

Düşük Molekül Kütleli Polistirenlerin Asetik Anhidritle Kimyasal Modifikasyonu*

İbrahim UYANIK¹ Refika KURBANLI²

¹ Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya

² Selçuk Üniversitesi, Müh.-Mim. Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Özet: Bu çalışmada, ilk olarak 350.000 molekül kütleli blok polistiren (PS) çözünme-çöktürme metodu kullanılarak fraksiyonlarına ayrılmıştır. Daha sonra 70.000, 80.000 ve 90.000 molekül kütleli PS fraksiyonlarının $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörlüğünde asetik anhidritle (AA) kimyasal modifikasyon reaksiyonları incelenmiştir. Ayrıca PS yapısına bağlanan fonksiyonel grup miktarının kıyaslanması için elde edilen yüksek molekül kütleli ($M_n = 290.000$ ve 500.000) PS fraksiyonları da optimum şartta modifiye edilmiştir. PS yapısına bağlanmış fonksiyonel grup sayısı PS'nin molekül kütlesine bağlı olarak değişiklik göstermiştir ve daha düşük molekül kütleli PS'ye daha fazla fonksiyonel grup bağlanmıştır. PS yapısına bağlanan fonksiyonel gruplar ve miktarları spektral ve kimyasal metotlarla değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polistiren, asetik anhidrit, kimyasal modifikasyon, Friedel-Crafts açılması

Chemical Modification of Polystyrenes with Low Molecular Weights with Acetic Anhydride

Abstract: In this study, the first the block of polystyrene (PS) that have molecular weight of 350.000 was fractionized by using of solvent-precipitation methods, than chemical modification reactions of PS fractions, with molecular weights of 70.000, 80.000 and 90.000, with acetic anhydrides (AA) in the presence of a catalyst $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ were examined. Also, PS fractions, with high molecular weight ($M_n = 290.000$ and 500.000), were modified under the optimum conditions to compare of functional groups to bound PS structure. The number of polyfunctional groups bound to the PS structure changed according to the molecular weight of the PS, and more functional groups were bound to lower molecular weight PSs. The bound functional groups and their amounts were determined with spectral and chemical analysis methods.

Key Words: Polystyrene, acetic anhydride, chemical modification, Friedel-Crafts acylation.

Giriş

Farklı özelliklere (termal dayanıklılık, biyolojik dayanıklılık, esneklik, yanma direnci, sertlik vb.) sahip polimerik materyaller, yeni monomerlerin polimerizasyonu ile veya uygun

* Bu çalışma "Düşük Molekül Ağırlıklı Polistirenlerin Asetik Anhidritle $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Katalizörü Ortamında Açılasyon Reaksiyonunun İncelenmesi" başlıklı Yüksek Lisans tezinden oluşturulmuştur.
ibrhm.uyanik@gmail.com

teknikler kullanarak polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile elde edilmektedir. Kimyasal modifikasyon özellikle monomerden sentezlenmesi mümkün olmayan polimerlerin sentezlenmesinde çok önemlidir [1].

PS alkalilere, hidrojenli asitlere, oksitleyici ve indirgeyici maddelere karşı oldukça dayanıklı olmasına rağmen mekanik dayanıklılığın az olması, sıcaklığa, atmosfere ve darbeye karşı dayanıklılığının az olması, muhtelif substratlara karşı adhezyon kabiliyetinin olmaması gibi önemli eksiklikleri vardır. Bu amaçla PS, fiziksel ve kimyasal yollarla modifiye edilmektedir [2]. Kimyasal modifikasyon ile çoğunlukla PS'nin aromatik halkası üzerinde halojenleme, nitrolama, sülfolama, alkilleme ve açilleme gibi birçok kimyasal modifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilebilmektedir [3,4]. Özellikle Friedel-Crafts açillemesi ve alkillemesi, aromatik bileşiklerde karbon-karbon bağ oluşumu için önemli metodolojilerdir [5]. Örneğin bir Lewis asiti (Friedel-Crafts katalizörü) varlığında PS'nin farklı bileşiklerle alkilleme reaksiyonu ile sıcaklığa ve çarpmaya dayanıklı materyal üretilebilmektedir [6-11].

