

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATAKTİK POLİPROPİLENİN FONKSİYONLANDIRILMASI

HALİL ÜNVER

HAZİRAN 2005

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM
Ortak Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Doç. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Yrd. Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Yrd. Doç. Dr. Emine ÖZGÜL KARAASLAN

ÖZET

ATAKTİK POLİPROPİLENİN FONKSİYONLANDIRILMASI

ÜNVER, Halil

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Haziran 2005 , 80 sayfa

Bu çalışmada ataktik polipropilenin, APP, polimerleşme eğilimi olmayan çeşitli alilik monomerle fonksiyonlandırılması amaçlanmıştır. Fonksiyonlandırma esnasında zincir kırılma ve çapraz bağlanma tepkimelerinin gerçekleştiği bilinmektedir. Bu tepkimelerin minimum oranlarda gerçekleşeceği yeni bir yöntem geliştirilmesi amacıyla APP'nin elektrokimyasal fonksiyonlandırılması çalışılmış ancak son derece az miktarlarda fonksiyonel madde takılmasının gerçekleştiği bulunmuştur. Bu nedenle geliştirilmeye çalışılan bu yöntem APP'in fonksiyonlandırılmasında yetersiz bulunmuş ve APP'in modifikasyonuna çözültide fonksiyonlandırma ile devam edilmiştir.

APP, 4-alil-2-metoksifenol, 4-alil-1,2-dimetoksibenzen, alilbenzen ve

4-alilanol ile toluen içerisinde benzoil peroksit kullanarak fonksiyonlandırılmıştır. Çalışmalarda fonksiyonlandırma süresi, fonksiyonel madde ve başlatıcı derişimlerinin takılma miktarına etkileri incelenmiş ve örneklerin moleköl kütleleri ve camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Sonuçlar çözelti fonksiyonlandırmasında da zincir kırılma ve çapraz bağlanma tepkimelerinin gerçekleştiğini, örneklerin moleköl kütlelerinin genelde arttığını ve ısı özelliklerde görülen iyileşmenin bağlanan fonksiyonel madde miktarından çok artan moleköl kütlesine ya da örneklerin değişen heterojenlik indisine bağlı olduğunu göstermiştir.

Örneklerin spektroskopik analizleri FT-IR ile yapılmış ancak, takılma miktarlarının düşük olması nedeniyle fonksiyonlandırma mekanizmasını belirleyecek bulgulara rastlanamamıştır.

Anahtar kelimeler : Ataktik polipropilen, fonksiyonlandırma

ABSTRACT

FUNCTIONALIZATION OF ATACTIC POLYPROPYLENE

ÜNVER, Halil

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor : Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

June 2005, 80 pages

In this work functionalization of atactic polypropylene, APP, with different allylic monomers, without tendency of polymerization, was aimed. It is known that chain degradation and crosslinking reactions take place during functionalization reactions. The electrochemical functionalization of APP was studied in order to develop a new functionalization technique, in which these reactions occur in minimum extent. However, the amount of bonding was found to be very low. Therefore, the studied new technique was decided to be insufficient for the functionalization of APP. Therefore, modification of APP was continued with solution functionalization.

APP was functionalized with 4-allyl-2-methoxyphenol, 4-allylanisole 4-allyl-1,2-dimethoxybenzene and allylbenzene in toluene by using benzoyl peroxide. The effect of functionalization time, concentration of initiator and

concentration of functional compound on the extent of functionalization was studied and the molecular weights and glass transition temperature of the samples were determined. The obtained results indicated the formation of chain degradation and crosslinking reactions during functionalizations. However, the molecular weights of the samples observed to be higher than the molecular weight of APP. Also, T_g values of the samples were found to be higher than the T_g of APP. However, it was observed that T_g of the samples mostly varied with the molecular weights or heterogeneity indices of the samples rather than depending on the amount of bonded functional compounds.

The spectroscopic analyses of the samples were carried with FT-IR. However, due to low bonding of functional compounds the mechanism of functionalization could not be clarified.

Key words : Atactic polypropylene, functionalization

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarımda ve tezimin hazırlanması esnasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e ve tez çalıőmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM ve Yrd. Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ'ye teşekkür ederim.

Çalıőmalarımda DSC analizlerinin yapılması sırasında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK'e ve Arő. Gör. őule OCAK ile Arő. Gör. Gökçen DİKİCİ'ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Aşılama Yöntemleri İle Polipropilenin Fonksiyonlandırılması.....	3
1.1.1. Zincir Transferiyle Aşılama.....	3
1.1.2. Fonksiyonel Grupların PP'e Takılması.....	10
1.1.2.1. Hidroperoksidasyon.....	10
1.1.2.2. Halojenleme.....	12
1.1.3. Fotokimyasal Aşılama.....	15
1.1.4. Yüksek Enerjili Radyasyonla Aşılama.....	16
1.1.5. Diğer Aşılama Yöntemleri.....	16
1.2. Bir Radikal Başlatıcı ile Ataktik Polipropilenin Tepkimesi.....	16
1.3. Polimerleşmelerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Başlatılması.....	18
1.3.1. Dolaylı (Endirek) Başlama.....	19
1.3.2. Doğrudan (Direk) Başlama.....	21
1.4. Uygulamalar.....	22
1.4.1. Isıl Özellikler ve Kararlılık.....	23

1.4.2. Mekanik Özellikler.....	23
1.4.3. Yapışma ve Kaplama.....	24
1.4.4. Nem Çekme ve Antistatik Özellikler.....	25
1.4.5. Boyanabilirlik.....	25
1.4.6. Kompozitler.....	25
1.4.7. Diğer Kullanım Alanları	26
1.4.8. Ataktik Polipropilenin Kullanım Alanları.....	26
1.4.9. Çalışmanın Amacı.....	27
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
2.1. Kimyasallar.....	29
2.2. Düşük Molekül Kütleli Ataktik Polipropilenin Eldesi.....	30
2.3. Ataktik Polipropilenin Hidrojenasyonu.....	30
2.4. Ataktik Polipropilenin Fonksiyonlandırılması.....	31
2.5. Sayı Ortalama Molekül Kütlelerinin, Mn, Belirlenmesi.....	31
2.6. UV-VIS Spektrometresi Ölçümleri.....	32
2.7. Viskozite Ölçümleri.....	33
2.8. FT-IR Çalışmaları.....	33
2.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri.....	33
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	34
3.1. Ataktik Polipropilenin Karakterizasyonu.....	34
3.1.1. Ataktik Polipropilenin Sayı Ortalama Molekül Kütlesinin Belirlenmesi.....	34
3.2. APP'in Elektrokimyasal Fonksiyonlandırılması.....	36
3.3. APP'in Çözelti Fonksiyonlandırılması.....	39

3.4. Takılma Miktarının Zamanla Değişimi.....	41
3.5. Başlatıcı Miktarının Takılma Miktarına Etkisi.....	43
3.6. Fonksiyonel Madde Miktarının Takılma Miktarına Etkisi.....	44
3.7. Mn ve Tg Sonuçları.....	45
3.7.1. Mn, $[\eta]$ ve Tg Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	50
3.7.2. BPO Derişiminin Mn, $[\eta]$ ve Tg Değerlerine Etkisi.....	52
3.7.3. Fonksiyonel Madde Derişiminin Mn, $[\eta]$ ve Tg Değerlerine Etkisi.....	56
3.8. FT-IR Spektroskopisi Analizleri.....	64
4. SONUÇ.....	70
KAYNAKLAR.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Fonksiyonlanma Mekanizması.....	8
1.2. Anetolün aşılama tepkimeleri.....	9
3.1. Standart naftalin çözeltilisinin donma noktası alçalması-derişim eğrisi..	34
3.2. APP'in donma noktası alçalması-derişim eğrisi.....	35
3.3. APP üzerinde fonksiyonel madde oluşumunun zamanla değişimi	41
3.4. APP üzerinde fonksiyonel madde oluşumuna BPO derişimi etkisi.....	42
3.5. APP üzerine bağlanmaya fonksiyonel madde derişimi etkisi.....	44
3.6. M_n değerlerinin zamanla değişimi.....	47
3.7. $[\eta]$ değerlerinin zamanla değişimi.....	48
3.8. T_g değerlerinin zamanla değişimi.....	48
3.9. M_n değerlerine BPO derişimi etkisi	53
3.10. $[\eta]$ değerlerine BPO derişimi etkisi.....	53
3.11. T_g değerlerine BPO derişimi etkisi.....	54
3.12. M_n değerlerinin fonksiyonel madde derişimi ile değişimi.....	56
3.13. $[\eta]$ değerlerinin fonksiyonel madde derişimi ile değişimi.....	57
3.14. T_g değerlerinin fonksiyonel madde derişimi ile değişimi.....	58
3.15. APP'in FT-IR spektrumu.....	64
3.16. Hidrojenlenmiş APP'in FT-IR spektrumu.....	65
3.17. DMAB takılmış APP'in FT-IR spektrumu.....	67
3.18. Eugenol takılmış APP'in FT-IR spektrumu.....	67
3.19. Alilbenzen takılmış APP'in FT-IR spektrumu.....	68
3.20. Alilanol takılmış APP'in FT-IR spektrumu.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

3.1. Elektrokimyasal fonksiyonlandırmanın molekül kütlesine etkisi.....	38
3.2. Elektrokimyasal fonksiyonlandırma sonuçları.....	39
3.3. Eugenol takılma miktarına başlatıcı ve çözücü etkisi.....	40
3.4. APP'in DMAB ile fonksiyonlandırma sonuçları.....	59
3.5. APP'in Eugenol ile fonksiyonlandırma sonuçları.....	60
3.6. APP'in Alilanol ile fonksiyonlandırma sonuçları.....	61
3.7. APP'in Alilbenzen ile fonksiyonlandırma sonuçları.....	62

1. GİRİŞ

Son yıllarda poliolefinlerin modifikasyonu ile gelişmiş özelliklere sahip yeni malzemelerin üretimi ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Fonksiyonel poliolefinlerin ticari olarak büyük bir öneme sahip olmaları ve geniş kullanım alanlarının bulunması bu alandaki çalışmaların hızla artmasına neden olmuştur⁽¹⁻³⁾.

Polimerlerin kimyasal modifikasyonu iki nedenden dolayı önemlidir;

- i) Kopolimerizasyon ya da aşılama yöntemi ile gerçekleştirilen polimer modifikasyonu moleküller arası etkileşimleri ve buna bağlı olarak makromoleküllerin çapraz bağlanma olasılıklarını arttırabilir,
- ii) Polimer yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey kaplama, yüzey degradasyonu, yüzey hidrolizi, radyoaktif indirgeme, fotokimyasal indirgeme ya da katalitik olarak başlatılan aşılı kopolimerizasyonu gibi birçok yüzey modifikasyon tekniği ile modifiye edilebilir.

Aşılı kopolimerizasyonuyla modifikasyon, polimere ana zincirin yapısını ve özelliklerini değiştirmeden aranan bazı özellikler kazandırabilir. Kazandırılan bu özellikler ile de poliolefinlerin kullanım alanları genişlemektedir. Uygun maddelerle yapılan aşılama ile elde edilen aşılı kopolimerlerinde yapışma, gerilim direnci, yapışma direnci, boyanabilirlik ve boyalı kalma süresi ve ayrıca ısıl ve fotokimyasal kararlılık gibi bazı özellikleri de arttırılabilmektedir.

Düşük maliyeti, çok yönlü özellikleri ve gelişen ticari uygulamaları ile polipropilen (PP), sentetik polimerler arasında önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte PP'in düşük yüzey enerjisi, fonksiyonel grup içermemesi, düşük nem tutuculuğu, fotokimyasal ve ısıl oksidasyona hassasiyeti, düşük çarpma direnci, düşük erime ve yapışma sıcaklığı, cam ve metal malzemelere yapışmaması gibi özellikleri kullanım alanını kısıtlamaktadır. PP'e çeşitli yöntemlerle belirli miktarlarda uygun polar gruplar takılarak uygulama alanları genişletilebilmektedir⁽⁴⁾. Bu amaçla polimerin çeşitli yöntemlerle, uzun yan dallar oluşturmayan ve temel özelliklerini değiştirmeyen monomerlerle aşılacak modifikasyonu yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir.

Ataktik polipropilen (APP), Ziegler-Natta katalizörünün kullanıldığı endüstrilerde izotaktik polipropilen (IPP) üretiminin bir yan ürünü olarak oluşmakta ve toplam IPP üretiminin %3-10'unu oluşturmaktadır. Son yıllarda geliştirilen yeni katalizör sistemleriyle propilenin stereospesifik polimerizasyonu ile gerçekleştirilen IPP üretiminde, APP oluşmadığı ya da çok az oluştuğu için ataktik kısmın ayrıştırılmasına gerek kalmamıştır^(5,6). Ancak bu arada APP, modifiye edilmiş ya da edilmemiş olarak kağıt kaplaması ve laminasyonunda, çatılarda, izolasyonlarda, halı tabanlarında, yapıştırıcı ve dolgu malzemelerinde ve lübrikan ve plastikleştirici gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır⁽⁷⁻¹⁰⁾. APP'in birçok alanda kullanılmaya başlanmasının yanı sıra, tepkime koşullarının kolay hazırlanıp elde edilen ürünlerin kolay karakterize edilebilmesi nedeniyle IPP için model oluşturması, birçok araştırmacının APP'in modifikasyonu ile ilgili çalışmalar yapmasına neden olmuştur⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

1.1. Aşılama Yöntemleri İle Polipropilenin Fonksiyonlandırılması

PP'in aşılama yolu ile modifikasyonu 1950'lerde Natta ve arkadaşlarının⁽¹⁵⁾ kristal ve amorf poli- α -olefinlerin hidroperoksit türevlerini başlatıcı olarak kullanmaları ile başlamıştır.

PP'in ısı ve ışık duyarlılığı, APP'in kolay degradasyonu, PP zincirlerinde bulunan tersiyer hidrojen atomunun varlığına bağlanmaktadır. Zincirin degradasyon tepkimelerine bu hidrojenin neden olduğu bildirilmiştir^(2,11). Dolayısıyla tersiyer hidrojen atomunun aşılama yöntemleriyle çeşitli monomerler kullanılarak uzaklaştırılması PP'in ısısal ve fotokimyasal kararlılığını ve takılan fonksiyonel grupların özellik ve miktarına bağlı olarak da boyanabilirliği, mekanik özellikleri ve yumuşama sıcaklığı gibi özelliklerini de arttırmaktadır.

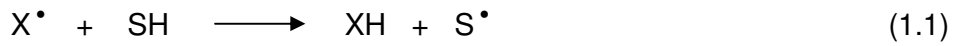
1.1.1. Zincir Transferiyle Aşılama

Zincir transferiyle aşılama, aşı polimerlerin sentezinde, özellikle PP aşı kopolimerlerinin sentezinde kullanılan en eski ve en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde tepkime, başlatıcının bozunarak oluşturduğu radikallerin polimer zincirinden hidrojen kopararak monomerlerin polimerleşebileceği makro-radikallerin oluşması ile başlar. Koparılacak hidrojen 3° hidrojen ya da α -alilik hidrojen atomu olabilmektedir⁽¹⁵⁾. Tepkime esnasında monomer radikallerinin de oluşabileceği ve bu radikallerin polimer zincirinden hidrojen koparıp serbest radikalın zincir üzerine aktarılabilmesi de bildirilmiştir⁽²⁾. Dolayısıyla zincir transfer mekanizmasıyla aşı kopolimerizasyonunda tepkime ortamında

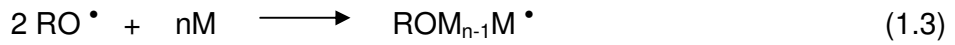
polimerleşecek monomer, aşılacak polimer ve serbest radikal başlatıcı olması gerekmektedir.

Aşılı kopolimerizasyonunun basitleştirilmiş mekanizması Natta ve arkadaşları tarafından şu şekilde ileri sürülmüştür⁽¹⁷⁾;

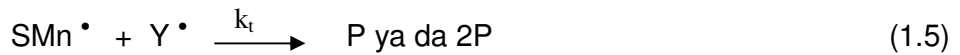
Aşılamanın gerçekleşmesi için polimer zincirinde aktif merkezlerin, S^\bullet , oluşması gerekir,



X^\bullet radikali, başlatıcının (R-O-O-R) bozunmasından elde edilen bir RO^\bullet serbest radikali, aktif bir monomerden oluşan bir radikal (M^\bullet) ya da homopolimer radikali ($ROM_{n-1}M^\bullet$) olabilir.

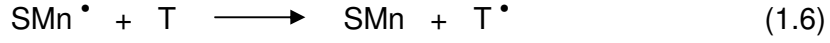


Birinci basamakta gerçekleşen başlama tepkimelerini (1.1) aşılamanın gerçekleştiği ilerleme basamağı (1.4) ve sonlanma tepkimeleri (1.5) izler.



Sonlanma basamağında (1.5), Y^\bullet radikali ortamdaki herhangi bir radikal olabilir (RO^\bullet , $ROM_{n-1}M^\bullet$, $SM_{n-1}M^\bullet$). Ayrıca aşılınmış bir polimerik makro-radikal, homopolimer, aşılınmış ya da aşılınmamış polimer, monomer

ya da kullanılan çözücü gibi bir T maddesi ile de transfer sonucunda sonlanabilir.



Sıcaklık, kullanılan çözücü, monomer ve başlatıcının yapısı aşılama etki eden faktörlerdir. Ayrıca başlatıcının etkinliği de önemli bir faktördür. İdeal başlatıcı, oksitleyici özelliği olmayan, hidrojen koparabilen ve aşılama koşullarında yeterli yarılama ömrü olan başlatıcılardır. Benzoil peroksit, BPO⁽¹⁷⁻¹⁹⁾, dikümil peroksit, DCP^(11,20), di(tert-bütil)peroksit, DTBP⁽²¹⁾, tert-bütilperoksipivalat, t-BPOV^(17,22), 2,5-bis(tert-bütilperoksi)-2,5-dimetilhekzan⁽²³⁾, diizopropil peroksidikarbonat⁽²⁴⁾ ve loril peroksit, LPO⁽¹⁷⁾ PP'in aşı kopolimerizasyonunda başarıyla kullanılan başlatıcılardandır.

Natta ve arkadaşları⁽¹⁷⁾ metil akrilatı BPO, LPO, t-BPOV ve azoizobütironitril, AIBN, başlatıcıları ile APP üzerine aşılama ve BPO miktarının takılma miktarını fazla etkilemediğini bulmuşlardır. Guhaniyogi ve arkadaşları⁽¹⁸⁾ APP'e etil akrilatı aşı kopolimerizasyonu yöntemiyle ksilen çözeltisinde BPO kullanarak aşılama ve aşılama hızının BPO derişiminin artmasıyla arttığını bulmuşlardır. Düşük verimlerde homopolimer oluşumunun daha fazla olduğu, verim arttıkça aşılama yüzdesinin ve M_n değerinin de arttığını bildirilmiştir.

Aşılamanın hızı ve verimi, monomerin yapısına ve sistem bileşenlerinin göreceli etkinliklerine de bağlıdır. Örneğin BPO ya da DCP kullanılarak APP'e stiren ya da metil metakrilat aşılama, aşılama veriminin metil metakrilatta daha düşük olduğu bulunmuştur⁽²⁵⁾. Başka bir çalışmada ise

PP'e vinil ester, CH₂=CHOAc/stiren blok kopolimeri, polistirene göre daha yüksek verimle aşılmıştır⁽²⁶⁾. PP film ya da elyafına zincir transfer mekanizması ile; maleik anhidrit/stiren ya da vinil asetat^(22,27), etil akrilat⁽¹⁸⁾, akrilik asit⁽²⁸⁾, vinil asetat⁽²⁰⁾, maleik anhidrit^(19,22,24), vinil klorür⁽²⁹⁾, metil metakrilat^(17,30), vinil piridin, akrilamid ve vinil kaprolaktam⁽³¹⁾ gibi monomerlerin aşılandığı bildirilmiştir.

Zincir transfer mekanizmasına aşılama sıcaklığı ve kullanılan çözücünün yapısı da etki eden faktörlerdendir. Pevlinec ve arkadaşları⁽²⁵⁾ BPO ve DCP kullanarak stiren ve metil metakrilatın, MMA, APP'e aşılmasını gerçekleştirmişlerdir. MMA'ın benzen içerisinde n-heptandan %20 daha fazla aşılandığını bulmuşlardır. MMA benzen içerisinde daha iyi çözüldüğünden, makro-radikallerin çözelti içerisinde daha iyi dağılacağı ve etkinliklerinin daha fazla aşılama için kullanılacağından verimin arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Diğer taraftan, PP üzerine stirenin aşılmasında ise çözücüdeki değişikliğin stirenin aşılama oranını etkilemediği görülmüştür. PMMA ile karşılaştırıldığında polistiren radikallerinin aşılamanın başlamasında daha az etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

PP üzerine bazı vinil monomerlerinin aşılması çalışmalarında verimi arttıran katalizörler kullanılmıştır. Maleik anhidritin aşılmasında toluenin⁽³²⁾, akrilonitrilin aşılmasında demir(II) sülfatın⁽³³⁾, maleik anhidrit ya da stiren-maleik anhidrit aşılmasında N,N-diizopropiletanolaminin⁽²²⁾ katalizör olarak kullanıldığı bildirilmiştir.

