

## Polistirenin İzobutirik Anhidrit ve Siklohekzil İzosiyanat ile Çift Fonksiyonlaştırılması

Ahmet OKUDAN\*, Hasan Hüseyin GÜNEŞ

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA

okudan1@gmail.com.tr

**Öz:** Bu çalışmada ilk olarak polistirenin izobutirik anhidrit ile  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  Lewis asidi katalizörü ortamındaki kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve modifikasyon için Friedel-Crafts reaksiyonlarından faydalanılmıştır. Bu reaksiyon için önceden belirlenen optimum şart kullanılmıştır. Sentezlenen açıl grup içeren modifiye polistiren, siklohekzil izosiyanat ile n-BuLi katalizörü varlığında ikinci kez modifiye edilmiştir. Elde edilen açıl ve amit grup içeren polistirenlerin yapısı spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmış, modifikasyon sonucu polistirene bağlanan karboksil grubu miktarı volumetrik olarak belirlenmiştir. Ayrıca elementel analiz sonuçlarına göre de ikinci modifikasyon verimleri tespit edilmiştir. Farklı fonksiyonel gruplar içeren yeni tür polistiren zincirindeki her 6 stiren biriminden 3 tanesinde amit fonksiyonel grubu, 1 tanesinde açıl fonksiyonel grubu bulunan ve 1 tanesinde de hiçbir fonksiyonel grup bulunmamaktadır. Polistirene bağlanan farklı her iki fonksiyonel grubun polistirenin uygulama alanlarının daha da genişletilmesine katkısı olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Modifikasyon, açılasyon, amit, n-BuLi, polistiren

## Dual Functionalization with Isobutyric Anhydride and Cyclohexyl Isocyanate of Polystyrene

**Abstract:** This study contains chemical modification of polystyrene with isobutyric anhydride in Lewis acid catalyst [ $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ] environment. It has been used Friedel-Crafts reactions for modification. The determined optimum condition was used for this reactions. Modified polystyrene containing acyl group has been modified with cyclohexyl isocyanate in the presence of n-BuLi catalyst for the second time. The molecular structure of polystyrenes containing acyl and amide groups obtained by these reactions was clarified using spectroscopic methods and the amount of carboxyl group bound to polystyrene as a result of modification was determined as volumetric. In addition, second modification yields were determined according to the results of elemental analysis. In each of the 6 styrene units in the new type of polystyrene chain containing different functional groups, 3 of them had amide functional group, 1 had acyl functional group and 1 had no functional group. Both functional groups that bind to polystyrene will contribute to further expansion of the application areas of polystyrene.

**Keywords:** Modification, acylation, amide, n-BuLi, polystyrene

### 1. Giriş

XX. yüzyılda doğan ve büyük bir hızla gelişen polimer kimyası günlük hayatımızda pek çok alanda uygulama alanı bulunmaktadır. Bunun sonucu olarak polimerlere duyulan talep artmakta ve bu

artan talebe karşılık polimer bilimi dalındaki araştırmalar oldukça büyük önem kazanmaktadır. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstrinin temel uygulamalarında kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki

araştırmalardan, biyotıp alanındaki yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımlarında kullanılmasından yarı iletkenlere kadar değişen çok geniş bir aralıkta kullanılmaktadır.

Gelişen teknoloji ile birlikte yeni kullanım alanları için doğan farklı özellikte plastik malzeme ihtiyacını karşılamak amacıyla polimer maddelerin özelliklerinin değiştirilmesi, istenilen özelliklerin ilave edilmesi mümkün olabilmektedir. Polimerlerin özelliklerinin iyileştirilebilmesinin en önemli yolu modifikasyondur. Modifikasyon, kimyasal ve fiziksel olmak üzere yapılabilir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri artırılabilir. Kimyasal modifikasyon ise kelime anlamı itibarıyla de kimyasal bir değişime karşılık gelir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile yeni polimerler sentezlenebilir ve bu polimerleri uygun monomerleri polimerleştirmekle sentezlemek mümkün değildir.

Isıya dayanıklılığına göre termoplastik bir polimer olan polistirenin üretiminin oldukça ucuz olması, birçok metalin ve diğerlerinin yerine polistiren plastiklerinin kullanılmasına sebep olmuştur. Polistiren ataktik ve amorfudur. Polistirenin mekanik dayanımının az olması yani gevrek olması, sıcaklığa, atmosfere ve darbeye karşı dayanıklılığının az olması ve muhtelif

substratlara adezyon kabiliyetinin olmaması gibi önemli eksiklikleri de vardır. Bu durum onun kullanım alanını kısıtlamaktadır. Polistiren, düşük molekül ağırlıklı bileşiklere göre çok daha az aktif bir bileşiktir ve reaksiyon verme kabiliyeti zayıftır. Ancak muayyen reaksiyon şartlarında polistiren, hem düz zincirinden yani alifatik karbon zincirinden hem de aromatik halkasından yer değiştirme reaksiyonu verir. Polistirenin aromatik halkası birçok kimyasal reaksiyonları; halojenleşme, metalleşme, sülfolama, açilleşme, alkilleşme reaksiyonlarını vs kolaylıkla verebilmektedir. Açıl grup içeren polistirenler bizimde aralarında bulunduğumuz pek çok araştırmacı tarafından sentezlenmiştir (Zheng ve ark., 2007; Kurbanova ve ark., 1996; Kurbanova ve ark., 1998; Mirzaoğlu ve ark., 1997; Önder ve Okudan, 2012; Okudan, 1998; Li ve Li, 2004; Chen ve ark., 2008; Okudan ve ark., 2013; Sinan ve Okudan, 2013; Güneş ve Okudan, 2013) Sentezlenen açıl gruplu modifiye polistirenlerin modifiye olmayan polistirene göre adezyon ve korozyon özelliklerinin daha iyi olduğu, ayrıca polistirenin termal özelliklerinin de iyileştiği bilinmektedir. Polistirenin pek çok türevi poli-p-lityumstiren üzerinden sentezlenebilmektedir. Zira poli-p-lityumstiren büyük molekül ağırlıklı metal organik bir bileşiktir ve reaksiyon kabiliyetine göre düşük molekül ağırlıklı

metal organik bileşiklere benzer özellikler gösterebilmektedir. Poli-p-lityumstiren üzerinden polistirenin modifikasyonu ile ilgili pek çok çalışma gerçekleştirilmiş ve farklı fonksiyonel gruba sahip modifiye polistirenler sentezlenmiştir (Çakmak ve Coşkun, 2005; Hartmann ve Hartmut, 1977; Yus ve ark., 2001; Itsuno ve ark., 2002, Xue ve ark., 1997). Böylelikle farklı fonksiyonel grupların polistirene dahil edilmesi ile polistirenin özelliklerinin iyileştirilmesi ve kullanım alanının daha da genişletilmesi başarılmıştır.