PS'nin organik anhidritlerle olan açillenme reaksiyonu ise polifonksiyonel materyal üretimi için önemli bir yoldur [12-15]. Örneğin PS'nin maleik anhidrit (MA), asetik anhidrit (AA) ve epiklorhidrin (EKH) ile $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ($BF_3 \cdot OEt_2$), $ZnCl_2$, $TiCl_4$ ve $SnCl_4$ gibi katyonik katalizörler ortamında kimyasal modifikasyonu çeşitli şartlar altında geniş olarak çalışılmış ve polimer yapısına bağlı fonksiyonel grupların sayısı ve doğası araştırılmıştır. Bu çalışmalarda $BF_3 \cdot OEt_2$ katalizörünün etkinliğinin daha fazla olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca polifonksiyonel PS'nin fiziko-mekanik, termal, adhezyon özellikleri ve aromatik halkaya bağlı fonksiyonel grupların sayısı araştırılarak elde edilen polifonksiyonel ürünlerin çeşitli materyallere karşı (cam, metaller vs.) adhezyon kapasitelerinin ve korozyona karşı dayanıklılıklarının arttığı belirlenmiştir [12-14]. Ayrıca literatürde farklı molekül kütleli PS'lerin katyonik katalizör $BF_3 \cdot OEt_2$ ortamında AA ve MA ile modifikasyon reaksiyonlarının kinetiğini ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [16,17]. Literatür araştırmalarından, PS'nin alifatik ve aromatik halkasının kimyasal modifikasyonu ile elde edilen modifiye PS'lerin araştırılmasından, PS'nin fenil halkasında yapılan modifikasyon reaksiyonlarının büyük öneme sahip olduğu görülmektedir. Öyle ki, PS'nin aromatik halkasına çeşitli polifonksiyonel grupların bağlanması, PS'nin bazı eksik özelliklerinin iyileştirilmesine ve polimerin yeni özellikler kazanmasına sebep olmaktadır.

Bütün bunları dikkate alarak bu çalışmamızda, yüksek molekül kütleli PS'den fraksiyonlaştırma metoduyla daha düşük molekül kütleli PS'ler (70.000; 80.000; 90.000) elde edilmiş ve bunların $BF_3 \cdot OEt_2$ katalizörü ortamında AA ile kimyasal modifikasyon reaksiyonları ve modifiye ürünlerinin özellikleri araştırılmıştır.

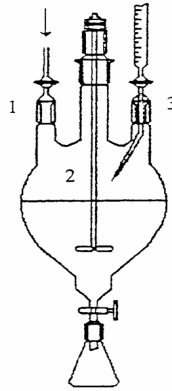
Materyal ve Metot

Materyal

Blok PS (molekül kütlesi; 350.000), blok polimerin fraksiyonlaştırılmasından elde edilen farklı molekül kütleli PS'ler. Katyonik katalizör olarak $BF_3 \cdot OEt_2$ ($d_4^{20} = 1,123 \text{ g/cm}^3$, molekül kütlesi; 142 g/mol). Modifikasyon aracı AA (Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra distile edilmiştir, $d_4^{20} = 1,3904 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1,3904$, molekül kütlesi= 102 g/mol). Kullanılan tüm kimyasallar Merc ve Fluka'dan temin edilmiştir.

Blok PS'nin Fraksiyonlandırılması

Molekül kütlesi 350.000 olan blok PS'yi fraksiyonlandırmak için çözünme-çöktürme yöntemi uygulandı.



Şekil 1. Fraksiyonlaştırma düzeneği: (1) Azot gazı girişi (2) Mekanik karıştırıcı (3) Çöktürücü girişi.