Son zamanlarda poliolenlerin fonksiyonlandırılmasında maleik anhidrit, dietil fumarat, p-fenilen-bis maleamik asit ve çeşitli alil bileşikleri gibi

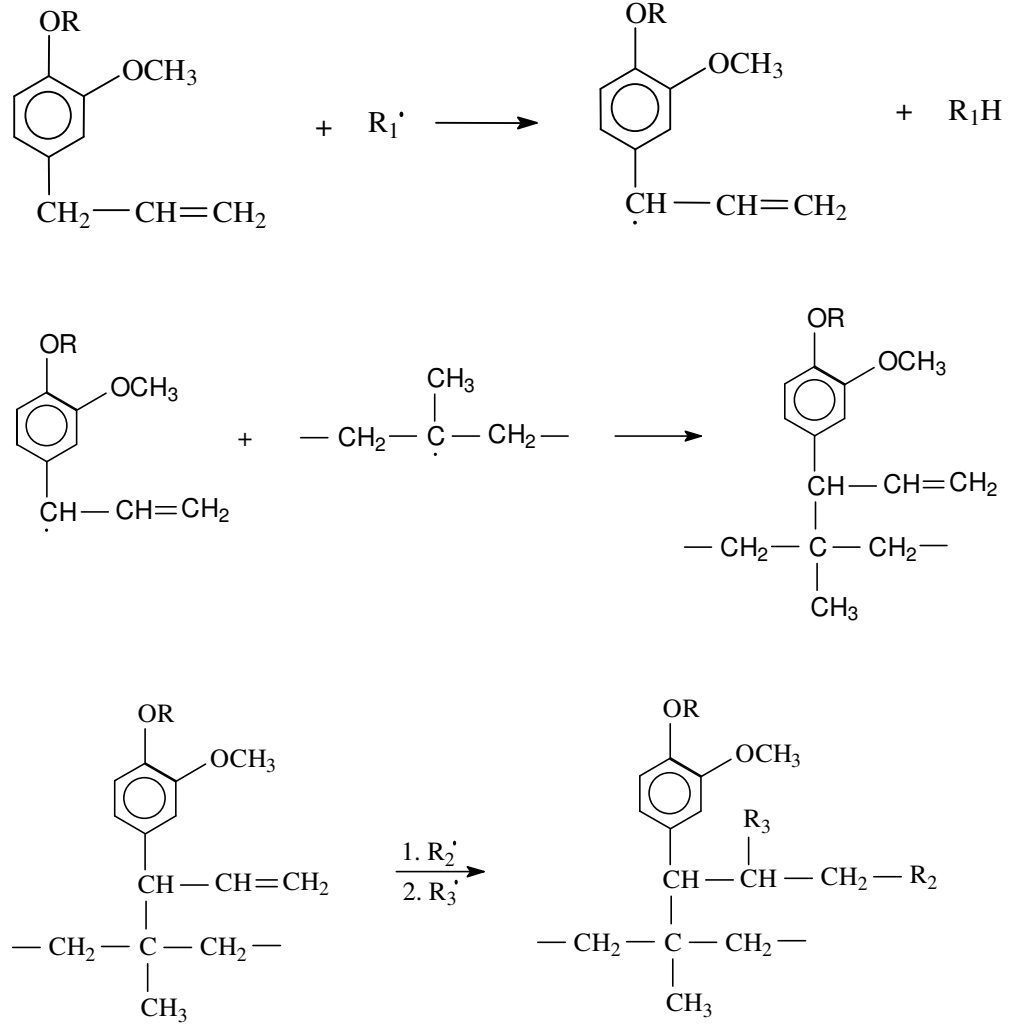
polimerleşmeyen ya da polimerleşme eğilimi düşük olan doymamış bileşiklerin kullanıldığı çalışmalara yönelik ilgi artmıştır^(2,23,34,35). H. Huang ve arkadaşları⁽³⁶⁾, PP'yi eriyik halde oleik asit ve undesilenik asit ile aşılama çalışmalarını yapmışlardır. DCP/BPO : 1/1 , oranlarında karışık başlatıcı kullanımının aşılama miktarını arttırdığını ve ortama stiren eklenmesinin zincir degradasyonunu azalttığını bildirmişlerdir. E. P. Collar ve arkadaşları⁽³⁷⁾, APP'e saksinik anhidrit ve saksinik-florosein aşılama çalışmalarını yapmışlardır, T_g'yi 8-11°C arttırdığını bulmuşlar ve istenmeyen degradasyon tepkimelerinin aşılama tepkimelerine bağlı olmadığını ileriye sürmüşlerdir.

Z. Öktem⁽³⁸⁾, G. A. Öktem⁽³⁹⁾ ve arkadaşları, APP'in fonksiyonlandırılmasını çeşitli alilik ve vinilik bileşiklerle, 170°C'da eriyik halde çalışmışlar ve takılma ile birlikte APP'in molekül kütlesinin ve T_g'sinin arttığını bulmuşlardır. APP'in 4-alil-1,2-dimetoksibenzen (DMAB) ve 4-alil-2-metoksifenol (eugenol) ile fonksiyonlandırılmasında tepkimenin 3° polimer radikali ile oluşan alil radikalinin birleşmesi ile yürüdüğünü ileri sürmüşlerdir (Şekil 1.1).

Eugenol ile daha yüksek molekül kütleli ürün elde edilmesini ise, fenoksi radikalinin polimer zinciri üzerinde oluşturduğu 3° ve 2° radikallerin dallanma ve çapraz bağlanma tepkimelerine bağlamışlardır.

4-alilpropenilanol (anetol) ile yapılan çalışmalarda, oluşan metilen radikalinin alilik radikale dönüştüğü ve bu radikalın polimer radikali ile birleşerek fonksiyonlanmanın gerçekleştiği ileriye sürülmüştür. Ancak, molekül kütlesinde, artan başlatıcı miktarı ile beklenen artışın gözlenmemesi,

yüksek başlatıcı miktarlarında fonksiyonlanmanın ağırlıklı olarak katılım tepkimesi ile gerçekleştirilmesine dayandırılmıştır (Şekil 1.2).



DMAB; $R = CH_3$

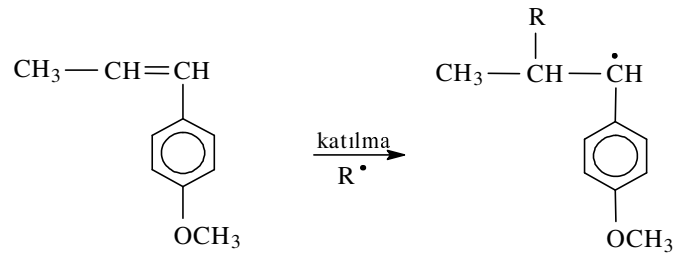
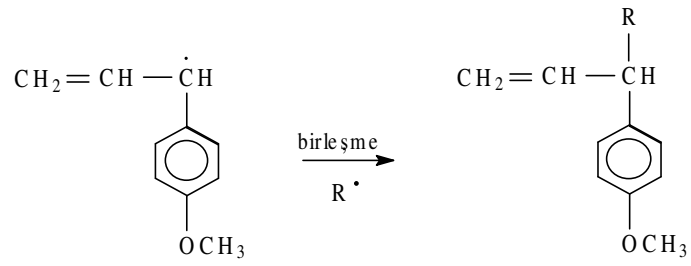
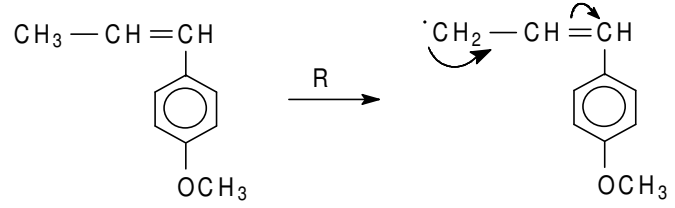
Eugenol; $R = H$

$R_1^\bullet = DCP/polimer\ radikali$

$R_2^\bullet = Polimer\ radikali/DCP\ parçası$

$R_3^\bullet = Polimer\ radikali/DCP\ parçası/H\ atomu$

Şekil 1.1. **Fonksiyonlanma Mekanizması**



R^\bullet = Polimer radikali ya da DCP parçası

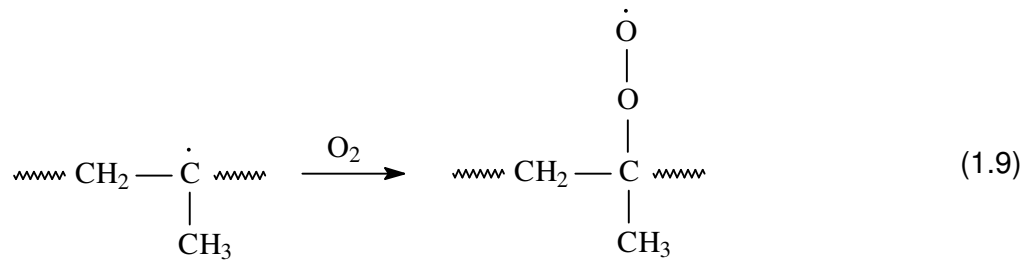
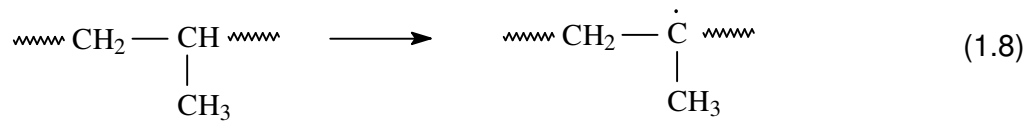
Şekil 1.2. Anetolün aşılama tepkimeleri.

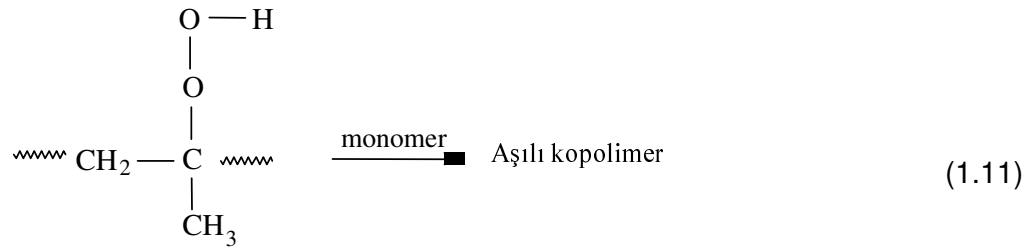
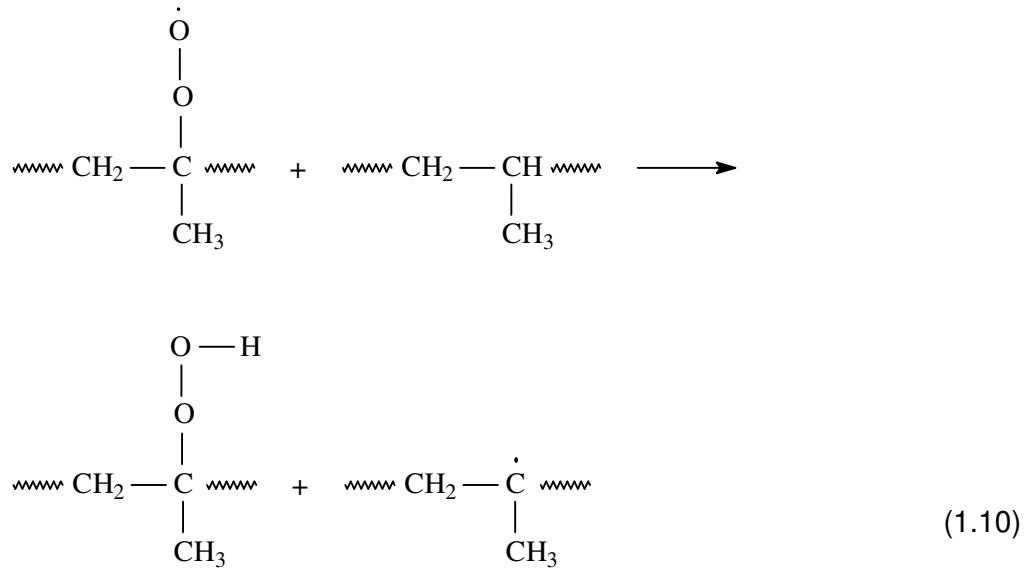
1.1.2. Fonksiyonel Grupların PP'e Takılması

Polimerlere fonksiyonel grupların takıldığı aşırı kopolimerizasyonu önemli bir modifikasyon yöntemidir. Bu yöntemde polimer, aşılama tepkimelerinde kullanılacak etkin merkezlerin oluşması ya da fonksiyonel grupların takılması için uygun kimyasallarla tepkimeye sokulur.

1.1.2.1. Hidroperoksidasyon

Hidroperoksidasyon, birçok vinil monomerin PP üzerine aşılmasında kullanılmış olan bir yöntemdir^(40,41). PP'in oksidasyonu, birçok organik molekülde olduğu gibi oto-katalitik bir işlemdir^(42,43). 3° karbon atomunun H-atomu son derece reaktif olup oksijenle hidroperoksit oluşturmak üzere tepkimeye girer. Hidroperoksitlerin bozunumu ise aşılama için gerekli olan radikalleri oluşturur.





70-80°C'da gerçekleştirilen hidroperoksidasyon yöntemiyle PP film ya da fiber üzerine MMA⁽⁴⁴⁾, vinilklorür, vinil asetat, 2-vinil piridin ve metil akrilat⁽²⁾, aromatik aminler ya da fenoller içeren çeşitli metakrilik ester türevleri⁽⁴⁵⁾, polimerleşebilen çeşitli azo boyalar⁽⁴⁵⁾, stiren⁽⁴⁴⁾ ve 2-hidroksietil metakrilat⁽⁴⁶⁾ gibi çeşitli monomerler aşılantmıştır.

Hidroperoksidasyonda hava oksidasyonu yerine ozonoliz yapılmasının polimer üzerinde etkin merkezler oluşturmada daha verimli olduğu ve bu yöntemle elde edilen aşılı kopolimerizasyonun daha yüksek verimli ve daha hızlı olduğu bildirilmiştir^(44,47).

1.1.2.2. Halojenleme

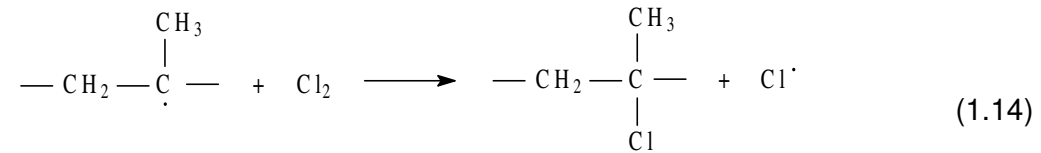
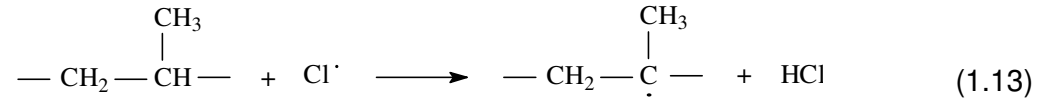
Halojenleme, PP'e fonksiyonel grup takılmasında kullanılan diğer bir yöntemdir⁽²⁾. PP zincirleri etkin merkezleri olmayan apolar moleküllerdir. Bu moleküllerin halojenlenmesi, örneğin klorlanması, moleküllere artan klor miktarı ile artan polar özellik kazandırmaktadır. Bu şekilde aktive edilmiş polimer molekülleri de çeşitli monomerlerle aşı kopolimerizasyonuna girebilmektedir. PP'in klorlanması birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır^(48,49). Genel olarak polimer CCl_4 , $CHCl_3$, C_6H_5Cl , $C_2H_4Cl_2$ ve C_2HCl_3 gibi klorlu hidrokarbonlar içerisinde, t-bütilhidroperoksit, AIBN gibi radikal başlatıcılar varlığında ısıtılarak klorlanır. APP'in CCl_4 içerisinde UV ya da doğal ışıkla da klorlandığı bildirilmiştir⁽⁵⁰⁾. APP üzerinde yapılan klorlama çalışmalarında, klorlanma mekanizmasının düşük molekül kütleli parafinlerin klorlanmasına göre daha kompleks olduğu bildirilmiştir^(49,51). Sonuçlar etkin olan 3° hidrojenin klor atomu ile yer değiştirmesinden sonra 1° ve 2° hidrojenlerin de değişen etkinliklerinden dolayı klor atomları ile yer değiştirme tepkimesine girdiklerini göstermiştir^(52,53).

APP'in klorlanması zincir transfer mekanizması ile gerçekleşmektedir⁽⁵¹⁾. Aşılama tepkimeleri klor molekülünün ısı etkisiyle serbest radikallerine ayrışması ile başlamaktadır (1.12). Oluşan klor radikalleri APP'den bir 3° hidrojen kopararak makromolekül serbest radikalini oluşturur (1.13). Üçüncü basamakta klor molekülü polivinil klorür benzeri bir yapı ve serbest klor radikalini oluşturmak üzere makromolekül radikali ile tepkimeye girer (1.14). Diğer olası klorlanma tepkimeleri ise eşitlik 1.15-1.24'te gösterilmiştir.

Başlama Tepkimesi,

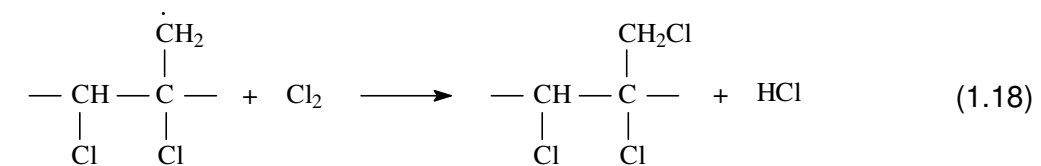
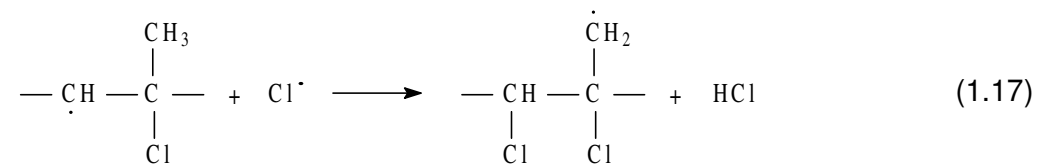
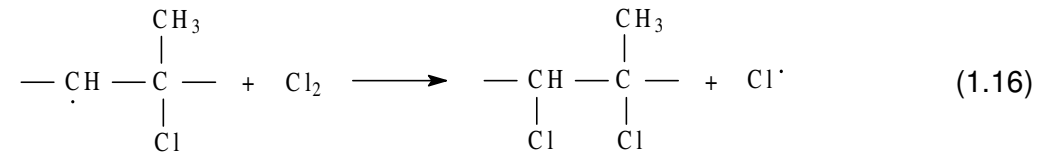
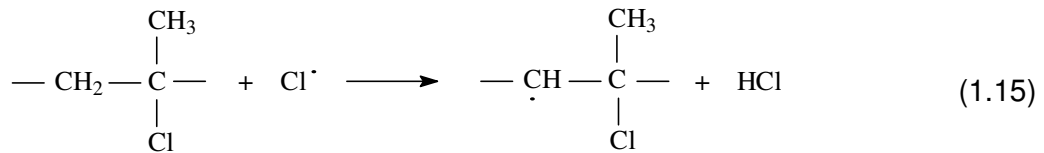


İlerleme Tepkimeleri,

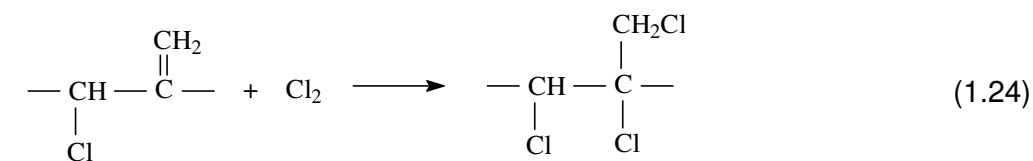
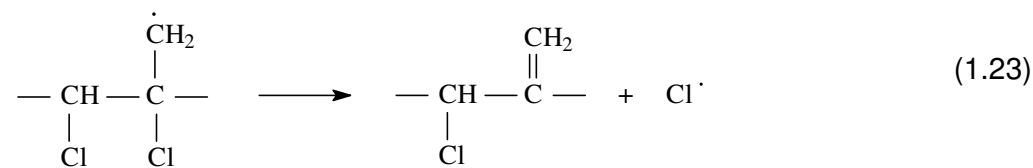
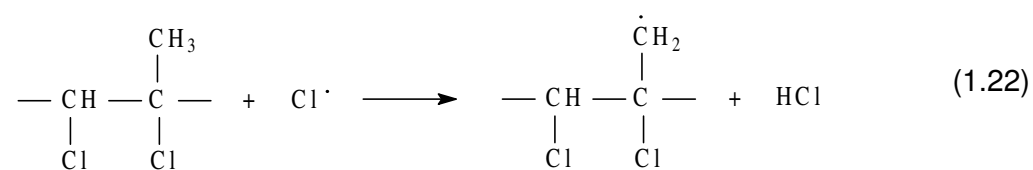
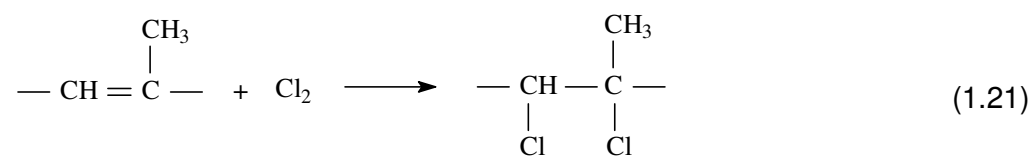
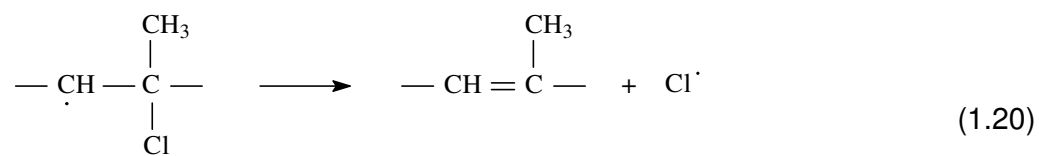
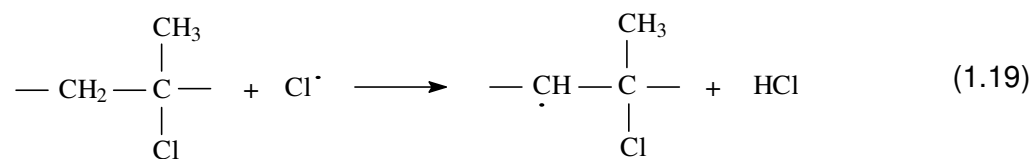


Diğer Tepkimeler,

A.