Bu çalışmada iki farklı fonksiyonel grup içeren yeni tür modifiye polistiren sentezlenmesi ve polistirene dahil olan bu iki farklı fonksiyonel grup sayesinde polistirenin özelliklerinin iyileştirilmesi ve kullanım alanının artırılmasına yardımcı olmak amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle izobutirik anhidritle açıl grup içeren polistirenin eldesi ve sonrasında polistiren zincirinde ilk reaksiyonda modifiye olmamış aromatik halkaların  $I_2$  katalizörlüğünde bromlanması ve halojen üzerinden n-BuLi katalizörü ortamında sikloheksil izosiyanat ile ikinci kez modifikasyonu gerçekleştirilerek, polistirene bağlanan farklı iki fonksiyonel grubun kendi özelliklerini polistirene yansıtması ve polistirenin, termal ve mekanik özelliklerini daha da geliştirilerek kullanım alanlarına olumlu etki yapması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Kimyasal

Deneylerde kullanılan polistiren ( $M_w=230.000$ ), sikloheksil izosiyanat, aseton Aldrich firmasından, izobutirik anhidrit ve n-BuLi, Across firmasından, kloroform, diklorometan ve metanol, J.T.Baker firmasından,  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ , tetrahidrofuran, brom, iyot Merck firmasından temin edilmiş olup, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmışlardır. Sıvı azot Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi'nden temin edilmiştir.

### 2.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler

*<sup>1</sup>H-NMR Spektrofotometresi:* Varian 400 MR (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

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

*Elementel Analiz Cihazı:* CHNS-932 (LECO) (İnönü Üniversitesi Element Analiz Lab.)

### 2.3. Polistirenin İzobutirik Anhidritle Kimyasal Modifikasyonu

Polistirenin kimyasal modifikasyonunda ortalama molekül ağırlığı  $M_w=230000$  olan lineer polistiren, optimum şartta (Okudan, 1998) modifiye edildi.

Optimum şarta göre; polistirenden (monomere göre) 0.05 mol (5.2 gram) alındı ve üç boyunlu balonda 70 ml kloroformda oda şartlarında çözüldü. Üzerine 0.01 mol (polistirene göre %20) izobutirik anhidrit ilave edildikten sonra çözünene kadar (yaklaşık 1 saat) karıştırıldı. Çözülmüş polistiren-anhidrit karışımına sıcaklık değiştirilmeden 0.01 mol (1.26 ml) damla damla  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  katalizörü ilave edildi ve 2 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen açıl grup içeren izobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistiren (İBMPS) metanolde çöktürüldü, vakumda  $55^\circ\text{C}$ 'de 5 saat süreyle kurutuldu.

#### 2.4. Modifiye Olmuş Polistirenin Bromlanması

Lineer polistirenin modifikasyonu sonucunda elde edilen açıl grup içeren polistirenin bromlanması optimum şarta göre yapıldı (Çakmak ve Coşkun, 2005). Deney iki boyunlu bir balonda geri soğutucu altında oda şartlarında gerçekleştirildi. Önce deney için kullanılan açıl gruplu modifiye polistirenden 0.05 mol (5.78 gram) (İBMPS) alındı ve 90 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de yarım saat karıştırılarak çözüldü. Polimer çözüldükten sonra 0.03 mol (7.62 gram)  $\text{I}_2$  katalizörü ilave edildi ve yarım saat daha karıştırıldı. Daha sonra 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içinde 0.06 mol (3 ml)  $\text{Br}_2$  damla damla ilave edildi ve 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen bromlanmış modifiye

polistiren metanol ile çöktürüldü. Daha sonra saflaştırmak için tekrar 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de çözüldü ve sulu KI çözeltisiyle ekstraksiyon yapıldı. Sulu KI fazına reaksiyona girmeyen brom alındı. Ekstraksiyon sonrasında bromlanmış modifiye polistiren (Br-İBMPS) metanol ile çöktürüldü, süzüldü ve önce oda şartlarında daha sonrada  $70^\circ\text{C}$ 'de vakumda kurutuldu.

#### 2.5. Açıl Grup İçeren Polistirenin Sikloheksil İzosiyanat İle Modifikasyonu

3 boyunlu 250 ml'lik balona damlatma hunisi, termometre ve azot gazı düzeneği birleştirildi. Deney düzeneği devar kabı içine yerleştirildi. Deneyde kullanılan THF destilasyonla NaH varlığında kurutuldu. 70 ml THF çözücüsünde, bromlanmış açıl gruplu modifiye polistirene 10 mmol (1.55 gram) Br-İBMPS ilave edildi ve çözülmesi için yarım saat karıştırıldı. Sıcaklığı düşürmek için içinde aseton bulunan devar kabına sıvı azot konuldu, aynı zamanda kapalı reaksiyon düzeneğine sürekli olarak azot gazı verildi. Sıcaklık  $-78^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde 5 ml THF içinde 10 mmol (4ml) n-BuLi katalizörü damla damla sıcaklık kontrol edilerek ilave edildi. n-BuLi ilavesi bittikten sonra 1 saat  $-78^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı ve sonra 5 ml THF çözücüsü içinde 10 mmol elektrophil sikloheksil izosiyanat damlatma hunisiyle damla damla ilave edildi. Daha sonra sıcaklık kontrol edilerek  $-78^\circ\text{C}$ 'de 2 saat daha karıştırıldı. 2 saat sonunda ikinci

kez modifiye edilmiş polistirenler metanol ile çöktürüldü, çöken polimer önce oda koşullarında daha sonra da 70°C'de vakumlu etüvde 5 saatte kurutuldu. Reaksiyon ile sikloheksil izosiyanatla ikinci kez modifiye edilmiş polistiren SHİS-İBMPS sentezlenmiştir.

## 2.6. Polistirene Bağlanan Açıl Grubu Miktarının Tayini

Polistirenin izobütirik anhidritle kimyasal modifikasyon sonucu polimerin aromatik halkasına bağlanan açıl grubunun miktarı, reaksiyon ortamında oluşan organik asidin (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH vs.) 0.1 N KOH ile titrasyonundan hesaplanmaktadır.

Sıcaklık sabit olacak şekilde katalizörün ilavesi ile başlayan reaksiyondan 0. dakikada 2 ml numune alınır ve reaksiyonu durdurmak amacıyla alınan numune 10 ml saf su bulunan erlene konulur ve aşağıda anlatıldığı gibi titre edilir.

Katalizörün ilavesiyle numune alındıktan sonra, reaksiyonun tamamen sonlanması için 2 saat daha karıştırılır. Reaksiyon sonunda tekrar 2 ml numune alınır. Reaksiyon başlangıcında ve reaksiyon sonunda polistirene bağlanan açıl grubu, reaksiyon ortamında oluşan organik asit miktarına bağlı olarak, asidin fenolftalein indikatörlüğünde 0.1 N KOH ile titre edilmesiyle tayin edilir.

Titrasyonda harcanan 0.1 N KOH miktarından açıllemeye giren izobütirik anhidritin mol miktarı hesaplanır:

$$[AA_{mol}] = \frac{\Delta V(\text{mL}) \cdot T_{\text{KOH}} \cdot (\text{g/mL}) \cdot 1000}{2 \cdot M_{\text{AKOH}} (\text{g/mol})}$$

$\Delta V$ : İki numunedeki polistirenin ihtiva ettiği açıl grubunun tayini için ortamda oluşan asitlerin titrasyonuna sarf olunan 0.1 N KOH miktarı (ml).

