

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOKSİL GRUPLU STİREN KOPOLİMERLERİ
ve MODİFİYE POLİSTİRENLERİN SENTEZİ
ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin DEVECİ
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

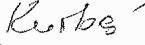
KONYA, 2008

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

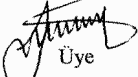
KARBOKSİL GRUPLU STİREN KOPOLİMERİ ve MODİFİYE
POLİSTİRENLERİN SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin DEVECİ
DOKTORA TEZİ

Bu tez, 25.07.2008 tarihinde aşağıdaki juri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.


Danışman

Prof. Dr. Refika KURBANLI


Üye

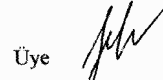
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN


Üye

Prof. Dr. Zakir M. RZAYEV


Üye

Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU


Üye

Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

ÖZET

Doktora Tezi

KARBOKSİL GRUPLU STİREN KOPOLİMERLERİ ve MODİFİYE POLİSTİRENLERİN SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin DEVECİ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim DALI

Danışman: Prof. Dr. Refika KURBANLI
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
2008, 98 Sayfa

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Refika KURBANLI
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Zakir M. RZAYEV
Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU
Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

Bu tez çalışmasında karboksil gruplu stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin sentezi için stirenin akrilik ve metakrilik asitlerle radikalik kopolimerizasyonu, değişik molekül kütleli polistirenlerin organik anhidritlerle ftalik anhidrit (FA), suksinik anhidrit (SA) ve maleik anhidrit (MA) ile katyonik katalizör $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörlüğünde kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen stiren kopolimerlerin ve modifiye polistirenlerin yapısına bağlanan karboksil grup miktarının polimerlerin kaplama (adhezyon, antikorozyon) özelliklerine, termal özelliklerine ve fiziko-mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Maksimum asit sayısına sahip olan stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin Cu^{2+} and Zn^{2+} uzaklaştırma adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda, sentezlenen stiren kopolimerlerinin ve modifiye polistirenlerin kullanım alanlarının genişletilebilmesi ve endüstriyel atık sulardaki metallerin uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Stiren, Polistiren, Kopolimer, Modifikasyon, Adsorpsiyon, Fiziko-Mekanik özellikler

ABSTRACT

Doctora Thesis

SYNTHESIS OF MODIFIED POLYSTYRENES AND STYRENE COPOLYMERS HAVING CARBOXYL GROUP AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Hüseyin DEVECİ

Selçuk University
Graduate School Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Refika KURBANLI
Prof. Dr. Mutafa ERSÖZ
2008, page:98

Jury: Prof. Dr. Refika KURBANLI
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Zakir M. RZAYEV
Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU
Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

In this study, radicalic copolymerization of styrene with acrylic and methacrylic acids and the chemical modification of polystyrenes having various molecule weights with organic anhydrides such as phthalic, succinic and maleic anhydrides in the presence of cationic catalyst $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{O}_5)_2$ were carried out for the synthesis of styrene copolymers and modified polystyrenes with carboxyl groups. The effect of the carboxylic group amounts bound to the structure of the synthesized styrene copolymer and modified polystyrenes on adhesion, anticorrosion, thermal, physico-mechanical properties of polystyrenes was investigated. The ability of using styrene copolymers and modified polystyrenes having maximum acid number as adsorbents in the removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} was determined. As a result of this research, the number of usage areas of synthesized styrene copolymers and modified polystyrenes and their activities in the removal of metals from industrial wastewater were determined.

Keywords: Styrene, Polystyrene, Copolymer, Modification, Adsorption, Physico-mechanical properties

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Refika KURBANLI ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ yönetiminde hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma S.Ü. BAP koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

Bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi, tecrübe ve önerileriyle bana yön veren, tezimi yöneten ve çalışmalarımın her aşamasında her türlü yardım, destek ve emeklerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Refika KURBANLI'ya en içten saygı ve şükranlarımı sunarak teşekkür ederim. Ayrıca II. Danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e her türlü destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın bu aşamaya gelmesinde yardımcı olan Tez İzleme Kurulu Üyesi Prof. Dr. Erol PEHLİVAN ve Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ hocalarıma da ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yapabilmem için laboratuvar imkanı sağlayan ve çalışmalarım boyunca emeği geçen Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki diğer hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Yine, çalışmamın değişik aşamalarında analizleri yapmamda yardımcı olan ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Yunus Çengeloğlu ve Kimya Bölümündeki emeği geçen diğer hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince benim için her türlü fedakârlığa katlanan, manevi yönden destek olan eşime ve kızlarıma teşekkür ederim.

Hüseyin DEVECİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Polistiren	3
2.1.1. Stirenin Kopolimerleri	4
2.1.2. Polistirenin Modifikasyonu	6
2.2. Adsorpsiyon	8
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri	8
2.2.2. Adsorpsiyon İzotermeleri	10
2.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	13
2.2.4. Polimerik Adsorbanlar	13
2.2.5. Ultrases Geçirgenlikleri	15
2.3. Literatür Özetleri	17
2.3.1. Stirenin Kopolimerizasyonu	17
2.3.2. Polistirenin Kimyasal Modifikasyonu	24
2.3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	35
3. MATERYAL ve METOT	
3.1. Kullanılan Kimyasal, Cihaz ve Malzemeler	39
3.2. Sentez ve Analizler	41
3.2.1. Stiren Kopolimerlerinin Sentezi	41
3.2.2. Modifiye Polistirenlerin Sentezi	42
3.2.3. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin Asit Sayılarının Tayini	42
3.2.4. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin Molekül Kütlesi Tayini	43
3.2.5. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin Molekül Yapısı	44
3.2.6. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin Adhezyon-Antikorozyon Özellikleri	44
3.2.7. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin FT-IR Analizi	45
3.2.8. Modifiye Polistirenlerin Çekmede Kopmaya Karşı Direnci ve Basma Dayanımları	45
3.2.9. Modifiye Polistirenlerin Yumuşama Noktasının Tayini	46
3.2.10. Modifiye Polistirenlerin Sertlik Tayini	46
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	46
3.3.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	46
3.3.2. Metal Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	47
3.3.3. Adsorpsiyona Metal İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	47
3.3.4. Adsorpsiyona Zamanın Etkisi	47
3.3.5. AAS ile Çalışma Dalga Boyları	47
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	
4.1. Stiren-Akrilik Asit ve Stiren-Metakrilik Asit Kopolimerleri	48
4.1.1. Stiren Kopolimerlerinin Asit Sayılarının Tayini	49
4.1.2. Stiren Kopolimerlerinin Molekül Kütlelerinin Tayini	50
4.1.3. Stiren Kopolimerlerinin Molekül Yapısının Bulunması	52
4.1.4. Stiren Kopolimerlerinin Adhezyon ve Antikorozyon Özellikleri	55
4.1.5. Stiren Kopolimerlerinin FT-IR Analiz Sonuçları	56
4.1.6. Stiren Kopolimerlerinin TGA Analiz Sonuçları	58

4.2.	Organik Anhidritlerle Modifiye Edilmiş Modifiye Polistirenlerin Yapı ve Özelliklerinin Araştırılması	59
4.2.1.	Modifiye Polistirenlerin Asit Sayılarının Tayini	59
4.2.2.	Modifiye Polistirenlerin Molekül Kütlelerinin Araştırılması	60
4.2.3.	Modifiye Polistirenlerin Molekül Yapılarının Araştırılması	61
4.2.4.	Modifiye Polistirenlerin Sertliklerinin Tayini	62
4.2.5.	Modifiye Polistirenlerin Yumuşama Noktasının Araştırılması	63
4.2.6.	Modifiye Polistirenlerin Çekme-Basma Analizleri	64
4.2.7.	Modifiye Polistirenlerin Adhezyon ve Antikorozyon Özellikleri	65
4.2.8.	Modifiye Polistirenlerin FT-IR Analiz Sonuçları	66
4.2.9.	Modifiye Polistirenlerin TGA Analiz Sonuçları	69
4.2.10.	Modifiye Polistirenlerin Ultrases Geçirgenlikleri	72
4.3.	Stiren Kopolimerleri ve Modifiye Polistirenlerin Adsorban Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması	73
4.3.1.	Metal Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	73
4.3.2.	Adsorpsiyona Zamanın Etkisi	74
4.3.3.	Farklı Konsantrasyonlardaki Metal İyonlarının Adsorpsiyon İzotermilerinin Grafikleştirilmesi	76
	5. SONUÇ ve ÖNERİLER	78
	6. KAYNAKLAR	81
	EKLER	89

Çizelge Listesi

	Sayfa
Çizelge 4.1. Kopolimerdeki Stiren:Asit mol oranı – asit sayısı ilişkisi	49
Çizelge 4.2. Stiren-Aa ve Stiren-Ma kopolimerlerinin molekül kütleleri	51
Çizelge 4.3. Kopolimerlerin yapısındaki % COOH ve molekül kütleleri	52
Çizelge 4.4. Kopolimerler için m, k ve n sayıları	53
Çizelge 4.5. Kopolimerlerin adhezyon ve antikorozyon özellikleri	55
Çizelge 4.6. Stiren kopolimerlerinin FT-IR spektrumunda görülen pikler	56
Çizelge 4.7. Stiren Asit Kopolimerlerinin TGA analizine göre kütle kayıpları	59
Çizelge 4.8. MPS'lerdeki asit sayıları	60
Çizelge 4.9. MPS'in ortalama molekül kütleleri	60
Çizelge 4.10. MPS'lerin molekül yapıları ve tekrarlanan birimlerin sayısı	62
Çizelge 4.11. MPS'lerin sertlik ölçümleri	62
Çizelge 4.12. MPS'lerin yumuşama sıcaklığı değerleri	63
Çizelge 4.13. MPS'lerin çekme basma analiz sonuçları	64
Çizelge 4.14. MPS'lerin adhezyon ve antikorozyon analiz sonuçları	65
Çizelge 4.15. MPS'lerin FT-IR spektrumundaki pikler	66
Çizelge 4.16. Ps ve MPS'lerin TGA analiz sonuçları	71
Çizelge 4.17. Modifiye Polistirenlere ait ses geçirgenlik ölçümleri	72
Çizelge 4.18. Adsorbanların Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	76
Çizelge 4.19. Adsorbanların Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	77

Şekil Listesi

	Sayfa
Şekil 2.1. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin Doğrusallaştırılmış Şekli	11
Şekil 2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin Doğrusallaştırılmış Şekli	12
Şekil 2.3. Radikalik polimerizasyon mekanizması	20
Şekil 2.4. Maleik anhidrit-stiren kopolimerinden türetilen amidik asit kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları	22
Şekil 2.5. Maleik anhidrit-stiren kopolimerinden türetilen imid kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları	23
Şekil 2.6. Politirenin aromatik halkasında yapılan değişik reaksiyonlar	25
Şekil 2.7. Poli-p-lityum stirenden değişik polistiren türevlerinin sentezi	26
Şekil 2.8. Polistirenin maleik anhidritle modifikasyon mekanizması	27
Şekil 2.9. Polistirenin suksinik anhidritle modifikasyon reaksiyonu	30
Şekil 4.1. St-Aa ve St-Ma kopolimerlerinin sentez mekanizması	48
Şekil 4.2. Kopolimerdeki Stiren:Asit mol oranı - % COOH ilişkisi	50
Şekil 4.3. Kopolimerdeki stiren:asit mol oranı - molekül kütlesi ilişkisi	52
Şekil 4.4. Teorik %COOH ve m grafiği	53
Şekil 4.5. Kopolimerlerde tekrarlanan birimler ve sayıları	54
Şekil 4.6. Stiren kopolimerlerinin % Adhezyon- %COOH grafiği	56
Şekil 4.7. 5/5 mol oranında sentezlenen stiren akrilik asit kopolimerinin FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.8. 5/5 mol oranında sentezlenen stiren metakrilik asit kopolimerinin FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.9. 5/5 mol oranında sentezlenen stiren-akrilik asit kopolimeri TGA şekli	58
Şekil 4.10. 5/5 mol oranında sentezlenen stiren metakrilik asit kopolimeri TGA şekli	58
Şekil 4.11. Polistirenin değişik anhidritlerle reaksiyon mekanizmaları	61
Şekil 4.12. Modifiye edilmemiş PS'nin FT-IR Spektrumu	67
Şekil 4.13. Ftalik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin FT-IR spektrumu	67
Şekil 4.14. Suksinik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin FT-IR spektrumu	68
Şekil 4.15. Maleik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin FT-IR spektrumu	68
Şekil 4.16. Modifiye edilmemiş PS'nin TGA sonucu	69
Şekil 4.17. Ftalik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin TGA sonucu	69
Şekil 4.18. Suksinik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin TGA sonucu	70
Şekil 4.19. Maleik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin TGA sonucu	70
Şekil 4.20. MPS'lerin ve PS'nin değişik sıcaklıklarda % kütle kaybı	71
Şekil 4.21. Değişik pH'lardaki % Cu adsorpsiyonu	73
Şekil 4.22. Değişik pH'lardaki % Zn adsorpsiyonu	74
Şekil 4.23. Zamanla % Cu adsorpsiyonu	75
Şekil 4.24. Zamanla % Zn adsorpsiyonu	75

1. GİRİŞ

Modern teknolojinin her geçen gün ilerlemesiyle polimer malzemelere olan ihtiyaç da katlanarak artmaktadır. Yaşantımızın hemen hemen her safhasında, geniş ölçüde polimere dayalı malzemeler kullanılmaktadır. Poliüretan yatak süngerinden polistiren diş fırçalarına, polyester gömlek ve elbiseye kadar bu örnekleri çoğaltmak mümkündür.

Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarında çalışanlarında ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Sanayide polistiren (PS) üretimi polietilen ve PVC'den sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Polistiren yüksek dielektrik özellikli, kimyasallara ve suya dayanıklı materyaldir, fakat ısı ve mekanik darbeye dayanıklılığı, adhezyon özelliği düşüktür. Stirenin birçok monomer ile çok kolaylıkla kopolimerleşme reaksiyonlarına girerek homopolimerinden daha farklı özelliklere sahip materyallerin elde edilmesi sağlanabilir. Stirenin metilmetakrilat, akrilonitril, butadien gibi birçok monomerlerle kopolimerizasyonu sanayi uygulaması bulmuştur.

Gelişen teknoloji ile birlikte yeni kullanım alanları doğan farklı özellikte plastik malzeme ihtiyacını karşılamak amacıyla polimer maddelerin özelliklerinin değiştirilmesi, istenilen yeni özelliklerin sağlanması mümkündür. Polimerlerin eksik özelliklerini iyileştirilebilmenin en önemli yolu modifikasyondur.

Modifikasyon kimyasal, fiziksel ve yüzey modifikasyonu olmak üzere üç şekilde yapılabilir.

Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri artırılabilir.

Kimyasal modifikasyon ise kimyasal bir değişimi ifade eder ve polimerlerin, farklı küçük molekül kütleli bileşikler (monomer) ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu oluşur. Makromolekül zincirine bağlanan polifonksiyonel grubun özelliğine göre polimer maddenin özellikleri değiştirilmiş olur. Bu metot hem ucuz hem de kolaydır. Sanayide çok yaygın olarak üretilmekte olan polistirenin kimyasal modifikasyon metodu ile özellikleri önemli ölçüde iyileştirilebilir.

Yüzey modifikasyonu, materyallerin temel özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel ve/veya kimyasal değişimler meydana gelmesini sağlamaktadır. Kimyasal, fizikokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflandırılan bu modifikasyon yöntemleri sayesinde, polimer materyalinin fonksiyonu artırılabilir.

Yapılan tez çalışmasında, kopolimerizasyon ve kimyasal modifikasyon metodları kullanılarak, yapısında karboksil grubu bulunduran stiren kopolimerleri ve çeşitli organik anhidritlerle modifiye edilmiş polistirenler sentezlenmiş, elde edilen polifonksiyonel polimerlerin fiziko-mekanik, termal, kaplama (adhezyon, antikorozyon), adsorpsiyon özellikleri incelenmiş, kullanım alanları belirlenmiştir. Bu nedenle, ilk aşamada stirenin akrilik ve metakrilik asitlerle çözelti kopolimerizasyonu gerçekleştirilerek elde edilen kopolimerlerin adhezyon ve antikorozyon gibi kaplama özellikleri incelenmiştir. İkinci aşamada değişik molekül kütesine sahip polistirenlerin (PS) farklı organik anhidritlerle modifikasyonu gerçekleştirilerek elde edilen modifiye polistirenlerin (MPS) adhezyon, antikorozyon, termal, ultrases geçirgenlik ve fizikomekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca maksimum asit sayısına sahip olan stiren kopolimerlerinin ve modifiye polistirenlerin adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polistiren

Polistiren kolay işlenen ve özellikleri iyi olan bir termoplastiktir. Kolay işlenmesi ve ucuzluğu sayesinde kağıt, tahta ve metallerin yerini almıştır. Polistirenin monomeri olan stiren, petrol rafinelerinde bazı ürünlerin krakinginden ayrılan fraksiyonlardan veya sanayide etil benzenin katalizör ortamında dehidrojenasyonu ile sentezlenir. Stiren, kütle polimerizasyonu, çözeltili polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu olmak üzere dört şekilde polimerleştirilebilir. Katyonik metotla stirenin polimerleşmesinden düşük molekül kütleli polistirenler elde edilirken, radikalik metotla stirenin polimerleşmesinden amorf ve büyük molekül kütleli polistirenler elde edilir:

Polistiren ilk olarak II. Dünya Savaşı öncesi üretilmiş ve özellikle Almanya ve Amerikada kullanılmıştır. 1970’de polistiren ve stirenin kopolimerlerinden elde edilen plastikler dünyada üretilen plastiklerin %13’ü kadardır. Polistiren zinciri 750–1300 monomer birimden meydana gelen, 100 °C’nin altında şeffaf ve katı, 100 °C’nin üzerinde yumuşayıp akışkan hale dönüşen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir.

Polistiren renksiz, şeffaf, suya dayanıklı, yüksek dielektrik özelliğine sahip lineer bir polimerdir. Ticari polistiren ataktik ve amorfudur. Polistiren sıcaklığa karşı dayanıklı değildir. Polistiren açık alevde tutuşur, fakat çok yavaş yanar.

Polistiren metallere göre, kimyasal ve çevresel etkilere karşı daha dayanıklı olabilmektedir. Demirin kolayca paslanmasına, alüminyumun bazlara, bakırın asitlere karşı dayanıksız olmasına karşın polistiren söz konusu maddelerden etkilenmemektedir.

Polistiren, optik bakımdan tabii olarak berraktır. Ancak berrak saydamlıktan donuk siyahlığa kadar çeşitli renkler verilebilir. Isıya ve darbeye karşı az dayanıklı olması kullanım alanını daraltmaktadır, bu istenmeyen özelliklerinin geliştirilmesi için stirenin aş ve blok kopolimerleri sentezlenmektedir.

Polistirene kolayca şekil verilebilir ve 80–150°C’de elastik olmaktadır, 200–250°C’de ise parçalanır. Optik özellikleri mükemmeldir. Plastik optik parçalar yapımında kullanılır. İyi bir elektrik yalıtkanıdır. Isı ve elektrik yalıtkanı olarak, ambalaj malzemesi olarak, şişe mantarı, kondensatörler için kaplamalar, kabloların izolesi için kablo sanayisinde, bardak, makine aksamı, mutfak malzemeleri yapımında kullanılır.

2.1.1. Stirenin Kopolimerleri

Stirenin başlıca kopolimerleri stiren-akrilonitril, stiren-butadien, akrilonitril-stiren-butadien kopolimerleridir. Stiren aynı zamanda birçok kauçuk ile karıştırılabilir. Bu metodla polistirenin bazı eksik özellikleri (ısıya ve darbeye karşı az dayanıklı olması) giderilebilir.

Stirenin yukarıda bahsedilen kopolimerleri darbeye karşı oldukça dayanıklıdır ve bunlara darbeye karşı dayanıklı polistiren denir. Stirenin bütadien ve akrilonitril ile olan üçlü kopolimerleri darbeye karşı daha yüksek dayanıklılığa sahip olup, ABS plastikleri adı altında üretilmektedir.

Stiren-akrilonitril kopolimeri çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon metotları ile elde edilir. Kopolimerin yapısında %10–30 akrilonitril olmalıdır. %20 akrilonitril ve % 80 stiren olan kopolimerin mekaniki özellikleri ve ısıya dayanıklılığı polistirene göre daha yüksektir.

Stirenin metilmetakrilatla kopolimeri süspansiyon metoduyla elde edilir. Kopolimerleşme için %40 stiren ve %60 metilmetakrilat karışımı kullanılır. Bu kopolimerlerden basınç altında dökme metodu ile benzine dayanıklı malzemeler hazırlanır.

Sanayide stiren, akrilonitril ve metilmetakrilatdan oluşan terpolimerleri de üretilir ve bu monomerlerden her biri kopolimerin belirli bir özelliğini iyileştirir. Mesela, akrilonitril kopolimerin ısıya ve mekanik dayanıklılığını yükseltir; Metilmetakrilat kırılabilirliğini azaltır, stiren ise dielektrik ve suya dayanıklılık özelliklerini iyileştirir. Böyle terpolimerler benzoil peroksit başlatıcısı ortamında süspansiyon polimerleşme metoduyla elde edilir. Kopolimerleşme için %52,2 metilmetakrilat, %40 stiren ve %7,5 akrilonitril kullanılır.

Stirenin α -metilstirenle kopolimeri daha yüksek ısıya dayanıklı olup, yüksek dielektrik özelliğine sahiptir. Böyle kopolimerler emülsiyon polimerleşme metoduyla elde edilir.

Stirenin divinilbenzen kopolimeri Ag_2SO_4 katalizörüyle derişik H_2SO_4 kullanılarak sülfolaşır ve çapraz bağlı polimer elde edilir. Bunlar polielektrolitler olup, iyon değiştirici olarak büyük öneme sahiptir. Böyle kopolimerler genellikle katyon değiştirici reçineler hazırlanmasında kullanılmaktadır. Stiren-divinilbenzen kopolimerinin klormetileteriyle Friedel-Crafts katalizörü ortamında klormetilleşmesinden elde edilen polimerin sekonder aminlerle aminleşmesinden elde edilen polimer, anyon değiştirici reçine gibi kullanılır.

Stiren-butadien kopolimeri sentetik kauçuk olarak kullanılır, emülsiyon polimerleşme metoduyla elde edilir. 5 °C'de yapılan bu işlemdede amonyak gazı soğutucu olarak kullanılır. Stiren-butadien kauçuğu doğal kauçuktan farklı olarak kristallenmez ve vulkanize edildiğinde daha üstün özellikler kazanır. Araba lastiği üretiminde ve aynı zamanda lateks olarak kullanılır (Brazikin ve Şulgina 1982).

2.1.2. Polistirenin Modifikasyonu

Bir termoplastik olan polistirenin üretiminin oldukça ucuz olması ve birçok metal de dahil olmak üzere, diğer malzemelere iyi bir alternatif olması, polistirenin özelliklerinin geliştirilerek yeni özellikler kazandırılması ihtiyacını gerektirmiştir.

Modifikasyonu fiziksel, kimyasal ve yüzey modifikasyonu olmak üzere üç şekilde yapılabilmektedir.

Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri artırılabilir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polistiren bazı kauçuklarla (reçinelerle): polibütadien, polibütadienstiren, polikloropren vs. mekanik olarak karıştırılır. Bu metotla elde edilen polistirenlerin elastikliği yüksek olup darbeye karşı dayanıklıdır. Ancak polistirenle karıştırılmış kauçuğun yapısında bulunan çift bağdan dolayı atmosfere karşı dayanıklılığı azdır. Çift bağ atmosfer oksijeniyle oksidasyona uğrayarak, materyalin bozulmasına ve darbeye karşı dayanıklılığının azalmasına sebep olur. Polistirenin fiziksel modifikasyon metodunda birbirine karışmayan iki fazlı sistem meydana gelir. Kauçuk küçük parçacıklar halinde polistiren fazında yayılmıştır. Bu fazlar arasında hiçbir kimyasal bağ olmadığı için zamanla materyalin özelliklerinde değişme gerçekleşir ve istenilen özelliklerini kaybeder. Polistiren plastiklerinin yüksek fiziko mekanik özelliklere sahip olması için bu fazlar arasında kimyasal bağ olmalıdır (Braun 1970, Kurbanlı ve ark. 2005).

Yüzey modifikasyonu materyallerin temel özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel ve/veya kimyasal değişimler meydana gelmesini sağlamaktadır. Poliolenler kimyasal bileşimleri nedeniyle kolayca yanma özelliğine sahiptir. Polimerlerin bu dezavantajı farklı modifikasyon yöntemleriyle giderilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Polimerlere yanmazlık özelliği kazandırmak için genellikle katkı maddeleri (bor türevleri, halojenler, fosfor bileşikler, silikon, antimon vb.) eklenmektedir. Halojen katkı maddelerinden özellikle brom içeren yanma geciktirici katkıları bu alanda kullanılan en önemli katkı maddeleridir. Son

yıllarda çevre örgütlerinin halojen içeren katkıların kullanımlarına kısıtlamalar getirmesi nedeniyle araştırmacılar çevreye zarar vermeyen alternatif yöntemler üzerinde çalışmalara yönelmişlerdir. Plazma yüzey modifikasyonu yöntemiyle poliolefin filmlerin yüzeyinde nanoboyutta bor-silika içerikli yanmayı geciktiren film oluşturulmasıyla polimerlerin alev dayanıklılık özelliği kazandırılması ve yüksek mukavemetli polimer filmlerin hazırlanması hedeflenmektedir. Yüzey modifikasyonları fiziksel, radyasyon, biyolojik moleküller ve kimyasal reaksiyon tekniklerinden biri veya ikisi kullanılarak yapılabilir (Karahan ve ark.2007).

Kimyasal modifikasyon ise polimerlerin, farklı küçük molekül kütleli bileşikler ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu oluşur. Bu metotla farklı özellikte polimer maddeler sentezlenebilir. Son yıllarda modern tekniğin taleplerini karşılayabilen çeşitli polimer materyallerine olan ihtiyacın artmasıyla bu metot sürekli gelişme göstermekte, özellikle polifonksiyonel gruplu polimerler kimyası sürekli gelişmektedir (Kurbanlı ve ark. 2005).

Kullanılan değişik modifikatörler sayesinde ve uygun katalizörler ortamında yapılan kimyasal modifikasyonlar sonucu elde edilen modifiye ürünlerin yapı analizleri ve kazandıkları yeni özelliklerin tespiti ile kimyasal modifikasyon metodu incelenmekte ve sanayide kullanım alanı her geçen gün artmaktadır. Uygun monomerinin polimerleşmesinden elde edilemeyen polimerler kimyasal modifikasyon ile elde edilebilir. Uygun monomer ile sentezlenebilecek pek çok polimer sanayide düşük maliyeti ve kolaylığı sayesinde kimyasal modifikasyonla üretilir. Ancak kimyasal modifikasyon metodunda, elde edilen modifiye ürünün yanında yan ürünler de oluşabilir. Bu yan ürünlerin esas üründen ayrılması fiziksel ve kimyasal metotlarla mümkün olsa da seçilen modifikasyon metoduna dikkat edilmelidir. Yine kimyasal modifikasyon reaksiyonu sırasında polimerin yapısından kaynaklanan bazı güçlükler olabilir. Yüksek molekül kütleli polimerlerde özellikle sterik engelden dolayı eklenen monomerin kimyasal bağlanma oranı düşük olabilir. Uygun reaksiyon şartları ve komponent oranları uygulandığında en yüksek oranda bağlanma gerçekleştirilebilir ve ortamdaki reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini esas üründen ayırmak mümkündür.

