

Polar Yan Grup Taşıyan Polistirenin Sentezi, Karakterizasyonu ve Dielektrik Ölçümleri

Pınar DEMİR

Fırat Üniversitesi, EOSB Maden Meslek Yüksekokulu, 23119 Elazığ/Türkiye
pdemir@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 20.12.2014; Kabul/Accepted: 26.02.2015)

Özet

Bu çalışmada molce %5 ve %10 oranında p-klormetilstiren içeren poli(stiren-ko-p-klormetilstiren), p(St-ko-KMS), stiren ve p-klormetilstiren monomerleri ile AIBN başlatıcısı varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Bu kopolimerin dietanolamin ve tris(hidroksimetil)aminometan ile ayrı ayrı modifikasyonu sırasıyla, farklı oranlarda –OH yan grupları içeren poli[stiren-ko-p[bis(2-dihidroksietil)aminometil]stiren, p(St-ko-DEAS) ve poli[stiren-ko-p-tris(hidroksimetil)aminometil]stiren, p(St-ko-TMAS) elde edildi. Daha sonra poli(stiren-ko-p-klormetilstiren)'in –OH uçları SOCl₂ ile klorlanıp ardından tekrar dietanolamin ile etkileştirilerek p(St-ko-p[bis(2,2-dihidroksiaminoetil)aminometil]stiren, p(St-ko-DAMS) sentezlendi. Elde edilen kopolimerler FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi. Bütün polimerlerin oda sıcaklığında değişen frekanslarda ve sabit frekansta artan sıcaklıkla impedans analizörle dielektrik sabitleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Stiren, Klormetilstiren, Dielektrik Sabiti , Dielektrik Kayıp Faktörü.

Synthesis, Characterization and Dielectric measurements of Polar Side Group Bearing Polystyrene

Abstract

In this study, poly(styrene-co-p-chloromethylstyrene), p(St-co-CMS) containing 5% and 10% p-chloromethylstyrene was prepared by free radical polymerization of styrene and p-chloromethylstyrene monomers in the presence of AIBN. This polymer was modified with diethanolamine and tris(hydroxymethyl)aminomethane, respectively, and at poly [styrene-co-p-bis (2-dihydroxyethyl) aminomethyl styrene], p(St-co-DEAS) and poly[styrene-co-p-tris (hydroxymethyl) aminomethyl]styrene, p(St-co-TMAS) containing OH side groups at different rates was obtained. Then –OH groups in poly(styrene-co-p-chloromethylstyrene) was reacted with SOCl₂ and was formed to chlorine groups in poly(styrene-co-p-chloromethylstyrene). Then it was reacted with diethanolamine and was formed to p(St-co-p-bis(2,2-dihydroxyaminoethyl)aminomethyl)styrene, p(St-co-DAMS). The copolymers werw characterized by FT-IR and ¹H-NMR. The dielectric properties of all the copolymers were measured by different frequencies at room temperature and with increasing temperature at constant frequency by impedance analyzer.

Keywords: Styrene, Chloromethylstyrene, Dielectric Constant, Dielectric Loss Factor.

1.Giriş

Fonksiyonel polimerler ana zincir ya da zincir sonunda spesifik gruplar içeren polimerlerdir. Pratikte böyle sistemler modern sentez teknikleriyle kimyasal grupların yer değiştirmesinden dolayı oldukça ilgi çekicidir ve böylece tüm polimerik özellikler değiştirilebilir[1]. Polistiren ve türevleri teorik çalışmalar için model polimerler olarak seçilen çok yönlü endüstriyel polimerlerden biridir. Para-süstitüe polistiren, Overberger ve birçok bilim adamı tarafından çalışılmıştır[2]. 4-

Vinilbenzil klorür (klormetilstiren) en önemli fonksiyonel monomerlerden biridir. Nükleofilik reaktiflere karşı aktif halojen bulundurduğundan klormetilstirenin homo ve kopolimerlerinin klormetil grubu üzerinden modifikasyonlarına yönelik çok çalışılmıştır ve hala çalışılmaktadır. Çalışmalarda tercih edilmesinin sebebi kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda klormetilstirenin modifikasyonunun yapılabilmesidir [3].

Materyale, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel

geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır [4].

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0'dan büyüktür. Frekans ve sıcaklığa bağlıdır. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır.