$T_{\text{KOH}}$ : 1 ml 0.1N KOH çözeltisinde olan KOH miktarı (g/ml).

$M_{\text{AKOH}}$ : 56 g/mol

Anhidritin başlangıç mol miktarından açıllemeye giren anhidritin % miktarı hesaplanır:

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

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

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

$V_{\text{coz.}}$ : Çözeltinin hacmi

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

$[AA_{mol}]$ : Açıllemeye giren izobütirik anhidritin mol miktarı(g/mol)

## 2.7. Açıl Grup İçeren Modifiye Polistirenin Sikloheksil İzosiyanat ile Reaksiyonundan Oluşan İkinci Modifiye Ürünün Veriminin Belirlenmesi

Açıl grup içeren izobütirik anhidritle modifiye edilmiş polistirendeki (İBMPS) modifiye olmamış aromatik halkaların I<sub>2</sub>

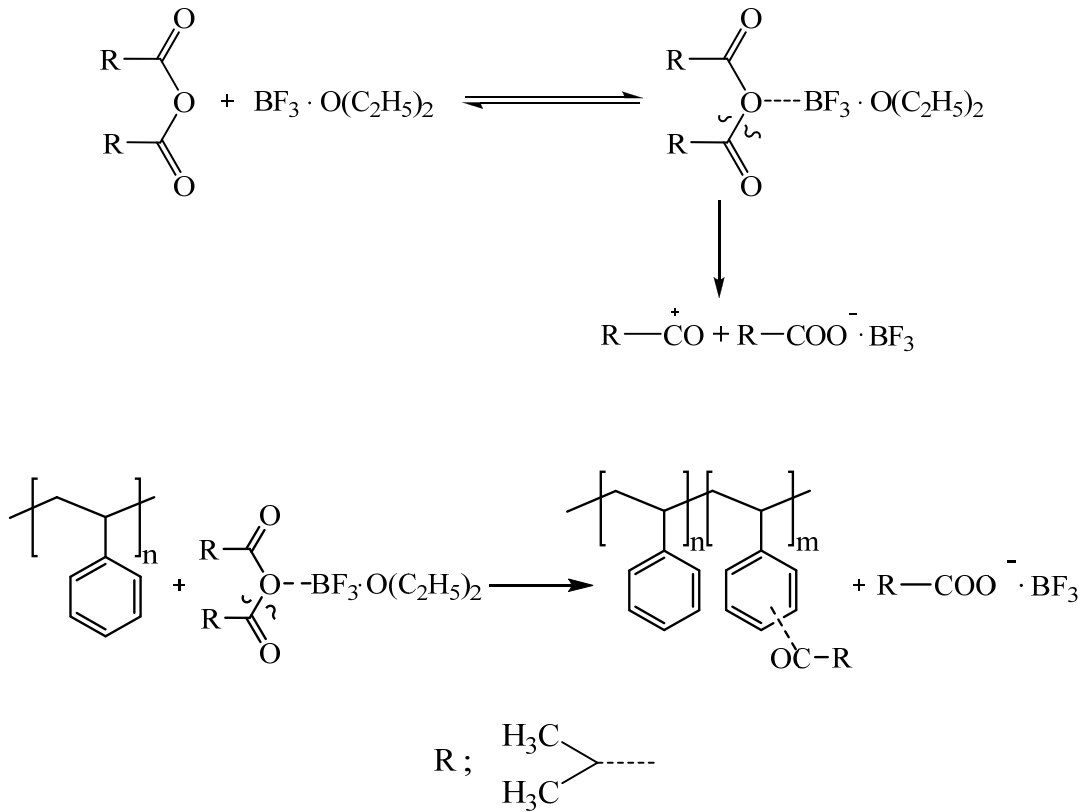
katalizörlüğünde bromlanması ve halojen üzerinden n-BuLi katalizörü ortamında sikloheksil izosiyanat ile ikinci kez modifikasyonu ile gerçekleşen reaksiyonun verimi elementel analiz ile belirlenmiş ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarıyla desteklenmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Polistirenin İzobutirik Anhidrit İle Açılması

Polistirenin Lewis asidi katalizörlüğünde izobutirik anhidritle

reaksiyonu anhidrit grubunun kırılması ile başlamaktadır. Birinci basamakta anhidrit grubu  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ile etkileşip bir kompleks oluşturmaktadır. İkinci basamakta bu kompleks polistirenle etkileşmekte, üçüncü basamakta ise  $\text{BF}_3$  ve polistirenin aromatik halkasından bir hidrojenin ayrılmasıyla açılasyon grubu aromatik halkanın o- ve p- köşesine bağlanarak polistirenin açılma reaksiyonu tamamlanmaktadır.



Şekil 1. Polistirenin izobutirik anhidritle açılma reaksiyon mekanizması

Ortalama molekül ağırlığı edilmiştir. Modifikasyon için aşağıdaki  $\text{M}_w=230000$  olan polistiren, anhidritlerle optimum şartta çalışılmıştır (Okudan, 1998).  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ortamında modifiye

PS:İBA: 1:0.20 mol veya XA - % 20  
(Polistirene göre)

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : % 100 İBA'ye göre

Sıcaklık: 20 °C

Reaksiyon süresi: 2 saat

İzobutirik anhidrit bağlı polistirenin açıl grubu miktarı;

$$[\text{AA}_{\text{mol}}] = (2.3 \times 4.84 \cdot 10^{-3} \times 1000) / (2 \times 56.1) \\ = 0.099 \text{ mol}$$

$$[\text{AA}_0] = 0.06 / 0.075 = 0.8$$

$$\%[\text{AA}_{\text{mol}}] = 0.99 \times 100 / 0.8 \\ = \% 12.3 \text{ olarak bulunur.}$$

Modifiye polistirene bağlanan açıl grubunun tekrarlanan birimi ise;

2 ml polimer çözeltisinde 11.13 mg(2.3 ml) KOH vardır, buradan toplam

çözeltide (75ml) 426 mg KOH olduğu bulunur. Toplam çözeltide de 5.2 g polistiren vardır. 5.2 g polistirende 426 mg KOH varsa, 56100 mg KOH'e karşılık gelen değer 665 g polistirendir.

665 g polistirenin içinde 160 g fonksiyonlaşmış polistiren olduğuna göre;

$665 - 160 = 505$  g fonksiyonlaşmamış polistirene kalacaktır. Bir tek polistiren biriminin ağırlığı 104 g olduğuna göre;

$505 / 104 \approx 5$  tekrarlanan stiren birimlerinin değeri bulunmuş olur.

Buna göre polistirendeki aromatik halkalardan yaklaşık 6 tanesinin sadece birine açıl grubu bağlanmaktadır (5 stiren + 1 açıl grup bağlı stiren).