2.2. Adsorpsiyon

2.2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeye tutulması olayıdır. Bir başka ifadeyle karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazdaki derişiminin azalması adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir. Adsorpsiyon olayında yüzeye tutturulan maddeye “adsorplanan”, tutan yüzeye ise “adsorban” adı verilir. Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon, sıvı-katı adsorpsiyonu olup çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikmesi veya dağılması, adsorban ve çözücünün relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Fiziksel, kimyasal, biyolojik ve iyonik olmak üzere dört tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

a) Fiziksel Adsorpsiyon: Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımı ile gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile gerçekleşir. Çok yaygın olan bu adsorpsiyon türünde, hemen hemen bütün katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde, katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat katı yüzeyini tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi yükseldikçe azalır (Şengül ve Küçükgül 1997).

b) Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyine tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kuvvet gibi kovalent bağlarla tutunurlar. Bir mol gazın fiziksel olarak adsorblanmış olması için gerekli ısı 20 kJ'den daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100–500 kJ). Kimyasal adsorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisi gerektirir ve bu sebeple

yavaş bir prosestir, bundan dolayı aktiflenmiş adsorpsiyon olarakta adlandırılır. Oysa Van Der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kimyasal adsorpsiyondan daha hızlı şekilde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir (Tüfek 1999, Çetin 2004).

c) Biyolojik Adsorpsiyon: Atık sudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fiziko-kimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizma tutuklanmış özel katılar adsorban, çözünmüş maddeler adsorplanan olarak kullanılırken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre düşük aktivasyon enerjisi geçerlidir(Tüfek 1999).

d) İyonik Adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorplanan maddenin tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplanan ve adsorplayanın iyonik güçleri ve moleküler büyüklüğü önemlidir. Çünkü adsorpsiyon bu değerlere göre seçimli olarak oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutunur. İyon değişimi, katılar ve elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir.

Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ard arda görülebilirler.

2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, “adsorpsiyon izotermi” olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorban fazında tutulan metal konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W}$$

Bu denklemde C_0 ve C_e sırasıyla sulu fazdaki başlangıç ve denge konsantrasyonlarını, V sulu fazın hacmini, w ise kuru adsorbanın ağırlığıdır.

Adsorpsiyon izotermilerinin matematiksel modellenmesinde iki parametrelilik eşitlik olarak başlıca üç yaklaşım geliştirilmiştir: Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve BET izotermi (Berkem ve Baykut 1980). Bu çalışma kapsamında sadece Langmuir ve Freundlich izotermi üzerinde durulacağından aşağıdaki bölümlerde bu izotermiler kısaca açıklanmıştır.

a) Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$C_e/q_e = 1/(b \cdot Q_m) + C_e/Q_m$$

Denklemden,

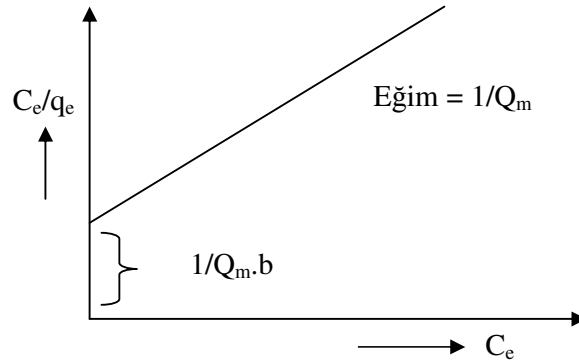
C_e : Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/L)

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g adsorban)

Q_m : maksimum kapasiteyi (mg/g adsorban)

b : aktivasyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)’i göstermektedir.

C_e/q_e ile C_e arasında grafik çizilirse Şekil 2.1’de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $1/Q_m \cdot b$, doğrunun eğiminden de $1/Q_m$ değerleri bulunarak b ve Q_m değerleri hesaplanır.



Şekil 2.1. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin Doğrusallaştırılmış Şekli

Langmuir izoterm denklemi hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzeyi üzerinde bulunabilen sabit sayıda alanların var olduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin adsorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe edilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki fark olan ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle orantılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır. Şöyle ifade edecek olursak,

- Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez,
- Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir,
- Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu yada boş olmasından bağımsızdır.

b) Freundlich İzotermi

Çoğu sistem Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmenin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı ampirik izotermelere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Freundlich

adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_e = kC_e^{1/n}$$

Burada

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban)

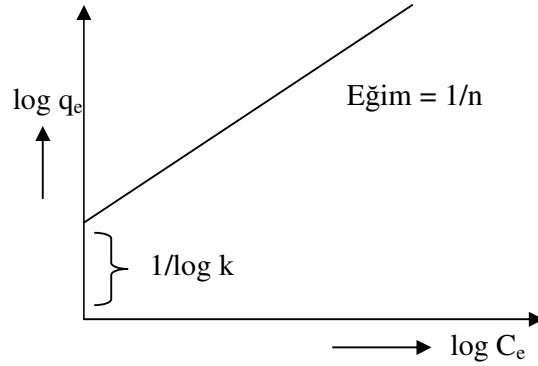
C_e : Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

k ve n : Ampririk sabitler

Yukarıdaki bağıntı;

$$\text{Log } q_e = \text{log } k + 1/n \text{ log } C_e$$

şeklinde doğrusallaştırılır ve $\text{log } q_e$ ile $\text{log } C_e$ arasında grafik çizilirse Şekil 2.2'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\text{log } k$ (dolaylı olarak k), doğrunun eğiminden de n sabiti bulunabilir.



Şekil 2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi'nin Doğrusallaştırılmış Şekli

2.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

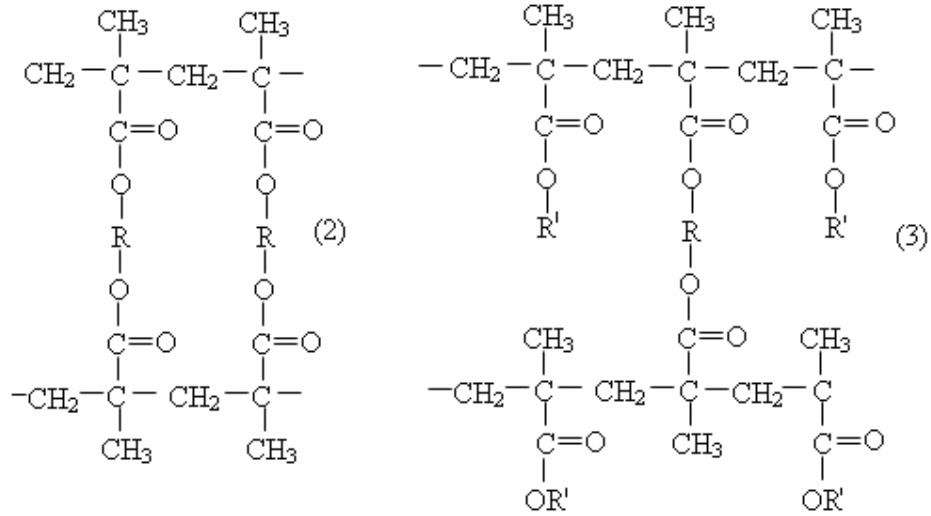
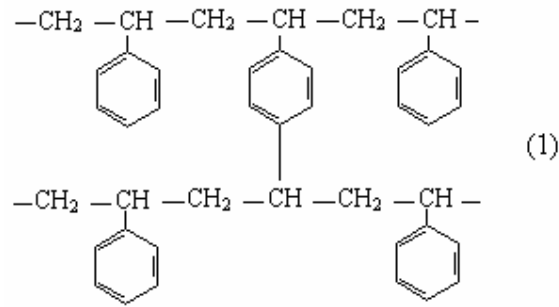
Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Aşağıda adsorpsiyonu etkileyen bazı temel faktörler kısaca özetlenmiştir.

- a) *pH*: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.
- b) *Sıcaklık*: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun tipini karakterize eder.
- c) *Yüzey Alanı*: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.
- d) *Adsorplanan Maddenin Başlangıç Konsantrasyonu*: Adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır.
- e) *Denge Süresi*: Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi şekilde yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya koyar.

2.2.4. Polimerik Adsorbanlar

Son yıllarda adsorpsiyon işlemlerinde pratik olarak iyonik, organik bileşikleri adsorplamada iyon değiştirici reçineler yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha sonraları daha büyük kapasitelerde adsorpsiyon gerçekleştirebilmek için büyük ağ yapılı reçineler geliştirilmiştir. Gözenekli büyük ağ yapılı iyon değiştirici reçinelerin senteziyle sentetik polimerik adsorbanlar pratikte geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Makroağ yapılı polimerlerin 3 tipinin sırasıyla Amberlite XAD-2 ve Amberlite XAD-4 (1) kimyasal yapısı, Amberlite XAD-7 (2) ve Amberlite XAD-8'in (3) akrilik ester oluşumu ve kimyasal yapısı aşağıda gösterilmektedir (Hackman 1978). Sıvı çözeltideki iyonik olmayan organik bileşiklerin giderimi için polar olmayan ve orta polaritedeki adsorbentler tercih edilmektedir.



2.2.5. Ultrases Geçirgenlikleri

İnsan kulağının duyarlı olmadığı, frekansı 20 kHz'den yüksek olan seslere ultrases denir. Ses, maddesel ortamlarda yayılan bir enerji türüdür. Ses dalgaları, elastik olarak ortamda yayılırlar ve titreşim enerjisini iletirler. Sıvılardaki ve gazlardaki ses dalgaları boyuna dalgalarıdır, katıdaki ses dalgaları ise hem enine hem boyuna dalgalarıdır. Ses hızı frekanstan bağımsız olmaktadır.

Ultrasonik dalgalar, mekanik titreşimlerdir ve farklı materyallerde farklı dalga boylarına sahiptirler. Bu materyalin elastik özelliklerine bağlıdır (Anık 1977). Sesin yayılması ancak maddesel ortamda mümkündür ve sesin oluşması için bir maddesel ortam titreşime zorlanmalıdır. Ses dalgalarının hızı ortamın sıkışabilirliği ve yoğunluğuna bağlıdır (Bayer 2004).

Katı cisimler elastik kuvvetlerle birbirine bağlıdır ve birbirlerinin durumuna göre hareket eden küçük parçacıklardan oluşur. Bu parçacıklar herhangi bir etkiye maruz kaldıklarında titreşmeye başlar ve kendi enerjilerini yanlarındaki parçacıklara geçirirler. Böylece enerji, cismi oluşturan bütün parçacıklara yayılmaktadır.

Ultrases, mekanik parametrelerle ilgilidir ve mikro yapıyı değerlendirmede kullanılan tahribatsız muayene metotlarından biridir. Ultrasonik ölçüm yöntemi yalnızca kalite kontrol testinde değil aynı zamanda kalınlık ölçme, yüzey düzgünlüğü ve çatlak kontrolü yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Ultrasonik deneyler, ultrasonik dalgalarının malzemenin içinden geçerken parçacıklar ile etkileşerek sönmelenmesi, saçılması ve yansımaları olaylarına dayanmaktadır.

i) Boyuna ultrases dalgaları: Boyuna dalga, dalga hareketi ile parçacık hareketi birbirine paraleldir. Bu tip dalgalara boyuna ultrases dalgaları denir. İlk parçacık yüzeyi titrer ve kinetik enerjiyi yanındaki parçacık yüzeyine iletir. Parçacıklar arasındaki bağ elastik olduğundan parçacık yüzeyleri arasındaki hareket birbirinin ardısıradır. Ortamdaki parçacıkların titreşim doğrultularıyla dalga yayılma

doğrultuları aynıdır ve parçacıklar arası bağ ne kadar zayıf olursa olsun boyuna dalgalar katı, sıvı ve gaz ortamlarda oluşabilir.

ii) Enine Ultrases Dalgaları: Madde içindeki enerjiyi ileten parçacıkların hareketi ultrases dalgalarının yayılma doğrultusuna dik olan dalgalara enine ultrases dalgaları adı verilir. Bu hız, malzemelere göre ayrı ayrı olup aynı zamanda sabittir.

Boyuna dalgalar katı, sıvı ve gaz ortamlarda yayılırken, enine dalgalar yalnız katı ortamlarda yayılırlar (Papadakis 1976). Ultrases dalgalarının katı içerisinde yayılmaları kullanılarak o katının sahip olduğu elastisite sabitleri tespit edilebilir. Bunun için, enine ve boyuna dalgaların yayılma hızları ölçülmektedir (Aral 1987).

Ultrases metodu ile numune zarar görmemektedir ve çok kalın malzemeler muayene edilebilmektedir. Ultrasonik sistem ile numune iç yapısının belirlenmesi, kusurların tespiti, kalite artırılması önemli olmaktadır ve diğer kullanılan sistemlere göre maliyeti daha düşük ve ucuzdur.

Poisson oranı, young modülü, enine modül ve boyuna modül gibi esneklik katsayıları yüksek olduğunda bu maddelerde atomlar arası bağların daha kuvvetli olduklarını gösterir. Yani maddelerin esneklik katsayı değerleri yüksek ise bu maddeler gerilim ve basınca daha fazla dayanır. Bunlar sağlam maddelerdirler. Bu katsayıların ultrases ile ölçülmesi için enine ve boyuna ses dalgası hızları ve maddenin yoğunluklarının bilinmesi yeterlidir.

2.4. Literatür Özetleri

2.4.1. Stirenin Kopolimerizasyonu

Literatürde; stirenin kopolimerizasyonu ve polistirenin modifikasyonu adı altında birçok çalışma mevcuttur. Bu bölümde verilen çalışmaların bir kısmında stirenin değişik organik asitlerle kopolimerizasyonu ve diğer kopolimerlerinin sentezlenmesi açıklanmıştır (Switala-Zeliazkow 1999a, Puzin ve ark. 2001, Masuda ve ark. 1998, Masa ve ark. 1993, Puig ve ark. 1990 vb.) Kopolimerizasyon reaksiyonları genelde radikal başlatıcı ortamında gerçekleştirilmiştir (Puzin ve ark. 2001, Sosanwo ve ark. 1982, Gridnev 1989, Mishra ve Daswal 2006, Shi ve ark. 2005). Çalışmaların birçoğunda elde edilen kopolimerler FTIR, ¹H NMR, ve TGA metotları ile analiz edilmişlerdir (Switala-Zeliazkow 1999b, Phelan ve ark. 2006, Azanova ve ark. 1990, Roberge ve Dube 2006, Andjelkovic ve ark. 2005, Rabagliati ve ark. 2005, Sharma ve Srivastava 2004, Zengin ve ark. 2005).

Stiren ile maleik asidin radikal kopolimerizasyonu, 70°C'de dioksan çözeltisinde yapılmış, stiren ile maleik asidin kopolimerizasyonu için reaktiflik oranları belirlenmiştir. Reaktif oranlarına dayanarak, kopolimerdeki sıra dağılımı belirlenmiş ve stiren-maleik anhidritin hidroliziyle gerçekleşen kopolimerdeki dağılım ile karşılaştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Switala-Zeliazkow 1999a).

Switala-Zeliazkow (1999b) tarafından yapılan diğer çalışmada stirenin fumarik asitle DMF ortamında 70°C'de radikal kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimerler FTIR, ¹H NMR ve TGA metotları ile analiz edilmişlerdir.

Vinil monomerlerinden stiren ve metil metakrilatın radikal kopolimerizasyonu farklı yapılara sahip ftalidler ortamında yapılmıştır. Halojen atomları içeren ftalidlerin zincir-transfer özellikli oldukları ve sabitleri belirlenmiş, ftalidlerin polimerizasyondaki katılım mekanizması tartışılmıştır (Puzin ve ark. 2001).

Masuda ve ark. (1998) tarafından α -asetilaminoakrilik asidin polimerizasyonu ve stirenle kopolimerizasyonu dimetilsülfoksit ortamında kinetik olarak incelenmiş, kopolimerleşme parametreleri $r_1=0,53$, $r_2=0,11$, $Q_1=2,43$ ve $e_1=0,89$ olarak bulunmuştur. Polimerizasyon hızının pH'a bağlı olduğu ve pH'nın 1'den 6'ya yükselmesiyle hızın da arttığı da belirlenmiştir.

Diğer bir çalışmada stirenin 2-etilakrilat ve metakrilik asitle emülsiyon terpolimerizasyonu yapılmış, yüzey madde miktarı ve cinsinin polimerizasyona etkisi incelenmiştir. Emülsiyon sistemler olarak: 1) anyonik emülsifiyer sodyum lauril sülfat, 2) anyonik etoksillenmiş emülsifiyer Alipal CO-436, ve 3) non-iyonik emülsifiyerler denenmiştir (Masa ve ark. 1993).

Stiren-glisidil metakrilat-etilen glikol terpolimerleri süspansiyon radikalik polimerizasyonla Azanova ve ark. (1990) tarafından sentezlenmiş ve yüksek kapasiteye sahip asidik iyon değiştirici elde edilmesinde kullanılmıştır. Sülfonat grupları içeren terpolimerin yapısı IR spektrumu ile aydınlatılmıştır.

Stirenin akrilik asitle kopolimerizasyonu düşük sıcaklıklarda (77-300K) kalorimetri ve ESR spektroskopi yöntemleriyle araştırılmıştır. Stirenin polimerizasyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olduğu ve sıcaklığın düşmesiyle kapasitenin azaldığını belirlenmiştir. Polimerizasyon 320-340K sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde, stirenin reaksiyona daha kolay girdiği ve proseste yavaşlamanın olmadığı görülmüştür (Bolshakov ve ark. 1990).

Karboksillenmiş stiren-butadien kauçuğunun lateksleri emülsiyon kopolimerizasyonla akrilik asidin değişik miktarlarında Mahdavian ve Abdollahi (2004) tarafından hazırlanmıştır. Partikül oluşumuna akrilik asit miktarının etkisi incelenmiş, partikül sayısının ve polimerleşme hızının asit miktarı arttıkça yükseldiği görülmüştür. Polimerizasyon hızı, sıvı fazdaki lateks partikül birimlerinin sayısı gibi bazı parametreler hesaplanmıştır.

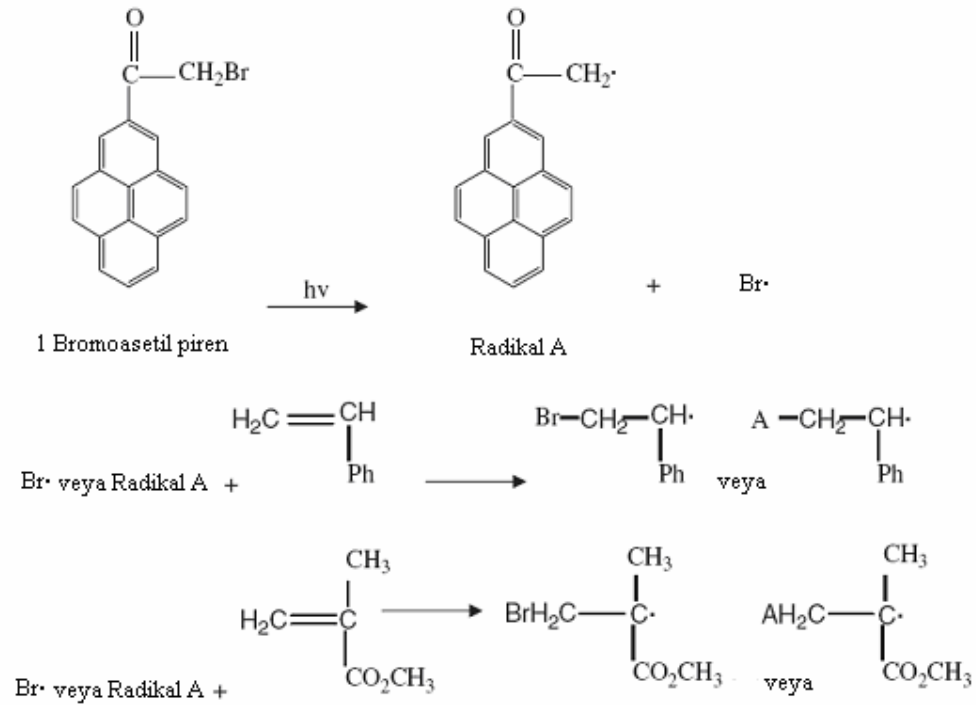
Stirenin akrilik asitle katyonik emülsiyon kopolimerizasyonunun dodesiltrimetilamonyum bromürle yapıldığı Puig ve ark. (1990) tarafından açıklanmıştır. Dönüşümün %60 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen lateks, monodispers sferik 21 nm çapında partiküllerden oluşmaktadır.

Sosanwo ve ark. (1982) N-(3-dimetilamino-6-metilfenil) maleamik (I) ve N-(2,4,6-trimetilfenil) maleamik (II) asitlerini sentezlemiş, onların stiren ve butadienle radikalik kopolimerizasyonunu araştırmışlar. Reaksiyonlar için monomer oranları belirlenmiş, kopolimerleşme sabitleri hesaplanmıştır. Radikal polimerizasyon inhibitörlerinin, stirenle kopolimerleşmeyi durdurduğu fakat butadienle kopolimerleşmede etkili olmadıkları görülmüştür.

Yapılan diğer bir çalışmada metakrilatların ve stirenin Co (III) dioksimatlarla (kobalt oksimler) radikalik kopolimerizasyonunun önemli hatları incelenmiştir. Metil metakrilat ve metakrilik asit oligomerlerinin radikalik kopolimerizasyonla çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezlenebilmesi açıklanmıştır. Kobalt oksimlerin yapısı ile onların katalitik özellikleri arasındaki bağlantı araştırılmıştır (Gridnev 1989).

Allil lakton ve disülfid monomerlerinin stiren ve metilmetakrilatla kopolimerizasyonu 70-80°C'de benzende AIBN katalizörlüğünde yapılmış, elde edilen kopolimerler vakum etüvde 20°C'de 2 gün boyunca kurutulmuş ve yapıları NMR analizi ile incelenerek kopolimerlerde çapraz bağlanmanın olmadığı tespit edilmiştir (Phelan ve ark. 2006).

Mishra ve Daswal (2006) stiren ve metilmetakrilatın piren, 1-asetilpiren ve 1-bromoasetilpiren ortamında fotokimyasal polimerizasyonunu incelemişler. Piren reaksiyon için etkili bulunmamış, 1-asetilpiren ise 15 saat sürede etkili olabilmektedir. 1-asetilpirenin α -metil grubuna Br dahil edilmesi polimerizasyon verimini önemli ölçüde arttırmıştır. Bu nedenle stirenin metilmetakrilatla Br-piren fotobaşlatıcı ile kütle polimerizasyonunun mekanizması ve kinetiği detaylı şekilde araştırılmıştır. Polimerizasyonun serbest radikal mekanizması üzere gerçekleştiği ve benzokinonun inhibitör etkisi belirlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Radikalik polimerizasyon mekanizması (Mishra ve Daswal 2006)

Stirenin butilakrilatla %99 verimle emülsiyon radikal kopolimerizasyonu 80°C'de Roberge ve Dube (2006) tarafından yapılmıştır. Çalışmada gravimetri ve ATR-FTIR spektroskopi yöntemleri uygulanmıştır. Elde edilen lateks polietilen tereftalat plaka üzerine kaplanmış ve 2 gün sürede oda sıcaklığında kurutulmuş, adhezyon özelliklerine kopolimerin tane boyutunun ve yapısının etkisi incelenmiştir. Kopolimerin molekül kütlesi ve Mark-Houwink parametreleri tayin edilmiştir.

Diğer bir çalışmada bazı bitkisel yağların stiren ve divinilbenzenle katyonik $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörlüğünde 12 saat 60°C'de ve 24 saat 110°C'de kopolimerleri ve çapraz bağlı terpolimerleri sentezlenmiştir. Yağların doymamış fatty asit içeriği NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir, terpolimer veriminin bitkisel yağın doymamışlık derecesinin yükselmesi ile arttığı gözlemlenmiştir. Polimerlerin incelenmesi için FTIR, TGA ve NMR spektral analiz metotları uygulanmış, polimerlerin 200°C'ye kadar dayanıklı oldukları görülmüştür (Andjelkovic ve ark. 2005).

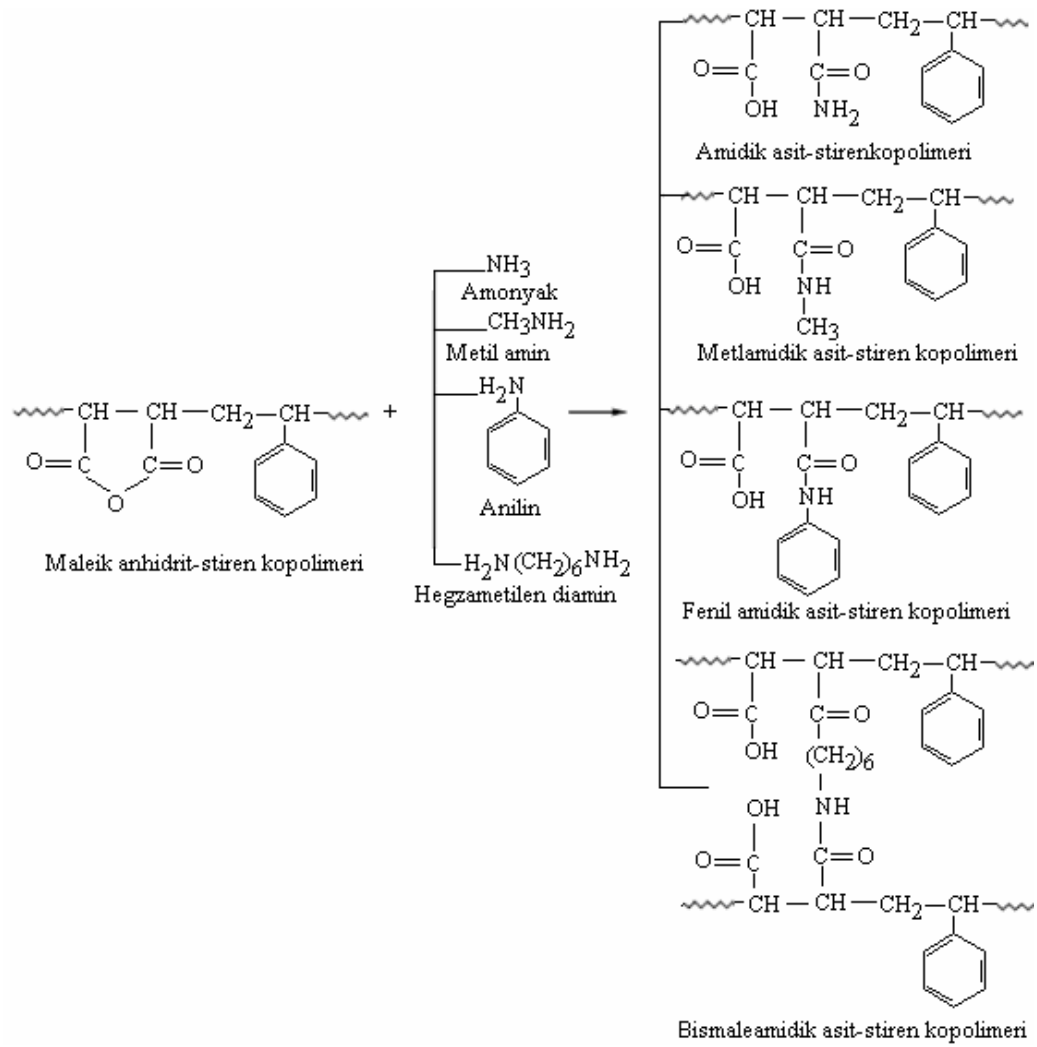
Stirenin akrilonitrille su-yağ emülsiyon sistemde polimerizasyonu 70-85°C aralığında Shi ve ark. (2005) tarafından yapılmıştır. Reaksiyonda suda çözünen potasyum persülfat ve yağda çözünen AIBN başlatıcı, n-butanol yüzey aktif madde olarak kullanılmış, reaksiyondan dayanıklı polimer lateksleri elde edilmiştir. Kopolimerleşme reaksiyonuna başlatıcı ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiş, kopolimerin molekül kütlesi GPC analiz metoduyla tayin edilmiştir. n-Butanol miktarının artırılması ile kopolimerizasyon hızı yavaşlamakta, fakat tane boyutu büyümektedir. Kopolimerizasyon hızı sıcaklıkla artmakta, potasyum persülfatla ise daha yüksek verim elde edilmektedir.

