

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**3-MEZİTİL -2-OKSO PROPİL METAKRİLAT HOMOPOLİMERİ
VE AKRİLONİTRİL İLE KOPOLİMERİNİN FİZİKSEL VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

SERKAN AKSAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**3-MEZİTİL-2-OKSO PROPİL METAKRİLAT HOMOPOLİMERİ
VE AKRİLONİTRİL İLE KOPOLİMERİNİN FİZİKSEL VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

SERKAN AKSAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No : 1068)

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
YÖNETİM BİRİMİ (FÜBAP)
FÜBAP-Proje No: 1068

**3-MEZİTİL-2-OKSO PROPİL METAKRİLAT HOMOPOLİMERİ
VE AKRİLONİTRİL İLE KOPOLİMERİNİN FİZİKSEL VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yrd. Doç. Dr. ASLIŞAH AÇIKSES

SERKAN AKSAR

F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No : 1068)

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3-MEZİTİL-2- OKSO PROPİL METAKRİLAT HOMOPOLİMERİ VE
AKRİLONİTRİL İLE KOPOLİMERİNİN FİZİKSEL VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

SERKAN AKSAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Aslışah AÇIKSES

Üye :

Üye :

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŐEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Aşışah AÇIKSES'e sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda FUBAP-1068 nolu proje kapsamında finansal destek sağlayan FUBAP'a teőekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmamda yardımlarını gördüğüm Prof.Dr Misir AHMEDZADE'ye, Doç.Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye, Arş. Görv. Cumhur KIRILMIŐ'a, Arş. Görv. M. Fatih COŞKUN'a, ve Arş. Görv. Adnan KURT 'a teőekkürlerimi sunarım.

Serkan AKSAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER	I
TABLoların LİSTESİ	IV
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	VII
ÖZET	IX
ABSTRACT	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	1
1.3. Polimerizasyon Teknikleri	3
1.4. Polimerlerin Elde Edilişleri.....	3
1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	3
1.4.2. Katılma Polimerizasyonu	4
1.4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	4
1.4.2.1.1. Başlama basamağı	4
1.4.2.1.1.1. En Çok Kullanılan Radikalik Başlatıcılar	5
1.4.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği	5
1.4.2.1.2. Büyüme Basamağı	5
1.4.2.1.3. Sonlanma Basamağı.....	6
1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon	6
1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	7
1.5.1. Isısal Geçişler.....	7
1.5.1.1. Termogravimetrik Metot (TG)	7
1.5.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	8
1.5.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	8
1.6. Metakrilat Polimerleri İle Yapılan Çalışmalar	8
1.7. Polimerin Çözünürlük Parametresinin Titrasyon Yöntemiyle Tayini.....	10

1.8. α - Haloketonlar	11
1.8.1. α -Haloketonların Moleküler Yapıları ve Spektral Özellikleri.....	11
1.8.2. α -Haloketonların Sentezi.....	13
1.8.3. α -Haloketonların Heterosiklik Bileşiklerin Sentezinde Kullanılması.....	13
1.8.3.1. Piroller ve Türevlerinin Sentezinde α -haloketon Kullanımı	13
1.8.3.2. Tiyofen ve Türevlerinin Sentezinde α -haloketon Kullanımı	14
1.8.3.3. İmidazol ve Türevlerinin Sentezinde α -haloketon Kullanımı	15
1.8.3.4. Tiyazol ve Türevlerinin Sentezinde α -haloketon Kullanımı	15
1.9. Gaz Kromatografisi.....	16
1.9.1 .Kromatografide Geçen Terimler	18
1.9.2. Örneğin Kolona Verilmesi	18
1.9.3. Dedektörler.....	19
1.9.4. Gaz Kromatografisi Nerelerde Kullanılır.....	20
1.9.5. Gaz Kromatografisinin Polimerlere Uygulanışı.....	20
1.9.6. Sorbsiyona Ait Parametreler	22
1.9.7. Sonsuz Seyreltik Duruma Ait Parametreler	22
1.10. Gaz Kromatografisi İle İlgili Çalışmalar.....	24
2. MATERYAL VE METOT	30
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
2.2. Kullanılan Cihazlar	30
2.3. MOPMA Monomerinin Eldesi.....	31
2.3.1. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün Sentezi	31
2.3.2. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un Sentezi.....	31
2.3.3. 3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat'ın (MOPMA) Sentezi.....	32
2.4. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in Sentezi	32
2.4.1. MOPMA ile Poli(MOPMA)'ın Sentezi	32
2.4.2. Poli(MOPMA-ko-AN)'in Sentezi.....	33
2.5. Kolon Dolgu Maddesinin Hazırlanması.....	33
2.5.1. Kolonun Hazırlanışı	34
2.5.2. Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı	34
2.5.3. Kolonun Karalı Hale Getirilmesi	34
2.5.4. Enjeksiyonların Yapılması.....	35

3. SONUÇLAR	36
3.1. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün Karakterizasyonu.....	36
3.2. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un Karakterizasyonu	38
3.3. 3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat (MOPMA) Monomerinin Karakterizasyonu.....	40
3.4. Poli(MOPMA)'ın Karakterizasyonu.....	42
3.5. Poli(MOPMA-ko-AN)'in Karakterizasyonu.....	45
3.6. Poli(MOPMA)'ın Termal Analiz Ölçümleri.....	47
3.6.1. DSC Ölçümü	47
3.6.2. TG Ölçümü	47
3.7. Poli(MOPMA-ko-AN)'in Termal Analiz Ölçümleri	48
3.7.1. DSC Ölçümü	48
3.7.2. TG Ölçümü.....	48
3.8. Polimerlerin GPC Ölçümleri.....	49
3.9. Element Analizinden Poli(MOPMA-ko-AN)'in Bileşiminin Tayini.....	50
3.10. Polimerlerin Çözünürlük Parametresinin Titrasyon Yöntemiyle Tayin Edilmesi.	51
3.10.1. Poli(MOPMA)'ın Çözünürlük Parametresi Tayini	51
3.10.2. Poli(MOPMA-ko-AN)'in Çözünürlük Parametresi Tayini.....	53
3.11. İvers Gaz Kromatografisi İle Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi.....	55
4. TARTIŞMA	67
KAYNAKLAR	72
EK	77

TABLULARIN LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. p-Süstitüe fenasilbromürlerin fiziksel ve spektral verileri	12
Tablo 1.2. p-Süstitüe fenasilbromürlerin ¹³ C-NMR verileri.....	12
Tablo 1.3. 175–195 ⁰ C’ de (Hidrokarbon -PEMA) sistemi için Flory–Huggins etkileşim parametreleri X, ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a^1/w^1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG^1 (kkal /mol) değerleri.....	24
Tablo 1.4. Alıkonma hacminin polimer miktarı ve probun cinsine göre değişimi.....	25
Tablo 1.5. Poli(Stiren–ko–izobütil metakrilat) polimeri için sonsuz seyreltik halde bulunan ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a^1/w^1)^\infty$ ve Flory–Huggins etkileşim parametresi X değerlerinin sıcaklıkla değişimi	25
Tablo 1.6. Probların poli(Stiren–ko–n-bütil metakrilat) polimeri üzerinde (120 –150 °C) arasındaki Adsorbsiyon ısıları (ΔH_a).....	26
Tablo 1.7. Poli(Stiren– ko–divinil benzen) polimerinin Adsorbsiyon ısıları ve Camsı geçiş sıcaklıkları	26
Tablo 1.8. [(2-Fenil-1,3-Dioksalan-4-İl) Metil Metakrilat-ko-Bütil Metakrilat] Kopolimerine Ait Ağırlıkça Aktiflik Katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins Etkileşim Parametresi $(X_{1,2})^\infty$ Değerleri	29
Tablo 3.1. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol bileşiğinin değerlendirilmesi.	37
Tablo 3.2. 1-Kloro-3-mezitil-aseton bileşiğinin değerlendirilmesi.	39
Tablo 3.3. MOPMA monomerinin ¹ H-NMR spektrumunu değerlendirilmesi.....	40
Tablo 3.4. MOPMA monomerinin ¹³ C-NMR spektrumunu değerlendirilmesi.....	41
Tablo 3.5. MOPMA monomerinin IR spektrumu değerlendirmesi.....	42
Tablo 3.6. Poli(MOPMA)’ın ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi.....	43
Tablo 3.7. Poli(MOPMA)’ın ¹³ C-NMR spektrum değerlendirilmesi	43
Tablo 3.8. Poli(MOPMA)’ın IR spektrum değerlendirilmesi	44
Tablo 3.9. Poli(MOPMA-ko-AN)’in ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi	45
Tablo 3.10. Poli(MOPMA-ko-AN)’in IR spektrum değerlendirilmesi	46
Tablo 3.11. Poli(MOPMA)’ın bozunma sıcaklığı (Tb), sonlanma sıcaklığı (Ts) ,toplam % kütle kaybı, değişik sıcaklıklardaki % kütle kaybı,%50 kütle kaybı ve artık %’si	47

Tablo 3.12. Poli(MOPMA-ko-AN)'in bozunma sıcaklığı (Tb), sonlanma sıcaklığı (Ts), toplam % kütle kaybı, değişik sıcaklıklardaki % kütle kaybı, %50 kütle kaybı ve artık %'si.....	48
Tablo 3.13. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z , \bar{M}_v , \bar{D} değerleri.....	49
Tablo 3.14. Poli(MOPMA-ko-AN)'in element analiz sonuçları	50
Tablo 3.15. Poli(MOPMA-ko-AN)'in element analizi ile hesaplanan % bileşimleri	50
Tablo 3.16. Hidrokarbonların poli(MOPMA) üzerinde alıkonma süreleri (dak.), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak.)' nın sıcaklıkla değişimi (enjeksiyon hacmi 0,2 μ l).....	55
Tablo 3.17. Alkollerin poli(MOPMA) üzerinde alıkonma süreleri (dak.), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak.)' nın sıcaklıkla değişimi (enjeksiyon hacmi 0,2 μ l).....	55
Tablo 3.18. Poli(MOPMA) için farklı sıcaklıklarda hidrokarbonların alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm ³ /gr) değerleri.....	56
Tablo 3.19. Poli(MOPMA) için farklı sıcaklıklarda alkollerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm ³ /gr) değerleri.....	56
Tablo 3.20. Hidrokarbonların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde alıkonma süreleri (dak.), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak.)' nın sıcaklıkla değişimi (enjeksiyon hacmi 0,2 μ l)	57
Tablo 3.21. Alkollerin Poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde alıkonma süreleri (dak.), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak.)' nın sıcaklıkla değişimi (enjeksiyon hacmi 0,2 μ l).....	57
Tablo 3.22. Poli(MOPMA-ko-AN) için farklı sıcaklıklarda hidrokarbonların alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm ³ /gr) değerleri.....	58
Tablo 3.23. Poli(MOPMA-ko-AN) için farklı sıcaklıklarda alkollerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm ³ /gr) değerleri	58
Tablo 3.24. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in camsı geçiş sıcaklık değerleri.....	59
Tablo 3.25. Probların poli(MOPMA) ve poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde (323-353) °K arasında ΔH_a adsorpsiyon ısıları	60
Tablo 3.26. Probların poli(MOPMA) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi	60
Tablo 3.27. Probların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi	60
Tablo 3.28. Probların poli(MOPMA) üzerinde ΔS_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi	61

Tablo 3.29. Probların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde ΔS_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi	61
Tablo 3.30. Probların poli(MOPMA) üzerinde ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi	61
Tablo 3.31. Probların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi	61
Tablo 3.32. Sonsuz seyreltik halde probların poli(MOPMA) üzerinde ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi $(X_{1,2})$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi	62
Tablo 3.33. Sonsuz seyreltik halde probların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi $(X_{1,2})$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	62
Tablo 3.34. Sonsuz seyreltik halde probların poli(MOPMA) üzerinde kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞) ile kısmi serbest enerjileri (ΔG_1^∞) 'nin sıcaklıkla değişimi.....	64
Tablo 3.35. Sonsuz seyreltik halde probların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞) ile kısmi serbest enerjileri (ΔG_1^∞) 'nin sıcaklıkla değişimi.....	64
Tablo 3.36. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in $(413-453)^\circ\text{K}$ 'deki $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ değerleri	65
Tablo 3.37. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN) için $(413-453)^\circ\text{K}$ arasındaki çözünürlük parametreleri δ_2 $(\text{kal/cm}^3)^{1/2}$	66
Tablo 4.1. Formülden ve $(1/T ; \ln P)$ grafiğinden hesaplanan buharlaşma ısıları (ΔH_v) değerleri.....	70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Sübstitüe benzofran bileşiklerinin yapısı	15
Şekil 1.2. Gaz Kromatografisi Sistemi.....	17
Şekil 1.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen $(1/T; \ln V_g^0)$ Grafiği.....	21
Şekil 1.4. δ_1' e karşı $\delta_1^2/RT-X/V_1$) grafiği	23
Şekil 3.1. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.....	36
Şekil 3.2. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu	36
Şekil 3.3. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün IR spektrumu.....	37
Şekil 3.4. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	38
Şekil 3.5. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu	38
Şekil 3.6. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un IR spektrumu	39
Şekil 3.7. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un DSC Grafiği.....	39
Şekil 3.8. MOPMA monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu	40
Şekil 3.9. MOPMA monomerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spekturumu	41
Şekil 3.10. MOPMA monomerinin IR spektrumu	41
Şekil 3.11. Poli(MOPMA)'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	42
Şekil 3.12. Poli(MOPMA)'ın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	43
Şekil 3.13. Poli(MOPMA)'ın IR spektrumu	44
Şekil 3.14. Poli(MOPMA-ko-AN)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	45
Şekil 3.15. Poli(MOPMA-ko-AN)'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	46
Şekil 3.16. Poli(MOPMA-ko-AN)'in IR spektrumu.....	46
Şekil 3.17. Poli(MOPMA)'ın DSC eğrisi	47
Şekil 3.18. Poli(MOPMA)'ın TG eğrisi.....	47
Şekil 3.19. Poli(MOPMA-ko-AN)'in DSC eğrisi.....	48
Şekil 3.20. Poli(MOPMA-ko-AN)'in TG eğrisi.	48
Şekil 3.21. Poli(MOPMA)'ın GPC eğrisi	49
Şekil 3.22. Poli(MOPMA-ko-AN)'in GPC eğrisi.....	49
Şekil 3.23. [Hidrokarbon-Poli(MOPMA)] sistemleri için alıkonma diyagramı	59
Şekil 3.24. [Alkol-Poli(MOPMA)] sistemleri için alıkonma diyagramı.....	59
Şekil 3.25. [Hidrokarbon-Poli(MOPMA-ko-AN)] sistemleri için alıkonma diyagramı	59
Şekil 3.26. [Alkol-Poli(MOPMA-ko-AN)] sistemleri için alıkonma diyagramı	59
Şekil 3.27. [Hidrokarbon-Poli(MOPMA)] sistemleri için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	63

Şekil 3.28. [Alkol-Poli(MOPMA)] sistemleri için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	63
Şekil 3.29. [Hidrokarbon-Poli(MOPMA-ko-AN)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi	63
Şekil 3.30. [Alkol-Poli (MOPMA-ko-AN)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi	63
Şekil 3.31. (413-453) ⁰ K arasında poli(MOPMA) için δ_1 e karşı $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ değerlerinin değişimi	65
Şekil 3.32. (413-453) ⁰ K arasında poli(MOPMA-ko-AN) için δ_1 e karşı $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ değerlerinin değişimi	66

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

3-MESİTİL-2- OKSOPROPİL METAKRİLAT HOMOPOLİMERİ VE AKRİLONİTRİL İLE KOPOLİMERİMİN FİZİKSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

SERKAN AKSAR

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2006, Sayfa: 77

Bu çalışmada, mezitilen, aril yan zincirli 2-okso propil metakrilat monomeri klorhidrinlerden elde edilen oksiran bileşikleriyle sodyum metakrilatın reaksiyonundan hazırlandı. Elde edilen 3-mezitil-2-okso propil metakrilatın (MOPMA) 60°C'de AIBN başlatıcısı kullanılarak 1,4 dioksan çözeltisinde homopolimeri hazırlandı. Daha sonra MOPMA monomeri ile Akrilonitril (AN) monomeri gene aynı şekilde 60°C'de AIBN başlatıcısı kullanılarak 1,4 dioksan çözeltisinde kopolimeri hazırlandı. Monomer, homopolimer ve kopolimerin yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleriyle karakterize edildi.

Poli (MOPMA)'ın ve Poli (MOPMA-ko-AN)'in camsı geçiş sıcaklığı (T_g) DSC ile, termal özellikleri TGA ile araştırıldı. GPC ile molekül ağırlığı tayini yapıldı. Titrasyon yöntemi ile polimerlerin oda sıcaklığındaki çözünürlük parametresi bulundu.

Invers gaz kromatografisi (IGC) tekniği kullanılarak çözücü olmayan prob-polimer sistemlerinin termodinamik özellikleri araştırıldı. Bu amaçla Chromosorb W üzerine kaplanan Poli (MOPMA) ve Poli (MOPMA-ko-AN) ayrı ayrı bakır kolonlar içine doldurularak üzerlerine

değişik sıcaklıklarda hidrokarbon ve alkoller enjekte edildi ve spesifik alıkonma hacimleri tayin edildi.

($1/T; \ln Vg$) grafiğinden Poli (MOPMA) ve Poli (MOPMA-ko-AN) polimerlerinin T_g değerler $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulundu. Camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda Poli (MOPMA) ve Poli (MOPMA-ko-AN) polimerleri üzerinde hidrokarbon ve alkollerin adsorpsiyon ısıları bulundu. T_g üzerinde sorpsiyon için problemlerin ΔH_1^s , ΔS_1^s ve ΔG_1^s değerleri tayin edildi. Sonsuz seyreltik hali için problemlerin ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi ($X_{1,2}$), kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^∞) ve kısmi molar ısı (ΔH_1^∞) değerleri bulundu. Bu değerler polimer-nonsolvent sistemleri için bulunan değerlerle uygunluk gösterdi. Flory-Huggins etkileşim parametresi değerlerinden faydalanılarak Poli (MOPMA) ve Poli (MOPMA-ko-AN) polimerlerinin çözünürlük parametresi (δ_2) tayin edildi. Çözünürlük parametresinin sıcaklıkla azaldığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler : Sentez, 2-okso Propil Metakrilat, İnvers Gaz Kromatografisi, Ağırlıkça Aktiflik Katsayısı, Flory-Huggins Etkileşim Parametresi, Çözünürlük Parametresi.

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF THE THERMODYNAMIC AND PHYSICAL PROPERTIES OF COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE WITH 3-MESITYLENE-2-OXO-PROPYL METHACRYLATE HOMOPOLYMER

SERKAN AKSAR

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Department of Chemistry
2006, Page: 77

In this work, 2-oxso propyl methacrylate monomer with aryl side group such as mesityl was prepared from the reaction of sodium methacrylate with the oxirane compound obtained from the chlorhydrine. Polymerisation of 3-mesityl-2-oxso-propyl methacrylate (MOPMA) obtained was carried out by using AIBN an initiator in presence of 1,4-dioxane solvent at 60°C. It's copolymer was prepared by- acrylonitrile (AN) under conditions above mentioned. The structures of monomer, homopolymer and copolymer were characterized by IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques.

The glass transition temperatures T_g of poly(MOPMA) and poly(MOPMA-co-AN) were measured by DSC. The thermal stabilizes of poly(MOPMA) and poly(MOPMA-co-AN) were determined by TGA. The molecular weights of the copolymer and homopolymer were determined by GPC. The solubility parameters of homopolymer and copolymer were found calculated with titration methods at room temperatures.

