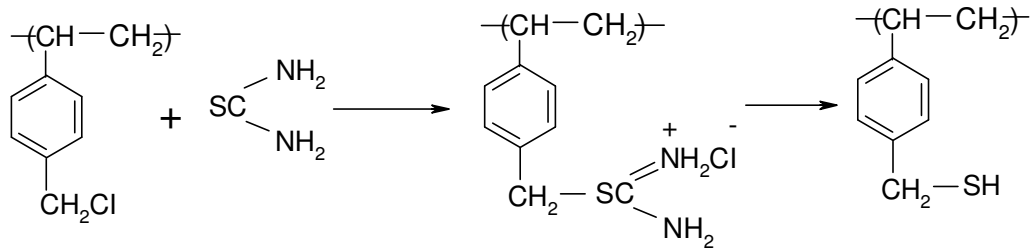


3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

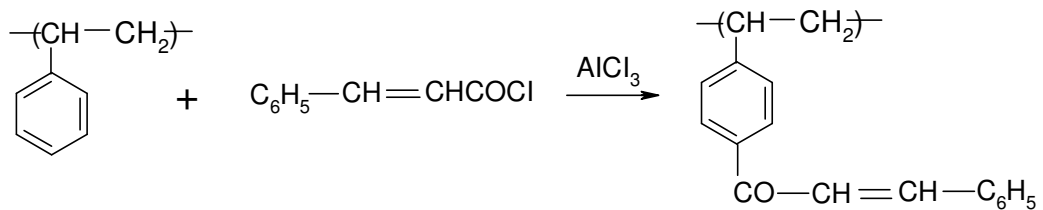
Aliyev, (1971) polistirene; alkil, sikloalkil gruplarının bağlanması ile sıcaklığa dayanıklı katkı maddeleri elde etmiştir.



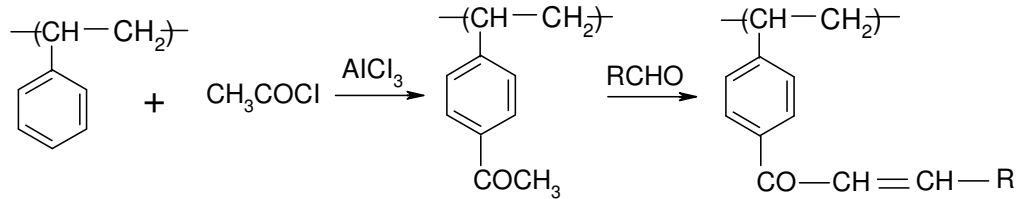
Gerni ve Vichterle (1958), klorometillenmiş polistirenden merkaptan gruplu polistiren elde etmişlerdir.



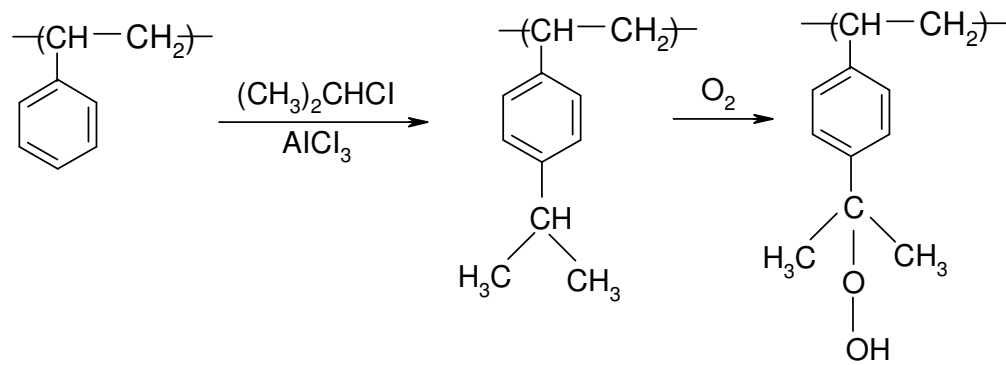
Garney (1967), polistirenin alkilleşmesi ile ilgili yapılan araştırmalardan birinde, polistirenin aromatik doymamış asidin kloranhidridi ile reaksiyonundan ışığa hassas polimerler elde etmiştir.



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

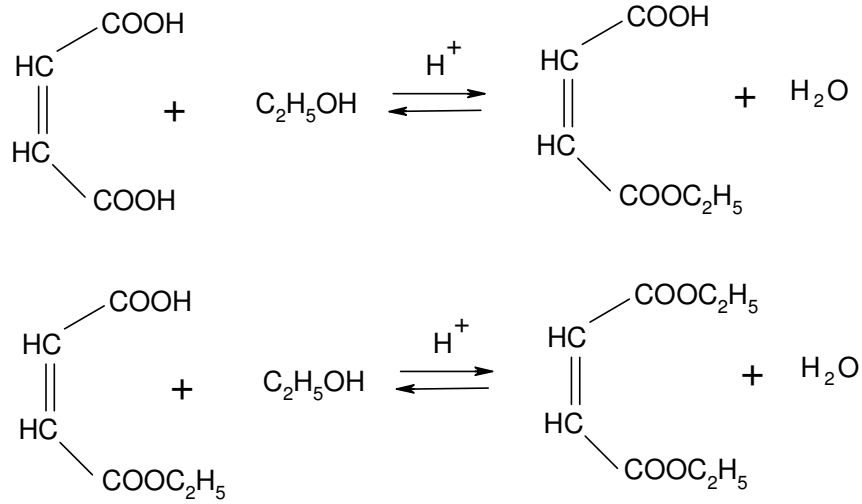


Mets ve ark. (1971), polistiren kendiliğinden oksitleşip peroksit meydana getiremez. Polistirenin izopropilklorürle Fridel- Crafts reaksiyonu ile alkilleşmesi ile elde edilen izopropil polistiren benzoil peroksitle çok kolay oksitleşip hidroperoksit gruplar meydana getirebilir.

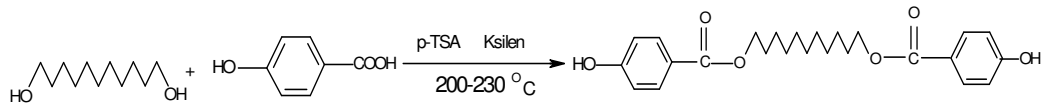


Elde edilen bu hidroperoksit gruplar stirenin ve metilmetakrilatın polimerleşmesi için başlangıç basamağında aktif merkez (radikal) gibi davranabilmektedir

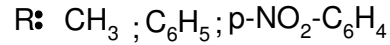
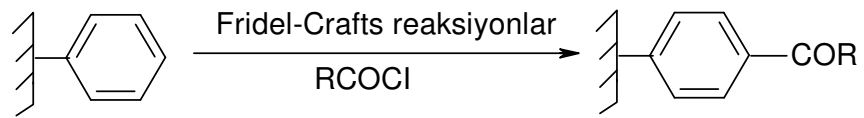
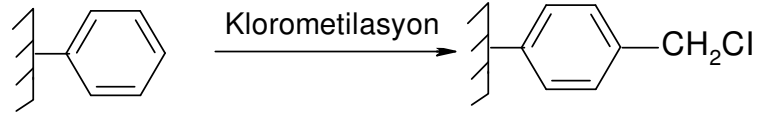
Yadav ve Thathogar (2002), yaptıkları çalışmada maleik asidin etanol ile esterleşmesini değişik katalizörlerle gerçekleştirmişler ve katalizörlerin etkinliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada katalizör olarak Amberlyst -36, Amberlyst -15, Indion 170, Amberlyst -18, Amberlite IRA ve Filtrol-24 kullanılmış ve bunların etkinlikleri incelenmiştir. Çalışma sonunda maleik asidin etanol ile esterleşmesinde en etkili katalizörün Amberlyst -36 olduğu belirlenmiştir.



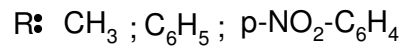
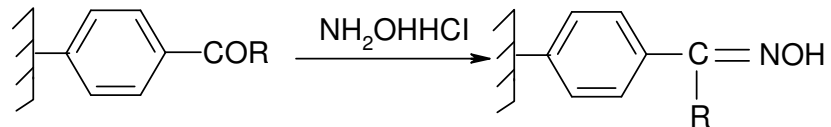
Boyes ve ark. (2000), yaptıkları çalışmalarda hidroksil fonksiyonel gruplu poliester reçinesinin p-hidroksibenzoik asitle, p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde, ksilen çözücü ortamda azot atmosferinde, 200 – 230 °C’de doğrudan esterleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonunda ürünler; yaklaşık olarak her polimer zincir sonu başına bir p-hidroksibenzoik asitli poliester ve reaksiyona girmeyen p- hidroksibenzoikasittir. Reaksiyon sırasında molekül ağırlığının azalması bu sistemdeki baskın reaksiyonun trans esterleşme olduğunu gösteriyor.



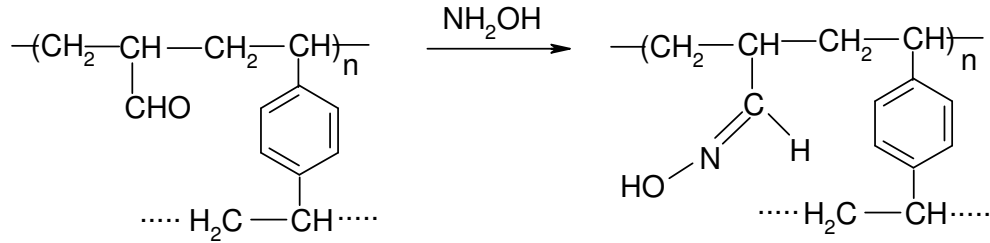
K. Aiswarya Kumari ve K.Sreekumar (1995), klorometilmetil eteri ile polistirenin Fridel- Crafts reaksiyonuyla klorometil polistiren elde edilmektedir. Ayrıca asetilbenzoil veya p-nitrobenzoilklorür ile Fridel- Crafts reaksiyonuyla polistirene bağlı ketonlar sentezlemektedir.



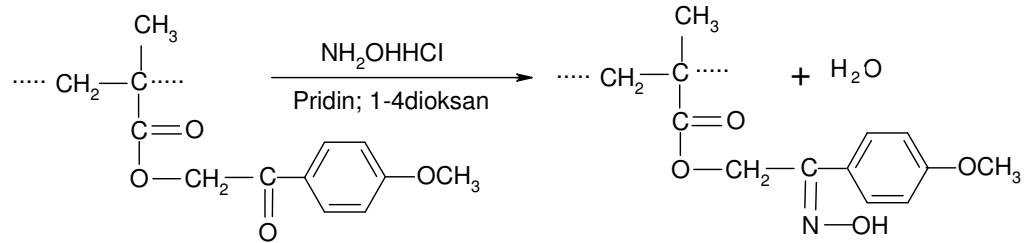
Blanchette (1958), polivinilasetofenonun hidroksilamin hidroklorürle reaksiyonundan oksim elde etmiştir. K. Aiswarya Kumari ve K.Sreekumar (1995), polistirene bağlı keton veya aldehit reçinelerinin hidroksilamin hidroklorürle reaksiyonundan polistirene bağlı oksimler elde etmişlerdir.