**Çizelge 1.** Polistirenin izobutirik anhidritle açılasyon reaksiyon değerleri

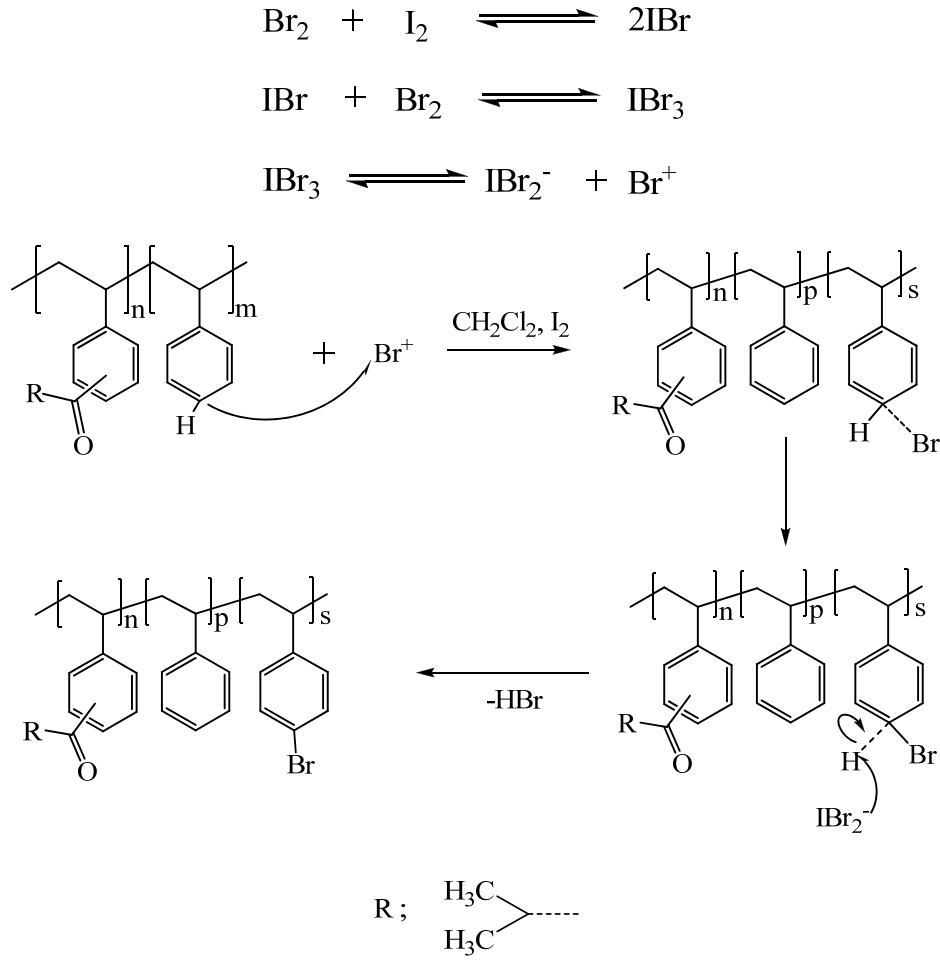
PS/İzobutirik Anhidrit (mol/mol)	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ /PS (mol/mol)	Süre (saat)	(m:n) <sup>a</sup>	Açılleme verimi (%)
1 : 0.20	1 : 1	2	1 : 5	12.3

### 3.2. Açıl Grup İçeren Modifiye Polistirenin Sikloheksil İzosiyanat ile Modifikasyonu

Polistirenin aromatik halkasından bir hidrojenin ayrılmasıyla açılasyon grubunun aromatik halkaya bağlanması sonucunda polimer zincirinde bulunan aromatik halkaların tümüne açıl grubu

bağlanamamaktadır. Bu durum herhangi bir grup bağlı olmayan aromatik halkaların ikinci bir modifikasyonuna imkan sağlamaktadır. Açıl grup bağlanamayan aromatik halkalar üzerinden ikinci ve farklı bir fonksiyonel grubun aromatik halkaya bağlanabilmesi için öncelikle fonksiyonel grup içermeyen aromatik halkaların

bromlanması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu Br-İBMPS sentezlenmiştir. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir;



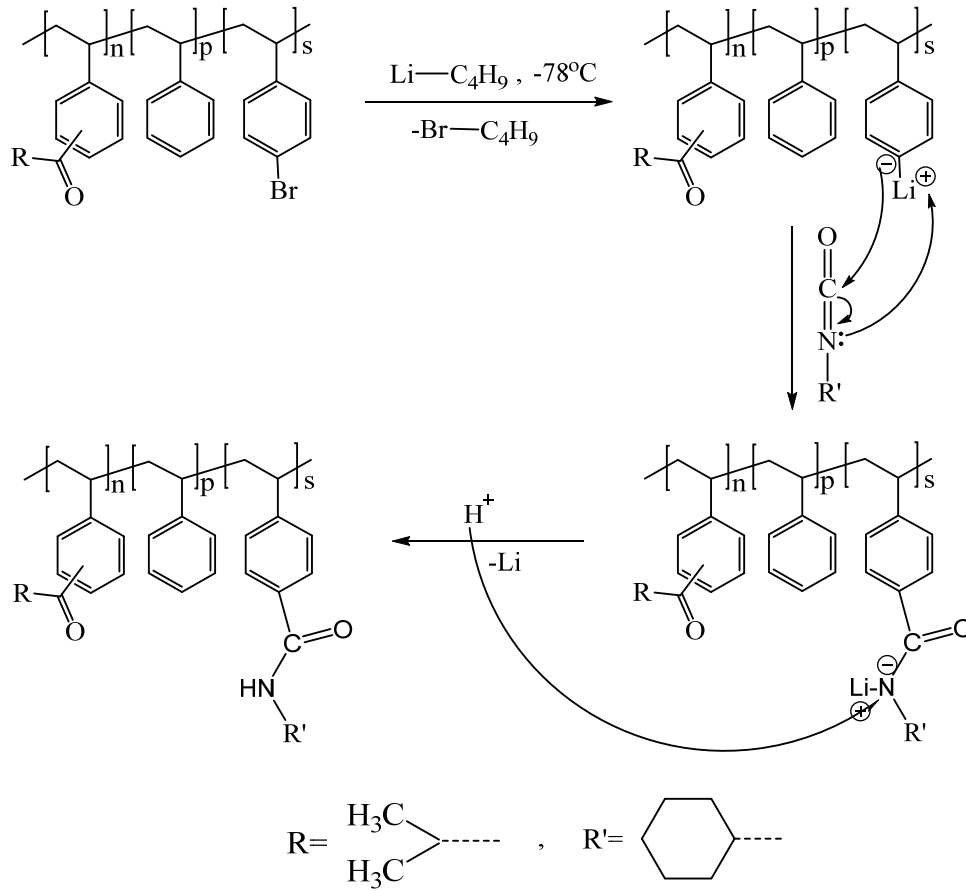
Şekil 2. Açıl grup içeren modifiye polistirenin bromlanma reaksiyon mekanizması

Modifiye polistirenin sikloheksil izosiyanat ile ikinci kez modifikasyonu kuvvetli bir baz olan n-BuLi katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle açıl grup içeren modifiye polistirenin aromatik halkasına I<sub>2</sub> katalizörlüğünde bağlanan bromun n-BuLi katalizörü ortamında lityumla yer değiştirmesi sağlanmıştır. İkinci basamakta organometal bir bileşik olan lityum

polistiren sikloheksil izosiyanat'daki karbon-azot (-N=C=O) çift bağına katılma yaparak lityum tuzu olan amit ürünü oluşturulmuştur. Son basamakta da bu tuz asitlendirilerek amit türevli polistiren (SHİS-İBMPS) elde edilmiştir. Böylelikle, iki kez modifiye edilen polistirene açıl ve amit grupları dahil edilmiştir.

Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir;

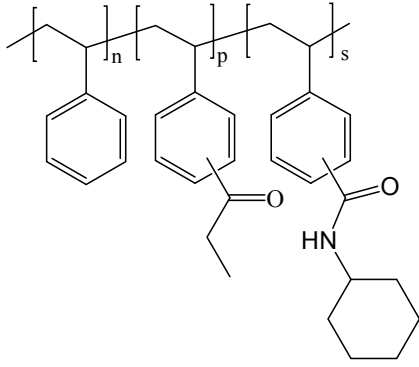




Şekil 3. Br-İBMPS'nin sikloheksil izosiyanat ile reaksiyon mekanizması

Açıl grup içeren Br-İBMPS'nin sikloheksil izosiyanat ile reaksiyonu için deney şartları değiştirilerek optimum şart belirlenmiştir. Bunun için 5 mmol'den 15 mmol'e kadar polistiren, 2 mmol'den 25 mmol'e kadar farklı miktarlarda katalizör (n-BuLi) kullanılmış, reaksiyon süresi 1, 2 ve 3 saat olarak çalışılmış ve ayrıca reaksiyonlarda kullanılan sikloheksil izosiyanat miktarı ise 5 mmol'den 25 mmol'e kadar değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

İzobutirik anhidrit ile modifiye olmuş polistirenin sikloheksil izosiyanatla reaksiyonu sonucunda elde edilen SHİS-İBMPS'deki polistirenin aromatik halkasına bağlanan ikinci fonksiyonel grubun tekrarlanma sayısının belirlenmesi için elemental analiz sonucunda bulunan % azot değerlerinden faydalanılmıştır.



Şekil 4. SHIS-İBMPS'nin molekül yapısı

Birinci modifikasyon sonucu polistirene bağlanan açıl grup miktarının belirlenmesi ile  $p=1$  ve  $(m+s)=5$  olduğu bulunmuştur (Çizelge 3.1). Buradan  $s$  değerine;

$s= x$  dersek

$m= (5-x)$  olur.

Toplam molekül ağırlığı:

$[104(5-x)]+160+229x$

: $680+125x$  değerine ulaşılır.

Toplam azot ağırlığı:  $14x$

$680+125x$  de

$14x$  varsa,

$\frac{100 \text{ de}}{\quad} ?$

$= \% 4.026 \text{ N vardır,}$

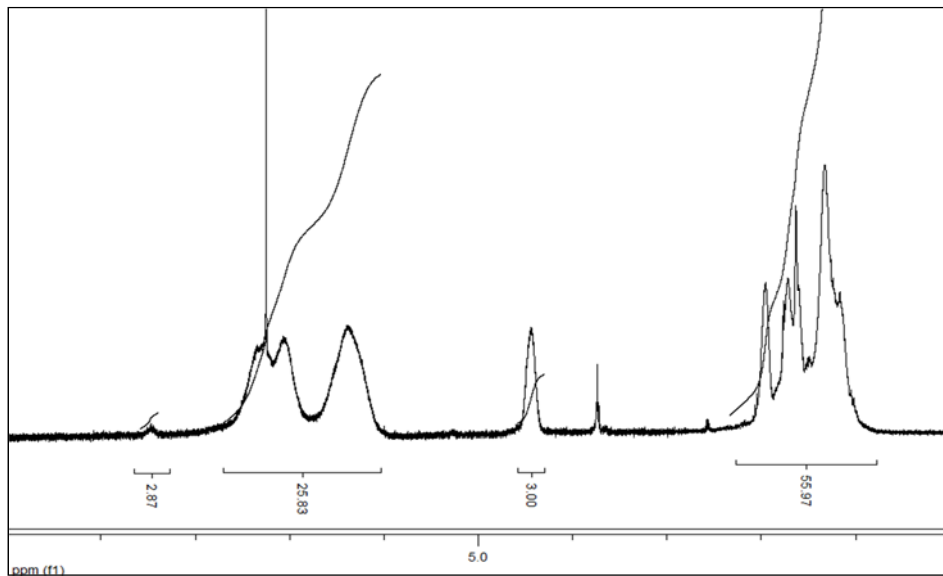
$(680+125x)*4.026 = 503.25x + 2737.68 = 1400x$

$896.75x = 2737.68$

$x = 3.05 \cong 3$  tekrarlanan birim sayısına ulaşılır.

Sonuç olarak 6 aromatik halkadan 3 tanesine ikinci modifikasyon ürününün bağlandığı görülmektedir.

Buna göre, polistiren zincirinin 6 aromatik halkasının 1 tanesine açıl grubu, 3 tanesine amit gruplu bileşik bağlanmaktadır. Zincirde bulunan aromatik halkanın 2 tanesine ise herhangi bir grup bağlanmamıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre polistiren zincirindeki modifikasyon gruplarının miktarı;  $n:p:s=2:1:3$  olduğu belirlenmiştir. Ayrıca  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları da bu sonucu desteklemektedir (Şekil 5).



Şekil 5. SHIS-İBMPS'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrum integrasyonu

Şekil 5’de görüldüğü gibi SHİS-İBMPS bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 4.5 ppm’deki azota bağlı -CH’daki hidrojen sayısı 3 olarak alındığında; 1.0-2.5 ppm arasında görülen alifatik -CH<sub>2</sub> ve -CH<sub>3</sub>’deki hidrojen sayısı 55.97; 6.2-7.4 ppm arasında görülen aromatik halkadaki hidrojenlerin sayısı 25.83; 8.4 ppm de görülen azota bağlı hidrojen sayısı ise 2.87 olarak bulunmuştur. Aynı bileşikte bulunması gereken aromatik hidrojen sayısı 26, alifatik hidrojen sayısı 53 ve azota bağlı hidrojen sayısı 3’tür. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda belirlenen değerlerin olması gereken değerlere yakınlığı ve yine polistiren zincirindeki modifikasyon gruplarının miktarının m:p:s=2:1:3 olduğu dikkat çekmektedir.

Aromatik halkaya bağlanan ikinci modifikatörün bağlanma yüzdesini

hesaplamak için; izobutirik anhidritle modifiye olmuş polistirenin sikloheksil izosiyanatla reaksiyonunda elde edilen ürünün (SHİS-PMPS) 6 aromatik halkasından 3.05’ine sikloheksil izosiyanat bağlandığına göre;

6 aromatik halkanın 3.05’ine bağlandıysa,  
100 de x’ine bağlanma olur

$$x = 100 \cdot 3.05 / 6$$

$$x = 50.8$$

Polistirenin %50.8’ine sikloheksil izosiyanat bağlanmıştır.