Thermodynamic properties of polymer-probe systems were investigated by using inverse gas chromatography (IGC) technique. For this purpose, poly(MOPMA) and poly(MOPMA-co-AN) were deposited on to the chromosorb W and was packed within copper column, then the hydrocarbons and alcohols were injected at different temperatures and the specific retention volumes were determined.

The glass transition temperature (T_g) were determined by the plot of $\ln Vg^0$ against $1/T$. The glass transition temperatures of homopolymer and copolymer were found as 88 °C and 78 °C, respectively. The heats of the adsorption of probes on the poly(MOPMA) and poly(MOPMA-co-AN) polymers at the temperatures below the glass transition temperature were found. Above the glass transition temperature ΔH_1^s , ΔS_1^s and ΔG_1^s values of probes for sorption were determined. Furthermore, weight activity coefficients $(a_1w_1)^\infty$, Flory-Huggins interaction parameters ($X_{1,2}$), partial molar free energies (ΔG_1^∞) and partial molar heats (ΔH_1^∞) values of probes and infinite dilution were computed. These values showed well agreement with the values of polymer-nonsolvent systems. The solubility parameters (δ_2) of poly(MOPMA) and poly(MOPMA-co-AN) polymers were determined by means of values of the Flory-Huggins interactions parameters. It was seen that the solubility parameter decreased with the increasing temperature.

Keywords : Synthesis, 2-oxso Propyl Methacrylate, Inverse Gas Chromatography, Weight Activity Coefficients, Flory-Huggins Interactions Parameters, Solubility Parameters.

1. GİRİŞ

Kimya biliminin gelişmiş sahalarından biri de yüksek molekülü birleşmeler (polimer) kimyasıdır. Polimer kimyası bir bilim dalı olarak 20. yüzyılın 30. yılından itibaren gelişmeye başlamıştır. Bugün organik kimya ve fizikokimya anabilim dallarında çalışan bilim adamlarının birçoğu polimer kimyasıyla uğraşmaktadır.

Polimerler de diğer birçok maddeler gibi moleküllerden, moleküller ise atomlardan ibarettir. Ancak polimer maddeler kendini teşkil eden moleküllerin büyüklüğü ve molekül ağırlığı ile basit maddelerden farklıdır.

Polimerlere makromoleküller veya yüksek molekülü birleşmeler; polimerleri meydana getiren küçük molekülü maddelere ise monomer denir. Bir maddenin polimer olması için binlerce monomerin birleşip büyük molekül meydana getirmesi gerekir. Demek ki polimer tekrarlanan küçük ve basit birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür [1].

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yy'ın ortalarına rastlar. 1839 yılında Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, Goodyear tarafından bulundu ve patenti alındı. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. 1920-1930 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger "Makromolekül" hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. Son 35 yıl içinde ise pek çok gelişmeler oldu [2].

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Boyutları çok küçük olan basit moleküllerin ard arda birbirine bağlanması ile polimerler oluşmaktadır. Başka bir deyişle, basit moleküller polimerlerin yapı taşlarıdır. Polimer sentezinde kullanılan bu basit moleküllere "monomer", bir monomerin polimer zinciri içindeki tekrarlanan parçasına ise "mer" denir. Polimerleşme sırasında bağ yapısı değişen merlerin atom sayısı ya monomerinki ile aynı, yada daha azdır. Aynı tür merlerden oluşan makromoleküller homopolimer, farklı merlerden oluşanlara ise kopolimer adı verilir [3].

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerik maddeler çeşitli şekilde sınıflandırılabilir:

I. Polimer molekülünün yapı iskeletine göre

- a. Lineer zincir polimerleri
- b. Dallanmış zincir polimerleri
- c. Ağ yapılı (Network) polimerler

II. Bünyelerinde bulunan merlere göre

- a. Homopolimerler
- b. Kopolimerler

III. Isıya karşı dayanımlarına göre

- a. Termosetting polimerler
- b. Termoplastik polimerler

IV. Elde edilişlerine göre

- a. Kondenzasyon polimerleri
- b. Katılma polimerleri

Lineer polimerler iki valanslı merlerden oluşur. Yani -A- tipindeki bir merden -A-A-A- tipindeki lineer bir polimer oluşur.

Dallanmış polimerlerde en uzun zincir ana polimer zinciri ötekiler yan zincir olarak adlandırılır. Eğer ana zinciri yapan merlerden farklı bir mer yan zinciri meydana getiriyorsa bu tip dallanmış polimerlere aşı (graft) kopolimeri denir.

İkiden fazla valanslı merlerden üç boyutlu ağ yapıda (network) polimerler meydana gelir.

Homopolimer: Bir cins merden meydana gelen polimerlerdir. -A- ile bir tek meri gösterecek olursak homopolimerin genel formülü $X-(A)_n-Y$ şeklinde gösterilir. Buradaki X ve Y polimer molekülünün başında ve sonunda bulunan merden farklı atom veya atom gruplarını gösterir. Bunlara son grup adı verilir. X ve Y birimlerine eşit veya farklı olabilir.

Kopolimer: İçinde birden fazla mer bulunduran maddelere kopolimer denir. Kopolimerler değişik şekillerde bulunabilir. A ve B değişik iki meri göstermek şartıyla;

-A-A-A-A-B-B-B-	Blok kopolimer
-B-A-B-A-B-A-B-	Ardışık kopolimer
-A-B-B-A-A-B-A-B-	Random kopolimeri

gösterir.

Homo ve kopolimerler lineer, dallanmış ve ağ yapıda olabilir.

Birden fazla monomer molekülü polimer vermek üzere bir araya geldiğinde, bir grup veya küçük bir molekül ayrılmasıyla yürüyen polimerizasyon reaksiyonlarında elde edilen polimerlere kondenzasyon polimerleri denir.



Ayrılan grup veya molekül su, amonyak veya hidrojen vb. klorür olabilir. Kondenzasyon polimerlerine poliesterler, poliamitler ve poliüretanlar örnek verilebilir.

Doymamış monomerlerin yapısındaki çift bağı bir başlatıcıdan oluşan radikal veya iyon yardımıyla açılmasıyla yürüyen polimerizasyon reaksiyonlarında elde edilen polimerler katılma polimerleridir.

Polimerler ısıya karşı dayanımlarına göre termoplastik ve termosetting polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Termoplastik polimerler defalarca ısıtılıp soğutmakla özelliklerini kaybetmezler. Ağ yapılı olmayan polimerler bu sınıfa girerler. Termosetting polimerlerde ilk ısıtmada eriyip ağ yapıya yol açan bir kros-bağlanma olur. Bu işlem polimerin sertleşmesi olarak bilinir. Madde tekrar ısıtıldığında erimez, fakat degradasyona uğrar.

1.3. Polimerizasyon Teknikleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin elde edilmesinde çeşitli yöntemler kullanılır [4].

Bu teknikler şunlardır:

1. Süspansiyon polimerizasyonu
2. Emülsiyon polimerizasyonu
3. Çözelti polimerizasyonu
4. Kütle (blok ve yığın) polimerizasyonu

1.4. Polimerlerin Elde Edilişleri

Polimerler elde edilişlerine göre kondenzasyon ve katılma polimerleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu iki tür polimerin elde edilmeleri ve meydana gelen maddelerin özellikleri birbirinden farklıdır. Katılma polimerizasyonu da kendi arasında serbest radikal ve iyonik olmak üzere ikiye ayrılır.

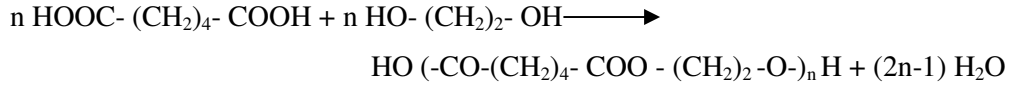
1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Bu tip polimerizasyon, reaksiyona giren monomerlerin etkileşmesinden basit bir molekülün ayrılmasıyla olur. Basit bir molekülün ayrılmasıyla meydana gelen polimerde, tekrarlanan birimler, kullanılan monomerlerden daha az atom içerirler.

Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliamitler, poliesterler ve poliüretanlar elde edilebilirler. Lineer poliester eldesi,

- a. Diol ile diasit
- b. Diol ile diasit klorür
- c. Ester değişmesi reaksiyonları ile olabilir.

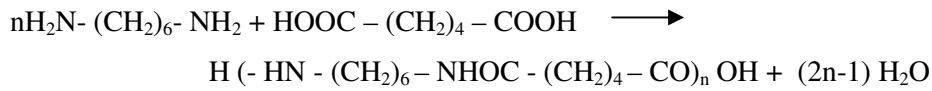
Örneğin etilen glikol ile adipik asit arasındaki kondenzasyon reaksiyonunda polimer teşekkülü şöyle olur.



Poliamidler, amino gruplarının karboksilli asitlerle veya asit klorürleri ile kondenzasyonu sonunda meydana gelirler.

Diaminlerle dikarboksilli asitlerin etkileşmesinden Nylon 6.6 elde edilir. Buradaki 6.6 sayısı diaminde ve dikarboksilli asitte bulunan karbon atomlarının sayısını göstermektedir.

Nylon 6.6'nın eldesine heksametilen diamin ile adipik asit arasındaki reaksiyon örnek gösterilebilir.



1.4.2. Katılma Polimerizasyonu

1.4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Radikaller, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir [5].

Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterdedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüştürülür.

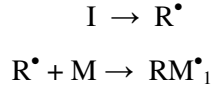
Polimerleşme,

1. Başlama basamağı
2. Büyüme basamağı
3. Sonlanma basamağından meydana gelir.

1.4.2.1.1. Başlama basamağı

Başlama basamağında radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek bir aktif merkez oluşturur ve bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Böyle bir radikal oluşturma termal, fotokimyasal yolla üretilebildiği gibi monomerle birleşebilecek özellikte radikaller veren başlatıcı maddelerin monomere katılması ile de olur.

Başlama tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir:



I ve R^\bullet sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM_1^\bullet ise, monomer ve radikali göstermektedir.

1.4.2.1.1.1. En Çok Kullanılan Radikalik Başlatıcılar

a) Benzoil peroksit: Bu organik peroksit ısı ile parçalanarak 60-90°C sıcaklık aralığında benzoiloksi ve fenil radikallerini verir.

b) N-Nitrosoakrilanilit

c) Tetrafenilmetil azobenzen

d) Persülfatlar: Persülfatlar, sulu ortamda radikal üretilmek istendiği zaman kullanılır.

e) Dikümü peroksit

f) p- Brombenzen diazahidroksit

g) Trifenilmetil azobenzen

h) AIBN (Azo-bis-izobütironitril)

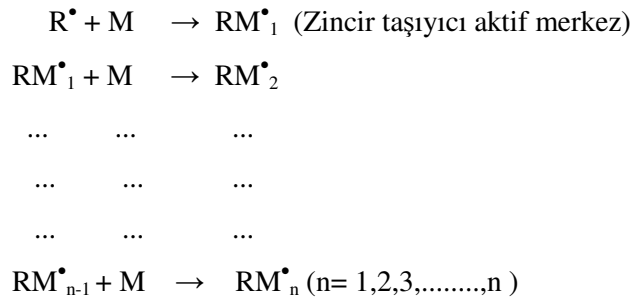
Başlatıcının parçalanma yüzdesi çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanmasına bağlıdır.

1.4.2.1.1.2. Başlatıcının Etkinliği

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zincirini başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni; oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk diffüze olmayıp birbiriyle tepkimeye girişindedir. Bu olaya kafes etkisi (Cage Effect) denir.

1.4.2.1.2. Büyüme Basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesiyle, aktif merkez oluşur. Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.



Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} – 10^{-3} saniyede oluşur.

1.4.2.1.3. Sonlanma Basamağı

Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek polimer haline geçtiği basamaktır. Radikaller, çok aktif bileşiklerdir. Radikal sayısı (konsantrasyonu) fazla olduğu zaman, radikallerin karşılıklı reaksiyona girme ihtimali artacağından, kısa zincirler oluşur. Uzun zincirler elde etmek için, radikal konsantrasyonu düşük tutulmalıdır. Polimerleşmenin durması birkaç yolla gerçekleşir. Bunlar;

1. İki aktif zincirin birbirine etkisi ile: Bu etkileşme polimerleşme şartlarına göre birleşme veya bölüşme şeklinde olur ve iki ölü zincir verir.

a. Birleşme: İki aktif zincirin ucu bağlanarak yeni ve daha uzun bir zincir oluşur.

b. Bölüşme: Zincirlerden birisi, diğerinden bir hidrojen koparır. Sonuçta, birinin ucunda doymamışlık olmak üzere iki ölü zincir ortaya çıkar.

2. Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile tepkimeye girmesiyle

3. Zincir transfer tepkimeleriyle: Transfer tepkimeleriyle bir zincirin büyümesi durur. Fakat aynı zamanda yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer, bu yeni radikal yeterince aktif ise yeni bir zincir oluşumunu başlatabilir. Bu yüzden zincir transferi adını alır. Transfer tepkimeleri sırasıyla:

- a. Monomere transfer
- b. Polimer zincirine transfer
- c. Çözücüye transfer
- d. Ayarlayıcıya transfer
- e. Safsızlıklarla durma

1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyonda büyüyen zincirin ucu (+) ve (-) yüklüdür. (C^+) oluşturan reaksiyonlar katyonik polimerizasyon; (C^-) oluşturan reaksiyonlar ise anyonik polimerizasyonlardır.

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen fazlar içerirler. Reaksiyonlar radikal polimerizasyonuna göre son derece hızlı ve spesifiktir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafından kaydırılması için – 100°C veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır.

İyonik polimerizasyon serbest radikal polimerizasyonu gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür.

İyonik polimerizasyonda katalizörler polar çözücüler varlığından aktivite gösteremezler. Su, alkol, ketonlar vb. gibi polar çözücüler ya katalizörü bozarlar ya da kuvvetli kompleksler yaparak aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon reaksiyonları, su ortamında yürütülen süspansiyon ve emülsiyon prosesleri ile yapılmaz. Metil klorür, etilen diklor, pentan, nitrobenzen gibi apolar çözücülerin kullanıldığı çözelti polimerizasyon prosesleri uygulanır.

İyonik polimerizasyonun serbest radikal polimerizasyonundan farkı polimerizasyon reaksiyonlarının serbest radikaller yerine karbonyum veya karbonyum iyonları üzerinden yürümesidir. Ancak, katalizörün ayrı fazda olması (heterojenite) ve çok hızlı reaksiyonlar nedeniyle, iyonik polimerizasyon mekanizmasının incelenmesi çok daha zordur ve tam olarak açıklanamamıştır.

İyonik polimerizasyon ikiye ayrılır:

- a. Anyonik polimerizasyon
- b. Katyonik polimerizasyon

1. 5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.5.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m 'in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g ' de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacıyla, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Bu amaçla gerek T_g gerekse T_m 'in belirlenmesinde (ve ek bir takım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.5.1.1. Termogravimetrik Metot (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz

teknigi kullanilir. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybının, zamanın ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (Yarı  m r sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir.

1.5.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Kontrollü bir ortamda ısıtılmış veya soğutulmuş  evre şartlarında aynı sıcaklık şartlarına tabi tutulmuş iki numune olarak sıcaklık ya da zamana karşı bir referans materyal ve numune arasındaki sıcaklık farkını sıfıra indirmek için gerekli enerjiyi kaydeden bir tekniktir.

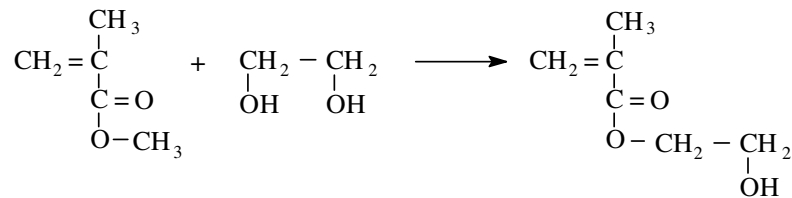
1.5.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar  l ml r. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olayda ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

1.6. Metakrilat Polimerleri İle Yapılan  alışmalar

Alkil metakrilatlarla, 2-hidroksi metakrilatın kopolimerleri 70 C'de benzoil peroksit başlatıcısıyla yapılmış ve elde edilen kopolimerlerin molekül ağırlıkları osmometre ile tayin edilmiştir. Kopolimerlerin yapıları IR spektrofotometresi ile aydınlatılmış, yoğunlukları  l lm ştir. Ayrıca farklı  z c lerdeki  z nmelerinden faydalanılarak polimerlerin  z n rl k parametreleri tayin edilmiştir [6].

1936 yılında bu konuda birçok araştırma yapılmıştır. Metil metakrilat ile etilen glikolu etkileştirerek 2-hidroksi etil metakrilat sentezlenmişdir [7].



Metil Metakrilat

Etilen Glikol

2-Hidroksi Etil Metakrilat

Aynı yıl aynı çalışma grubu 2-hidroksi etil metakrilat ile bilinen diğer monomerlerin kopolimerlerini elde etmişler.

Akrilat'a eklenen monomerlerin özelliğine göre farklı kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir. Bunların bir kısmı doku ve idrarda çözünme özellikleri nedeniyle biyolojik aktif madde olarak kullanılmaktadır [8].

Stiren, 4-hidroksistiren ve 4-vinilpiridin ihtiva eden polimerler ve kopolimerlerin blendlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile ve bozunma sıcaklıkları TGA ile araştırılmıştır [9].

Glisidimetakrilat ve stirenin farklı yüzde oranlarında kopolimerleri hazırlanmış, kopolimerlerin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR tekniği kullanılarak belirlenmiş, Kelen-Tüdös metoduyla reaktivite oranları sırasıyla $r_1 = 0,54 \pm 0,004$ ve $r_2 = 0,44 \pm 0,007$; heterojenlik indisleri G.P.C'den 1,31 ve 1,55 olarak bulunmuştur [10].

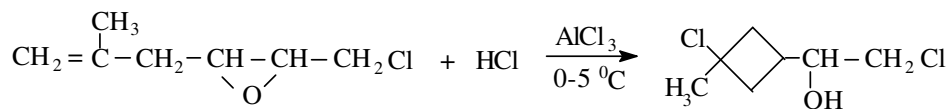
Etilmetakrilat'ın N, N'-dimetilanilin ile benzoilperoksit başlatıcısı yanında polimerleri hazırlanmış, dilatometrik metod ile aktivasyon enerjilerinin 32,3–55,3 kJ/mol arasında değiştiği bulunmuştur [11].

Poli[(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il) metakrilat]'ın termal degradasyonu FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR ve gaz kütle spektroskopik teknikleri ile çalışılmıştır. Polimerin degradasyonundan 270 °C'de monomere dönüştüğü görülmüştür. Zincirin bozulmasının 270 °C'den yukarılarda olduğu sonucuna varılmıştır. Toplam degradasyonun 500 °C'den son bulduğu ve degradasyon ürünlerinin monomer, benzaldehit, akrolein, aseton, 2-fenil-4-hidroksimetil-1,3-dioksalan, 4-metilen-2-fenil-1,3-dioksalan, propen ve karbondioksit olduğu bulunmuştur. Degradasyon için bir mekanizma önerilmiştir [12].

Bu konuda Fırat üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde fonksiyonel polimerler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. 3-aril-2-hidroksi propil ve 2-aril-2-hidroksi etil metakrilatlar sentezlenmiştir. 3-sikloheksiloksi-2-hidroksi propil metakrilat monomeri ve bunun stiren ile kopolimerleri sentezlenmiş ve monomer reaktivite oranları bulunmuştur [13].

