

Modifiye Polistirenlerin Fiziko-Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Alaaddin CERİT

Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ereğli Kemal Akman Meslek Yüksekokulu, 42310, Ereğli, Konya
(Geliş / Received : 23.04.2015 ; Kabul / Accepted : 14.06.2015)

ÖZ

Polistiren, günlük hayatta en yaygın kullanılan sentetik polimerlerden biridir. Bu çalışmada değişik molekül ağırlıklı polistirenlerin asetik ve maleik anhidritlerle ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) katalizörlüğünde daha önce bulunmuş optimum reaksiyon şartlarında kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve yapısında ($\text{CH}_3\text{CO}-$ ve $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$) grupları içeren değişik molekül ağırlıklı modifiye polistirenler sentezlenmiştir. Elde edilen modifiye polistirenlerin kopma mukavemetleri, yumuşama sıcaklıkları ve sertlik tayinleri gibi çeşitli fiziko-mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuçta elde edilen modifiye polistirenlere bağlanan fonksiyonel grupların özelliklerine bağlı olarak kıyaslamalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fiziko-Mekanik Özellikler, Modifikasyon, Polistiren

Research of Physico-Mechanical Properties of Modified Polystyrenes

ABSTRACT

Polystyrene is one of the most widely used synthetic polymer in daily life. In this study, the chemical modification of polystyrenes which have different molecular weight, with maleic anhydride and acetic anhydride in the presence of catalyst ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) and in the optimum conditions which have been found in previous studies, has been done and some polyfunctional groups ($\text{CH}_3\text{CO}-$ and $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$) containing polystyrenes have been manufactured. Various physico-mechanical properties as tensile strengths, softening temperatures and hardness determination of modified polystyrenes have been researched. Finally, modified polystyrenes have been compared depending on functional groups.

Keywords: Modification, Physico-Mechanical Properties, Polystyrene

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yeni özelliklere sahip polimerik malzemeler, polimer ve plastik teknolojisi için büyük öneme sahiptir, monomerlerin polimerleştirilmesi ve kimyasal modifikasyonu ile sentezlenebilirler. Son yıllarda, polifonksiyonel polimerlerin sentezi ve kimyasal modifikasyonu ve fiziko-mekanik özelliklerinin artırılması ile ilgili çalışmalar çoğalmaktadır. Sanayide yaygın olarak üretilmekte olan değişik molekül ağırlıklı polistirenlerin yüksek sertlik, dielektrik, optik özelliklerinin yanı sıra, bazı fiziko-mekanik özelliklerinin düşük olması, onların kullanım alanlarının azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, polistirenin yapısına çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması onun bazı eksik özelliklerinin giderilmesini ve yeni özellikler kazanmasını sağlamaktadır. [1-7]

Bu çalışmada değişik molekül ağırlıklı polistirenlerin maleik anhidritle ve asetik anhidritle, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörlüğünde daha önce belirlenmiş optimum reaksiyon şartlarında kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiş, yapısında ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$) ve ($\text{CH}_3\text{CO}-$) grup içeren modifiye polistirenler elde

edilmiştir. Farklı yapılarla sahip modifiye polistirenlerdeki fonksiyonel grupların fiziko-mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

Deneylerde ortalama molekül ağırlığı 230.000 g/mol, 350.000 g/mol ve 500.000 g/mol olan polistirenler, modifikatör olarak maleik anhidrit ve asetik anhidrit kullanıldı. Modifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için katyonik katalizör olarak $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ kullanıldı. Çözücü olarak kullanılan dikloretan, kloroform, çöktürücü olarak kullanılan metanol, analizlerde kullanılan HCl, NaOH ve diğer kimyasal maddeler Merck ve Fluka firmalarından temin edildi.