α -Olefinlerin (C_nH_{2n} , $n = 6, 8, 10, 12, 16$ ve 18) homopolimerizasyonu ve stirenle kopolimerizasyonu 60°C'da toluende yapılmıştır. Başlatıcı sistem olarak difenilçinko–etenil-bis-indenilzirkonyum diklorür – metilalüminoksan kullanılmıştır. Reaksiyondan izotaktik kopolimerler elde edilmiş, metanolla çöktürülmüş ve 60°C'de vakum altında kurutulmuştur. Aynı sistemde elde edilen polistirenin ise ataktik yapıya sahip olması NMR spektroskopisi metoduyla belirlenmiştir (Rabagliati ve ark. 2005).

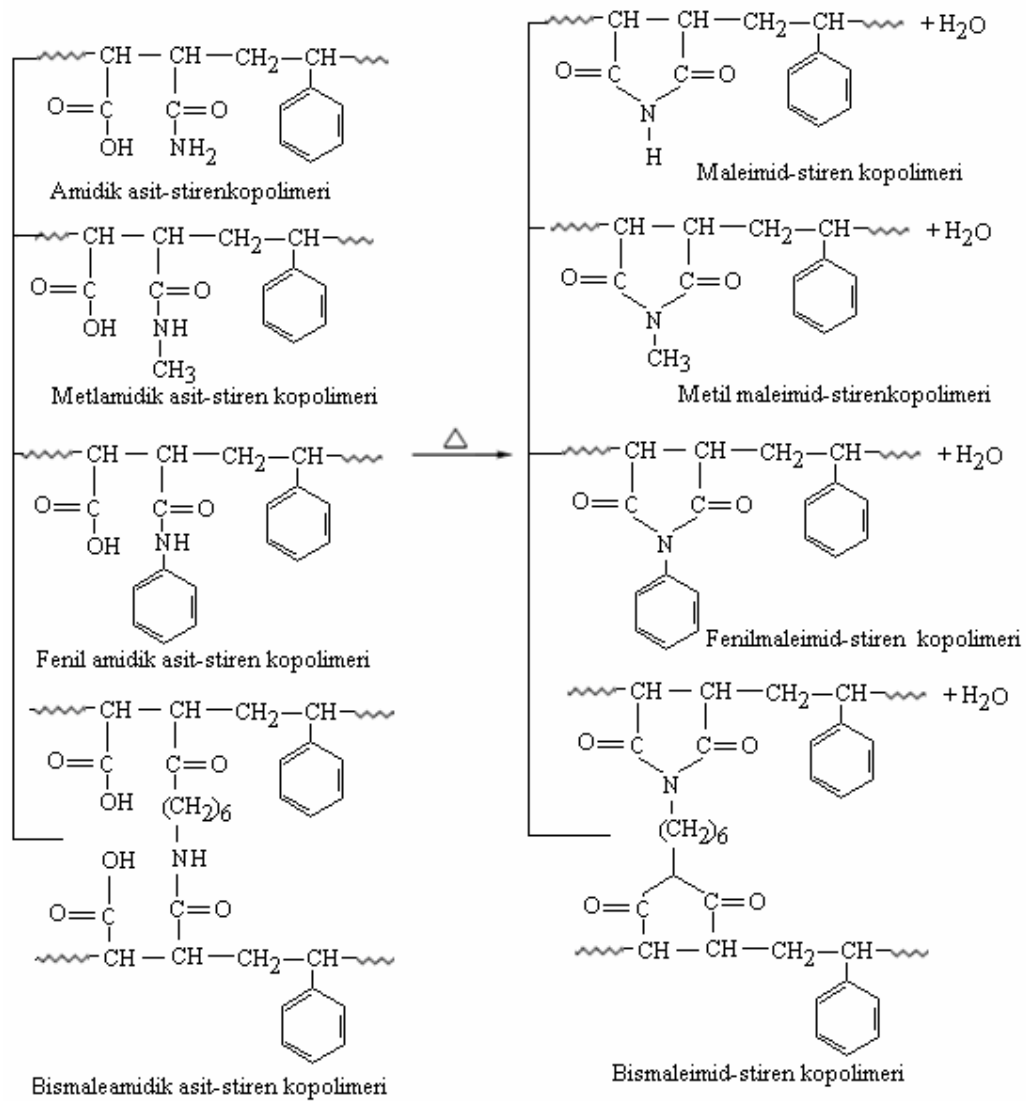
AIBN başlatıcılığında stirenin limonen ile ksilende radikal kopolimerizasyonu 80°C'de 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin FTIR ve 1H -NMR spektrumlarındaki 3000 ve 1715 cm^{-1} 'deki bandlar ve 6.8 δ ve 5.3 δ 'deki pikler stirenin fenil protonlarına ve limonenin trisübstitüe olefin protonlarına karşılık gelmektedir. Reaksiyon kinetiği de incelenmiş, $r_1(St)=0.0625$ ve $r_2(Lim)=0.014$ olarak Kelen-Tüdös metodu ile hesaplanmıştır (Sharma ve Srivastava 2004).

Zengin ve ark.(2005) yaptıkları bir çalışmada, maleik anhidrit-stiren kopolimerinin ısıl kararlılığını artırmak için, maleik anhidrit stiren kopolimeri; amonyak, metilamin, anilin ve heksametilendiamin ile tepkimeye sokularak (Şekil 2.4) onun amid ve imid türevleri elde edildi. Kaydedilen FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler ile yeni örneklerde amid ve imid oluşumu belirlendi. Hem maleik anhidrit-stiren kopolimerinin hem de amid ve imid türevlerinin ısıl kararlılıkları (Şekil 2.5) TGA ve DSC ile incelendi. Maleik anhidrit-stiren

kopolimerinin imid türevleri hem kopolimerin kendisinden hem de onun amidik asit türevlerinden daha kararlı davrandığı bulundu.



Şekil 2.4. Maleik anhidrit-stiren kopolimerinden türetilen amidik asit kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları (Zengin ve ark.2005).

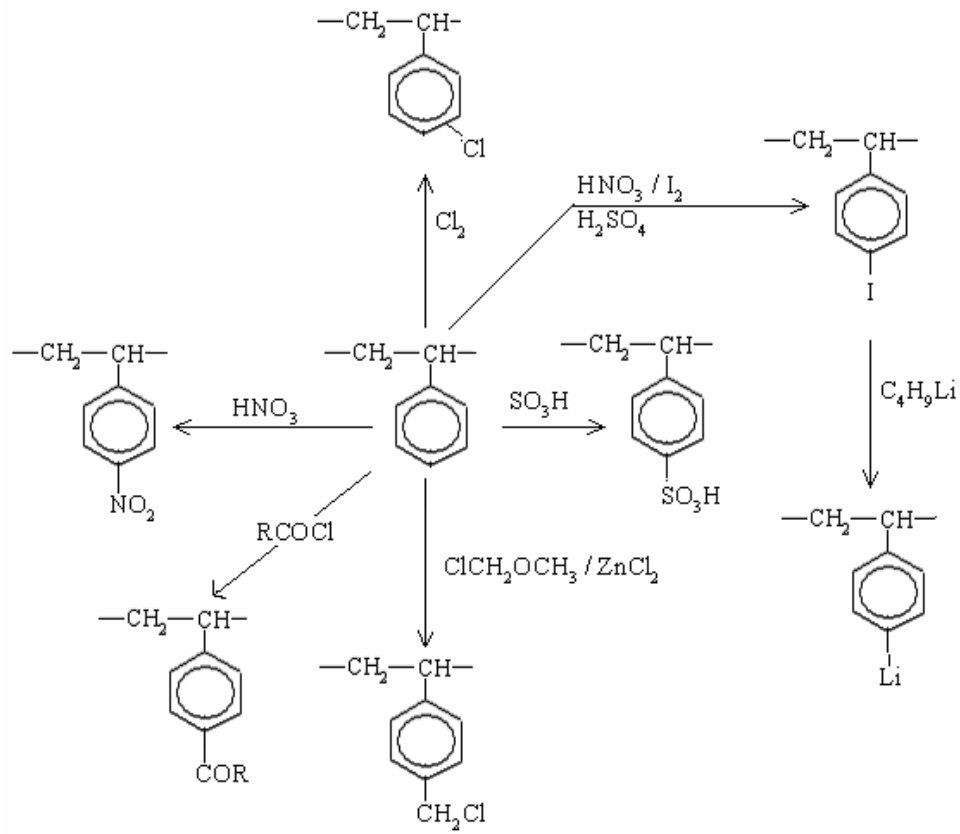


Şekil 2.5. Maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinden türetilen imid kopolimerlerinin tepkime mekanizmaları (Zengin ve ark.2005).

2.4.2. Polistirenin Kimyasal Modifikasyonu

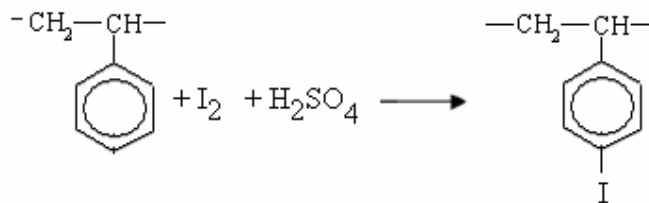
Polistiren düşük molekül ağırlıklı bileşiklere göre çok daha az aktif bir bileşiktir ve reaksiyon kabiliyeti zayıftır. Ancak muayyen reaksiyon şartlarında polistiren, hem düz zincirden yani alifatik karbon zincirinden hemde aromatik halkasından yerdeğiştirme reaksiyonları verir (Tonimoto 1968). Fonksiyonel grup, katyonik katalizör kullanıldığında polistirenin aromatik halkasına, radikalik katalizör kullanıldığında ise polistirenin alifatik zincirine bağlanır.

Polistirenin aromatik halkasındaki reaksiyonlar, gün geçtikçe alifatik düz zincirdeki reaksiyonlara göre daha fazla artış göstermektedir. Polistirenin aromatik halkasında alifatik zincire göre daha fazla reaksiyon yapılmasının nedeni polistirenin aromatik halkasındaki aktif fenil grubundan ileri gelmektedir. PS aromatik halkası üzerinde halojenleme, nitrolama, sülfolama, açilleme gibi bir çok kimyasal modifikasyon reaksiyonları incelenmiştir ve bu reaksiyonlar aşağıda Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Garney ve ark. 1967, Mets ve ark. 1971, Swiger 1976, Mogno 1977, Gibson 1980).

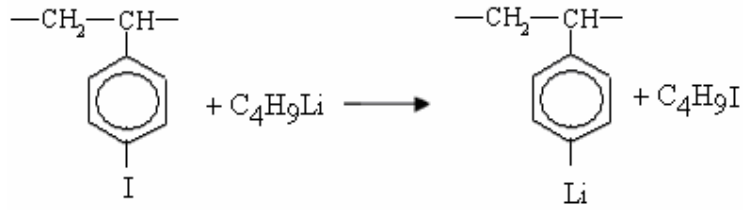


Şekil 2.6. Politirenin aromatik halkasında yapılan değişik reaksiyonlar

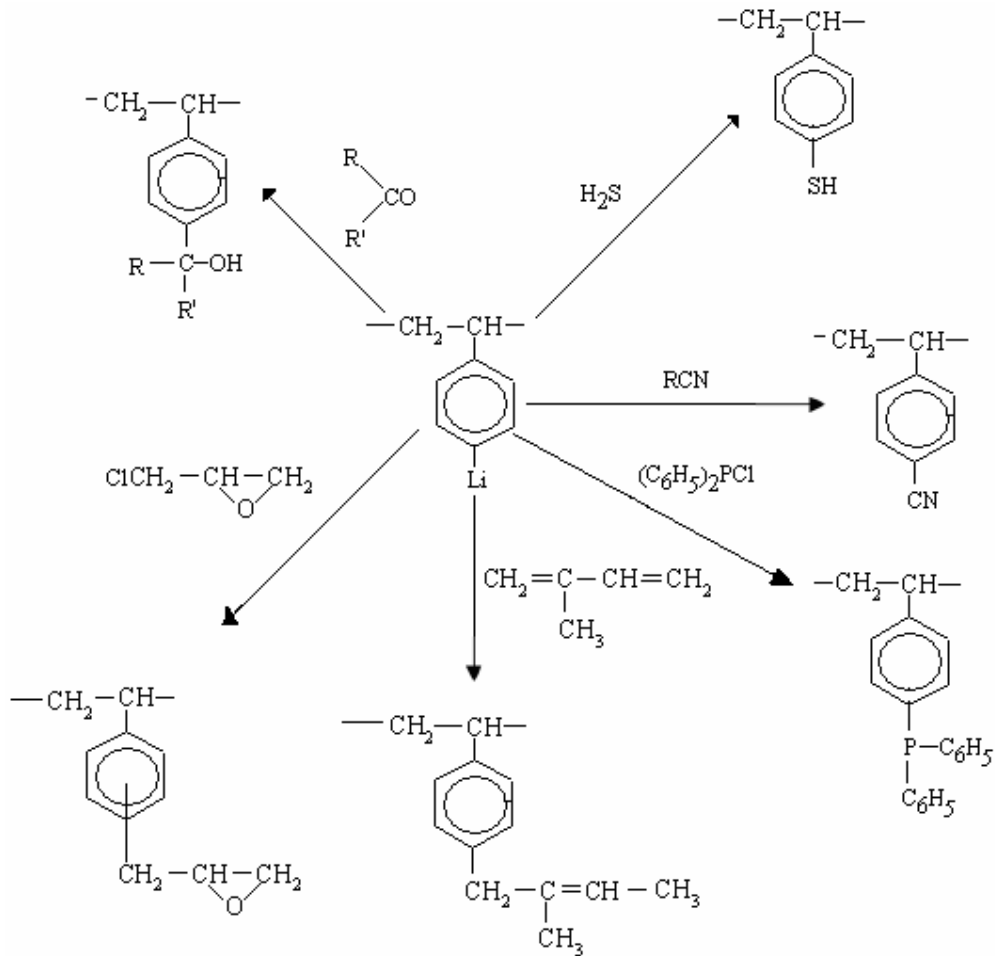
İyot, polistirenin nitrofenoldeki çözeltisine derişik H_2SO_4 katalizörlüğünde ilave edilirse, fenil grubunda olan hidrojen ile yerdeğıştirir ve poli-p-iyot stiren elde edilir.



Sentezlenen poli-p-iyot stiren bütül lityum ile reaksiyona girip, poli-p-lityum stiren elde edilir.



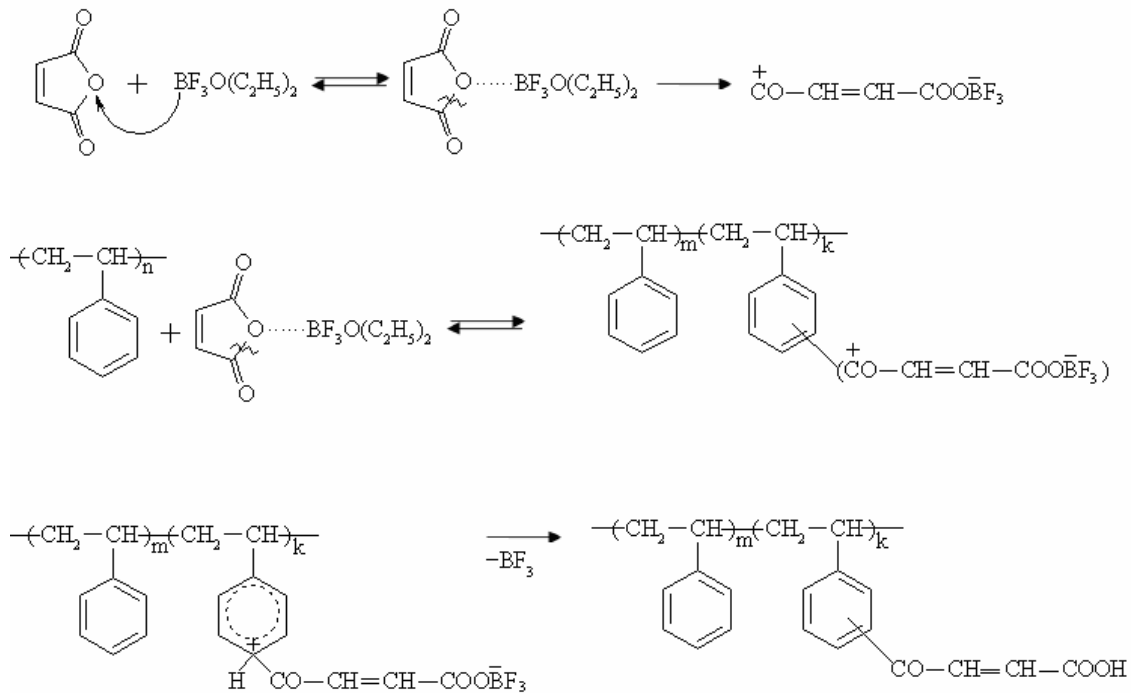
Sentezlenen poli-p-lityum stiren diğer metal organik bileşiklere benzer olarak kolaylıkla kimyasal reaksiyona girip polifonksiyonel gruplu yeni polimerlerin sentezlenmesine sebep olurlar. Bunlardan önemli olanların bazıları aşağıda gösterilmektedir. Polistirenin birçok türevleri poli-p-lityumstirenden sentezlenmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Poli-p-lityum stirenden değişik polistiren türevlerinin sentezi

Polistirenin modifikasyonu konusunda yapılan çalışmalarda değişik molekül kütleli polistirenler kullanılmış, modifikasyona ortam şartlarının etkisi ve polistirenin aromatik halkasına bağlanan fonksiyonel grupların ürün özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Modifikasyon reaksiyonları genelde katyonik katalizör ortamında gerçekleştirilmiştir (Kaya 2005, Kurbanova ve ark.1996, Okudan 1998, Ahmetli ve ark. 2006, Mirzaoğlu ve ark. 1997).

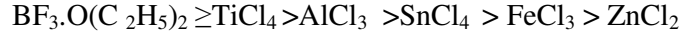
Kurbanova ve ark.(1996) tarafından yapılan bir çalışmada yüksek molekül kütesine sahip emülsiyon PS maleik anhidritle kloroform ortamında Lewis asidi katalizörleriyle ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 ve SnCl_4) kimyasal olarak modifiye edilmiştir ve reaksiyonun ilerlemesi ise Şekil 2.8'deki gibidir.



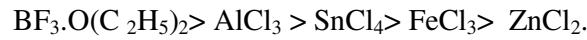
Şekil 2.8. Polistirenin maleik anhidritle modifikasyon mekanizması

Karboksil gruplarının miktarı ve kullanılan katalizörün aktivitesi arasında bir bağ kurulmuştur ve karboksil gruplarının en yüksek değere $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizörü kullanıldığında ulaşıldığını bulmuşlardır. PS'nin açilleme derecesinin esasen, kullanılan katalizörün tipine ve açillemede kullanılan PS'nin molekül kütesine bağlı

olduğunu bildirmişlerdir. PS'nin maleik anhidrit ile açılma reaksiyonunda katalizörlerin (Lewis asitlerinin) etkinlikleri aşağıdaki gibidir;



Mirzaoğlu ve ark. (1997) göre, PS'nin modifikasyonu konusunda, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki metot düşünülebilir. Bu metotlar polistirenin basınç, sıcaklık ve havanın etkisine karşı fiziko-mekanik özelliklerini artırmak için kullanılır. Fiziksel modifikasyon metodu kullanıldığı zaman polistiren polibütadien, polibütadien-stiren, poliizopren, polikloropen, polibütadien-stiren-akrilonitril kopolimerleri gibi çeşitli sentetik kauçuklar ve plastiklerle mekanik karıştırma ile modifiye edilir. Kimyasal modifikasyonda, polistiren katyonik katalizörler ortamında polifonksiyonel modifikatörlerle modifiye edilir. PS'in Lewis asiti katalizörlüğünde dien hidrokarbonlarla (bütadien, izopren) kimyasal modifikasyonu, darbeye dayanıklı ve yüksek adhezyona sahip elastik materyaller üretmek için çok önemlidir. Farklı Lewis asiti katalizörlüğünde PS'nin epiklorhidrin ile kimyasal modifikasyonunu model olarak katalizörlerin etkinliklerini çok olandan az olana doğru şu şekilde belirtmişlerdir;



Modifiye polistirenlerin yapısı X ışını foto-elektron spektroskopisi, FTIR, ¹H NMR spektroskopisi metotları ile aydınlatılmıştır (Nakao ve ark. 2002, Siqueira-Petri ve ark. 1999, Velasco ve Lopez 1997, Li ve ark. 2005).

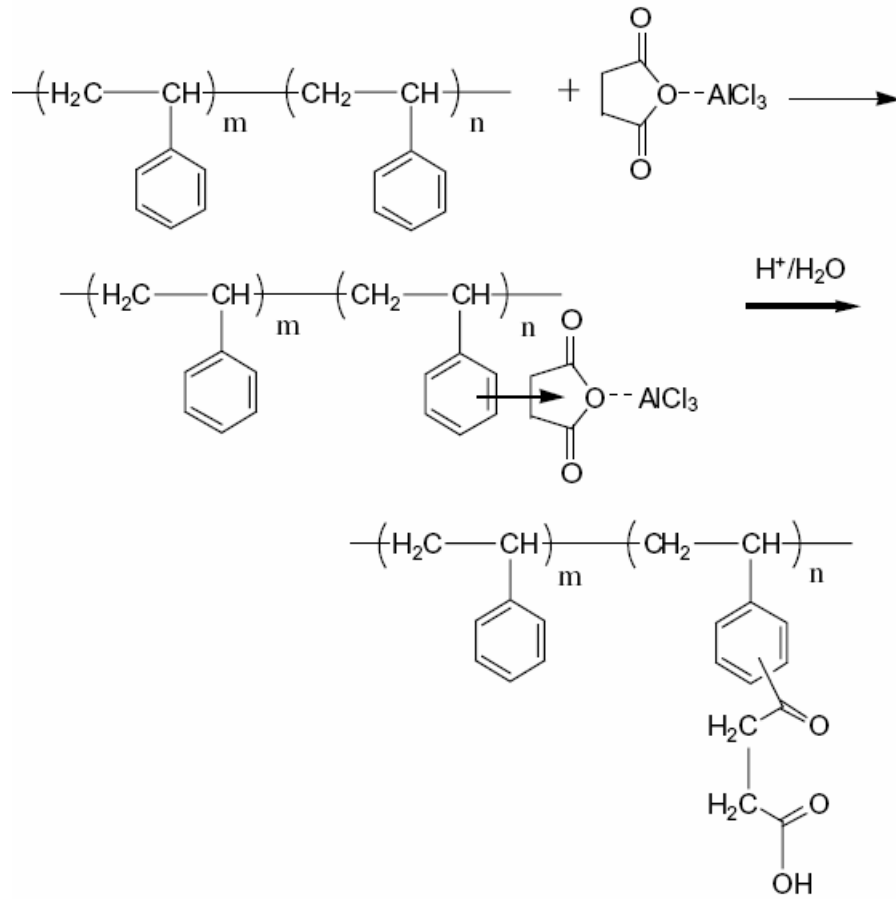
Nakao ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada potasyum iyonu aşılması ile yüzey modifikasyonu yapılmış, polistirenin özellikleri ve hidrofilik fraksiyonların katılma mekanizması araştırılmış ve potasyum iyonlarının derinlik dağılımını Rutherford geri dağılım spektroskopisi ile incelemiştir. Sonuçta modifiye ürünün temas açısındaki düşmenin, X ışını foto-elektron spektroskopisi çalışmalarındaki potasyum atomik konsantrasyonu artışı ile ilgili olduğu bulunmuş ve bağlanma incelenmiştir.

Siqueira-Petri ve ark. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada zamanın bir fonksiyonu olarak %50 ve %96'lık sülfürik asit ile polistiren filmlerinin sülfolanmasını göstermiştir. Elde edilen verilere göre seyreltik sülfürik asitli polistiren filmlerinin sülfolama işlemi 30 saniye ile 1 saatlik reaksiyon zaman aralığı içerisinde gerçekleşmiş ve modifiye edilmiş polistirenin hidrofiliği, reaksiyona girmemiş polistirene kıyasla oldukça artmıştır. Yüzeydeki polistirenin sülfolanması X-ışın fotoelektron spektroskopisinde incelenmiştir.

Curti ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, iki foto-başlama çizgisinin kullanılmasıyla önceden oksidize edilmiş PS ve PET yüzeylerine poli(N-isopropilakrilamid) (PNIPAAm) katılmıştır. PNIPAAm'in birleştirilmesi, modifiye edilmiş polimerlerin metilen mavisi ve AFM görüntü analizi ile boyanarak, su damla temas açıları ölçümleri ile gözlemlendi. Aşılama işleminin kimyasal yüzey çevresine bağlı olduğu doğrulandı. Aşılama işlemi 32°C'nin altında hidrofilik bu sıcaklığın üstünde ise hidrofobiktir. Geçiş birleştirilmiş PNIPAAm'den kaynaklanmaktadır.

Hendrick ve ark (2001) yaptıkları çalışmada, yüzeye polimerin aşılmasına gerek olmaksızın oksitlenmiş polistiren üzerine bir sulu çözeltiden poli(N-isopropilakrilamid) (PNIPAAm) absorplanarak hücrelerin yapıştığını, 37°C'de kontrollü bir şekilde büyüdüğünü ve herhangi bir olumsuzluk olmaksızın sıcaklığın 10°C'ye düşürülmesiyle ayrıldıkları gösterilmiştir. Büyüme işlemi hem polistiren petri kapları hem de polistiren boncukları için aynı sonuçlar için test edilmiştir. Modifiye petri kaplarının su damlacığı ile temas açısı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yüzeyin hidrofiliğinin değişliğini göstererek sıcaklığın 25°C'den 37°C'ye artmasıyla 36°C'den 58°C'ye yükselmektedir.

Sindiotaktik polistiren CS₂ içindeki susuz AlCl₃ varlığında Friedel-Crafts reaksiyonuyla suksinik anhidrit ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Modifiye polistirenin fenil halkalarının -COCH₂CH₂COOH gruplarını içerdiği Şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9. Polistirenin suksinik anhidritle modifikasyon reaksiyonu

Modifiye polistirenin yapısı FTIR ve ¹H NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. Reaksiyon koşullarının modifikasyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Polistirene bağlanan karbonil gruplarının modifiye olmamış polistirenin termal davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak modifiye polistirenin kristallenme sıcaklığının, erime sıcaklığının ve kristallenme derecesinin modifikasyon derecesiyle (karbonil grubunun artması ile) arttığı, camsı geçiş sıcaklığının ise azaldığı tespit edilmiştir (Li ve ark. 2005).