Aynı bölümde 3-furfuriloksi-2-hidroksi propil metakrilat sentezlenmiş, bunun N-vinil pirolidon ile kopolimerleri oluşturulmuş ve monomer reaktivite oranları belirlenmiştir [14].

Özellikle son yıllarda yan dalda aril süstitüe siklo bütan halkası taşıyan 2-hidroksi etil metakrilat monomerlerinin sentezi üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. 2-(3-klor-3-metil siklobütül)-2-hidroksietil metakrilat monomeri ve termal degradasyonu çalışılmıştır [15]. Ayrıca 2-(3-fenil-3-metil siklobütül)-2-hidroksietil metakrilat ve 2-(3-mezitil-3-metil siklobütül)-2-hidroksietil metakrilat monomerleri sentezlenmiş ve termal stabiliteleleri belirlenmiştir [15].



Polimerin çözünürlük parametresinin alt ve üst sınırları aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

$$\delta_K = (\delta_1 \cdot X_1 \cdot V_1 + \delta_2 \cdot X_2 \cdot V_2) / (V_1 \cdot X_1 + V_2 \cdot X_2) \quad (1)$$

δ_K : Karışımın çözünürlük parametresi.

δ_1 : Çözücünün çözünürlük parametresi.

δ_2 : Çöktürücünün çözünürlük parametresi.

V_1, V_2 : Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri.

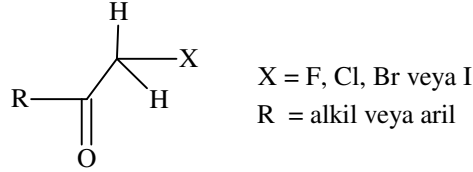
X_1, X_2 : Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri.

$$\delta_{\text{polimer}} = (\delta_{\text{Karışım üst sınırı}} + \delta_{\text{Karışım alt sınırı}}) / 2 \quad (2)$$

ile hesaplanır [22].

1.8. α - Haloketonlar

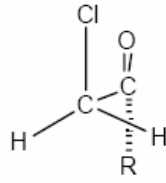
α -Haloketonlar, karbonil grubuna komşu $\text{CH}_2\text{-X}$ grubu taşıyan ketonlardır.



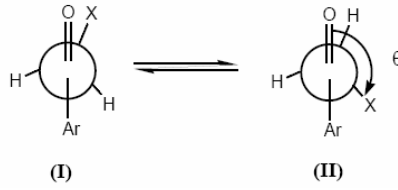
α -Haloketonlar, ilk kez 1800'lü yılların sonunda sentezlenmiştir [23]. Gerek reaktifliğinin yüksek olması, gerekse seçici dönüşüm reaksiyonları vermesinden dolayı birçok yeni ürünün sentezinde kullanılmaktadırlar. Literatürde α -haloketonların eldesi ile ilgili birçok reaksiyon mevcuttur [24-25]. Bunların dışında α -haloketonların yerdeğiştirme reaksiyonları [26-27] ve 1955 yılında Tchoubar, nükleofillerle reaksiyonlarını incelemiştir[28]

1.8.1. α -Haloketonların Moleküler Yapıları ve Spektral Özellikleri

Raman, IR ve NMR spektroskopileri kullanılarak α -Haloketonların izomer dönüşümleri rapor edilmiştir [29-30]. α -Haloketonlar iki stereoizomere sahiptirler. Sıvı fazda Cl ve O atomları arasındaki sterik itmenin Cl atomu ile alkil grubu arasındaki itmeden daha küçük olduğu ve buna göre O ve Cl atomları daha kararlı olan cis formunu tercih etmekte olduğu tespit edilmiştir. Cis konfigürasyonu aşağıdaki şekildedir.



Olivato ve arkadaşları α -süstitüe karbonil bileşiklerinin konformasyonel ve elektronik etkileşimleri üzerinde çalışmışlardır[31]. Bu çalışmalar sonucunda α -haloasetofenonların cis/gauche dönüşüm izomerleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Bazı halometil ketonların geminal H,H kapling sabitleri halojen ve oksijen atomlarının birbirlerini perdelediğini göstermektedir [32].



Aşağıdaki tablolarda 4-konumunda süstitüe fenasilbromürlerin fiziksel ve spektral verileri, bağlı olan süstitüente göre değişimi incelenmiştir [33-34].

Tablo 1.1. p-Süstitüe fenasilbromürlerin fiziksel ve spektral verileri

Substituent	M.p.(°C)	ν_{CO} (cm ⁻¹) ^a	CH ₂ ^b	H-2,6 ^b	H-3,5 ^b
H	51	1710	4.46	7.7	7.7
Me	95-7	1709	4.47	7.4	8.0
Cl	108-9	1710	4.40	7.6	7.8
Br	52	1705	4.40	7.3	7.8
OMe	74-5	1700	4.40	6.9	7.8
NO ₂	97-8	1716	4.50	8.2	8.3

^a In CCl₄

^b ¹H-NMR chemical shifts relative to TMS in CDCl₃ solutions.

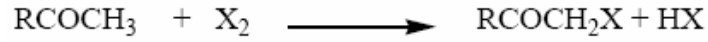
Tablo 1.2. p-Süstitüe fenasilbromürlerin ¹³C-NMR verileri

Substituent	CH ₂	C=O	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4
H	32.0	192.1	134.9	129.8	129.8	134.9
Me	32.1	190.6	131.2	128.8	129.4	145.5
Cl	31.6	189.9	132.0	130.1	129.4	140.2
Br	31.5	191.2	133.6	131.4	133.2	130.2
OMe	31.9	190.8	127.8	132.3	115.0	165.0
NO ₂	31.4	190.8	139.4	131.0	125.0	151.6

^a In δ (ppm) relative to TMS.

1.8.2. α -Haloketonların Sentezi

Alifatik ketonların bir halojen ile reaksiyonundan monosübstitüe haloketonlar oluşur. Flor ile yapılan halojenasyonda yan reaksiyonlar olduğundan pek tercih edilmez. Bununla birlikte floroketonlar ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [35].

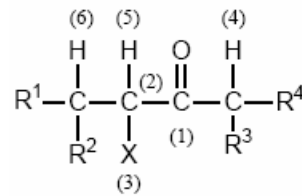


Asetonun monoklorlanması sonucunda az miktarda da olsa dikloraseton oluşmaktadır. Bununla birlikte sulu kalsiyum karbonatlı ortamda aseton daha yüksek verimle monoklorlanabilmektedir. Bromlama reaksiyonları tersinirdir, dengeyi bromketon yönüne çevirmek için HBr ortamdan uzaklaştırılır [36-37].

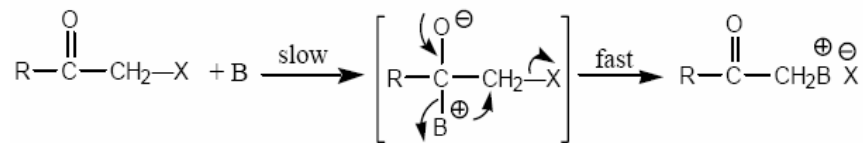
1.8.3. α -Haloketonların Heterosiklik Bileşiklerin Sentezinde Kullanılması

α -Haloketonlar değişik halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadırlar. Burada ilk olarak α -haloketonların nükleofiller ile reaksiyonları ve daha sonra da heterosiklik bileşiklerin sentezinde kullanımından bahsedilecektir.

Bir haloketon değişik nükleofillerle etkileştirildiğinde nükleofilin saldırabileceği 6 ayrı merkez vardır. Bu merkezler aşağıdaki şekilde parantez içerisinde gösterilmiştir.

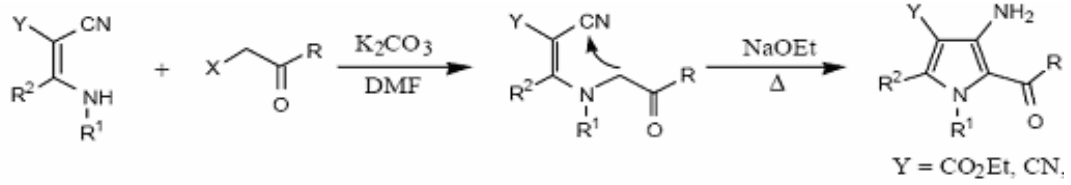


Karbonil grubu ve nükleofilin etkileşmesi esas olarak elektrostatik bir etkileşmedir ve reaksiyon $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizması ile yürümektedir. Nükleofilin haloketonun karbonil karbonuna saldırma nedeni RCO grubunun R-CH₂ den daha az sterik engelli olmasıdır. [38].

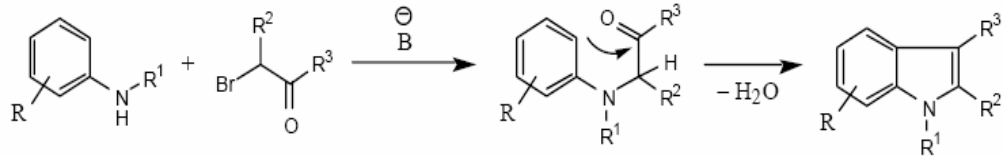


1.8.3.1. Piroller ve Türevlerinin Sentezinde α -haloketon Kullanımı

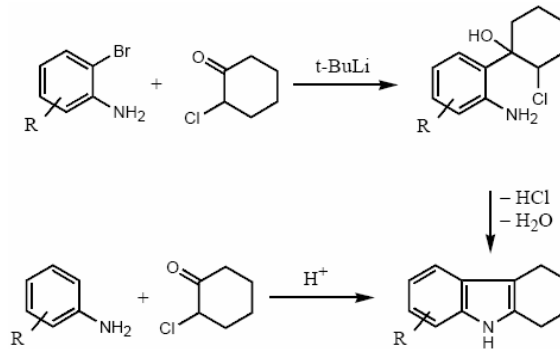
Bir α -halokarbonil bileşiği ile N-aril veya N-alkilaminometilensiyanoasetikasit türevinin potasyumkarbonatlı veya sodyummetoksitli ortamda reaksiyonu sonucu sübtitüe 3-aminopiroller elde edilir.[39-40].



Aromatik aminlerin α -halokarbonil bileşiği ile reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibi bir indolü verir [41].

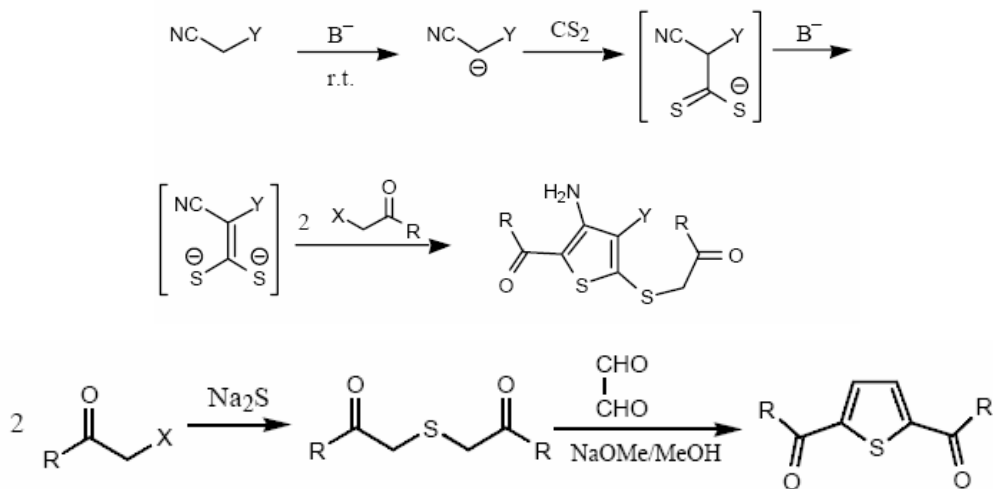


Primer aromatik aminlerin 2-klorosikloheksanon ile reaksiyonu sonucu bir karbazol oluşur [42].

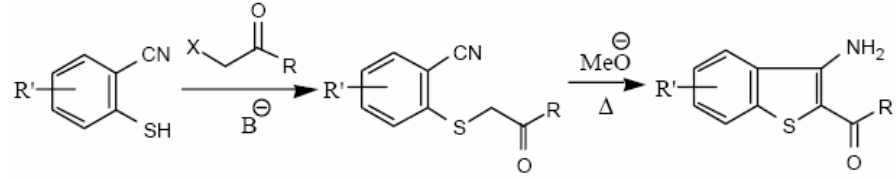


1.8.3.2. Tiyofen ve Türevlerinin Sentezinde α -haloketon Kullanımı

Karbondisülfürün aktif metilenler ile reaksiyonu tiyofen sentezinde kullanılmaktadır. Bir α -haloketonun inorganik sülfid tuzları ile reaksiyonu diketosülfidleri verir. Diketosülfidin de glioksal ile reaksiyonundan tiyofen türevleri elde edilir [43].

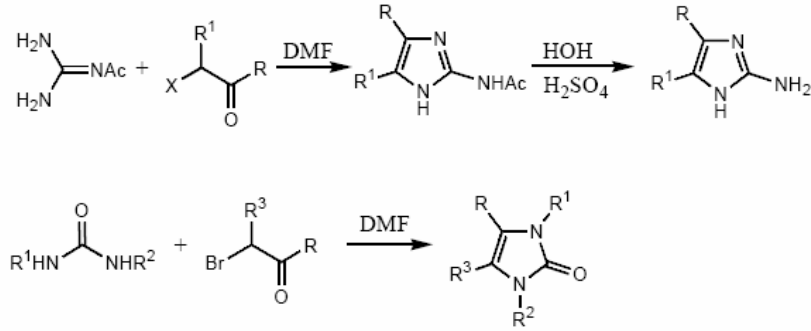


o-Merkaptonitrillerin α -haloketonlar ile etkileşmesi sonucu 3-aminotiyofenler oluşur [44].



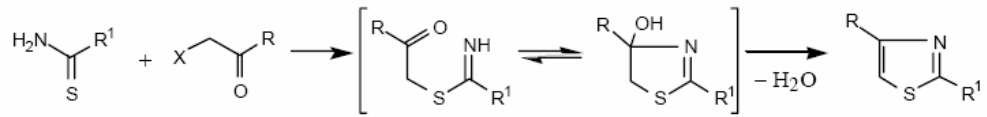
1.8.3.3. İmidazol ve Türevlerinin Sentezinde α -haloketon Kullanımı

α -Bromoketonların guanidinler ile reaksiyonu 2-aminoimidazol türevlerini verir [45]. Ayrıca α -haloketonların üre türevleri ile reaksiyonları imidazolon türevlerini verir [46].

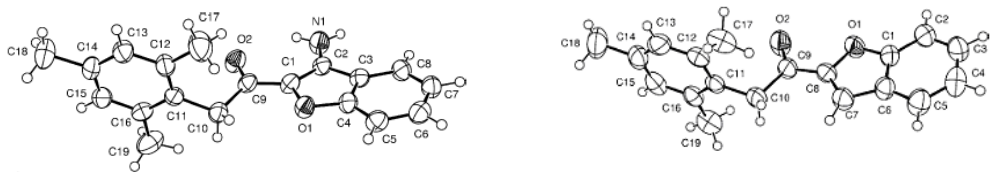


1.8.3.4. Tiyazol ve Türevlerinin Sentezinde α -haloketon Kullanımı

α -Haloketonun tiyoüre veya tiyoamitler ile reaksiyonu sonucu Tiyazoller oluşur (Hantzsch Tiyazol Sentezi) [47].



Ayrıca Cengiz ARICI ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 1- Kloro-3-Mezitil-asetonu, salisil aldehit ve 2-Siyanofenol ile etkileştirerek sübtitüe benzofran bileşikleri elde etmiş ve X-RAY yöntemi ile yapılarını aydınlatmışlardır [48-49].



Şekil 1.1. Sübtitüe benzofran bileşiklerinin yapısı

1.9. Gaz Kromatografisi

Organik kimya laboratuvarında daha genel olarak, (kimya, biokimya ve biyolojide) bileşiklerin ayrılması, saflaştırma ve tanınmaları için en çok uygulanan işlemlerden biri de kromatografidir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine çok yakın bileşiklerden oluşan karışımları ayırmsal, kristallendirme veya ayırmsal damıtma gibi yöntemlerle ayırmaya çalışmak boşa gidecek çalışmalardır. Oysa kromatografik yöntemlerle bunları tümüyle, kolayca ve kısa sürede ayırma imkanı vardır.

Kromatografi, fiziksel ve kimyasal özellik farklılığından yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasında kullanılır. Yüzeyi geniş bir destek üzerinde hareketsiz duran faz ile üzerinde hareket eden faz arasında ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanarak yapılır. Hareketsiz faza sabit faz, hareketli faza taşıyıcı faz, hareketsiz fazı üzerinde taşıyan katıya destek katısı denir.

Kromatografi, Gaz ve Sıvı olmak üzere ikiye ayrılır. Gaz kromatografisinde taşıyıcı, gaz; sıvı kromatografisinde taşıyıcı, sıvıdır.

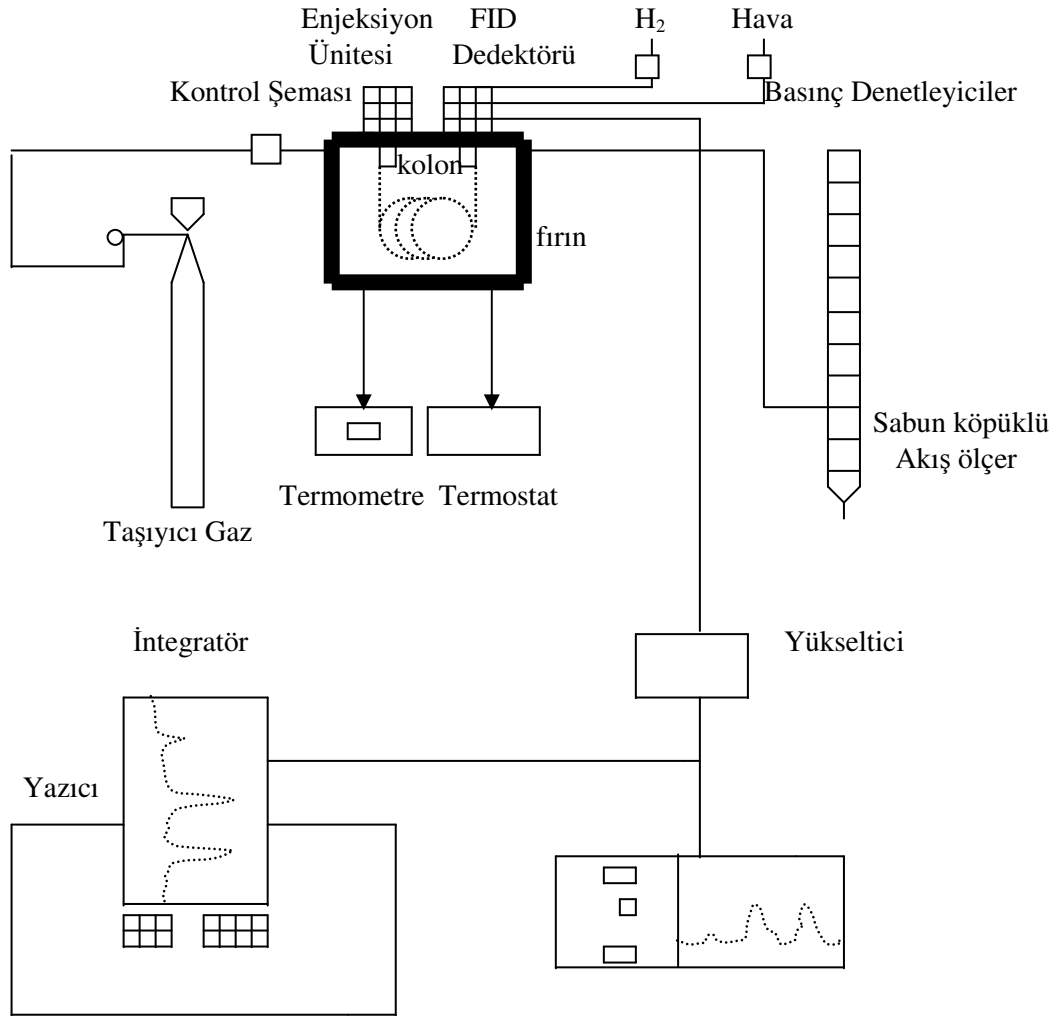
Gaz kromatografisinde kolon yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz haline getirilir. Bundan dolayı kaynama noktası 500 °C 'ye kadar olan bütün bileşikler ayrılabilir.