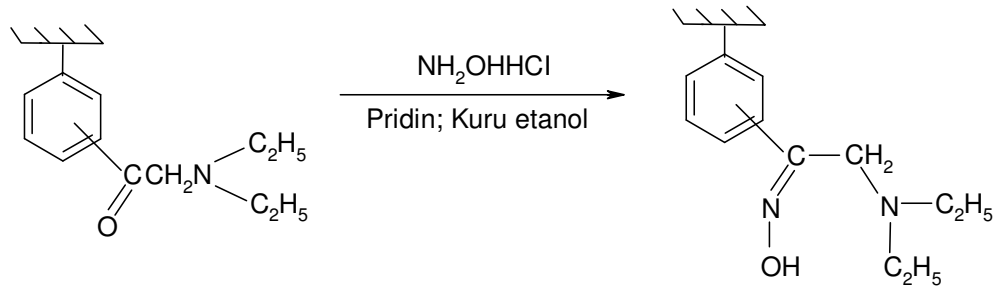
Zaino Scampini ve ark. (2004), akroleine bağlı kopolimer ağı serbest hidroksilaminle reaksiyonu ile oksim grupları oluşturmuşlardır. Reaksiyonda; metanol, dioksan ve anisol gibi değişik çözücü türlerinden yararlanılmıştır.



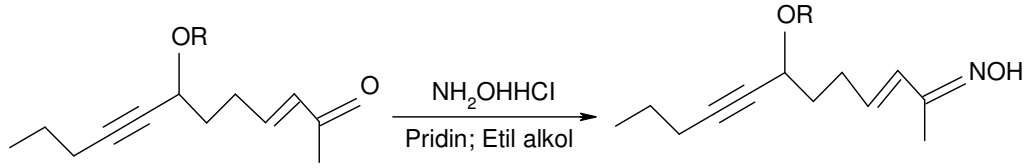
Soykan ve ark. (2000), p-metoksifenilasetilmetakrilat (MPMA) piridin katalizörlüğünde hidroksilamin hidrojenklorürle reaksiyonundan oksim polimeri sentezlemişlerdir.



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



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



4. MATERYAL VE METOT

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde; ortalama moleköl ağırlığı M_n 140000 olan polistiren (Aldrich) kullanıldı. Maleik anhidrit (MA) merck olarak temin edildi.

Lewis asidi olarak; $[BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2]$ (Merck) olarak temin edildi.

Çözücü olarak kullanılan; kloroform, toluen, benzen, çöktürücü olarak kullanılan metanol ve diğér kimyasal maddeler merck olarak temin edilmiştir.

Esterleşme reaksiyonunda kullanılan alkoller; izo-propil alkol, n-propil alkol, t-bütül alkol, izoamyl alkol, absoli etil alkol, metil alkol, merck olarak temin edilmiştir.

Esterleşme reaksiyonunda katalizör olarak Amberlyst-36 (Aldrich) kullanıldı.

Oksim reaksiyonlarında; hidroksilamin hidroklorür, serbesthidroksilamin ve katalizör olarak kullanılan piridin Merck olarak temin edilmiştir.

Oksim reaksiyonlarında kullanılan çözücüler; kloroform, tetrahydrofran, ksilol Merck olarak temin edilmiştir.

4.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler

IR Spektrofotometresi: Pye Unicam SP 1025 (S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Oswald Viskozimetresi (S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Ksilol cihazı (S.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Elementel analiz: LECO CHNS 932 cihazında yapılmıştır.(TÜBİTAK ATAL)

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1 Polistirenin Maleik Anhidritle Kimyasal Modifikasyonu

Ortalama molekül ağırlığı M_n 140000 olan polistiren optimum şartta (Okudan 1998) modifiye edildi. Buna göre; ortalama molekül ağırlığı M_n 140000 olan polistirenden 5.2 gram (0.05 mol) alındı ve üç boyunlu balonda 70 ml kloroformda 20°C’de çözüldü. Üzerine 0.98 gram (0.01 mol) (polistirene göre % 20) maleik anhidrit (MA) ilave edildikten sonra maleik anhidrit çözülene kadar karıştırıldı. Çözülmüş polistiren maleik anhidrit karışımına sıcaklık değiştirilmeden 1.26 ml (0,01 mol) damla damla $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ katalizörü ilave edildi ve 2 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen modifiye polistirenler metanolde çöktürüldü, vakumda 60°C’de 5 saat süreyle kurutuldu (Okudan 1998).

5.2 Polistirene Bağlanan Karboksil Grubu Miktarının Tayini

Modifiye polistirenden 1g 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. 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).

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

N_1 : KOH çözeltinin normalitesi

V_1 : İlave edilen KOH hacmi (ml)

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi

V_2 : Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi (ml)

m: Numune miktarı (g)

A.S: Asit sayısı

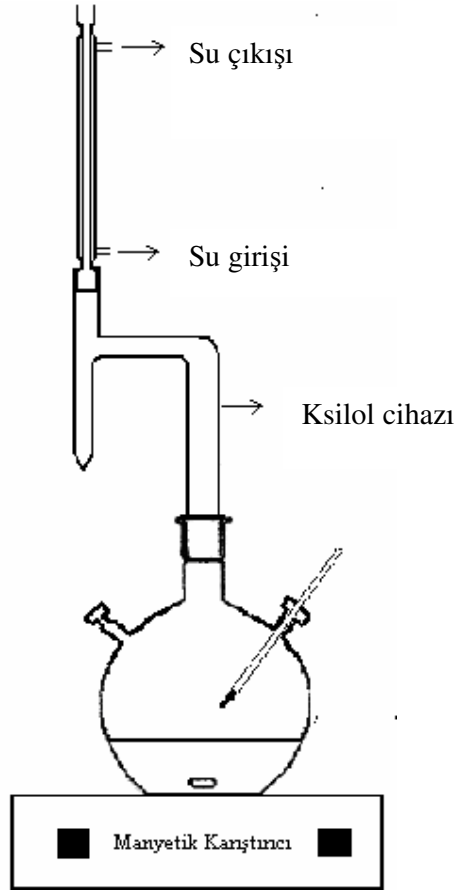
% COOH Miktarı ise şu şekilde hesaplanır:

$$\% \text{ COOH} = \frac{[(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0045 \cdot 100]}{m}$$

f: Faktör

5.3 Karboksil Gruplu Modifiye Polistirenin Esterleştirilmesi

Karboksil gruplu modifiye polistirenden düz dipli, üç boyunlu bir balona 6,2 g (0,05 mol) alınarak 90 ml toluende çözüldü. Üzerine 0,5 mol alkol ilave edildi. Katalizör olarak 4,8 g (32 kg/m^3 toplam hacme göre) Amberlyst- 36 ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile ısıtıcı, ksilol cihazı ve geri soğutucu ile aşağıdaki düzenek kurularak reaksiyon 105°C ' de gerçekleştirildi (Baktır 2005).



5.4 Esterleşme Verimi Tayini

Esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen üründen 1 g alınarak yuvarlak dipli bir balonda 20 ml toluende çözüldü. Üzerine, 10 ml yaklaşık 0.1 N KOH ilave edildi. Sonra balon geri soğutucu altında kaynayan su banyosunda bir saat bekletildi. Reaksiyon fazlası KOH, sıcak olarak 0.1 N HCl ile (ff indikatörü

yanında) titre edildi. Harcanan (reaksiyona giren) KOH miktarlarından, üründeki esterleşmeyen karboksil grubu miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır. Başta bulunan karboksil grubu miktarı ile burada bulunan karboksil grubu miktarı farkından esterleşme verimi belirlenir (Baktır 2005).

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

% COOH Miktarı ise şu şekilde hesaplanır:

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

f: Faktör

$$\text{Esterleşme verimi} = \frac{(A.S)^1 - (A.S)^2}{(A.S)^1} \times 100$$

5.5 Karboksil Gruplu Modifiye Polistirenin ve Esterlerinin Oksimleşmesi

5.5.1 Karboksil gruplu modifiye polistirenin hidroksilamin hidroklorür kullanılarak oksimleşmesi

Karboksil gruplu modifiye polistiren düz dipli, üç boyunlu bir balona 3 g (0.024 mol) alınarak 60 ml kloroformda çözüldü. Üzerine 7.5 g (0.108 mol) hidroksilamin hidroklorür ve 0.83 mol piridin katalizörlüğünde 48 saat boyunca 80°C'de magnetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında tutuldu. Filtre edildi ve metanolde çöktürüldü. Sırasıyla kloroform, su, etanol ve metanolde yıkandı ve etüvde kurutuldu.

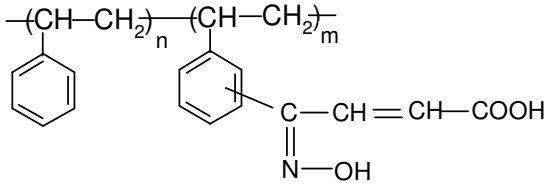
5.5.2 Karboksil gruplu modifiye polistiren ve esterinin serbest hidroksilamin kullanılarak oksimleşmesi

Karboksil gruplu modifiye polistiren ve karboksil gruplu modifiye polistiren esteri düz dipli, üç boyunlu bir balona 5 g (0.040mol) alınarak 100ml kloroformda çözüldü. Üzerine 8.25 ml (0.18 mol) serbest hidroksilamin konularak 48 saat boyunca yaklaşık 55°C'de magnetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında tutuldu. Filtre edildi ve metanolde çöktürüldü. Reçine etüvde kurutuldu.

5.6 Oksimleşme Verim Hesabı

5.5.1 ve 5.5.2'ye göre gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda oksimler elde edildi. Modifiye polistirenin oksimleşme reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerde bulunması gereken azot miktarı teorik verim olarak hesaplandı.

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



$$n:4; m:1$$

$$\text{Toplam molekül ağırlığı: } (104 \times 4) + 217 = 633 \text{ g/mol}$$

$$\text{Teorik verim} = \%N \text{ miktarı: } (14/633) \times 100 = \%2.21$$

$$\text{Pratik verim} = \text{Elementel analiz sonucu} = \%0.635$$

$$\begin{aligned} \text{Oksimleşme verimi} &= (\text{Pratik verim} / \text{Teorik verim}) \times 100 \\ &= (0.635/2.21) \times 100 \\ &= 28.8 \end{aligned}$$

5.7 Polimerik Oksimlerin Ortalama Molekül Ağırlığı Tayinleri

Molekül ağırlığı tayini için viskozimetrik metod kullanıldı. Elde edilen modifiye ürünlerin her birinin molekül ağırlığı tayini, sabit sıcaklıkta (25°C) Oswald viskozimetresi 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.

$$[\eta] = K.M^\alpha$$

Bu formülde K ve α değerleri, polistirenin toluendeki çözeltisi için 25°C'de, $K=1.70 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.69$ 'dır.

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

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

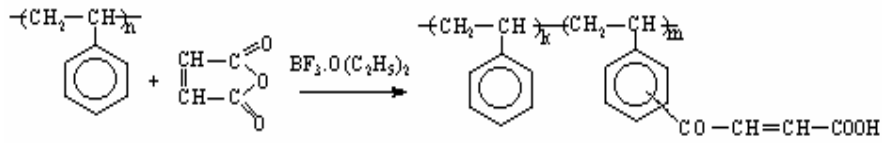
Nisbi viskoziteden karakteristik viskoziteye geçmek için ekler kısmındaki molekül ağırlığı tablosundan faydalanıldı. Nisbi viskoziteye karşılık gelen değerler tablodan bulunarak karakteristik viskozite hesaplandı.

Karakteristik viskozite aşağıdaki formülde yerine konularak molekül ağırlığı hesaplandı.

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

6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Polistirenin, maleik anhidritle açılma reaksiyonu, kationik katalizörler ortamında anhidrit grubunun kırılması ile başlamaktadır. Birinci basamakta maleik 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 açılma grubu aromatik halkanın o- ve p- köşesine bağlanarak açılma yapmayı gerçekleştirmektedir.



Ortalama molekül ağırlığı $M_n 140000$ olan polistiren, maleik anhidritle $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ortamında modifiye edilmiştir. Modifikasyon için aşağıdaki optimum şartta çalışılmıştır (Okudan 1998).