B.



Sonlanma Tepkimeleri,



APP'in 75°C'da CCl₄ içerisinde klorlandığı çalışmada Mukherjee ve arkadaşları⁽⁵¹⁾ klorlanma mekanizmasında B tipi tepkimelerin baskın olduğunu ve elde edilen ürünlerde çapraz bağlanma olmadığını ileri sürmüşlerdir. Benzer çalışmalar bromla da yapılmış ve 75°C'da CCl₄ içerisinde APP zincirlerinin bromlanma sırası ile 3°, 2° ve 1° hidrojenler üzerinden gerçekleştiği bildirilmiştir⁽¹⁴⁾.

1.1.3. Fotokimyasal Aşılama

PP üzerine çeşitli monomerlerin aşırı kopolimerizasyonunda UV ve görünür bölgedeki elektromanyetik radyasyon yaygın olarak kullanılmıştır⁽⁵⁴⁾. Örneğin UV radyasyonuna tutulması, polimer moleküllerinin bozunarak serbest radikalleri oluşturabileceği uyarılmış hale geçmesine neden olur. Oluşan radikaller PP'in aşırı kopolimerizasyonunda kullanılabilir⁽⁵⁴⁾. Bu yöntemde genellikle enerji soğurup, soğurdukları enerjiyi polimer moleküllerine aktarabilen benzofenon gibi maddeler foto-uyarıcı olarak kullanılmaktadır⁽⁵⁵⁾.

1.1.4. Yüksek Enerjili Radyasyonla Aşılama

PP'in radyasyon kimyası birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır^(56,57). Yüksek enerjili radyasyonla aşı kopolimerizasyonu da ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur^(58,59). Aşılacak zincirin sayısı, uzunluğu ve aşılama yeri verilen doz ve doz hızı ile kontrol edilerek istenilen bileşimlerde polimerlerin hazırlanmasında kullanılabilir⁽⁶⁰⁾.

Aşı kopolimerlerin hazırlanması için pek çok radyasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında direkt radyasyon aşılama, peroksitlenmiş PP üzerine radyasyon aşılama ve tutuklanmış radikaller ile aşılama yöntemleri PP üzerine aşı kopolimerizasyonunda başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

1.1.5. Diğer Aşılama Yöntemleri

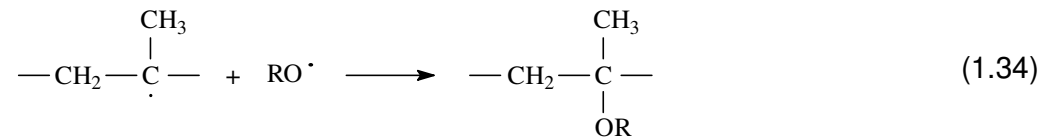
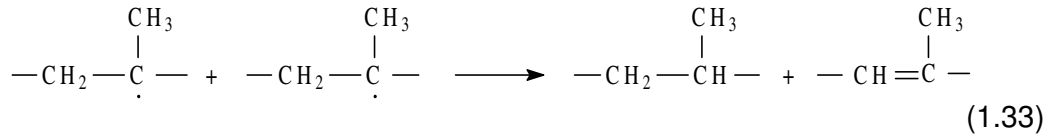
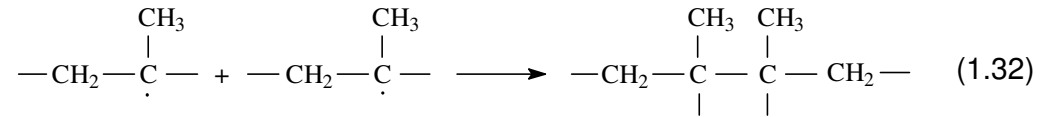
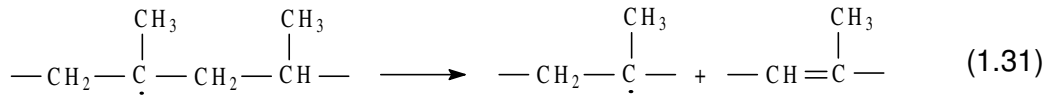
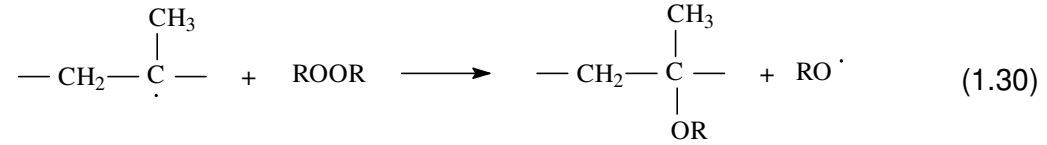
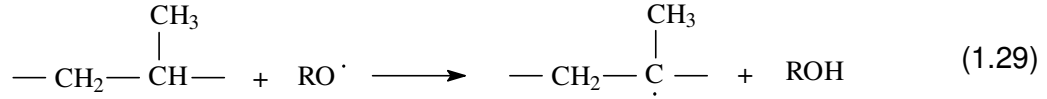
Aşı kopolimerizasyonu, polimerlere sürtünme ya da mekanik kuvvet (şiddetli sallama, hızlı karıştırma ya da öğütme gibi) uygulayarak da elde edilebilmektedir. Bu kuvvetler altında kopan uçlarda radikaller oluşturmak üzere zincir kırılmaları olabilmektedir. Oluşan etkin uçların aşılama tepkimelerinde kullanıldığı bildirilmiştir⁽⁶¹⁾.

1.2. Bir Radikal Başlatıcı ile Ataktik Polipropilenin Tepkimesi

Poliolefinler hem zincir degradasyonu oluşturmak hem de çapraz bağlanmayı arttırmak amacıyla serbest radikaller ile tepkimeye sokulurlar. PP zincirleri üzerine radikallerin etkileri belirlemek amacıyla yapılan çalışmaların

bir çoğunda ya izotaktik PP ya da karışık PP kullanılmıştır. Radikallerin APP üzerine olan etkileri ise daha az çalışılmıştır^(12,62-64). Bu çalışmaların bir kısmını ise penta-eritritol tetra-alil eter⁽⁶³⁾, sülfür⁽⁶⁵⁾ ve tioüre⁽⁶⁶⁾ gibi çapraz bağlayıcılar ile yapılan APP'in çapraz bağlanma çalışmaları oluşturmaktadır.

APP-radikal reaktif sisteminde oluşabilecek tepkimeler aşağıdaki gibidir,





R = Başlatıcı radikali

1.3. Polimerleşmelerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Başlatılması

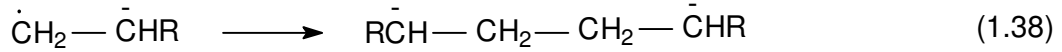
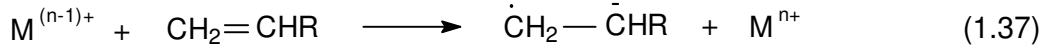
Bir elektropolimerizasyon sisteminde elektrolit, monomer ve çözücü ile elektrotları içeren bir elektroliz hücresi bulunur. Sistemden akım geçirildiğinde elektrot tepkimeleri başlatılmış olur. Elektrokimyasal polimerleşmede zincir büyümesi radikal ya da iyon halindeki ara maddeleri içeren homojen ya da heterojen tepkimelerden oluşabilir. Polimer zincirinin büyümesi elektrot yüzeyinde olabildiği gibi, kimyasal yöntemlerle başlatılmış polimerleşmelere benzer şekilde çözelti içerisinde de gerçekleşebilir. Zincir sonlanma ya da zincir transfer tepkimeleri kimyasal polimerleşmelerdeki alışlagelmiş şekillerde olabileceği gibi elektrot tepkimeleri sonucunda da oluşabilir. Örneğin elektrokimyasal polimerleşmeye özgün olan bir sonlanma mekanizması aktif polimer zincirinin elektrottan bir elektron alması ya da elektroda bir elektron vermesi ile gerçekleşen tepkimedir.

Bazı durumlarda monomerlerin kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayabilir (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar, vb)^(67,68). Elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirme sisteminde bu tip monomerler elektrot geriliminin kontrolü ile aktive edilebilirler. Elektrot geriliminin kontrolü monomeri kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle polimerleşmeler doğrudan (direk) ya da dolaylı (endirek) olarak başlayabilmektedir.

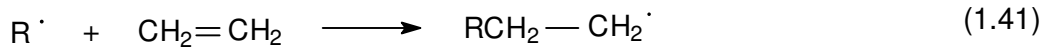
1.3.1. Dolaylı (Endirek) Başlama

Dolaylı (endirek) başlama, polimerleşmenin başlamasını sağlayan aktif maddelerin çözeltinin kontrolsüz elektrolizi sonucunda oluştuğu başlatma yöntemidir^(69,70). Polimerleşmenin takip edeceği mekanizma oluşan başlatıcının türüne (anyon, katyon ya da radikal) bağlıdır.

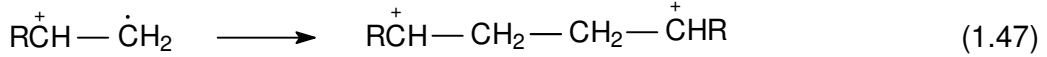
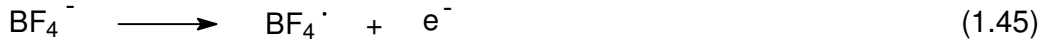
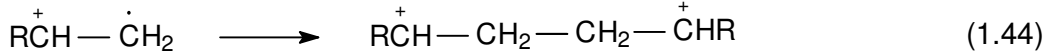
Dolaylı anyonik başlama, kullanılan anorganik ya da organometalik elektrolitin metal iyonunun indirgenme geriliminin monomerin indirgenme geriliminden daha düşük olduğunda gerçekleşir. Elektrolitin metal iyonu, eşitlik 1.36, 1.37 ve 1.38'de gösterildiği şekilde polimerleşmeyi başlatabilmektedir^(67,68). Bu tür başlamalarda polimerleşme oluşan radikal- anyon ya da dianyon üzerinden yürümektedir^(71,72).



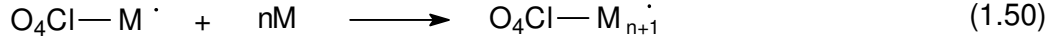
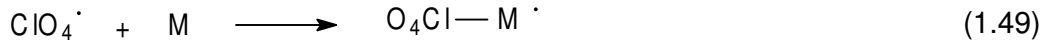
Dolaylı radikal başlama elektrolit olarak tetraalkil amonyum tuzları kullanıldığında görülür⁽⁷³⁾ (eşitlik 1.39-1.41).



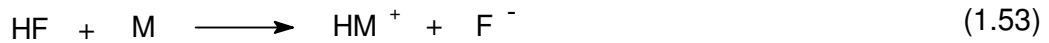
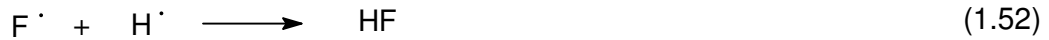
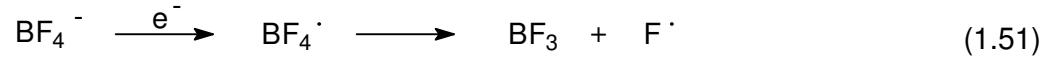
Katyonik dolaylı başlama, monomerin yükseltgenme ya da indirgenme potansiyeli elektrolitin potansiyelinden daha yüksek olduğunda gerçekleşebilir. Bu koşullarda başlama radikalik bir mekanizma da izleyebilir. Perklorat ve floroborat tuzları ile dolaylı başlamanın aşağıdaki şekilde gerçekleştiği ileriye sürülmüştür⁽⁷³⁾ (eşitlik 1.42-1.47).



Polimerleşme oluşan dikatyon ya da radikal-katyon üzerinden yürüyebilmektedir. S. K. Samal ve B. Nayak⁽⁷⁴⁾, sabit akımda gerçekleştirdikleri akrilamidin anodik polimerleşmesinde, polimer yapısında klor bulmalarına dayanarak, elektrolit olarak kullanılan tetrabütil amonyumperkloratın elektroliz esnasında yükseltgenmesiyle oluşan perklorat radikallerinin akrilamide katılımı ile polimerleşmenin başladığını ileri sürmüşlerdir (eşitlik 1.48-1.50).



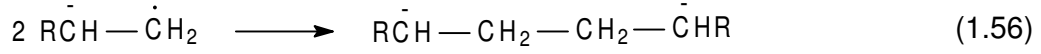
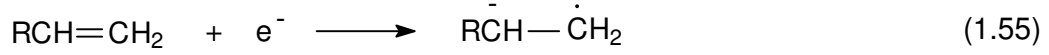
Divinil benzenin tetrabütül amonyum floroborat ile sabit akımda yapılan elektrokimyasal polimerleşmesinde ise anotta BF_4 radikalinin oluştuğu, oluşan radikalın BF_3 ve $\text{F}\cdot$ vermek üzere bozunduğu, flor radikalının ortamda bulunan su ya da diğer maddelerden bir hidrojen alarak HF oluşturduğu ve HF'ün de divinilbenzeni katyonik olarak polimerleştirdiği ileri sürülmüştür⁽⁷⁵⁾ (eşitlik 1.51-1.54).



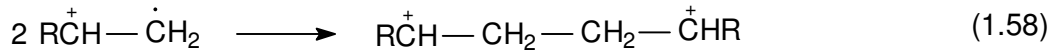
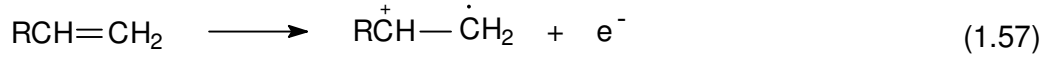
1.3.2. Doğrudan (Direk) Başlama

Doğrudan başlama, monomerin çözeltinin diğer bileşenlere göre daha kolay indirgendiği ya da yükseltgendiği ortamlarda gerçekleşir⁽⁷¹⁾.

Doğrudan anyonik başlamada, katottan monomerin en düşük boş moleküler orbitaline, LUMO, bir elektron geçişi olur⁽⁷⁶⁾. Polimerleşme oluşan radikal-anyon ya da dianyon üzerinden yürür (eşitlik 1.55-1.56).



Doğrudan katyonik başlamada ise elektron monomerin en yüksek dolu moleküler orbitalinden, HOMO, anoda verilir. Oluşan ikincil karbonyum iyonu katyonik polimerleşmeyi başlatır⁽⁷⁷⁾ (eşitlik 1.57-1.58).



1.4. Uygulamalar

PP'e çeşitli yöntemlerle uygulanan kimyasal modifikasyon, polimere aranan özellikleri kazandırıp uygulama alanlarını genişletmek amacıyla yapılmaktadır. Polimerin kazanacağı özellikler, kullanılan monomerin yapısı, aşılamanın miktarı ve polimer üzerindeki grupların dağılımı gibi etkenlere bağlıdır⁽⁷⁸⁾. Çeşitli maddelerle yapılan aşılama sonucunda PP'in boyanabilirliği, fotokimyasal ve ısıl kararlılığı, mekanik özellikleri ve kompozit malzemelerde uyumluluğu gibi özelliklerinde önemli iyileşmelerin olduğu bildirilmektedir.

1.4.1. Isıl Özellikler ve Kararlılık

PP'in yapışma sıcaklığının 140°C ve erime sıcaklığının 167°C olması yüksek sıcaklıklarda kullanımını kısıtlamaktadır. Dolayısıyla PP'in ısıl kararlılığın artırılması, daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesini sağlamaktadır. Sandardi ve arkadaşları⁽⁷⁹⁾, vinil piroldon ve akrilik asit monomerleriyle yaptıkları çalışmalarda PP'in erime sıcaklığının 300°C'un üzerine çıktığını bildirmişlerdir. Metakrilik asit ile yapılan diğer bir çalışmada ise PP'in bozunma sıcaklığının 415°C'un üzerinde olduğu bildirilmiştir⁽⁸⁰⁾.

Benzer ısıl kararlılık APP ile yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir. APP-etil akrilat aşılı kopolimerinin ilk bozunma sıcaklığının 260°C'a çıktığı bildirilmiştir⁽⁸¹⁾. Mukherjee ve arkadaşları⁽⁴⁹⁾, APP'in klorlanması çalışmalarında, klorlanmış APP'in ilk bozunma sıcaklığının takılan klor yüzdesi ile arttığı ve %35.5 klorlamada 277.2°C'a çıktığını bildirmişlerdir. Aynı çalışmada polimerin Tg'sinin de klorlama ile arttığı ve -13°C'dan %53.5 klorlamada 95°C'a çıktığı bildirilmiştir⁽¹⁴⁾. Aşılana PP'in ısıl kararlılığı ile fotokimyasal kararlılığının da arttığı çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmiştir^(82,83).

1.4.2. Mekanik Özellikler

Aşılı kopolimerlerinin mekanik özellikleri aşılana maddenin miktarına, büyüklüğüne, yerine ve aşılana polimerlerle uyumuna bağlıdır⁽⁸⁴⁾. PP'in fiziksel özellikleri ve işlenebilirliği vinil monomerlerin aşılana ile büyük ölçüde etkilenir. Torikai ve arkadaşları⁽⁸⁵⁾ tarafından yapılan bir çalışmada

PP'e vinil asetatın aşılmasıyla mekanik, ısı ve boyanabilirlik özelliklerinin PP homopolimerlerin özelliklerinden daha üstün olduğu görülmüştür. Bununla birlikte ağırlıkça % 10 BPO içeren toluen çözücüsü içindeki vinil piridin, akrilamid ve vinil kaprolaktam monomerleriyle aşılardan sonra değişmediği görülmüştür. Ayrıca stiren ve MMA ile aşı kopolimerizasyonu yapılan APP'in yüksek darbe direnci ve son derece şeffaf olduğu⁽⁸⁶⁾, vinil klorür ve vinil asetat ile aşılardan APP'in de işlenebilirliği ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin arttığı bildirilmiştir⁽⁸⁷⁾.

APP'in çözünürlüğü ve film oluşturabilme özellikleri vinil monomerlerinin aşılmasıyla önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. Schulz ve arkadaşları⁽⁸⁸⁾, 60-80°C'da başlatıcı varlığında APP'e vinil asetatı aşılamışlardır. Aşılardan polimerin çözünürlük ve film oluşturabilme özelliklerinin aşılardan APP'e göre daha iyi olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar aynı araştırmacılar tarafından polipropilene maleik anhidrit aşılması sonucu elde edilen kopolimerle de elde edildiği bildirilmiştir⁽²⁷⁾.

1.4.3. Yapışma ve Kaplama

Yüzey yapıştırıcıları, kaplamalar ve boyalar modifiye edilmiş PP'in en önemli kullanım alanlarından biridir. Bu amaçla kullanılan polimerler genellikle PP'in vinil monomerlerle aşılmaları sonucunda elde edilir⁽⁸⁹⁾. Patentli bir çalışmada⁽⁹⁰⁾ maleik anhidrit aşılardan PP'in alüminyum plakalar üzerine 180°C'da 25kg/25mm'lik bir soyma direnci ile yapıştığı bildirilmiştir. Ayrıca, maleik asit aşılardan PP'in çelik borular için iyi bir kaplama ve yapıştırıcı olduğu bildirilmiştir⁽⁹¹⁾.

1.4.4. Nem Çekme ve Antistatik Özellikler

Modifiye edilmemiş PP'in nem tutuculuğu ihmal edilebilecek kadar azdır. PP elyaflardan elde edilen ürünlerin antistatik özellikleri de son derece düşüktür. Aşılana monomerin hidrofilitesine ve aşılama miktarına göre PP fiberlerinin nem tutuculuğu ve antistatik özelliği artmaktadır⁽⁹²⁾. Vinil pirolidon ve akrilik asit PP fiberlerinin nem tutuculuğunu en iyi arttıran monomerler olarak bulunmuştur⁽⁷⁹⁾.

1.4.5. Boyanabilirlik

PP'in boyanabilirliğini arttırmak amacıyla çeşitli hidrofilik monomerlerle aşılama çalışmaları yapılmıştır^(93,94). Uno ve arkadaşları⁽⁹⁵⁾, azo boyalarını PP fiberlere aşılamaı başarıp renkli fiberler elde ettiklerini bildirmişlerdir. Yapılan çalışmalarda vinil monomerler arasında en iyi sonuç, aşılama PP fiberlerinin geniş bir boya grubu ile boyanmasını sağlayan pirolidin ile elde edildiği de bildirilmiştir⁽⁷⁹⁾.

1.4.6. Kompozitler

PP'in en önemli kullanım alanlarından biri de kompozit malzemelerin oluşturulmasıdır. Son yıllarda bu konu da birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir⁽⁹⁶⁾. Sasaki ve arkadaşları⁽⁹⁷⁾, akrilik asit aşılama PP ve cam elyafın takviye mekanizmasını incelemişler ve aşılama PP elyafının aminosilan ve epoksisilana göre cam elyafa çok daha iyi yapıştığını, ısı direnci ve mekanik kuvvetin arttığını bulmuşlardır. Güçlendirmede önemli

faktörlerden biri de yapışmadır. Son yıllardaki çalışmalar polimerin yapışma özelliğini artırma amacını içermektedir⁽⁸⁹⁾.