Velasco ve Lopez (1997) polistirenin açılma reaksiyonunun genel bir polimer kimyası deneyi olduğunu ve açılma derecesine infrared spektroskopisi kullanılarak karar verilebileceğini bildirip, bu deneysel tekniğin NMR metodundan daha kolay olduğunu vurgulamışlardır.

PS ile ilgili yapılan çalışmalarda yüksek molekül kütleli blok polistirenler ve emülsiyon polistirenlerin asetik anhidritle kimyasal modifikasyon reaksiyonu ve ürünleri incelenmiş, elde edilen modifiye polistirenlerin aromatik halkasına bağlanan maksimum açıl grubu miktarı bulunmuş ve PS'nin aromatik halkasına maksimum miktarda açıl grubu (-COCH₃) bağlanması için en uygun deney şartı belirlenmiştir (Kaya 2005, Özkeçeçi 2006).

Polimer kimyasında modifikasyon reaksiyonları içinde açılleme reaksiyonları özellikle PS'den yeni plastik materyaller üretmek için çok önemlidir. Yapılan birçok çalışmada kimyasal modifikasyonla elde edilmiş modifiye PS'nin, PS'den farklı olarak yüksek fiziksel ve mekanik özelliklere, darbeye karşı dayanıklılığa, nispi uzamaya ve ayrıca termal özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Yüksek molekül kütleli emülsiyon polistirenin çeşitli modifikatörlerle AlCl₃, FeCl₃, BF₃.O(C₂H₅)₂, ZnCl₂, TiCl₄ ve SnCl₄ gibi katyonik katalizörler ortamında kimyasal modifikasyonu son 15 yıldır (1974–1990) çeşitli şartlar altında geniş olarak çalışılmış ve polimer yapısına bağlanan fonksiyonel grupların polimerin özelliklerine etkisi araştırılmıştır (Kurbanova ve ark. 1990).

Ahmetli ve ark.(2005) 100.000, 200.000 ve 300.000 molekül kütleli blok PS'lerin BF₃.O(C₂H₅)₂ katyonik katalizörü ortamında asetik ve maleik anhidritle modifikasyon reaksiyonlarını ve reaksiyonların kinetiğini araştırmışlardır. Yapıya bağlanan fonksiyonel grup miktarını spektral ve kimyasal analiz yöntemleriyle belirlemişlerdir. Daha düşük molekül kütleli PS'nin aromatik halkasına bağlanan fonksiyonel grup miktarının, daha yüksek molekül kütleli PS'lerin aromatik halkasına bağlanmış fonksiyonel grup miktarından daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

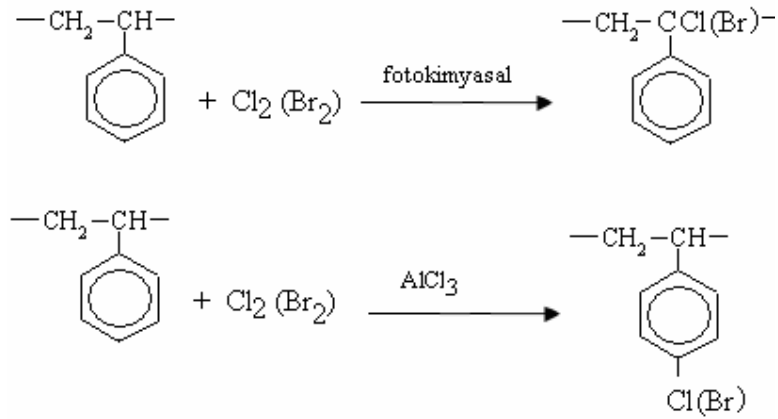
Bu nedenle düşük molekül kütleli polistirenler (50, 70, 100 ve 140.000) epiklorhidrin, maleik anhidrit ve asetik anhidrit ile modifiye edilmiş ve modifiye polistiren kaplamaların adhezyon ve antikorozyon dayanımlarını incelenmiştir. Adhezyon ve antikorozyon özelliklerinin polimerin yapısına bağlanan fonksiyonel grup miktarıyla bağlantılı olduğunu belirtmişlerdir. Düşük molekül kütleli

polistirenlerin kimyasal modifikasyon sonucunda agresif deniz şartlarında daha dayanıklı olduğunu, yüksek adhezyon özelliğine sahip polimer boya kaplamaların elde edilebileceğini söylemişlerdir (Ahmetli ve ark.2006 a).

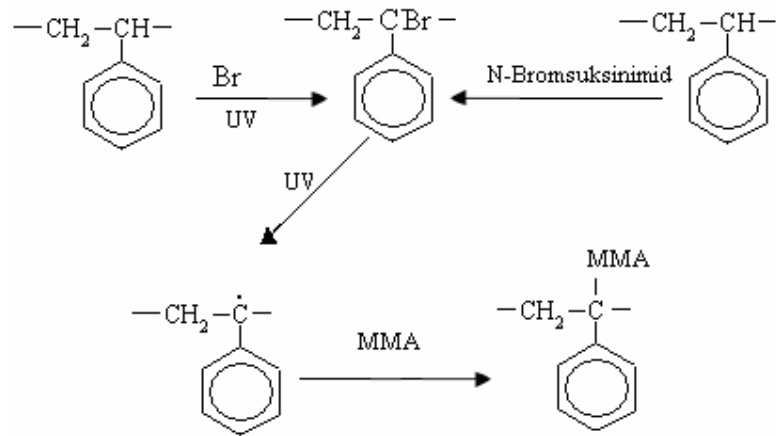
Endüstriyel atık oligostirenler (Ahmetli ve ark. 2006 b) maleik anhidrit ve asetik anhidrit ile $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizörü yardımıyla modifiye edilmiş ve elde edilen modifiye ürünlerin adhezyon, korozyona karşı dayanımı ve darbe etkisine dayanımları incelenmiştir. Modifiye edilen endüstriyel atık oligostirenlerin yapısına bağlanan fonksiyonel grupların yapısına ve miktarına bağlı olarak yüksek darbe dayanımına, adhezyon ve antikorozyon özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Polistirenin alifatik karbon zincirinden yapılan bazı reaksiyonları halojenlenme, oksitlenme, metallenme, peroksit başlatıcılı ortamda çift bağlı karbonik asitlerinin alifatik zincire katılması vb.'dir. Polistirenin alifatik zincirinden olan yer değiştirme reaksiyonlarına bazı örnekler aşağıda verilmiştir (Morton ve ark.1959, Mitsuaki ve Masuasi 1967, Gaylord ve ark.1983–1992, Wu ve ark. 1993).

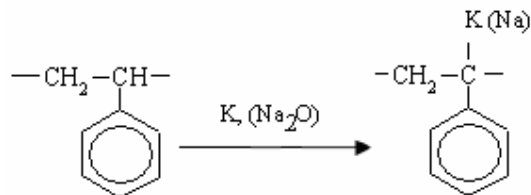
Polistirenin halojenlenmesi hem kationik katalizörlerle hemde fotokimyasal yolla yapılır. Reaksiyon kationik katalizörlerle AlCl_3 ile demir tozu ortamında halojenlenme (klorlanma, bromlanma) polistirenin aromatik halkasında -para durumunda ve az miktarda -orto durumunda meydana gelmekte, reaksiyon fotokimyasal yolla yapıldığında ise halojenlenme polistirenin düz zincirinde aromatik halkaya bağlı karbon atomunda olmaktadır.



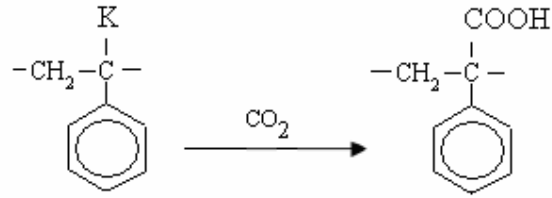
Jones ve ark.(1954, 1956) yaptıkları bir çalışmada polistirenin CCl_4 çözeltisinde fotokimyasal yolla bromlanmasından %5–10 bromlu polistiren elde ederken, N-bromsüksinimidle benzoil peroksit katalizörü ortamında bromlanmasından düz zincirde %61 brom bulunan bromlanmış polistiren elde edildiğini tesbit etmişlerdir. Elde edilen bromlanmış polistirendeki karbon-brom bağı, ışığın etkisi ile kolayca kırılır. Bromlanmış polistirenden UV ışınlarının etkisi ile brom ayrılmakta ve serbest radikaller meydana gelmektedir. Bu radikal metilmetakrilatla (MMA) etkileşirse düz zincire bağlanmış aşırı polimerler meydana gelir.



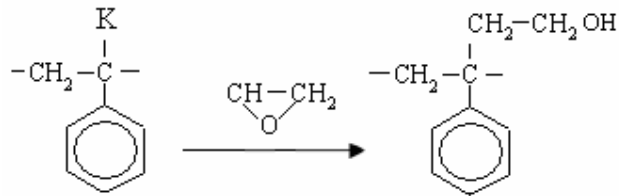
Smirnov (1958), polistirenin metalorganik türevlerini sentezlemiş ve onların düz zincirlerine yeni fonksiyonel gruplar bağlamıştır. Polistiren, metalik K veya Na_2O ile 80°C 'de etkileştirilmiş ve polistirenin fenil halkasına göre α - konumunda K ve Na türevlerini elde etmiştir.



Morton ve ark.(1959) elde edilen bu polimeri karboksillendirmekle, düz zincire karboksil grubu bağlı polistireni sentezlemişlerdir.



Traylor (1960) K ve Na-polistirenlerin etilen oksit ile reaksiyonundan hidroksil gruplu polimer sentezlemiştir.



Kimyasal modifikasyon reaksiyonlarından polistirenin katyonik katalizörler ortamında açillenme reaksiyonu daha önemlidir. Polistirenin aromatik halkasına açil (-COCH₃), karboksil (-COOH) gibi grupların bağlanması hem polimerin fiziko-kimyasal özelliklerinin iyileşmesini, hem de açil grubundan bir çok dönüşüm reaksiyonlarının yapılmasını, yeni fonksiyonel gruplu polimerlerin sentez imkanlarını sağlamaktadır.

Literatür araştırmalarından görüldüğü gibi polistirenin alifatik ve aromatik halkasından gerçekleşen kimyasal modifikasyon sonucunda elde edilen modifiye polistirenlerden fenil halkasında yapılan kimyasal modifikasyon reaksiyonları büyük öneme sahip olmaktadır. Kimyasal modifikasyon reaksiyonlarının çoğunlukla PS'nin aromatik halkasında meydana geldiği görülmektedir. Öyle ki, polistirenin aromatik halkasına çeşitli polifonksiyonel grupların bağlanması, polistirenin bazı eksik özelliklerinin iyileştirilmesine ve polimerin yeni özellikler kazanmasına sebep olmaktadır. PS yüksek dielektrik ve yüksek sertliğe sahiptir fakat sıcaklığa ve darbeye karşı dayanımı az olup metallere karşı da adhezyon özelliği yoktur. Bu nedenden dolayı yüksek fiziko-mekanik, termal, adhezyon vb. özelliklere sahip polimerler sentezi aromatik halkaya bazı fonksiyonel grupları bağlamakla elde edilebilir.

2.4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Lin ve Juang (2005) tarafından iminodiasetik asit fonksiyonel gruplarına sahip olan stiren bazlı Chelex 100 ve Amberlite IRC 748 iyon değiştirici reçineler, sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için kullanıldı. Kesikli reaktör deneyleri pH:1-5 aralığında, 15-45 °C'de, metal konsantrasyonu 0,8-10,5 mol/m³ arasında değişen çözeltilerle Na formundaki reçineler kullanılarak yapıldı. pH ve sıcaklık değerinin artmasıyla Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyon değişiminin de arttığı görüldü. Benzer şartlar altında IRC 748 reçinesiyle değişen metal iyonlarının miktarı Chelex 100 reçinesiyle değişen iyon miktarından daha fazla olduğu tespit edildi. 25 °C'de maksimum metal değişimi Cu-Chelex 100, Cu-IRC 748 ve Zn-IRC 748 sistemleri için sırasıyla 0,88 mol/kg (pH_e 2,5), 1.10 mol/kg (pH_e 2,5) ve 0,43 mol/kg (pH_e 3,5) olarak bulundu.

Rengaraj ve ark. (2007) stiren-divinilbenzen kopolimerlerinden oluşan Amberjet 1500H ve Ambersep 252H sentetik iyon değiştiricileri ile Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmalar 10–20 mg/L metal konsantrasyonunda ve pH 5,8'deki çözeltilerle yapılmıştır. Deney verilerinin değerlendirilmesinde Freundlich, Langmuir, Redlich Perterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich eşitlikleri kullanılmıştır. Her bir izoterm için sabitleri hesaplamış, aynı şartlar altında ve oda sıcaklığında maksimum iyon değişiminin Amberjet 1500H reçinesi için 24,57 mg/g ve Ambersep 252H reçinesi için ise 11,7412 mg/g olduğu bulunmuştur.

Pehlivan ve Altun (2006) sülfö grupları taşıyan stiren divinilbenzen bazlı asidik katyon değiştirici reçine olan Dowex 50 W-X8 reçinesini kullanarak Cu, Zn, Ni, Cd ve Pb metal iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmış ve sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için seçici bir iyon değiştirici olduğu belirlenmiştir. İyon değişimine pH, sıcaklık, temas süresi ve adsorban miktarının etkisi kesikli reaktör deneyi ile incelenmiştir. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} için maksimum geri kazanım yaklaşık %97 ve Pb^{2+} için yaklaşık %80 olarak pH 8-9'da bulunmuştur. Adsorplanan metal iyonunun miktarı Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} için sırasıyla 4,1; 4,6; 4,7; 4,8 ve 4,7 miliekivalent/g kuru reçine olarak hesaplanmıştır. Dowex 50W-X8 reçinesinin

iyonlara göre seçicilik sırası: $Pb > Cd > Cu > Zn > Ni$ şeklindedir. Reçinedeki $-SO_3H$ grubunun seçiciliği iyon değişiminde kullanılan metalin iyonlaşma derecesi, değeri ve atom numarasıyla artmaktadır. Çalışmada Freundlich ve Langmuir izotermleri uygulanmış ve Langmuir tipi izotermin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Roy ve ark. (2003) tarafından stiren divinilbenzen kopolimerinin modifikasyonu ve ditiyokarbamat gruplarının bağlanmasıyla yeni bir şelat reçine sentezlendi. Poliditiyokarbamat reçinesi IR, termal ve elementel olarak analiz edildi. Sorbentlerin analitik karakteristikleri değerlendirildi ve Cu, Ni, Pb, Fe, As ve Mn için optimum adsorpsiyon şartları belirlendi. Reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Ni^{+2} için 37mg/g, Cu^{+2} için 35 mg/g, Fe^{+3} için 29 mg/g, Pb^{+2} için ise 23 mg/g olarak bulundu. Metal iyonlarının uzaklaştırılması için optimum pH'lar ise Ni^{+2} için pH:3-5, Cu^{+2} için pH:5, Fe^{+3} için pH:4 ve Pb^{+2} için pH: 4-5'dir. Sentezlenen reçinenin diğer bilinen şelat polimerlerle karşılaştırıldığında yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görüldü.

Maria ve ark. (2001) akrilonitril bazlı reçineyi farklı şelatlaştırıcı gruplar elde etmek için kimyasal olarak modifiye etmişlerdir. Reçine akrilonitril (AN) ile divinilbenzenin (DVB) süspansiyon kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu reçinenin siyano gruplarının kimyasal modifikasyonu, amidoksim, amidrazon ve okzazolin grupları elde edilmek üzere sırasıyla hidroksilamin, hidrazin ve etanolaminle yapıldı. Kopolimerler ve modifiye edilmiş reçineler yüzey alanı, yoğunluk, ortalama gözenek çapı ölçümleri, elementel analiz, FTIR, optik ve elektronik mikroskop kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmada modifiye edilen ve edilmeyen reçinelerle sulu çözeltilerden Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} metallerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Sonuç olarak siyano grup içeren reçinenin kimyasal olarak modifikasyonunun ve düşük maliyetli modifiye reçinenin metal iyonları için etkili bir sorbent olarak kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

Kramer ve Dunsch (1998) stiren-maleik asit (SMA) kopolimeriyle iki değerlikli metal iyonlarının etkileşimini incelemiştir. SMA kopolimerleriyle Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının kompleks oluşum sabitlerini değerlendirmek için voltametri ve UV-VIS spektroskopisi kullanıldı. Civa elektrot üzerindeki polimerin adsorpsiyon çalışması, SMA'nın Cu^{2+} iyonlarıyla güçlü bağlar kurarken Zn^{2+} ile daha zayıf bağlar kurduğunu göstermiştir. Polimer çözeltilerindeki Ni^{2+} voltametrik davranışı kompleksten farklı bulunmuştur. Cu^{2+} ve Zn^{2+} polimer komplekslerinin oluşum sabitleri tek tabakalı komplekslerin oluşumuyla karşılaştırıldığında daha büyüktür.

Kumar ve ark.(2000) Amberlite XAD-2 polistiren- divinilbenzen reçinesinin benzen halkasıyla o-aminofenol kullanarak dayanıklı bir şelat reçine sentezlediler. Şelat reçine elementel, termogravimetrik ve IR ile karakterize edildi. Reçine Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının ön derişimlenme işlemi için kullanıldı. Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb için optimum pH'lar sırasıyla 6,2- 7,4; 5,6- 7,2; 5,6- 9; 6- 9; 5,7- 7; 5- 6 olarak bulundu. Metal iyonlarının %91-98 geri kazanımla HNO_3 kullanılarak desorpsiyonu yapıldı. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb için sırasıyla 3,37; 3,42; 3,29; 3,24; 2,94 ve 3,31 mg/g reçine olarak bulundu. Çalışmada NaF, NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 ve Na_3PO_4 bileşiklerinin adsorpsiyona etkisi de incelendi ve tüm metaller için bileşiklerin $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ 'e kadar derişiminin uygun olduğu tespit edildi. Metot kuyu sularının Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb içeriğinin belirlenmesi için uygulandı.

Saxane ve Singh (1997) Amberlite XAD-2'ye Pirokatehol Mor ile fonksiyonel gruplar bağladı. Elde edilen reçine elemental analiz, TGA ve IR ile karakterize edildi. Reçine Zn, Cd, Pb ve Ni iyonlarının ön derişimlenme işleminde kullanıldı. Zn, Cd, Pb ve Ni'in değerleri AAS ile belirlendi. Zn, Cd, Pb ve Ni için optimum adsorpsiyon pH'sı sırasıyla 5, 5-7, 4 ve 3 olarak bulundu. Dört metalin desorpsiyonunda üç metal için 4M HNO_3 , Zn için ise 4M HCl kullanıldı. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi Zn, Cd, Ni ve Pb için sırasıyla 1410, 1270, 620, 1360 $\mu\text{g/g}$ reçine olarak belirlendi. Yapılan çalışmada F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} iyonlarının adsorpsiyona etkisi de incelendi. Metot kuyu sularının Zn, Ni ve Pb içeriğinin belirlenmesi için uygulandı.

Sing ve Yu (1998) sentetik bir katyon değiştirici reçine olan Dowex 50X8–200 reçinesi ve mantar lifleri ile sulu çözeltilerdeki Cu^{+2} kationunun adsorpsiyonunu araştırmıştır. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli etkenin pH olduğunu ve optimum pH:6 olduğunu belirtmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini mantar lifleri için 3.905 mg/g, sentetik reçine için ise 1.04 mg/g Cu olarak bulmuştur.

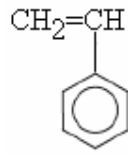
Bulut ve ark.(2007) yapıkları bir çalışmada stiren-divinilbenzen kopolimer yapılı olan ticari Amberlite XAD–2000/diethyldithiocarbamate (DDTC) reçinesini kullanarak Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} metallerinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Pb, Ni ve Co için 5.63, 5.40, 4.80, 4.76, 4.41, 6.42, 3.80 ve 6.08 mg/g olarak bulmuşlardır.

Literatür araştırmalarından görüldüğü gibi yapısında aktif polifonksiyonel gruplar bulunduran polimerler, özellikle açıl-, karboksil- gibi fonksiyonel gruplar bulunduran stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenler yüksek fiziko-mekanik, agresif şartlarda yüksek adhezyon, antikorozyon özelliklere sahip polimer materyallerin elde edilmesinde büyük öneme sahiptirler. Bunları dikkate alarak, tez çalışmasında stirenin doymamış asitlerle kopolimerizasyonu ve polistirenin çeşitli organik anhidritlerle katyonik katalizörlüğünde kimyasal modifikasyonu yapılmakta, yapısında aktif karboksil grubu bulunduran stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin sentezlenmesi, kullanılan modifikatörlerin yapısının sentezlenen polimerlerin fiziko-mekanik, termal, agresif şartlarda kaplama özelliklerine etkilerinin araştırılması ve kullanım alanlarının belirlenmesi amaçlanmaktadır.

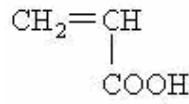
3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal, Cihaz ve Malzemeler

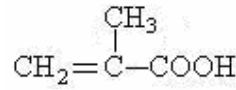
Yapılan çalışmada stiren (St), akrilik asit (Aa), metakrilik asit (Ma), polistiren (PS) (Mn: 500.000, 350.000), ftalik anhidrit (FA), suksinik anhidrit (SA), maleik anhidrit (MA), kloroform, etanol, metanol, toluen, 1,4 dioksan, bortriflorürdietenler ($\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$), benzoil peroksit kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca KOH, NaOH, HCl, NaCl, KCl, fenolftalein, metil kırmızısı vb. kimyasal maddeler kullanılmıştır.



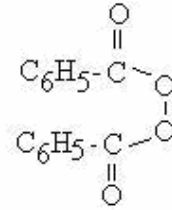
Stiren



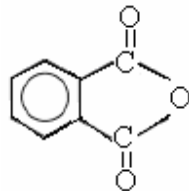
Akrilik asit



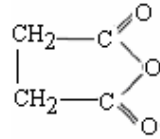
Metakrilik asit



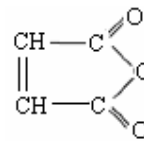
Benzoil peroksit



Ftalik anhidrit



Suksinik anhidrit

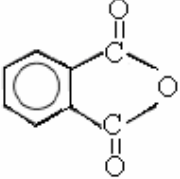
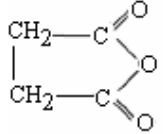
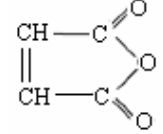
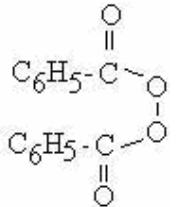


Maleik anhidrit

 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Bortriflorürdietenler

Kullanılan kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri

	Hammaddeler	M _n , g/mol	Erime Noktası, °C	Kaynama Noktası, °C
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Stiren</p>	104	-31	145.2
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Akrilik ait</p>	72	13	141.6
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ <p>Metakrilik asit</p>	86	15	163
4	 <p>Ftalik anhidrit</p>	148	130-133	284
5	 <p>Suksinik anhidrit</p>	100	118-120	261
6	 <p>Maleik anhidrit</p>	98	52-54	200
7	 <p>Benzoil peroksit</p>	242.23	Parçalanma Noktası 70-80 °C	
8	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	142	-60	126

FT-IR Spektrofotometresi (Perkin Almer 1605)
 Sertlik Tayin Cihazı(Shore Durometer)
 VİCAT Yumuşama Noktası Tayin Cihazı
 Çekme-Basma Tayin Cihazı
 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Unicam 929)
 Elektronik Terazi (Chyo J-L–180 Model)
 Vakumlu etüv (Nüve EV 018), etüv (Nüve FN 500)
 Oswald viskozimetresi,
 Isıtıcıly manyetik karıştırıcı,
 Sıcaklık kontrollü su banyosu,
 Çalkalayıcı

Deneylerde üç boyunlu balon, geri soğutucu, büret, balon joje, erlen, beher, huni, termometre, baget, pipet, petri kabı, havan, mezür, damlalık vb. gerekli malzemeler kullanılmıştır.

3.2. Sentez ve Analizler

3.2.1. Stiren Kopolimerlerinin Sentezi

Stiren (0.09 mol), akrilik asit (0.01 mol) (Aa) ve çözücü olarak 1,4 dioksandan (10 ml) gerekli miktarlarda bir balona konularak oda sıcaklığında çözüldü. Stiren ve Aa'in toplam kütlelerinin % 0,5'i kadar saflaştırılmış benzoil peroksit katalizörü ortama ilave edildi. Katalizör ilavesinden sonra karışım 1,4 dioksanın kaynama noktasına yakın 95 °C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile donatılmış sistemde 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon sıcaklığı deney süresince kontrollü ısıtıcı yardımıyla sabit tutuldu. 4 saat sonra oluşan stirenin Aa kopolimerleri 9/1, 8/2 mol oranlarında sentezlenen etanol ile, 7/3, 6/4, 5/5 mol oranlarında sentezlenenler ise toluenle çöktürüldü. Oluşan kopolimerler süzülerek önce açık havada sonra vakumlu etüvde 60 °C'de 5 saat kurutuldu.

Stiren/Metakrilik asit (Ma) kopolimerleri de aynı oranlarda benzer şekilde sentezlendi.

Benzoil peroksitin saflaştırılması ise şu şekilde yapılmıştır. Benzoil peroksit minimum miktarda kloroformda çözüldü, süzüldü ve süzüntü kloroform miktarının iki katı hacimdeki buzlu su ile soğutulmuş etil alkole döküldü. Çöken kristaller süzülerek oda sıcaklığındaki vakumlu etüvde kurutuldu.

3.2.2. Modifiye Polistirenlerin Sentezi

500 ml'lik bir balon içerisine polistirenin çözücüsü olarak kloroformdan (CHCl_3) belli bir miktar (V_1) ilave edildi. Daha sonra bu balona 26 g (0,25 mol) polistiren ve çözücünün geri kalan kısmı (V_2) ($V_1+V_2= 200$ ml) ilave edilerek laboratuvar sıcaklığında karışım sürekli magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak polistirenin tamamen çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra polistirenin kütlece %20'si kadar anhidrit ezilerek toz hale getirilmiş bir şekilde ortama eklendi. Karışım tamamen çözüldükten sonra anhidrite göre 1/1 mol oranında $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörü balon içerisindeki karışım içerisine yavaş yavaş ve damla damla ilave edildi. Katalizörün ilavesinden sonra karıştırmaya 25 °C'de 2 saat kadar devam edildi. 2 saat sonra balon içindeki karışım bir behere alındı ve oluşan modifiye polistiren (MPS) etil alkol ile çöktürüldü. Çöktürülen MPS önce laboratuvar ortamında sonra vakumlu etüvde 4–5 saat 60 °C'de kurutuldu.

3.2.3. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin Asit Sayılarının Tayini

Sentezlenen karboksil gruplu stiren kopolimerlerinden ve modifiye polistirenlerden 0,1 g alınarak 1,4 dioksanda çözüldü, üzerine 20 ml 0,1N KOH çözeltisi ilave edildi. Sonra geri soğutucu altında 100°C'de 3 saat kaynatıldı. Soğutulduktan sonra ortamda reaksiyona girmeden kalan KOH'in fazlası 0,1N HCl ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edildi. Modifiye polistirenlerin asit sayıları aynı yöntemle, çözücü olarak toluen kullanılarak 120 °C'de tayin edildi.