2.1. Polistirenin Maleik Anhidritle Kimyasal Modifikasyon Yöntemi (Chemical Modification Method of Polystyrene with Maleic Anhydride)

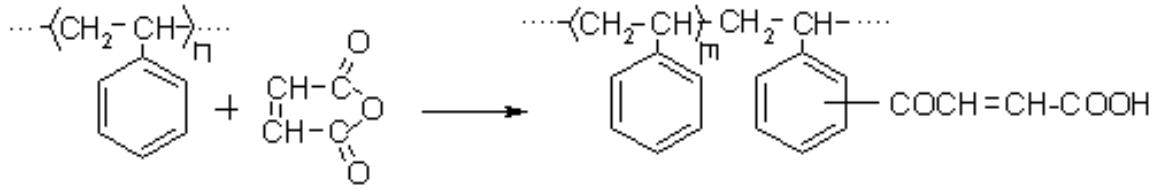
Polistirenin kimyasal modifikasyon yönteminin açıklanması için burada örnek olarak molekül ağırlığı 230.000 g/mol olan polistirenin Maleik anhidritle $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörlüğünde kimyasal modifikasyonu verilmiştir.

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta: ceritalaaddin@gmail.com

Digital Object Identifier (DOI) : 10.2339/2016.19.1 67-70

Karıştırıcı, geri soğutucu, termometre ile donatılmış üç boyunlu balonda polistirenin hesaplanmış miktarlardaki çözeltilerine (örneğin, 10 gr. polistirenin 200 ml. dikloretoandaki çözeltilisine) polimer miktarının %20'si kadar modifikatör maleik anhidrit (2 gr.) karıştırılarak ilave edilir, maleik anhidrit tamamen çözüldükten sonra oda sıcaklığında 1 saat sürede maleik anhidrite göre 1:1 mol oranında katalizör olarak $BF_3O(C_2H_5)_2$ damla-damla ilave edilir ve reaksiyonun tamamen sonlanması için 1 saat daha karıştırılır. Reaksiyon sonunda katalizör birkaç damla metanolle deaktive edilir, reaksiyon durdurulur, metanolle çöktürülür ve hiçbir yan ürün oluşmadan modifiye polistiren elde edilir.

Reaksiyon tamamlandığında karışım bir behere dökülür, modifiye edilmiş polimer metanol ile çöktürülür, vakumlu etüvde 50-60°C'de 1 saat sürede kurutulur, tartılır. [6,9,10].



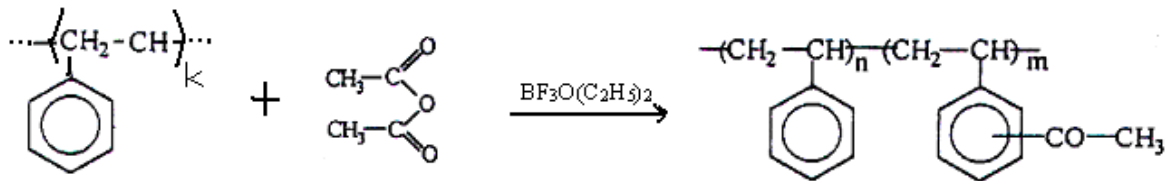
Şekil 1. Polistirenin Maleik Anhidritle Kimyasal Modifikasyon Denklemi (Equation of chemical modification between polystyrene and maleic anhydride)

Aynı yöntemle molekül ağırlığı 350.000 g/mol ve 500.000 g/mol olan polistiren de maleik anhidritle $BF_3O(C_2H_5)_2$ katalizörü ortamında kimyasal modifikasyona tabi tutulmuştur.

2.2. Polistirenin Asetik Anhidritle Kimyasal Modifikasyon Yöntemi (Chemical Modification Method of Polystyrene with Acetic Anhydride)

Polistirenin kimyasal modifikasyon yönteminin açıklanması için burada örnek olarak molekül ağırlığı 230.000 g/mol olan polistirenin Asetik anhidritle $BF_3O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde kimyasal modifikasyonu verilmiştir.