İzobutirik anhidrit ile modifiye olmuş polistirenin sikloheksil izosiyanatla reaksiyonunda optimum şart belirlenebilmesi için pek çok çalışma yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Br-İMPS ile sikloheksil izosiyanat’ın reaksiyon şartlarının reaksiyon verimine etkisi

Deney no	Br-İMPS/Sikloheksil izosiyanat (mmol/mmol)	n-BuLi/Br-İMPS (mmol/mmol)	Süre (saat)	N (%)	(n:p:s) <sup>a</sup>	İkinci modifikasyon verimi (%)
1	1 : 1	1 : 1	1	2.540	1:2.07:1.93	32.1
2 <sup>b</sup>	1 : 1	1 : 1	2	4.026	1:1.95:3.05	50.8
3	1 : 1	1 : 1	3	3.976	1:1.99:3.01	50.2
4	1 : 1	0.5 : 1	2	-	-	-
5	1 : 1	2.5 : 1	2	3.920	1:2.03:2.97	49.5
6	1 : 0.5	1 : 0.5	2	1.940	1:2.53:1.47	24.5
7	1 : 2.5	1 : 2.5	2	3.913	1:2.04:2.96	49.3
8	1 : 1	0.2 : 1	2	-	-	-
9	0.5 : 1	1 : 1	2	2.765	1:2.9:2.1	34.9
10	1.5 : 1	1 : 1	2	3.949	1:2.01:2.99	49.8

n: Açillenmiş polistiren oranı, p: modifiye olmamış polistiren oranı, s: ikinci fonksiyonlanmış polistiren oranı

b: Optimum reaksiyon Şartı.

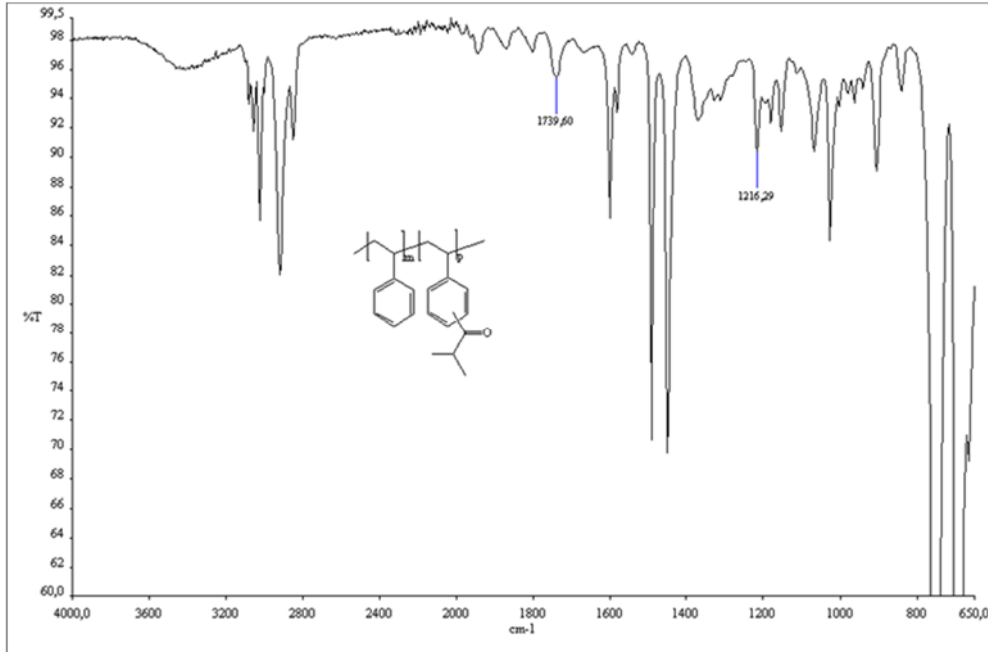
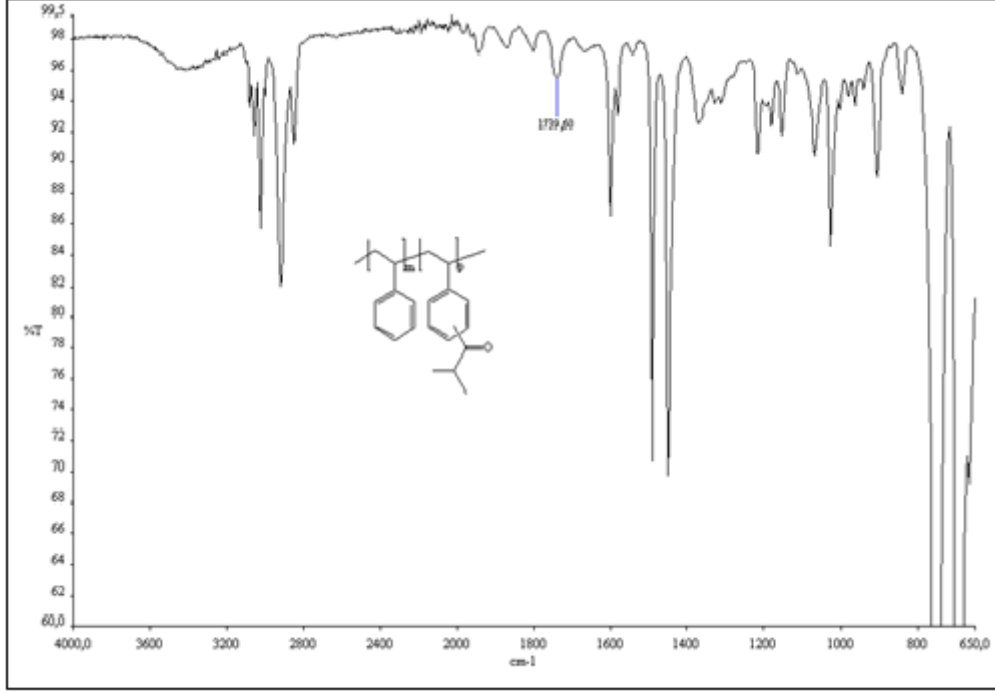
Polistirene bağlanan siklohekzil izosiyanat miktarı elementel analiz yoluyla modifiye polistirendeki azot miktarı üzerinden belirlenmiştir. Çizelge 2’de görüldüğü gibi belirlenen optimum şart deney no 2 de olduğu gibidir. Farklı deney şartlarında elde edilen SHİS-İBMPS’lerdeki % N miktarı değerlerine göre optimum şart; Br-İMPS miktarı 1 mmol, n-Bu-Li miktarı 1 mmol, siklohekzil izosiyanat miktarı da yine 1 mmol olarak bulunmuş ve reaksiyona giren maddelerin mol oranlarının 1:1:1 olduğu, ayrıca reaksiyon süresinin de 2 saat olduğu belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılan açıl grup içeren modifiye polistiren miktarının değiştirilmesinin SHİS-İBMPS’lerdeki %N miktarına etki ettiği belirlenmiştir. Kullanılan Br-İMPS miktarının 0.5 mmol’dan 1.5 mmol’a kadar değiştirilmesine karşılık %N değeri %2.765 ile %4.026 arasında değişmektedir. Br-İMPS miktarı değiştirilerek yapılan 2, 9 ve 10 numaralı deneylerinin %N miktarına göre en yüksek değer 1 mmol polimer kullanılarak (2 nolu deney) elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan n-Bu-Li (katalizör) miktarının etkisinin incelenmesi için 2, 4, 5 ve 8 numaralı deneyler yapılmış olup sırasıyla 1, 0.5, 2.5 ve 0.2 mmol katalizör kullanılmış olup %N miktarları yine sırasıyla %4.026, %0, %3.920 ve %0 olarak belirlenmiştir. Kullanılan katalizör miktarı 0.2 ve 0.5 mmol iken %N miktarı tespit edilememiş