Gaz kromatografisinde ayrılması istenen karışım üzeri fazla kaplanmış destek katısıyla doldurulmuş cam veya metal bir kolondan geçirilerek ayırma gerçekleştirilir. Ayrılan bileşenler kolonun diğer ucundan farklı çıkar ve uygun bir dedektör ile tespit edilip miktarıyla orantılı olarak kaydedilirler. Gaz kromatografisi işlemi şematik olarak Şekil 1.2.'de gösterilmiştir. (50)

Sistem başlıca şu kısımlardan oluşur.

- 1). Taşıyıcı gaz bulunan silindir
- 2). Enjeksiyon kısmı
- 3). Kolon
- 4). Gaz akışını kontrol eden basınç ayarlayıcılar
- 5). Dedektörler
- 6). Kaydediciler
- 7). Enjektör, kolon ve dedektör için sıcaklık kontrolü

Gaz kromatografisinin kısaca çalışma prensibi; kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmında, ayrılacak bir enjektör yardımıyla kolonun ön kısmına verilir. Burası ısıtılmış durumdadır. Karışım burada hemen buharlaşır. Bir silindirden alınan taşıyıcı gaz yardımıyla kolona girer. Kolonda her bileşik sabit fazdan taşıyıcı faza ve taşıyıcı fazdan sabit faza farklı hızlarda göç ederek devamlı taşınırlar ve böylece birbirinden ayrılarak farklı zamanlarda kolondan çıkarlar. Kolonun sonuna konan uygun bir dedektörle tespit edilerek miktarıyla orantılı olarak kaydedilirler.



Şekil 1.2. Gaz kromatografisi sistemi

1.9.1. Kromatografide Geçen Terimler

Taşıyıcı Gaz

Basınçlı taşıyıcı gaz bulunan silindirden regülatör yardımıyla basınç düşürülüp, sabit akış hızında taşıyıcı gaz kolon sistemine gönderilir. İzoterm çalışmalarında kolonun geçirgenliği ayırma süresince değişmez. Fakat ısı programlanması yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından gaz akış hızı azalır. Değişken akış hızında ısı iletken dedektörler kullanılmaz. Bu durumda diferensiyel akış kontrol ediciler kullanılır.

Bir taşıyıcı gazda aranan şartlar şunlardır;

- Ayrılacak bileşik ve sabit fazla reaksiyona girmemeli.
- Gaz difüzyonu en düşük düzeyde tutabilmeli.
- Saf, kolay bulunabilmeli ve ucuz olmalı.
- Kullanılan dedektörler uygun olmalıdır.

Bu şartları sağlayan en çok taşıyıcı gazlar H_2 , N_2 ve He' dur.

1.9.2. Örneğin Kolona Verilmesi

Ayrılacak bileşikler kolon girişine bir seferde verilir. Gazlar, gaz kaçırmayan şırınga veya özel gaz muslukları kullanılarak; sıvılar, şırınga kullanılarak; katılar, önce inert bir çözücüde çözülüp sonra şırınga kullanılarak sisteme verilir. Sistemin örnek verme yerinde küçük bir lastik tıpa bulunur. Buna septum denir. Şırınga septuma bastırılarak sisteme girilir ve örnek verilir. Septum zamanla yıpranır ve burundan gaz kaçırmalar başlar. Böyle durumlarda yenisiyle değiştirilir. Kullanılan septum enjektör kısmının sıcaklığına dayanacak cinsten olmalıdır.

Kolonlar

Kolon sistemi en önemli kısımdır. Ayırma işlemi burada gerçekleştirilir. Bir ayırma işleminin başarılı olması büyük ölçüde uygun kolon seçimine bağlıdır. Kolonlar, alüminyumdan, paslanmaz çelikten, camdan veya plastikten olabilir. Cam kolon en çok tercih edilendir. Fakat kırılabilirliği ve sisteme bağlanma zorunluluğu kullanılmasını kısıtlar. En çok kullanılanlar paslanmaz çelikten yapılan kolonlardır.

Sabit Faz

Uygun bir sabit faz aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- Ayrılacak bileşenler için iyi çözücü olmalıdır.
- Ayrılacak bileşenlerin hepsini çözmiyorsa bir kısmını iyi çözmelidir.
- Uçucu olmamalıdır.
- Termal kararlılığı olmalıdır.
- Ayrılacak bileşenlerle reaksiyona girmemelidir.

Destek Katısı

Sabit faz bir film tabakası halinde destek katısı taşır. Destek katısı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- a). Geniş bir yüzey alanı olmalı
- b). Mekanik dayanıklılığı olmalı
- c). Tanecik şekli ve büyüklüğü düzgün olmalı
- d). Ayrılacak bileşiklerle hiçbir reaksiyon vermemeli
- e). Gözenekli yapıda, gözeneklerin çapı homojen ve küçük olmamalı.

Destek katısı büyük bölümü, suda yaşayan diatome adı verilen alglerin silis kabuklarında elde edilir. Ticari adları Chromosorb A, P, G, W ve T'dir.

1.9.3.Dedektörler

Kolon içindeki bileşiklerin miktarını saptamak uygun bir dedektörle yapılır. Bir dedektörde aranan özellikler aşağıdaki gibi olmalıdır.

- a). Her çeşit bileşiğe duyarlı olmalı
- b). Duyarlılığı yüksek olmalı
- c). Duyarlılığı geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmalı
- d). Sağlam olmalı
- e). Gaz akış hızı ve sıcaklık değişmelerinden etkilenmemelidir

Bu şartları taşıyan ideal bir dedektör yoktur. Fakat bu şartlara yakın verileri olan dedektörler vardır. Bunlar ısı iletken dedektör (Thermal Conductivity Dedector, TCD) ve alev iyonlaşmalı dedektördür (Flame Ionization Dedector, FID).

Isı İletken Dedektörleri: En çok kullanılan dedektörlerdir. Bunların çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanır. Böyle bir dedektörde sabit bir akımla ısıtılmış wolfram bir telden yararlanılır. Telden sıcaklığının düşmesi, direncin düşmesini gerektirir. Telden sıcaklığının düşmesi üzerinden geçen gazın ısı iletkenliği ile orantılıdır.

Alev İyonlaşmalı Dedektörler: Alev iyonlaşmalı dedektörler, organik maddelerin hidrojen-oksijen alevinde yakıldıkları zaman ara ürün olarak negatif yüklü iyonlar vermesine dayanır. Meydana gelen negatif iyonlar özel bir düzenekte sinyalleri çevrilir. Karboksil, karbonil, amin, ve alkol grubu ihtiva eden yükseltgenmiş karbonlar ya çok az negatif iyon verirler veya hiç vermezler.

1.9.4. Gaz Kromatografisi Nerelerde Kullanılır

Gaz kromatografisi çok kesin ayrılmaların istendiği her laboratuarda kullanılır. Bu kullanım alanları arasında organik-analitik araştırma lab, Kalite kontrol lab, damıtma, fabrikalar, ilaç endüstri, hastane lab, v.s sayılabilir.

1.9.5. Gaz Kromatografisinin Polimerlere Uygulanışı

Polimerik maddelerin uçuculuk göstermemesi nedeniyle özelliklerin araştırılmasında gaz kromatografisinin uygulanması sınırlı kalmıştır. Termal bozulma ürünlerinin incelenmesi (piroliz gaz kromatografisi) veya polimerik monomerik zayıflıkların araştırılması gibi alanlarda gaz kromatografisi tekniği, uygulanabilmiştir. Ancak 1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından geliştirilen ve moleküler prob tekniği olarak da adlandırılan invers gaz kromatografisi tekniği, polimerik maddelerin fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olarak ortaya atılmıştır [51].

İnvers terimi, kromatografide incelenen kısmın enjekte edilen uçucu maddeden ziyade sabit fazın olduğunu belirtmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemde sabit faz, özellikleri incelenecek polimerle kaplanmış olan destek katıdır. Yöntemin avantajları şöyle sıralanabilir.

a). Polimerlerin kimyasal etkileşimleri ve yapısı hakkındaki bilgilerin pek çoğu, seyreltik çözeltilerdeki fizikokimyasal araştırmalardan elde edilmiştir. Buna rağmen bu maddeler, sanayi ve diğer uygulama alanlarından daha ziyade katı halde kullanılmaktadır. Bu yöntemde polimerlerin özelliği katı halde inceleneceğinden uygulama alanına yönelik bilgiler elde edilmektedir.

b). Yöntem, bilinen çözücülerde çözünmeyen polimerlere de uygulanabilmektedir.

c). Normal gaz kromatografisi kullanıldığı için fazladan bir masraf gerektirmez.

d). Yöntemin uygulanması basit, zaman ve emek israfı minimum düzeye indirgenmektedir.

Bu yöntemin uygulanmasıyla polimerlerin

- 1). Alıkonma hacmi
- 2). Camsı geçiş sıcaklıkları
- 3). Adsorpsiyon ısısı.
- 4). Sorpsiyon ısısı
- 5). Ağırlıkça aktiflik katsayısı-Flory Huggins etkileşim parametresi
- 6). Serbest enerji ve entropi değişimi
- 7). Çözünürlük parametresi
- 8). Yüzey gerilimi

gibi özellikleri hesaplanabilmektedir [52].

Proba ait alıkonma süresinden alıkonma hacmi V_g^0 aşağıdaki denklemlerle hesaplanır.

$$V_g^0 = (t_r \cdot 273 \cdot F/T \cdot W) \cdot 3/2 \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1 \right] / \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^3 - 1 \right] \quad (3)$$

t_r : Net alıkonma süresi

T : Kolon sıcaklığı (°K)

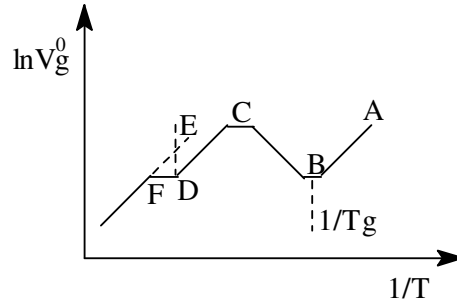
W : Polimerin ağırlığı

P_i : Taşıyıcı gazın giriş basıncı

F : Taşıyıcı gazın akış hızı

P_o : Taşıyıcı gazın kolondan çıkış basıncı (Genellikle deneyin yapıldığı andaki atmosfer basıncı değeri alınır).

Farklı sıcaklıklarda elde edilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden ($1/T; \ln V_g^0$) grafiği çizildiğinde ters Z biçimli bir eğri elde edilir (Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen ($1/T; \ln V_g^0$) Grafiği

Eğrinin AB kısmı polimerin camsı geçiş sıcaklığından önceki durumunu gösterir. Bu bölgede prob, polimer kütesinin içine diffüzyonlanmamakta, probun alıkonma özelliği polimer yüzeyine olan adsorbsiyonundan ileri gelmektedir.

AB doğrusunun eğimi $(\Delta H_v - \Delta H_a) / R$ 'ye eşit olup, ΔH_v probun buharlaşma ısısı, ΔH_a ise adsorbsiyon ısısıdır. BC kısmı sorbsiyon halini, CD kısmı ise polimerle prob arasındaki denge adsorbsiyonunu gösterir. DF bölgesi erime, FE bölgesi ise probun erimiş polimerde çözünürlüğünü göstermektedir.

Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen V_g^0 değerlerinden (prob-polimer) sistemi için sorbsiyon ve sonsuz seyreltik hale ait pek çok termodinamik parametreler hesaplanabilir.

1.9.6. Sorbsiyona Ait Parametreler

Sorbsiyonun kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^S aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$\Delta G_1^S = -R.T.\ln (M_1 . V_g^0 / 273. R) \quad (4)$$

M_1 : Probenin molekül ağırlığı

R : İdeal gaz sabitidir.

Sorbsiyonun ΔH_1^S ve ΔS_1^S değerleri;

$$\Delta H_1^S = -R (\delta \ln V_g^0 / \delta \ln (1/T)) \quad (5)$$

$$\Delta S_1^S = -R (\Delta H_1^S - \Delta G_1^S) / T \quad (6)$$

denklemlerinden hesaplanır.

Probların buhar basınçları Antonie denklemi kullanılarak bulunabilir.

$$\log P_1^0 = A - (B / T + C) \quad (7)$$

P_1^0 : Probenin buhar basıncı.

A, B ve C: Proba ait sabit değerler (Bazı el kitaplarından bulunabilir) [53].

T: Sıcaklık ($^{\circ}K$).

1.9.7. Sonsuz Seyreltik Duruma Ait Parametreler

V_1 molar hacmi göstermek üzere sonsuz seyreltik durumdaki probun ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1 / w_1) $^{\infty}$;

$$\ln (a_1 / w_1)^{\infty} = \ln (273.R / P_1^0 . V_g^0 . M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1) / R.T \quad (8)$$

denklemden hesaplanır.

B_{11} : Proba ait ikinci virial katsayı olup aşağıdaki denklemden bulunur;

$$B_{11} / V_c = 0,430 - 0,886 (T_c / T) - 0,694 (T_c / T)^2 - 0,0375 (n-1) (T_c / T)^{4,5} \quad (9)$$

T_c ve V_c : Proba ait kritik sıcaklık kritik hacim.

n : Probdaki karbon sayısı.

Polimerle–Prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory–Huggins etkileşim parametresi;

$$X = \ln (273.R.V_2 / P_1^0 . V_g^0 . V_1) - P_1^0 [((B_{11} - V_1) / R.T) - 1] \quad (10)$$

denklemden hesaplanır.

V_2 : Polimerin hacim kesridir.

Seyreltik çözültide karışımın kısmi molar ısı, ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ aşağıdaki denklemden bulunur;

$$\Delta H_1^\infty = R \left(\delta \ln (a_1 / w_1)^\infty / \delta \ln (1 / T) \right) \quad (11)$$

$$\Delta G_1^\infty = R.T \ln (a_1 / w_1)^\infty \quad (12)$$

Kromatografik deneylerde polimer ile probun karışmasıyla hacim ve basınç değişimi olmadığı kabul edildiğinde, ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri birbirine eşit olarak alınabilir ve bu özellik gözönüne alındığında,

$$\Delta G_1^\infty = \Delta H_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (13)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu denklemden δ_1 ve δ_2 ayrı ayrı prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. Yukarıdaki denklem Hildebrand Scatchard denklemi olarak bilinir.

Hildebrand Scatchard ve Flory – Huggins teorileri birleştirildiğinde;

$$X = (V_1 / R.T) \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (14)$$

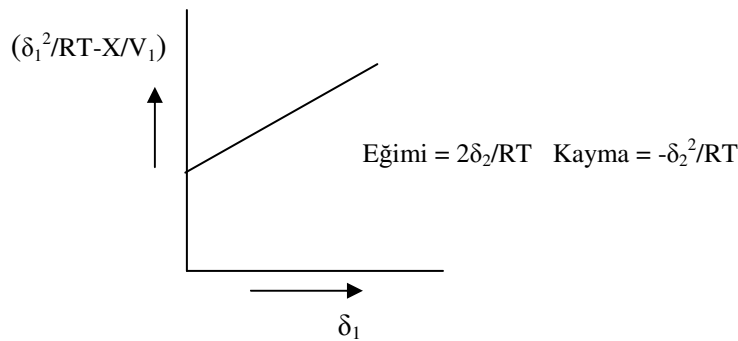
veya;

$$(\delta_1^2 / R.T) - (X / V_1) = 2 (\delta_2 \cdot \delta_1 / R.T) - (\delta_2^2 / R.T) \quad (15)$$

denklemleri elde edilir.

δ_2 : Polimerin çözünürlük parametresi.

δ_2 , $(\delta_1^2 / R.T) - (X / V_1) = 2 (\delta_2 \cdot \delta_1 / R.T) - (\delta_2^2 / R.T)$ denklemine göre δ_1 'e karşı $(\delta_1^2 / R.T) - (X / V_1)$ 'in grafiğe alınmasıyla bulunur. (Şekil 1.4.)



Şekil 1.4. δ_1 'e karşı $(\delta_1^2 / RT - X/V_1)$ grafiği

1.10. Gaz Kromatografisi İle İlgili Çalışmalar

Başlangıçta teorisi verilen invers gaz kromatografisi yöntemi ile pek çok çalışma yapılmıştır. 1968 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından başlatılan çalışmalarda pek çok polimerin fiziksel ve termodinamik özellikleri bu yöntemle araştırılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir:

Cheng ve Banner [54] sabit faz olarak polietilen oksidi alarak spesifik alıkonma hacminin prob ve sıcaklığa göre değişimini incelemiştir. Deney sonucunda sıcaklık arttıkça alıkonma hacminin azaldığı gözlenmiştir.

175–195⁰C sıcaklıkları arasında farklı problemler kullanılarak, polietilmetakrilat homopolimerleri için Flory–Huggins etkileşim parametresi X, ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ gibi termodinamik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 1.3.'de verilmiştir.

Tablo 1.3. 175–195⁰C'de (Hidrokarbon-PEMA) sistemi için Flory–Huggins etkileşim parametreleri X, ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri.

Prob	X			ΔG_1^∞			$(a_1/w_1)^\infty$		
	175	185	195	175	185	195	175	185	195
n-Heptan	1,43	1,55	1,67	22,29	25,71	29,66	2,77	2,96	3,16
n-Oktan	1,39	1,45	1,49	20,22	22,03	23,38	2,68	2,82	2,93
n-Nonan	1,37	1,34	1,37	19,05	18,85	19,63	2,63	2,67	2,77
n-Dekan	1,47	1,37	1,33	19,94	18,76	18,26	2,67	2,67	2,70
n-Undekan	1,41	1,35	1,34	18,71	17,94	18,02	2,61	2,63	2,69
n-Dodekan	1,43	1,35	1,31	18,75	17,56	16,93	2,61	2,61	2,63

Bu sonuçlara göre hidrokarbonlar PEMA homopolimerleri için (polimer–nonsolvent) sistemleri için beklenen sonuçlar cinsindedir [55].

İsteğe bağlı adsorbsiyon izotermi için lineer olmayan invers kromatografi teorisi geliştirilmiştir. Temel adsorbsiyon ısıları üstünde ve farklı sıcaklık dereceleri için adsorbsiyon izotermi araştırma metotları önermiştir. Adsorbsiyon ısılarını ve adsorbsiyon izotermelerini hesaplamak için basit formüller elde etmiştir. Özel poliimid siloksan piridinin adsorbsiyon ısı ve adsorbsiyon izotermi invers gaz kromatografiyle araştırılmıştır [56].