Bu çalışmada molce %5 ve %10 oranında p-klormetilstiren içeren poli(stiren-*ko*-p-klormetilstiren), p(St-*ko*-KMS); stiren ve p-klormetilstiren monomerleri kullanılarak AIBN başlatıcısı varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Bu kopolimerin dietanolamin ve tris(hidroksimetil)aminometan ile ayrı ayrı modifikasyonu ile sırasıyla, farklı oranlarda -OH yan grupları içeren poli[stiren-*ko*-p-bis(2-dihidroksietil)aminometil stiren], p(St-*ko*-DEAS) ve poli[stiren-*ko*-p-tris(hidroksimetil)aminometil stiren], p(St-*ko*-TMAS) elde edildi. Daha sonra poli(stiren-*ko*-p-klormetilstiren)'in -OH uçları SOCl₂ ile klorlanıp ardından tekrar dietanolamin ile etkileştirilerek p[(St-*ko*-p-bis(2,2-dihidroksiaminoetil)aminometil]stiren, p(St-*ko*-DAMS) sentezlendi [1]. Elde edilen kopolimerler FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi. Bütün polimerlerin oda sıcaklığında değişen frekanslarda ve sabit frekansta artan sıcaklıkla impedans analizörle dielektrik sabitleri hesaplandı [4].

2. Deneyleler

2.1. Materyaller

Stiren (Aldrich) monomeri kullanılmadan önce vakum altında damıtıldı. 2,2-Azobisisobüronitril(AIBN), dietanolamin, tris(hidroksimetil)aminometan, dikloroetan (Aldrich), chloroform (Aldrich) ve etilalkol (Fluka) saflaştırılmadan kullanıldı.

2.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen polimerlerin Infrared spektrumu Perkin-Elmer FTIR spektroskopisi ile kaydedildi. ¹H-NMR spektrumları, CDCl₃ çözücüsü ve tetrametilsilan standardı kullanılarak 400MHz Bruker AVIII 400 cihazıyla elde edildi. Polimerlerin kapasitans ölçümleri QuadTech 7600 cihazı kullanılarak sabit sıcaklıkta frekansa karşı ve sabit frekansta sıcaklığa karşı ölçüldü. Bu amaçla sentezlenen bütün polimerler disk haline getirildi. Çapı 0,6 cm olan altın kondaktörler yardımıyla Cp değerleri ölçüldü.

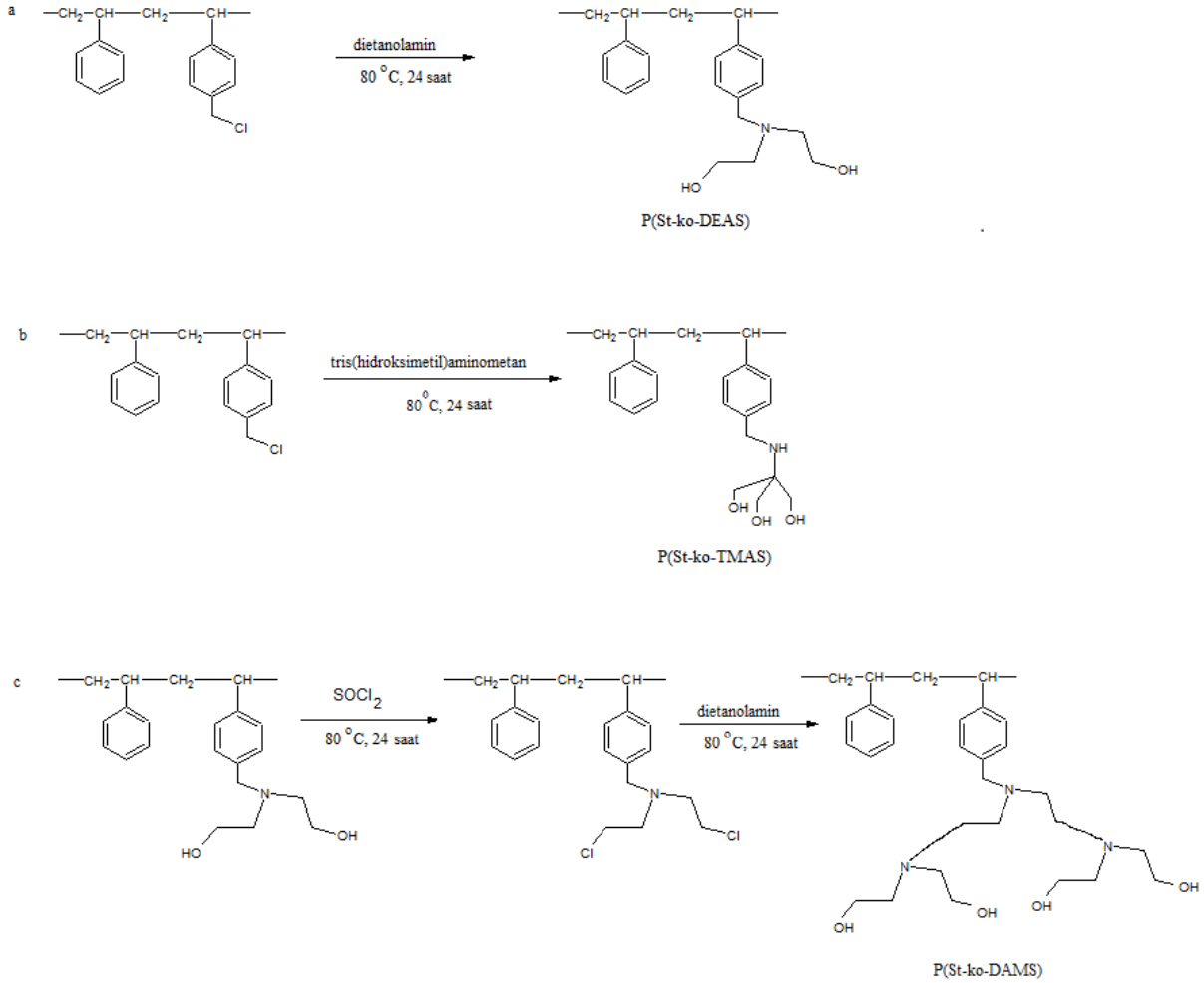
2.3. Poli(stiren-*ko*-p-klormetilstiren)in sentezi