Reaksiyona giren KOH miktarından, polistirene bağlanan karboksil grubu (COOH) miktarı aşağıdaki gibi hesaplandı.

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

V_1 : İlave edilen KOH hacmi (ml)

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi

V_2 : Titrasyonda harcanan HCl hacmi (ml)

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi

m: Numune miktarı (g)

A.S. : Asit sayısı (mgKOH/g)

$$\%COOH = \frac{[N_1V_1 - N_2V_2] \cdot 10^{-3} \cdot 45 \cdot 100}{m}$$

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)

45: COOH' in molekül kütlesi, (g/mol)

3.2.4. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin Molekül Kütlesi Tayini

Polimerlerin molekül kütlesi tayini viskozimetrik metotla 25 °C'de Oswald viskozimetresi kullanılarak yapıldı. Ölçümlere başlamadan önce viskozimetre sırasıyla kromik asit, saf su ve alkolle yıkanarak etüvde kurutuldu.

Tayinde ilk önce 10 ml çözücünün (dioksan/toluen) akış süresi viskozimetre ile ölçüldü ve değeri not edildi (t_1). Daha sonra polimer çözeltisinin (%1'lik) akış süresi aynı viskozimetrede ölçülerek değeri not edildi (t_2). Bu iki değer yardımıyla nisbi vizkozite (η_{nisbi}) hesaplandı. η_{nisbi} yardımıyla molekül kütle çizelgesinden karakteristik vizkozite $[\eta]$ hesaplandı. Elde edilen karakteristik vizkozite $[\eta]$ kullanılarak polimerlerin molekül kütleleri Mark-Hauwink denkleminde hesaplandı.

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

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$$

$$\log M = (\log [\eta] - \log K) / \alpha$$

M: polimerlerin mol kütlesi

K ve α : Polimer-çözücü sistemi için 25°C'deki sabitler

$[\eta]$: karakteristik viskozite

3.2.5. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin Molekül Yapısı

Sentezlenen kopolimer ve modifiye polimer numunelerinin molekül yapısının tayininde, deneysel olarak hesaplanan % COOH ve ortalama molekül kütlesi verilerinden yararlanıldı.

3.2.6. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin Adhezyon-Antikorozyon Özellikleri

Sentezlenen kopolimer ve modifiye polistirenlerin uygun çözeltileri (%1'lik) hazırlandı. Çelik metal plakaların tüm yüzeyi polimer çözeltileri ile homojen bir şekilde 100–120 μm kalınlığında kaplandı. Kaplanmış plakalar oda sıcaklığında kurutuldu.

Kaplamaların adhezyon özelliklerinin incelenmesi için ‘Lattice notch’ metodu kullanıldı. Metoda göre polimerle kaplanan metal plakaların üzerindeki kaplama kısmı 3x3 mm ebadında kareler oluşturacak şekilde maket bıçağı ile kesilir ve üzerine bir bant yapıştırılıp bant kuvvetle çekilir. Toplam kare sayısından (a) kopan karelerin sayısı (b) çıkarılarak, metal yüzeyinde kalan karelerin sayısının toplam kare sayısına (a) oranı % adhezyon olarak kabul edilir.

$$\% \text{ Adhezyon} = \left(\frac{a - b}{a} \right) \times 100$$

Kaplamaların antikorozyon özelliklerinin incelenmesi için polimer çözeltisiyle kaplanan metal plakaların bir tanesi açık atmosferde tutularak diğerleri ayrı ayrı saf su, %3'lük NaCl, %10'luk NaOH, %10'luk H₂SO₄ çözeltileri içerisine daldırıldı. Kaplanan metal plakalar atmosfer, saf su ve NaCl, NaOH, H₂SO₄ çözelti ortamlarında 15 gün süreyle bekletildi. Kaplamaların bu şartlardaki dayanımları çıplak göz ile günlük kontrol edilerek incelendi.

3.2.7. Kopolimer ve Modifiye Polistirenlerin FT-IR Analizi

Sentezlenen kopolimer ve modifiye polimer numuneleri çözücülerinde çözülüp, ince bir film tabakası halinde kurutulduktan sonra yapısı FT-IR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. FT-IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak, her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

3.2.8. Modifiye Polistirenlerin Çekmede Kopmaya Karşı Direnci ve Basma Dayanımları

Modifiye polistirenlerin çekme ve basma dayanımları yapılabilmesi için sentezlenen numuneler basınçlı enjeksiyon kalıplama makinası yardımıyla standartlara uygun kalıplara 170–180°C’de basıldı. Daha sonra bu numunelerin çekme basma test cihazında analizleri yapıldı.

3.2.9. Modifiye Polistirenlerin Yumuşama Noktasının Tayini

Analiz için hazırlanan numuneler cihazın gliserinle dolu kısmına daldırılarak numunelere 1 mm iğne batana kadar ısıtma yapıldı. Numuneye iğnenin 1 mm battığı andaki sıcaklık VİCAT'a göre yumuşama sıcaklığı olarak kaydedildi.

3.2.10. Modifiye Polistirenlerin Sertliklerinin Tayini

Sertliği ölçülecek numuneler Shore-Durometre cihazına yerleştirildi ve en az 3 kez numunelere sertlik için kuvvet uygulandı ve bu 3 değerın ortalaması maddenin sertliği Shore-D değeri olarak alındı.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında maksimum asit sayısına sahip olan, toz hale getirilmiş modifiye polistirenler ve stiren kopolimerleri adsorban olarak kullanıldı. Kimyasal olarak $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, KNO_3 , HCl, NaOH ve saf su kullanıldı.

3.3.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Cu^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının ölçümleri için 500 ppm hazırlanan stok çözeltilerden gerekli seyreltme işlemleri yaparak değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanıldı. İyon şiddetini ayarlamak için adsorpsiyon çözeltilerine 0,01 M olacak şekilde KCl ve KNO_3 ilave edildi. pH ayarlamaları için HCl ve NaOH kullanıldı.

3.3.2. Metal Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi

0,1 g adsorban örnekleri 100 ml'lik erlenlere tartıldı. Adsorbanların üzerine konulacak metal çözeltilerinin pH'sı HCl ve NaOH kullanarak pH-metre ile 2, 3, 6 ve 8 civarına ayarlandı ve 20 ppm'lik metal çözeltilerinden 50 ml konuldu. Oda sıcaklığında çalkalayıcı ile 4 saat çalkalandı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Süzülen numunelerin metal içeriği AAS de belirlendi. % adsorpsiyona karşı pH değişim grafikleri çizilmiştir.

3.3.3. Adsorpsiyona Metal İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

0,1 g adsorbanlar 100 ml'lik erlenlere tartılarak üzerlerine uygun pH'lardaki 5, 10, 15, 20, 30 ve 40 ppm konsantrasyonlarındaki metal çözeltilerinden 50 ml ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 4 saat çalkalandı ve dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapılarak süzüntülerin AAS'de metal içeriği belirlendi. Konsantrasyon değişimi ile metal adsorpsiyondaki değişim grafiğe geçirilmiştir.

3.3.4. Adsorpsiyona Zamanın Etkisi

0,1 g adsorbanlar 100 ml'lik erlenlere tartılarak üzerlerine uygun pH'lardaki 5 ppm'lik metal iyonu çözeltilerinden 50 ml ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 0, 30, 60, 120 ve 240 dakika sürekli çalkalandı. Her birinin süresi dolduğunda süzme işlemi yapılarak süzüntülerin AAS'de metal iyonu içeriği belirlendi. Zamana karşı çizilen metal adsorpsiyonu grafiklere geçirilmiştir.

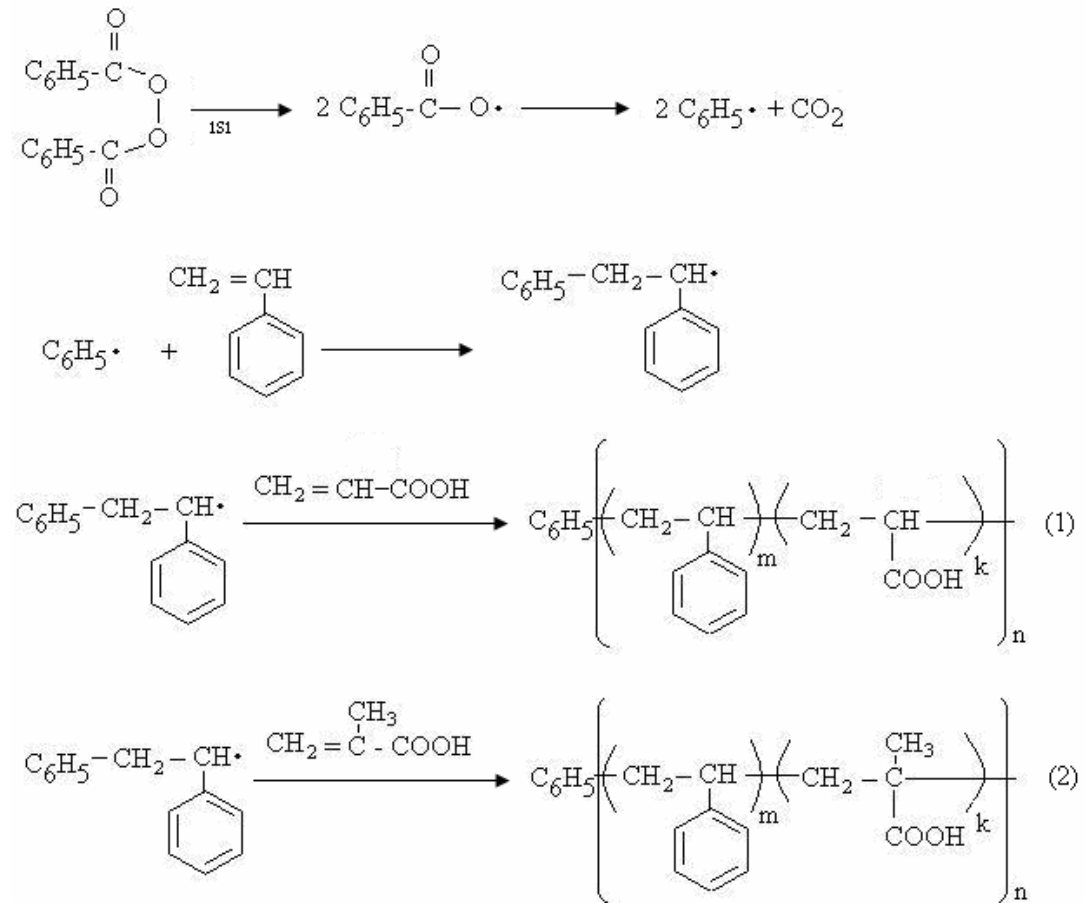
3.3.5. AAS ile Çalışma Dalga Boyları

Ölçümler atomik absorpsiyon spektrometresinde hava asetilen alevinde ve Cu:324,8, Zn:213,9 dalga boylarında yapıldı.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1. Stiren-Akrilik Asit ve Stiren-Metakrilik Asit Kopolimerleri

Elde edilen stiren-akrilik asit (1) ve stiren-metakrilik asit (2) kopolimerlerinin sentez mekanizması aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 4.1. St-Aa ve St-Ma kopolimerlerinin sentez mekanizması

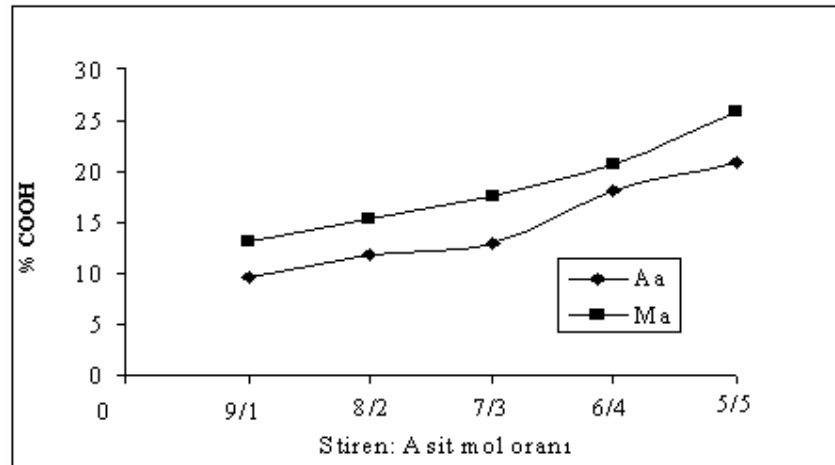
4.1.1 Stiren Kopolimerlerinin Asit Sayılarının Tayini

Değişik mol oranlarında sentezlenen stiren-akrilik asit (St-Aa) ve stiren-metakrilik asit (St-Ma) kopolimer numuneleri için asit sayıları tayin edildi ve elde edilen veriler her iki kopolimer için Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Kopolimerdeki Stiren:Asit mol oranı – asit sayısı ilişkisi

Kopolimerde Stiren:Asit Mol oranı	St-Aa Kopolimeri		St-Ma Kopolimeri	
	Asit sayısı, mgKOH/g	COOH, %	Asit sayısı, mgKOH/g	COOH, %
9:1	122,5	9,7	152,5	13,1
8:2	148,44	11,9	190,7	15,3
7:3	168,25	13	217,5	17,5
6:4	220	18	256,9	20,7
5:5	262	21	322,2	25,9

Çizelge 4.1’de kopolimerizasyonda kullanılan asitlerin stirene göre mol oranı arttıkça kopolimerin asit sayısının arttığı görülmektedir. En yüksek asit yüzdeleri ise her iki kopolimerde de Stiren:Asit = 5:5 mol oranlarında olduğu tespit edilmiş ve asit sayısı %’leri sırasıyla St-Aa kopolimerinde %21, St-Ma kopolimerinde ise %25,9 olarak hesaplanmıştır. Kopolimerlerdeki stiren asit mol oranı değiştikçe asit miktarındaki değişme Şekil 4.2’de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.2. Kopolimerdeki Stiren:Asit mol oranı - % COOH ilişkisi

4.1.2. Stiren Kopolimerlerinin Molekül Kütlelerinin Tayini

Stirenin her iki asitle değişik mol oranlarında sentezlenen kopolimerleri için ortalama molekül kütleleri viskozimetrik metotla hesaplandı. Kopolimerlerin ortalama molekül kütlesi tayini sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Stiren:Ma=5:5 oranı için kopolimerin molekül kütlesi hesaplaması aşağıda verilmiştir. Diğer mol oranlarında sentezlenen kopolimerlerin molekül kütleleri de benzer şekilde hesaplanmıştır.

$$\eta_{\text{nisbi}} = t_p / t_{\text{ç}}$$

t_p = kopolimer çözeltisinin akış süresi ortalaması

$t_{\text{ç}}$ = 1,4 dioksanın akış süresi ortalaması

$$\eta_{\text{nisbi}} = 1,5515$$

Nisbi vizkozite ve çizelge yardımıyla karakteristik vizkozite $[\eta]$ aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$[\eta] = 0,4659 - (0,4659 - 0,4623)/5$$

$$[\eta] = 0,4652 \text{ bulunur.}$$

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

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$$

$$\log M = (\log [\eta] - \log K) / \alpha$$

M: kopolimerin molekül kütlesi

K ve α : 25°C'da PS'nin dioksandaki sabitleri (K: $4,52 \cdot 10^{-4}$, α : 0,62)

$$\log M = (\log 0,4652 - \log 4,52^{-4}) / 0,62$$

$$\log M = 4,85887$$

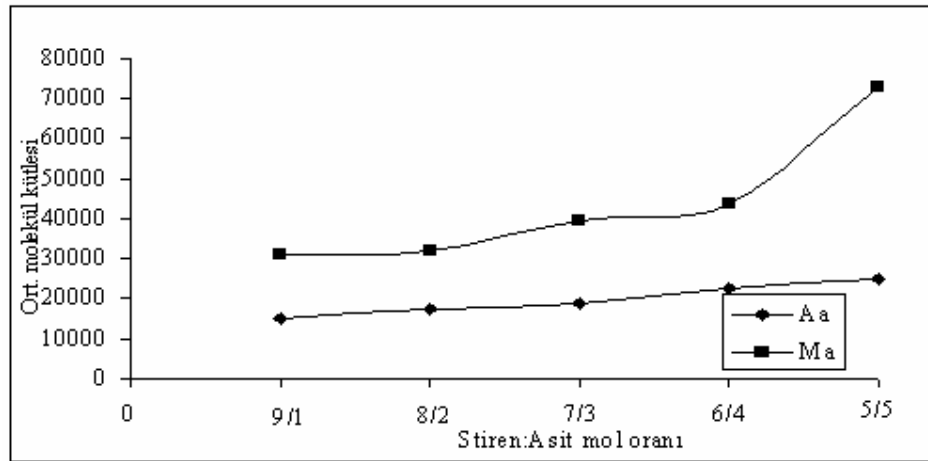
$$M = 72555 \text{ g/mol}$$

Stiren-akrilik asit ve stiren-metakrilik asit kopolimerlerinin molekül kütlesi tayini sırasında kullanılan veriler ve hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Stiren-Aa ve Stiren-Ma kopolimerlerinin molekül kütleleri

Kopolimerde Stiren:Asit Mol oranı	St-Aa Kopolimeri			St-Ma kopolimeri		
	η_{nisbi}	$[\eta]$	Molekül kütlesi, g/mol \bar{M}_n	H_{nisbi}	$[\eta]$	Molekül kütlesi, g/mol \bar{M}_n
9:1	1,19	0,17	14789	1,27	0,26	30624
8:2	1,21	0,19	17378	1,29	0,27	31622
7:3	1,22	0,20	18801	1,31	0,28	39512
6:4	1,25	0,22	22387	1,39	0,34	43561
5:5	1,26	0,23	24547	1,55	0,46	72555

Çizelge 4.2'ye göre stirenin metakrilik asitle kopolimerlerinin molekül kütleleri aynı reaksiyon şartlarında sentezlenen stiren akrilik asitle kopolimerinin molekül kütesinden daha fazla olduğu görülmektedir. Fakat her iki kopolimerizasyonda stiren: asit mol oranı 9:1'den 5:5'e kadar arttıkça, sentezlenen kopolimerlerin molekül kütlelerinin de artmakta olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. Kopolimerdeki stiren:asit mol oranı - molekül kütlesi ilişkisi

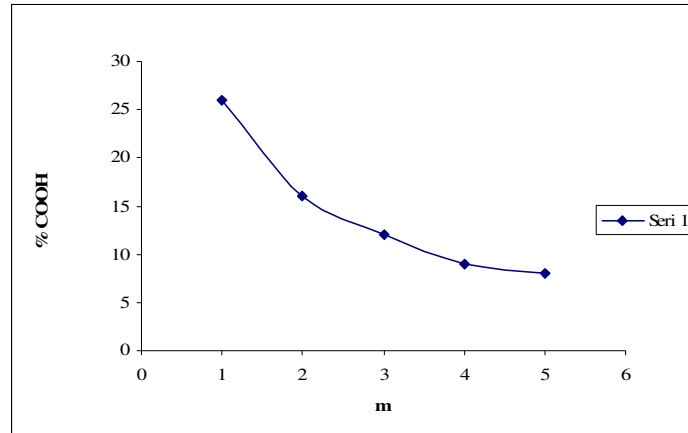
4.1.3. Stiren Kopolimerlerinin Molekül Yapısının Bulunması

Değişik mol oranlarındaki stiren-Aa(Ma) kopolimer numunelerinin molekül yapısının bulunması için kopolimerlerin yapısında tayin edilen %COOH ve molekül kütlesi değerlerinden yararlanıldı (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Kopolimerlerin yapısındaki % COOH ve molekül kütleleri

Kopolimerde Stiren:Asit Mol oranı	St-Aa Kopolimeri		St-Ma Kopolimeri	
	% COOH	Molekül kütlesi \bar{M}_n	% COOH	Molekül kütlesi \bar{M}_n
9/1	9,7	14789	13,1	30624
8/2	11,9	17378	15,3	31622
7/3	13	18801	17,5	39512
6/4	18	22387	20,7	43561
5/5	21	24547	25,9	72555

Şekil 4.4’de stiren-akrilik asit kopolimeri için teorik kalibrasyon m- %COOH grafiği görülmektedir. Bu grafik yardımıyla deneyde bulunan %COOH’lara karşılık gelen m sayıları bulunur.



Şekil 4.4. Teorik %COOH ve m grafiği

Stiren-metakrilik asit kopolimerinin molekül yapısı da yine kalibrasyon grafiği çizilerek aynı yöntemle bulunmuş olup her iki kopolimer için sonuçlar ve molekül yapıları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5’te verilmektedir.

Çizelge 4.4. Kopolimerler için m, k ve n sayıları

Kopolimer Stiren:Asit Mol oranı	St - Aa Kopolimeri				St -Ma Kopolimeri			
	% COOH	m	k	N	%COOH	m	k	n
9/1	9,7	4	1	30	13,1	2	1	104
8/2	11,9	3	1	45	15,3	2	1	107
7/3	13	3	1	49	17,5	2	1	134
6/4	18	2	1	80	20,7	1	1	229
5/5	21	1	1	139	25,9	1	1	381

Kopolimer Stiren:Asit Mol oranı	S-Aa Kopolimerinin Molekül Yapısı	S-Ma Kopolimerinin Molekül Yapısı
9/1	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_4 \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{30}$	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_2 \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_{104}$
8/2	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_3 \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{45}$	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_2 \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_{107}$
7/3	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_3 \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{49}$	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_2 \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_{134}$
6/4	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_2 \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{80}$	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right) \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_{229}$
5/5	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_2 \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_{139}$	$\left[\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right) \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_{381}$

Şekil 4.5. Kopolimerlerde tekrarlanan birimler ve sayıları

Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi stirenin doymamış organik asitlerle kopolimerizasyonundan sentezlenen kopolimerlerin molekül yapıları kullanılan asitlerin aktifliğine bağlı olarak değişmekte olup, metakrilik asitle sentezlenen kopolimerlerin molekül kütlelerinin daha büyük olması, bu nedenle de tekrarlanan birimlerin sayısının artmakta olduğu belirlenmiştir.

4.1.4. Stiren Kopolimerlerinin Adhezyon ve Antikorozyon Özellikleri

Değişik mol oranlarında sentezlenen kopolimerlerle kaplanmış metal plakalarının antikorozyon ve adhezyon özellikleri incelendi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmektedir.

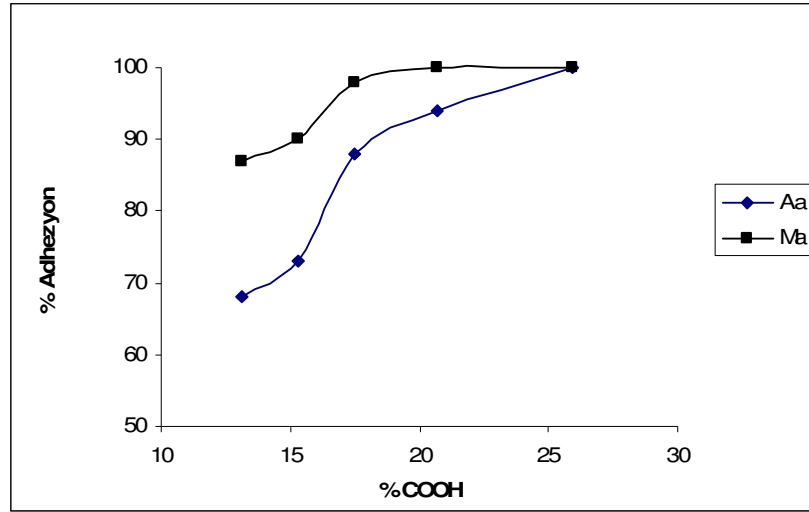
Çizelge 4.5. Kopolimerlerin adhezyon ve antikorozyon özellikleri

Kopolimer Stiren:Asit Mol oranı	Stiren Akrilik asit Kopolimeri						Stiren Metakrilik asit Kopolimeri					
	%	Antikorozyon					%	Antikorozyon				
		Adhezyon	%3 NaCl	%10 NaOH	%10 H ₂ SO ₄	Su		Hava	Adhezyon	%3 NaCl	%10 NaOH	%10 H ₂ SO ₄
9:1	68	++	+-	++	++	++	87	++	+-	++	++	++
8:2	73	++	+-	++	++	++	90	++	+-	++	++	++
7:3	88	++	+-	++	++	++	98	++	+-	++	++	++
6:4	94	++	+-	++	++	++	100	++	+-	++	++	++
5:5	100	++	+-	++	++	++	100	++	+-	++	++	++

++ : çok iyi , +- : orta , -: kötü

Çizelge 4.5'ten görüldüğü gibi çalışılan tüm mol oranlarında elde edilen stiren akrilik asit kopolimerlerinin adhezyon özellikleri kopolimer içerisindeki akrilik asitin mol oranı arttıkça %68'den %100'e artarken, stiren metakrilik asit kopolimerlerinin adhezyon özellikleri kopolimer içerisindeki asit oranı arttıkça %87'den %100'e doğru artmıştır. Kopolimerin yapısındaki akrilik ve metakrilik asitin mol oranı arttıkça kopolimerlerdeki asit miktarı da artmaktadır. Kopolimerlerin yapısındaki karboksilik asitin miktarı arttıkça kopolimerlerin adhezyon özellikleri artmaktadır. Şekil 4.6'da stiren kopolimerleri için adhezyon özelliğinin asit miktarıyla değişimi gösterilmektedir.

Kopolimerlerin korozif şartlara karşı antikorozyon özellikleri ise her iki kopolimerlerde de oldukça yüksektir. Sentezlediğimiz kopolimerlerin korozif şartlara karşı dayanımları mükemmeldir.