Poliizobütülen ile kaplanmış kolon üzerinde polar olmayan n-Hekzan, orta derecede polar olan etil asetat ve oldukça polar olan etanol enjekte edilerek enjeksiyon miktarının, alıkonma hacmi V_g^0 üzerine etkisi incelenmiştir değerler Tablo 1.4.'de verilmiştir. [57].

Tablo 1.4. Alıkonma hacminin polimer miktarı ve probun cinsine göre değişimi

Prob	% Poliizobütülen	V_g^0 (ml / gr)	
		0,01 μ l	0,1 μ l
n-Hekzan	3	74,5	74,4
	7	72,4	72,5
	12	69,5	69,3
Etil Asetat	3	72,2	61,6
	7	59,2	54,6
	12	53,9	51,3
Etanol	3	40,6	21,8
	7	22,2	14,3
	12	16,8	12,3

İnvers gaz kromatografisi ile (Stiren–n–bütilmetakrilat) (%58 stiren), (Stiren–izobütül metakrilat) kopolimerleri (% 80 stiren) ve homopolimerlerinin polar ve apolar çözücüler kullanılarak ağırlıkça aktiflik katsayıları, Flory–Huggins etkileşim parametreleri ve kısmi molar ısıları gibi bazı termodinamik özellikleri bulunmuştur. Değerler Tablo 1.5. ve 1.6.'da görülmektedir [58].

Tablo 1.5. Poli(Stiren–ko–izobütül metakrilat) Polimeri için sonsuz seyreltik halde bulunan ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory–Huggins etkileşim parametresi X değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Çözücü	150 ⁰ C		160 ⁰ C		170 ⁰ C		180 ⁰ C	
	$(a_1/w_1)^\infty$	X	$(a_1/w_1)^\infty$	X	$(a_1/w_1)^\infty$	X	$(a_1/w_1)^\infty$	X
n-Dekan	11,60	0,991	11,39	0,958	11,06	0,919	10,85	0,889
Sikloheksan	7,56	0,592	7,46	0,567	7,49	0,558	7,31	0,521
Benzen	4,89	0,279	4,91	0,271	4,94	0,265	4,96	0,256
CCl ₄	2,93	0,364	2,93	0,351	2,92	0,336	2,92	0,324
Kloroform	2,71	0,187	2,73	0,177	2,79	0,183	2,81	0,170

Tablo 1.6. Probların poli(Stiren–ko– n-bütül metakrilat) polimeri üzerinde (120–150 °C) arasındaki Adsorbsiyon ısıları (ΔH_a)

Çözücü	ΔH_a (kkal / mol)
Dekan	1,13
Siklohegzan	0,57
Benzen	-0,06
CCl ₄	0,02
Kloroform	-0,94

Poli(Stiren–ko–divinil benzen) polimerinin I.G.C ile camsı geçiş sıcaklığı ve adsorbsiyon ısıları tayin edilmiştir[59]. Değerler Tablo 1.7.'de verilmiştir.

Tablo 1.7. Poli(Stiren–ko–divinil benzen) polimerinin Adsorbsiyon ısıları ve Camsı geçiş sıcaklıkları

Prob	DVB	T_g (°C)			ΔH_a (kj / mol)		
		%5	%10	%15	%5	%10	%15
CH ₃ OH		117	125		13,3	14,3	11,7
C ₂ H ₅ OH		110	123	129	12,0	10,3	8,0
C ₃ H ₇ OH		102	121		9,1	7,9	6,5
C ₄ H ₉ OH		101	116	133	7,0	6,7	6,5
C ₅ H ₁₁ OH		92	105		9,4	7,2	6,4

Farklı blok kopolimerlerinin invers gaz kromatografisi ile erime ve camsı geçiş sıcaklıkları tayin edilmiş ve poli etilen oksit ve metil metakrilat lineer triblok kopolimerlerinin molekül ağırlıklarına göre camsı geçiş sıcaklıkları 64 ve 82 °C olarak bulunmuştur [60].

Metil metakrilat (MMA) ve stearil metakrilat (SMA) monomerlerinin radikalik kopolimerizasyonu ile hazırlanan graft kopolimerinin yapısı ve bileşimi tayin edilmiş, I.G.C ile camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorbsiyon ısıları bulunmuştur. Molekül ağırlığı $M_n = 4460$ olan kopolimerler üzerinde n-Dodekanın adsorbsiyon ısısı yaklaşık $-2,5$ kkal/mol civarında bulunmuştur [61].

İnvers gaz kromatografisi kullanılarak nonil fenol etoksilatların üç boyutlu çözünürlük parametrelerinin ölçümleri yapılmıştır. Ve bu çözünürlük parametreleri yağ ve su eğilimlerine bağlı olarak karakterize edilmiştir [62].

Polivinil klorürün termodinamik parametreleri (kısmi molar entalpi, kısmi molar entropi, kısmi molar serbest enerji, ağırlıkça aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins etkileşim parametresi gibi bazı termodinamik parametreler) invers gaz kromatografisi tekniği ile yapılmıştır [63].

Fırat üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi kimya bölümünde invers gaz kromatografisi tekniği uygulanarak polistirenin termodinamik özellikleri araştırıldı ve yayınlandı [64].

Bu amaçla Chromosorb W üzerine kaplanan polistiren, bakır kolon içine doldurularak üzerinden değişik sıcaklıklarda hidrokarbonlar enjekte edilerek spesifik alıkonma hacimleri tayin edildi. Polistirenin camısı geçiş sıcaklığı 362⁰ K bulundu. Camısı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda polistiren üzerinde hidrokarbonların adsorbsiyon ısıları, camısı geçiş sıcaklığı üzerinde sorbsiyon için ΔG_1^S , ΔS_1^S ve ΔH_1^S değerleri, sonsuz seyreltik hal için problemlerin ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi (X), kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ ve kısmi molar ısı ΔH_1^∞ değerleri ve polistirenin çözünürlük parametresi tayin edildi.

Yine (stiren-alkil metakrilat) kopolimerlerinin invers gaz kromatografisi ile termodinamik özellikleri araştırılmıştır [65].

Bir başka çalışmada da invers gaz kromatografisi ile polivinilklorürün termodinamik özellikleri araştırılmıştır [66].

İnvers gaz kromatografisi kullanılarak poli(p-naftalin-2 (β) sülfonil stirenin termodinamik özellikleri çalışılmıştır [67]. Bu çalışmada seyreltik çözeltide organik çözücülerle poli(p-naftalin-2 (β) sülfonil stiren için bazı termodinamik parametreler [ortalama kısmi molar entalpi ΔH_1^∞ , kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ , ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi (X)] tayin edilmiştir. Bu çalışmada poli(p-naftalin-2 (β) sülfonil çözücü sistemleri için (X) değerleri polimer-nonsolvent sistemlerinde olduğu gibi toluen, o-ksilen ve alkanlar için yüksek, alkoller, asetatlar, ketonlar ve benzen için düşük bulunmuştur. Çalışmada aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ için bulunan değerlerin Flory – Huggins etkileşim parametre değeri ile uyum içerisinde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sırasıyla 180⁰C’de $(\delta_1^2 / R.T) - (X / V_1) = 2 (\delta_2 \cdot \delta_1 / R.T) - (\delta_2^2 / R.T)$ grafiğinin eğim ve kaymasından poli(p-

naftalin-2 (β) sülfonil stirenin çözünürlük parametresi $6.75 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ve $6.81 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır.

Bir başka çalışmada 3,4-diklorobenzil metakrilat (B_2MA) ve etil metakrilat (EMA) sistemi için monomer reaktivite oranları ve invers gaz kromatografisi tekniği kullanılarak seyreltik çözeltide termodinamik özellikler tayin edilmiştir [68]. Bu amaçla 3,4-diklorobenzil metakrilat ve etil metakrilat'ın farklı yüzdelerde 60°C de 2,2-azobisisobütüronitril (AIBN) başlatıcısı, çözücü olarak dioksan kullanılarak kopolimerler hazırlanmıştır. Kopolimerin bileşimleri $^1\text{H-NMR}$ analiziyle tayin edilmiş. $130\text{-}150^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında ($B_2MA\text{-co-EMA}$) kopolimeri için spesifik alıkonma hacmi V_g^0 , seyreltik çözeltide Flory-Huggins etkileşim parametresi $(X_{12})^\infty$, ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ ve kısmi molar serbest entalpisi ΔH_1^∞ gibi bazı termodinamik parametreler hesaplanmış. Prob olarak alkoller, ketonlar, asetatlar, aromatik ve n-alkanlar kullanılmıştır. Bütün problemler poli($B_2MA\text{-co-EMA}$) (% 7:93) ve poli($B_2MA\text{-co-EMA}$) (% 87:13) kopolimerleri için $130\text{-}150^\circ\text{C}$ de kötü çözücü olduğu anlaşılmıştır.

Başka bir çalışmada IGC ile $323\text{-}343^\circ\text{K}$ sıcaklıkları arasında [(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il) metil metakrilat-ko-bütül metakrilat] kopolimerinin sorpsiyona ait ΔH_1^s entalpi, ΔG_1^s serbest enerji, entropisi ΔS_1^s , seyreltik çözelti durumunda kısmi molar serbest enerji ΔH_1^∞ , karışımın kısmi molar serbest enerjisi gibi bazı termodinamik özellikler incelenmiş, prob olarak alkoller kullanılmıştır. Ayrıca seyreltik halde problemlere ait ağırlıkça aktiflik ve Flory-Huggins etkileşim parametreleri tayin edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 1.8.'de verilmiştir. 403°K 'de çözünürlük parametresi (PDMMA-ko-BMA) eğiminden ve kaymadan sırasıyla 6.80 ve $7.80 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ olarak bulundu. Ayrıca kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı 370°K olarak bulunmuştur [69].

Yine poli[3-(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il)] metil metakrilat homopolimerinin IGC ile prob olarak alkoller, aminler ve benzen kullanılarak termodinamik özellikleri araştırılmıştır [70].

Yine aynı polimerin glisidil metakrilat ile kopolimerinin IGC ile prob olarak bir seri alkol ve hidrokarbon kullanılarak termodinamik özellikleri araştırılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir [71].

Tablo 1.8. [(2-Fenil-1,3-Dioksalan-4-İl) Metil Metakrilat-ko-Bütül Metakrilat] Kopolimerine Ait Ağırlıkça Aktiflik Katsayısı (a_1/w_1)[∞] ve Flory-Huggins Etkileşim Parametresi ($X_{1,2}$)[∞] Değerleri

Prop/T (K)	$(a_1/w_1)^\infty$					$(X_{1,2})^\infty$				
	413	423	433	443	453	413	423	433	443	453
Metanol	33.79	28.62	23.17	19.34	16.53	2.07	1.91	1.69	1.50	1.34
Etanol	33.46	26.86	21.41	17.49	15.65	2.11	1.88	1.65	1.45	1.35
1-Propanol	46.07	37.94	30.53	24.83	18.55	2.44	2.24	2.02	1.81	1.48
1-Bütanol	66.75	53.94	43.53	36.29	28.73	2.82	2.61	2.38	2.19	1.97
1-Pentanol	94.76	79.02	63.11	53.17	43.16	3.18	2.99	2.76	2.59	2.38

Aslışah AÇIKSES ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada poli(3-mezitil-2- hidroksi propil metakrilat-ko-N-Vinil-2-pirolidin)'i sentezlemiş ve polimerin yapısını ¹H- NMR ¹³C-NMR ve IR ile karakterize etmişlerdir. Tg sıcaklığı DSC, termal özelliği TGA ile ölçülmüş; invers gaz kromatografisi (IGC) tekniği kullanılarak çözücü olmayan prob-polimer sistemlerinin termodinamik özellikleri araştırılmıştır. Spesifik alıkonma hacimleri, (1/T; lnVg⁰) grafiğinden camı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon ısıları, ΔH_1^s , ΔS_1^s ve ΔG_1^s değerleri sonsuz seyreltik hali için problemlerin ağırlıkça aktiflik katsayısı (a_1/w_1)[∞], Flory-Huggins etkileşim parametresi ($X_{1,2}$), kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^∞) ve kısmi molar ısı (ΔH_1^∞) değerlerini bulmuşlardır. Flory-Huggins etkileşim parametresi değerlerinden faydalanılarak çözünürlük parametresini (δ_2) tayin etmişlerdir [72].

Yine Aslışah AÇIKSES ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada poli(3-mezitil-2- hidroksi propil metakrilat)'ı sentezlemiş, polimerin yapısını ¹H- NMR, ¹³C-NMR ve IR ile karakterize etmişlerdir. Tg sıcaklığı DSC ile termal özelliği TGA ile ölçülmüştür. Titrasyon yöntemiyle çözünürlük parametresi bulunmuş, (IGC) tekniği kullanılarak çözücü olmayan prob-polimer sistemlerinin termodinamik özellikleri araştırılmıştır [73].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Başlatıcı : AIBN (Merck) ; Kloroformda çözülüp metil alkolde kristallendirildi.

Durdurucu : Hidrokinon.

Kurutucu : Magnezyum sülfat ($MgSO_4$) , Metalik Sodyum.

Argon Gazı : Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

Reaktifler : Mezitilen, Sodyum Metakrilat, Epiklorhidrin,

Sıvı Azot : Vakum işleminde çözücülerini tutmak için vakum tuzakları soğutmada kullanıldı.

Çözücüler : Ekstraksiyon yapmak için eter , polimerizasyon işleminde 1,4- dioksan (Merck) , polimerleri çözüp çöktürme işlemleri için diklorometan (CH_2Cl_2) , n-hekzan, etil alkol kullanıldı.

Problar : Merck firmasından temin edilen n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan, metil alkol, etil alkol, propil alkol, bütil alkol, pentil alkol prob olarak kullanıldı.

Chromosorb W : Kolonda destek dolgu maddesi olarak kullanılan Chromosorb W (80-100 mesh) sigma firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadı.

Monomerler : (MOPMA) sentezlendi (5mmHg 135-140 $^{\circ}C$ 'de) damıtıldı.

(AN) hazır alındı. Eter fazına alınıp % 5'lik NaOH edilip suyla yıkandı.

2.2. Kullanılan Cihazlar

* Cam malzeme olarak; Ayırma hunisi, huni, büret, baget, pipet, beher, mezür, erlen, termometre, damlatma hunisi, üç ve dört ağızlı reaksiyon balonu, geri soğutucu, claisen damlatma balonları kullanıldı.

* Karıştırma için (Jubbo ET 401) marka magnetik karıştırıcı kullanıldı.

* Monomerin saflaştırılması için vakum destilasyonu cihazı kullanıldı.

* Kurutma işlemi için Elektro - Mag M 50 Etüv kullanıldı.

* Tartımlar için Elektronik Terazı Chyo J.L 180 model kullanıldı.

* 1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınması için JEOL 200 MHz 1H ve ^{13}C -NMR spektrometreleri (İnönü Üniv., Malatya) kullanıldı.

* IR spektrumları için MATTSON 1000 FT-IR Spektrometre (Fırat Üniv., Elazığ) kullanıldı.

* Polimerlerin TGA ve DSC eğrileri için SHIMADZU marka DSC 50 (Fırat Üniv., Elazığ) kullanıldı.

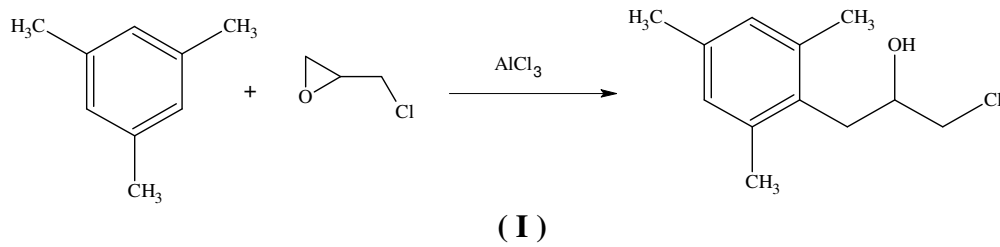
* Polimerlerin termodinamik özelliklerini incelemek için PACKARO marka 439 model Gaz Kromatografisi, FID dedektörü ve SHIMADZU marka kaydedici (Fırat Üniv., Elazığ) kullanıldı.

* Kolon dolgu maddesi hazırlamak için BIBBY – RE 100 model döner buharlaştırıcı (Fırat Üniv., Elazığ) kullanıldı.

* Civalı U monometresi (Fırat Üniv., Elazığ) kullanıldı.

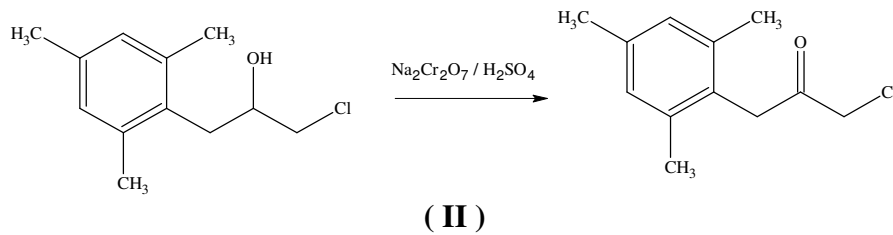
2.3. MOPMA Monomerinin Eldesi

2.3.1. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün Sentezi



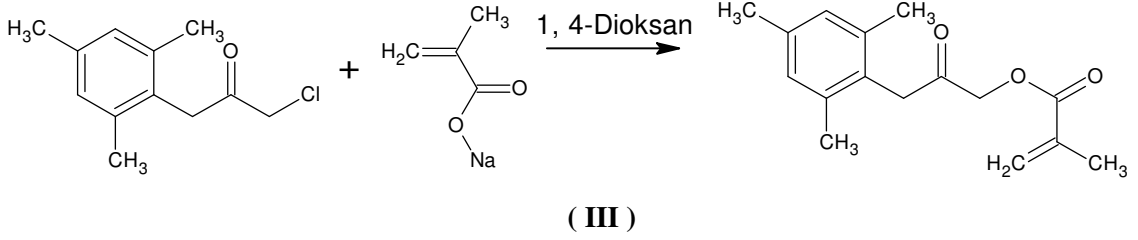
4 Ağızlı reaksiyon balona damlatma hunisi, termometre ve geri soğutucu takılarak 1700 ml mezitilen, 305.2 g (2.29 mol) susuz AlCl_3 konularak 10-15 °C'de 206.5 g (175 ml, 2.23 mol) epiklorhidrin damla damla verildi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve karışım 0 °C'deki % 15'lik HCl ile hidroliz edildi. % 5'lik NaOH ile nötrleştirildi. Dietileter ile ekstraksiyon yapılarak MgSO_4 ile kurutuldu ve dietileter döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Daha sonra vakum destilasyonu ile önce 40 mm Hg'da reaksiyona girmeyen mezitilen 70-75°C'de; ardından 5 mm Hg basınçta 145-148 °C'de 305 g klorhidrin elde edildi (% Verim: 64.35).

2.3.2. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un Sentezi



4 ağızlı balona 95 gr (0.44 mol) klorhidrin, 70.0 gr $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 43 gr su konulup mekanik karıştırıcı altında damlatma hunisi ve termometre ile tanzim edilerek 7-8 saat içerisinde 86 gr 245 mL H_2SO_4 - 100 mL su çözeltisi damla damla verildi. 20-24° C'de sıvı azot banyosu ortamında 17-18 saat aynı tempo ile karıştırmaya devam edildi. Daha sonra karışım eter ile ekstrakte edilip bir gece MgSO_4 kurutucusu ile bekletilip ertesi gün çözücüsü evaporatörde uçuruldu. Katı ürün etilalkolde tekrar kristallendirildi.