1.4.7. Diğer Kullanım Alanları

Vinil monomerler aşılınmış PP malzemeler biyokimya ve kimyada da özel kullanım alanları bulmaktadır. Donaruma ve Vogl⁽⁹⁸⁾, aşılınmış bir PP kopolimer filmi başarılı bir şekilde bir vaskular protein yüzey modifikasyonunda kullandıklarını bildirmişlerdir. p-Nitrostiren aşılınmış PP'in birçok kimyasal ve biyokimyasal makromolekülü immobilize etmede kullanılması⁽⁹⁹⁾ ve amino grupları ile modifiye edilmiş PP'in albümin bağlayan bir biyomateryal⁽¹⁰⁰⁾ olarak kullanılması, PP'in diğer kullanım alanlarına verilebilecek örneklerdendir.

Çeşitli vinil monomerlerinin (N-vinil pirolidon, vinil asetat, stiren, akrilik asit, metil akrilat, 4-vinil piridin, 1-vinil imidazol) PP üzerine aşılınması ile yarı geçirgen ya da iyon seçici membranlar yapılmıştır. Fang ve Shi⁽¹⁰¹⁾, 2-hidroksietil metakrilatı PP'e aşılıyarak diyaliz membranı yaptıklarını bildirmişlerdir. Diğer bir çalışmada, yüzeyine ligantlar takılmış modifiye PP membran, renk oluşumu ile ağır metal iyonlarının belirlenmesinde kullanılmıştır⁽¹⁰²⁾.

1.4.8. Ataktik Polipropilenin Kullanım Alanları

APP mumsu, yapışkan, düşük yumuşama sıcaklığına sahip, apolar ve düşük molekül kütleli bir malzemedir. APP modifiye edilmemiş hali ile kağıt

laminasyonu, yalıtım ve lübrikan malzemesi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Aşılama yöntemiyle özellikleri geliştirildiğinde de geliştirilmiş PVC'de plastikleştirici⁽⁷⁾, darbe dirençli polistirende kullanılan kauçuğun kısmen yerine^(8,29), kablo kaplamalarında dolgu malzemesi ve plastikleştirici⁽²⁹⁾ ve çeşitli polimerik malzemelerde katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Vinil klorür ve vinil asetat ile aşılansmış PP'in önemli sanayi uygulamalarının olduğu da bildirilmektedir^(17,44).

1.4.9. Çalışmanın Amacı

Günümüzde endüstriyel öneme sahip olan APP, PP endüstrisinde yan ürün olarak elde edilmektedir. APP, ya IPP'e bir model madde oluşturmak üzere ya da zincir yapısına polarite kazandırmak amacıyla birçok çalışmanın konusunu oluşturmuştur. Ancak, bu çalışmaların birçoğunda yüksek molekül kütleli APP kullanılırken birçoğunda ise APP'in özelliklerinin büyük ölçüde değişmesine neden olan polimerleşebilen fonksiyonel maddeler kullanılmıştır.

Bu çalışmada analiz ve kullanımı kolay olabileceği ve IPP için model oluşturabileceği düşüncesiyle düşük molekül kütleli APP ve polimerleşmeyen fonksiyonel maddeler kullanılmıştır. Çalışma iki aşamalı olarak planlanmıştır. İlk aşamada, polimer degradasyonu ve çapraz bağlanması çok düşük oranlarda gerçekleşebileceği düşünülen ve üzerinde yapılmış herhangi bir çalışma bulunmayan, APP'in elektrokimyasal olarak fonksiyonlandırılması, ikinci aşamada ise, yine degradasyon ve çapraz bağlanma tepkimelerinin düşük oranlarda gerçekleşebileceği düşünülen çözelti içinde fonksiyonlandırma planlanmıştır.

Ayrıca, örneklerin sayı ve viskozite ortalama moleköl kütlelerinin belirlenmesi, ısıl ve yapısal analizlerinin yapılması ve fonksiyonlandırma mekanizmalarının bulunması da amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

Deneylerde kullanılan analitik saflıktaki çözücüler; toluen, benzen, metanol, karbontetraklorür, ksilen, kloroform ve 1,1-diklorometan Merck A.G. firmasından sağlanmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Teknik saflıkta alınan naftalin iki kez süblimleştirilerek saflaştırılmıştır.

APP'in fonksiyonlandırılmasında kullanılan 4-alil-2-metoksifenol, eugenol, Merck A.G. firmasından, 4-alil-1,2-dimetoksi benzen, DMAB, alilbenzen ve 4-alilanisol Aldrich firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Elektrokimyasal fonksiyonlandırma çalışmalarında elektrolit olarak kullanılan tetrabütülamonyum tetrafloroborat, tetrabütülamonyum perklorat ve sodyum perklorat Merck A.G. firmasından sağlanmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Radikal başlatıcı olarak kullanılan dikünil peroksit, DCP, Aldrich firmasından sağlanmış ve alındığı saflıkta kullanılmıştır. Merck A.G. firmasından sağlanan benzoil peroksit, BPO, ise kullanılmadan önce kloroform içerisinde çözülüp, süzüldükten sonra metanol ile çöktürülerek saflaştırılmıştır. BPO vakum altında kurutulmuştur.

2.2. Düşük Molekül Kütleli Ataktik Polipropilenin Eldesi

Fonksiyonlandırma tepkimelerinde kullanılan ataktik polipropilen, APP, Pektim, Aliğa Rafinerisinden alınmıştır. Yüksek molekül kütleli izotaktik polipropilen, IPP, üretiminin yan ürünü olan ataktik polipropilen, aseton içerisinde bir geri soğutucu altında yaklaşık 24 saat kaynatılarak asetonda çözünebilen çok küçük molekül kütleli ürün ve safsızlıklardan ayrılmıştır. Asetondan ayrıldıktan sonra temiz aseton ile yıkanan ve kurutulan ataktik polipropilen, benzen içerisinde bir geri soğutucu altında yaklaşık 24 saat kaynatılmış ve benzen fazına geçen küçük molekül kütleli ataktik polipropilen süzülerek benzende çözünmeyen yüksek molekül kütleli ataktik ve izotaktik kısımlardan ayrılmıştır. Dondurarak-kurutma (freeze-drying) yöntemi ile benzeni uzaklaştırılan düşük molekül kütleli ataktik polipropilen, APP, fonksiyonlandırma çalışmalarında kullanılmıştır.

2.3. Ataktik Polipropilenin Hidrojenasyonu

Ataktik Polipropilen, APP, Vogel⁽¹⁰³⁾ tarafından verilen yöntemle göre benzen içerisinde platindioksit (Adam Katalizörü) kullanarak hidrojenlenmiştir. Benzen içerisinde çözünen APP'ye belirli miktarda platindioksit eklendikten sonra çözelti kabı bir vakum sistemine bağlanmış ve gazı uçurulmuştur. Sistemin başka bir tarafında ise Na metali ve etanol ayrı ayrı kaplarda sisteme bağlanmış ve sistemin havası alınmıştır. Gazı alınmış etanolü tutan musluğun açılmasıyla Na metali üzerine akan etanol sistemin H₂ gazı ile dolmasını sağlamıştır. Manometre yardımıyla gaz tüketimi izlenen tepkime, gaz miktarında değişiklik görülmeinceye kadar devam ettirilmiştir. Daha

sonra APP süzülerek katalizörden ayrılmış, metanol içerisinde çökeltilerek saflaştırılmış ve vakum altında kurutulmuştur.

2.4. Ataktik Polipropilenin Fonksiyonlandırılması

Düşük molekül kütleli APP'in fonksiyonlandırılmasında 1,2-dimetoksi-4-alilbenzen, DMAB, 4-alil-2-metoksifenol, eugenol, 4-alilanisol ve alilbenzen kullanılmıştır. APP'in yapışma özelliğinden dolayı fonksiyonlandırma kabına aktarımı zordur. Bu nedenle önce istenilen miktardaki APP (1.0 g) toluende çözülerek üzerine hesaplanan miktarda BPO eklenmiş ve daha sonra çözücüyle istenilen hacme seyreltilerek fonksiyonlandırılmanın yapılacağı cam balona aktarılmıştır. Daha sonra çözelti bir geri soğutucu altında belirlenen fonksiyonlandırma süresi boyunca kaynatılmıştır (kaynama noktası=110°C). Fonksiyonlandırma işlemi sonunda çözelti bir döner buharlaştırıcıda deriştirilmiştir. Yaklaşık 25 mL toluen içerisinde kalan fonksiyonlandırılmış APP, çözeltiliye bol miktarda (yaklaşık 150 mL) soğuk metanol ilavesi ile çökeltilmiştir. Çöktürülen örnekler süzülerek alındıktan ve az miktarda benzende çözüldükten sonra dondurarak-kurutma yöntemi ile elde edilmiştir.

2.5. Sayı Ortalama Molekül Kütlesinin, Mn, Belirlenmesi

Elde edilen fonksiyonlandırılmış APP örneklerinin sayı ortalama molekül kütleleri, Mn, kriyoskopi yöntemiyle belirlenmiştir⁽¹⁰⁴⁾. Ölçümler, örneklerin benzen çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Kriyoskopi sabitinin, K_f,

belirlenmesinde süblimleştirilerek saflaştırılan naftalinin standart çözeltileri kullanılmıştır.

Kriyoskopi hücresi olarak vakumlanmış, ceketli bir hücre kullanılmıştır. Soğutma, kriyoskopi hücresinin mekanik olarak karıştırılan ve sıcaklığı 0°C'a ayarlanmış olan bir sabit sıcaklık banyosuna daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çözelti sıcaklığındaki düşüş ve çözeltilerin donma sıcaklıkları bir Beckman termometresi ile izlenerek belirlenmiştir.

Çözeltilerde aşırı soğuma ve kristalizasyonu takip eden sıcaklık yükselmesi gözlenmiştir. Çözeltilerin eritilip yeniden dondurulması ile tekrarlanabilen sonuçlar elde edilmiştir.

2.6. UV-VIS Spektrometresi Ölçümleri

APP'e bağlanmış fonksiyonel madde miktarları Pharmacia Biotech, Ultraspec 2000, UV-görünür bölge spektrometresi ile belirlenmiştir. APP'e bağlanmış fonksiyonel madde miktarlarını bulmak amacıyla, fonksiyonel maddelerin bilinen derişimlerde CCl₄ çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir madde için maksimum absorbands (λ_{max}) değerleri belirlenmiş (4-alil-2-metoksifenol (eugenol), 283 nm, 4-alil-1,2-dimetoksi benzen (DMAB), 282 nm, alilbenzen, 273 nm ve 4-alilanol, 282 nm), bu dalga boylarında derişim-absorbans kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve APP'e takılmış fonksiyonel madde miktarları oluşturulan kalibrasyon eğrilerinden hesaplanmıştır.

2.7. Viskozite Ölçümleri

Örneklerin viskozite ölçümleri Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak toluenle seyreltilerek, 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İntrinsik viskozite değerleri sonsuz seyrelmedeki η_{sp}/c - c eğrilerinden belirlenmiştir.

2.8. FT-IR Çalışmaları

Hazırlanan fonksiyonlandırılmış APP örneklerinin ve monomerlerin FT-IR spektrumları Jasco, FT/IR-480 Plus model FT-IR spektrometresi ile çalışılmıştır. Spektrumlar, örneklerin CHCl_3 çözeltileri emdirilmiş ve CHCl_3 'ü uçurulmuş KBr diskleri kullanılarak elde edilmiştir.

2.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

APP ve fonksiyonlandırılan APP örneklerinin DSC ölçümleri dakikada 5°C artışla, azot atmosferi altında Perkin Elmer Instruments Sapphire DSC diferansiyel taramalı kalorimetresi ile gerçekleştirilmiş ve örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) elde edilen termogramlardan belirlenmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Ataktik Polipropilenin Karakterizasyonu

Ataktik polipropilenin, APP, fonksiyonlandırılması ile ilgili yapılmış olan birçok çalışmanın çok azında APP'in düşük molekül kütleli kısımlarının kullanıldığı bildirilmiştir. Bu çalışmada, tepkime karışımlarının hazırlanmasında ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonundaki kolaylıklar nedeniyle düşük molekül kütleli APP ile çalışılması tercih edilmiştir. Fonksiyonlandırmalarda kullanılan APP, Pektim Aliağa Rafinerisinde izotaktik polipropilen, IPP, üretiminin yan ürünü olarak oluşan APP'in, asetonda çözünen kısımları uzaklaştırıldıktan sonra benzende çözünen kısımlarının alınması ile elde edilmiştir.

3.1.1. Ataktik Polipropilenin Sayı Ortalama Molekül Kütlesinin

Belirlenmesi

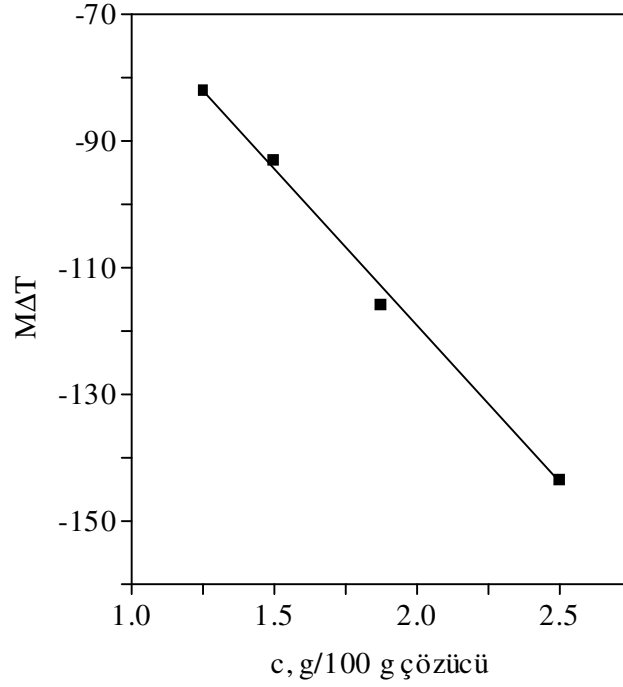
APP ve fonksiyonlandırılmış örneklerin sayı ortalama molekül kütleleri, M_n , kriyoskopi yöntemi ile belirlenmiştir. Kriyoskopi sabiti, K_f , naftalinin standart olarak kullanılması ile saptanmıştır. En az üç kez seyreltilen benzen çözeltisinin donma noktası alçalması, her derişim için tekrarlanan 3-4 ölçümün ortalamasından bulunmuştur. K_f değeri eşitlik 3.1'e göre, $M\Delta T-c$ eğrisinin eğiminden $-49,956 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{g/mol}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.1).

$$K_f = M\Delta T / c \quad (3.1)$$

M : Naftalinin molekül kütlesi, 128 g/mol,

ΔT : Donma noktası alçalması,

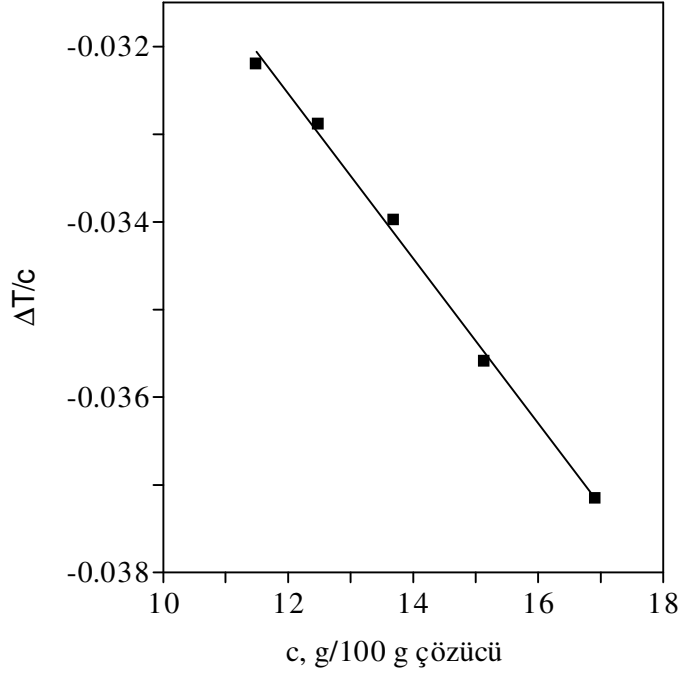
c : 100 g çözücüdeki madde miktarı.



Şekil 3.1. Standart naftalin çözeltilisinin donma noktası alçalması-derişim eğrisi (Çözücü= Benzen, Eğim= $-49,956 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{g/mol}$, $R^2=0.995$)

APP'in sayı ortalama molekül kütlesi, Şekil 3.2'de verilen M_n , $\Delta T/c-c$ eğrisinin kesişim noktası değerini kullanarak eşitlik 3.2'ye göre hesaplanmış ve $M_n=2350$ olarak bulunmuştur.

$$M_n = K_f / (\Delta T/c)_{c=0} \quad (3.2)$$



Şekil 3.2. APP'in donma noktası alçalması-derişim eğrisi

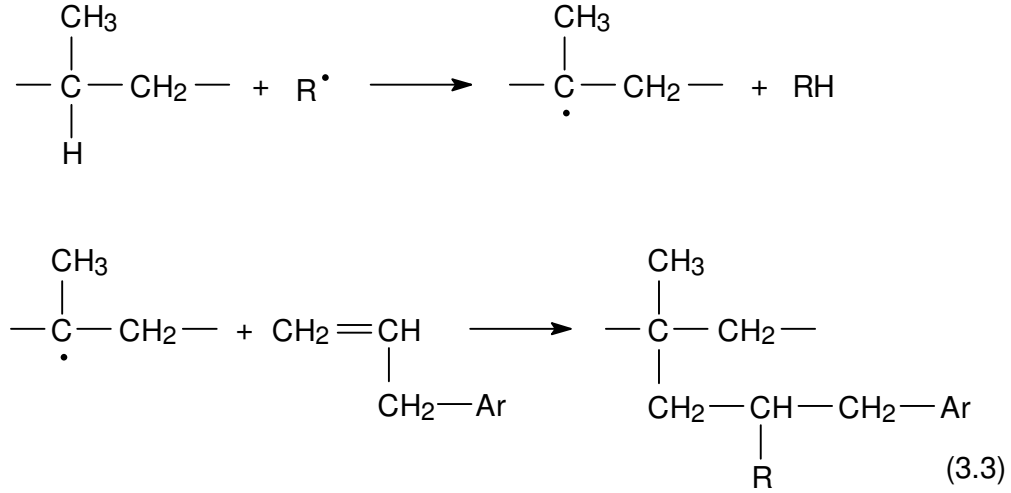
(Çözücü=Benzen, Kesişim noktası=-0.02126, $R^2 = 0.996$)

3.2. APP'in Elektrokimyasal Fonksiyonlandırılması

APP'in daha önce eriyik halde, 170°C'da gerçekleştirilen fonksiyonlandırılmalarında zincir kırılması (degradasyon) ve çapraz bağlanmanın birlikte gerçekleştiği ve bu tepkimeler sonucunda APP in molekül kütlesinde büyük değişiklikler olduğu bulunmuştur^(33,34). Molekül kütlesindeki değişiklikler, polimerin fiziksel özelliklerinde aranan iyileşmenin ne kadarının takılan fonksiyonel madde gruplarından geldiğini belirlemede güçlük yaratır. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda da çalışılabileceğinden, zincir kırılması ve çapraz bağlanma oluşmadan ya da minimumda kalarak

gerçekleştirilebilecek bir fonksiyonlandırma yöntemi olarak elektrokimyasal fonksiyonlandırma düşünülmüştür.

APP'in asidik 3° hidrojeninin elektrolitik olarak koparılması sonucu ortamdaki fonksiyonel madde ile eşitlik 3.3'te verilen tepkimeye benzer bir tepkimenin oluşması beklenmiştir.



Bu amaçla çeşitli koşullarda iki ya da tek bölmeli elektroliz hücreleri ile önce sabit potansiyelde elektrolizler yapılmış ancak çözeltilerden geçen akımın ve takılma veriminin son derece düşük olması nedeniyle elektrolizlere sabit akımda devam edilmiştir.

APP'in çözelti iletkenliği oldukça düşüktür. Yüksek elektrolit derişimlerinde ve yüksek sıcaklıklarda bile çözeltiden geçen akım miktarı en fazla 40 mA olmuştur. Ayrıca, elektrolitin elektrokimyasal bozunumu ile çözeltilerin dirençleri hızla artmış ve uzun süre sabit akım oluşturmak mümkün olmamıştır. Sabit akım oluşturabilmek için çok güçlü doğru akım kaynaklarına ihtiyaç duyulmuş ve en sonunda bir transformer yardımıyla şehir elektriği doğru akıma çevrilmiş ve bir varyak yardımıyla potansiyeli

kontrol ederek sabit akım uygulanmıştır. Bu şekilde çözeltilerden daha yüksek miktarlarda elektrik geçirilmiş olmasına rağmen geçen akım çözeltinin sürekli artan direnci nedeniyle 40 mA'den 15 mA'e kadar düşmüştür. Ancak, çözeltilerden geçirilen toplam elektrik miktarı bu şekilde 500 Coulomb'un üzerine çıkarılabilmektedir (Çizelge 3.1, Deney No.23, 24). Elektrolizler, çözeltilerin yüksek direnci nedeniyle zamanla artan sıcaklıklarını ayarlayabilmek için sabit sıcaklık banyolarında gerçekleştirilmiştir.

Çeşitli koşullarda gerçekleştirilen elektrolizlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Genellikle, daha önceki çalışmalarda en yüksek takılma yüzdesine ulaşılan eugenol, fonksiyonel madde olarak seçilmiştir. Çözücü olarak APP'in kolaylıkla çözüldüğü diklorometan kullanılmıştır. APP'in çözünmemesi ya da elektroliz esnasında çökmesi nedeniyle daha yüksek dielektrik sabitli çözücüler kullanılamamıştır. Elektrolizler sonunda, varyak kullanımı ile yüksek elektrik miktarlarına ulaşıldığında bile artan yük miktarı ile takılan fonksiyonel madde miktarı arasında herhangi bir ilişki görülememiştir. Ayrıca, takılma miktarları düşük ve sonuçlar tekrarlanabilir bulunamamıştır. Bu nedenle, APP'in fonksiyonlandırılmasında yaygın olarak kullanılan bir fonksiyonlandırma yöntemi olan ve yüksek sıcaklıklardaki fonksiyonlandırmalara göre daha düşük miktarlarda zincir kırılması ve çapraz bağlanma oluşacağı düşünülen çözeltilerde fonksiyonlandırma yöntemi kullanılmıştır.