Karıştırıcı, geri soğutucu, termometre ile donatılmış üç boyunlu balonda polistirenin hesaplanmış miktarlardaki çözeltilerine (örneğin, 10 gr. polistirenin 200 ml. dikloretoandaki çözeltilisine) polimer miktarının %20'si



Şekil 2. Polistirenin Asetik Anhidritle Kimyasal Modifikasyon Denklemi (Equation of chemical modification between polystyrene and acetic anhydride)

kadar modifikatör asetik anhidrit (2 gr.) karıştırılarak ilave edilir, asetik anhidrit tamamen çözüldükten sonra

oda sıcaklığında 1 saat sürede asetik anhidrite göre 1:1 mol oranında katalizör olarak $BF_3O(C_2H_5)_2$ damla-damla ilave edilir ve reaksiyonun tamamen sonlanması için 1 saat daha karıştırılır. Reaksiyon sonunda katalizör birkaç damla metanolle deaktive edilir, reaksiyon durdurulur ve hiçbir yan ürün oluşmadan modifiye polistiren elde edilir.

Reaksiyon tamamlandığında karışım bir behere dökülür, modifiye edilmiş polimer metanol ile çöktürülür, vakumlu etüvde 50-60°C'de 1 saat sürede kurutulur, tartılır. [7,9,10]

Aynı yöntemle molekül ağırlığı 350.000 g/mol ve 500.000 g/mol olan polistirenler de asetik anhidritle $BF_3O(C_2H_5)_2$ katalizörü ortamında kimyasal modifikasyona tabi tutulmuştur.

3. ANALİZLER (ANALYSIS)

3.1. Asit Sayısının Tayini (Determination of Acid Number)

Maleik anhidritle modifiye edilmiş 1 gram polistiren yuvarlak dipli balonda 20 ml benzende çözülür, üzerine 20 ml 0,1 N KOH (etanolde) çözeltisi ilave edilir. Sonra geri soğutucu altında su banyosunda 1 saat kaynatılır. Soğutulduktan sonra KOH fazlası 0,1 M HCl ile titre edilir. [4]. Harcanan KOH miktarından, polistirene bağlanan karboksil grubu (COOH) miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır(1):

$$A.S. = \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g} \right) = \frac{56,1 (V_1 N_1 - V_2 N_2)}{m}$$

V_1 : İlave edilen KOH hacmi (ml)

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi

V_2 : Titrasyon için harcanan HCl hacmi (ml) N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi

m : Numune miktarı (g)

A.S. : Asit sayısı

3.1.1. Modifikasyona polistirenin molekül ağırlığının etkisi (Effect of molecular weight of polystyrene on modification)

Polistirenin kimyasal modifikasyonuna polistirenin molekül ağırlığının etkisini incelemek amacıyla polistiren miktarına göre %30 oranında maleik anhidrit kullanılarak; oda sıcaklığında, 55°C'de molekül ağırlığı 230.000 g/mol, 350.000 g/mol ve 500.000 g/mol olan polistirenler kullanıldı ve elde edilen modifiye polistirenlere bağlanan karboksil grup miktarları titrasyon metoduyla tesbit edildi sonuçta düşük molekül ağırlığa sahip polistirenlerin yüksek molekül ağırlığa sahip polistirenlere nazaran yapılarına daha fazla karboksil grup bağladıkları tesbit edildi.

Tablo 1. Polistirenin maleik anhidritle modifikasyonuna molekül ağırlığının etkisi (Effect of molecular weight on modification between polystyrene and maleic anhydride)

| Maleik Anhidrit Miktarı (%) | Sıcaklık (°C) | M_n (g/mol) | Asit Sayısı (mg KOH / g) |
|-----------------------------|---------------|---------------|--------------------------|
| 30 | 55 | 230.000 | 56,13 |
| | | 350.000 | 48,13 |
| | | 500.000 | 39,88 |