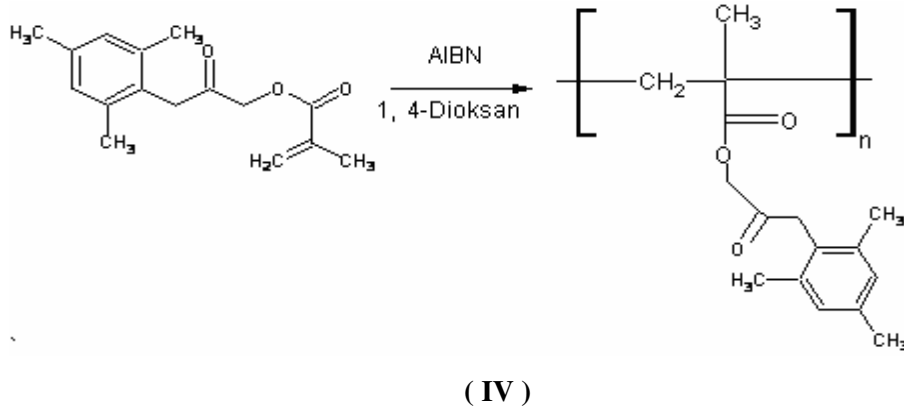
2.3.3. 3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat'ın (MOPMA) Sentezi



250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 1-Kloro-3-mezitil-aseton, Sodyum Metakrilat, 150 ml Dioxan ve katalizör olarak Tebax ve NAI ilave edildi. Polimerleşmeyi önlemek için reaksiyon ortamına az miktarda hidrokinon ilave edildi ve reaksiyon 85-90 ° C' de yaklaşık 30 saat karıştırıldı. Reaksiyon bittikten sonra organik faz eter fazına alınıp üzerine %5'lik NaOH ilave edilip suyla yıkandı. MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Dioxan ve Eter uzaklaştırıldı. Ürün vakum altında damıtıldı (5 mm-Hg'da 135-140°C).

2.4. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in Sentezi

2.4.1. MOPMA ile Poli(MOPMA)'ın Sentezi

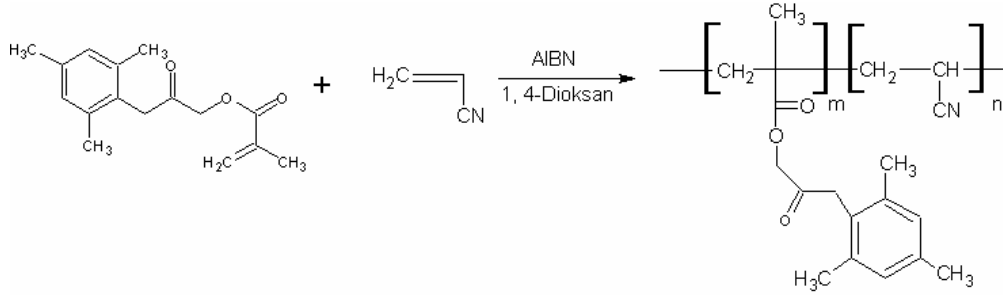


1,5 gr MOPMA (3-mezitil-2-okso propil metakrilat) bir polimerizasyon tüpüne alındı. Üzerine 0,003 gr AIBN ve 4,5 ml 1,4-dioksan ilave edildi. Polimerizasyon tüpünün içinden argon gazı geçirilerek ağzı kapatıldı. Polimerleşme, 60 ° C' ye ayarlı yağ banyosunda 22 saatte %50 dönüşümle gerçekleştirildi.

Polimerizasyon tüpü soğuduktan sonra ağzı açılarak viskoz olan karışıma akıcılık kazandırmak için birkaç damla 1,4-dioksan ilave edildi. Bu karışım, yaklaşık 10 katı kadar etanol içine damla damla ilave edilip sürekli karıştırılarak polimer çöktürüldü. Polimerizasyon tüpünün içine birkaç damla 1,4-dioksan konularak bütün polimerin alınması sağlandı. Çöktürüldükten sonra ıslaklığı giderilinceye kadar açık havada, sonra da 30-40 ° C' de vakumlu

etüvde kurutuldu. Safsızlıkların tam olarak giderilmesi amacıyla polimer tekrar 1,4-dioksanda çözüldü ve etanolde çöktürüldü. Ancak ikinci çöktürmede verim çok azaldı. Reaksiyon denklemi yukarıda verilmiştir.

2.4.2. Poli(MOPMA-ko-AN)'in Sentezi



0,612 gr Akrilonitril ve 3 gr MOPMA (3-mezitil-2- okso propil metakrilat) bir polimerizasyon tüpüne alındı. Bu karışım üzerine 0.008 gr AIBN ve 9 ml 1,4-dioksan ilave edildi. Polimerizasyon tüpünün içinden argon gazı geçirilerek ağzı kapatıldı. Polimerleşme, 60°C'ye ayarlı yağ banyosunda 26 saatte % 40 dönüşümle gerçekleştirildi.

Polimerizasyon tüpü soğuduktan sonra ağzı açılarak viskoz olan karışıma akıcılık kazandırmak için birkaç damla 1,4-dioksan ilave edildi. Bu karışım, yaklaşık 10 katı kadar Etanol içine damla damla ilave edilip sürekli karıştırılarak polimer çöktürüldü. Polimerizasyon tüpünün içine birkaç damla 1,4-dioksan konularak bütün polimerin alınması sağlandı. Çöktürüldükten sonra ıslaklığı giderilinceye kadar açık havada, sonra da 30-40 ° C' de vakumlu etüvde kurutuldu. Safsızlıkların tam olarak giderilmesi amacıyla polimer tekrar 1,4-dioksanda çözüldü ve n-Hekzan da çöktürüldü. Yine ikinci çöktürmede muhtemelen kros bağlanmalar olduğundan tekrar kopolimer elde edilemedi. Reaksiyon denklemi yukarıda verilmiştir.

2.5. Kolon Dolgu Maddesinin Hazırlanması

Elde ettiğimiz Poli(MOPMA)'tan 0,335 gr Poli(MOPMA-ko-AN) polimerinden 0,32 gr alındı. Ayrı ayrı üzerlerine 65-70 ml diklorometan (CH₂Cl₂) ilave edilerek çözününceye kadar magnetik karıştırıcıda ısıtılmadan karıştırıldı. Poli(MOPMA)'ın Üzerine 3,35 gr Poli(MOPMA-ko-AN) üzerine 3,32 gr Chromosorb W ilave edildi. Magnetik karıştırıcıda buharlaştırılıp kopolimerle kaplanmış Chromosorb W 40 °C' de hazırlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. 80 mesh' lik elekten geçirilip tartılıp saklandı. [Poli(MOPMA) 3,10 gr Poli(MOPMA-ko-AN) 3,05gr]

2.5.1. Kolonun Hazırlanışı

İç çapı 3,2 mm, boyu 1 m olan bakır borular, aseton ile yıkanıp kurutuldu. Borunun her iki ucu aletin dedektör ve enjektör ünitelerine dikkatli bir şekilde monte edildi. Kolonun bir ucu cam pamuğu ile kapatıldı. Açık olan diğer ucundan hazırlanan dolgu maddesi kolonun içerisine dolduruldu. Kolonun ucu cam pamuğu ile kapatıldı. Sonra kolon bir silindir üzerinde kıvrılarak cihaza monte edilecek hale getirildi. Artan dolgu maddesi tartıldı, böylece kolon içerisine kaç gram destek maddesi konulduğu hesaplandı. Sonra kolon bir silindir üzerinde kıvrılarak cihaza monte edilecek hale getirildi. Artan dolgu maddeleri (CH_2Cl_2) ile yıkanıp chromosorb W üzerine kaplanmış poli(MOPMA) ve poli(MOPMA-ko-AN) polimerleri temizlendi. Temizlenmiş chromosorb W etüvde 40°C 'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Yapılan hesaplamalar sonucunda poli(MOPMA) için kolonda; 0,164 gr homopolimer, 2,936 gr chromosorb W; poli(MOPMA-ko-AN) için kolonda; 0,132 gr kopolimer, 2,918 gr chromosorb W olduğu anlaşıldı.

2.5.2. Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı

Bu çalışma yapılırken Packard 430 model gaz kromatografisi aleti, FID (alev iyonlaşmalı) dedektör, Shimadzu integratör kullanıldı. Aletin taşıyıcı gaz girişine civalı "U" manometresi takıldı. Taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanıldı. Taşıyıcı gazın hızı sabit tutuldu. Çalışma süresince sabit kalan değerler:

Poli (MOPMA) için		Poli (MOPMA-ko-AN) için	
Hidrojen akış hızı	: 32 dak. / sn.	Hidrojen akış hızı	: 38 dak. / sn.
Havanın akış hızı	: 320 dak./ sn	Havanın akış hızı	: 380 dak. / sn.
Taşıyıcı gazın akış hızı	: 16 dak. / sn.	Taşıyıcı gazın akış hızı	: 19 dak. / sn

Enjeksiyonlar:

- Farklı problemler için,
- Farklı sıcaklıklarda $0,2\mu\text{l}$ enjeksiyon yapıldı.

2.5.3. Kolonun Kararlı Hale Getirilmesi

Kolonun bir ucu enjeksiyon kısmına bağlanıp diğer ucu açıkta olacak şekilde 200°C sıcaklıkta 1 gün içerisinde taşıyıcı gaz geçirilerek kolonun içerisindeki safsızlıklar uzaklaştırıldı. Sonra kolonun açık ucu, aletin dedektör ünitesine monte edildi. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları uygun çalışma sıcaklıklarına getirildi. Hidrojen, hava ve taşıyıcı gaz hızları

ayarlandı. Cihazın bu sıcaklığa erişmesi için bir süre beklendi. Dedektör sıcaklığı 120 °C'nin üzerine çıkınca hava ve hidrojen gazları açılarak dedektörün yanması sağlandı. Bu arada integratörde çalışmak istediğimiz program ayarlandı.

2.5.4. Enjeksiyonların Yapılması

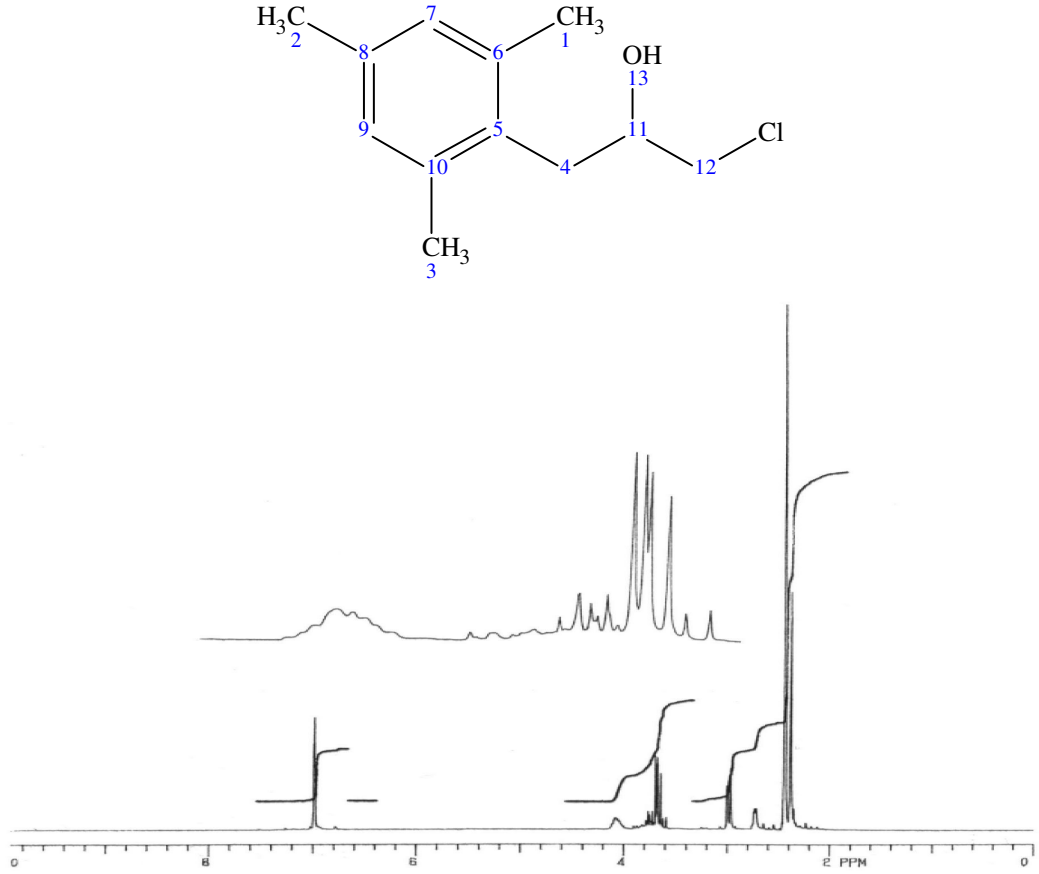
Fırın sıcaklığı ayarlanınca enjektör uygun bir çözücü ile temizlendi. Enjekte edilecek prob ile yıkandı. 50 ile 190°C arasında her 10°C'de her bir prob için 0,2 µ l enjekte edilerek alıkonma süreleri bulundu.

Elde edilen bu ürünler ve kullanılan bazı kimyasal maddeler bundan böyle aşağıda belirtildiği şekilde bahsedilecektir.

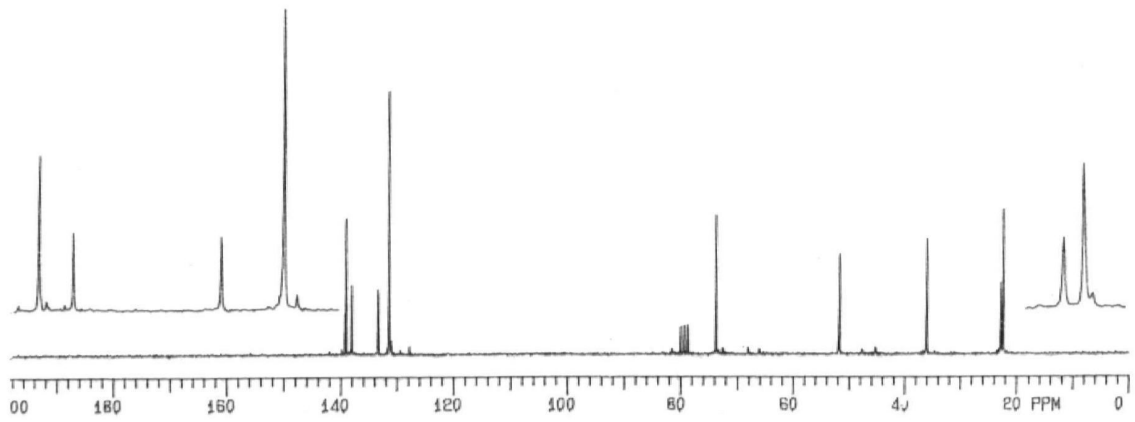
Poli(MOPMA)	: (3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat) homopolimeri.
Poli(MOPMA-ko-AN)	: (3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat-Akrilonitril) kopolimeri.
MOPMA	: (3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat).
AN	: Akrilonitril
Met.Al.	: Metil Alkol.
Et.Al.	: Etil Alkol.
Pro.Al.	: Propil Alkol.
Büt.Al.	: Bütil Alkol.
Pen.Al.	: Pentil Alkol.

3. SONUÇLAR

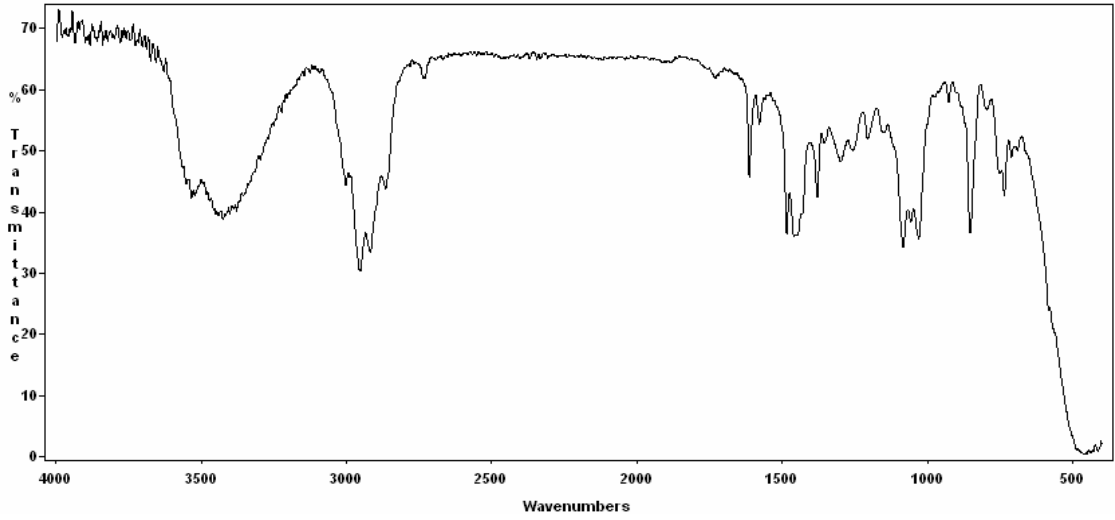
3.1. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün Karakterizasyonu



Şekil 3.1. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.2. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün ¹³C-NMR Spektrumu

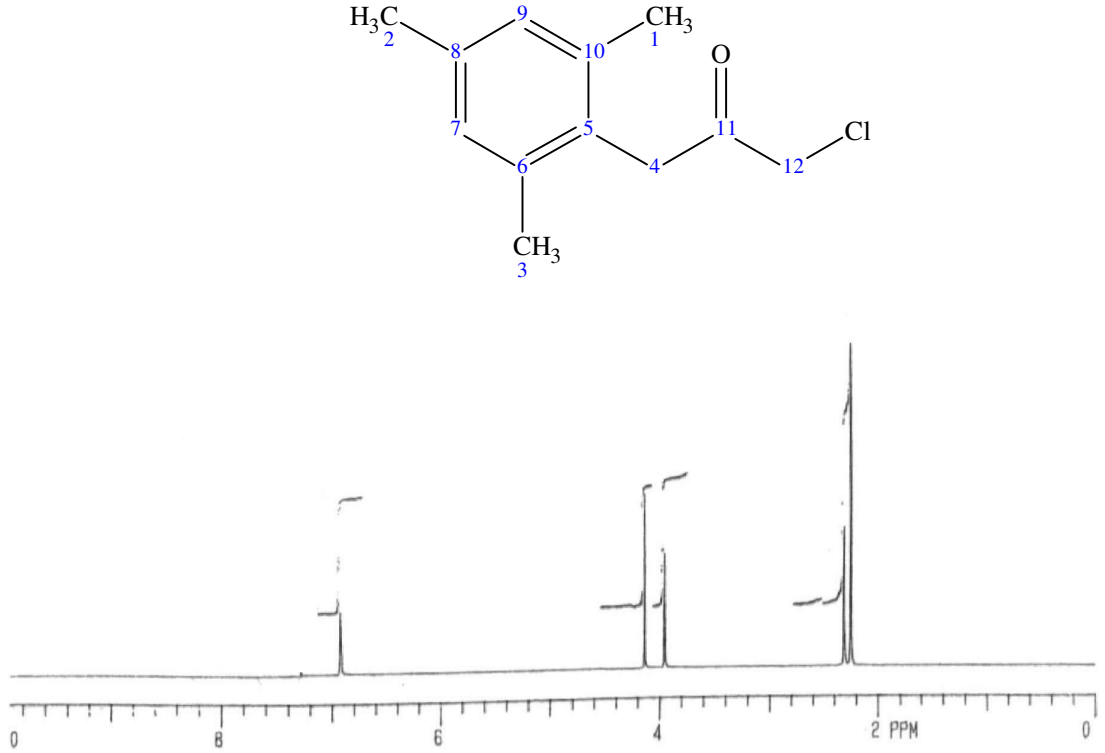


Şekil 3.3. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol'ün IR spektrumu

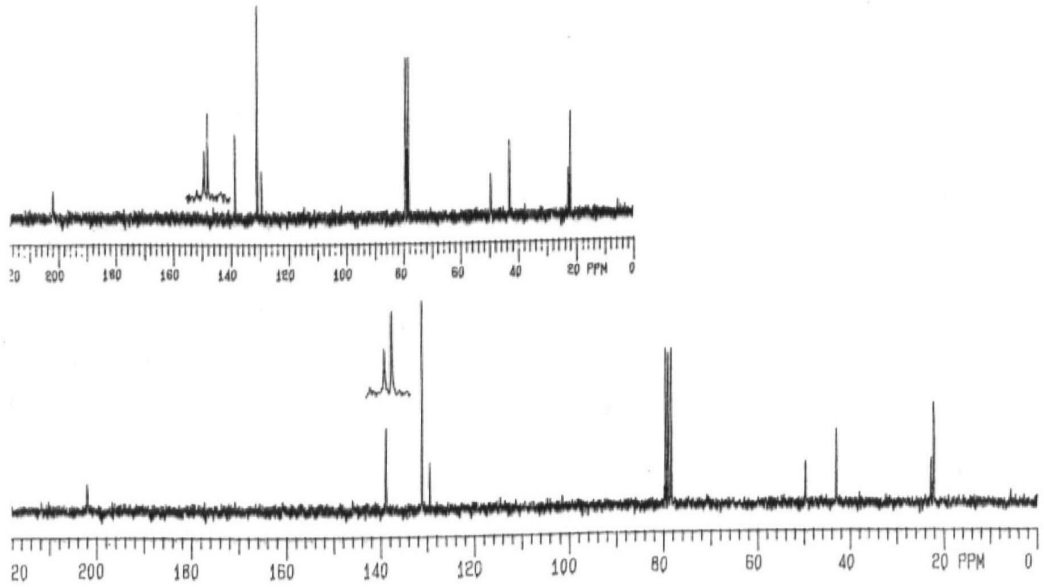
Tablo 3.1. 1-Kloro-3-mezitil-propan-2-ol bileşiğinin değerlendirilmesi.