Elektrolizin, APP'in molekül kütlesine yaptığı etkiyi belirlemek amacıyla Çizelge 3.1'de deney no 9 ve 20 için verilen koşullarda gerçekleştirilen elektrolizlerden elde edilen örneklerin Mn ve $[\eta]$ değerleri ölçülmüş ve $[\eta]$

Çizelge 3.1. Elektrokimyasal fonksiyonlandırmanın molekül kütlesine etkisi

Deney No	% Takılma	Mn, g/mol	[η], dL/g	Tg, °C
APP	-	2350	0.1260	-17.7
9	0.30	4128	0.1265	-11.7
20	0.53	5676	0.1283	-15.0

değeri değişmezken Mn değerinin arttığı bulunmuştur (Çizelge 3.1). Sonuçlar, küçük moleküllerin birleşerek çapraz bağlandığını, bu şekilde ortamdaki küçük moleküllerin molekül kütlelerini 1.5-2 katına çıkarttığını dolayısıyla Mn değerlerinin arttığını düşündürmüştür. Ancak [η] değerlerinde önemli bir değişikliğin olmaması büyük moleküllerin çapraz bağlanmaya katılmadığını göstermiştir. Ancak, bu tepkimelerde heterojenlik indisinin düştüğü de artan Tg değerlerinden anlaşılmaktadır.

3.3. APP'in Çözelti Fonksiyonlandırılması

APP'in elektrokimyasal fonksiyonlandırılmasında yeterince fonksiyonel maddenin APP üzerine takılmamış olması ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememesi nedeniyle APP'in çözelti içindeki fonksiyonlandırılması çalışılmıştır. Çözelti içerisinde, çözeltinin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilen işlemde, eriyik haldeki fonksiyonlandırmaya göre sıcaklığın düşük ve derişimin seyreltik olması nedeniyle daha az zincir kırılması ve çapraz bağlanma olacağı düşünülmüş ve bu amaçla uygun fonksiyonlandırma ortamını belirlemek için eugenol örnek madde olarak alınmış ve kullanılan çözücünün kaynama sıcaklığında, kullanılan başlatıcı ve çözücünün takılma miktarına etkisi denenmiştir. Sonuçları Çizelge 3.2'de

Çizelge 3.2. Elektrokimyasal fonksiyonlandırma sonuçları

No	t, saat	T, °C	C _{elektrolit} , M	C _{Monomer} , M	Q, Coul	% Takılma	Karıştırma	Hücre bölmesi
1	-	20	0.10	0.12	-	0.17	-	VAR
2	2.5	20	0.10	0.5	9	0.33	-	VAR
3	2.5	20	0.10	0.5	9	0.07	VAR	-
4	2.5	20	0.10	0.5	9	0.11	-	VAR
5	2.5	20	0.10	0.5	9	0.07	VAR	VAR
6	2.5	20	0.10	1.3	9	0.20	-	VAR
7	8.8	30	0.15	1.56	39	0.45	-	VAR
8	8.5	30	0.15	1.56	41	0.44	VAR	-
9	4.5	30	0.15	1.56	61	0.30	VAR	VAR
10	17	30	0.15	1.3	61	0.05	VAR	-
11	4.8	30	0.2	1.56	123	0.33	VAR	VAR
12	6.1	30	0.15	1.56	138	1.20	-	VAR
13	5.5	30	0.15	1.56	138	0.32	-	-
14	7.8	30	0.15	1.56	140	0.20	-	VAR
15	3.7	30	0.20	1.56	218	0.41	-	VAR
16	10	30	0.20	1.56	223	0.66	-	VAR
17	5.3	30	0.20	0.5	277	0.22	-	VAR
18	5.0	30	0.20	1.56	308	0.48	-	VAR
19	5.0	10	0.15	1.56	545	0.50	VAR	VAR
20	8.0	20	0.15	1.56	900	0.53	VAR	VAR

Sabit potansiyel^(No.1 ve 12), Çözücü : Diklorometan, THF^(No.14)

C_{APP}=3.4x10⁻² M, Monomer : Eugenol, DMAB^(No.20)

C_{BPO}=6.6x10⁻² M^(No.22 ve 24), Elektrolit : Tetrabütülamonyum perklorat,

Tetrabütülamonyum tetrafloroborat^(No.13), Sodyum perklorat^(No.14)

Çizelge 3.3. Eugenol takılma miktarına başlatıcı ve çözücü etkisi

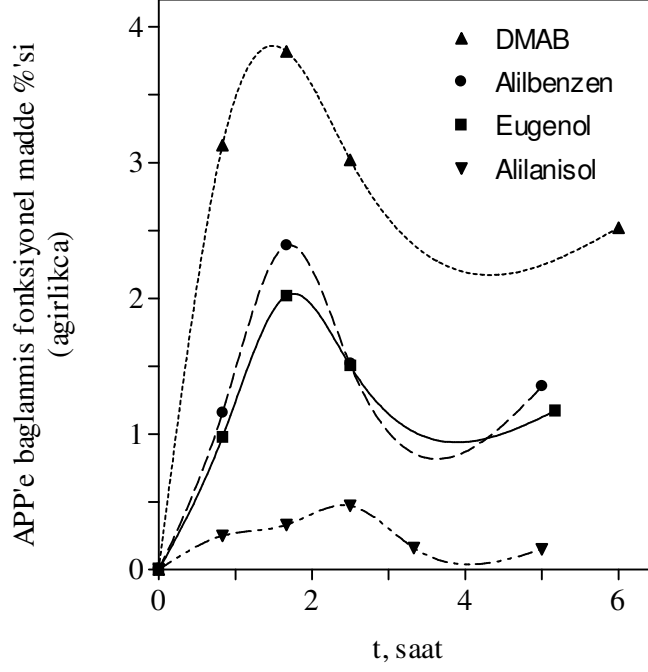
T, °C	Çözücü	Başlatıcı	Başlatıcı derişimi, M	C _{APP} , M	% Takılma
78	Benzen	BPO	8.3×10^{-3}	4.3×10^{-3}	1.23
78	Benzen	DCP	7.4×10^{-3}	4.3×10^{-3}	0.60
134	Ksilen	BPO	8.3×10^{-3}	4.3×10^{-3}	0.80
134	Ksilen	DCP	7.4×10^{-3}	4.3×10^{-3}	0.48
108	Toluen	BPO	8.3×10^{-3}	4.3×10^{-3}	1.67
108	Toluen	DCP	7.4×10^{-3}	4.3×10^{-3}	0.67
108	Toluen	BPO	16.5×10^{-3}	8.5×10^{-3}	1.02
108	Toluen	DCP	14.8×10^{-3}	8.5×10^{-3}	0.83

t=5.5 saat, C_{Eugenol}=0.196 M

verilmekte olan bu fonksiyonlandırmalar sonucunda en yüksek takılmanın benzoil peroksit, BPO, başlatıcısıyla toluen içerisinde gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle fonksiyonlandırmalar BPO ile toluen içerisinde gerçekleştirilmiştir.

3.4. Takılma Miktarının Zamanla Değişimi

Fonksiyonlandırılmış ürünün özellikleri, fonksiyonlanma esnasında oluşabilecek zincir kırılması ve çapraz bağlanma tepkimelerinin yanı sıra takılan maddenin özelliklerinden de etkilenir. Aşı polimerleşmesi ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalarda, polimer zincirlerine bağlı olarak polimerleşen monomer, polimerin özelliklerinin tamamen değişmesine neden



Şekil 3.3. APP üzerinde fonksiyonel madde oluşumunun zamanla değişimi

$$C_{Eug}=0.195 \text{ M}, C_{DMAB}=0.174 \text{ M}, C_{AA}=0.260 \text{ M}, C_{AB}=0.302 \text{ M}$$

$$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{APP}=4.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

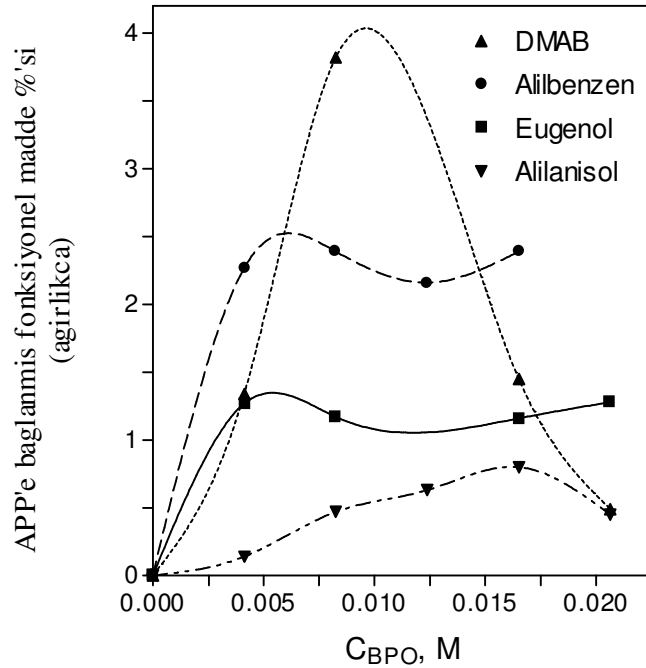
olur^(13-15,21-26,106). Bu nedenle bu çalışmada polimerleşme eğilimleri son derece düşük olan ve radikalik başlatıcılarla polimer oluşturmayan çeşitli alil maddelerinin kullanılması tercih edilmiştir.

Çalışılan her fonksiyonel madde için, farklı derişimde alınmış olsalar da, maksimum fonksiyonel madde bağlanmasının yaklaşık 100 dakika sonunda gerçekleşmiştir (Şekil 3.3). Ayrıca, eugenol ve DMAB'a göre daha yüksek derişimlerde kullanıldığı halde düşük miktarlarda bağlanan alilanolun diğer maddelere göre APP'e bağlanmada daha istemsiz olduğu görülmüştür.

3.5. Başlatıcı Miktarının Takılma Miktarına Etkisi

Maksimum fonksiyonlanmanın gerçekleştiği koşulların belirlenebilmesi için APP'e bağlanan fonksiyonel madde miktarının çözültide bulunan başlatıcı miktarı ile nasıl değiştiği de çalışılmıştır. Bu amaçla, farklı BPO derişimleri kullanılan ve toluenin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilen fonksiyonlandırmaların süreleri 100 dakika olarak alınmıştır.

Farklı BPO derişimleri ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalar sonunda, 0.174 M DMAB çözültisi ile 8.3×10^{-3} M BPO derişiminde %3.8'lik bir takılma yüzdesine ulaşılmıştır (Şekil 3.4). Ancak, bu BPO derişiminden



Şekil 3.4. APP üzerinde fonksiyonel madde oluşumuna BPO derişimi etkisi

$$C_{Eug}=0.195 \text{ M}, C_{DMAB}=0.174 \text{ M}, C_{AA}=0.260 \text{ M}, C_{AB}=0.302 \text{ M}$$

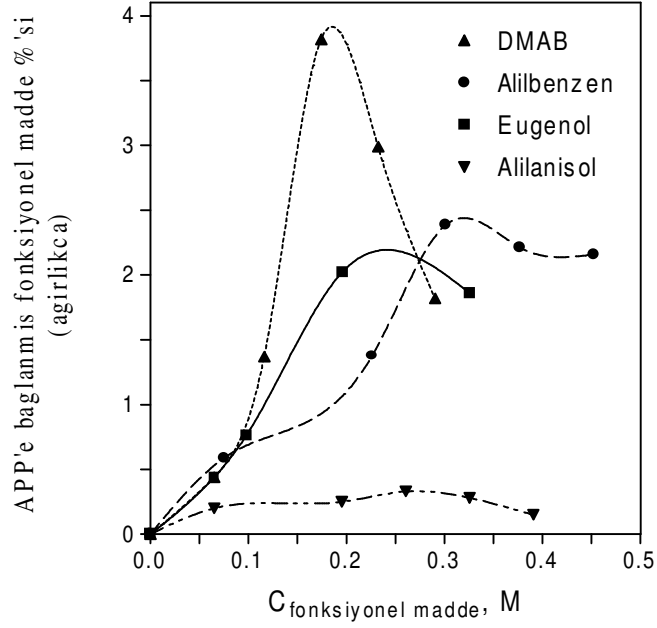
$$C_{APP}=4.3 \times 10^{-3} \text{ M}, t=100 \text{ dakika}$$

sonra takılma miktarı süratle azalmıştır. Radikallerin monomer ya da APP'den hidrojen koparmak ya da alil bağıyla tepkimeye girmek yerine, artan derişimleri nedeniyle birleşerek sonlanmalarının bu düşüşe neden olabileceği dşnlmektedir. DMAB'daki kadar yüksek bir artış ve bunu takip eden keskin bir düşüş olmasa da, diğer fonksiyonel maddeler için de belirli başlatıcı derişimleri aralığında, BPO derişimi ile artan bağlanma miktarı gözlenmiştir.

3.6. Fonksiyonel Madde Miktarının Takılma Miktarına Etkisi

Çözeltideki fonksiyonel madde miktarının takılma miktarını nasıl etkilediği de farklı fonksiyonel madde derişimleri ile yapılan fonksiyonlandırmalarla çalışılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, daha önce elde edilenlere benzer şekilde, en yüksek takılım miktarının DMAB ile ve en düşük takılımın alilanol ile gerçekleştiğini göstermiştir (şekil 3.5). Ayrıca, maksimum takılma yüzdelerinin 0.2-0.3 M fonksiyonel madde derişimlerinde elde edildiği de görülmektedir.



Şekil 3.5. APP üzerine bağlanmaya fonksiyonel madde derişimi etkisi

$$C_{APP}=4.3 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3} \text{ M}, t=100 \text{ dakika}$$

3.7. Mn ve Tg Sonuçları

APP ve fonksiyonlandırılmış örneklerin molekül kütleleri kriyoskopi ve viskozite ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sayı ortalama molekül kütlesi, M_n , ve intrinsik viskozite, $[\eta]$, değerleri incelenerek fonksiyonlandırmanın APP'in molekül kütlesine nasıl etki ettiği ve fonksiyonlandırma esnasında zincir kırılma, çapraz bağlanma ve disproporsiyonlanma tepkimelerinin oluşup oluşmadıkları belirlenmeye çalışılmıştır.

Fonksiyonlandırmanın APP'in camısı geçiş sıcaklığını, T_g , nasıl etkilediğini belirlemek üzere örneklerin T_g değerleri de belirlenmiştir. APP gibi tamamen hidrokarbon olan polimerlerin kohezif enerji yoğunluklarının düşük

olduğu ve bunun neticesinde esnek zincirlere ve dolayısıyla düşük Tg değerlerine sahip oldukları bilinmektedir. Fonksiyonel madde bağlanmasıyla dipol-dipol ve H-bağı etkisiyle artan ikincil kuvvetler, apolar zincirlere polar özellik kazandırır. Artan ikincil kuvvetler zincirlerin sertliğini artırırken kohezif enerji yoğunluğunun ve dolayısıyla Tg'nin de artmasına neden olurlar.

Polimerlerin, ikincil kuvvetlerdeki artıştan etkilenecek diğer bir özellikleri de viskoziteleridir. Artan H-bağı ve dipol-dipol etkileşimi zincirlerin esnekliğini düşürür. Dolayısıyla, seyreltik çözeltilerde hidrodinamik hacim düşerken viskozite de düşer.

Tg, sayı ortalama molekül kütesine ve molekül kütesi dağılımına ya da polimerin heterojenlik indisine de bağlıdır. Dolayısıyla, polimerde plastikleştirici etki yapan düşük molekül kütleli zincirler Tg'yi düşürür. Tg'nin ne kadar düşeceği polimerin içerdeği düşük molekül kütleli ürünün miktarına bağlıdır. Dolayısıyla, örneklerin ölçülen Tg değerleri de, belirlenen molekül kütleleri ile birlikte fonksiyonlandırma esnasında oluşabilen çapraz bağlanma, zincir kırılması ve bazı durumlarda disproporsiyonlanma tepkimelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Disproporsiyonlanma tepkimeleri zincir kırılma tepkimeleri değildir. Ancak, aktif merkezleri sonlandırıp çapraz bağlanma miktarını ya da molekül kütesi artışını engeller⁽⁵⁸⁾.

$[\eta]$ artarken Mn değerindeki bir düşüşü ya da bunu tersi bir davranışı açıklayabilmek için bu iki molekül kütesinin (Mn ve Mv) özelliklerinin bilinmesi gerekir.

Eşitlik 3.4'de göre verilen sayı ortalama molekül kütlesi, M_n , polimerin daha çok düşük molekül kütleli kısmından etkilendiğinden düşük molekül kütleli ürünlerin ortalama molekül kütlesini yansıtır.

$$M_n = \frac{W}{\sum N_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} \quad (3.4)$$

N_x =Molekül kütlesi M_x olan zincirlerin mol sayısı

Eşitlik 3.5 ile verilen ağırlık ortalama molekül kütlesi, M_w , polimerin yüksek molekül kütleli kısmına daha hassastır.

$$M_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x} \quad (3.5)$$

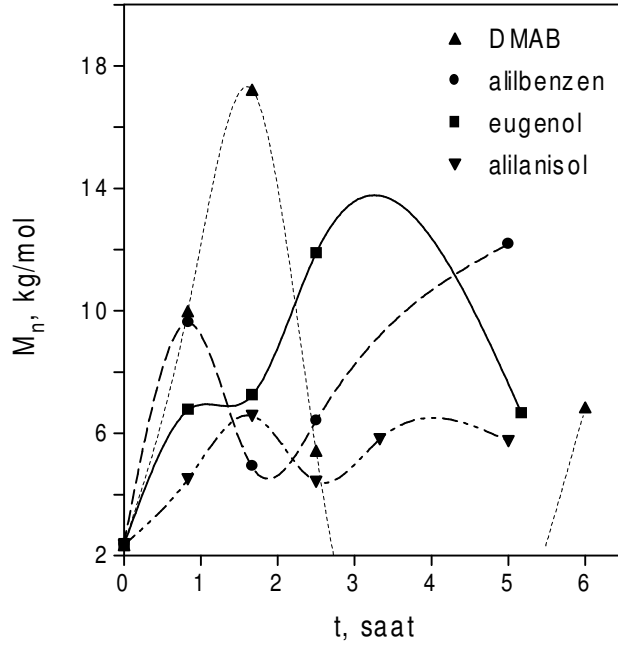
M_n ve M_w molekül kütlelerinin düşük ve yüksek molekül kütleli ürünlere hassas olmasının ne anlama geldiğine bir örnekle bakılacak olursa, bir karışımın kütlece %95'inin molekül kütlesi 10000 g/mol ve %5'inin 100 g/mol olan molekülden oluştuğunu kabul edersek, bu karışımın M_n ve M_w değerleri eşitlik 3.4 ve 3.5'teki formüllere göre 1680 ve 9505 g/mol olur. Dolayısıyla böyle bir karışımın molekül kütlesi ve beklenen özellikleri M_w değeri ile M_n değerinden çok daha iyi açıklayabilmektedir.

Eşitlik 3.6'da gösterildiği şekilde ifade edilen viskozite ortalama molekül kütlesi, M_v , M_w değerine genellikle yakın olduğu için (%10-20), yaklaşık ağırlık ortalama molekül kütlesi değerini tahmin etmede kullanılır⁽¹⁰⁷⁾.

$$[\eta] = KM_v^a \quad (3.6)$$

K ve a sabit değerler.

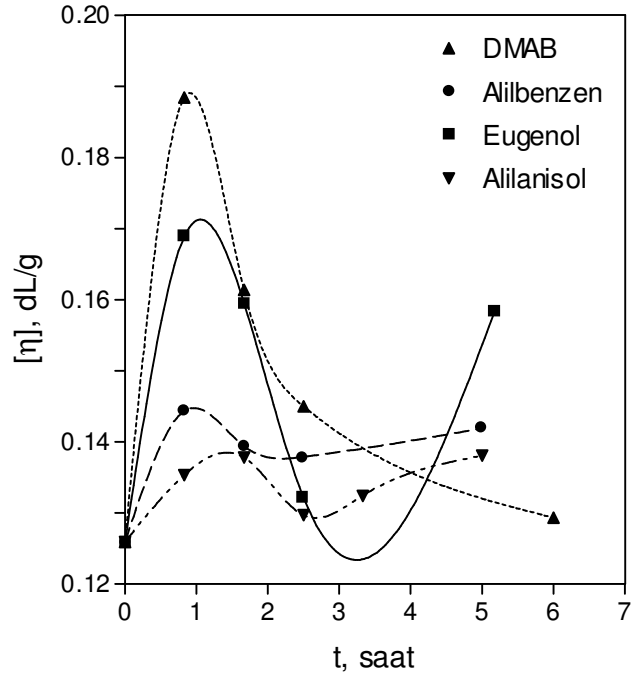
APP ve fonksiyonlandırılmış örneklerin intrinsik viskoziteleri örneklerin toluen çözeltilerinden çalışılmıştır. APP ile yapılan ölçümlerden APP'in intrinsik viskozitesi 0.126 dL/g olarak bulunmuştur.