3.2. Asetil Grup Sayısının Tayini (Determination of Acetyl Group Number)

Sentezlenen modifiye polistirenlerin aromatik halkasına bağlanan CH_3-CO- grup miktarları reaksiyon ortamında oluşan asetik asidin titrasyonu ile tayin edildi. Düşük molekül ağırlıklı modifiye polistirenlerin yüksek molekül ağırlıklı modifiye polistirenlere göre yapılarına daha fazla karbonil grup bağladığı görüldü. Sonuçlar Tablo ile verilmiştir. [8]

Tablo 2. Polistirenin asetik anhidritle modifikasyonuna molekül ağırlığının etkisi (Effect of molecular weight on modification between polystyrene and acetic anhydride) (Asetik anhidrit miktarı polistirene göre %20, Sıcaklık = 30°C)

| No | M_n (g/mol) | AA:Katalizör | Sıcaklık(°C) | CH_3CO- (% mol) |
|----|---------------|--------------|--------------|-------------------|
| 1 | 230,000 | 1:1 | 30 | 10,5 |
| 2 | 350,000 | 1:1 | 30 | 9,8 |
| 3 | 500,000 | 1:1 | 30 | 4,9 |

Tablo 3. Modifiye polistirenlerin Vicat Yumuşama Sıcaklıkları (Vicat softening points of modified polystyrenes)

| Modifikatör | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Vicat Yumuşama Sıcaklığı (°C) |
|-----------------|--------------------------|-------------------------------|
| Maleik Anhidrit | 230.000 | 76,7 |
| | 350.000 | 74,3 |
| | 500.000 | 71,2 |
| Asetik Anhidrit | 230.000 | 77,3 |
| | 350.000 | 72,5 |
| | 500.000 | 69,4 |

3.3. Vicat Yumuşama Sıcaklıkları Tayini (Determination of Vicat Softening Temperature)

Yapısında CH_3CO- ve $CH_2-CH=CH-COOH$ grupları bulunan modifiye polistirenler basınçlı enjeksiyon cihazında tablet haline getirilip vicat cihazında 1°C/dk hızla ısıtılmış ve cihazın iğnesinin 1 mm numuneye geçtiği andaki sıcaklık yumuşama sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. [11]

3.4. Kopma Mukavemeti Tayini (Determination of Tensile Strength)

Yapısında vinilketon grupları bulunan modifiye polistirenler basınçlı enjeksiyon cihazında tablet haline getirilip çekme-basma test cihazında çekme testine tabi tutularak kopma mukavemetleri tesbit edilmiştir. Elde edilen kopma mukavemeti değerleri aşağıda görülmektedir. [11]

3.5. Sertlik Tayini (Determination of Hardness)

Yapısında vinilketon grupları bulunan modifiye polistirenler basınçlı enjeksiyon cihazında tablet haline getirilip sertlikleri sertlik tayin cihazında tesbit edilmiştir. Elde edilen sertlik değerleri aşağıda görülmektedir. [11]

Tablo 4. Modifiye Polistirenlerin Kopma Mukavemetleri (Tensile strengths of modified polystyrenes)

| Modifikatör | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Kopma mukavemeti (kg/mm ²) |
|-----------------|--------------------------|--|
| Maleik Anhidrit | 230.000 | 3,62 |
| | 350.000 | 3,46 |
| | 500.000 | 3,11 |
| Asetik Anhidrit | 230.000 | 3,79 |
| | 350.000 | 3,51 |
| | 500.000 | 2,97 |

Tablo 5. Modifiye Polistirenlerin Sertlik Tayini Sonuçları (Hardness measurement results of modified polystyrenes)

| Modifikatör | Molekül Ağırlığı(g/mol) | Sertlik (Shore D) |
|-----------------|-------------------------|-------------------|
| Maleik Anhidrit | 230.000 | 87,54 |
| | 350.000 | 83,97 |
| | 500.000 | 79,03 |
| Asetik Anhidrit | 230.000 | 85,69 |
| | 350.000 | 82,78 |
| | 500.000 | 80,71 |