Poli(stiren-*ko*-p-klormetilstiren), P(St-*ko*-KMS), literatürde verildiği gibi serbest radikal polimerizasyonu tekniğiyle sentezlendi[5]. Kopolimer içindeki p-klormetilstiren birimlerinin % bileşimleri ¹H-NMR spektrumundaki 4,5 ppm deki -CH₂-Cl protonları ile 6.2-7.3 ppm deki aromatik protonların integral yüksekliklerinden hesaplandı.

2.4. Polar yan gruplu polistiren sentezi

P(St-*ko*-KMS)'nin dietanolamin ve tris(hidroksimetil)aminometan ile modifikasyonu literatürden yararlanılarak gerçekleştirildi [5]. Reaksiyon balonuna molce %5 ya da %10 oranında p-klormetilstiren içeren p(St-*ko*-KMS) kopolimeri konularak 5 ml THF de çözüldü ve 15 ml DMF ile seyreltildi. Ardından dietanolamin ya da tris(hidroksimetil)aminometan polimer çözeltisine eklendi. Karışım 80°C de 24 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve elde edilen poli[stiren-*ko*-p-bis(2-dihidroksietil)amino metil]stiren, ya da P(St-*ko*-DEAS) ve poli[stiren-*ko*-p-tris(2-trihidroksimetil)amino metil]stiren, ya da P(St-*ko*-TMAS) polimerleri etanolde çöktürüldü. Daha sonra kopolimerler vakum altında 40 °C de 24 saat süreyle kurutuldu. Poli[stiren-*ko*-p-bis(2-dihidroksietil) amino metil]stiren kopolimerinin -OH uçları aşırı SOCl₂ ile geri soğutucu altında 80°C de klorlandı. Elde edilen -Cl uçlu kopolimer tekrar dietanolamin ile reaksiyona sokularak -OH uçlu p[(St-*ko*-p-bis(2,2-dihidroksiaminoetil)aminometil]stiren, p(St-*ko*-

DAMS) polimeri elde edildi. Sentezlenen polimerlere ait reaksiyonlar Şema 1 de verildi.



Şema 1. a) P(St-ko-DEAS) sentez reaksiyonu, b) P(St-ko-TMAS) sentez reaksiyonu
c) P(St-ko-DAMS)'in sentez reaksiyonu