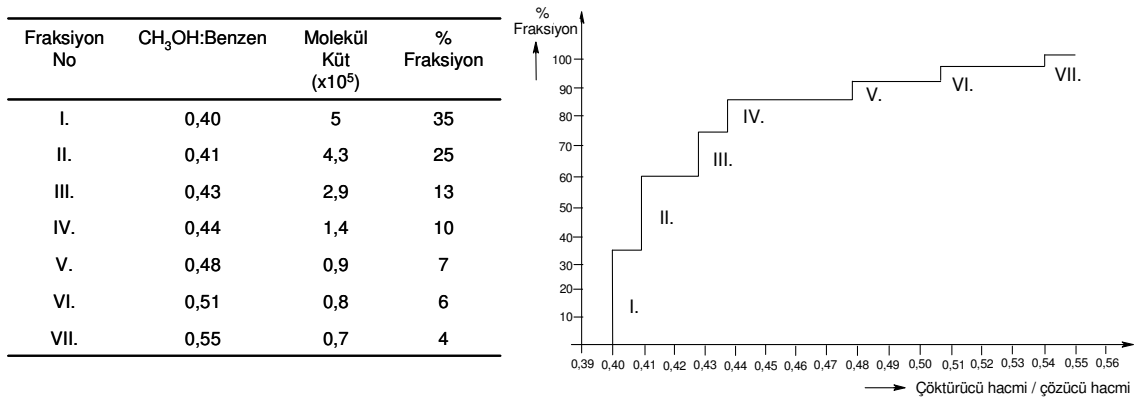
Blok PS'nin benzende %1'lik çözeltisi hazırlanıp, çözelti Şekil 1.'de gösterilen fraksiyonlandırma düzeneğine alındı. Bir damlatma hunisine alınmış metanol çöktürücü olarak kullanıldı. Metanol ilavesi sırasında çözelti bir karıştırıcı yardımıyla sürekli olarak karıştırıldı. Bu şekilde metanolün homojen bir şekilde dağılması sağlanarak fraksiyonlar mümkün olduğunca homojen olarak ayrıldı. Çözelti bulanıklaşınca kadar metanol ilavesine devam edildi. Daha sonra fazların ayrılması için bir süre bekletilip alttaki faz ayrıldı. Bu ilk faz molekül kütlesi en yüksek olan fraksiyon olmuştur. Bundan sonraki altı fraksiyon da çöktürücü miktarı artırılarak aynı şekilde ayrıldı. Ayrılan fraksiyonlar vakumda 60 °C'da 1 saat kurutuldu ve molekül kütleleri viskozimetrik metot kullanılarak tayin edildi.

PS Fraksiyonlarının Molekül Kütlelerinin Tayini

Fraksiyonlaştırma işleminden elde edilen her bir fraksiyonun molekül kütlelerinin tayini, sabit sıcaklıkta (25°C) Oswald viskozimetresiyle yapılmıştır. Bunun için ilk olarak çözücü olarak kullanılan saf toluenin viskozimetreden akış süresi (t_1) ölçülmüştür. Daha sonra, kurutulmuş PS fraksiyonlarının %1'lik toluen çözeltileri hazırlanıp viskozimetreden akış süreleri belirlenmiştir. Bu ölçümler en az dört defa tekrarlanıp ortalama akış süresi (t_{ort}) tespit edilmiştir. Yapılan ölçümlerden fraksiyonların molekül kütleleri, Eşitlik (1)'deki Mark-Hauwink denkleminde [18] göre hesaplanmıştır (Şekil 2).

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (1)$$

Eşitlikte $[\eta]$; karakteristik viskozite ve M ; molekül kütleleridir. PS'nin toluendeki çözeltisi için 25 °C'de $K = 1.70 \times 10^{-4}$ ve $\alpha = 0,69$ 'dur.



Şekil 2. Blok PS fraksiyonlarının karakterizasyonu (a), fraksiyonlaştırma eğrisi (b).

Şekil 2.'den görüldüğü gibi molekül kütlesi 350.000 olan blok PS'nin fraksiyonlarına ayrılmasından molekül kütlesi 500.000, 430.000, 290.000, 140.000, 90.000, 80.000 ve 70.000 olan PS'ler elde edilmiştir.

Kimyasal Modifikasyon

Molekül kütlesi 70.000, 80.000 ve 90.000 olan PS'lerin modifikasyonu için optimum reaksiyon şartları aranmıştır. Bu amaçla 1'er g 70.000, 80.000, 90.000 molekül kütleli PS'ler; 20, 30, 40, ve 50 °C sıcaklıklarda, PS'lere göre %10, %20, ve %30 AA ve 1:0,5, 1:1, 1:1,5 (mol:mol) AA:BF₃.OEt₂ oranlarındaki reaksiyon şartlarında modifiye edilerek PS halkasına maksimum sayıda -CO-CH₃ grubu bağlanmasının olduğu optimum reaksiyon şartı bulunmuştur. Bu reaksiyonlardan elde edilen optimum reaksiyon şartlarında yüksek molekül kütleli PS'lerin aromatik halkasına bağlanan açıl gruplarının düşük molekül kütleli olanlarla karşılaştırılabilmesi için 290.000 ve 500.000 molekül kütleli PS fraksiyonlarının da açılme reaksiyonları yapıldı.