PS : MA	: 1 : 0,20 mol veya MA - % 20 (Polistirene göre)
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: % 100 MA'ye göre
Sıcaklık	: 20 °C
Reaksiyon süresi	: 2 saat

Ortalama molekül ağırlığı $M_n 140000$ olan polistirenin optimum şartta modifiye edilmesi sonucu elde edilen modifiye polistirenlere bağlanan -COOH grubu miktarı titrasyon metoduyla hesaplandı. 1 gram modifiye polistirendeki karboksil grubu miktarının mg KOH, mg ekv KOH ve % olarak değerinin bulunması aşağıdaki gibi yapılmıştır;

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

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi : 0.108 N

V_1 : İlave edilen KOH hacmi : 20 mL

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi : 0.098 N

V_2 : Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi : 14.3 mL

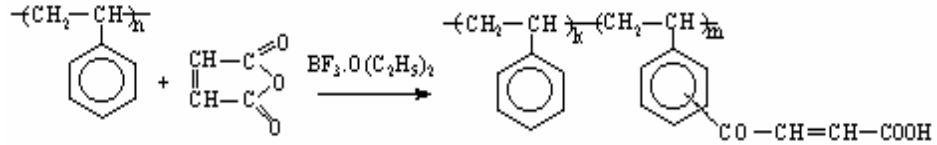
m: Numune miktarı : 0.5060 g

A.S : Asit sayısı

$$\text{A.S} = 56.1 \times (20 \times 0.108 - 14.3 \times 0.098) / 0.5060 = 84.1 \text{ mg KOH/1 g polimer}$$

$$\begin{aligned}
 &= 84.1/56 \\
 &= 1.5 \text{ mg ekv KOH/1 g polimer} \\
 \% \text{ COOH} &= [(20-14.3) \times 0.95 \times 0.0045 \times 100] / 0.5060 = \% 4.82
 \end{aligned}$$

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



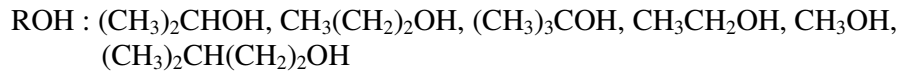
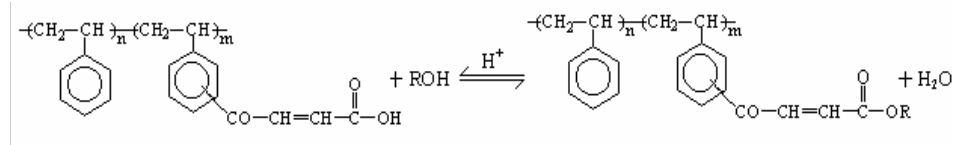
A.S == $56.1 \times (20 \times 0.108 - 14.3 \times 0.098) / 0.5060 = 84.1 \text{ mg KOH/1 g polimer}$
 1 g polimerde 84.1 mg KOH varsa, 56000 mg KOH, 665.87 g polimerde olacaktır. 665.87 g polimerin 202 gramı fonksiyonlaşmış polistiren olduğuna göre;

$665.87 - 202 = 463.87 \text{ g}$ fonksiyonlaşmamış polistiren geriye kalacaktır. Bir tek polistiren biriminin ağırlığı 104 g olduğuna göre;

$$463.87 / 104 \cong 4 \text{ tekrarlanan birim değeri (m) bulunmuş olur.}$$

Buna göre polistirendeki aromatik halkalardan yaklaşık 4 tanesinin sadece birine karboksil grubu bağlanmaktadır. Bu da polistirene yaklaşık % 25 mol oranında karboksil grubu bağlandığını göstermektedir.

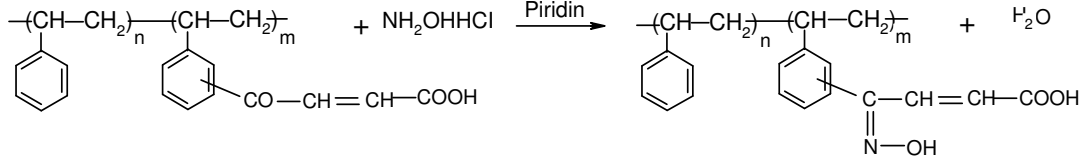
5.3'de bahsedildiği gibi, yapısında karboksil grubu bulunduran modifiye polistirenin alkollerle, amberlyst-36 varlığında etkileştirilmesi sonucu, kullanılan alkollerin tümü ile esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği tespit edildi (Baktır 2005).



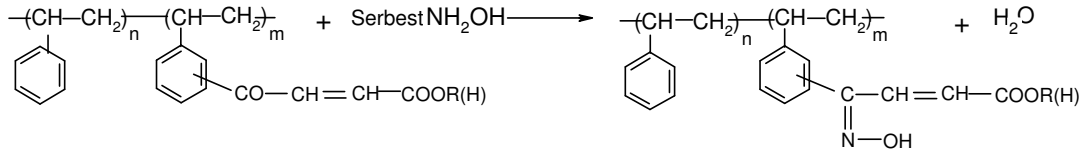
Deney 5.5.1'de bahsedildiği gibi yapısında karbonil grubu bulunan modifiye polistirenin (MPS), piridin varlığında hidroksilamin hidroklorür (NH_2OHHCl) ile etkileşmesi sonucu ve deney 5.5.2'ye göre MPS ve esterinin serbest hidroksilaminle

etkileştirilmesi sonucu, oksim reaksiyonunun her iki deneyde de gerçekleştiği tespit edildi.

5.5.1'e göre gerçekleşen oksimleşme reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



5.5.2'ye göre gerçekleşen oksimleşme reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



R: (CH₃)₂CH, CH₃(CH₂)₂, (CH₃)₃C, CH₃CH₂, CH₃, (CH₃)₂CH(CH₂)₂

Tablo 6.1 MPS'nin oksimleşme reaksiyonuna reaksiyon şartlarının etkisi

NH ₂ OHHCl:MPS mol	Çözücü ml	Piridin (mol)(10 ⁻²)	Sıcaklık °C	Teorik verim (%)	Pratik verim (%)	OKSİMLEŞME VERİMİ (%)
4.46	T.H.F 60	62	80	2.21	0.359	16.3
4.46	Ksilol 92	87	80	2.21	0.252	11.4
4.46	Kloroform 60	15	80	2.21	0.337	15.3
4.46	Kloroform 60	83	80	2.21	0.442	20
4.46	Kloroform 60	93	80	2.21	0.409	18.5
*2.23	Kloroform 60	---	55	2.21	0,532	24,1
*4.46	Kloroform 60	---	55	2,21	0,635	28.8
*6.69	Kloroform 60	---	55	2,21	0,315	14,3
*8.92	Kloroform 60	---	55	2,21	0,292	13,2

* Serbest NH₂OH kullanıldığında

Tablo 6.2 Alkol esterlerinin oksimleşme reaksiyonuna reaksiyon şartlarının etkisi

ESTER	NH ₂ OHH ₂ O:MPS Mol	Çözücü Kloroform (ml)	Teorik Verim (%)	Pratik Verim(%)	OKSİMLEŞME VERİMİ (%)
İzo-Propil AlkolEsteri	4.46	60	2.07	0.127	6,14
İzo-Propil Alkol Esteri	6.69		2.07	0.088	4.25
İzo-Propil Alkol Esteri	8.92		2.07	0.117	5.65
n-Propil Alkol Esteri	4.46		2.07	0.127	6.14
n-Propil Alkol Esteri	6.69		2.07	0.125	6.04
n-Propil Alkol Esteri	8.92		2.07	0.106	5.12
Absoli Etil Alkol Esteri	4.46		2.12	0.114	5.38
Absoli Etil Alkol Esteri	6.69		2.12	0.113	5.33
Absoli Etil Alkol Esteri	8.92		2.12	0.109	5.14
Absoli Etil Alkol Esteri	2.23		2.12	0.092	4.34
Metil Alkol esteri	4.46		2.16	0.090	4.17
İzo Amil Alkol Esteri	4.46		2.00	0.091	4.55
t-Bütül Alkol Esteri	4.46		2.03	0.086	4.24

Tablo 6.1 ve 6.2'den görüldüğü gibi değişik şartlarda oksimleşme reaksiyonu gerçekleşmektedir. MPS ile yapılan deneylerde ister serbest NH₂OH ister NH₂OHHCl kullanılsın, alkol esterleri ile yapılan deneylere göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

NH₂OHHCI kullanılarak gerçekleştirilen MPS'nin oksim reaksiyonu için (NH₂OHHCI/MPS) oranı 4.46 mol iken piridin miktarı 0.15 mol'den 0.93 mol'e kadar değiştirilmiş, çözücü olarak; kloroform, tetrahidrofur ve ksilol kullanılmıştır. Reaksiyonda optimum şart; (NH₂OHHCI/MPS) oranı 4.46 mol iken, 0.83 mol piridin, 60 ml kloroform, 48 saat süre ve 80°C sıcaklık olarak tespit edilmiştir. NH₂OHHCI ile yapılan deneyde piridin yerine trietilamin kullanıldığında reaksiyonun sonlanmasında tam bir çökme gözlenmemiştir. Bu sebeple NH₂OHHCI ile yapılan deneylerde piridin tercih edilmiştir. Sonuçlar Tablo 6.3'de görülmektedir.

Tablo 6.3 MPS'nin NH₂OHHCI ile reaksiyonunda reaksiyon şartlarının verime etkisi

NH ₂ OHHCI:MPS Mol	Çözücü ml	Piridin (mol)(10 ⁻²)	Sıcaklık °C	Süre (saat)	MA ** (g)	OKSİMLEŞME VERİMİ (%)
4.46	T.H.F 60	62	80	48	114.000	16.3
4.46	Ksilol 92	87			109.000	11.4
4.46	Kloroform 60	15			115.000	15.3
*4.46	Kloroform 60	83			107.000	20.0
4.46	Kloroform 60	93			102.000	18.5

*optimum şart

**molekül ağırlığı

MPS'nin NH₂OHHCI ile reaksiyonuna çözücü etkisi incelendiğinde Tablo 6.3'de görüldüğü gibi, MPS'nin NH₂OHHCI ile yapılan deneylerde çözücü olarak kloroform kullanıldığında % 20 oksimleşme verimine ulaşılmıştır. Diğer çözücüler için bu değer daha düşük olduğu görülmektedir. Bu farkın da reaksiyon şartlarında kullanılan çözücülerin NH₂OHHCI'yi çözebilme gücünden kaynaklandığı düşünülebilir. Kullanılan piridin miktarının optimum değer altında ve üstünde olması durumunda oksimleşme veriminin optimum şartta belirtilenden daha az olduğu yine Tablo 6.3'de görülmektedir.

MPS'nin serbest NH_2OH kullanılarak gerçekleştirilen oksim reaksiyonları için ($\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$) oranı mol olarak 2.23'den 8.92'ye kadar değiştirilmiştir. Reaksiyonda optimum şart ($\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$)'nin mol oranı 4.46 iken, 60 ml kloroform, 48 saat süre ve 55°C sıcaklık olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar Tablo 6.4'de görülmektedir.

Tablo 6.4 MPS'nin Serbest NH_2OH ile reaksiyonunda reaksiyon şartlarının verime etkisi

$\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ Mol	Çözücü Kloroform(ml)	Sıcaklık $^\circ\text{C}$	Süre (saat)	MA (g)	OKSİMLEŞME VERİMİ (%)
2.23	60	55	48	130.000	24.1
*4.46				118.000	28.8
6.69				125.000	14.3
8.92				120.000	13.2

* optimum şart

Tablo 6.4'de görüldüğü gibi serbest NH_2OH kullanıldığında modifiye polistirene göre $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}$ oranı 4.46 mol olduğunda en yüksek verim elde edilmiştir.

Serbest NH_2OH ve NH_2OHHCl ile yapılan deneylerde Tablo 6.3 ve Tablo 6.4'den de görüldüğü gibi daha yüksek oksimleşme verimi serbest NH_2OH ile elde edilmiştir.