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Molekül ağırlığı 230.000 g/mol, 350.000 g/mol ve 500.000 g/mol olan polistirenlerin (BF₃·O(C₂H₅)₂) katalizöründe maleik anhidritle ve asetik anhidritle daha önce bulunan optimum reaksiyon şartlarında kimyasal modifikasyonundan aromatik halkasında CH₂-CH=CH-COOH ve CH₃CO- gruplar bulunduran modifiye polistirenler sentezlenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı polistirenlerin yapısına daha fazla fonksiyonel grup bağladığı görülmektedir (Tablo 1 ve 2). Bunun nedeni ise düşük molekül ağırlıklı polimerlerin polimer zincirlerinin daha kısa olması sebebiyle polimerde daha fazla zincir ve zincir ucunun bulunması, zincir uçlarının sayısının daha fazla olması nedeniyle de fonksiyonel grupların bu noktalardan daha çok bağlanabilmesidir. Daha fazla fonksiyonel grup barındıran modifiye polistirenler ise daha yüksek fiziko-mekanik özellikler gösterebilmektedir. Sonuç olarak, düşük molekül ağırlıklı modifiye polistirenler yapısına daha fazla fonksiyonel grup bağladığından Vicat yumuşama sıcaklıkları, kopma mukavemetleri ve sertlik değerleri daha yüksek elde edilmiştir (Tablo 3, 4 ve 5).

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Kurbanlı R., Mirzaoğlu R., Karataş İ., Kara H., "Polimer Kimyası", Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, (2003).
- [2] Biswas M.; Chatterjee S. "Chemical modification of polystyrene-IV. Electrophilic substitution of polystyrene with *cis*-1,2,3,6 tetrahydrophthalic anhydride", *European Polymer Journal*, 19, 317-320 (1983).
- [3] Kurbanlı R., Okudan A., Mirzaoğlu R., Kurbanov S., Karataş İ., Ersöz M., Özcan E., Ahmedova, G., Pamuk V., "Effects of the Functional Groups of Polystyrene on its Adhesion Improvement and Corrosion Resistance", *Journal Of Adhesion Science And Technology*, 12 (9), 947-955 (1998).
- [4] Ahmetli G., Yazıcıgil Z., Koçak A., Kurbanlı R. "Effects of different molecular weights polystyrene on the acylation reaction and on the reaction kinetic", *Journal of Applied Polymer Science*, 96(1), 253-259 (2005).
- [5] Crawford D. M., Napadensky E., Beck Tan N., Reuschle D. A., Mountz D. A., Mauritz K. A., Laverdure K. S., Gido S. P., Liu W., Hsiao B. "Structure/Property Relationships in Polystyrene-Polyisobutylene-Polystyrene Block Copolymers", *Thermochimica Acta*, 367-368, 125-134, (2001).
- [6] Kurbanova R., Mirzaoğlu R., Akovaçlı G., Rzayev Z., Karataş İ., Okudan A., "Side-Chain Functionalization of Polystyrene with Maleic Anhydride in the Presence of Lewis Acids", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.59; 235- 241, (1996).
- [7] Mirzaoğlu R., Kurbanova R. ve Ersöz M. "Chemical Modification of Polystyrenes in Presence of Cationic Catalysis and Their Applications", *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, No: 4: 837, ABD, (1997).
- [8] Cerit A., "Polifonksiyonel Polistirenlerin Derivatografik Termal Destrüksiyonunun Araştırılması", *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2005).
- [9] Kurbanova R., Mirzaoğlu R., Kurbanov S., Karataş İ., Pamuk V., Özcan E., Okudan A., Güler E., "Functionalization of polystyrene and adhesion studies", *Journal Of Adhesion Science And Technology*, 11 (1), 105-112 (1997).
- [10] Patent No: 713873, C 08 f 212/08, "Polistirenin Yeni Modifikasyon Metodu". (1979).
- [11] Cerit A., "Vinilketon Gruplu Modifiye Polistirenlerin Sentezi ve Işınlamanın Fiziko-Mekanik Özelliklerine Etkisi", *Doktora Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2012).