Metot

Aşağıda 70.000 molekül kütleli PS'nin optimum şartta yapılan modifikasyon reaksiyonu verilmektedir: 0,01 mol (1 g) polimer CHCl₃'de çözülerek üç boyunlu bir balona alınır. Daha sonra polimere göre %20 oranında AA (0,002 mol, 1:1 eşdeğer), katalizör AA:BF₃.OEt₂ (0.002 mol, 1:1 eşdeğer) çözelti içerisine 30°C sabit sıcaklıkta karıştırılarak ilave edildi. Katalizör ilavesinin hemen ardından ve bir saat sonra, AA halkasının kırılması sonucunda oluşan asetik asit miktarı belirlendi. Bunun için, çözelti ortamından alınan 1 mL çözelti 2 mL su ile seyreltilip fenolftalein indikatörü ortamında 0,1 N'lik KOH ile titre edildi ve PS'nin aromatik halkasına bağlanan AA miktarı [AA], mol/L olarak aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$[AA] = \frac{\Delta V_{KOH} \cdot T_{KOH} \cdot 1000}{56 \cdot 2} \quad (2)$$

[AA]; açılme reaksiyonunda harcanan AA konsantrasyonu (mol/L), ΔV_{KOH} ; 1 mL numunedeki asetik asitin titrasyonu için harcanan KOH mL miktarı, T_{KOH} ; 1mL 0.1 N KOH çözeltisinin miktarı (0,005208 g), 56; KOH'un mol kütlesi; PS halkasına bağlanmış AA'nın %'si ise; aşağıda belirtildiği gibi hesaplandı.

$$[AA]_0 = n_0 / V_{toplam} \quad (3)$$

Eşitlikte n_0 ; asetik asitin başlangıç mol sayısı, V_{toplam} ; toplam hacimdir.

$$\%AA = \frac{[AA]}{[AA]_0} \cdot 100 \quad (4)$$

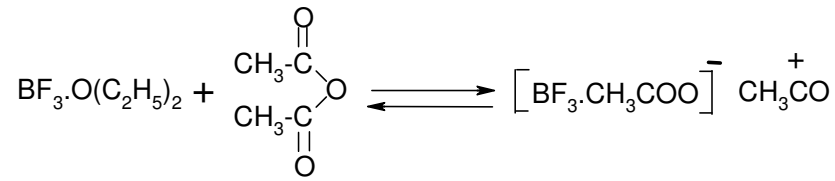
Reaksiyon sonunda elde edilen modifiye PS'ler reaksiyon karışımından metanol ile çöktürülerek süzüldü ve 60 °C'de vakum altında beş saat kurutuldu. Aynı işlemler diğer PS fraksiyonları (70.000, 80.000, 90.000, 290.000 ve 500.000 molekül kütleli) için de uygulandı.

Spektroskopik Tayin

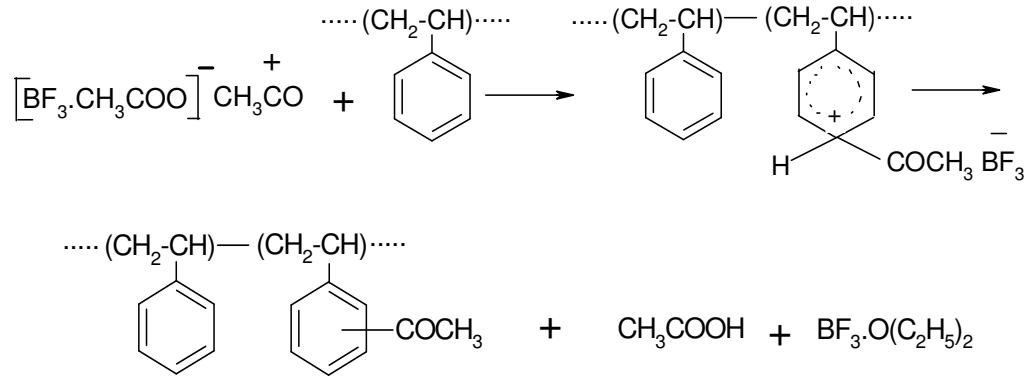
Polimerin yapısına bağlanan açıl grubunun belirlenebilmesi için Pye Unicam SP 1025 marka FT-IR Spektrofotometresi kullanıldı (S.Ü. Fen. Fak., Kimya Bölümü). Ölçümlerde PS'nin toluen içerisinde çözülmesi ve çözücünün uçurulmasıyla elde edilen PS filmler kullanıldı. PS yapısına bağlanan -CO-CH₃ gruplarının varlığı IR spektrumlarında 1740-1745 cm⁻¹ de gözlenen pikle doğrulandı.

Sonuçlar ve Tartışma

PS'nin, katyonik katalizör BF₃.OEt₂ ortamında AA ile açılme reaksiyonunun mekanizması şu şekildedir. İlk olarak katalizör, AA'nın anhidrit bağı kırarak bir kompleks oluşturur.