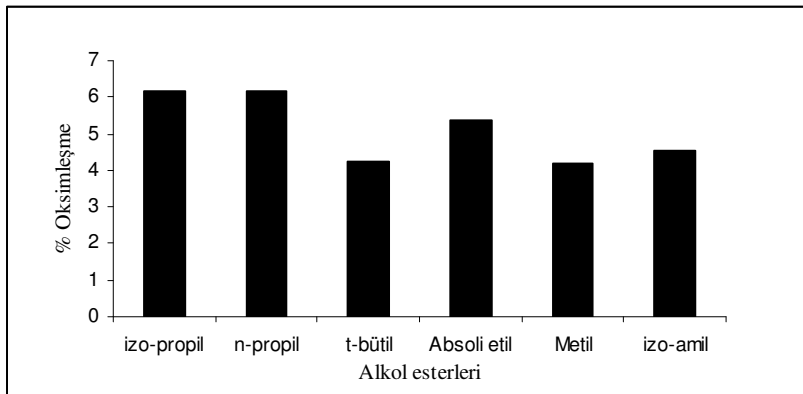
Serbest NH_2OH ve değişik esterler kullanılarak gerçekleştirilen oksim esterlerinin reaksiyonları için $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ oranı mol olarak 4.46 iken bulunan değerler Tablo 6.5’de verilmiştir.

Tablo 6.5 MPS esterlerinin serbest NH_2OH ile reaksiyonunda reaksiyon şartlarının verime etkisi

ESTER	$\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ Mol	özücü Kloroform(ml)	Sıcaklık °C	Süre (saat)	MA (g)	OKSİMLEŐE VERİMİ (%)
İzo-Propil AlkolEsteri	4.46	60	55	48	135.000	6.14
n-Propil Alkol Esteri					136.000	6.14
t-Bütıl Alkol Esteri					123.000	4.24
Absoli Etil Alkol Esteri					134.000	5.38
Metil Alkol Esteri					145.000	4.17
İzo-amıl Alkol Esteri					128.000	4.55

Tablo 6.5’deki deęerlere göre en yüksek oksimleşme verimi izo-propil alkol ve n-propil alkolde 6.14 ile görölmektedir. Diğer alkollerde ise oksimleşme verimi 4.17 ile 5.38 arasında değişmektedir.

Grafik 6.1 Modifiye esterlerin oksimleşme verimine etkisi



Tablo6.6 Değişik MPS esterlerinin serbest NH_2OH ile reaksiyonunda oksimleşme verimleri

ESTER	$\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ Mol	Çözücü Kloroform(ml)	Sıcaklık °C	Süre (saat)	MA (g)	OKSİMLEŞME VERİMİ(%)
İzo-Propil Alkol Esteri	4.46	60	55	48	135.000	6.14
İzo-Propil Alkol Esteri	6.69				125.000	4.25
İzo-Propil Alkol Esteri	8.92				130.000	5.65
n-Propil Alkol Esteri	4.46				136.000	6.14
n-Propil Alkol Esteri	6.69				136.000	6.04
n-Propil Alkol Esteri	8.92				136.000	5.12
Absoli Etil Alkol Esteri	4.46				134.000	5.38
Absoli Etil Alkol Esteri	6.69				136.000	5.33
Absoli Etil Alkol Esteri	8.92				141.000	5.14
Absoli Etil Alkol Esteri	2.23				136.000	4.34

Serbest NH_2OH kullanılarak gerçekleştirilen alkol esterlerinin oksim reaksiyonları için $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ mol oranının oksimleşme verimine etkisi Tablo 6.6'da verilmiştir. Bu oran ($\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$) 2.23 - 8.92 arasında değiştirilmiştir. Buna göre $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ mol oranı 2.23 iken en düşük oksimleşme verimi 4.46 iken en yüksek oksimleşme verimi elde edilmiştir. İzopropil alkol ve n-propil alkol ile yapılan deneylerde alkol esterleri için % 6.14 oksimleşme verimi ile en iyi verim elde edilmiştir.

NH_2OHHCl kullanılarak gerçekleştirilen MPS'nin oksim reaksiyonunda değişik çözücüler kullanılarak çözücülerin MPS'in oksimleşme reaksiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Zira kullanılan organik çözücüler NH_2OHHCl için iyi birer çözücü değildir. NH_2OHHCl için iyi bir çözücü olan H_2O ise MPS için uygun bir

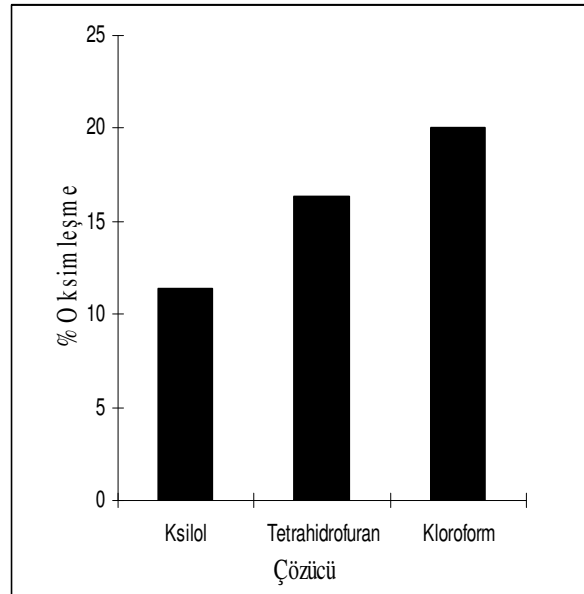
çözücü değildir. Deneylerde piridin kullanılarak NH_2OHHCl çözünmesi sağlanmış ve kullanılan piridin miktarının da oksimleşme verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda kloroform, tetrahidrofuran ve ksilol için oksimleşme verimi Tablo 6.7 'de verilmektedir. Bu sonuçlara göre kullanılan çözücüler içerisindeki en uygun çözücünün % 20'lik oksimleşme verimi ile kloroform olduğu görülmektedir. Serbest NH_2OH kullanılarak gerçekleştirilen oksimleşme reaksiyonlarında çözücü olarak sadece kloroform kullanılmıştır.

Tablo 6.7 Kullanılan çözücünün oksimleşme reaksiyonuna etkisi

ÇÖZÜCÜ	OKSİMLEŞME VERİMİ(%)
Ksilol	11,4
Tetrahidrofuran	16,3
Kloroform	20,0

Mol (NH_2OHHCl / MPS): 4.46, süre: 48 saat, sıcaklık: 80°C

Grafik 6.2 Kullanılan çözücülerin oksimleşme verimine etkisi



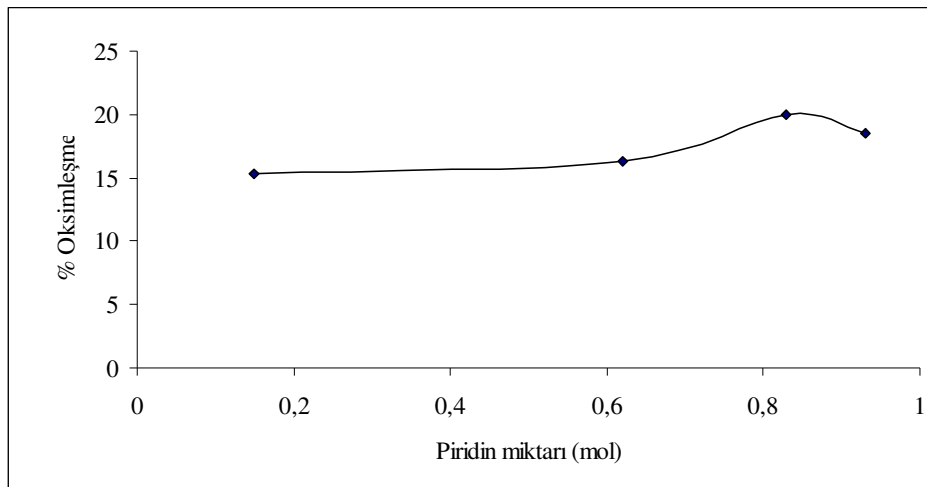
NH_2OHHCl kullanılarak gerçekleşen MPS'nin oksim reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarının oksimleşme verimine etkisi Tablo 6.8'de verilmektedir. Çözücü olarak kloroform varlığında katalizör (piridin) miktarı 0.15 mol kullanıldığında verim % 15.3 iken, 0.83 mol kullanıldığında verim artarak % 20 olmaktadır. Katalizör miktarının daha da fazla artırılmasının verim üzerine olumsuz etki yaptığı görülmektedir. Örneğin 0.93 mol kullanıldığında verim % 18.5 olmaktadır. Piridin miktarının 0.83 mol'un üstünde kullanılmasıyla gerçekleştirilen oksimleşme reaksiyonunun verimindeki düşme, piridin'in yapısında bulunan ortaklaşmamış elektron çiftlerinin, reaksiyon sırasında oluşan karbokatyonla etkileşebilmesi dolayısıyla oksimleşme reaksiyonunu engelleyebileceği ve oksimleşme verimini düşürebileceği düşünülebilir.

Tablo 6.8 Katalizör miktarının oksimleşme verimine etkisi

PİRİDİN MİKTARI Mol (10^{-2})	15	62	83	93
OKSİMLEŞME VERİMİ (%)	15.3	16.3	20	18.5

Mol (NH_2OHHCl / MPS): 4.46, süre: 48 saat, sıcaklık: 80°C

Grafik 6.3 Katalizör miktarının oksimleşme verimine etkisi



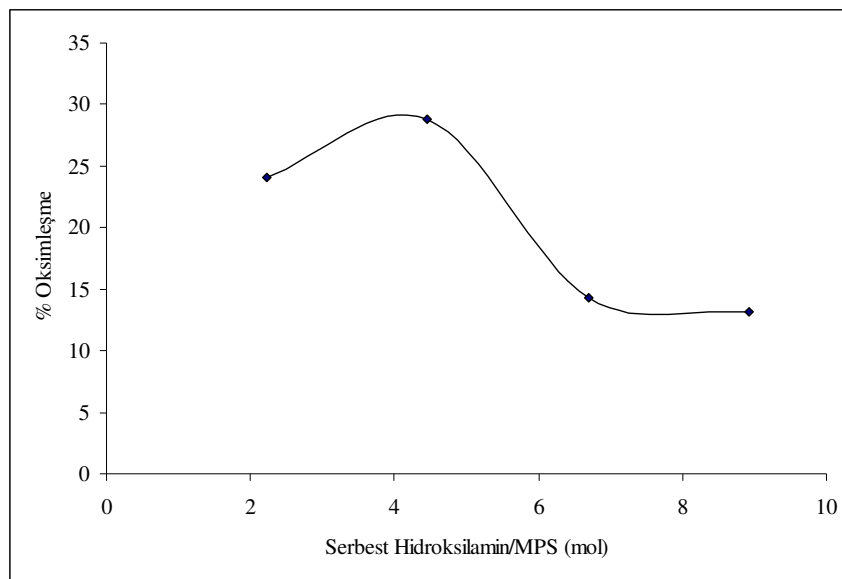
Serbest NH_2OH kullanılarak gerçekleştirilen MPS'nin oksim reaksiyonunda, kullanılan serbest hidroksilamin miktarının oksimleşme reaksiyonunun verimine etkisi Tablo 6.9'da gösterilmektedir. Deneylede $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}/\text{MPS}$ mol oranı 2.23'den 8.92'ye kadar değiştirilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi 4.46'in altında ve üstünde verimde düşme olmuştur. $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}/\text{MPS}$ mol oranı 4.46 olarak kullanıldığında oksimleşme veriminin % 28.8 ile en yüksek değerde olduğu görülmektedir. $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}/\text{MPS}$ mol oranının 4.46'dan daha yüksek değerlerde oksimleşme veriminin düşmesinin nedeni olarak, reaksiyon sırasında serbest NH_2OH 'in bazlık kuvvetinin ortaya çıkması ile birlikte oluşan oksimin hidrolize uğramış olabileceği ve bunun sonucu olarak da oksimleşme veriminin düşebileceği sonucuna varılabilir.