olduğundan katalizör miktarının az alınması durumunda reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Bunun yanında 1 mmol katalizör kullanıldığında en iyi %N miktarına ulaşılmıştır. Deneylere reaksiyon süresinin etkisini belirlemek için 1, 2 ve 3 saat sürelerde reaksiyon gerçekleştirilmiş ve %N miktarları sırasıyla %2.540, %4.026 ve %3.976 olduğu bulunmuştur. Reaktif olarak kullanılan siklohekzil izosiyanat miktarının da %N miktarına etki ettiği belirlenmiştir. Kullanılan siklohekzil izosiyanat miktarı belirlemek için 2, 6 ve 7 deneyleri yapılmış olup deneylerde kullanılan miktarı 0.5 mmol’dan 2.5 mmol’e kadar değiştirilmiş ve %1.940’dan %4.026’e kadar %N miktarları bulunmuştur. Bu deneyler içinden en iyi %N miktarı, katalizör miktarıyla eşdeğerde olan 2 nolu deneyde gözlemlenmiştir. Bu da reaksiyon süresinin değiştirilmesiyle yapılan 1, 2 ve 3 numaralı deneylerden en yüksek %N miktarı 2 saat süreyle yapılan deneyde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2’de ikinci fonksiyonel grubun polistirendeki 6 aromatik halkadan yaklaşık olarak 3’üne, açıl grubunun ise 1’ine bağlandığı görülmektedir. Optimum reaksiyon şartları altında polistirenin aromatik halkalarının hem izobutirik anhidrit ile hem de siklohekzil izosiyanat ile modifikasyonu sonucunda polistirenin aromatik halkalarının % 62.7’sine açıl ve amit gruplarının bağlandığı belirlenmiştir.

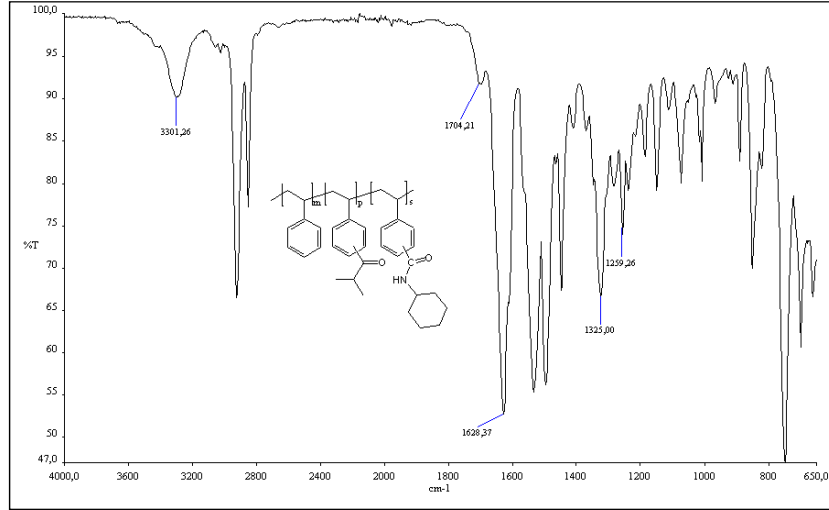
**3.3. FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  modifikasyonu sonucu elde edilen Spektrumlarının Değerlendirilmesi** polistirenin FT-IR spektrumları sırasıyla İzobutirik anhidrit ile modifiye edilen Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmiştir. ve sikloheksil izosiyanat ile ikinci



Şekil 6. İBMPS'in FT-IR spektrumu

Şekil 6'daki İBMPS'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, izobutirik anhidritten ileri gelen 1740 ( $\gamma\text{C}=\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$  piki; polistirenden ileri gelen 1601, 1492, 1451, 906, 840, 730 ve 705 (Fenil p.)  $\text{cm}^{-1}$  pikleri; izobutirik

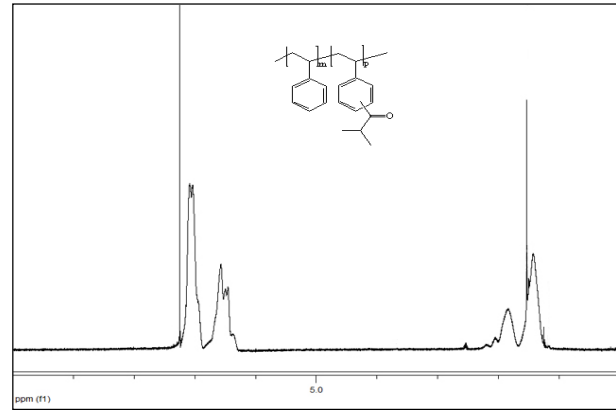
anhidrit ve polistirenden ileri gelen 1660 ( $\gamma\text{C}=\text{C}$ ); 2850–3150 ( $\gamma\text{CH}$  ve  $\text{CH}_2$ );  $\text{cm}^{-1}$  pikleri görülmektedir.



Şekil 7. SHIS-İBMPS'in FT-IR spektrumu

Şekil 7'deki İBMPS'in sikloheksil izosiyanatla reaksiyonundan elde edilen SHIS-İBMPS'in FT-IR spektrumu incelendiğinde ikinci modifikasyondan ileri gelen piklerin; 3301  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikin sekonder amit grubunun -NH gerilim titreşimine ait olduğu, 1629  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikin amit karboniline ait olduğu (1. Amit bandı), 1536  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikin ise amit'deki düzlemsel -NH (2. Amit bandı) deformasyon titreşim pikine ait olduğu, 1325  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikin -CN'a ait pik olduğu, ayrıca 2927 ve 2853  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin şiddetinin artması da sikloheksil grubundaki -CH ve -CH<sub>2</sub>'lerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İzobutirik anhidrit ile modifiye edilen polistirenin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 8'de verilmiştir.