Kapalı Formül	M _A (g/mol)	Elementel Analiz Sonuçları							
		% C	% H	% N	% S				
C ₁₂ H ₁₃ OCl	231.5	Teorik	67.76	8.06	-	-			
		DeneySEL	67.25	7.96	-	-			
% Verim : 64.21		Erime Noktası °C : sıvı							
İnfrared Sonuçları (cm⁻¹) :									
3420	O-H gerilme titreşimi								
3002-2864	Aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi								
1083-1028	C-O-C gerilme titreşimi								
852-734	C-Cl gerilme titreşimi								
¹H- NMR Sonuçları (ppm)									
H _{1,3} singlet, 6H	2.38	H ₂ singlet, 3H	2.44	H ₄ dublet, 2H	2.97				
H ₁₂ dublet, 2H	3.67	H ₁₁ multiplet, 1H	4.06	H _{7,9} singlet, 2H	6.98				
¹³C- NMR Sonuçları (ppm)									
C _{1,3}	22.51	C ₂	22.95	C ₄	36.12	C ₁₂	51.84	C ₁₁	73.77
C _{7,9}	131.38	C ₈	133.36	C ₅	138.04	C _{6,10}	139.14		

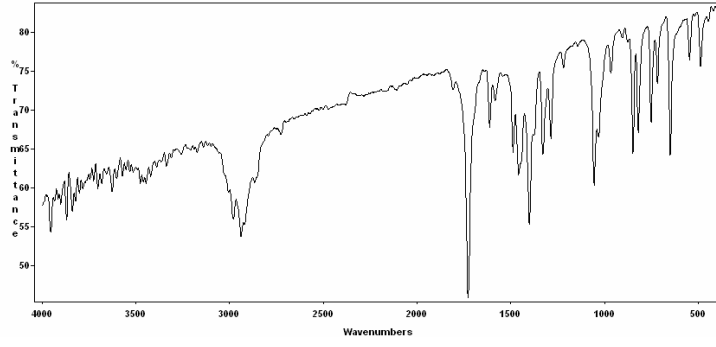
3.2. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un Karakterizasyonu



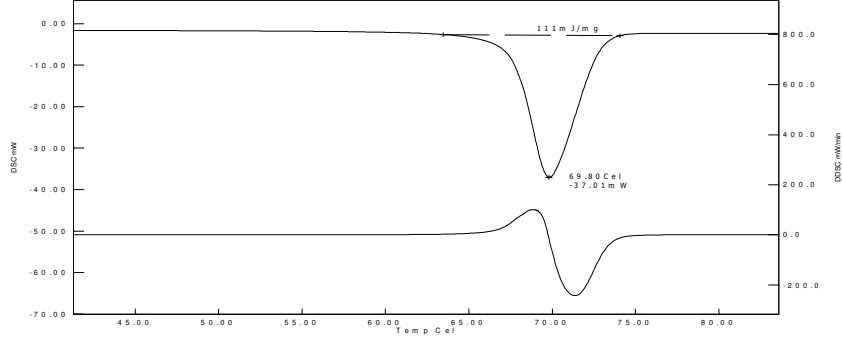
Şekil 3.4. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.5. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un ¹³C-NMR Spektrumu



Şekil 3.6. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un IR spektrumu

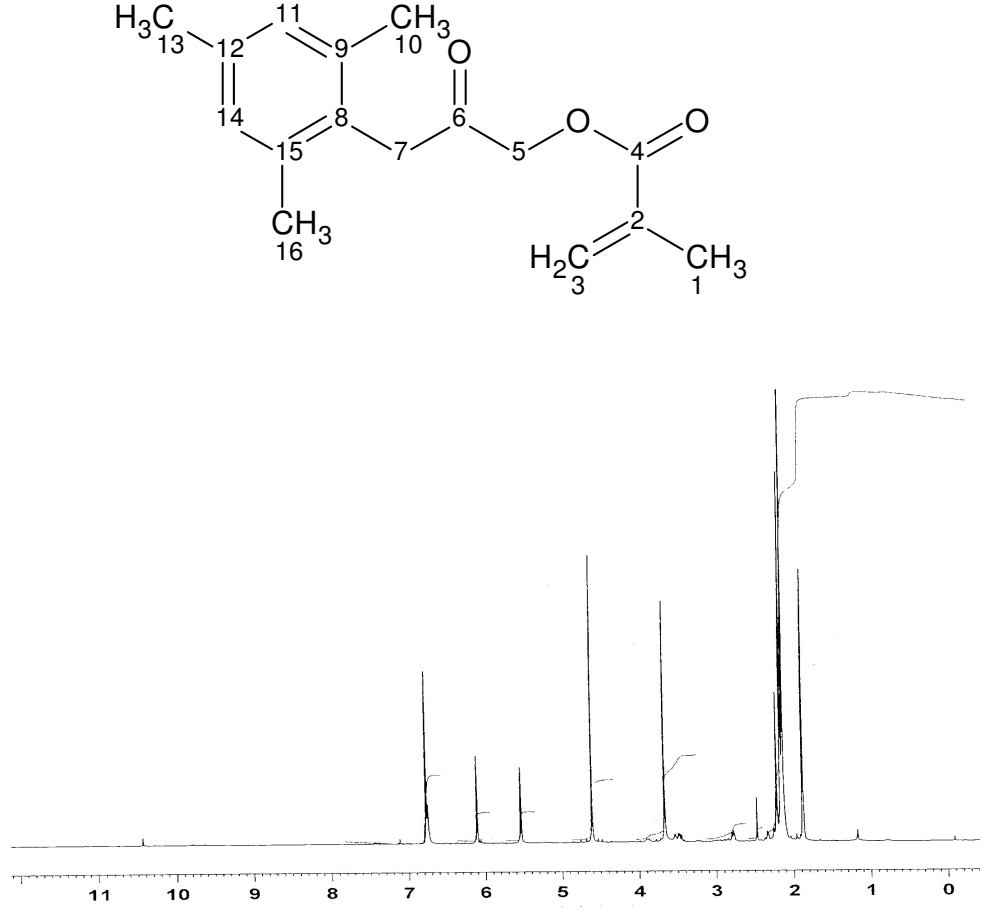


Şekil 3.7. 1-Kloro-3-mezitil-aseton'un DSC Grafiği

Tablo 3.2. 1-Kloro-3-mezitil-aseton bileşiğinin değerlendirilmesi.

Kapalı Formül	M _A (g/mol)	Elementel Analiz Sonuçları							
		% C	% H	% N	% S				
C ₁₂ H ₁₅ OCl	210.7	Teorik	68.40	7.18	-	-			
		DeneySEL	67.20	6.98	-	-			
% Verim : 69.75		Erime Noktası °C : 69.80							
İnfrared Sonuçları (cm⁻¹) :									
2979-2937	Aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi								
1727	C=O gerilme titreşimi								
750	C-Cl gerilme titreşimi								
¹H- NMR Sonuçları (ppm)									
H_{1,3} singlet, 6H	2.24	H₂ singlet, 3H	2.30	H₄ singlet, 2H	3.95				
H₁₂ singlet, 2H	4.13	H_{7,9} singlet, 2H	7.28						
¹³C- NMR Sonuçları (ppm)									
C_{1,3}	22.23	C₂	22.88	C₄	43.13	C₁₂	49.84	C₈	129.62
C_{7,9}	131.17	C_{6,10}	138.76	C₅	138.95	C₁₁	202.04		

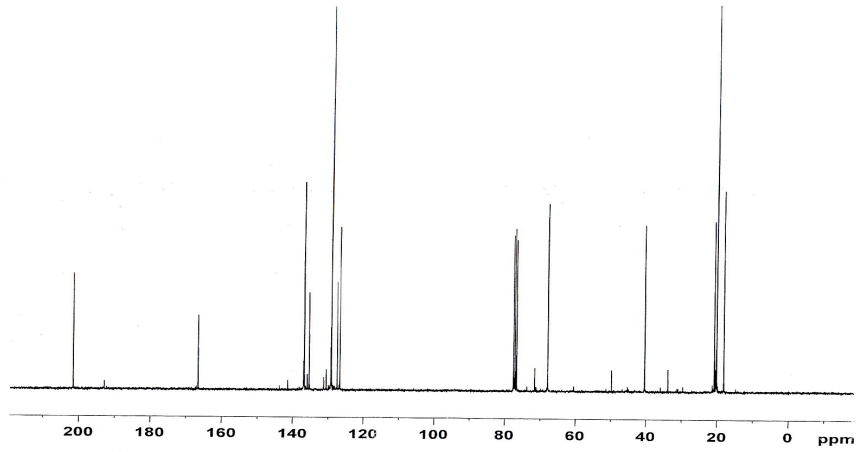
3.3. 3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat (MOPMA) Monomerinin Karekterizasyonu



Şekil 3.8. MOPMA monomerinin ¹H-NMR spekturumu

Tablo 3.3. MOPMA monomerinin ¹H-NMR spekturum değerlendirilmesi

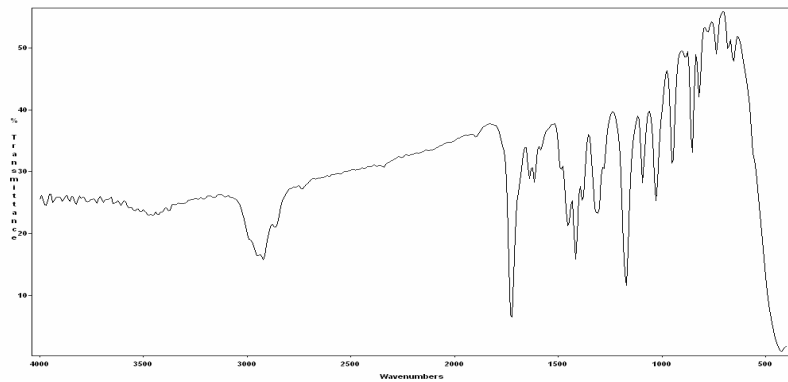
Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
1,87	1 nolu karbondaki protonlar (CH ₃)
2,12	Aromatik halkaya bağlı 10,13,16 nolu karbonlardaki protonlar CH ₃
3,66	7 nolu karbondaki CH ₂ protonları
4,45	5 nolu karbondaki CH ₂ protonları
5,53-6,1	3 nolu karbondaki =CH ₂ protonları
6,77	Aromatik halka karbonlarına bağlı protonlar



Şekil 3.9. MOPMA monomerinin ^{13}C -NMR spekturumu

Tablo 3.4. MOPMA monomerinin ^{13}C -NMR spekturum değeriendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
18,31	1 nolu karbon (CH_3)
20,31	Aromatik halkaya bağlı 10-13-16 nolu karbonlar (CH_3)
40,57	7 nolu karbo CH_2
68,06	5 nolu karbon $-\text{COCH}_2\text{O}$
77,45	çözücü piki
129	Aromatik halka karbonları (8-9-11-12-14-15 nolu karbonlar)
135,45	3 nolu karbon ($=\text{CH}_2$)
166	4 nolu karbon ($-\text{OCO}-$)
201	6 nolu karbon ($-\text{CO}-$)

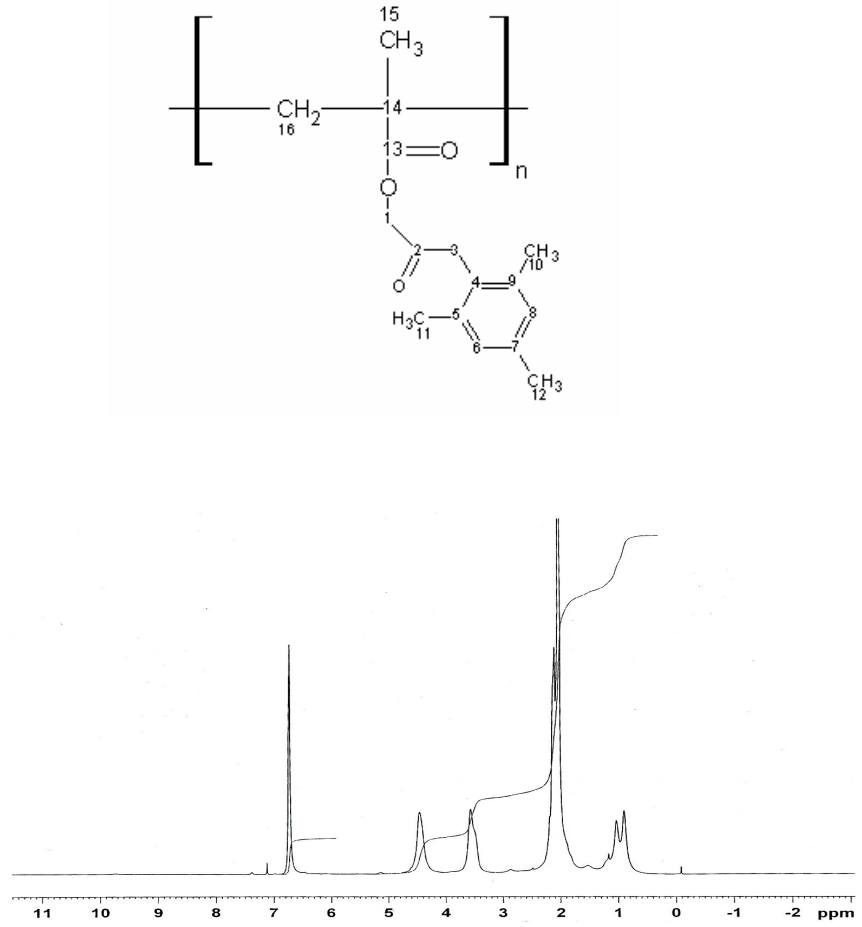


Şekil 3.10. MOPMA monomerinin IR spekturumu

Tablo 3.5. MOPMA monomerinin IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga sayısı γ (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3011	Aromatik C-H gerilme titreşimleri.
1729	Ester ve ketondaki çakışmış C=O gerilme titreşimi.
2855	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1640	Alifatik C=C çift bağ gerilme titreşimi
1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi.
1453	Aromatik C-H eğilme titreşimi
1390	Alifatik C-H eğilme titreşimi.
1380	- CH ₃ eğilme titreşimi.
1170	Asimetrik C-O gerilme titreşimi.