Tablo 6.9 MPS'nin serbest NH_2OH ile reaksiyonunda $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ mol oranının oksimleşme verimine etkisi

$\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ mol	2.23	4.46	6.69	8.92
OKSİMLEŞME VERİMİ (%)	24.1	28.8	14.3	13.2

Çözücü: 60 ml kloroform, süre: 48 saat, sıcaklık: 55°C

Grafik 6.4 $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}:\text{MPS}$ mol oranının oksimleşme verimine etkisi

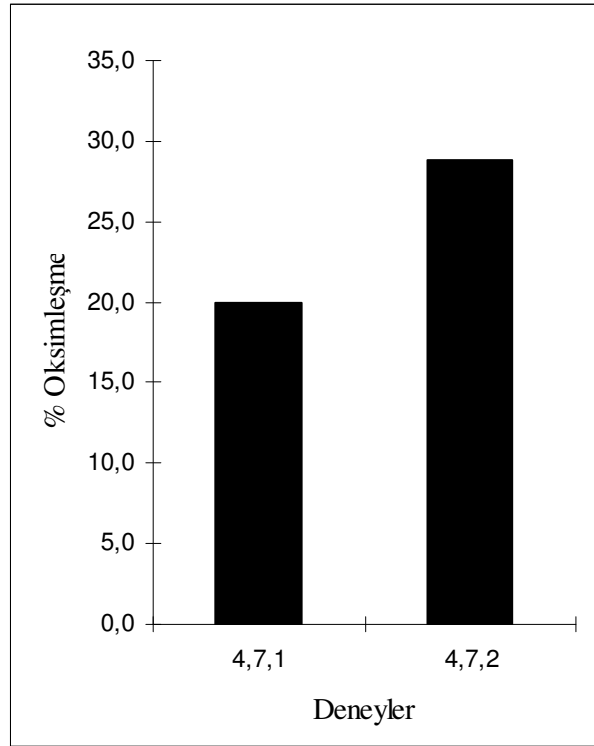


Deney 5.5.1 ve 5.5.2'ye göre oksimleşme reaksiyonlarından elde edilen en iyi oksimleşme verimi değerleri Tablo 6.10'da görülmektedir. 5.5.1'e göre yapılan NH_2OHHCl ve piridin katalizörlüğünde gerçekleşen oksimleşme reaksiyonunda % 20 verim elde edilirken; 5.5.2'ye göre yapılan serbest NH_2OH ile gerçekleşen oksimleşme reaksiyonunda verim % 28.8 olmaktadır. Bu sonuçlara göre oksimleşme reaksiyonlarında serbest NH_2OH kullanıldığında daha fazla oksimleşme veriminin elde edildiği görülmektedir.

Tablo 6.10 Deney 5.5.1 ve 5.5.2'nin oksimleşme verimleri

DENEYLER	5.5.1	5.5.2
OKSİMLEŞME VERİM (%)	20.0	28.8

Grafik 6.5 Deneyleerin oksimleşme verimine etkisi



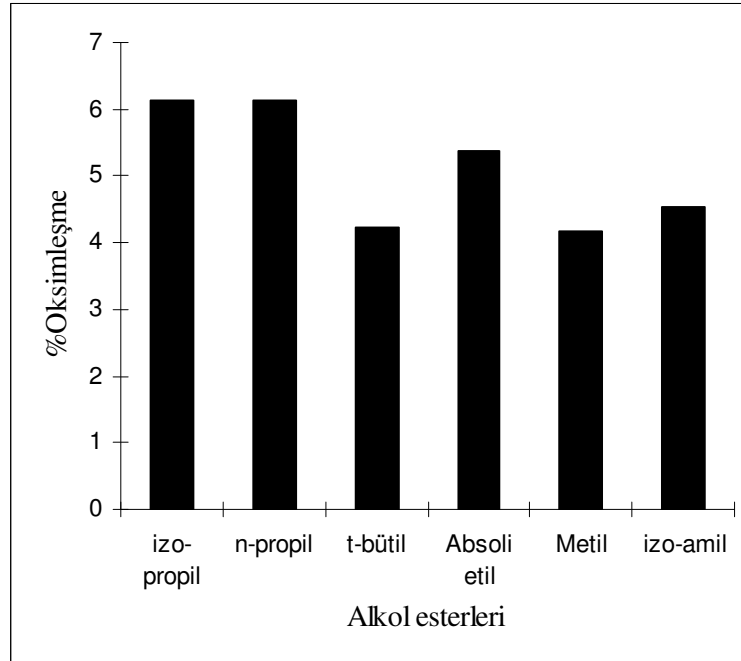
Serbest NH_2OH kullanılarak gerçekleştirilen modifiye polistiren esterinin oksim reaksiyonları sonucu elde edilen oksimleşme verimleri Tablo 6.11’de görülmektedir. Bu sonuçlara göre izo-propil alkol ve n-propil alkol esterlerinin oksimleşme verimi 6.14 ile en yüksek, metil alkol esterinin oksimleşme verimi ise 4.17 ile en düşüktür.

Tablo 6.11 Değişik alkollerin oksimleşme verimi

ESTER	İzopropil alkol esteri	n- propil alkol esteri	t-bütil alkol esteri	Absoli etil alkol esteri	Metil alkol esteri	İzo amil alkol esteri
OKSİMLEŞME VERİM (%)	6.14	6.14	4.24	5.38	4.17	4.55

Mol ($\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{O}/\text{MPS}$): 4.46, çözücü: 60 ml kloroform, süre: 48 saat, sıcaklık: 55°C

Grafik 6.6 Değişik alkollerin oksimleşme verimine etkisi



Serbest NH_2OH kullanıldığında modifiye polistirenlerin oksim verimleri Tablo 6.9'dan görüldüğü gibi % 13.2 ile % 28.8 değerleri arasında değişmektedir, belirlenen optimum şartta oksimleşme verimi % 28.8 olmuştur. Tablo 6.11'de yine serbest NH_2OH kullanıldığında verilen modifiye polistiren esterinin oksim verimlerinde en yüksek değer izopropilalkol ve n-propilalkol esterlerinde görülmektedir ve bu değerde % 6.14'dür. Modifiye polistiren ester oksimlerinin verimlerinde ciddi oranda bir düşme gözlenmiştir. Alkil gruplarının sterik etkilerinin oksimleşme reaksiyonunu olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir.

Modifiye ürünlerin ortalama molekül ağırlığı tayini viskozimetrik metotla yapılmış ve Mark-Hauwink formülünden yararlanılmıştır.

$$[\eta] = K.M^\alpha$$

Bu formülde K ve α değerleri, polistirenin toluendeki çözeltisi için 25°C 'de, $K=1.70 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.69$ ve $[\eta]$ karakteristik viskozitedir.

Ortalama molekül ağırlığının bulunabilmesi için öncelikle karakteristik viskozite bulunmalıdır. Bunun için ilk olarak nisbi viskozite bulunur. Nisbi viskozite, modifiye ürünlerin viskozimetreden ortalama akış süresinin, toluenin viskozimetreden akış süresine bölünmesiyle bulunur. Örneğin karboksil gruplu modifiye polistiren için ortalama molekül ağırlığının bulunuşu aşağıdaki gibidir.

Toluenin viskozimetreden akış süresi, $t_1 = 12.79$ sn.

Karboksil gruplu modifiye polistiren ortalama akış süresi, $t_{\text{ort}} = 15.61$ sn

Nisbi viskozitesi, $[\eta]_{\text{nisbi}} = 15.61/12.79 = 1.22$

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

$$[\eta] = 0.2129 - [(0.2129 - 0.2086)/5]$$

$$[\eta] = 0.212/0.5$$

$$[\eta] = 0.424$$

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

$$[\eta] = K.M^\alpha$$

$$\text{Log}[\eta] = \text{LogK} + \alpha \text{LogM}$$

$$\text{LogM} = (\text{Log}[\eta] - \text{LogK}) / \alpha$$

$$\text{Log M} = (\text{Log}0.424 + 4 - 0.2304) / 0.69 = 4.923$$

$$\text{Log M} = 4.923$$

$$M = 84000 \text{ olarak bulunmuştur}$$

Sentezlenen her bir oksimleşmiş modifiye ürünün ortalama molekül ağırlığı da aynı yöntemle hesaplanmış ve değerler Tablo 6.12’de verilmiştir. Deneylerde kullanılan polistirenin molekül ağırlığı 140.000 iken karboksil gruplu modifiye polistirenin molekül ağırlığı 84.000 olarak bulunmuştur. Karboksil gruplu modifiye polistirenin ortalama molekül ağırlığı destruksiyondan dolayı düşmektedir. Serbest NH_2OH kullanılarak sentezlenen modifiye polistiren ester oksimlerinin ortalama molekül ağırlıklarının sentezlenen diğer ürünlerin hepsinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Oksimlerin molekül ağırlığında gözle görülen bu yükselmenin modifiye polistirenin yapısında bulunan çift bağın açılmasıyla gerçekleşen bir polimerizasyondan kaynaklanabileceği düşünülebilir.

Tablo 6.12 Sentezlenen ürünlerin molekül ağırlıkları

SENTEZLENEN ÜRÜNLER	MOLEKÜL AĞIRLIKLARI
Polistiren	140.000
Karboksil Gruplu Modifiye Polistiren	84.000
4.7.1’ye Göre Sentezlenen Oksim	107.000
4.7.2’ye Göre Sentezlenen Oksim	118.000
İzopropil Alkol Esteri	80.000
İzopropil Alkol Esterinin Oksimi	135.000
n- Propil Alkol Esteri	80.000
n- Propil Alkol Esterinin Oksimi	136.000
t-Bütül Alkol Esteri	75.000
t-Bütül Alkol Esterinin Oksimi	123.000
Absoli Etil Alkol Esteri	80.000
Absoli Etil Alkol Esterinin Oksimi	134.000
Metil Alkol Esteri	75.000
Metil Alkol Esterinin Oksimi	145.000
İzo amil Alkol Esteri	75.000
İzo amil Alkol Esterinin Oksimi	128.000

Kimyasal modifikasyon neticesinde elde edilen ürünlerin yapısı, hem IR spektrumu ile hem de elementel analiz yöntemi ile tespit edilmiştir. Oksimleşme sonucunda elde edilen ürünün IR spektrumunda Karboksil gruplu modifiye polistirenden farklı olarak 1674 cm^{-1} de görülen pikler oksimin C=N gruplu, 906 cm^{-1} de görülen pikler ise N—O gruplu gerilme pikleridir.

7. SONUÇ

Bu çalışmada ortalama molekül ağırlığı M_n 140000 olan polistiren, kimyasal modifikasyon metoduyla modifiye edilmiş ve modifikasyon sonucu karboksil gruplu modifiye polistiren elde edilmiştir. Polistirenin modifikasyonu maleik anhidritle Lewis asidi $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ katalizörü ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen karboksil gruplu modifiye polistiren Amberlyst-36 katalizörü ortamında çeşitli alkollerle esterleştirilmiştir. Sentezlenen karboksil gruplu modifiye polistirenler ve esterleri NH_2OHHCl ve serbest NH_2OH kullanılarak çeşitli oksimler sentezlenmiştir. (NH_2OHHCl /MPS) mol oranı 4.46, çözücü 60ml kloroform, katalizör 0.83 mol piridin, süre 48 saat, sıcaklık $80^\circ C$ olarak belirlenmiştir.