2.5. Polimerlerin Kapasitans Ölçümleri

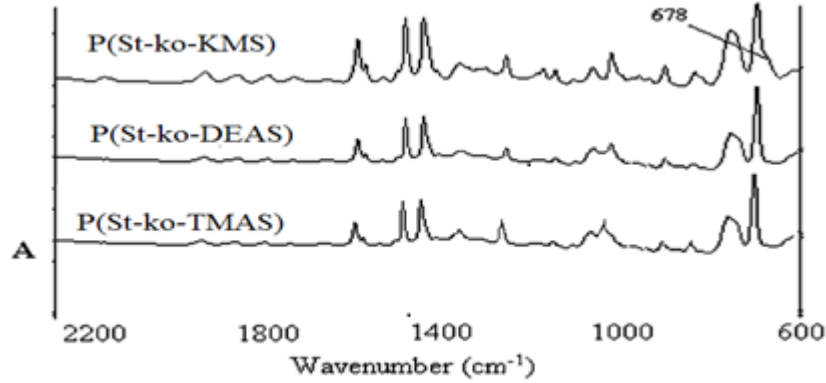
Polimerler havanda öğütüldükten sonra dört ton basınç altında tutularak kalınlığı 0.94 ile 1.26 mm arasında değişen 12 mm çaplı diskleri hazırlandı. Disk yüzeyleri gümüş pasta ile boyandı. Kapasitans ölçümleri QuadTech 7600 impedans analizörüyle oda sıcaklığında farklı frekanslarda ve sabit frekansta artan sıcaklıkla ölçüldü.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Polimerlerin Karakterizasyonu

p-Klormetilstirendeki klor grubu (klor metilen) nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında etkili bir substrattır. Bu

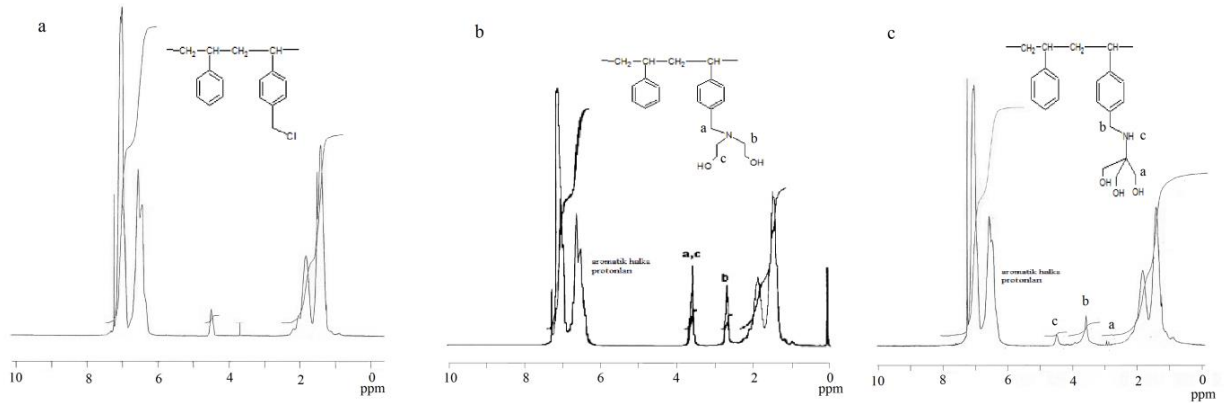
çalışmada P(St-ko-KMS) deki $-Cl$ atomları diethanolamin ve tris(hidroksimetilaminometan) ile yer değiştirdi ve farklı oranlarda $-OH$ grubu içeren polistiren sentezlendi. Şekil 1 de polimerlere ait FT-IR spektrumları verildi. Poli(St-ko-KMS)'in IR spektrumunda; $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmesi, $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 1600 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1265 cm^{-1} 'de CH_2Cl 'deki C-H eğilmesi, $695-836\text{ cm}^{-1}$ C-H düzlem dışı eğilme titreşimi ve C-Cl gerilmesine ait olan 678 cm^{-1} 'deki omuz yapıyı karakterize etmektedir. 678 cm^{-1} (C-Cl gerilme titreşimleri) deki band P(St-ko-KMS)'in diethanolamin ve tri(hidroksimetil)aminometan ile reaksiyonundan sonra kaybolması ve 3300 cm^{-1} de $-OH$ gerilme titreşiminin yayvan bir pik olarak çıkması yapıyı karakterize etmektedir.



Şekil 1. P(St-ko-KMS), P(St-ko-DEAS) ve P(St-ko-TMAS) polimerlerine ait FT-IR spektrumları

P(St-ko-KMS), p(St-ko-DEAS) ve p(St-ko-TMAS) polimerlerine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 2 de verildi. Şekil 2a da verilen P(St-ko-KMS) 'e ait karakteristik pikler, 6.2-7.3 ppm (aromatik halka protonları), 1.2-2.2 ppm (ana zincirdeki -CH₂ ve -CH protonları) ve 4.5 ppm (P(St-ko-KMS) deki KMS birimlerinin -CH₂Cl protonları) pikler yapıyı karakterize etmektedir. Polimerdeki p-klormetilstirenin molce % bileşimi 4.5 ppm de görülen KMS birimlerinin -CH₂Cl protonları ile 6.2-7.3 ppm deki aromatik halka protonlarının integral yüksekliklerinden