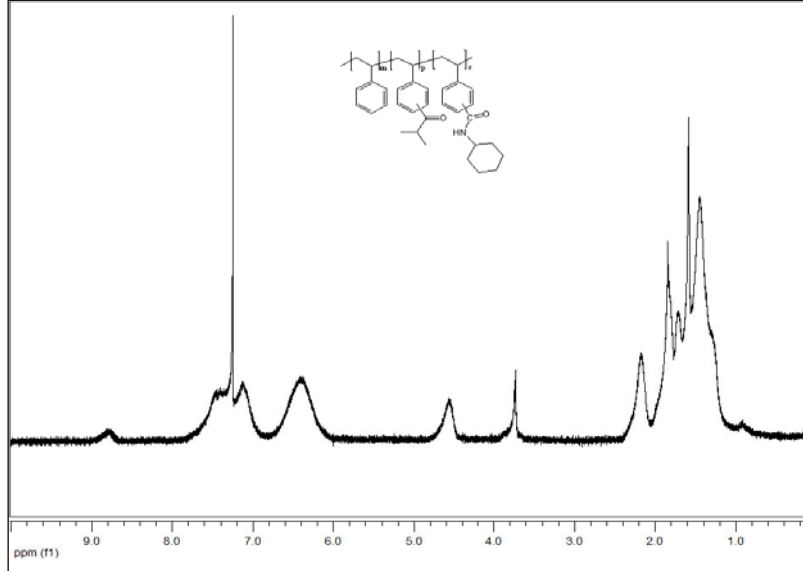


Şekil 8. İBMPS'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Şekil 8'de görüldüğü gibi <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına göre izobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin spektrumunda  $\delta$ : 1.3–2.0 ppm arasında polistiren'in alifatik zincirinden ileri gelen -CH ve -CH<sub>2</sub>'lere ait ve izobutirik anhidrit'den ileri gelen -CH<sub>3</sub>'e ait pik;  $\delta$ : 2.5 ppm'de izobutirik anhidritten ileri gelen -CH'a ait pik;  $\delta$ : 6.5–7.2 ppm

arasında ise polistirenin aromatik halkasından ileri gelen pikler görülmektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları Şekil 9’da verilmiştir.

İzobutirik anhidrit ile modifiye edilen polistirenin sikloheksil izosiyanat ile ikinci



Şekil 9. SHIS-İBMPS’in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 9’da izobutirik anhidritle modifiye edilmiş polistirenin sikloheksil izosiyanatla reaksiyonundan elde edilen ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, ikinci modifikasyondan ileri gelen; 1.4-2.4 ppm arasında görülen yeni piklerin sikloheksilden kaynaklanan  $-\text{CH}_2$ ’lere, 4.6 ppm’de görülen pikin  $-\text{NH}$ ’a bağlı olan  $-\text{CH}$ ’a ve 8.8 ppm’de görülen pikinde  $-\text{NH}$ ’a ait pik olduğu düşünülmektedir.

### Sonuç

Bu çalışmada, kimyasal modifikasyon metoduyla polistiren iki kez farklı reaksiyonlarla modifiye edilmiştir. Polistirenin birinci modifikasyonu Lewis asidi  $[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  katalizörü ortamında

izobutirik anhidrit ile gerçekleştirilmiş olup açıl grup içeren modifiye polistiren sentezlenmiştir. Sentezlenen açıl grup içeren modifiye polistirenin reaksiyona girmemiş halkalarından sikloheksil izosiyanat ile  $n\text{-BuLi}$  katalizörlüğünde bir kez daha modifikasyon yapılmıştır. Polistirenin açılasyon reaksiyonlarından elde edilen modifiye polistirenlerin tekrarlanan birim sayısı 5:1, ikinci modifikasyon ile de amit grup içeren tekrarlanan birim sayısı 5:3 olarak belirlenmiş olup polistiren zincirindeki her 6 stiren biriminden 5 tanesi farklı kimyasal modifikasyon reaksiyonları kullanılarak fonksiyonlaştırılmıştır. Sonuçta polistiren zincirindeki her 6 stiren biriminden 3 tanesinde amit fonksiyonel grubu, 1

tanesinde açıl fonksiyonel grubu bulunan ve 1 tanesinde de hiçbir fonksiyonel grup bulunmayan yeni tür modifiye polistiren sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Polistirene bağlanan her iki fonksiyonel grubun kendi özelliklerini polistirene yansıtarak polistirenin adhezyon ve korozyon özelliklerinin iyileşmesine bununla beraber, kullanım alanlarının daha da genişletilebileceği tespit edilmiştir.

### Teşekkür

Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne “Polistirenin çift fonksiyonlaştırılması ve özelliklerinin incelenmesi” başlıklı 11201008 numaralı Yüksek Lisans Tez projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı ilgili kuruma teşekkürlerimizi sunarız.

### Kaynaklar

- Chen H, Li J, Li H (2008). Preparation and characterization of maleic anhydride modified syndiotactic polystyrene. *Iranian Polymer Journal* 17(9): 703–710.
- Çakmak İ, Coşkun M (2005). Polistiren halkası üzerinde bir bromlama çalışması. *F.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 17(2): 455–461.
- Hartmann M, Hartmut K (1977). Über die bromonierung von polystyrol. *Makromolecules Chemistry* 78: 383–388.
- Itsuno S, Tanaka S, Hirao A (2002). Preparation of polymer-supported benzylolithium reagents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 12: 1853–1856.
- Kurbanova RA, Mirzaoğlu R, Akovalı G, Rzaev ZMO, Karataş İ, Okudan, A (1996). Side-chain functionalization of polystyrene with maleic anhydride in the presence of lewis acids. *Journal of Applied Polymer Science* 59: 235–241.
- Kurbanova R, Okudan A, Mirzaoğlu R, Kurbanov S, Karataş İ, Ersöz M, Özcan E, Ahmedova G, Pamuk V (1998). Effects of the functionals groups of polystyrene on its adhesion improvement and corrosion resistance. *Journal of Adhesion Science and Technology* 12(9): 947–955.
- Li J, Li H (2004). Functionalization of syndiotactic polystyrene with succinic anhydride in the presence of aluminum chloride. *European Polymer Journal* 41: 823–829.
- Mirzaoğlu R, Kurbanova R, M Ersöz M (1997). Handbook of engineering polymeric materials. *Nicholas P., Cheremisimoff (Ed.)* 259–276, Marcer Dekker, New York.



- Okudan A (1998). Blok polistirenin katyonik katalizörler ortamında maleik anhidritle kimyasal modifikasyonun ve kullanım alanlarının incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Konya.
- Okudan A, Batır S, Sağdıç A (2013). Esterification reaction of polystyrene modified with maleic anhydride in the presence of resin catalyst. *Advances in Polymer Technology* 32(1): 451–461.
- Onder IL, Okudan A (2012). Functionalization of polystyrene with cyclic anhydrides and their spectroscopic, adhesive and corrosive characterizations. *Intern Polymer Processing XXVII 2*: 270–276.
- Sinan F, Okudan A (2013). Fractionation effects of polystyrene on acylation reaction and their adhesive and corrosive properties. *Journal of Coatings Technology and Research* 10(5): 631–640.
- Güneş HH, Okudan A (2013). Characterization and dual functionalization of polystyrene with propionic anhydride and cyanate derivatives. *Journal of Applied Polymer Science* 30(2): 1351–1362.
- Xue TJ, Jones MS, Ebdon JR, Wilkie CA (1997). Lithiation–alkylation of polystyrene occurs only on the ring. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 35: 509–513.
- Yus M, Gomez C, Candela P (2001). The first direct formation of an organolithium reagent on a soluble polymer by chlorine–lithium exchange: functionalised linear polystyrene. *Tetrahedron Letters* 42: 3977–3979.
- Zheng Y, Li Y, Pan L, Li Y (2007). Synthesis of novel functional polyolefin containing carboxylic acid via Friedel-Crafts acylation reaction. *Polymer* 48: 2496–2502.