NH_2OHHCl ile yapılan deneylerde katalizör miktarı ve çözücünün cinsi reaksiyonu etkileyen faktörlerdir. Kullanılan piridin miktarının optimum şartta belirlenen miktardan az veya fazla kullanılması reaksiyonda oksimleşme verimini düşürmektedir.

Serbest NH_2OH ile yapılan deneylerde optimum şart değerleri; (NH_2OHH_2O /MPS) mol oranı 4.46, çözücü 60ml kloroform, süre 48 saat, sıcaklık $55^\circ C$ olarak belirlenmiştir. (NH_2OHH_2O /MPS) mol oranı oksimleşme verimini etkilemiştir. Mol oranı 4.46'nın altında ve üstünde verim düşmektedir.

NH_2OHHCl ile yapılan deneylerde oksimleşme verimi maksimum % 20.0 iken, serbest NH_2OH ile yapılan deneyde oksimleşme verimi maksimum % 28.8 olarak elde edilmiştir. Serbest NH_2OH kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Modifiye polistiren esterinin oksimleşme reaksiyonunda en yüksek oksimleşme verimi izopropil alkol ve n-propil alkol esterleri vermesine karşın en düşük verimi metil alkol esteri vermektedir. Modifiye polistiren esterlerinin oksimleşme verimleri modifiye polistirenlerin oksimleşme verimlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonucun ester gruplarındaki alkil gruplarının sterik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ortalama molekül ağırlığı 84000 olan karboksil gruplu modifiye polistiren kullanılarak yapılan oksimleşme reaksiyonu sonucu elde edilen yeni tür MSP oksimlerinin ortalama molekül ağırlıklarının bir miktar yükseldiği, MPS ester oksimlerinin molekül ağırlıklarının daha da fazla yükseldiği görülmüştür.

IR spektrum değerleri, 2750, 1760, 1725, 1555 ve 1410 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1610, 900, 840, 730 ve 705 (Fenil p.); 1635 ($\nu_{\text{C=C}}$); 2900-3150 (ν_{CH} ve CH_2) ; 1000-1280 ($\nu_{\text{C-O}}$) ; 1674 ($\nu_{\text{C=N}}$) ; 906 ($\nu_{\text{N-O}}$) cm^{-1} dir.

8. 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.
- Baktır, S. 2005. Modifiye Edilmiş Karboksil Gruplu Polistirenin Esterleşmesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Basan, S. 2001. Cumhuriyet Üniversitesi, Polimer Kimyası, Sivas.
- Baysal, B. 1994. ODTÜ, Polimer Kimyası (Genişletilmiş 2. Baskı), Ankara.
- Beffor, S. And Glozman, R. 1979. Anion exchange resins prepared from polystyrene crosslinked via Friedel-Crafts reactions. *Appl. Polym. Sci.*, 2147-2157.
- Beşergil, B. 2002. Celal Bayar Üniversitesi, Polimer Kimyası, Manisa.
- Blanchette, J.A. 1958. *J. Org. Chem.*, 23, 1117.
- Boger, D. L. and Zhu, Y. 1991. Studies on the synthesis of rubrolone: 4 π 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., Buxton, P.D., 2000. Direct esterification of a hydroxyl functional polyester resin with p-hydroxybenzoic acid. *Progress in Organic Coatings*, 39, 137-143.
- Braun, D. 1959. *Makromolek Chem.*, 30, 85-98.
- Braun, D. 1961. Über umsetzungen an poly-p-lithiumstyrol. *Macromol Chem.*, 40, 269-280.
- Braun, D. 1970. Polistirenin kimyasal değişiklikleri, *Kunststoffe*, 50, 375.
- Fischer, F.S. 1965. Korrosion bei polystyrol. *Kunststoffe.*, 55, 453-457.
- Flory, P.J. 1953. *Principles of polymer chemistry*, Cornell Universty Press.
- Frechet, J.M., J. 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. Chloromethylation of polystyrene. *Macromol.Chem.*, 4, 688-690.
- Gooper, G.D. and Katchman, A. 1978. Compositions of polyphenylene ether 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. *Makromolek Chem.*, 78, 383-388.
- Hazer, B. 1993. Polimer teknolojisi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon.
- Hodge, P. and Sherrington, D.C. (eds.), 1980. Polymer supported Reactions in Organic Synthesis. J. Wiley, Chichester, P. 13 182.
- Kenyon, W. O. and Waugh, G. P. 1958. Polyvinylacetophenone: preparation, reactions and depolymerization., *J. Polymer Science*, 32, 83-88.
- Krohmalny, A.M., Zin, İ.İ., Kurbanova, R.A. 1990. Denizde polistiren örtüklerinin korozyona karşı dayanıklılığının incelenmesi, *Fiziko-Khim. Mekhanika Polim. Mater.*, 5, 114-117.
- Kumari, K. Aiswarya. And Sreekumar, 1995. Polymeric acyl transfer reagents: synthesis of amides using polystyrene supported oximino esters, *Polymer*, 171-176.

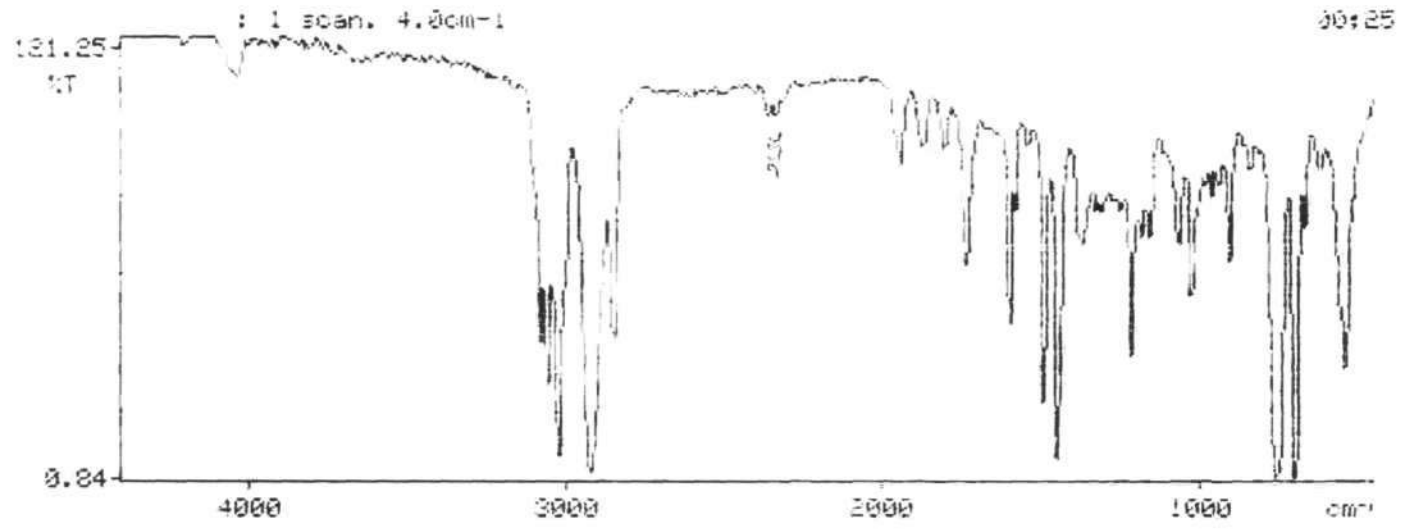
- Kurbanova, P.A., Mehraliyev, A.A., Oruçova, T.M. 1983. Polistirenin dienhidrokarbonlarla H₂SO₄ ortamında alkenilleşmesinin incelenmesi, *Plast. Massy.* 9, 61-65..
- Kurbanova, R. A., Mirzaoğlu, R., Akovalı, G., Rzaev, Zakir M. O., Karataş, İ. and Okudan, A. 1996. Side-Chain Functionalization of Polystyrene 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., 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., Berlin, A.A. 1979. Stirenin katyonik polimerleşmesine n-benzokinonun etkisi, *Vyskomol. Soed.*, A,2, 382-387.
- Kurbanova, R.A., Ragimov, A.V., Sagıkov, Ş. F. 1990. Stiren ve propilen oksid üretiminin atıklarından lak-boya materyallerinin incelenmesi, *Lakokras Mater*, 1, 103-106.

- Li, Y., Kaneko, T. ve ark. 1997. Characterization of oligomers by liquid ionization mass spectrometry. Photopolymerization process of p-phenylene diacrylic acid diethyl ester-crystal. *Analytical Sciences*, 13.
- Losev, İ. P., Trostyanskaya, E. B. 1971. Sentetik Polimerler Kimyası, (Rusça), Moskova.
- Memmedov, F. A., Zeynalova Z. 1981. Plastik Kütlelerin Teknolojisi, 70-83, Bakü.
- Mets, D. V. and Mersobian R.B. 1971. Alkylation of polystyrene by isopropyl chloride. *J. Polym. Sci.* p. 2115.
- Mogno, A. 1977. Phosforalkylation of polystyrene, *J. Polym.Sci.*, p. 513-519.
- Okudan, A. 1998. Blok Polistirenin Katyonik Katalizörler Ortamında Maleik Anhidritle Kimyasal Modifikasyonun ve Kullanım Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Parker, D.B., Davies, W.G. and South, K.D. 1967. The polycondensation of benzoil chloride in the presence of Lewis acid. *J. Chem. Soc.* 5, 471-477.
- 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 Jupac Tokyo*. 1183.
- Sevgi, F. 2004. Amino Kinolinlerin Glioksim Türevlerinin Sentezi ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Sherrington, D.C. and Hodge, P. (eds.). 1988. Syntheses and separations using Functional Polymers, J. Wiley, Chidester, P. 21.
- 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.
- Soykan, C., Özdemir, E. and Ahmedzade, M. 2000. Synthesis of p-methoxyphenacrylmethacrylate: its characterization, polymerization and preparation of the oxime and 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives., *Reactive&Fuctional Polymers*, 47, 87-92.

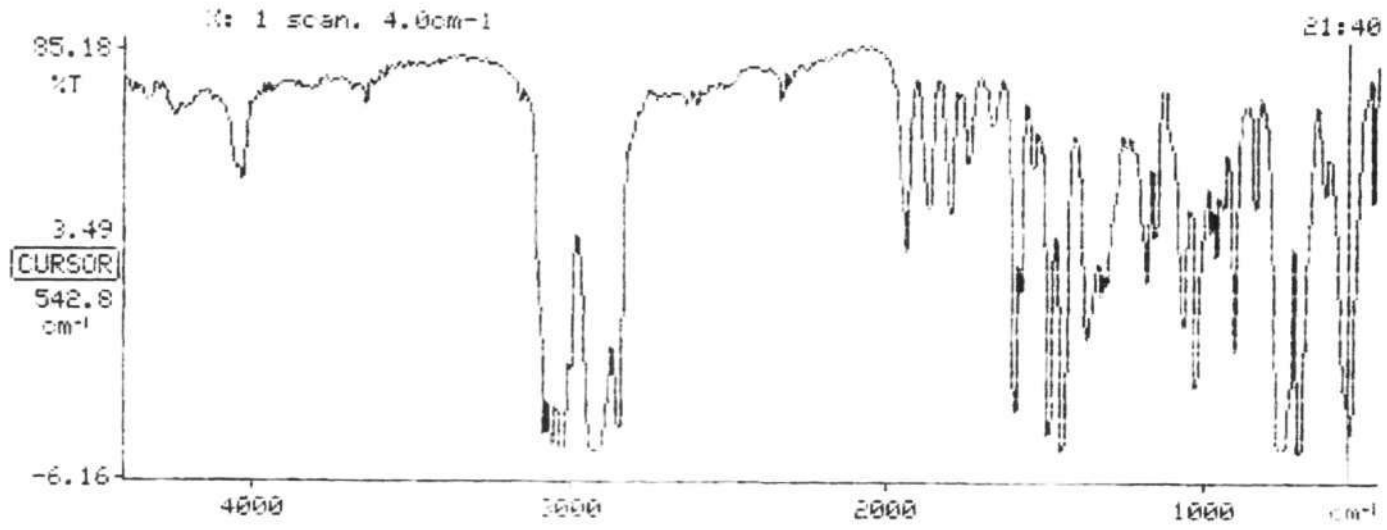
- Strepilhiyev, A.A., Dereviskaya, B.A. 1976. Yüksek moleküllü birleşmeler kimyasının esasları, *Kimya*, 200-209, Moskova.
- Sugii, A., Ogawa, N. and Hashizume, H., 1978. Synthesis and properties of a new chelating resin containing the oxime group., *Talanta*, 26, 189-192.
- Swiger, R.T. 1976. Imidoalkylation of polystyrene in melt. *J. Am. Chem. Soc.* 17, 504.
- Tonimoto, S. 1968. *J. Synth. Organ. Chem. Japan*, 26, 849-861.
- Venwo, G., Manson, J. and Sperling, L. 1977. *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 1531.
- Wolf, F. and Karola, F. 1969. Friedel-Crafts reaction of polystyrol mit karbonsauredichloriden. *Plaste und Kautschuk.*, 10, 727-731.
- Yadav G.D.,Thathagar,M.B. 2002 Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. *Reactive and functional polymers.*, 52, 99-110.