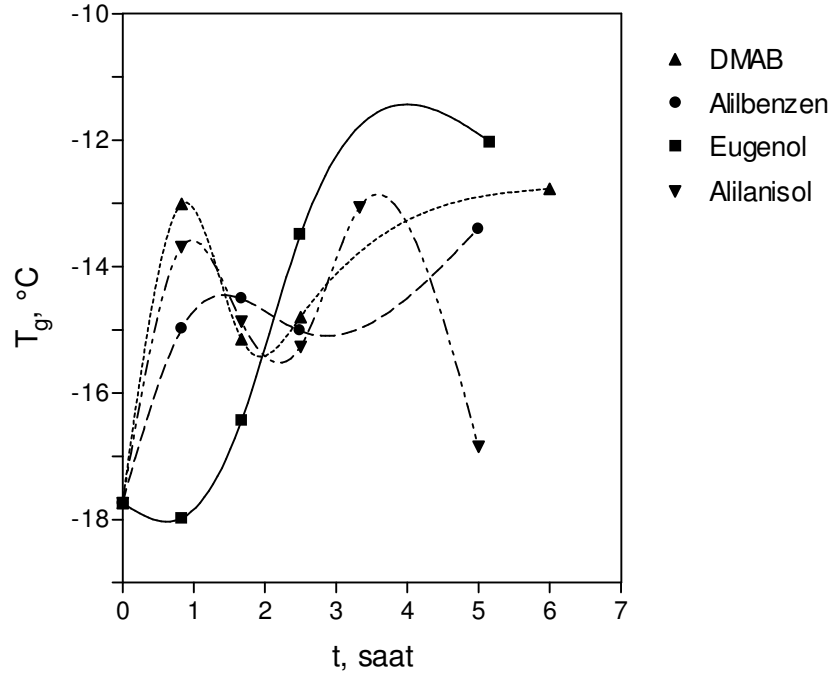
şekil 3.6. M_n değerlerinin zamanla değişimi

$$C_{Eug}=0.195 \text{ M}, C_{DMAB}=0.174 \text{ M}, C_{AA}=0.260 \text{ M}, C_{AB}=0.302 \text{ M}$$

$$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{APP}=4.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$



Şekil 3.7. $[\eta]$ değerlerinin zamanla değişimi
 $C_{Eug}=0.195$ M, $C_{DMAB}=0.174$ M, $C_{AA}=0.260$ M, $C_{AB}=0.302$ M
 $C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M, $C_{APP}=4.3 \times 10^{-3}$ M



Şekil 3.8. T_g değerlerinin zamanla değişimi
 $C_{Eug}=0.195$ M, $C_{DMAB}=0.174$ M, $C_{AA}=0.260$ M, $C_{AB}=0.302$ M
 $C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M, $C_{APP}=4.3 \times 10^{-3}$ M

3.7.1. Mn, $[\eta]$ ve Tg Değerlerinin Zamanla Değişimi

Fonksiyonlandırmalarda %3.82'lik bir takılmayla en yüksek fonksiyonlanma miktarı DMAB derişimi 0.174 M ve BPO derişimi 8.3×10^{-3} M olan çözeltiden 100 dakika sonunda elde edilmiştir (Çizelge 3.3). 100 g APP yaklaşık 0.043 mol olacağına göre fonksiyonlandırmalardan elde edilmesi gereken en yüksek molekül kütesinin yaklaşık $(100+3.82)/0.043=2440$ g/mol olması gerekir.

Ancak, fonksiyonlandırmalar sonunda örneklerin Mn değerleri, eriyik halde elde edilen örneklerin Mn değerlerine benzer şekilde^(33,34,108), bütün örneklerde APP'in Mn değerinden daha yüksek olarak elde edilmiştir (Şekil 3.6). Eugenol ve DMAB ile yapılan çalışmalarda, Mn değerlerindeki artışların eriyik halde DCP ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalardaki artışlar kadar yüksek olduğu da gözlenmiştir.

DMAB ile yapılan fonksiyonlandırmalarda Mn değerleri takılma miktarı ile 100 dakikaya kadar artmıştır (Çizelge 3.3). 50 dakikaya kadar $[\eta]$ ve Tg'de gözlenen artış, fonksiyonlandırma başında çapraz bağlanmanın etkin olduğunu ancak, daha sonra $[\eta]$ ve Tg'de gözlenen düşüş tepkimede düşük molekül kütleli ürünlerinde oluşmaya başladığını göstermiştir (Şekil 3.7. ve 3.8). Daha uzun sürelerde düşen Mn ve $[\eta]$ değerleri zincir kırılmalarının etkin olduğunu düşündürürken Tg değerlerindeki yaklaşık 5°C'luk artış APP üzerindeki fonksiyonel madde etkinliğinin yanı sıra APP'in heterojenlik indisinin de düştüğünü göstermektedir.

Eugenol ile yapılan çalışmalarda Mn değerlerindeki 150 dakikaya kadar gözlenen artış $[\eta]$ değerlerinde sadece ilk 50 dakika için gözlenmiştir (Çizelge 3.4). Buna rağmen Tg değerleri ilk 50 dak için bir değişiklik göstermezken ondan sonraki sürelerde düzenli bir artış göstermiştir (Şekil 3.8). Mn değerlerindeki artış çapraz bağlanma tepkimelerinin gerçekleştiğini gösterirken $[\eta]$ değerlerindeki düşüşte ortamda plastikleştirici etki yapan düşük kütleli zincirlerin oluştuğunu işaret etmektedir (Şekil 3.6 ve 3.7). Hem kırılma hem de çapraz bağlanma tepkimelerinin artan Tg değerleriyle birlikte oluşması polimerin düşük molekül kütleli ürünlerinin çapraz bağlanırken polimer içerisinde moleküler bir düzenlenme ile daha dar bir moleküler dağılımın oluştuğunu düşündürmektedir.

En düşük takılma miktarları alilanol ile elde edilmiştir (Çizelge 3.5). Alilbenzen ve alilanol ile fonksiyonlandırılmış örneklerin $[\eta]$ değerlerinde çok büyük değişiklikler elde edilmezken alilbenzenin Mn değerlerindeki artış daha yüksektir (Çizelge 3.6). Düşük $[\eta]$ değerleri çapraz bağlanma tepkimelerinin bu fonksiyonlandırmalarda çok fazla etkin olmadığını düşündürmüştür. Ancak Mn değerlerindeki küçük artışlar ve bu örneklerin Tg değerlerinin de diğer örnekler kadar yüksek olması tepkimelerde zincir kırılması tepkimelerinin de etkin olmadığını göstermiştir. Dolayısıyla, Tg değerlerinde gözlenen artışa, disproporsiyonlanma tepkimeleri sonucu örneklerin molekül kütleleri çok fazla artmazken az miktarlarda gerçekleşen zincir kopma ve çapraz bağlanma tepkimeleri sonucu moleküler dağılımının düşmesinin neden olduğu düşünülebilir.

3.7.2. BPO Derişiminin Mn, [η] ve Tg Değerlerine Etkisi

APP üzerine bağlanan fonksiyonel madde miktarı genel olarak BPO derişimi ile bir artış göstermiştir (Şekil 3.4). DMAB ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalarda BPO derişimi ile gözlenen artış 8.3×10^{-3} M BPO derişiminde bir maksimum oluşturduktan sonra düşmüştür. Benzer davranış örneklerin Mn ve [η] değerlerinde de gözlenmiştir. Mn değerinin 17200 g/mol gibi APP'in Mn değerinin 7 katına çıkması tepkimelerde çapraz bağlanmanın son derece etkin olduğunu göstermiştir. Ancak, [η] değerinin çok fazla artmış olmaması, ya da bazı daha düşük Mn'li örneklerin daha yüksek [η] değerlerine sahip olması çapraz bağlanmanın yanı sıra zincir kırılmalarının da gerçekleştiğini göstermiştir (Çizelge 3.3). Örneğin çok fazla yükselmemiş olan Tg değeri (-15.2°C), her iki tepkimenin de oluştuğu görüşünü desteklemektedir.

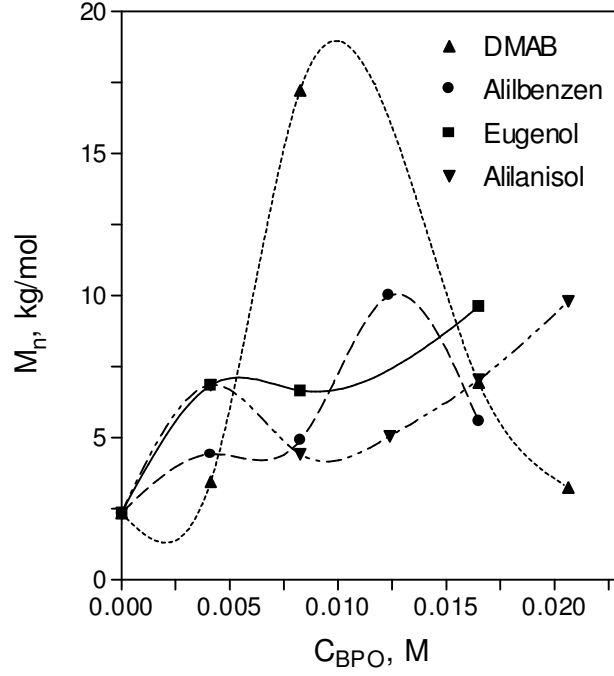
17.4×10^{-2} M DMAB ve 8.3×10^{-3} M BPO derişimi ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırmada elde edilen 17200 g/mol'lük Mn değeri fonksiyonlandırmalarda elde edilen en yüksek Mn değeridir. Eriyik halde yapılan fonksiyonlandırmalarda da en yüksek Mn, 17500 g/mol olarak %25 DCP ve %5 DMAB ile yapılan fonksiyonlandırmadan elde edildiği bildirilmiştir^(33,34,108).

Eugenol ile yapılan çalışmalarda, DMAB sonuçlarına benzer şekilde en yüksek BPO derişimi hariç, artan [η] değerleri çapraz bağlanmanın oluştuğunu göstermiştir. Mn değerlerinde ise BPO derişimi ile çok büyük değişiklikler görülmemiştir (Çizelge 3.4). Daha dar bir dağılım gösteren Mn

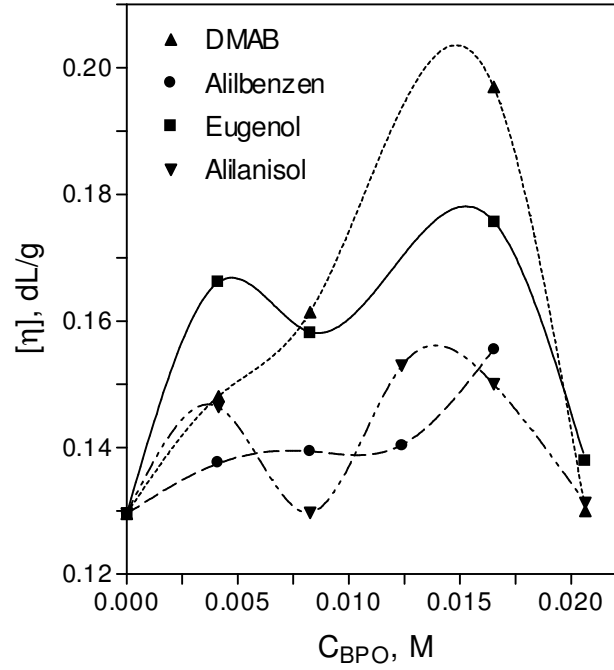
değerleri, APP'in 3-4 katı değerlerle, tepkimelerin genellikle moleküler dağılımı azaltacak yönde etki yaptığını göstermektedir (Şekil 3.9 ve 3.10).

Ancak, yüksek BPO derişiminde beklenmedik şekilde bir düşüş gösteren $[\eta]$ değeri zincir kırılmasının artan BPO derişimi ile arttığını da göstermektedir. Tg analizleri ise, daha önceki gözlemlere benzer şekilde Tg'nin, bağlanan fonksiyonel madde miktarı ya da artan molekül kütlesi yerine moleküler dağılımdan etkilendiğini göstermiştir (Şekil 3.11).

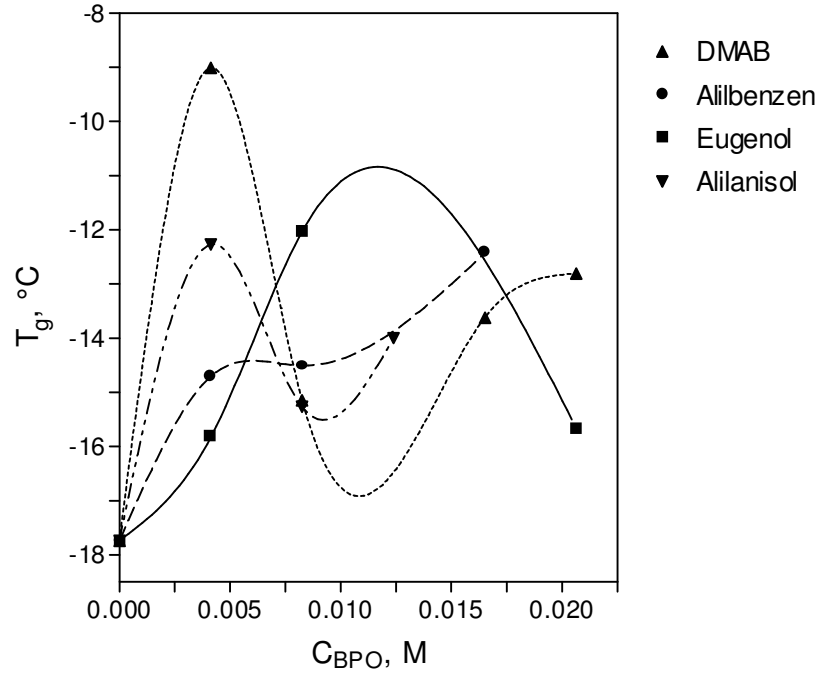
Alilbenzen ile farklı BPO derişimlerinde gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalardan elde edilen örneklerin Mn değerleri DMAB ve Eugenol bağlanmış örneklerin Mn değerlerine göre genellikle düşüktür (Çizelge 3.6). 12.4×10^{-3} M BPO ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırma hariç, elde edilen örneklerin Mn değerleri yaklaşık APP'in Mn değerinin 2 katıdır. Örneklerin $[\eta]$ değerleri ise BPO derişimi ile küçük artışlar göstermiştir (Şekil 3.10). $[\eta]$ değerlerindeki küçük artışlar çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Tg değerlerinde gözlenen 3-5°C'luk artışlar ise örneklerin düşük molekül kütleli ürünlerin miktarında bir düşüş olduğunu göstermiştir (Şekil 3.11). Bu nedenle, 12.4×10^{-3} M BPO ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırma hariç, birbirine yakın değerler olarak elde edilen ve çok fazla artış göstermeyen Mn değerlerinin zincir kırılmalarından çok, disproporsiyonlanma tepkimeleri nedeniyle daha fazla artmadığını ve küçük moleküllerin birleşmesiyle daha büyük moleküllü homojen bir karışımın oluştuğunu göstermiştir.



Şekil 3.9. M_n değerlerine BPO derişimi etkisi
 $C_{Eug}=0.195$ M, $C_{DMAB}=0.174$ M, $C_{AA}=0.260$ M, $C_{AB}=0.302$ M
 $C_{APP}=4.3 \times 10^{-3}$ M, $t=100$ dakika



Şekil 3.10. $[\eta]$ değerlerine BPO derişimi etkisi
 $C_{Eug}=0.195$ M, $C_{DMAB}=0.174$ M, $C_{AA}=0.260$ M, $C_{AB}=0.302$ M
 $C_{APP}=4.3 \times 10^{-3}$ M, $t=100$ dakika



Şekil 3.11. T_g değerlerine BPO derişimi etkisi

$$C_{Eug}=0.195 \text{ M}, C_{DMAB}=0.174 \text{ M}, C_{AA}=0.260 \text{ M}, C_{AB}=0.302 \text{ M}$$

$$C_{APP}=4.3 \times 10^{-3} \text{ M}, t=100 \text{ dakika}$$

En düşük takılma yüzdeleri alilanisol ile yapılan çalışmalardan elde edilmiştir. Bu nedenle farklı BPO derişimlerinde yapılan çalışmalarda biraz daha yüksek takılma miktarları elde edileceği düşüncesiyle fonksiyonlandırmalar alilanisol için maksimum bağlanmanın elde edildiği 150 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde bağlanma miktarında 3-4 kat daha fazla takılma elde edilmesine rağmen maksimum takılma %0.80'i geçmemiştir (Çizelge 3.5).

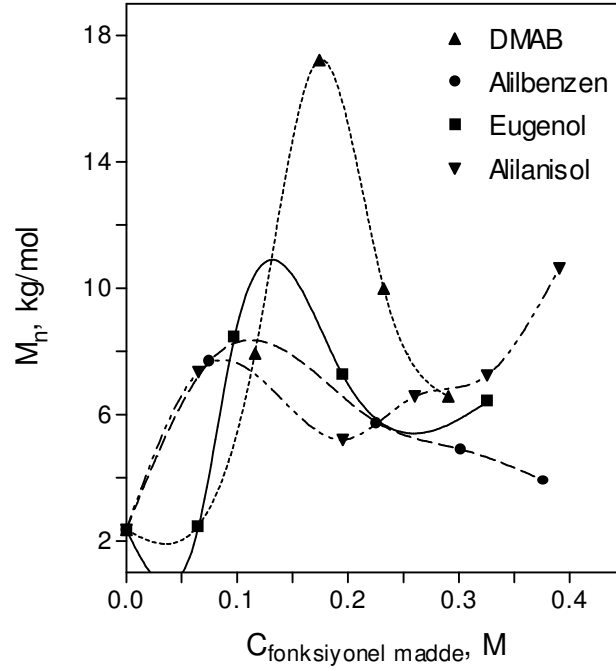
Son derece düşük yüzdelerde (%0.14-%0.80) elde edilen takılma miktarına rağmen T_g değerlerinde elde edilen 4-5°C'luk artış bir kez daha T_g'nin bağlanmış fonksiyonel madde miktarından çok artan molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımına bağlı olduğunu göstermiştir (Şekil 3.11).

Alilanol fonksiyonlandırmasında artan BPO derişimi ile Mn değerinde gözlenen artışlar $[\eta]$ değerlerinde düzenli bir şekilde gözlenmemektedir (Şekil 3.9 ve 3.10). Ayrıca, benzer Mn'li örneklere göre daha düşük olduğu görülen $[\eta]$ değerleri, yaklaşık 5°C'a kadar artış gösteren Tg değerleriyle karşılaştırıldığında çapraz bağlanma tepkimelerinin disproporsiyonlanma ile sınırlandırıldığını düşündürmektedir.

3.7.3. Fonksiyonel Madde Derişiminin Mn, $[\eta]$ ve Tg Değerlerine Etkisi

Farklı DMAB derişimleri ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalarda $[\eta]$ değerleri artan DMAB derişimi ile artmıştır (Şekil 3.13). Mn değerleri 17.4×10^{-3} M DMAB derişiminde 17200 g/mol ile bir maksimum oluşturmaktadır (Şekil 3.12). Diğer derişimlerde de Mn, 6000-10000 g/mol değerleri arasındadır. Çapraz bağlanma tepkimelerinin son derece etkin olduğu anlaşılan bu fonksiyonlandırmalarda yüksek takılma yüzdesi ve yüksek Mn ve $[\eta]$ değerlerine rağmen Tg değerlerindeki 2.5-3°C'luk artış örneklerde düşük molekül kütleli ürünlerin de bulunduğunu, dolayısıyla Mn ve $[\eta]$ değerlerinden anlaşılmamasına rağmen zincir kırılma tepkimelerinin de gerçekleşmekte olduğunu göstermiştir (Şekil 3.14 ve Çizelge 3.3).

Eugenol ile yapılan fonksiyonlandırmalarda Mn değerlerinde 2.5-3.5 kez artış gözlenirken $[\eta]$ değerleri 6.52×10^{-3} – 19.5×10^{-3} M Eugenol derişimi aralığında 0.1500–0.1600 dL/g arasındadır (Çizelge 3.4). Eugenol derişimi 32.6×10^{-3} M'a çıkarıldığında $[\eta]$, 0.1310 dL/g değerine düşerken Mn 6400 g/mol olarak kalmaktadır. Son derece düşük molekül kütleli ürünün oluştuğu

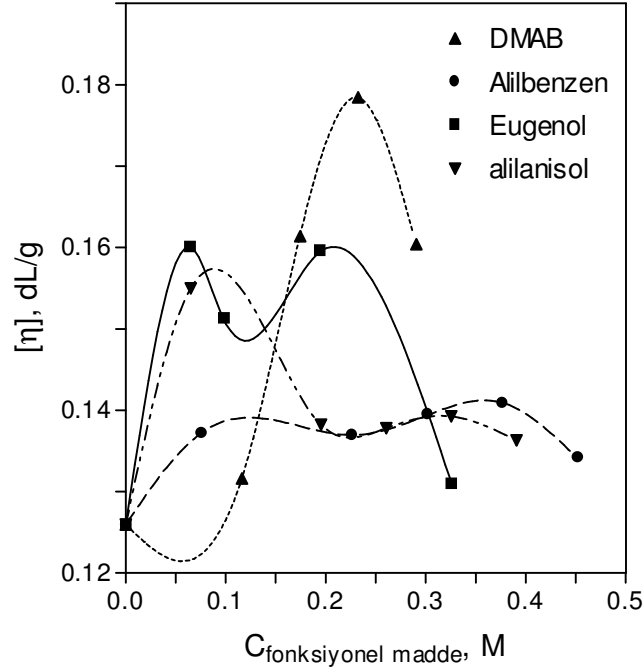


Şekil 3.12. Mn değerlerinin fonksiyonel madde derişimi ile değişimi

$$C_{APP}=4.3 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3} \text{ M}, t=100 \text{ dakika}$$

Tg'nin -17.0°C 'luk değerinden de anlaşılmaktadır. Bu koşulda zincir kırılma tepkimeleri baskın olsaydı, küçük moleküllere duyarlı Mn'in de düşük olması beklenirdi. Ayrıca, disproporsiyonlanma tepkimelerinin etkisi fazla olsaydı, Mn'in düşük ve $[\eta]$ değerinin yüksek olması beklenirdi. Dolayısıyla bu koşullarda küçük moleküller belirli oranlarda çapraz bağlanırken, yüksek eugenol derişimi nedeniyle eugenol moleküllerinin APP üzerine bağlanmak yerine kendi aralarında tepkimeye girdikleri düşünölmektedir.