Daha sonra bu kompleks, aromatik halka ile etkileşir ve aromatik halkadan bir proton çıkmasıyla açıl-PS ve asetik asit oluşur. Açıl grubu aromatik halkanın orto- ve para- köşelerine yönlenebilir.



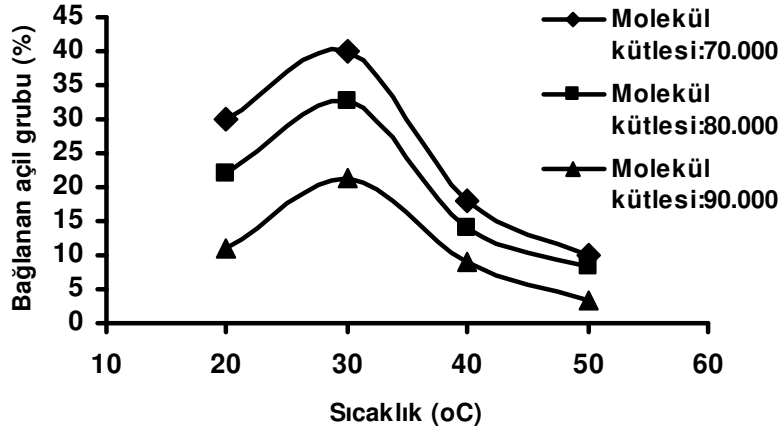
Böylece reaksiyon ortamında oluşan asetik asidin (CH_3COOH) 0,1 N'lik KOH ile titrasyonu, PS'nin aromatik halkasına bağlanan açıl grubunun ($-\text{COCH}_3$) miktarı hesaplandı.

Modifikasyona Sıcaklığın Etkisi

PS'nin kimyasal modifikasyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda PS'ye bağlanan açıl grubu miktarı deneysel kısımda anlatıldığı şekilde belirlendi. Buna göre optimum sıcaklığın 30 °C olduğuna karar verildi. 30 °C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda PS yapısına bağlanan açıl grubu sayısının artmadığı görüldü. Tablo 1. ve Şekil 3.'den görüldüğü gibi daha düşük molekül kütleli PS'nin yapısına bağlanan açıl grubu sayısı diğerlerinden daha fazladır.

Tablo 1. 70.000, 80.000 ve 90.000 molekül kütleli PS'lerin modifikasyonuna sıcaklığın etkisi.

PS	AA		BF ₃ .OEt ₂		Sıcaklık °C	PS'ye bağlanan AA miktarı						
	g	mol	g	mol		70.000 için		80.000 için		90.000 için		
						mol	%	mol	%	mol	%	
1	0,01	0,2	0,002	0,284	0,002	20	0,016	30	0,012	22	0,006	11
1	0,01	0,2	0,002	0,284	0,002	30	0,022	40	0,018	32,73	0,012	21,2
1	0,01	0,2	0,002	0,284	0,002	40	0,0093	18,06	0,0078	14,12	0,0049	8,86
1	0,01	0,2	0,002	0,284	0,002	50	0,0055	10,03	0,0045	8,18	0,0018	3,34



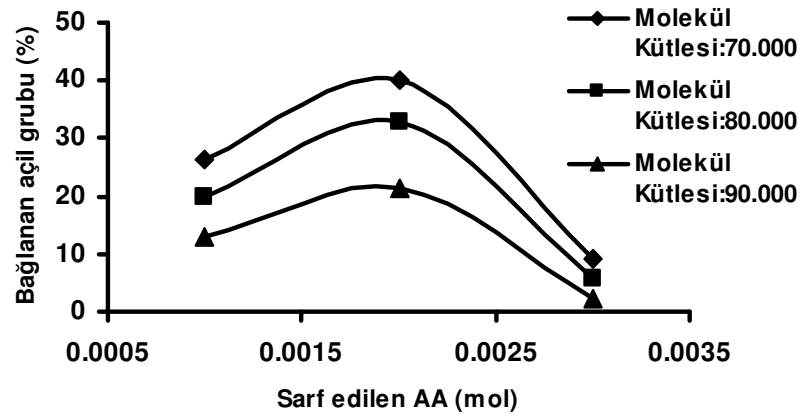
Şekil 3. PS yapısına bağlanan açil grubu miktarı ile sıcaklık arasındaki ilişki.