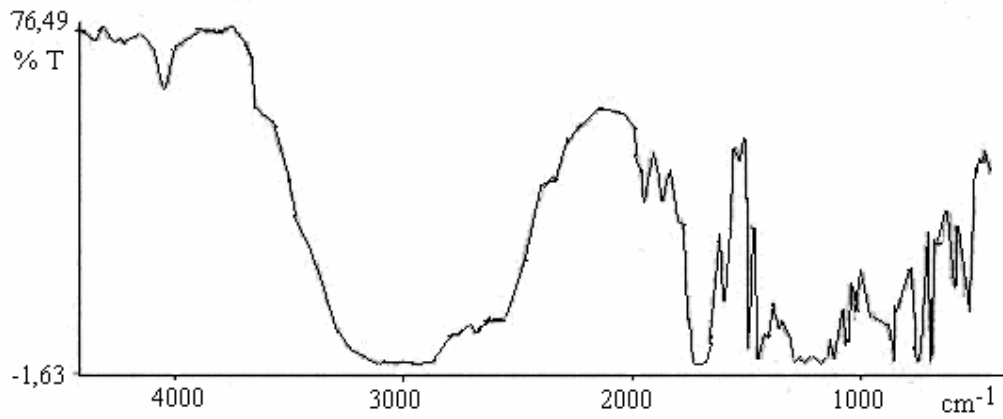
Şekil 4.6. Stiren kopolimerlerinin % Adhezyon- %COOH grafiği

4.1.5. Stiren Kopolimerlerinin FT-IR Analiz Sonuçları

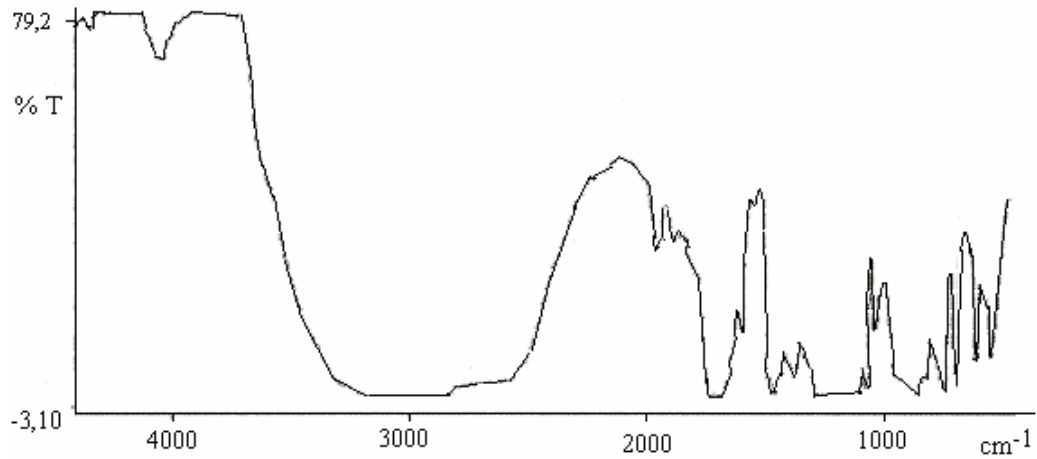
5:5 mol oranındaki St-Aa ve St-Ma kopolimerlerinin molekül yapısı FT-IR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır. Çizelge 4.6'da ise FT-IR spektrumunda görülen bantlar verilmiştir.

Çizelge 4.6. Stiren kopolimerlerinin FT-IR spektrumunda görülen pikler

	St-Aa	St-Ma
1	4037	4040
2	3024	3030
3	2915	2914
4	1935	1935
5	1868	1868
6	1724	1715
7	1590	1588
8	1500	1450
9	1270	1300
10	1024	1024



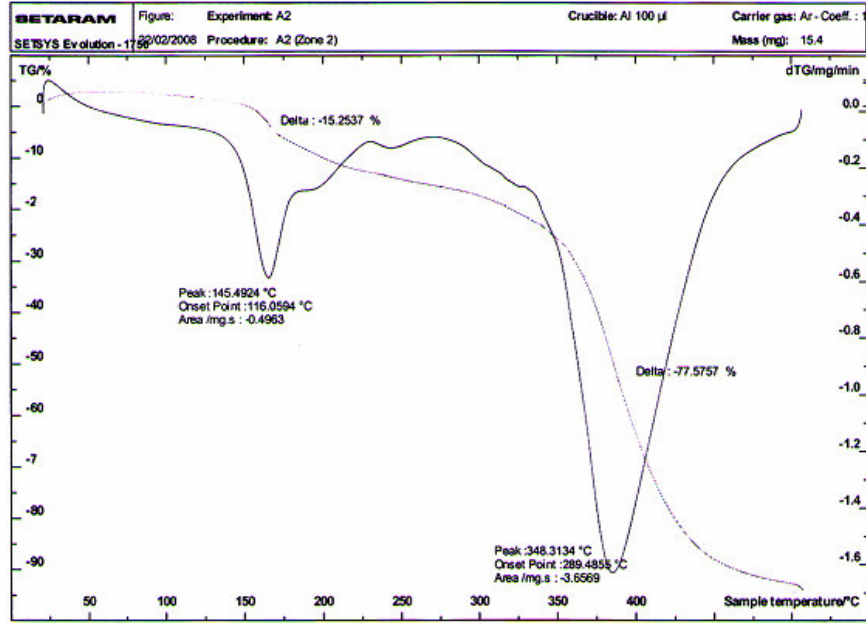
Şekil 4.7. 5/5 mol oranında sentezlenen stiren akrilik asit kopolimerinin FT-IR spektrumu



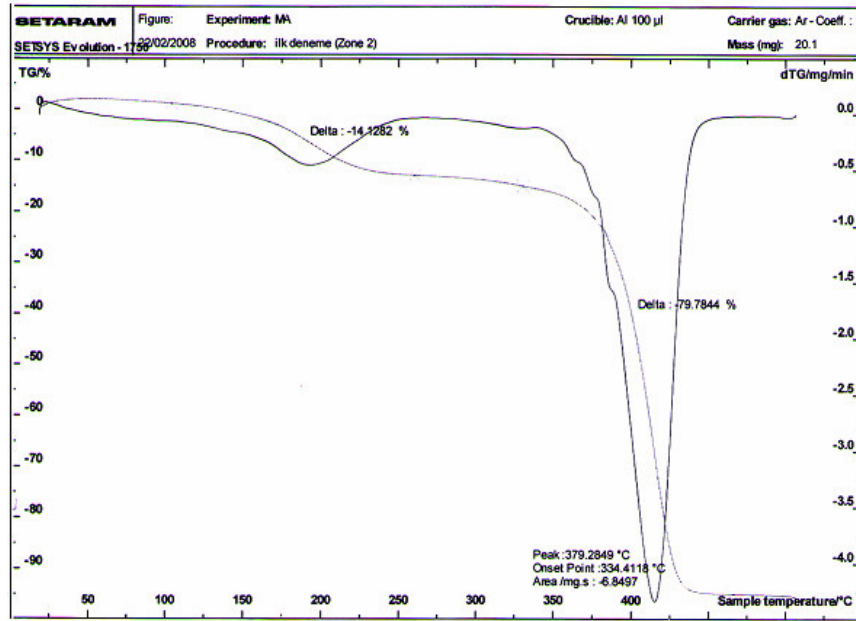
Şekil 4.8. 5/5 mol oranında sentezlenen stiren metakrilik asit kopolimerinin FT-IR spektrumu

Stirenin metakrilik asit kopolimerlerinde metil grubu (CH_3) 1380 cm^{-1} , her iki kopolimerde ise karboksilik asitin karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$) 1700 cm^{-1} 'de, hidroksil grubu (OH) ise $3000\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ civarında görülmektedir.

4.1.6. Stiren Kopolimerlerinin TGA Analiz Sonuçları



Şekil 4.9. 5/5 mol oranında sentezlenen stiren-akrilik asit kopolimeri TGA şekli



Şekil 4.10. 5/5 mol oranında sentezlenen stiren metakrilik asit kopolimeri TGA şekli

Çizelge 4.7. Stiren Asit Kopolimerlerinin TGA analizine göre kütle kayıpları

Kopolimer	% Kütle kaybı			
	300°C	350°C	400°C	450°C
PS	70	76	100	-
St-Aa	0	25	65	90
St-Ma	0	15	40	95

Her iki kopolimerde de yaklaşık 140- 220°C'de COOH grubu bozunmakta, 350- 450°C'de ise kopolimer molekülü parçalanmaktadır. Çizelge 4.7'deki TGA analizinden görüldüğü gibi stiren-metakrilik asit kopolimerleri yüksek sıcaklıklara (400°C'de) stiren-akrilik asit kopolimerlerine göre daha dayanıklı olup, kütle kaybı %40 olarak bulunmuştur.

4.2. Anhidritlerle Modifiye Edilmiş Polistirenlerin Yapı ve Özelliklerinin Araştırılması

4.2.1. Modifiye Polistirenlerin Asit Sayılarının Tayini

Polistirenin ftalik, suksinik ve maleik anhidritlerle modifikasyonundan sentezlenen modifiye polistirenlerin asit sayıları, numuneler toluenle çözülerek stiren kopolimerlerindeki asit sayılarının yapıldığı aynı metoda göre yapıldı. Analizler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Çizelge 4.8. MPS'lerdeki asit sayıları

MPS *10 ³	MPS (FA ile)		MPS (SA ile)		MPS (MA ile)	
	A.S.	%	A.S.	%	A.S.	%
	mgKOH/g	COOH	mgKOH/g	COOH	mgKOH/g	COOH
500	80	6,4	75	6	82	6,5
350	86	6,9	76	6,12	95	7,6

Çizelgeden görüldüğü gibi polistirenin aromatik halkasına bağlanan %COOH miktarı %6- 7,6 arasında değişmektedir.

4.2.11. Modifiye Polistirenlerin Molekül Kütlelerinin Araştırılması

MPS'lerin ortalama molekül kütleleri vizkozimetrik metotla hesaplandı ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.9'da verilmektedir.

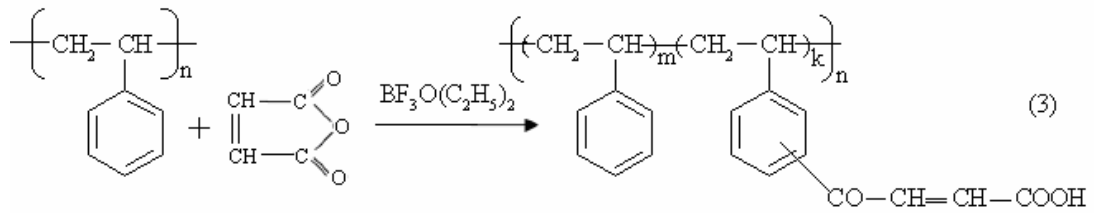
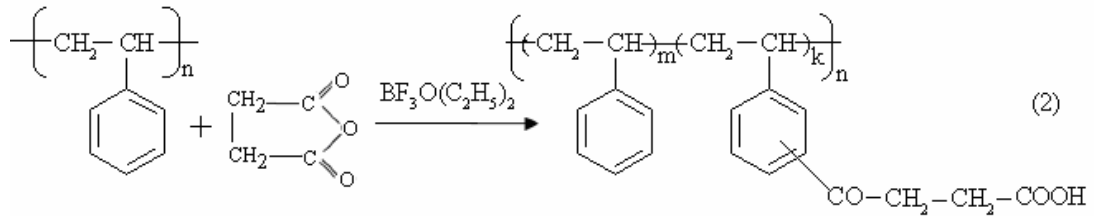
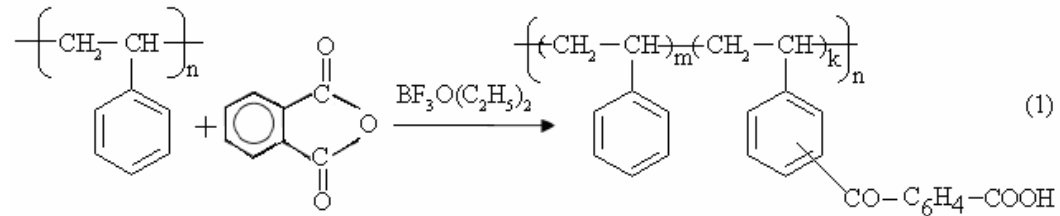
Çizelge 4.9. MPS'in ortalama molekül kütleleri

PS*10 ³	\bar{M}_n MPS (FA ile)	\bar{M}_n MPS (SA ile)	\bar{M}_n MPS (MA ile)
500	238131	267809	271317
350	131255	167460	237731

Çizelgeden görüldüğü gibi, değişik molekül kütleli polistirenlerin organik anhidritlerle $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörlüğünde kimyasal modifikasyonu sonucunda modifiye polimerlerin molekül kütlelerinin azalmasına rağmen, yapısına bağlanan aktif fonksiyonel gruplardan (çeşitli yapılarda bulunan COOH grupları) dolayı polimerin bazı eksik özelliklerinin iyileşmesi, yeni özellikler kazanması belirlenmiştir.

4.2.12. Modifiye Polistirenlerin Molekül Yapılarının Araştırılması

Değişik molekül kütleli polistirenlerin ftalik (FA) (1), suksinik (SA) (2) ve ve maleik (MA) (3) anhidritlerle $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizörlüğünde kimyasal modifikasyonundan sentezlenen modifiye polistirenlerin yapısı aşağıdaki Şekil 4.11'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 4.11. Polistirenin değişik anhidritlerle reaksiyon mekanizmaları

Stiren kopolimerlerinin molekül yapılarının tayinine benzer şekilde modifiye polistirenlerin de molekül yapısı araştırıldı ve elde edilen veriler çizelge 4.10'da verilmektedir.

Çizelge 4.10. MPS'lerin molekül yapıları ve tekrarlanan birimlerin sayısı

MPS	\overline{M}_n , PS	\overline{M}_n , MPS	%COOH	m	k	n
Ftalik Anhidritle	$500 \cdot 10^3$	238131	6,4	5	1	308
Modifiye PS	$350 \cdot 10^3$	131255	6,9	4	1	196
SuksinikAnhidritle	$500 \cdot 10^3$	267809	6	5	1	370
Modifiye PS	$350 \cdot 10^3$	167460	6,12	5	1	231
Maleik Anhidritle	$500 \cdot 10^3$	271317	6,5	5	1	376
Modifiye PS	$350 \cdot 10^3$	237731	7,6	4	1	385

4.2.13. Modifiye Polistirenlerin Sertliklerinin Tayini

Basınçlı enjeksiyon makinasında kalıplanan MPS numuneleri Shore Durometer cihazının numune haznesine yerleştirilerek numune üzerine kuvvet uygulandı. Göstergedeki değerler Shore D olarak kabul edilir. MPS'ler için yapılan ölçümlerden elde edilen veriler çizelge 4.11'de verilmektedir.

Çizelge 4.11. MPS'lerin sertlik ölçümleri

MPS	\overline{M}_n PS	Sertlik (Shore D)
PS		82,2
Ftalik Anhidritle	$500 \cdot 10^3$ (I)	85
Modifiye PS	$350 \cdot 10^3$ (II)	84,2
SuksinikAnhidritle	$500 \cdot 10^3$ (I)	85,6
Modifiye PS	$350 \cdot 10^3$ (II)	84,6
Maleik Anhidritle	$500 \cdot 10^3$ (I)	85
Modifiye PS	$350 \cdot 10^3$ (II)	83,5

Bilindiği gibi saf polistiren yüksek sertliğe 82,2 Shore D (Taşdemir ve Gülsoy 2006) sahip olan polimerlerden biridir. Organik anhidritlerle modifikasyon sonucunda polistirenin aromatik halkasına çeşitli yapılarla sahip karboksil gruplarının bağlanmasına rağmen, modifiye polimerlerin sertliğinde azalma görülmemektedir.

4.2.14. Modifiye Polistirenlerin Yumuşama Noktasının Araştırılması

Numuneler VİCAT cihazının gliserin banyosu kısmına yerleştirilerek cihazın iğnesinin 1 mm numuneye geçtiği andaki sıcaklık yumuşama sıcaklığı olarak kabul edilmektedir. Yapılan analizler sonucunda MPS'ler için elde edilen veriler çizelge 4.12'de verilmektedir.

Çizelge 4.12. MPS'lerin yumuşama sıcaklığı değerleri

Modifiye Polistirenler	Yumuşama Noktası °C
PS	80
MPS (FA ile) I	95,8
MPS (FA ile) II	92,6
MPS (SA ile) I	101,3
MPS (SA ile) II	96,5
MPS (MA ile) I	97,9
MPS (MA ile) II	96,5

I:500.000, II:350.000 molekül kütleli PS'ler

Çizelgeden görüldüğü gibi yüksek molekül kütleli emülsiyon polistirenin suksinik ve maleik anhidritlerle modifikasyon ürünleri daha yüksek yumuşama sıcaklığına sahip olup, uygun olarak 101,3 °C ve 97,9 °C olarak belirlenmiştir.

4.2.15. Modifiye Polistirenlerin Çekme-Basma Analizleri

Basınçlı enjeksiyon makinasında homojen bir şekilde standartlara uygun kalıplanan MPS numuneleri cihazın analiz haznesine yerleştirilerek yukarı doğru çekme yapıldı, numunelerin koptuğu andaki uygulanan kuvvet ve uzama miktarı olarak kaydedildi. Basma analizinde de aynı şekilde hazneye yerleştirilen numuneye aşağı doğru kuvvet uygulandı numunenin parçalandığı andaki sıkışma oranı ve uygulanan kuvvet kaydedildi. Elde edilen veriler çizelge 4.13'te verilmektedir.

Çizelge 4.13. MPS'lerin çekme basma analiz sonuçları

MPS	Çekme				Basma			
	Kopmaya karşı Mak. Mukavemet		Kopma anında uzama, mm	% uzama	Mak. Mukavemet		Sıkışma, mm	%
	Kg/mm ²	Nt/mm ²			Kg/mm ²	Nt/mm ²		
PS	63,6	626,6	1,21	0,925	28,4	278,49	2,47	1,669
MPS (FA ile) I	120,7	1183	1,32	0,891	56,7	556	3,22	2,176
MPS (FA ile) II	161,7	1585	1,76	1,188	71,4	700	2,86	1,932
MPS (SA ile) I	117,6	1153	1,7	1,148	40,9	401	2,73	1,845
MPS (SA ile) II	149	1462	1,83	1,235	70,3	689	3,11	2,101
MPS (MA ile) I	153,4	1504	1,620	1,093	75,2	737	3,04	2,054
MPS (MA ile) II	176,8	1733	1,83	1,235	78,2	766	2,88	1,945

I:500.000, II:350.000 molekül kütleli PS'ler

Emülsiyon polistirenin ftalik anhidritle, maleik anhidritle modifikasyon ürünlerinin Çekme-Basma Test Cihazında kopma ve basma anındaki mukavemetleride artmakta olduğu görülmekte olup uygun olarak 161.7 kg/mm² ve 176.8 kg/mm² olduğu ve bu nedenle de kopma anındaki uzamanında fazla olduğu (1.76 mm ve 1.83 mm) bulundu.

Elde edilen analiz sonuçlarından görüldüğü gibi modifiye edilmemiş polistiren daha düşük kopma mukavemetine ve uzamaya sahip olduğu halde, yapısına çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanmış modifiye polistirenler daha yüksek kopma mukavemeti ve uzamaya sahip olduğu görülmektedir.

4.2.16. Modifiye Polistirenlerin Adhezyon ve Antikorozyon Özellikleri

Değişik anhidritlerle modifiye edilmiş polistirenlerle kaplanan metal plakalarının antikorozyon ve adhezyon özellikleri incelendi, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14'te verilmektedir.

Çizelge 4.14. MPS'lerin adhezyon ve antikorozyon analiz sonuçları

Polimer	%10 H ₂ SO ₄	%10 NaOH	%3 NaCl	Hava	Su	% Adhezyon
PS	+	++	++	++	++	2
MPS (FA ile) I	++	+-	+	++	++	97
MPS (FA ile) II	++	+-	+	++	++	98
MPS (SA ile) I	++	+-	+	++	++	96
MPS (SA ile) II	++	+-	+	++	++	98
MPS (MA ile) I	++	+-	+	++	++	97
MPS (MA ile) II	++	+-	+	++	++	98

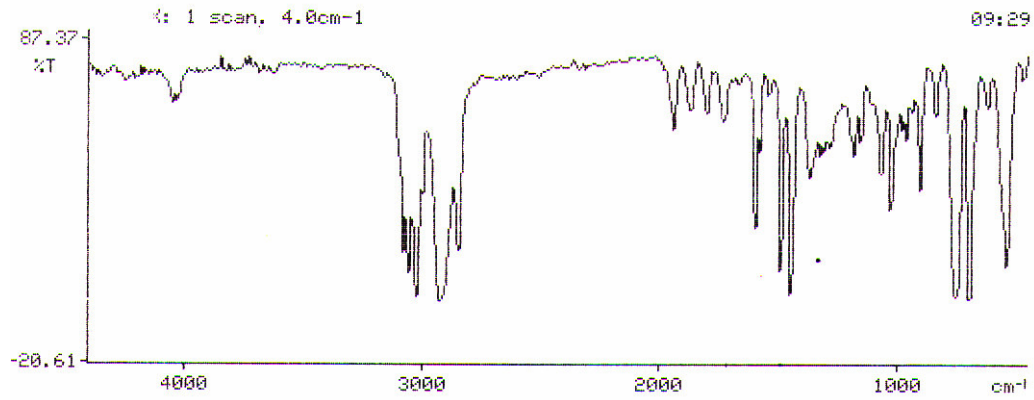
I:500.000, II:350.000 molekül kütleli PS'ler

Çizelge 4.14'deki sonuçlardan görüldüğü gibi değişik molekül kütleli polistirenlerin her üç anhidritle modifikasyon ürünleri yüksek adhezyon ve antikorozyon özelliklerine sahip olmaktadır. Polistirene göre modifiye polistirenlerin adhezyon özelliklerinin yüksek olmasının nedeni molekülün yapısına -COOH grubunun bağlanmasından kaynaklanmaktadır.

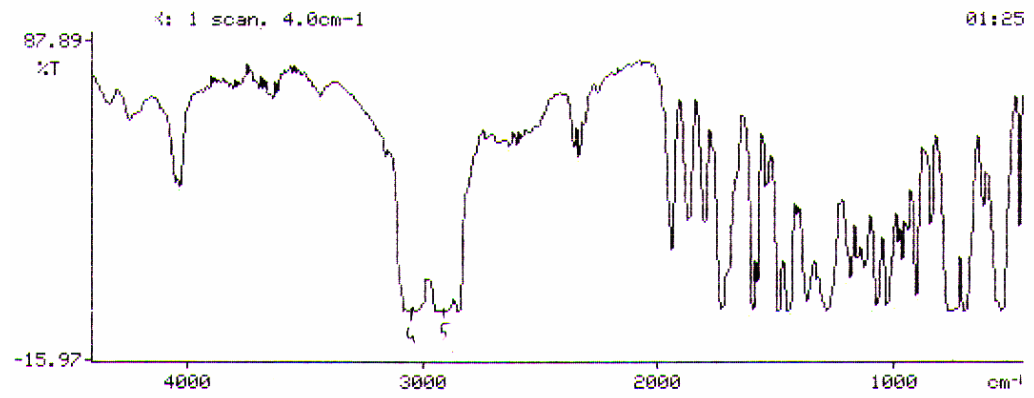
4.2.17. Modifiye Polistirenlerin FT-IR Analiz Sonuçları

Çizelge 4.15. MPS'lerin FT-IR spektrumundaki pikler, cm^{-1}

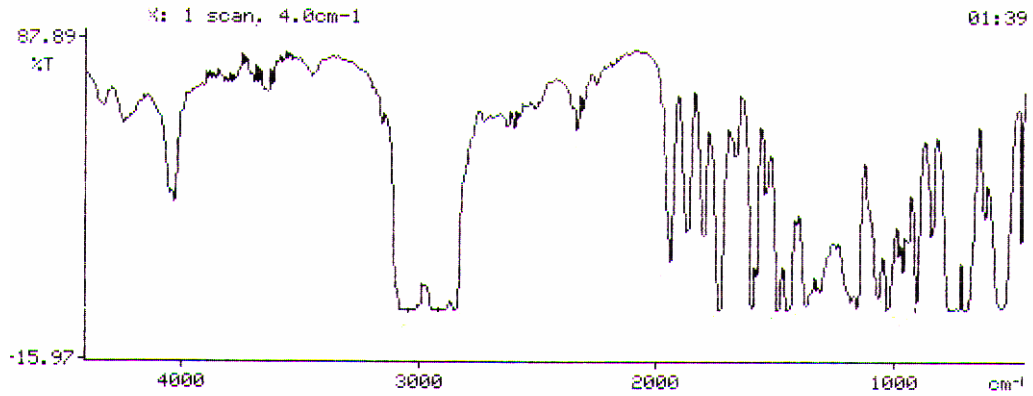
	MPS FA ile (II)	MPS SA ile (II)	MPS MA ile (II)	PS
1	4037	4037	4037	4030
2	3640	3641	3640	
3	3438	3454	3450	
4	3041	3041	3024	3024
5	2914	2914	2923	2915
6	2627	2847	2847	2840
7	2332	2332	2340	
8	1935	1935	1935	1935
9	1868	1868	1868	1868
10	1800	1800	1800	1800
11	1724	1733	1732	
12	1665	1670	1670	
13	1598	1598	1589	1589
14	1479	1488	1488	1488
15	1445	1446	1446	1446
16	1370	1370	1370	1370
17	1277	1278	1280	1270
18	1176	1159	1150	
19	1066	1057	1057	1058
20	1024	1024	1024	1024
21	905	905	905	905



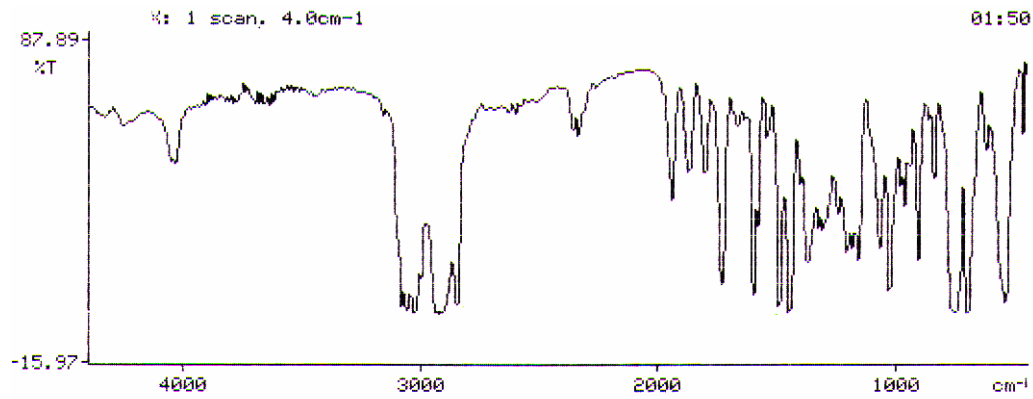
Şekil 4.12. Modifiye edilmemiş PS'nin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.13. Ftalik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin FT-IR spektrumu



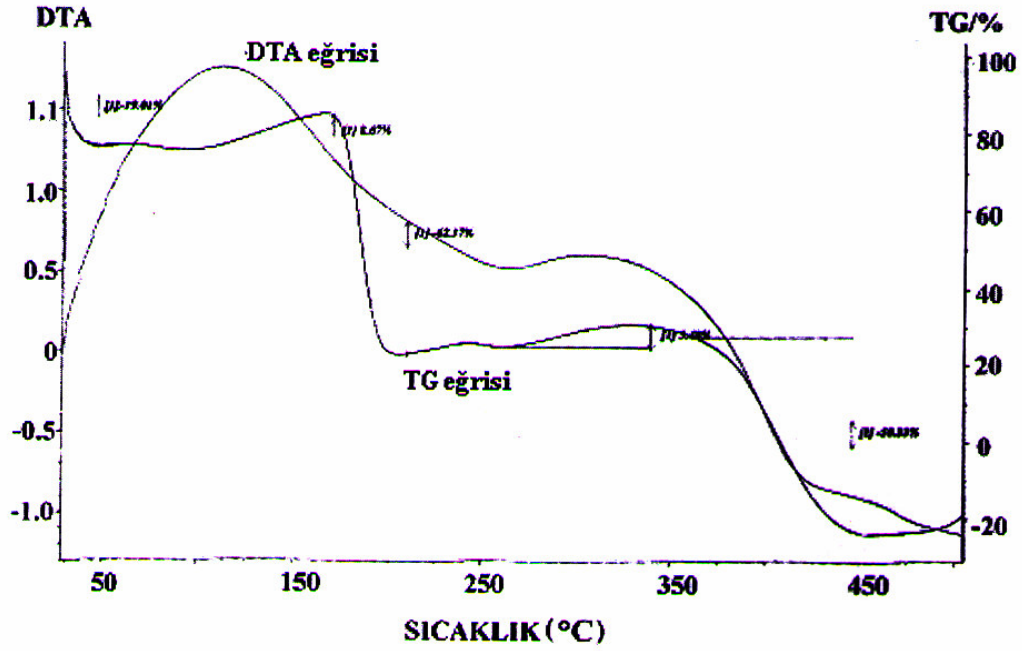
Şekil 4.14. Suksinik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin FT-IR spektrumu



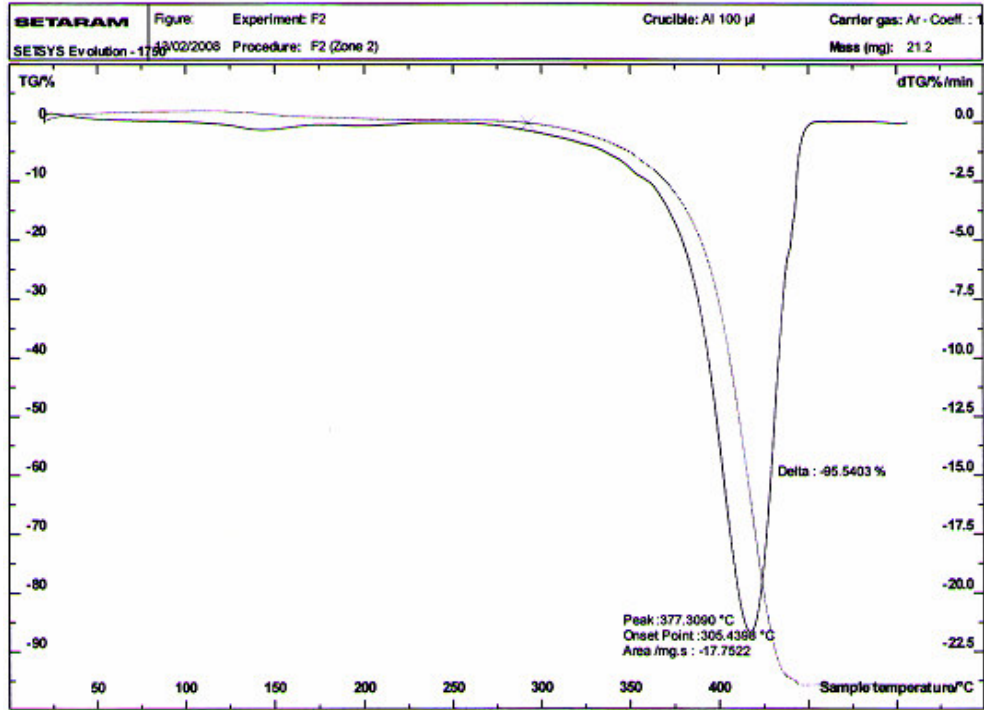
Şekil 4.15. Maleik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin FT-IR spektrumu

Şekil 4.13- 4.15'den görüldüğü gibi organik anhidritlerle modifiye edilmiş her üç modifiye polistirenin yapısındaki aromatik-karbonil grubu (Ar-CO) 1680-1700 cm^{-1} arasında, karboksil grubunun karbonili (CO) 1724 cm^{-1} civarında, karboksilin OH'sı ise 3438-3450 cm^{-1} arasında görülmektedir. FA ile modifiye edilen polistirende ise aromatik-karbonil-aromatik (Ar-CO-Ar) yapısı 1690 cm^{-1} 'de, SA ile modifiye edilen MPS'de ise $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 'nin yanındaki karbonil grubu (CO) 1732 ve 1100 cm^{-1} 'de, MA ile modifiye edilen MPS'de ise $\text{C}=\text{C}$ 'nin yanındaki karbonil grubu (CO) 1670 cm^{-1} 'de görülmektedir.