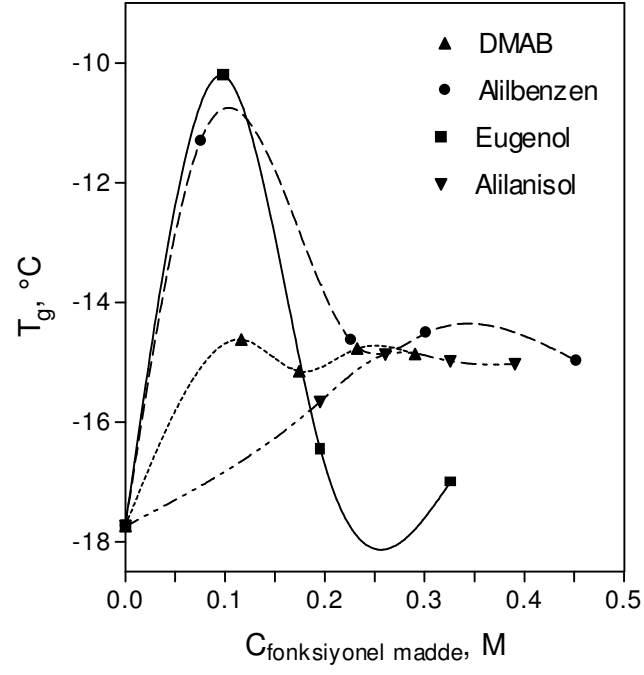
Yüksek derişimli eugenol çözeltilisine benzer şekilde alilbenzen ve alilanisol ile gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalardan da düşük $[\eta]$ değerleri elde edilmiştir (Şekil 3.13). 3000 g/mol civarında Mn'e sahip örneklerinde oluştuğu bu fonksiyonlandırmalarda Mn değerleri genellikle 6000–7000 g/mol



Şekil 3.13. $[\eta]$ değerlerinin fonksiyonel madde derişimi ile değişimi

$$C_{APP}=4.3 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3} \text{ M}, t=100 \text{ dakika}$$

olarak elde edilmiştir (Çizelge 3.6 ve 3.7). Bu örnekler için de gözlenen $-14.0- -15.0^\circ\text{C}$ aralığındaki T_g değerleri (Şekil 3.14), fonksiyonlandırımlarda az miktarda çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini ve ayrıca, artmış olan M_n değerleri nedeniyle (Şekil 3.12), $[\eta]$ değerlerinin disproporsiyonlanma yerine fonksiyonel madde moleküllerinin kendi aralarında verdikleri tepkimeler nedeniyle düşük kaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.14. Tg değerlerinin fonksiyonel madde derişimi ile değişimi
 $C_{APP}=4.3 \times 10^{-3}$ M, $C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M, t=100 dakika

Çizelge 3.4. APP'in DMAB ile fonksiyonlandırma sonuçları

Çözelti Derişimi	t, dak	APP'deki DMAB %'si	Mn, g/mol	[η], dL/g	Tg, °C
APP	–	–	2350	0.1260	–17.7
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	50	3.13	9991	0.1884	–13.0
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	100	3.82	17226	0.1614	–15.2
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	150	3.02	5430	0.1700	–
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	360	2.52	6843	0.1294	–12.8
$C_{BPO}=4.1 \times 10^{-3}$ M	100	1.34	3445	0.1481	–9.0
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	100	3.82	17226	0.1614	–15.2
$C_{BPO}=16.5 \times 10^{-3}$ M	100	1.45	6938	0.1970	–13.6
$C_{BPO}=20.6 \times 10^{-3}$ M	100	0.49	3243	0.1300	–12.8
$C_{DMAB}=11.6 \times 10^{-2}$ M	100	1.37	7929	0.1316	–14.6
$C_{DMAB}=17.4 \times 10^{-2}$ M	100	3.82	17226	0.1614	–15.2
$C_{DMAB}=23.2 \times 10^{-2}$ M	100	2.99	9991	0.1785	–14.8
$C_{DMAB}=29.1 \times 10^{-2}$ M	100	1.82	5808	0.1604	–14.9

Çizelge 3.5. APP'in Eugenol ile fonksiyonlandırma sonuçları

Çözelti Derişimi	T, dak	APP'deki Eugenol %'si	Mn, g/mol	[η], dL/g	Tg, °C
APP	–	–	2350	0.1260	–17.7
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	50	0.98	6750	0.1689	–18.0
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	100	2.02	7240	0.1596	–16.5
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	150	1.50	11894	0.1322	–13.5
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	310	1.17	6660	0.1583	–12.0
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	615	0.86	8467	0.1562	–16.7
$C_{BPO}=4.1 \times 10^{-3}$ M	100	1.27	6843	0.1662	–15.8
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	100	1.17	6660	0.1583	–12.0
$C_{BPO}=16.5 \times 10^{-3}$ M	100	1.16	9606	0.1758	–
$C_{BPO}=33.0 \times 10^{-3}$ M	100	1.28	8764	0.1380	–15.7
$C_{Eugenol}=6.52 \times 10^{-2}$ M	100	0.44	5808	0.1600	–
$C_{Eugenol}=9.77 \times 10^{-2}$ M	100	0.76	8467	0.1513	–10.2
$C_{Eugenol}=19.5 \times 10^{-2}$ M	100	1.64	7240	0.1596	–16.5
$C_{Eugenol}=32.6 \times 10^{-2}$ M	100	1.86	6404	0.1310	–17.0

Çizelge 3.6. APP'in Alilanisol ile fonksiyonlandırma sonuçları

Çözelti Derişimi	t, dak	APP'deki Alilanisol %'si	Mn, g/mol	[η], dL/g	Tg, °C
APP	–	–	2350	0.1260	–17.7
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	50	0.25	4500	0.1354	–13.7
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	100	0.33	6573	0.1378	–14.9
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	150	0.47	4420	0.1297	–15.3
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	200	0.16	5809	0.1325	–13.1
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	300	0.15	5742	0.1381	–16.9
$C_{BPO}=4.1 \times 10^{-3}$ M	150	0.14	6843	0.1464	–12.3
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	150	0.47	4420	0.1297	–15.3
$C_{BPO}=12.4 \times 10^{-3}$ M	150	0.63	5046	0.1530	–14.0
$C_{BPO}=16.5 \times 10^{-3}$ M	150	0.80	7036	0.1500	–
$C_{BPO}=20.6 \times 10^{-3}$ M	150	0.45	9795	0.1313	–
$C_{Alilanisol}=6.5 \times 10^{-2}$ M	100	0.2	7346	0.1550	–
$C_{Alilanisol}=19.5 \times 10^{-2}$ M	100	0.25	3646	0.1382	–15.7
$C_{Alilanisol}=26.0 \times 10^{-2}$ M	100	0.33	6573	0.1378	–14.9
$C_{Alilanisol}=32.6 \times 10^{-2}$ M	100	0.28	7240	0.1393	–15.0
$C_{Alilanisol}=39.1 \times 10^{-2}$ M	100	0.15	10629	0.1363	–15.0

Çizelge 3.7. APP'in Alilbenzen ile fonksiyonlandırma sonuçları

Çözelti Derişimi	t, dak	APP'deki Alilbenzen %'si	Mn, g/mol	[η], dL/g	Tg, °C
APP	–	–	2350	0.1260	–17.7
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	50	1.16	9606	0.1444	–15.0
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	100	2.39	4897	0.1394	–14.5
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	150	1.51	6405	0.1379	–15.0
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	300	1.35	12184	0.1419	–13.4
$C_{BPO}=4.1 \times 10^{-3}$ M	100	2.27	4420	0.1375	–14.7
$C_{BPO}=8.3 \times 10^{-3}$ M	100	2.39	4897	0.1394	–14.5
$C_{BPO}=12.4 \times 10^{-3}$ M	100	2.16	9991	0.1404	–
$C_{BPO}=16.5 \times 10^{-3}$ M	100	2.39	5550	0.1555	–12.4
$C_{Alilbenzen}=7.5 \times 10^{-2}$ M	100	0.59	7685	0.1372	–11.3
$C_{Alilbenzen}=22.6 \times 10^{-2}$ M	100	1.38	5742	0.1367	–14.6
$C_{Alilbenzen}=30.2 \times 10^{-2}$ M	100	2.39	4897	0.1394	–14.5
$C_{Alilbenzen}=37.7 \times 10^{-2}$ M	100	2.21	3902	0.1409	–
$C_{Alilbenzen}=45.3 \times 10^{-2}$ M	100	2.16	–	0.1341	–15.0

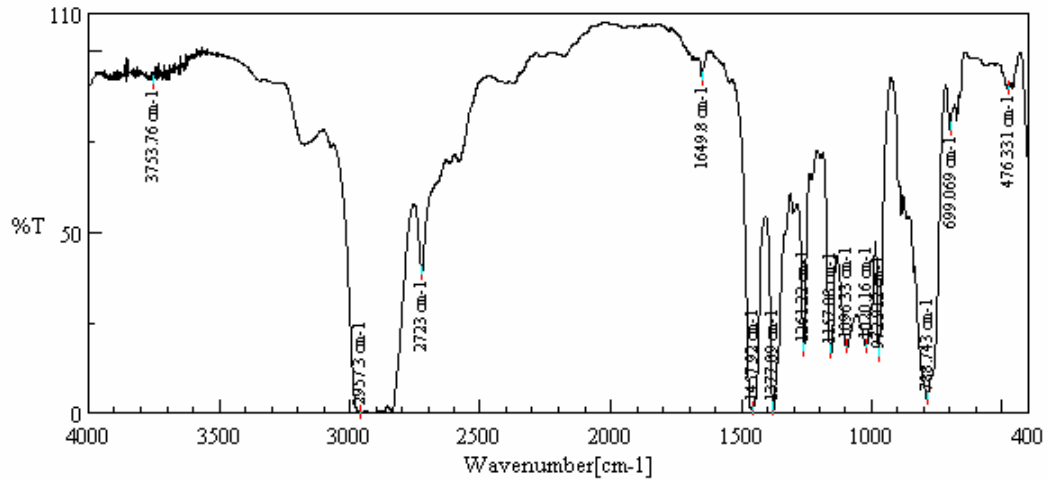
3.8. FT-IR Spektroskopisi Analizleri

APP ve fonksiyonlandırılmış örneklerin yapısal analizlerinin FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu amaçla oluşan değişiklikleri belirleyebilmek için önce APP'in FT-IR spektrumu alınmıştır. Şekil 3.15'te verilen APP'in spektrumunda 3100 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{H}$, 2957 ve 2723 cm^{-1} 'de ise CH_2 ve CH_3 gerilme titreşimleri, 1457 ve 1377 cm^{-1} 'de CH_3 ve CH_2 gruplarına ait bükülme titreşimleri, 1650 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ gerilimi, $\text{C}-\text{C}$ ve $\text{C}-\text{H}$ bükülme titreşimleri absorpsiyonları da 1100 ve 900 cm^{-1} civarlarında görülmektedir.

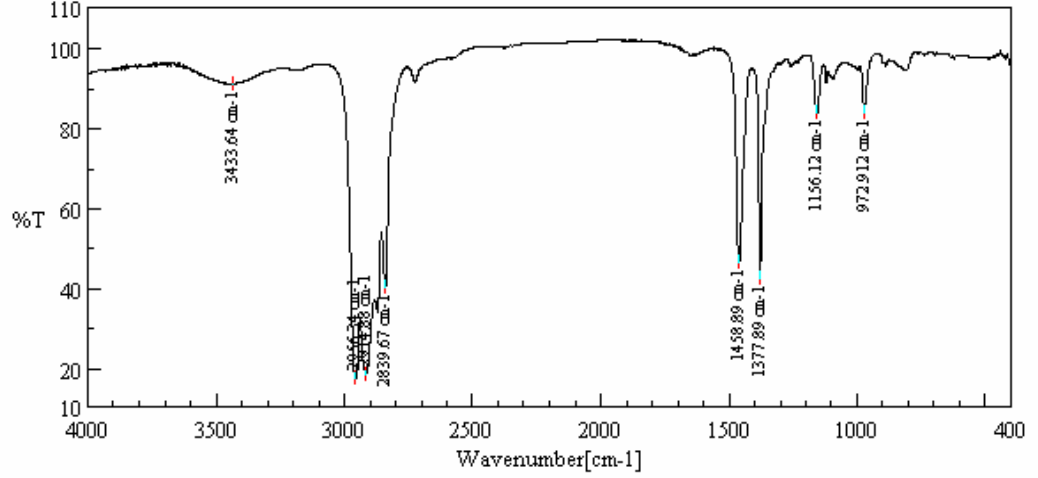
Absorpsiyon bandlarının daha iyi belirlenebilmesi için APP bölüm 2.3'de anlatıldığı gibi benzen içerisinde hidrojene edilmiştir. Hidrojene edilmiş APP'in FT-IR spektrumu Şekil 3.16'te verilmiştir. Hidrojenasyondan dolayı APP'in spektrumunda 3100 cm^{-1} 'deki $=\text{C}-\text{H}$, 1650 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{C}$ gerilimi bandları kaybolurken 1100 ve 900 cm^{-1} civarlarında gözlenen $\text{C}-\text{C}$ ve $\text{C}-\text{H}$ bükülme titreşimleri ise tek tür gruba ait bükülme titreşimleri olacak şekilde sadeleşmiştir.

APP üzerinde $\text{C}=\text{C}$ gruplarının bulunduğu FT-IR analizlerinden görülmüştür. Fonksiyonlandırma esnasında zincir kırılması ve disproporsiyonlanma tepkimeleri sonucu da zincirler üzerinde $\text{C}=\text{C}$ bağlarının oluşması mümkündür. Ayrıca, fonksiyonel madde de APP üzerine bağlanırken alilik çift bağ üzerinde oluşan radikalın benzin radikaline düzenlenmesiyle de yapıda çift bağ oluşabilmektedir^(33,34,108). Bu nedenle yapının tam olarak analiz edilebilmesi amacıyla APP hidrojenlendirilmiş ve fonksiyonlandırma çalışmalarına bu APP ile başlanmıştır. Elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmeye çalışılan fonksiyonlandırmalarda çok düşük olan

takılma yüzdeleri nedeniyle spektrumlarda takılan maddelere ait ya da zincir kırılması ve disproporsiyonlanmaya ait herhangi bir değişiklik görülememiştir. Elektrolizlerde zincir kırılması ve disproporsiyonlanma görülmemesi yöntemin doğruluğunu ancak takılma miktarlarının arttırılmadığı için yetersizliğini göstermiştir. Bu nedenle fonksiyonlandırmalara daha fazla takılmanın elde edildiği çözelti fonksiyonlandırması ile devam edilmiştir. Ancak, başarısız olan deneylerle birlikte yaklaşık 40 deneme yapılan elektrokimyasal fonksiyonlandırmalar sonucu hidrojenlendirilmiş APP tüketilmiş ve yerine yenisi hidrojene edilememiştir. Bu nedenle çözültide gerçekleştirilen fonksiyonlandırmalar hidrojenlendirilmemiş, çok küçük molekül kütleli ürünleri ve safsızlıkları aseton ile uzaklaştırılmış ve benzende çözünen kısım ile fonksiyonlandırmalara devam edilmiştir.

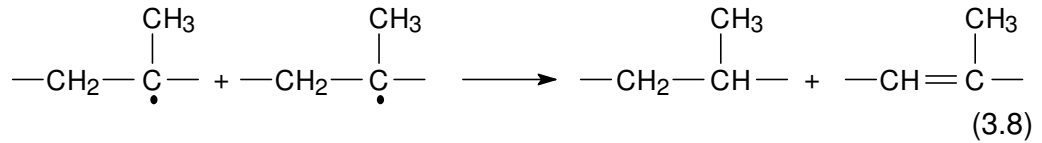
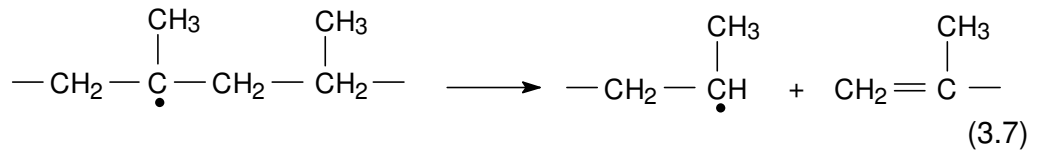


Şekil 3.15. APP'in FT-IR spektrumu



Şekil 3.16. Hidrojenlenmiş APP'in FT-IR spektrumu

Spektrumlarda karakteristik aromatik absorpsiyon bandlarının yanı sıra, eşitlik 3.7'ye göre oluşan zincir kırılması ile oluşacak =CH₂ grubuna ait bandın 1640 cm⁻¹ civarında ve eşitlik 3.8'e göre oluşan disproporsiyonlanma ile oluşacak $\text{—CH}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—}$ grubuna ait bandın da 1700 cm⁻¹ civarında gözlenmesi beklenir.



Spektrumlarda APP'in spektrumundan çok büyük farklılıklar gözlenmemektedir. Takımlardan dolayı görülmesi beklenen aromatik

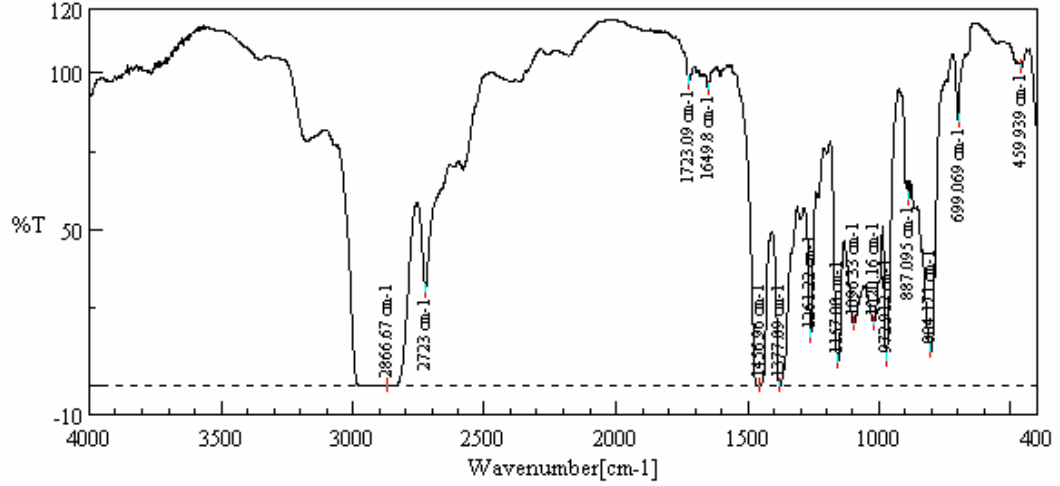
yapıya ait absorpsiyonlar, takılma miktarlarının az olması nedeniyle az sayıdaki spektrumda düşük şiddetli bir absorpsiyon bandı olarak görülmektedir.

DMAB takılmış APP'in spektrumunda son derece düşük bir şiddetle, 1723 ve 1600 cm^{-1} civarında beklenen bandların oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.17). APP'in spektrumundan bu küçük farklılıklardan başka bir fark görülmemektedir.

Eugenol ile fonksiyonlandırılmış APP'ye örnek olarak alınan spektrumda (Şekil 3.18), $-\text{CH}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-$ grubuna ait band 1740 cm^{-1} 'de ve aromatik C=C bağına ait absorpsiyon bandı 1601 cm^{-1} 'de daha şiddetli bir şekilde görülmektedir. Eugenol bağlanmış bazı örneklerde $-\text{OH}$ grubuna ait absorpsiyon da 3400 cm^{-1} civarında görülebilmektedir.

Alilbenzen ile fonksiyonlandırılmış APP'in FT-IR spektrumunda da aynı özellikler gözlenirken (Şekil 3.19) Alilanol takılmış APP örneklerinin hiçbirinde diğer örneklerde gözlemediği kadar belirgin bandlar gözlenememiştir (Şekil 3.20).