hesaplandı. Şekil 2b ve 2c de görüldüğü gibi p(St-ko-KMS), dietanolamin ve tris(hidroksimetil)aminometan ile reaksiyona girdikten sonra 4.5 ppm deki pik kaybolmuştur. Şekil 2b P(St-co-DEAS) kopolimerine aittir. Azot ve fenil grubu arasındaki -CH₂ protonlarına ait piklerden ilki dietanolamin yapısının oksijene bitişik olana (3.7 ppm) ikincisi azota bağlı olana (2.8 ppm) aittir. Şekil 2c, P(St-ko-TMAS) kopolimerine aittir. 2.9 ppm (-C-CH₂-OH), 3.6 ppm (fenil-CH₂-NH) pikleri yapıyı karakterize etmektedir.



Şekil 2. a: p(St-ko-KMS), b: p(St-ko-DEAS), c: p(St-ko-TMAS) Polimerlerine ait 1H-NMR Spektrumları

3.2. Polimerlerin Dielektrik Sabiti Hesapları

Sentezlenen bütün polimerlerin bazı dielektrik davranışları incelendi. Bunun için polimerler disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş pasta ile boyandı. Impedans analizörle oda sıcaklığında farklı frekanslarda ve sabit frekansta artan sıcaklıkla

kapasitans ve dağılma faktörleri ölçüldü. Molce %5 (Şekil 3) ve %10 (Şekil 4) oranında p(St-ko-KMS) kullanılarak hazırlanan tüm polimerlerin oda sıcaklığında frekansa karşılık ve sabit frekansta sıcaklığa karşı dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp faktörü değerleri (ϵ'') ayrı ayrı grafiğe geçirildi.

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A}$$

A = Numunenin alanı [m²]

C = Numunenin kapasitansı [F]

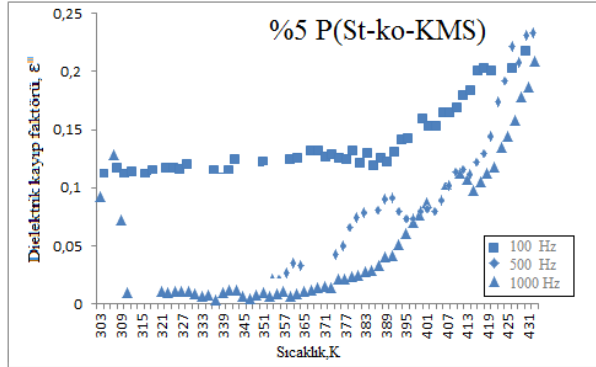
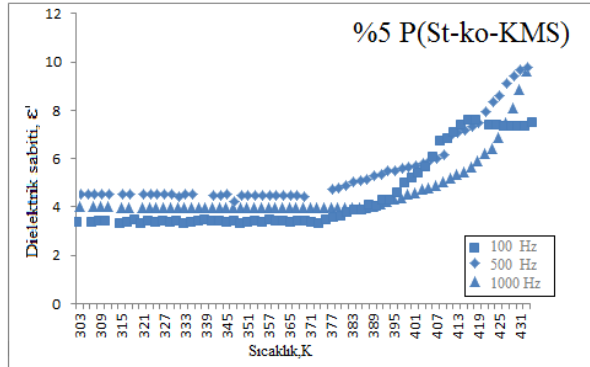
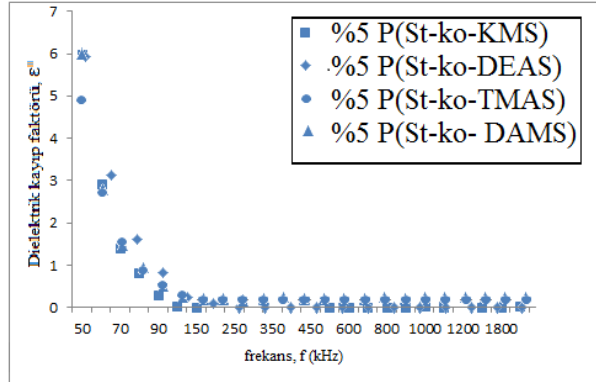
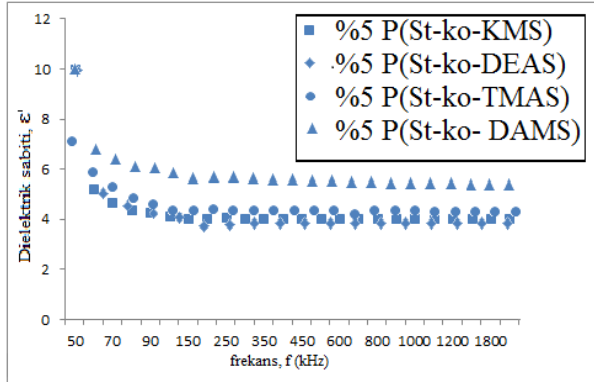
d = Numunenin çapı [m]