EKLER

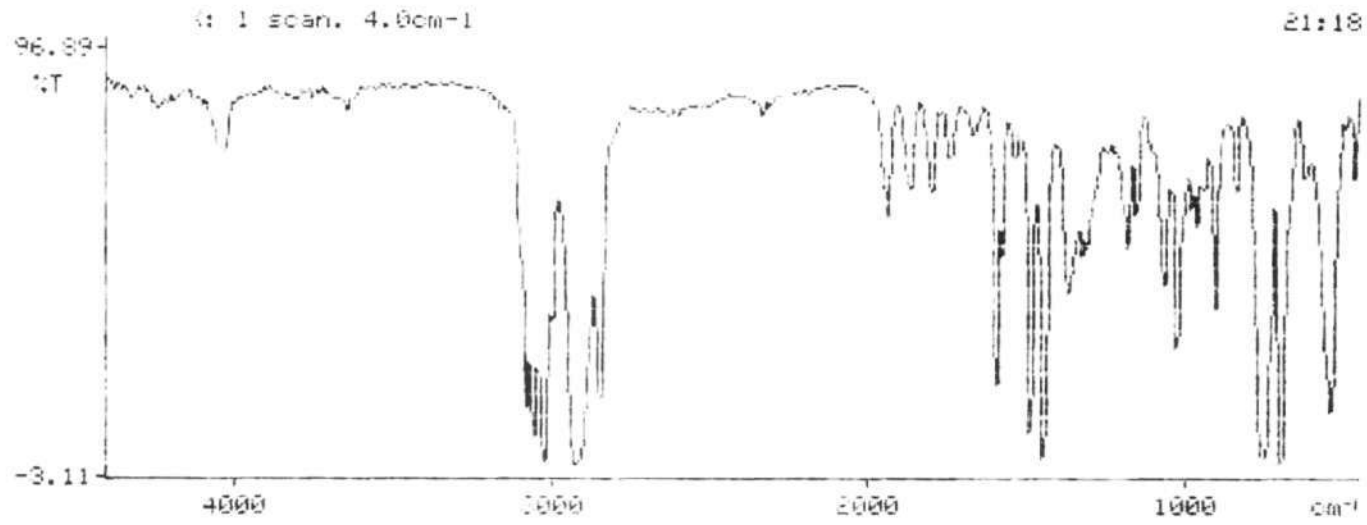
IR-Spektrumları ve Molekül Ağırlığı Tablosu