Modifikasyona AA Miktarının Etkisi

PS'nin kimyasal modifikasyonuna AA miktarının etkisini incelemek için 30 °C sıcaklıkta PS'ye göre AA miktarı %10, 20 ve 30 olarak kullanıldı. Reaksiyon sonunda PS'ye bağlanan açil grubu ortamda oluşan asetik asitin KOH ile titrasyonu ile karar verildi. Buna göre PS'ye göre %20 oranında AA bağlanması en iyi şart olarak tespit edildi. Tablo 2. ve Şekil 4.'den görüldüğü gibi aynı şartlarda farklı molekül kütleli PS'lerin yapılarına bağlı açil sayıları kıyaslandığında düşük molekül kütleli PS yapısına bağlı açil grubu sayısının daha fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 2. 70.000, 80.000 ve 90.000 Molekül kütleli PS'nin modifikasyonuna AA miktarının etkisi.

PS	AA		BF ₃ .OEt ₂		Sıcaklık	PS'ye bağlanan AA miktarı						
	g	mol	g	mol		70.000 için		80.000 için		90.000 için		
g	mol	g	mol	g	mol	°C	mol	%	mol	%	mol	%
1	0,01	0,1	0,001	0,139	0,001	30	0,0073	26,28	0,0055	19,71	0,003	13,14
1	0,01	0,2	0,002	0,284	0,002	30	0,022	40	0,018	32,73	0,012	21,2
1	0,01	0,3	0,003	0,426	0,003	30	0,0073	8,97	0,0047	5,75	0,0018	2,24



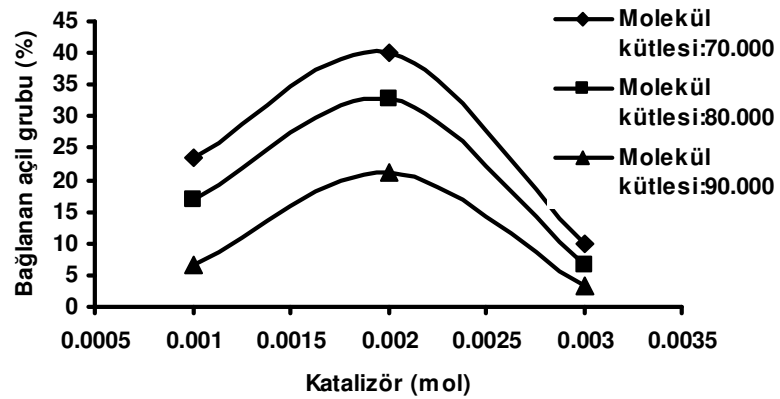
Şekil 4. Modifikasyonda; AA miktarı ve PS'ye bağlanan açıl grubu miktarı arasındaki ilişki.

Modifikasyona $BF_3 \cdot OEt_2$ Miktarının Etkisi

PS'nin kimyasal modifikasyonuna katalizör miktarının etkisini araştırmak için $30^\circ C$ sıcaklık ve PS'ye göre %20 AA şartlarında AA: $BF_3 \cdot OEt_2$ (mol/mol) oranları, 1:0.5, 1:1, 1:1.5 olarak kullanıldı ve sonuçta AA'ya göre 1:1 mol oranının optimum deney şartı olduğu belirlendi.

Tablo 3. 70.000, 80.000 ve 90.000 Molekül kütleli PS'nin modifikasyonuna $BF_3 \cdot OEt_2$ miktarının etkisi.

PS		AA		$BF_3 \cdot OEt_2$		Sıcaklık °C	PS'ye bağlanan AA miktarı					
g	mol	g	mol	g	mol		70.000 için		80.000 için		90.000 için	
							mol	%	mol	%	mol	%
1	0,01	0,2	0,002	0,142	0,001	30	0,0013	26,28	0,0092	16,72	0,003	6,69
1	0,01	0,2	0,002	0,284	0,002	30	0,022	40	0,018	32,73	0,012	21,2
1	0,01	0,2	0,002	0,426	0,003	30	0,005	8,97	0,003	6,69	0,0018	3,34



Şekil 5. Modifikasyonda; katalizör miktarı ve PS'ye bağlanan açıl grubu miktarı arasındaki ilişki.

70.000, 80.000, 90.000 molekül kütleli PS'ler farklı koşullar altında $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizörü varlığında AA ile kimyasal modifikasyon reaksiyonları incelenerek optimum reaksiyon şartları bulundu. Optimum reaksiyon şartları: PS'ye göre %20 AA [5:1 (mol:mol) PS:AA], 1:1 (mol:mol) AA: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ve sıcaklık 30°C olarak tespit edildi. Bulunan optimum şartlarda 290.000 ve 500.000 molekül kütleli PS fraksiyonlarının açılma reaksiyonları yapılarak sonuçlar aşağıda Tablo 4.'de verildi.