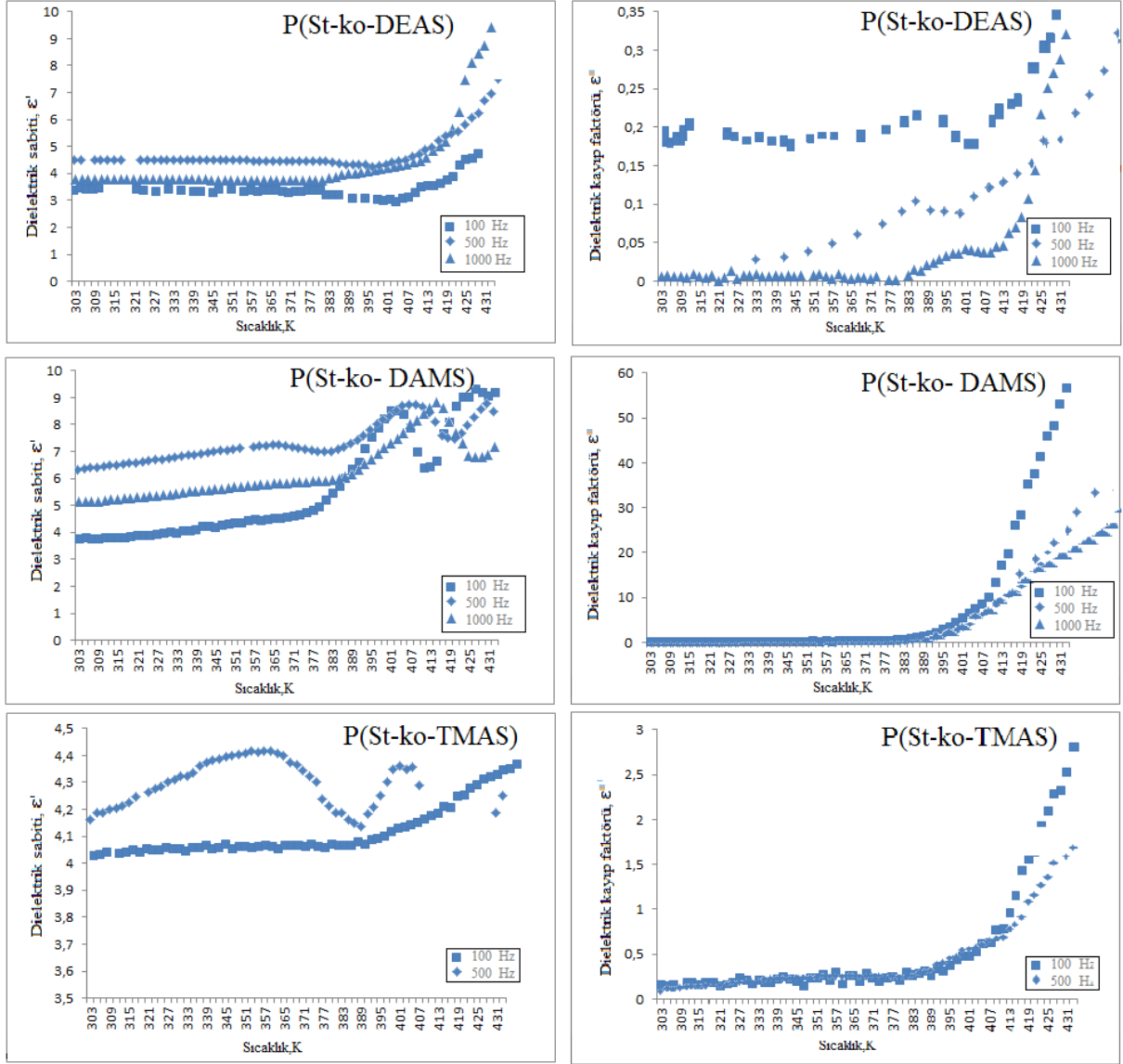
ε = Dielektrik sabiti

ε_0 = Boşluğun dielektrik sabiti (8.854x10⁻¹² F/m)