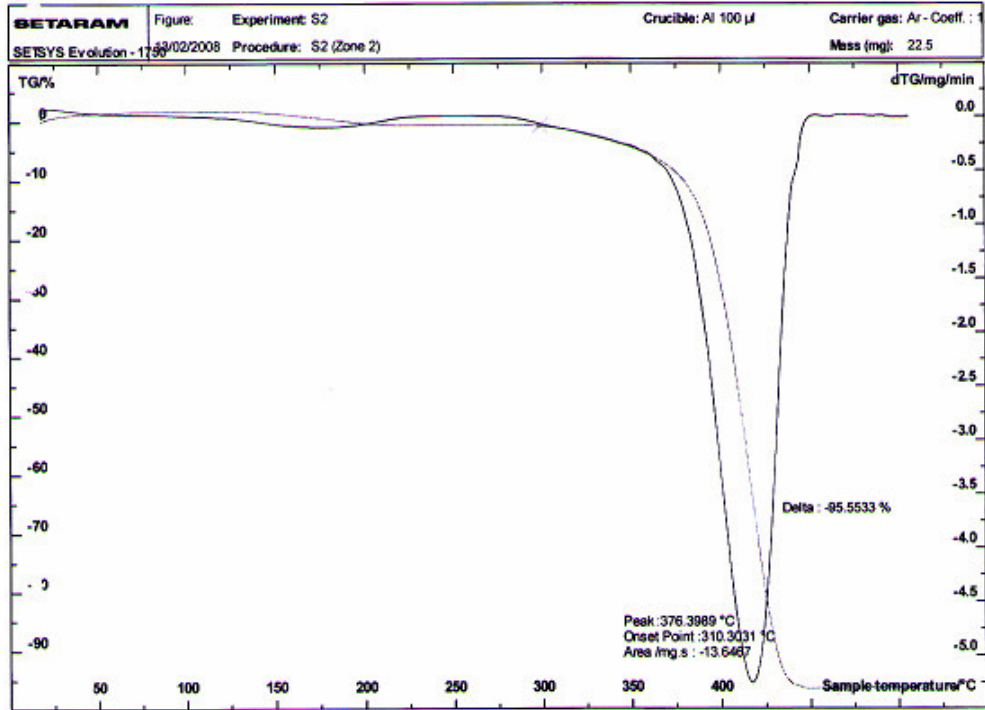
4.2.18. Modifiye Polistirenlerin TGA Analiz Sonuçları



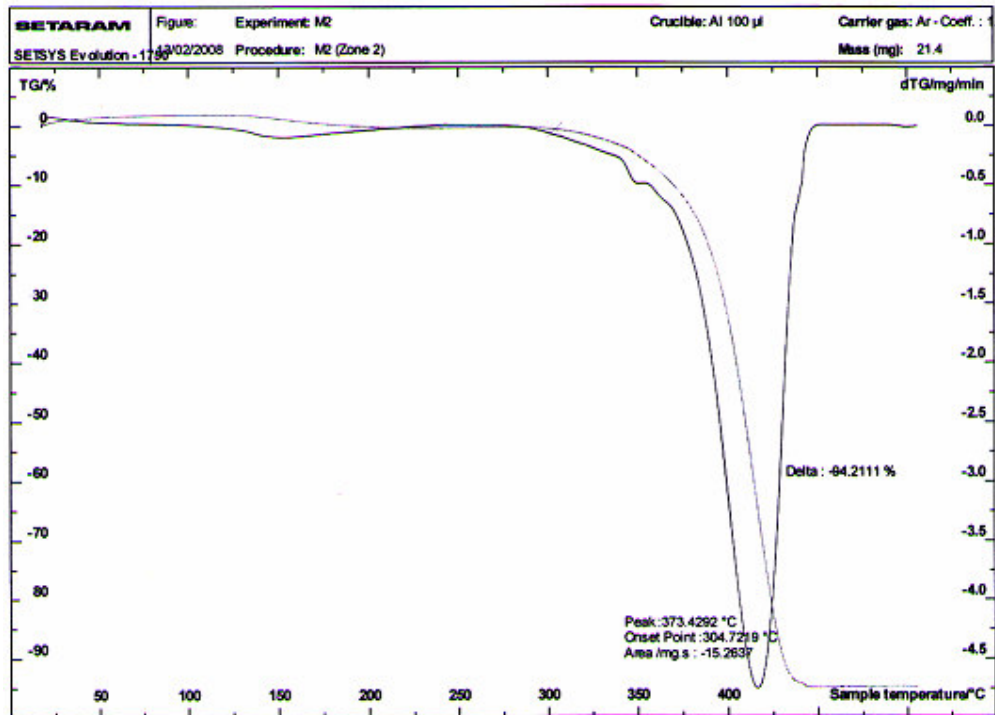
Şekil 4.16. Modifiye edilmemiş PS'nin TGA sonucu



Şekil 4.17. Ftalik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin TGA sonucu



Şekil 4.18. Suksinik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin TGA sonucu

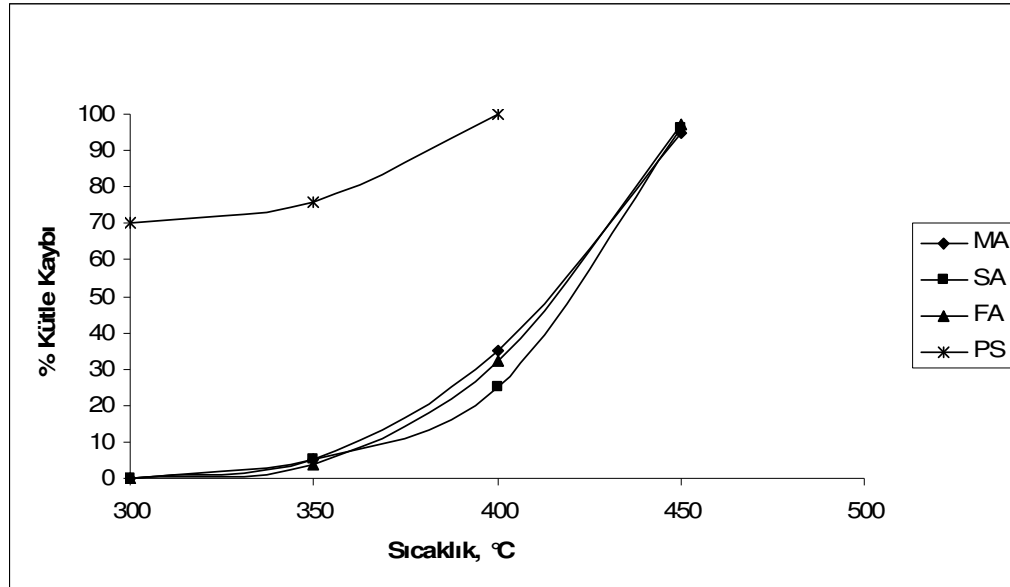


Şekil 4.19. Maleik anhidritle modifiye edilen 350.000'lik MPS'nin TGA sonucu

Çizelge 4.16. PS ve MPS'lerin TGA analiz sonuçları

MPS	% Kütle kaybı			
	300°C	350°C	400°C	450°C
PS	70	76	100	-
FA ileMPS	0	4	32	97
SA ile MPS	0	5	25	96
MA ile MPS	0	5	35	95

Her üç modifiye polistirende yaklaşık 140- 180°C'de COOH grubu bozunmakta, 350- 475°C'de ise polimer molekülü parçalanmaktadır. Şekil 4.16- 4.19 ve çizelge 4.16'dan görüldüğü gibi modifiye edilmemiş polistirenin (PS) 400°C'de kütle kaybı %100 olduğu halde, organik anhidritlerle modifiye edilmiş polistirenler termal bozunmaya karşı daha dayanıklı olup, 400°C'deki kütle kaybı %25–35 arasında değişmektedir. PS ve MPS'lerin değişik sıcaklıklarda kütle kaybı grafiği aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.20. MPS'lerin ve PS'nin değişik sıcaklıklarda % kütle kaybı grafiği

4.2.19. Modifiye Polistirenlerin Ultrases Geçirgenlikleri

Çalışmamızda sentezlenen modifiye polistirenlere ait ses geçirgenlik ölçümleri incelendi ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.17’de verilmektedir.

Çizelge 4.17. Modifiye Polistirenlere ait ses geçirgenlik ölçümleri

Modifiye Polistiren	Yoğunluk P (10 ³ kg/m ³)	Boyuna Ultrases Dalga Hızı VB (m/s)	Enine Ultrases Dalga Hızı VE (m/s)	Poisson oranı ν	Boyuna Modül L (GPa)	Enine Modül G (GPa)	Bulk (Hacim) Modülü K (GPa)	Young Modülü E (GPa)
PS	0,938	2352	1072	0,37	5,19	1,08	3,75	2,95
MPS (FA ile) I	1,048	2406,6	1151	0,3519	6,07	1,39	4,22	3,76
MPS (FA ile) II	1,050	2365,6	1129,8	0,3522	5,86	1,34	4,07	3,62
MPS (SA ile) I	1,006	2386,7	1151,6	0,348	5,73	1,33	3,95	3,59
MPS (SA ile) II	0,875	2656,9	1173	0,38	6,17	1,2	4,56	3,31
MPS (MA ile) I	0,976	2289,5	1140,6	0,335	5,12	1,26	3,43	3,39
MPS (MA ile) II	0,997	2344,8	1146	0,343	5,48	1,31	3,74	3,52

I:500.000, II:350.000

Çizelge 4.17’deki değerlere baktığımızda MPS (SA)II’nin MPS (SA)I’den ve MPS (MA)II’nin MPS (MA)I’den daha dayanıklı olduğu görülürken MPS (FA)I’nin de MPS (FA) II den daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Ses yalıtımı açısından ise MPS (MA)I, MPS (SA)I ve MPS (FA)II’nin daha iyi olduğu görülmektedir. Çünkü bu numunelerde hem enine hem de boyuna ses hızı küçük değere sahiptir.

Çizelge 4.17’den görüldüğü gibi polistiren organik anhidritlerle kimyasal modifikasyon sonucunda dayanıklılığı ve ses geçirgenlik özelliklerinde değişimler olmaktadır. Modifiye ürünlerin hepsinin young modülü, enine ve boyuna ses geçirgenlik hızı değerleri polistirene göre yüksek olmaktadır. Bu değişiklik ise organik anhidritlerle modifiye edilen polistirenlerin, polistirene göre hem ses yalıtımında hemde daha dayanıklı bir materyal olarak değişik alanlarda kullanılabileceğini göstermektedir.

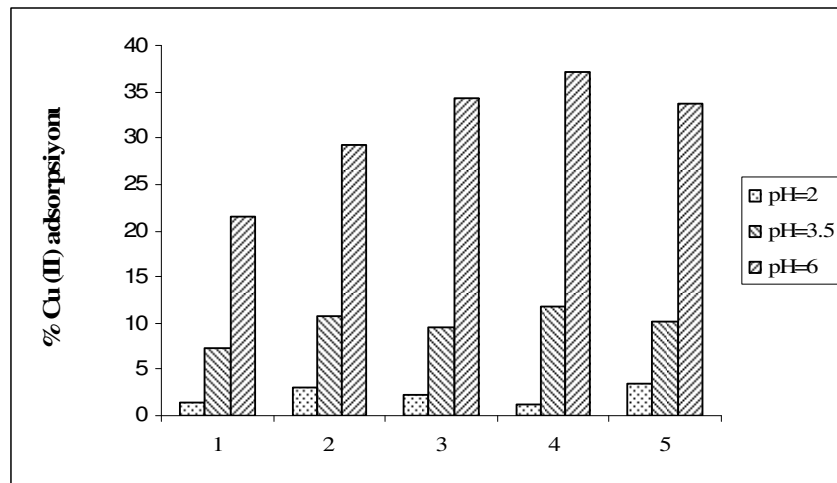
4.3. Stiren Kopolimerleri ve Modifiye Polistirenlerin Adsorban Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması

4.3.1. Metal Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi

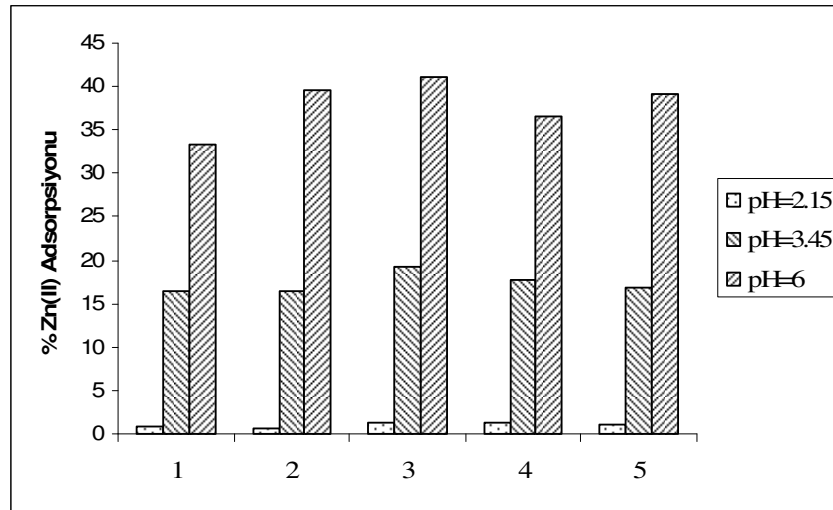
pH çalışmalarında 0,1 g adsorban örnekleri 100 ml'lik erlenlere tartıldı. Adsorbanların üzerine konulacak metal çözeltilerinin pH'sı HCl ve NaOH kullanarak pH-metre ile 2, 3, 6 ve 8 civarına ayarlandı ve 20 ppm'lik metal çözeltilerinden 50 ml konuldu. Oda sıcaklığında çalkalayıcı ile 4 saat çalkalandı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Süzülen numunelerin metal içeriği AAS'de belirlendi. % adsorpsiyona karşı pH değişim grafikleri çizildi (Şekil 4.21 ve 4.22). pH 7 nin üzerinde metallerin hidroksitleri halinde çöktüğü bilinmektedir. Deneylerde de pH=7'den büyük değerlerde Cu(OH)₂ nin çöktüğü gözle görüldü.

Şekillerde 1. ftalik anhidritle, 2.suksinik anhidritle, 3. maleik anhidritle modifiye edilen polistiren adsorbanlarını, 4. stiren-akrilik asit kopolimer, 5. stiren-metakrilik asit kopolimer adsorbanını göstermektedir.

Her iki metal için Şekil 4.21 ve 4.22'da da görüldüğü gibi bütün adsorbanlar için pH yükseldikçe adsorpsiyon artmakta olup çalışılan pH'lar içerisinde en uygun pH ise 6'dır.



Şekil 4.21. Değişik pH'lardaki % Cu²⁺ adsorpsiyonu (0,1 g adsorban, 25°C, 4 s)

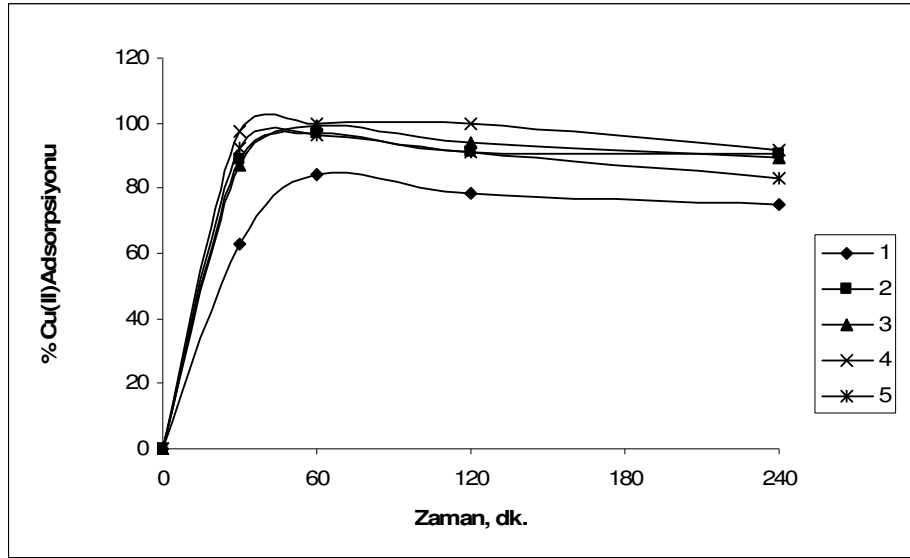


Şekil 4.22. Değişik pH'lardaki % Zn²⁺ adsorpsiyonu (0,1 g adsorban, 25°C, 4 s)

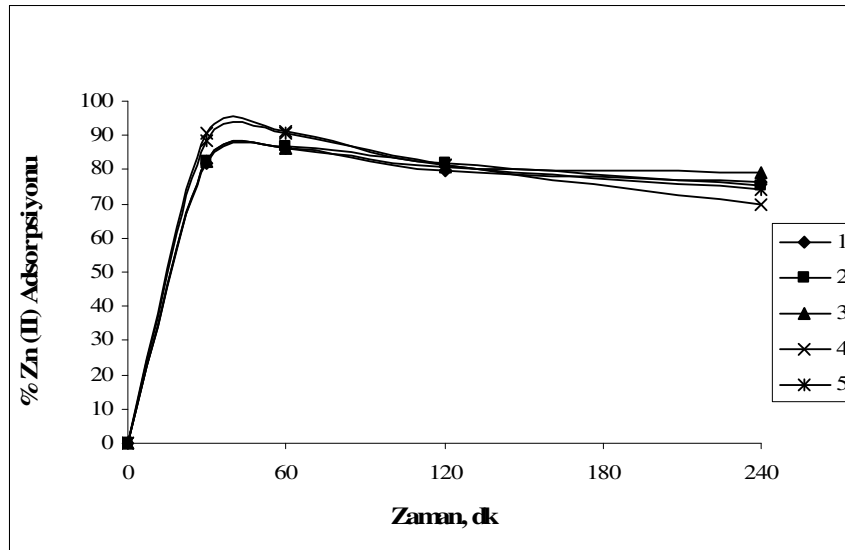
4.3.2. Adsorpsiyona Zamanın Etkisi

0,1 g adsorbanlar 100 ml'lik erlenlere tartılarak üzerlerine pH=6 daki 5 ppm'lik metal çözeltilerinden her birine 50 ml ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 30, 60, 120 ve 240 dakika sürekli çalkalandı. Her birinin süresi dolduğunda süzme işlemi yapılarak süzüntülerin AAS'de metal içeriği belirlendi. Zamana karşı çizilen metal adsorpsiyonu grafiklere geçirilmiştir. Şekil 4.23 ve 4.24'den de görüldüğü gibi bütün adsorbanlar için her iki metalde de başlangıçta adsorpsiyon hızlı olmakta ve 60 dk'da dengeye ulaşmaktadır. Bundan sonra adsorpsiyon hızı hemen hemen sabit kalmakta kısmen desorpsiyon meydana gelmektedir.

Şekillerde 1. ftalik anhidritle, 2.suksinik anhidritle, 3. maleik anhidritle modifiye edilen polistiren adsorbanlarını, 4. stiren-akrilik asit kopolimer, 5. stiren-metakrilik asit kopolimer adsorbanını göstermektedir.



Şekil 4.23. Zamanla % Cu²⁺ adsorpsiyonu (0,1 g adsorban, 25°C, pH:6)



Şekil 4.24. Zamanla % Zn²⁺ adsorpsiyonu (0,1 g adsorban, 25°C, pH:6)

4.3.3. Farklı Konsantrasyonlardaki Metal İyonlarının Adsorpsiyon İzotermelerinin Grafikleştirilmesi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltileri modifiye edilen modifiye polistiren ve stiren kopolimer numuneleri ile muamele edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Cu^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının giderilmesinde tayin edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon eşitliklerine göre incelendi.

Adsorpsiyon izotermeleri 1 g adsorban tarafından adsorplanan metal miktarına karşı çözeltide kalan metal miktarı grafiğe geçirilerek elde edilmiştir.

Langmuir izotermeleri için $C_e/q = 1/(b \cdot Q_m) + C_e/Q_m$ formülü kullanılarak Q_m ve b parametreleri, Freundlich izotermeleri için ise $q = k \cdot C_e^{1/n}$, $\log q = \log k + 1/n \log C_e$ formülü kullanılarak k ve n parametreleri hesaplanmıştır.

Metallerin adsorpsiyonuna ilişkin olarak farklı adsorbanlar kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermelerinde belirlenen parametreler sırasıyla Cu^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları için Çizelge 4.18 ve 4.19'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.18. Adsorbanların Cu^{2+} iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Cu^{2+}	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri		
	Q_m	b	R^2	k	n	R^2
Adsorban						
MPS (FA ile)	3,47	0,169	0,8705	1,116	3,692	0,8323
MPS (SA ile)	3,949	0,334	0,9189	1,771	4,786	0,7989
MPS (MA ile)	4,39	0,343	0,9182	1,94	4,629	0,7685
Kopolimer(Aa ile)	4,93	0,263	0,96	1,793	3,79	0,9281
Kopolimer(Ma ile)	5,45	0,119	0,8969	1,061	2,427	0,9614

Çizelge 4.19. Adsorbanların Zn^{2+} iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Zn^{2+}	Langmuir			Freundlich		
	Q_m	b	R^2	k	n	R^2
MPS (FA ile)	5,42	0,121	0,8537	1,602	3,895	0,6369
MPS (SA ile)	5,49	0,129	0,8845	1,488	3,36	0,7213
MPS (MA ile)	5,75	0,154	0,8889	1,692	3,47	0,762
Kopolimer(Aa ile)	6,11	0,111	0,91	1,295	2,699	0,8753
Kopolimer(Ma ile)	6,85	0,117	0,9328	1,392	2,55	0,928

Langmuir izotermdeki Q_m adsorpsiyon kapasitesi, b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Freundlich izotermdeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Çizelge 4.18’de Cu^{2+} metalinin ilk 4 adsorban için Langmuir adsorpsiyon izotermine, 5. adsorban için Freundlich izotermine uyduğu görülmektedir. Çizelge 4.19’de ise Zn^{2+} ’nin bütün adsorbanlar için Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18’de ftalik, suksinik, maleik anhidritlerle modifiye edilen 350.000’lik MPS’lerin, stiren-akrilik asit ve stiren-metakrilik asit kopolimerlerinin Cu^{2+} adsorpsiyonu için sırasıyla adsorpsiyon kapasiteleri 3.47, 3.94, 4.39, 4.93 ve 5.45 mg/g polimer olduğunu görülmektedir. Çizelge 4.19’da ise yine aynı adsorbanların Zn^{2+} metal iyonları için sırasıyla adsorpsiyon kapasiteleri 5.42, 5.49, 5.75, 6.11 ve 6.85 mg/g polimer olduğu görülmektedir.

Her iki çizelgeden de anlaşılacağı üzere stiren kopolimerleri modifiye polistirenlerden daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu ise kopolimerlerin MPS’lere kıyasla yapılarında daha fazla $-COOH$ grubu bulundurmalarından ileri gelmektedir. Yine kendi aralarında kopolimerlerden St-Ma kopolimeri St-Aa kopolimerinden daha fazla $-COOH$ grubu içermekte, modifiye polistirenlerde ise maleik anhidritle modifiye edilen MPS diğerlerinden daha fazla $-COOH$ grubu içermekte, bu da adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Polistiren ucuz ve bol olduğu için sanayide oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Polistirenin ısı dayanımı ve adhezyon özelliği düşük olup antikorozyon özelliği ise iyidir. Fakat istenmeyen bazı özellikler polistirenin kullanım alanının gelişmesini önlemektedir. Bu istenmeyen özellikleri iyileştirmek için farklı molekül kütesine sahip polistirenleri organik anhidritlerle modifiye ederek onların bazı eksik özelliklerinin iyileştirilmesi ve yeni özellikler kazanmasına çalışıldı.