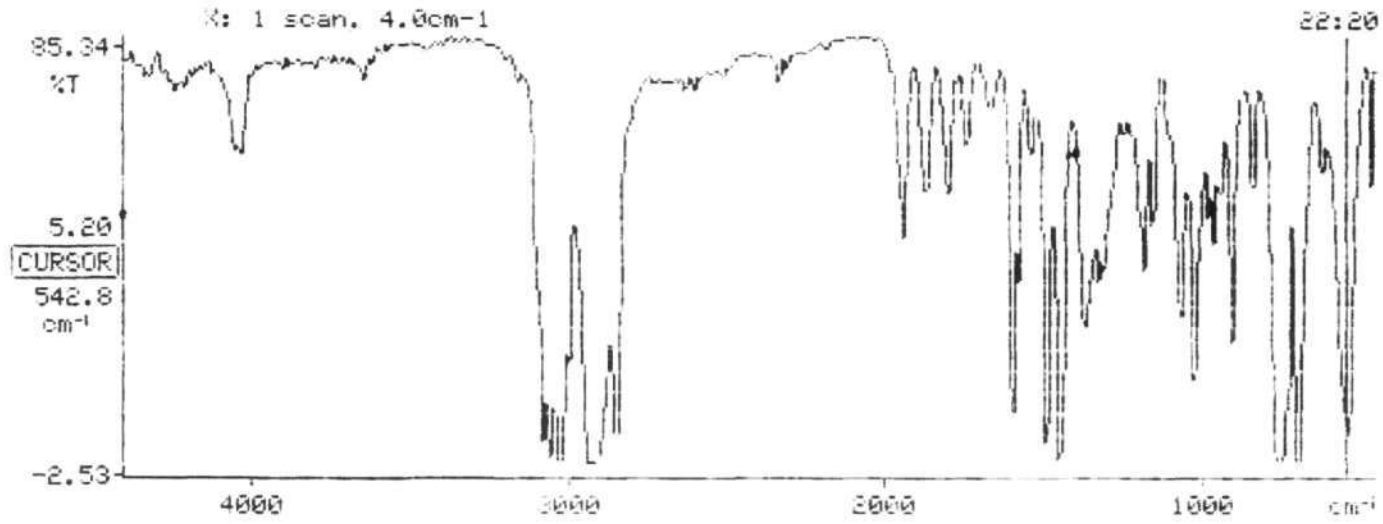
Karboksil gruplu Modifiye Polistiren



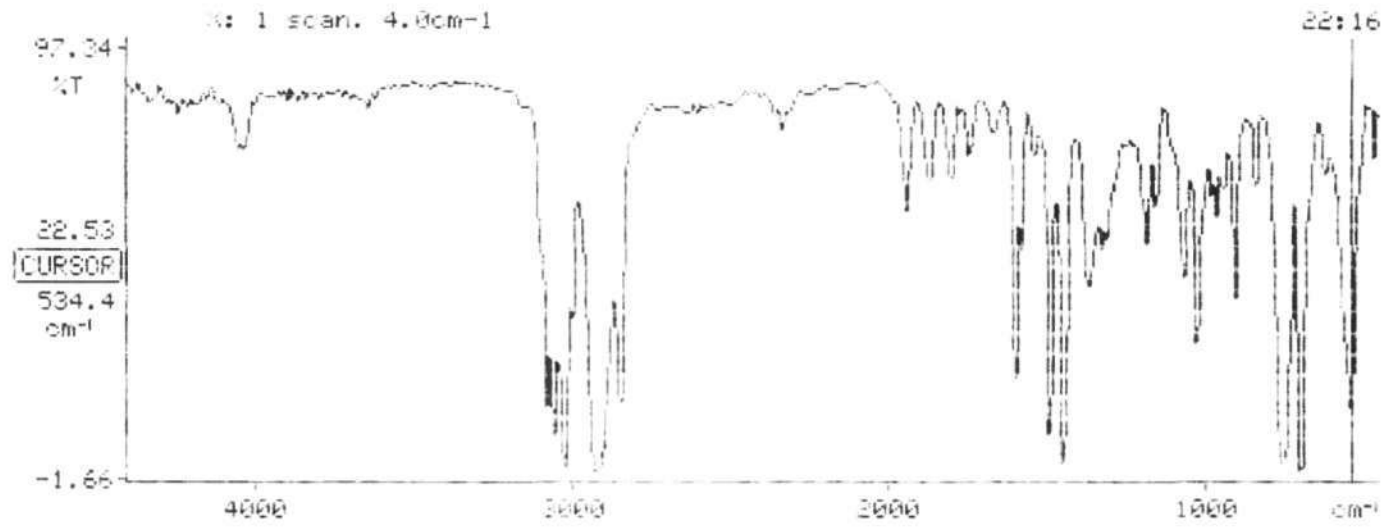
4.7.1'e Göre Sentezlenen Oksim Ürünü



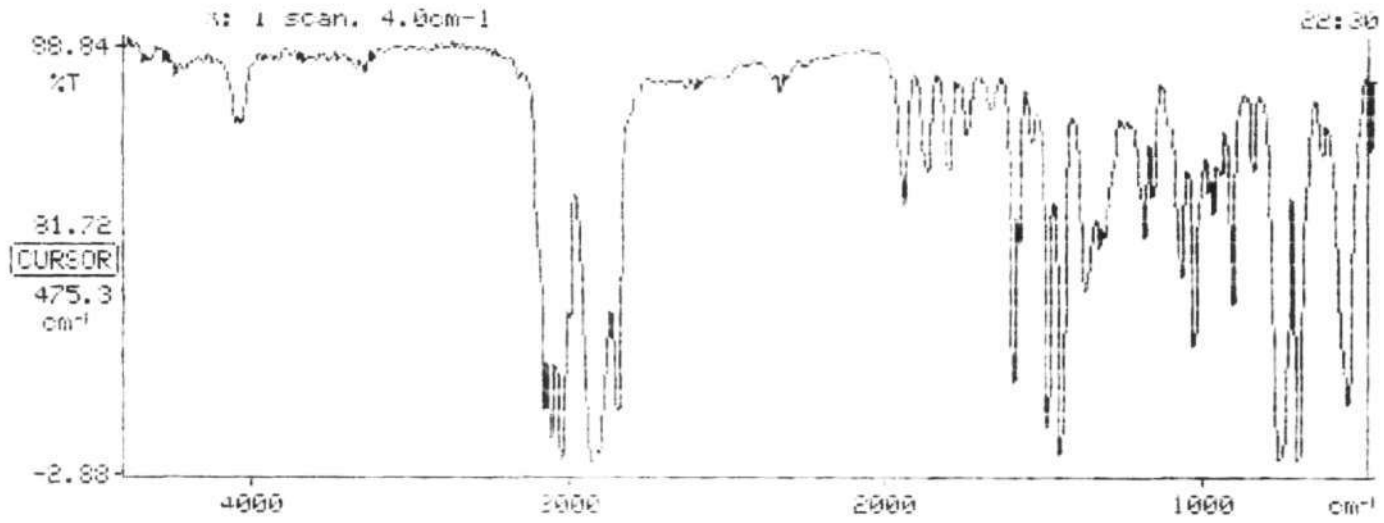
4.7.2'ye Göre Sentezlenen Oksim Ürünü



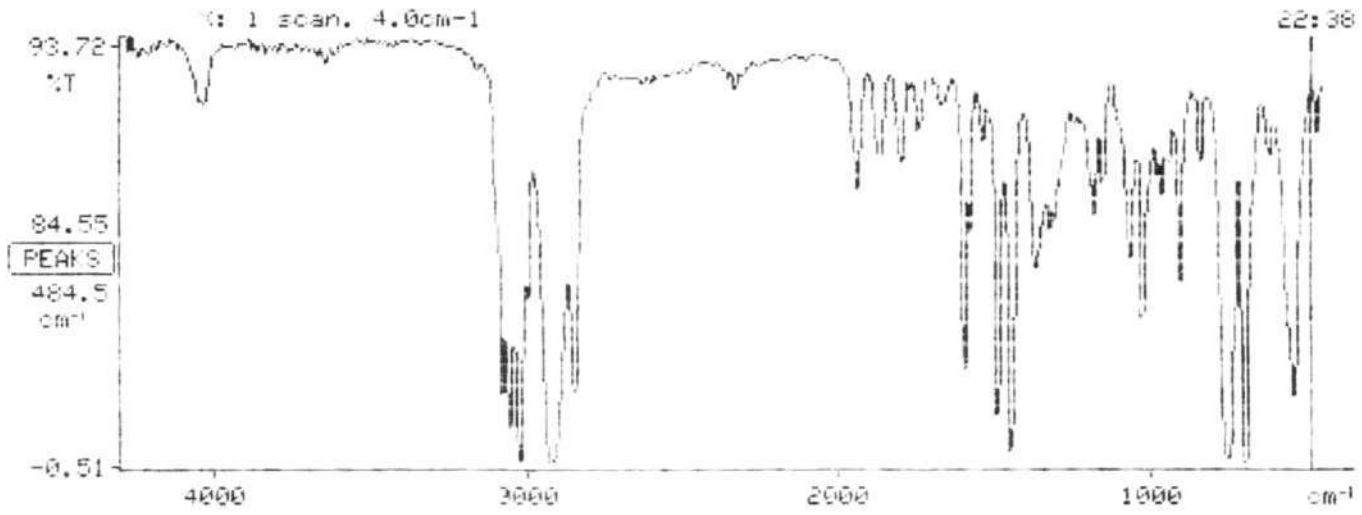
n - Propil Alkol Esterinin Oksim Ürünü



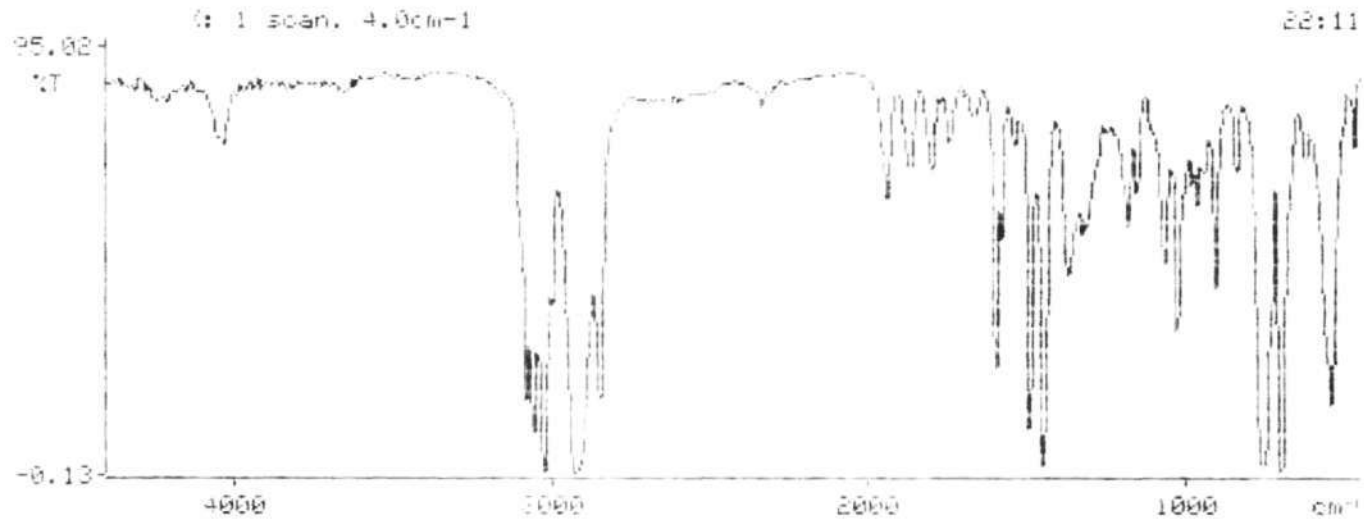
İzo-propil Alkol Esterinin Oksim Ürünü



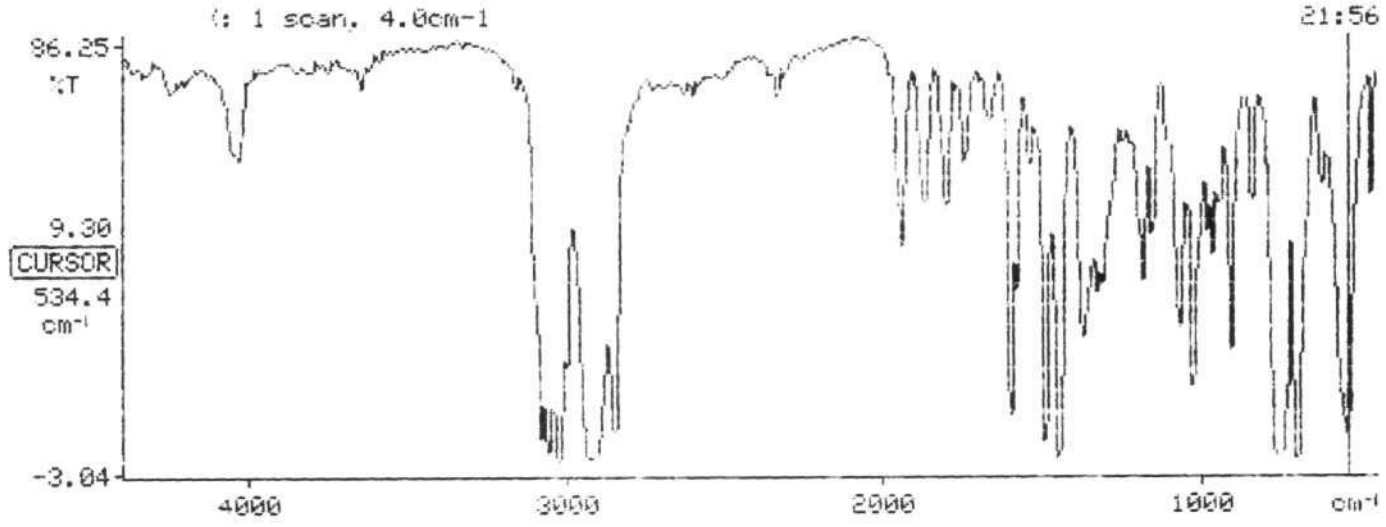
t – Bütül Alkol Esterinin Oksim Ürünü



Apsolü Etilalkol Esterinin Oksim Ürünü



Metilalkol Enterinin Oksim Ürünü



İzoamilalkol Esterinin Oksim Ürünü

Таблица значений произведения характеристической вязкости на концентрацию в зависимости от величины относительной вязкости

MOLEKÜL AĞIRLIĞI TABLOSU

η отн.	0	5	отн.	0	5
1,05	0,0491	0,0539	1,70	0,5719	0,5753
1,06	0,0587	0,0635	1,71	0,5787	0,5821
1,07	0,0683	0,0730	1,72	0,5855	0,5889
1,08	0,0777	0,0825	1,73	0,5923	0,5957
1,09	0,0872	0,0918	1,74	0,5990	0,6024
1,10	0,0965	0,1012	1,75	0,6057	0,6091
1,11	0,1059	0,1104	1,76	0,6125	0,6159
1,12	0,1151	0,1197	1,77	0,6191	0,6225
1,13	0,1242	0,1289	1,78	0,6258	0,6291
1,14	0,1334	0,1379	1,79	0,6324	0,6357
1,15	0,1424	0,1469	1,80	0,6390	0,6423
1,16	0,1514	0,1559	1,81	0,6455	0,6489
1,17	0,1604	0,1648	1,82	0,6521	0,6553
1,18	0,1693	0,1737	1,83	0,6586	0,6618
1,19	0,1781	0,1825	1,84	0,6651	0,6683
1,20	0,1869	0,1913	1,85	0,6715	0,6748
1,21	0,1956	0,2000	1,86	0,6780	0,6812
1,22	0,2043	0,2086	1,87	0,6844	0,6876
1,23	0,2129	0,2172	1,88	0,6908	0,6940
1,24	0,2215	0,2259	1,89	0,6972	0,7003
1,25	0,2301	0,2343	1,90	0,7035	0,7067
1,26	0,2385	0,2428	1,91	0,7098	0,7130
1,27	0,2470	0,2511	1,92	0,7161	0,7193
1,28	0,2553	0,2595	1,93	0,7224	0,7255
1,29	0,2636	0,2678	1,94	0,7287	0,7318
1,30	0,2719	0,2760	1,95	0,7349	0,7380
1,31	0,2802	0,2843	1,96	0,7411	0,7442
1,32	0,2884	0,2925	1,97	0,7473	0,7504
1,33	0,2965	0,3006	1,98	0,7535	0,7565
1,34	0,3046	0,3087	1,99	0,7596	0,7627
1,35	0,3127	0,3167	2,00	0,7657	0,7688
1,36	0,3208	0,3247	2,01	0,7718	0,7749
1,37	0,3287	0,3327	2,02	0,7779	0,7810
1,38	0,3367	0,3406	2,03	0,7840	0,7870
1,39	0,3446	0,3485	2,04	0,7900	0,7930

η отн.	0	5	⋮	η отн.	0	5
1,40	0,3524	0,3564		2,05	0,7960	0,7990
1,41	0,3603	0,3642		2,06	0,8020	0,8050
1,42	0,3691	0,3719		2,07	0,8080	0,8110
1,43	0,3759	0,3797		2,08	0,8140	0,8170
1,44	0,3835	0,3874		2,09	0,8199	0,8229
1,45	0,3912	0,3950		2,10	0,8259	0,8289
1,46	0,3988	0,4026		2,11	0,8317	0,8347
1,47	0,4064	0,4002		2,12	0,8376	0,8406
1,48	0,4140	0,4178		2,13	0,8435	0,8464
1,49	0,4215	0,4252		2,14	0,8493	0,8522
1,50	0,4290	0,4327		2,15	0,8552	0,8581
1,51	0,4364	0,4402		2,16	0,8610	0,8639
1,52	0,4439	0,4476		2,17	0,8668	0,8696
1,53	0,4512	0,4549		2,18	0,8725	0,8754
1,54	0,4596	0,4623		2,19	0,8783	0,8812
1,55	0,4659	0,4696		2,20	0,8840	0,8869
1,56	0,4732	0,4768		2,21	0,8897	0,8926
1,57	0,4805	0,4841		2,22	0,8954	0,8983
1,58	0,4877	0,4913		2,23	0,9011	0,9040
1,59	0,4949	0,4984		2,24	0,9068	0,9096
1,60	0,5020	0,5056		2,25	0,9124	0,9153
1,61	0,5091	0,5127		2,26	0,9181	0,9209
1,62	0,5162	0,5198		2,27	0,9237	0,9265
1,63	0,5233	0,5269		2,28	0,9293	0,9321
1,64	0,5303	0,5338		2,29	0,9349	0,9376
1,65	0,5373	0,5408		2,30	0,9404	0,9432
1,66	0,5443	0,5478		2,31	0,9460	0,9487
1,67	0,5512	0,5547		2,32	0,9515	0,9543
1,68	0,5582	0,5616		2,33	0,9570	0,9598
1,69	0,5650	0,5685		2,34	0,9625	0,9653
2,75	0,9680	0,9707		2,43	1,0116	1,0143
2,36	0,9735	0,9762		2,44	1,0170	1,0196
2,37	0,9789	0,9816		2,45	1,0223	1,0250
2,38	0,9844	0,9871		2,46	1,0276	1,0303
2,39	0,9898	0,9925		2,47	1,0329	1,0356
2,40	0,9952	0,9979		2,48	1,0382	1,0408
2,41	1,0000	1,0036		2,49	1,0435	1,0461
2,42	1,0063	1,0089		2,50	1,0487	1,0513