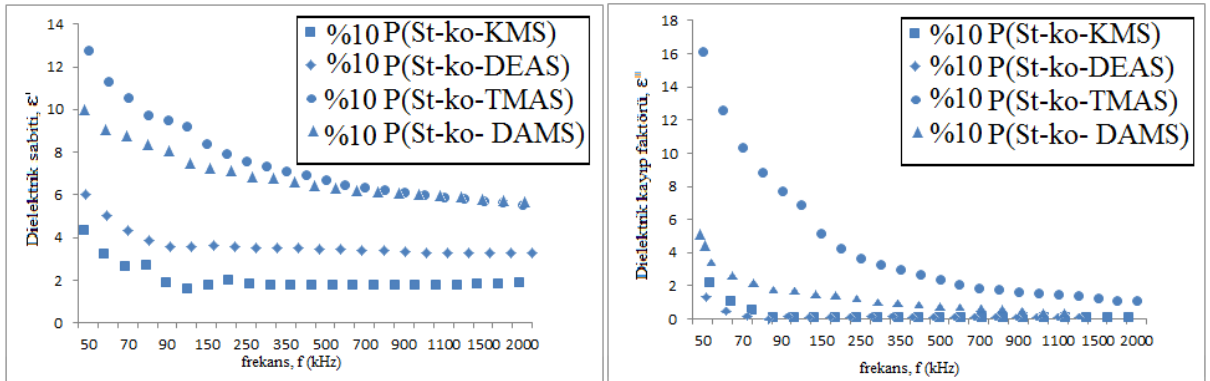
Dielektrik sabitleri Cp değerlerinden, dielektrik kayıp faktörü değerleri DF değerlerinden yararlanılarak hesaplandı [6].

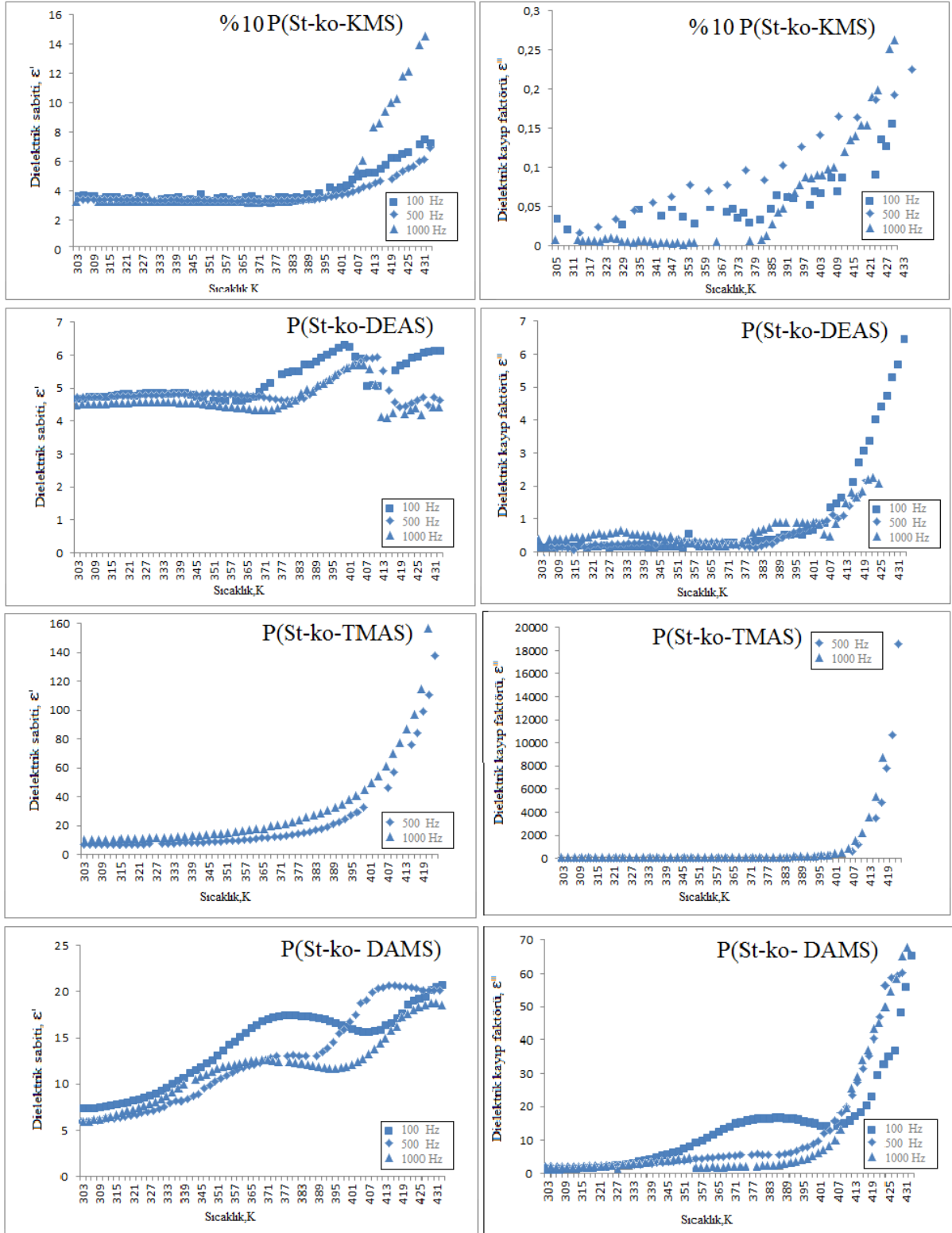
Tüm polimerlerin dielektrik sabiti değerlerinin oda sıcaklığında artan frekansla azaldığı görüldü. P[(St-ko-p-bis(2,2-dihidroksiaminoetil)aminometil]stiren, p(St-ko-DAMS) kopolimerinin dielektrik sabitinin diğer tüm polimerlerden yüksek olduğu belirlendi. Bu sonuç p(St-ko-DAMS) kopolimerinin diğer tüm polimerlerden daha polar olmasından kaynaklanmaktadır. Sabit frekansta sıcaklık arttıkça tüm polimerlerin dielektrik sabiti değerlerinin arttığı gözlemlendi. Bu sonuç ise sıcaklık arttıkça polimer zincir hareketliliği arttığı için polarizasyonun artmasına, dolayısıyla dielektrik sabitinde artış olduğu önerilmektedir [7-10].