Tablo 4. Optimum şartlarda 290.000 ve 500.000 molekül kütleli PS'nin modifikasyonu.

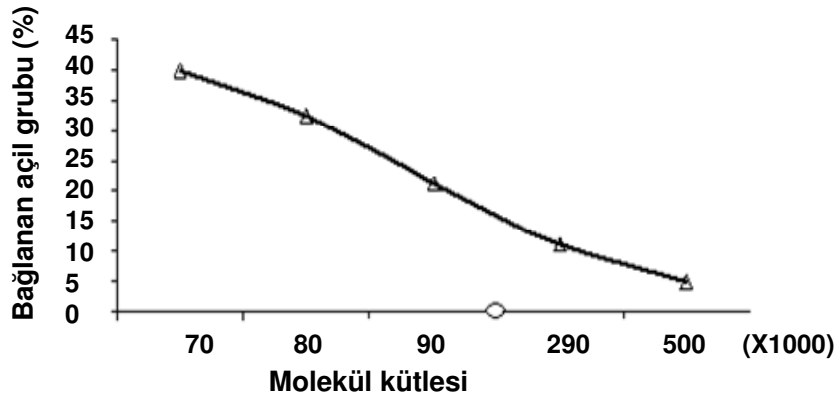
PS		AA		$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$		Sıcaklık	PS'ye bağlanan AA			
g	mol	g	mol	g	mol	$^\circ\text{C}$	290.000 için		500.000 için	
							mol	%	mol	%
20	0,2	4	0,04	5,6	0,04	30	0,01	9,8	0,005	4,9

Modifikasyona Molekül Kütlesinin Etkisi

Kimyasal modifikasyonda PS'ye bağlanan karboksil grubu miktarının PS molekülünün molekül kütlesi ile doğrudan ilgili olduğu görüldü. Sonuçta, 70.000, 80.000, 90.000, 290.000 ve 500.000 molekül kütleli PS fraksiyonlarının aynı şarttaki (optimum) kimyasal modifikasyon reaksiyonlarına bakıldığında daha düşük molekül kütleli PS yapısına bağlı açıl grubu sayısının daha yüksek molekül kütleli PS yapısına bağlanan açıl grubu sayısından daha fazla olduğu görüldü (Tablo 5. ve Şekil 6.).

Tablo 5. Modifikasyona molekül kütlesinin etkisi.

Modifiye Edilen PS	AA		$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$		Sıcaklık	PS'ye bağlanan AA	
Molekül Kütlesi	g	Mol	g	Mol	$^\circ\text{C}$	Mol	%
70	1	0,01	0,2	0,002	30	0,022	40
80	1	0,01	0,2	0,002	30	0,018	32,73
90	1	0,01	0,2	0,002	30	0,012	21,2
290	20	0,2	4	0,04	30	0,01	9,8
500	20	0,2	4	0,04	30	0,005	4,9



Şekil 6. Modifikasyonda; molekül kütlesi ve PS'ye bağlanan açıl grubu miktarı arasındaki ilişki.

Yapılan bu çalışmada, molekül kütlesi 350.000 olan blok PS'nin çözünme-çöktürme metodu ile fraksiyonlarına ayrılmasından elde edilen 70.000, 80.000 ve 90.000 molekül kütleli PS'lerin $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizörü ortamında AA ile kimyasal modifikasyon reaksiyonu incelendi. Molekül kütleleri 70.000, 80.000, 90.000 olan PS'ler için yapılan modifikasyon reaksiyonuna, AA miktarının, katalizör miktarının ve sıcaklığın etkisi araştırılarak, optimum deney şartı tespit edildi. Buna göre optimum reaksiyon şartı 5:1 (mol:mol) PS:AA, 1:1 (mol:mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$:AA ve sıcaklık 30°C olarak belirlendi. Bulunan bu optimum şartta 290.000 ve 500.000 molekül kütleli PS fraksiyonları da modifiye edildi. Yapılan çalışmada daha düşük molekül kütleli PS'nin aromatik halkasına bağlanan açıl grubu sayısının daha yüksek molekül kütleli PS'nin aromatik halkasına bağlanan açıl grubu sayısından daha fazla olduğunu sonucuna varıldı. Literatür bilgilerine dayanarak önceki yapılan çalışmalarda PS'nin aromatik yapısına açıl grubu bağlanmasıyla onun bazı fiziko mekanik özelliklerinde (darbeye karşı dayanıklılık ve adhezyon yeteneği gibi) iyileşmeler olduğu anlaşılmaktadır. Molekül kütlesi yüksek olan ve sanayide üretilen PS'den değişik molekül kütleli oligo- ve poli- stirenler elde edilmektedir. Sonuç olarak, molekül kütlesi düşük olan bu polimerlerin yapılarına daha fazla açıl grubu bağlanarak kullanım alanları genişletilebilir.