Kimyasal modifikasyon metoduyla sentezlenen karboksil gruplu polistirenlerdeki karboksil grubu ürünün fiziko-mekanik ve termogravimetrik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Polistirendeki karboksil grubu miktarı arttıkça modifiye polistirenin atmosfere, gerilmeye, yüksek sıcaklığa dayanıklılığını ve adhezyon kabiliyetini dahada artırmaktadır.

Polistirenin metal yüzeylere yapışma özelliği çok zayıf, yani adhezyon özelliği çok düşük (%2) iken yapılan modifikasyon sonucunda modifiye polimerlerin ve stiren kopolimerlerinin metal yüzeylere yapışma özelliği dolayısıyla adhezyon özelliği (%97) artırıldı, bu arada korozyona karşı dayanımında herhangi bir bozulma olmadı. Saf polistiren molekülünde polar grup olmadığından adhezyon özelliği bulunmamakta, buna karşın stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin yapılarındaki polar COOH gruplarından dolayı adhezyon özelliği oluşmaktadır.

Saf polistiren 300°C'da %70'si 400°C'da %100 parçalanırken, organik anhidritlerle modifiye edilen polistirenler ve stiren kopolimerlerinde 300°C'da bozunma olmamakta 400°C'da yaklaşık %30'u parçalanmaktadır. Dolayısıyla ısıya karşı dayanımları da artırılmıştır.

Polistirenin VİCAT'a göre yumuşama sıcaklığı 80°C iken modifiye polistirenlerin yumuşama sıcaklığı ise 92,6 - 101,3°C arasında değişmektedir. Bu değerler modifikasyon sonucunda polimerin yumuşama sıcaklığının yükseldiğini göstermektedir.

Saf polistiren 63,6 kg/mm² çekme dayanımına sahipken MPS'ler 176 kg/mm²'lik kuvvete sahip olmakta, saf polistireninin basma dayanımı 28,4 kg/mm² iken MPS'lerde bu dayanım 71,4 kg/mm²'ye kadar yükselmektedir. Polistiren modifiye edildiğinde fiziko-mekanik özelliklerinde iyileşme olmaktadır.

Saf polistirenin sertliği 82,20 Shore D iken modifiye polistirenlerin sertliği 83,5- 85 Shore D arasında değişmektedir. Bu değerler polistireni organik anhidritlerle modifiye edip yapılarına -COOH grupları bağlamakla polistirenin sertliğinde herhangi bir azalmanın olmadığını göstermektedir. Fakat polistirenin sertliğinde ciddi bir değişiklik olmamasına rağmen bazı eksik özelliklerinde modifikasyon sonucunda bir iyileşme görülmektedir.

Modifiye polistirenler ve stiren kopolimerlerinin adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmak için sulardan Cu²⁺ ve Zn²⁺ uzaklaştırılmasındaki etkinliğini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda ise aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Bakır ve çinko iyonlarının optimum adsorpsiyonu için gerekli zaman 1 saattir.
2. Her iki metal için maksimum adsorpsiyona karşılık gelen optimum pH:6'dır.
3. Cu²⁺ için adsorpsiyon bütün adsorbanlar için Langmuir izotermine, St-Ma adsorbanı için ise her iki izotermde uyduğu, Zn²⁺ için ise bütün adsorbanlar için Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir.
4. Sentezlenen adsorbanlar diğer bazı hazır sentetik adsorbanlarla karşılaştırıldığında kolay elde edilebilmesi ve ucuzluğu ile tercih edilebilir.
5. Bu sentetik adsorbanlar hem su arıtımında kullanılabilir hemde çevreyi korumada faydalı olacaktır.

Sentezlediğimiz kopolimer ve modifiye polimerlerin adsorbsiyon kapasiteleri düşük de olsa, diğer literatür çalışmalarında kullanılan modifiye polistiren bazlı ticari adsorbanlarla karşılaştırıldığında daha iyi bir kapasiteye sahip olmaları nedeniyle sulardan metal uzaklaştırmada kullanılabilir.

Farklı organik anhidritlerle modifikasyon sonucunda elde edilen MPS'ler ve sentezlenen stiren kopolimerleri polistirenin kullanım alanlarına ek olarak değişik amaçlar için sanayide farklı alanlarda kullanılabilirler. Örneğin mükemmel bir adhezyon özelliğine sahip oldukları için kaplama maddesi olarak, ısıya dayanımları yüksek olduğu için yalıtkan malzeme olarak, ses geçirgenliğini engellediği için ses yalıtımında kullanılabilirler. Sentezlenen modifiye polistirenlerin gerilmede kopmaya karşı direnci, saf polistirene göre daha yüksek olması polistirenin kullanım alanlarının genişlemesine imkan sağlayacaktır.

Sentezlenen –COOH gruplu stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin yeni kimyasal reaksiyonları yapılarak farklı yapıya sahip fonksiyonel grup içeren modifiye polistirenler sentezlenebilir.

6. KAYNAKLAR

Ahmetli,G., Yazicigil, Z., Kocak,A., Kurbanli,R., 2005. Effects Of Different Molecular Weights of Polystyrene On The Acylation Reaction and On The Reaction Kinetics, 96,253-259.

Ahmetli, G., Koçak, A., Şen, N., Kurbanlı, R. 2006 a. Adhesion and Corrosion Resistance Properties of Coatings Obtained from Modified Low-moleculer-weight Polystyrenes, 20, 13, 1431-1441.

Ahmetli, G., Şen, N., Pehlivan, E., ve Durak, S. 2006 b. Adhesive and Anticorrosive Polymeric Coatins Obtained From Modified Industrial Waste Oligostyrenes, Progerss in Organic Coatings, 55, 262-267.

Andjelkovic, D.D., Valverde, M., Henna, Ph., Li, F. and Larock, R., 2005. Novel Thermosets Prepared by Cationic Copolymerization of Various Vegetable Oils-Synthesis and Their Structure property Relationships, Polymer, 46, 23, 9674-9685.

Anık, S., ve Anık, E. S., 1977, Malzeme Bilgisi ve Muayenesi, (Weissbach, W.'den çeviri), Kurtulmuş Matbaası, pp. 180.

Aral, E., 1987. Ultrases Ders Notları, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Azanova, V., Hradil, J., Svec, F, Pelzbauer, Z. and Panarin, E.F., 1990. Glycidyl methacrylate-styrene-ethylene dimethacrylate Terpolymers Modified with Strong-acid Groups, Reac Polym, 12, 3, 247-260.

Bayer, O ve Karabulut Y., 2004.Ultrasesin Fiziği ve Teknolojideki Uygulamaları, E.Ü. Fen Fakültesi Teksir Yayınları.

Berkem, A.R., Baykut S., 1980. Fizikokimya, İTÜ Yayınları, Sayı:2735, No:42 İstanbul.

Bolshakov, A.I., Kuzina, S.I. and Barkalov, I.M., 1990. Study of the Polymerization Capacity of Styrene at Low Temperatures, Polym Sci USSR, 32, 8, 1634-1639.

Braun, D., 1970, Polistirenin Kimyasal Değişiklikleri, Kunststoffe, 50, 375.

Brazıkın, E. ve Şulgina, E., 1982. Plastik Kütlelerin Teknolojisi, Kimya Yayınevi, 667.661.(075.8), St.-Petersburg.

Bulut, V.N., Gundogdu, A., Duran, C., Şenturk, H.B.,Soylak,M., Elci, L, Tufekci, M. 2007. A multi-element solid-phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on Amberlite XAD-2000, Journal of Hazardous Materials,146,155–163.

Curti, P.S., De Moura, M.R.E., Radovanovic,E., Rubira, A.F., Muniz, E.C. 2002. Surface Modification of Polystyrene and Poly(ethylene terephthalate) by Grafting Poly(N-isopropylacrylamide), Journal of Materials Science: Materials in Medicine 13, 1175-1180.

Çetin, S., 2004. Düşük Maliyetli Bir Sorbent Olan Uçucu Kül İle Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Sorpsiyonu, Y.L.Tezi, Konya.

Garney F.A. 1967. *Process for Acylation Aromatic Polymer*. USA Patent Application. 3299025.

Gaylord, N.G. and Mishira M.K. 1983. J.Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.21–23.

Gaylord, N.G. Mehta, M., Mohan, D.R. and Kumar, V. 1992. J.Appl. Polym. Sci. 44, 1941.

Gibson, W. 1980, *Macromolecules*, v 13, p 34–41.

Gridnev, A. A., 1989. Features of the Radical Polymerization of Styrene and Methacrylates in the Presence of Cobalt-oximes, Polym Sci USSR, 31, 10, 2369-2376.

Hackman, E.E. 1978. Toxic Organic Chemicals Destruction and Waste Treatment, ISBN. 0-8155-0700-3, Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A.

Hendrick, V., Muniz, E., Geuskens, G., Werenne, J. 2001 Adhesion, Growth and Detachment of Cells on Modified Polystyrene Surface, Cytotechnology, 36, 49-53.

Jones, H.M., Melville, H.W. and Robertson, W.G. 1954. Nature, 174, 78.

Jones, H.M. 1956. Canad. J.Chem., 34, 948.

Karahan, A., Demir, A., Özdoğan, E., Öktem, T., Seventekin, N. 2007, Tekstil Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonlarında Kullanılan Bazı Yöntemler, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, Yıl 17, Sayı 4, Ekim-Aralık.

Kaya, A., 2005, Yüksek Molekül Ağırlıklı Blok Polistirenlerin Asetik Anhidritle Kimyasal Modifikasyon Reaksiyonunun ve Ürünlerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Kramer, C., Lothar Dunsch, L. 1998. Voltammetric and Spectroscopic Investigation of Binding in Complexes of Divalent Metal Ions With Styrene-Maleic Acid-Copolymer and Monomeric Analogues, Electrochimica Acta, 44, 5, 819-829.

Kumar, M., Rathore, D.P.S., Singh, A.K. 2000. Amberlite XAD-2 functionalized with *o*-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II), Talanta, 51, 1187-1196.

Kurbanova R.A, Kroxmalniy A.M., Zin I.I., Nagieva Y.M. 1990 *J. Fizikoximiceskaya Mexanika Mater.*, v 5, p 114.

Kurbanova, R.A., Mirzaoğlu, R., Akovalı, G., Rzaev, Z.M.O., Karataş, İ., Okudan, A. 1996. Side-Chain Functionalization of Polystyrene with Maleic Anhydride in the Presence of Lewis Acids, *J Appl Polym Sci*, Vol.59, 235-241.

Kurbanlı,R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ., Kara, H. 2005. *Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler*, Konya.

Li, J. and Li, H.M. 2005. Functionalization of Syndiotactic Polystyrene with Succinic Anhydride in The Presence of Aluminum Chloride, *European Polymer Journal* 41, 823–829.

Lin, L.C. and Juang, R-S., 2005. Ion-exchange equilibria of Cu (II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins , *Chemical Engineering Journal* 112 (2005) 211–218.

Mahdavian, A. and Abdollahi, M., 2004. Investigation Into the Effect of Carboxylic Acid Monomer on Particle Nucleation and Growth in Emulsifier-free emulsion Copolymerization of Styrene–butadiene–acrylic Acid, *Polymer*, 45, 10, 3233-3239.

Mariaa, L.C.S., Amorimb, M.C.V., Aguiara, M.R.M.P., Guimaraes, P.I.C., Costaa, M.A.S., Aguiarb, A.P., Rezende, P.R., Carvalho, M.S., Barbosa, F.G., Andrade, J.M., Ribeiro, R.C.C., 2001., Chemical modification of cross-linked resin based on acrylonitrile for anchoring metal ions, *Reactive & Functional Polymers*, 49, 133–143.

Masa, J.A., Forcada, J. and Asua, J.M., 1993. High-solids-content Seeded Semicontinuous Emulsion Terpolymerization of Styrene, 2-Ethylhexyl Acrylate and Methacrylic Acid, *Polymer*, 34, 13, 2853-2859.

Masuda, S., Minagawa, K., Kobayashi, T. and Tanaka, M., 1998. Polymerization and Copolymerization of α -Acetylaminoacrylic Acid, *European Polym J*, 34, 8, 1081-1083.

Mets D.V., and Mersobian R.B. 1971 *J. Polym. Sci.* p.2115.

Mirzaoğlu R., Kurbanova R., and Ersöz M. 1997. Handbook Of Engineering Polymeric Materials, No.4, p 888 (USA).

Mishra, A. and Daswal, S., 2006. 1-(Bromoacetyl)pyrene, a Novel Photoinitiator for the Copolymerization of Styrene and Methylmethacrylate, *Radiation Physics Chem*, 75, 9, 1093-1100.

Mitsuaki, N and Masuasi, A. 1967. A reaktion of polystyrene with maleic anhydride, *J.Chem. Soc.Jpn.*, 70, 1432.

Mogno, A. 1977. Phosforalkylation of polystyrene, *J.Polum. Sei.* P.513–519.

Morton, A.A, Traylor, J.G. 1959. Metalation of polystyrene, *J.Org. Chem.*, 24, 1167.

Nakao, A., Koboyashi, T., Iwaki, M. 2002. Surface modification of polystyrene by K ion Implation, 191, 685-689.

Okudan, A. 1998. Blok Polistirenin Katyonik katalizörler Ortamında Maleik Anhidritle Kimyasal Modifikasyonunun ve Kullanım Alanlarının İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.

Özkeçeci, A. 2006. Yüksek Molekül Ağırlıklı Emülsiyon Polistirenin Açılasyon Reaksiyonu ve Fiziko-Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Y.L.Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Papadakis E. P. 1976. Ultrasonic velocity and attenuation: measurement methods with scientific and industrial applications Physical Acoustics vol 12, New York: Academic.

Pehlivan, E. and Altun, T. 2006. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , and Pb^{+2} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin, Journal of Hazardous Materials, B134, 149–156.

Phelan, M., Aldabbagh, F., Zetterlund, P.B. and Yamada, B., 2006. Copolymerization of Eight-membered Ring-opening Allylic Sulfide Lactone and Disulfide Monomers with Methyl Methacrylate and Styrene, European Polym J, 42, 10, 2475-2485.

Puig, J., CoronaGalvan, S., Maldonado, A., Schulz, P. C., Rodriguez, B. E. and Kaler, E. W., 1990. Microemulsion copolymerization of styrene and acrylic acid, J Colloid Interface Sci, 137, 1, 308-310.

Puzin, Yu. I., Egorov, A.E. and Kraikin, V. A., 2001. Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Presence of Phthalides, European Polym J, 37, 6, 1165-1173.

Rabagliati, R.M., Cancino, R.A., de Ilarduya, A.M. and Munoz-Guerra, S., 2005. Homo- and Copolymerization of Styrene and 1-Alkene Using $\text{Ph}_2\text{Zn}-\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -MAO Initiator Systems, European Polym J, 41, 5, 1013-1019.

Rengeraj, S., Yeon, J-W., Kim, Y., Ha, Y-K. and Kim W-H. 2007. Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, Journal of Hazardous Materials, 143, 1-2, 469-477.

Roberge, S. and Dube, M., 2006. The Effect of Particle Size and Composition on the Performance of Styrene/butyl acrylate Miniemulsion-based PSAs, *Polymer*, 47, 3, 799-803.

Roy, P.K., Rawat, A.S., Rai, P.K. 2003, Synthesis, characterisation and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions, *Talanta*, 59, 239- 246

Saxena, R. and Singh, A.K. 1997. Pyrocatechol Violet immobilized Amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications, *Analytica Chimica Acta* 340, 285-290.

Sharma, S. and Srivastava, A.K., 2004. Synthesis and Characterization of Copolymers of Limonene with Styrene Initiated by Azobisisobutyronitrile, *European Polym J*, 40, 9, 2235-2240.

Shi, Y.C., Wu, Y.S., Hao, J.C. and Li, G., 2005. Kinetics of Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Cosurfactant, *Colloids and Surfaces*, 262, 1-3, 191-197.

Sing, C. And Yu, J. 1998. Copper Adsorption and Removal from water by Living Mycelium of White-Rot Fungus *Phanerochaete Chrysosporium*, *Wat. Res.* 32, 9, 2746–2752.

Siqueira-Petri, D.F., Wenz, G., Schunk, P., Schimmel, T., Bruns, M., Dichtl, M.A. 1999. Surface modification of thin polystyrene films, *Colloid-Polym Sci.* 277, 673-679.

Smirnov, R.N. 1958. *DAH SSSR*, 119, 508.

Sosanwo, O., Lokaj, J. and Hrabak, F., 1982. Copolymerizations of N-arylmaleamic Acids with Styrene and Butadiene, *European Polym J*, 18, 4, 341-345.

Switala-Zeliazkow, M., 1999a. Radical Copolymerization of Maleic Acid with Styrene, *European Polym J*, 35, 1, 83-88.

Switala-Zeliazkow, M., 1999b. Radical Copolymerization of Fumaric Acid with Styrene in DMF Solution, *European Polym J*, 35, 9, 1591-1597.

Swiger R.T. 1976 *J. Am. Chem. Soc.*, v 17, p 504.

Şengül, F., Küçükgül, E.Y., 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fak. Yayınları No:153, İzmir.

Taşdemir, M. and Gülsoy, H.Ö. 2006. Physical and Mechanical Properties of Iron Powder Filled Polystyrene Composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, 1207-1211.

Tonimato S. 1968 *J.Synth. Org. Chem. Japan*, v 26, p 849-861.

Traylor, T.G. 1960. *J.Polymer Sci.*, 67, 541.

Tüfek, O., 1999. Termik Santral Uçucu Külünün Su ve Atık Sudaki İz Elemlerinin Absorplama İşlemi ile Uzaklaştırılmasında Kullanımı, Y.L.Tezi, Adana

Velasco, M.A. and Lopez, E.G.R., 1997. Quantification of Polystyrene Acylation by IR Spectroscopy. *An Experiment on Polymer IR Analysis*, 74, 5, 551.

Wu, C.Y., Chen, J.Y, Woo, E. and Kuo, J.F. 1993. *J.Polym.Chem.A*, 31, 3405.

Zengin, H. B., Basan, S., Ekberov, O.H. 2005. Maleik Anhidrit-Stiren Kopolimerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Davranışları, C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 26 Sayı 2.

EK'ler

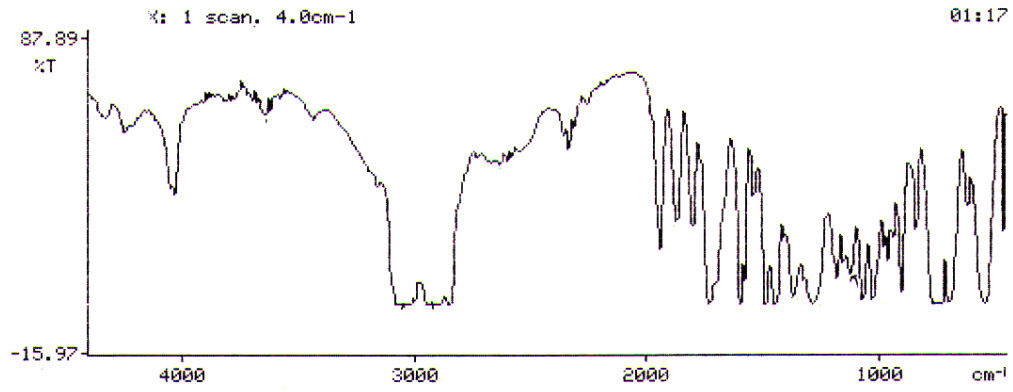
EK 1. Molekül Kütle Çizelgesi

MOLEKÜL KÜTLE ÇİZELGESİ

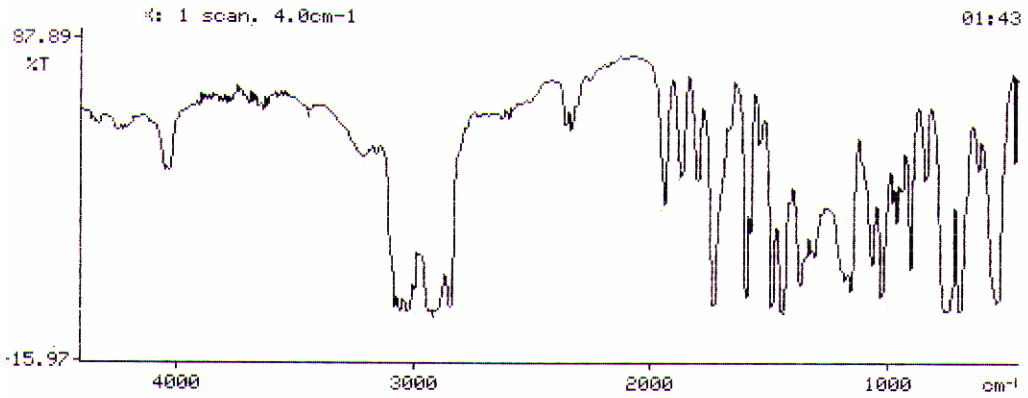
η_{OTH}	0	5	η_{OTH}	0	5
1,05	0,0491	0,0539	1,78	0,6258	0,6291
1,06	0,0587	0,0635	1,79	0,6324	0,6357
1,07	0,0683	0,0730	1,80	0,6390	0,6423
1,08	0,0777	0,0825	1,81	0,6455	0,6488
1,09	0,0872	0,0918	1,82	0,6521	0,6553
1,10	0,0965	0,1012	1,83	0,6586	0,6618
1,11	0,1059	0,1104	1,84	0,6651	0,6683
1,12	0,1151	0,1197	1,85	0,6715	0,6748
1,13	0,1242	0,1288	1,86	0,6780	0,6812
1,14	0,1334	0,1370	1,87	0,6844	0,6876
1,15	0,1424	0,1469	1,88	0,6908	0,6940
1,16	0,1514	0,1553	1,89	0,6972	0,7003
1,17	0,1604	0,1648	1,90	0,7035	0,7067
1,18	0,1693	0,1737	1,91	0,7098	0,7130
1,19	0,1781	0,1825	1,92	0,7161	0,7193
1,20	0,1869	0,1913	1,93	0,7224	0,7255
1,21	0,1956	0,2000	1,94	0,7287	0,7318
1,22	0,2043	0,2086	1,95	0,7349	0,7380
1,23	0,2129	0,2172	1,96	0,7411	0,7442
1,24	0,2215	0,2253	1,97	0,7473	0,7504
1,25	0,2301	0,2343	1,98	0,7535	0,7565
1,26	0,2385	0,2428	1,99	0,7596	0,7627
1,27	0,2470	0,2511	2,00	0,9657	0,7688
1,28	0,2553	0,2595	2,01	0,7718	0,7749
1,29	0,2636	0,2678	20,2	0,7779	0,7860
1,30	0,2719	0,2760	2,03	0,7840	0,7870
1,31	0,2832	0,2843	2,04	0,7900	0,7930
1,32	0,2884	0,2925	2,05	0,7960	0,7990
1,33	0,2965	0,3006	2,06	0,8020	0,8050
1,34	0,3046	0,3087	2,07	0,8080	0,5110
1,35	0,3127	0,3167	2,08	0,8140	0,8170
1,36	0,3208	0,3247	2,09	0,8199	0,8229
1,37	0,3287	0,3327	2,10	0,8258	0,8288
1,38	0,3367	0,3406	2,11	0,8317	0,8347
1,39	0,3446	0,3585	2,12	0,8376	0,8406
1,40	0,3524	0,3564	2,13	0,8435	0,8464
1,41	0,3633	0,3642	2,14	0,8493	0,8522
1,42	0,3681	0,3719	2,15	0,8552	0,8581
1,43	0,3758	0,3797	2,16	0,8610	0,8639
1,44	0,3835	0,3874	2,17	0,8668	0,8696
1,45	0,3912	0,3950	2,18	0,8725	0,8754
1,46	0,3988	0,4026	2,19	0,8753	0,8812
1,47	0,4064	0,4002	2,20	0,8840	0,8869
1,48	0,4140	0,4178	2,21	0,8897	0,8926

η_{OTH}	0	5	η_{OTH}	0	5
1,49	0,4215	0,4252	2,22	0,8954	0,8983
1,50	0,4290	0,4327	2,23	0,9811	0,9040
1,51	0,4364	0,4402	2,24	0,9068	0,9096
1,52	0,4439	0,4476	2,25	0,9124	0,9153
1,53	0,4512	0,4549	2,26	0,9181	0,9209
1,54	0,4586	0,4623	2,27	0,9237	0,9265
1,55	0,4659	0,4696	2,28	0,9293	0,9321
1,56	0,4732	0,4768	2,29	0,9349	0,9376
1,57	0,4805	0,4841	2,30	0,9404	0,9432
1,58	0,4877	0,4913	2,31	0,9460	0,9487
1,59	0,4949	0,4984	2,32	0,9515	0,9543
1,60	0,5020	0,5056	2,33	0,9570	0,9598
1,61	0,5091	0,5127	2,34	0,9625	0,9653
1,62	0,5162	0,5198	2,35	0,9680	0,9707
1,63	0,5233	0,5268	2,36	0,9435	0,9762
1,64	0,5303	0,5338	2,37	0,9789	0,9816
1,65	0,5373	0,5408	2,38	0,9844	0,9871
1,66	0,5443	0,5478	2,39	0,9898	0,9925
1,67	0,5512	0,5547	2,40	0,9952	0,9979
1,68	0,5582	0,5616	2,41	1,0009	1,0036
1,69	0,5680	0,5685	2,42	1,0063	1,0089
1,70	0,5719	0,5753	2,43	1,00116	1,0143
1,71	0,5787	0,5921	2,44	1,0170	1,0196
1,72	0,5855	0,5885	2,45	1,0223	1,0250
1,73	0,5923	0,5957	2,46	1,0276	1,0303
1,74	0,5990	0,6024	2,47	1,0329	1,0356
1,75	0,6057	0,6091	2,48	1,0382	1,0409
1,76	0,6125	0,6158	2,49	1,0435	1,0461
1,77	0,6191	0,6225	2,50	1,0487	

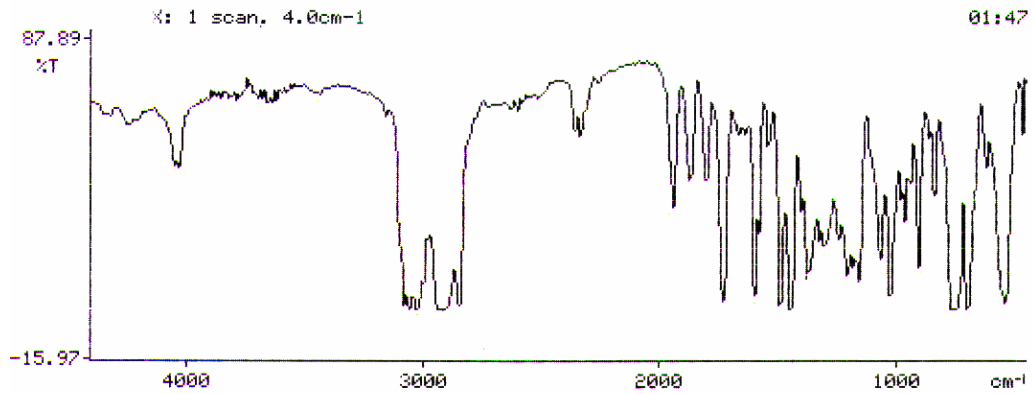
EK 2. Modifiye Polistirenlere ait FT-IR Spektrumlar



E.2.1. FA ile modifiye edilmiş 500.000 PS



E.2.2. SA ile modifiye edilmiş 500.000 PS



E.2.3. MA ile modifiye edilmiş 5000.000 PS