Şekil 3. % 5 oranında p(St-ko-KMS) ile hazırlanan polimerlere ait (ϵ') ve (ϵ'') değerleri





Şekil 4. Molce % 10 oranında p(St-ko-KMS) ile hazırlanan polimerlere ait ϵ' ve ϵ'' değerleri

4. Sonuç

P(St-ko-KMS) kopolimeri serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi[1]. Dietanolamin, tris(hidroksimetil)aminometan reaktifleri kullanılarak modifikasyon yapıldı. Böylece farklı oranlarda –OH grubu içeren kopolimerler elde edildi. Bütün polimerlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR ile yapıldı. Çalışmada polimerlerin dielektrik özellikleri araştırıldı. p(St-ko-DAMS) polimerinin dielektrik sabitinin diğer kopolimerlerden daha yüksek olduğu belirlendi.

5. Kaynaklar

1. G.J. Hawker, K.L. Wooley, (2005), The Convergence of Synthetic Organic and Polymer Chemistries, Science 309 ,1200.
2. C.G. Overberger, C. Franzier, J. Mandelman and H.R. Smith, (1953) , The Preparation and Polymerization of p-Alkylstyrenes. Effect of Structure on the Transition Temperatures of the Polymers, J. Am. Chem. Soc., 75 3326-3330.
3. Srivatsan, S. G., Vermaa, S., and Parvezb, M., (2002). 4-Vinylbenzyl analogs of adenine and uracil: reactive monomers for nucleobase polymeric resins, Acta Cryst., C58, 378-380.
4. İyibakanlar, G. ve Oktay A., (2007). Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 3, 1, 11-19.
5. Seven P.; Coşkun M.; Demirelli K.(2008); Synthesis and characterization of two-armed graft copolymers prepared with acrylate and methacrylate using atom transfer radical polymerization ,Reactive and Functional Polymers, 68, 5, 922-930.
6. D. Stefanec, P. Krajnc, (2005), 4-Vinylbenzyl chloride based porous spherical polymer supports derived from water-in-oil-in-water emulsions React. Funct. Polym. 65, 37.
7. V. Rao, P.V. Ashokan, M.H. Shridhar, (2000) Studies of dielectric relaxation and a.c. conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate–poly(methyl methacrylate) blends, Mater. Sci. Eng. A 28, 213.
8. S. Banerjee, A. Kumar, (2010), Dielectric behavior and charge transport in polyaniline nanofiber reinforced PMMA composites J. Phys. Chem. Solids 71, 381.
9. F.M. Reicha, M.El Hiti, A.Z.El. Sonbati, M.A. Diab, (1991), Conducting polymers. V. Electrical conductivity of polymer complexes of bis-2,6-diaminopyridinesulphoxide-copper halides J. Phys. D Appl. Phys. 24, 369.
10. M. Akram, A. Javed, T.Z. Rızvı, (2005) ,Dielectric properties of industrial polymer composite materials, Turk. J. Phys. 29 ,355c.