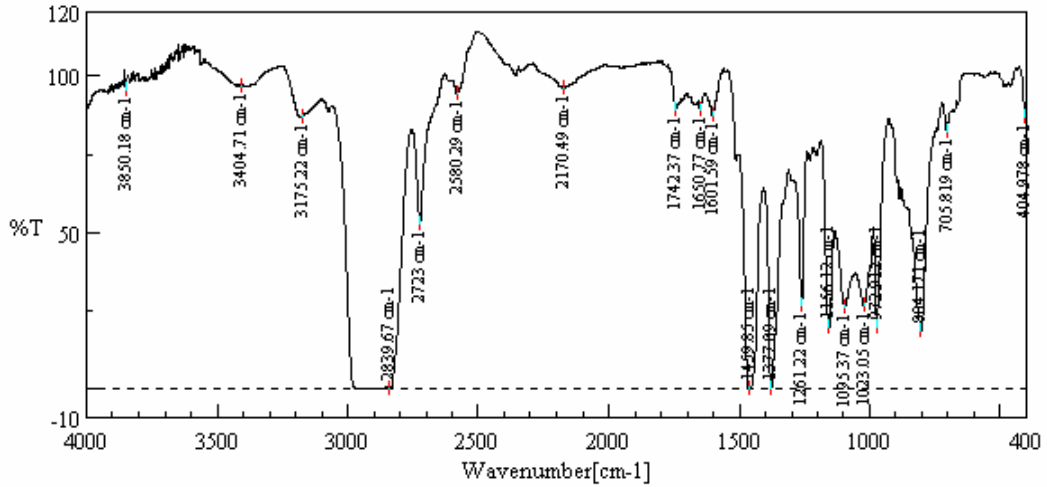
APP'in yapısında, sentezden gelen ya da sonradan zincir kırılma tepkimeleri ile oluşan, çift bağlar bulunması nedeniyle, 1640 cm^{-1} civarında gözlenen bandın APP üzerindeki çift bağa, zincir kırılmasından oluşan $\text{CH}_2=$ grubuna ya da radikal birleşmesi ile gerçekleşen bağlanma mekanizması sonucunda fonksiyonel madde üzerinde oluşan, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ yapısındaki çift bağa ait olduğunu söylemek mümkün değildir. Ancak, 1720 cm^{-1} civarında gözlenen absorpsiyon bandının disproporsiyonlanma sonucu



Şekil 3.17. DMAB takılmış APP'in FT-IR spektrumu

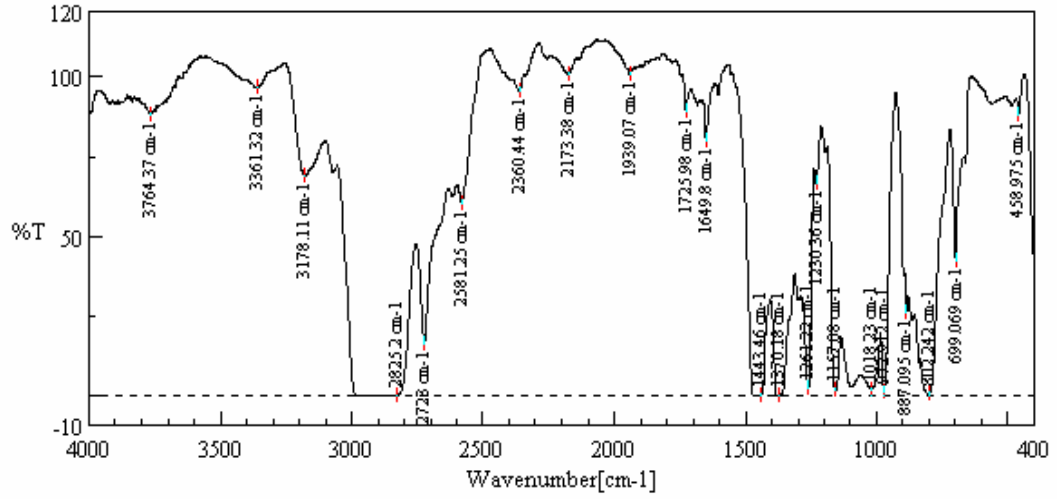
$$C_{BPO}=20.6 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{DMAB}=0.174 \text{ M}$$

oluşan $\text{—CH}=\overset{|}{\text{C}}\text{—}$ grubundaki çift bağın gerilim titreşimine ait bir band olduğu söylenebilir. Bu da beklendiği gibi disproporsiyonlanma tepkimelerinin çözelti içindeki fonksiyonlandırımlarda da gerçekleştiğini göstermektedir.



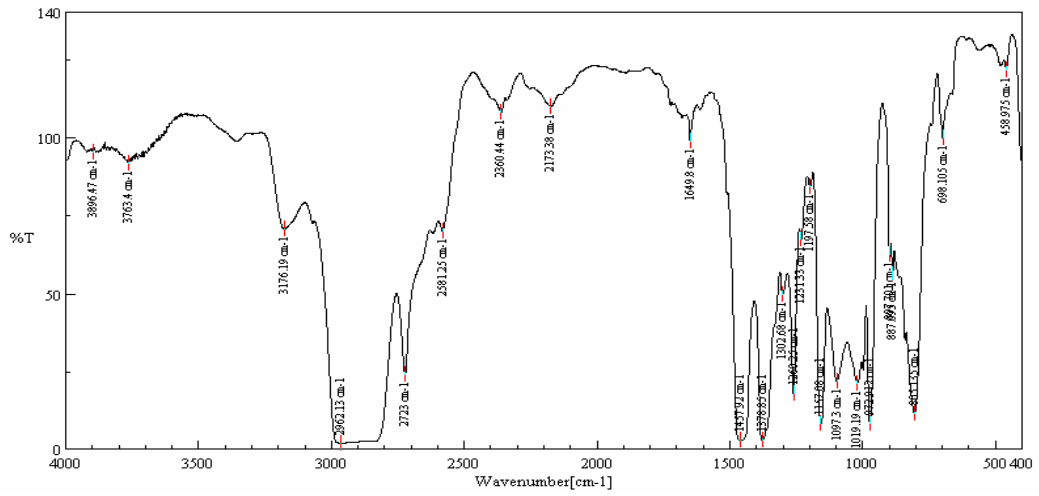
Şekil 3.18. Eugenol takılmış APP'in FT-IR spektrumu

$$C_{BPO}=16.5 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{Eugenol}=0.195 \text{ M}$$



Şekil 3.19. Alilbenzen takılmış APP'in FT-IR spektrumu

$C_{BPO}=16.5 \times 10^{-3}$ M, $C_{Alilbenzen}=0.302$ M



Şekil 3.20. Alilanol takılmış APP'in FT-IR spektrumu

$C_{BPO}=16.5 \times 10^{-3}$ M, $C_{Alilbenzen}=0.302$ M

4. SONUÇ

Bu çalışmada APP, polimerleşme eğilimleri olmayan çeşitli alilik maddelerle fonksiyonlandırılmıştır. Çalışma elektrokimyasal ve çözeltili fonksiyonlandırılması olarak iki grupta ele alınabilir.

Elektrokimyasal fonksiyonlandırma APP'in fonksiyonlandırılmasında yeni bir yöntem olarak denenmiştir. APP'in fonksiyonlandırılması esnasında çok miktarda zincir kırılması ve çapraz bağlanma tepkimeleri gerçekleşmektedir. Bu tepkimelerin minimum miktarlarda oluşacağı yeni bir yöntem arayışı amacıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal fonksiyonlandırmalarda, zincir kırılma tepkimeleri gözlenmezken küçük moleküller arasında, APP'in Mn değeri arttıracak şekilde çapraz bağlanma tepkimelerinin gerçekleştiği gözlenmiştir. Ancak, değişmeyen $[\eta]$ değerleri büyük moleküllerin bu tepkimelere katılmadıklarını göstermiştir. Elektrokimyasal fonksiyonlandırma çalışmalarında elde edilen son derece düşük takılma verimleri nedeniyle bu yöntemin APP'in fonksiyonlandırılmasında yetersiz olduğu bulunmuştur.

APP'in çözeltili fonksiyonlandırmasında ise şu sonuçlar elde edilmiştir;

- Eugenole göre belirlenen fonksiyonlandırma şartlarında en yüksek takılma verimi toluen içerisinde benzoil peroksit başlatıcısı ile elde edilmiştir.
- En yüksek takılma miktarına DMAB ile yapılan fonksiyonlandırmalarda ulaşılrken alilanol ile yapılan çalışmalarda ise çok düşük takılmalar elde edilmiştir.

- Sabit başlatıcı ve fonksiyonel madde derişimlerinde takılma miktarı zamanla bir maksimum oluşturduktan sonra azalmaktadır.
- Genel olarak takılma miktarı başlatıcı miktarı ile belirli oranlarda arttıktan sonra yüksek başlatıcı derişimlerinde düşmüştür. Farklı başlatıcı derişimli çözeltilerde de en yüksek takılma değerlerine DMAB ile ulaşılırken anisol ile en düşük değerler elde edilmiştir.
- Kullanılan fonksiyonel madde miktarlarında yapılan artış takılma miktarının da artmasına sağlamıştır. Takılma miktarı DMAB derişimi ile bir maksimum oluşturmuş ve daha yüksek derişimlerde takılma miktarı azalmıştır. Diğer maddelerle bir maksimum oluşumu gözlenmezken madde derişimin artırılması da takılan alilanol miktarında fazla bir artışa neden olmamıştır.
- Fonksiyonlandırmalarda elde edilen örneklerin M_n ve $[\eta]$ değerleri APP'in M_n ve $[\eta]$ değerlerinden genellikle çok daha yüksektir. En yüksek M_n değeri 17000g/mol olarak DMAB ile yapılan fonksiyonlandırmalardan elde edilmiştir. Diğer maddelerle de 12000 g/mol'luk M_n değerlerine ulaşılırken takılma miktarı çok az olan alilanol ile yapılan çalışmalarda da M_n değeri 10000-12000 g/mol olan örnekler elde edilmiştir.
- Örneklerin yüksek M_n ve $[\eta]$ değerleri fonksiyonlandırma ortamında çapraz bağlanma tepkimelerinin gerçekleştiğini göstermiştir.
- Düşük M_n ve T_g değerli örnekler fonksiyonlandırma ortamında zincir kırılma tepkimelerinin de gerçekleştiğini göstermiştir.
- APP üzerine bağlanan fonksiyonel madde miktarı ile M_n , $[\eta]$ ve T_g arasında belirgin bir ilişki bulunmamaktadır.

- Örneklerin Tg değerleri artan molekül kütlesi ile artmakla beraber, daha çok örneklerin moleküller dağılımından etkilendiği gözlenmiştir.
- Örneklerin Mn ve $[\eta]$ değerleri genel olarak artan BPO miktarı ile artmaktadır. Ancak yüksek BPO derişimlerinde $[\eta]$ değerleri artan zincir kırılma tepkimeleri nedeniyle düşmektedir.
- Fonksiyonel madde derişimini arttırmak Mn ve $[\eta]$ değerlerine belirli oranlarda artış sağlarken Tg değerlerinin de arttığı gözlenmiştir.
- APP'in sentezinden gelen yapısındaki C=C bağı bağlanma mekanizmasının belirlenmesini engellemiştir. Ancak spektroskopik analizler fonksiyonlandırmalarda disproporsiyonlanma tepkimelerinin de oluştuğunu göstermiştir.

Çözelti içerisinde yapılan fonksiyonlandırmalarda eriyik halde yapılan fonksiyonlandırmalara göre daha düşük takılmalar elde edilmesinin dışında APP örneklerinin Mn, $[\eta]$ ve Tg değerlerinde çok fazla farklılıklar olmadığı görülmüştür. Değerler zincir kırılma, çapraz bağlanma ve disproporsiyonlanma tepkimelerin çözeltide de gerçekleştiğini göstermiştir. Aynı anda gerçekleşen bu tepkimeler örneklerin molekül kütlesi dağılımına ve dolayısıyla Tg değerlerine etki etmektedirler.

KAYNAKLAR

1. G. XU ve S. Lin, Polym. Materials Sci. and Eng., 70, 151(1993).
2. A. K. Mukherjee ve B. D. Gupta, J. Macromol. Sci.-Chem., A 19(7), 1069(1983).
3. G. XU ve S. Lin, J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C 39(4), 555(1994).
4. C. Carlini, Polym. Chem. Ed., 18, 799(1980).
5. G. di Drusco ve L. Luciani, Appl. Polym. Symp., 36, 95(1981).
6. K. Y. Choi ve W. H. Ray, J. Macromol. Sci. C, Rev. Macromol. Chem., C 25, 57 (1985).
7. J. Simonik ve J. Dexler, J. Vinyl Technol., 1, 119(1979).
8. V. M. Gal'perin, L. G. Kleptsova, T. A. Nemova, L. T. Ginzburg ve T. G. Shlyakhova, Plast. Massy, 8, 54(1985).
9. I. V. Aksenenko, N. E. Molodych, V. P. Nechorosev ve N. I. Lichtavaric, Kauchuk Rezina, 8, 40(1986).
10. S. S. Ivancev, A. V. Bratcihov ve V. P. Nechorosev, Plast, Massy, 4, 48(1983).
11. E. Borsig ve D. Braun, Angew. Macromol. Chem., 150, 1(1987).
12. J. A. Liopis, A. A. Navarro ve J. Domenech, J. Macromol. Sci.-Chem., A 25(12), 1575(1988).
13. G. Ruggeri, M. Aglietto, A. Petraghani ve F. Ciardelli, Eur. Polym. J., 19, 863(1983).
14. A. K. Mukherjee ve A. Mohan, J. Appl. Polym. Sci., 44, 773(1992).

15. G. Natta, E. Beati ve F. Severini, J. Polym. Sci., 34, 685(1959).
16. G. Smets, J. Roovers ve W. Van Humbeek, J. Appl. Polym. Sci., 5, 149(1961).
17. G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro ve C. Tavazzoni, Makromol. Chem., 119, 201 (1968).
18. S. C. Guhaniyogi ve Y. N. Sharma, j. Macromol.. Sci.-Chem., A 22, 1601(1985).
19. S. N. Sathe, G. S. Srinivasa Rao ve S. Devi, J. Appl. Polym. Sci., 53, 239(1994).
20. J. Schellenberg, B. Hamann ve H. Kaltmasser, Angew. Makromol. Chem., 130, 99(1985).
21. W. Pradellok, O. Vogl ve A Gupta, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 3307(1981).
22. W. B. Shyu ve D. A. Woodhead, Eur. Pat. Appl. EP 225, 186(1987).
23. K. K. Denko Showa, Japanese Patent 58 167, 637(1983).
24. M. Hartamann ve B. Schulz, Ger. DD 203, 553(1983).
25. J. Pevlinec, M. Lazar ve Z. Manasek, J. Polym. Sci., Prat C, 2, 113(1967).
26. Y. Mariya, S. Suzuki ve T. Deguchi, Japanese Patent 61 285, 209(1986).
27. B. Schulz ve M. Hortamann, Acta Polym., 36(7), 361(1985).
28. M. H. Rao ve K. N. Rao, Polym. Bull., 1, 727(1979).
29. J. Schellenberg ve B. Hamann, J. Appl. Polym. Sci., 38, 941(1989).
30. F. Ide ve A. Hasegawa, J. Appl. Polym. Sci., 18, 963(1974).
31. A. Deut ve A. W. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1, 427(1963).

32. R. Rangarajan, M. Vicić ve S. Lee, *Polymer*, 30, 933(1989).
33. Yu A. Kastrea, A. A. Konkin ve A. L. Buchachenko, *Karb, Volokna, P.* 61(1961).
34. D. Braun, U. Eisenlohr, *Angew. Makromol. Chem.*, 55, 43(1976).
35. J. M. Garcia Martinez, A. G. Cofrades, S. Areso ve E. P. Collar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88 ,2202(2003).
36. H. Huang, C. Y. Zhu, Z. F. Zhou ve N. C. Liu, *React.&Func. Polym.*, 50, 49(2001).
37. E. P. Collar, C. Marco, O. Laguna, S. Areso ve J. M. Garcia-Martinez, *J. Therm. Analy. and Cal.*, 58, 541(1999).
38. Z. Öktem, S. Çetin ve G. A. Öktem, *Poylm. Bull.*, 43, 240(1999).
39. G. A. Öktem, S. Çetin ve Z. Öktem, *Polym. Bull.*, 45, 245(2000).
40. E. Benedetti, F. Posar, A. D. Alessio, P. Vergamini, M. Aglietto, G. Ruggeri ve F. Ciardelli, *Br. Polym. J.*, 17, 34(1985).
41. R. H. Sounders, *French Patent* 1, 560, 620(1969); *Chem. Abstr.*, 71, 125505(1969).
42. J. H. Adams, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 8, 1077(1970).
43. J. C. W. Chien ve C. R. Boss, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 5, 3091(1967).
44. J. Pevlinec, M. Lazar ve Z. Manasek, *J. Polym. Sci., Part C*, 16, 1113(1967).
45. K. Uno, Y. Iwakura, M. Makita ve T. Ninomiya, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 5, 2311(1983).
46. B. Bouterin, J. Mouanda, Y. Pietrasanta ve M. Taha, *Eur. Polym. J.*,21(2), 181(1985).

47. J. Yamauchi, K. Jkemoto ve A. Yamaoka, Makromol. Chem., 178, 2488(1977).
48. H. Omichi, M. Hagiwara ve K. Araki, Makromol. Chem., 180, 1923(1979).
49. A. K. Mukherjee ve M. Patri, J. Makromol. Sci. Chem., A 26(1), 213(1989).
50. Ger. 2, 148, 547(1973), Veba-Chemie AG, Invs.: W. Müller, J. Ewers, C. A., 79, 6104(1973).
51. A. K. Mukherjee ve M. Patri, Angew. Makromol. Chem., 163, 23(1988).
52. T. Mitani, T. Ogata ve M. Lwasaki, J. Polym. Sci. Polym., Chem. Ed., 12, 1653(1974).
53. R. T. Morrison ve R. N. Boyd, Organic Chemistry, Allyn&Bacon, Boston, P. 108(1983).
54. S. Tazuke ve H. Kimura, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 16, 497(1978).
55. M. U. Amm, B. W. Evans ve G. Scott, Chem. Ind.(London), 5, 206(1974).
56. W. Schnabel ve M. Dole, J. Phys. Chem., 67, 295(1963).
57. N. S. Marans ve L. J. Zapas, J. Appl. Polym. Sci., 11, 705(1967).
58. P. J. Burchill ve D. M. Pinkerton, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 55, 185(1976).
59. F. R. Hartley, D. J. A. Mc caffrey, S. G. Murray ve P. N. Nicholson, J. Organomet. Chem., 206(3), 347(1981).
60. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Wiley Interscience, New York(1962).
61. A. Terada, J. Appl. Polym. Sci., 12, 35(1968).

62. A. M. Volkov ve V. P. Nekhoroshev, Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol.58, No. 6, PP. 1416(1985).
63. E. Borsig, A. Fiedlerova ve M. Lazar, J. Macromol. Sci.-Chem., A 16(2), 513(1981).
64. E. Niki, C. Decker ve F. R. Mayo, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 2813(1973).
65. C. G. Moore ve B. R. Frego, J. Appl. Sci., 8, 1957(1964).
66. I. Chodak, M. Lazar ve M. Capla, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 29, 581(1991).
67. M. M. Baizer, "Organic Elektrochemistry", Marcel Dekker, Inc., New York(1973).
68. N. L. Weinberg, "Technique of Elektraorganic Synthesis", Vol. V, Part II, John Wiley ve Sons(1975).
69. S. M. Kolthoff, L. S. Ferstan, J. Polym. Sci., 6, 563(1951).
70. S. M. Kolthoff, E. B. Parry, J. Am. Chem. Soc., 73, 3718(1951).
71. N. Yamazaki, I. Tanaha, S. Nakahama, J. Makromol. Sci. Chem., 6, 1121(1968).
72. S. N. Bahadani, G. Parravano, J. Polym. Sci. Chem., 8, 225(1970).
73. J. M. Breitenbach, C. Srna, Pure. Appl. Chem., 4, 245(1962).
74. S. K. Somal ve B. Nayak, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 26, 103(1988).
75. P. K. Mahata ve B. Nayak, J. Appl. Polym. Sci., 39, 1017(1990).
76. B. Yurttas, L. Toppare ve U. Akbulut, J. Macromol. Sci.-Chem., A 25(2), 219(1988).

77. U. Akbulut, J. E. Fernandez, R. L. Birk, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 13, 133(1975).
78. F. Sandardi, Kadariah ve I. Martianta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 3123(1983).
79. F. Sandardi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 3163(1978).
80. A. K. Mukherjee ve B. D. Gupta, *J. Appl. Sci.*, 30(8), 3479(1985).
81. K. Madhavan ve Y. N. Shama, *Paint India*, 36, 67(1986).
82. A. Allmen, A. Hult ve B. Ranby, *J. Polym. Sci., Part A*, 27, 3405(1989).
83. J. Lucki, J. F. Rabek ve B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1171(1990).
84. R. J. Ceresa(Ed.), *The Chemical Modification of Polymers*, Academic Press, New York(1978).
85. S. Torikai, M. Kato ve E. Mukoyama, *Kobunshi Kagaku*, 21, 132(1964).
86. J. K. Nigam, P. K. Mair, G. Unikrisham ve D. A. Dabholyar, *Indian Ind.*, 158, 475(1986).
87. J. Schellenberg, B. Hamann, H. Kaltmasser ve J. Range, *Ger. DD 219*, 783(1985).
88. B. Schulz ve M. Hortmann, *Wiss Z. Friedrich-Schillec Univ., Jena, Naturwiss. Reihe*, 33(1-7), 180(1984).
89. Mitsubishi Petrochemicals Co., *Japanese Patent 81 118*, 411(1981); *Chem. Abstr.*, 95, 220790(1981).
90. T. Ishibashi, S. Akitaya, N. Noaki ve A. Shudo, *Japanese Patent 60 177*, 070(1985).
91. Mitsubishi Petrochemicals Co., *Japanese Patent 59 198*, 136(1984).
92. C. L. Simionescu, M. M. Macoveanu ve G. Cazucu, *Acta Poylm.*, 32(11), 715(1981).

93. G. W. Stanto ve T. G. Traylor, U. S. Patent 3, 049, 507(1962); Chem. Abstr., 57, 15388(1962).
94. F. Geleji ve G. Odor, Hungarian Patent 151, 335(1964); Chem. Abstr., 61, 5844 (1964).
95. K. Uno, Y. Iwakura, M. Nakita ve T. Ninomiya, J. Polym. Sci., Part A-1, 5, 2311(1967).
96. R. A. Weiss, Polym. Compos., 2(3), 89(1981).
97. I. Sasaki ve F. Ide, Ibid., 38(2), 67(1981).
98. L. G. Danaruma ve O. Vogl, Polymer Drugs, Academic Press, New York, p. 71(1978).
99. J. L. Garnett, R. S. Kenyon ve M. J. Liddly, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 18, 735(1974).
100. R. Sipehia, A. S. Chawia ve T. M. S. Chang, Biomaterials, 7(6), 471(1987).
101. Y. Fang ve T. Shi, J. Membr. Sci., 39, 1(1988).
102. S. Ito, S. Furuya ve S. Ohnishi, Kenkyu Hokoku Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho, 129, 17(1981).
103. B. S. Furniss, A. S. Hannaford, P. W. G. Smith ve A. R. Tatchell, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York (1989).
104. E. J. Newitt ve V. Kokle, J. Polym. Sci., Part A-2, 4, 705(1966).
105. B. De Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras ve A. Momtaz, J. Polym. Chem., 33, 829(1995).
106. George Odain, Principles of Polymerization. John Wiley and Sons, Inc.(1991).

107. S. Çetin, Functionalization of Atactic Polypropylene, Graduate School of Natural and Applied Sciences, A.İ.B.Ü., 1998.