Kaynaklar

- [1] McManus, N. T, Rempel, G. L., **Chemical Modification of Polymers, Catalytic Hydrogenation and Related Reactions**, J. Macromolecular Chemistry and Physics, 35 (2), 239-285 (1995)
- [2] Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ersoz, M. **18. Chemical Modification of Polystyrenes in the Presence of Cationic Catalysis and Their Industrial Applications**, Handbook of Engineering Polymeric Materials, No.4, 259-276 (1997)
- [3] Garney, F. A. **Process for Acylation Aromatic Polymer**, USA Patent Application. 3299025 (1967)
- [4] Gibson, H. W., Bailey, F. C. **Chemical Modification of Polymers. 13. Sulfonation of Polystyrene Surfaces** Macromolecules, 13 (1), 34-41 (1980)
- [5] Praill, P. F. G. **Acylation Reactions; Their Applications and Mechanism**, Oxford, Pergamon Pres; New York, Macmillan (1963)
- [6] Abdelaal, M.Y., Kenawy, I. M. M., Hafez, M. A. H. **Chemical Modification of Chloromethylated Ppolystyrene with Pyridylazo- β -naphthol**, J. Appl. Polym. Sci., 77 (14), 3044-3048 (2000)
- [7] Chiantore, O., Camino, G., Costa, L., and Grassie, N. **'Weak links' in Polystyrene**, Polym. Degrad. Stab., 3 (3), 209-219. (1981)
- [8] Audisio, G., Bertini, F. **Molecular Weight and Pyrolysis Products Distribution of Polymers:I. Polystyrene**, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 24 (1), 61-74 (1992)
- [9] Rabek, J. F., Lucki, J. **Crosslinking of Polystyrene under Friedel-Crafts Conditions in Dichloroethane and Carbon Tetrachloride Solvents through the Formation of Strongly Colored Polymer- AlCl_3 -Solvent Complexes**, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 26 (9), 2537-2551 (1988)
- [10] Li, J., Wilke, C. A. **Improving the Thermal Stability of Polystyrene by Friedel-Crafts Chemistry**, Polym. Degrad. Stab., 57, 293-299 (1997)
- [11] Yao, H. McKinney, M. A., Dick, C., Liggat, J. J., Snape, C.E., Wilkie, C. A. **Cross-Linking of Polystyrene by Friedel-Crafts Chemistry: Reaction of p-Hydroxymethylbenzyl Chloride with Polystyrene**, Polym. Degrad. Stab., 72, 399-405. (2001)
- [12] Kurbanova, R. A., Mirzaoglu, R., Kurbanov, S., Karatas., I, Pamuk, V., Ozcan, E., Okudan, A., Güler, E. **Functionalization of Polystyrene and Adhesion Studies**, J. Adh. Sci. and Techn., 11 (1), 105-112(8) (1997)
- [13] Kurbanova, R. A., Mirzaoglu, R., Akovalı, G., Rızaev, Z. M. O., Karataş, İ., Okudan, A. **Side-Chain Functionalization of Polystyrene with Maleic Anhydride in the Presence of Lewis Acids**, J. Appl. Polym. Sci., 59, 235-241 (1996)

- [14] Kurbanlı R., Mirzaoğlu R., Ersoz M., Özcan E., Güler E. Pamuk V. **Acylation Reaction of Polystyrene with Organic Anhydrides and Investigation of the Physico-Mechanical Properties**, Eurasian Chem.-Thech. J., 2, 131-135 (2000)
- [15] Li, J., Li, H. M. **Functionalization of Syndiotactic Polystyrene with Succinic Anhydride in the Presence of Aluminum Chloride**, Ueropean Polym. J., 41 (4), 823-829 (2005)
- [16] Ahmetli G., Kurbanlı R., Yazıcıgil Z., Koçak A. **Effects of Different Molecular Weights of Polystyrene on the Acylation Reaction and on the Reaction Kinetics**, J. Appl. Polym. Sci., 96, 253-259 (2005)
- [17] Bas, S. Z., Yildiz, S., **Chemical Modification Kinetics of Polystyrenes Having Various Molecular Weights**, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 298, 123-128 (2007)
- [18] Paul, H. C., Lodge, P. T. **Polymer Chemistry**, 2. ed. Boca Raton: CRC P, 336, 338-339 (2007)