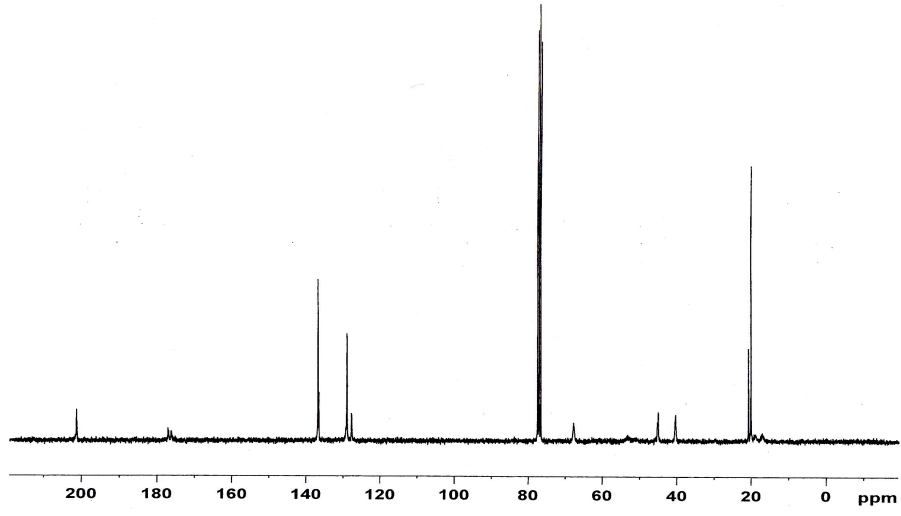
3.4. Poli(MOPMA)'ın Karakterizasyonu



Şekil 3.11. Poli(MOPMA)'ın ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.6. Poli(MOPMA)'ın ¹H-NMR spektrum değerlendirilmesi

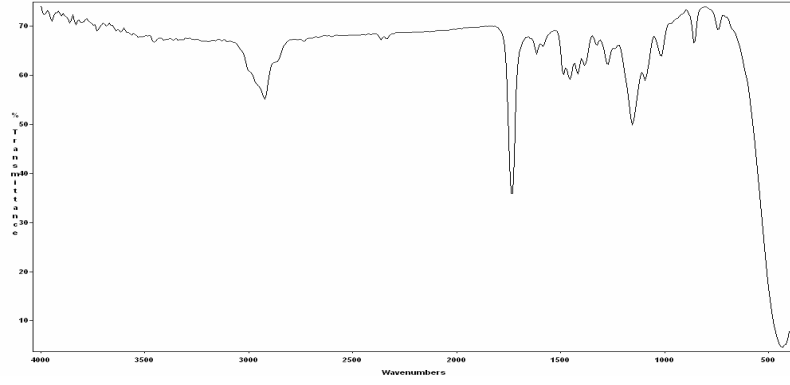
Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
0,89-1,02	Ana zincirdeki 15,16 nolu karbonlardaki CH ₂ ve CH ₃ protonları
2,01	Aromatik halkaya bağlı 10,11,12 nolu karbonlardaki protonlar CH ₃
3,56	3 nolu karbondaki CH ₂ protonları
4,45	1 nolu karbondaki -COOCH ₂ protonları
6,72	6ve 8 nolu Aromatik halka karbonlarına bağlı protonlar



Şekil 3.12. Poli(MOPMA)'ın ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 3.7. Poli(MOPMA)'ın ¹³C-NMR spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
20,29	Aromatik halkaya bağlı 10-11-12 nolu karbonlar (CH ₃)
40,53	3 nolu karbon CH ₂
68,06	1 nolu karbon CH ₂
77,59	çözücü piki
129-135	Aromatik halka karbonları (4-5-6-7-8-9 nolu karbonlar)
173	13 nolu karbon (-OCO-)
201	2 nolu karbon (-CO-)

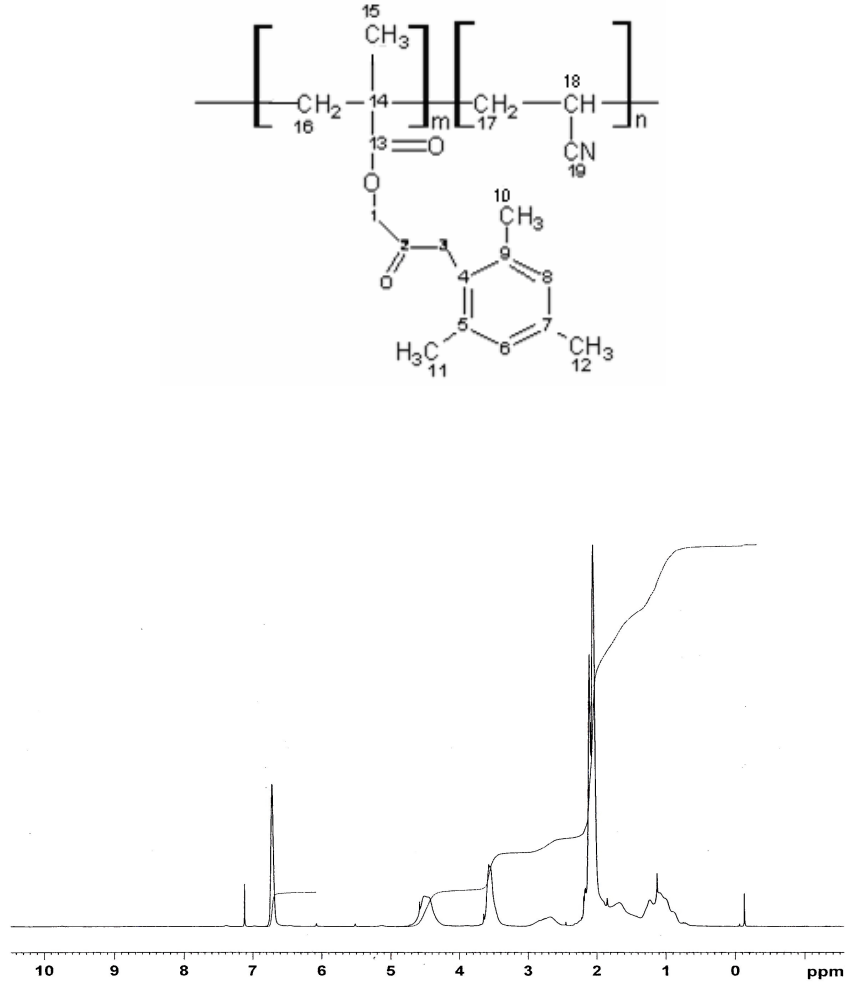


Şekil 3.13. Poli(MOPMA)'ın IR spektrumu

Tablo 3.8. Poli(MOPMA)'ın IR spektrum değerlendirmesi

Dalga sayısı γ (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3011	Aromatik C-H gerilme titreşimleri.
2855	Alifatik C-H gerilme titreşimleri.
1729	Ester ve ketondaki çakışmış C=O gerilme titreşimi.
1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi.
1453	Aromatik C-H eğilme titreşimi
1390	Alifatik C-H eğilme titreşimi.
1380	- CH ₃ eğilme titreşimi.
1170	Asimetrik C-O gerilme titreşimi.

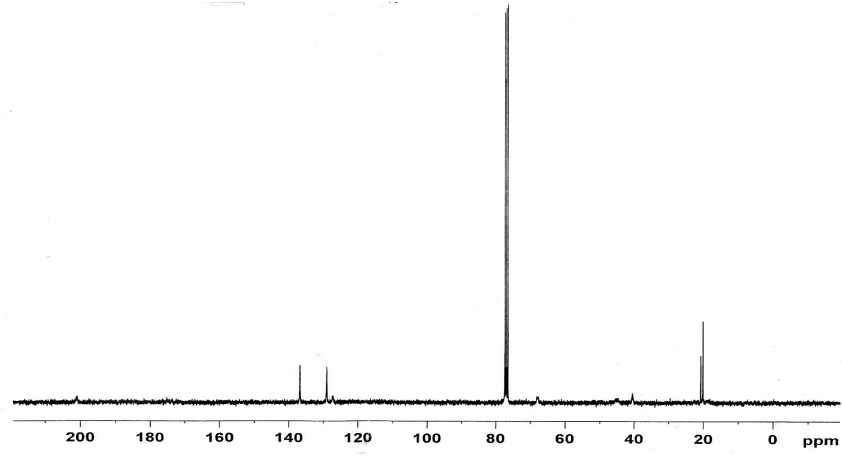
3.5. Poli(MOPMA-ko-AN)'in Karakterizasyonu



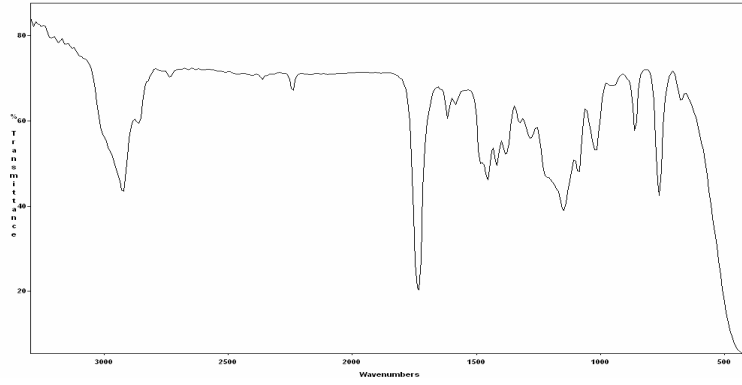
Şekil 3.14. Poli(MOPMA-ko-AN)'in ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.9. Poli(MOPMA-ko-AN)'in ¹H-NMR spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
1,22-1,87	Ana zincirdeki 15,16 nolu CH ₂ ve CH ₃ protonları
2,1	Aromatik halkaya bağlı 10,11,12 nolu CH ₃ protonları
2,17	Ana zincirdeki 18 nolu karbondaki -CHCN protonu
3,57	3 nolu karbondaki -COCH ₂ protonları
4,57	1 nolu karbondaki -COOCH ₂ protonları
6,71	6ve 8 nolu Aromatik halka karbonlarına bağlı protonlar



Şekil 3.15. Poli(MOPMA-ko-AN)'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.16. Poli(MOPMA-ko-AN)'in IR spektrumu

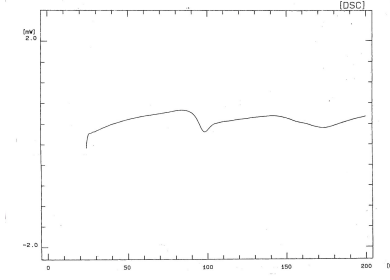
Tablo 3.10. Poli(MOPMA-ko-AN)'in IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga sayısı γ (cm^{-1})	Titreşim Türü
3011	Aromatik C-H gerilme titreşimleri.
2855	Alifatik C-H gerilme titreşimleri.
2245	-CN gerilme titreşimi
1729	Ester ve ketondaki çakışmış -C=O gerilme titreşimi.
1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi.
1453	Aromatik C-H eğilme titreşimi
1390	Alifatik C-H eğilme titreşimi.
1380	- CH ₃ eğilme titreşimi.
1170	Asimetrik C-O gerilme titreşimi.

3.6. Poli(MOPMA)'ın Termal Analiz Ölçümleri

3.6.1. DSC Ölçümü

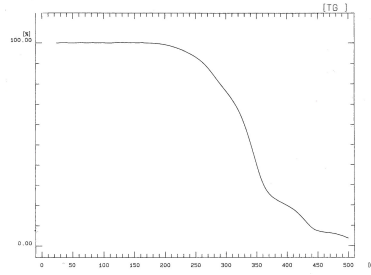
Poli(MOPMA)'tan 5mg alınarak 20 °C'dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtıldı. Eğriden Poli(MOPMA)'ın Tg değeri 93 °C olarak ölçüldü. Termogram Şekil 3.17.'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Poli(MOPMA)'ın DSC eğrisi

3.6.2. TG Ölçümü

Poli(MOPMA)'ın ağırlığının sıcaklıkla değişimini gösteren termogram (TG) Şekil 3.18'de verilmiştir. Tablo 3.11'de polimerin bozunma sıcaklığı,değişik sıcaklıklardaki % kütle kaybı değerleri, % 50 kütle kaybı, toplam kütle kaybı (%) ve artık %'si görülmektedir.



Şekil 3.18. Poli(MOPMA)'ın TG eğrisi.

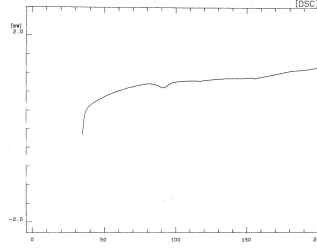
Tablo 3.11. Poli(MOPMA)'ın bozunma sıcaklığı (Tb), sonlanma sıcaklığı (Ts) ,toplam % kütle kaybı, değişik sıcaklıklardaki % kütle kaybı, %50 kütle kaybı ve artık %'si

Polimer	Tb (°C)	Ts (°C)	Değişik Sıcaklıklardaki % Kütle Kaybı				% 50 Kütle Kaybı (°C)	Toplam Kütle Kaybı (%)	Atık (%)
			300	350	400	450			
Poli(MOPMA)	193	481	23	56	79	92	337	94	6

3.7. Poli(MOPMA-ko-AN)'in Termal Analiz Ölçümleri

3.7.1. DSC Ölçümü

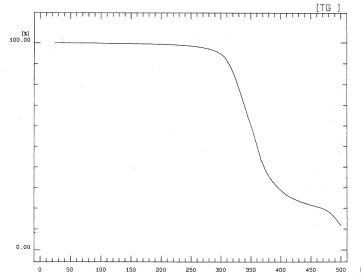
Polimerden 5mg alınarak 20 °C'dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtıldı. Eğriden Poli(MOPMA-ko-AN)'in Tg değeri 86 °C olarak ölçüldü. Termogram Şekil 3.19.'da verilmiştir.



Şekil 3.19. Poli(MOPMA-ko-AN)'in DSC eğrisi

3.7.2. TG Ölçümü

Poli(MOPMA-ko-AN)'in ağırlığının sıcaklıkla değişimini gösteren termogram (TG) Şekil 3.20.'de verilmiştir. Tablo 3.12'de kopolimerin bozunma sıcaklığı,değişik sıcaklıklardaki % kütle kaybı değerleri, % 50 kütle kaybı, toplam kütle kaybı (%) ve artık %'si görülmektedir.



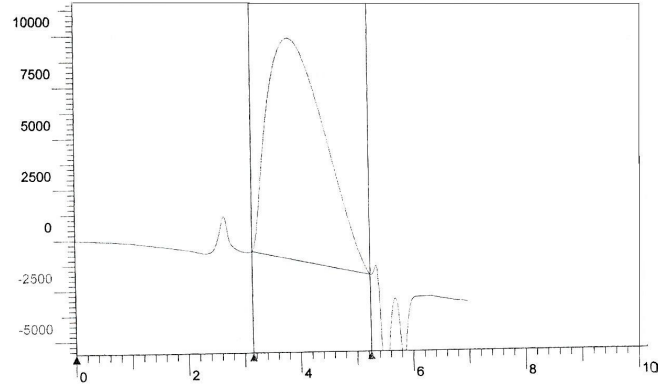
Şekil 3.20. Poli(MOPMA-ko-AN)'in TG eğrisi.

Tablo 3.12. Poli(MOPMA-ko-AN)'in bozunma sıcaklığı (Tb), sonlanma sıcaklığı (Ts), toplam % kütle kaybı, değişik sıcaklıklardaki % kütle kaybı, %50 kütle kaybı ve artık %'si

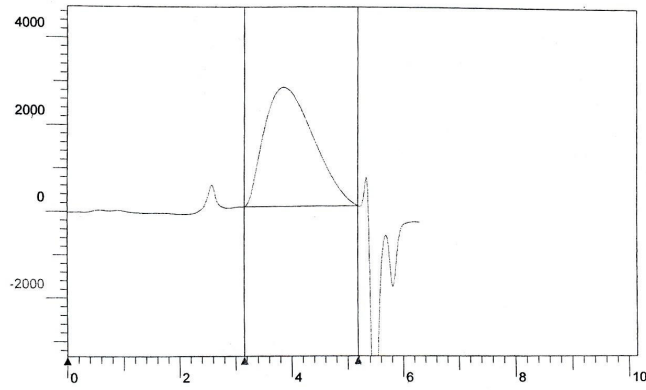
Polimer	Tb (°C)	Ts (°C)	Değişik Sıcaklıklardaki % Kütle Kaybı				% 50 Kütle Kaybı (°C)	Toplam Kütle Kaybı (%)	Atık (%)
			300	350	400	450			
Poli(MOPMA-ko-AN)	268	472	5	38	71	82	359	89	11

3.8. Poli(MOPMA) ile Poli(MOPMA-ko-AN)'in GPC Ölçümleri

Poli(MOPMA)'ın GPC eğrisi şekil 3.21.'de, Poli(MOPMA-ko-AN)'in GPC eğrisi Şekil 3.22.'de verilmiştir. Tablo 3.13.'de polimerlerin ve \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z , \bar{M}_v , \bar{D} değerleri verilmiştir.



Şekil 3.21. Poli(MOPMA)'ın GPC eğrisi



Şekil 3.22. Poli(MOPMA-ko-AN)'in GPC eğrisi

Tablo 3.13. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z , \bar{M}_v , \bar{D} değerleri

Polimer	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{D}
Poli(MOPMA)	35×10^3	74×10^3	120×10^3	73×10^3	2,13
Poli(MOPMA-ko-AN)	40×10^3	71×10^3	110×10^3	71×10^3	1,79

3.9. Element Analizinden Poli(MOPMA-ko-AN)'in Bileşiminin Tayini

Element analiz sonuçlarına göre poli(MOPMA-ko-AN)'in % bileşimleri Tablo 3.14.'te verilmiştir. Başlangıçta eşit oranlarda monomer alınarak hazırlanan kopolimerin element analizi ile bileşimi tayin edildi. Değerler Tablo 3.15.'te verilmiştir. İşlemin detayları Ek'te verilmiştir.

Tablo 3.14. Poli(MOPMA-ko-AN)'in element analiz sonuçları

% C	% H	% N	% O
70,99	7,33	2,53	19,15

Tablo 3.15. Poli(MOPMA-ko-AN)'in element analizi ile hesaplanan % bileşimleri

Poli(MOPMA-ko-AN)	% (mol)
MOPMA	66
AN	34

3.10. Polimerlerin Çözünürlük Parametresinin Titrasyon Yöntemiyle Tayin Edilmesi.

3.10.1. Poli(MOPMA)'ın Çözünürlük Parametresi Tayini

Poli(MOPMA)'ın çözünürlük parametresi alt sınırı tayini için 0,02 gr polimer bir erlene konuldu. Üzerine 6,85 gr diklorometan (CH₂Cl₂) eklendi. Sonra n-Hekzan, büret vasıtasıyla bulanıklık gözleninceye kadar damla damla ilave edildi. 7,01 gr n-Hekzan ilave edildi.

$$n_{CH_2Cl_2} = \frac{6,85}{85} = 0,08 \text{ mol.}$$

$$n_{C_6H_{14}} = \frac{7,01}{86} = 0,082 \text{ mol.}$$

$$V_{CH_2Cl_2} = \frac{85}{1,326} = 64,102 \text{ cm}^3.$$

$$V_{C_6H_{14}} = 130,243 \text{ cm}^3.$$

$$X_{CH_2Cl_2} = \frac{n_1}{n_T} = \frac{0,08}{0,08+0,082} = 0,494$$

$$X_{C_6H_{14}} = \frac{n_2}{n_T} = \frac{0,082}{0,082+0,08} = 0,506$$

$$\delta_{alt} = \frac{\delta_{CH_2Cl_2} \cdot X_{CH_2Cl_2} \cdot V_{CH_2Cl_2} + \delta_{C_6H_{14}} \cdot X_{C_6H_{14}} \cdot V_{C_6H_{14}}}{V_{CH_2Cl_2} \cdot X_{CH_2Cl_2} + V_{C_6H_{14}} \cdot X_{C_6H_{14}}}$$

$$\delta_{alt} = \frac{9,7 \cdot 0,494 \cdot 64,102 + 7,3 \cdot 0,506 \cdot 130,243}{64,102 \cdot 0,494 + 130,243 \cdot 0,506}$$

$$\delta_{alt} = 8,08 \text{ (cal / cm}^3 \text{)}^{1/2}$$

Poli(MOPMA)'ın çözünürlük parametresi üst sınırı tayini için 0,03 gr polimer bir erlene konuldu. Üzere 3,23 gr diklorometan (CH₂Cl₂) çözücüsü eklendi. Daha sonra etil alkol büret vasıtasıyla bulanıklık gözleninceye kadar damla damla ilave edildi. 0,09 gr etil alkol ilave edildi.

$$n^{CH_2Cl_2} = \frac{3,23}{85} = 0,038 \text{ mol.}$$

$$n^{C_2H_5OH} = \frac{0,09}{46} = 0,002 \text{ mol.}$$

$$V^{CH_2Cl_2} = \frac{85}{1,326} = 64,102 \text{ cm}^3 .$$

$$V^{C_2H_5OH} = \frac{46}{0,78} = 58,974 \text{ cm}^3 .$$

$$X^{CH_2Cl_2} = \frac{n_1}{n_T} = \frac{0,038}{0,038 + 0,002} = 0,95$$

$$X^{C_2H_5OH} = \frac{n_2}{n_T} = \frac{0,002}{0,002 + 0,038} = 0,05$$

$$\delta_{üst} = \frac{9,7 \cdot 0,95 \cdot 64,102 + 12,7 \cdot 0,05 \cdot 58,974}{64,102 \cdot 0,95 + 58,974 \cdot 0,05}$$

$$\delta_{üst} = 9,83 \text{ (cal / cm}^3 \text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{polimer} = \frac{\delta_{alt} + \delta_{üst}}{2} = \frac{8,08 + 9,83}{2}$$

$$\delta_{polimer} = 8,96 \text{ (cal / cm}^3 \text{)}^{1/2}$$

olarak hesaplandı.

3.10.2. Poli(MOPMA-ko-AN)'in Çözünürlük Parametresi Tayini

Poli(MOPMA-ko-AN)'in çözünürlük parametresi alt sınırı tayini için 0,02 gr polimer bir erlene konuldu. Üzerine 3,1 gr diklorometan (CH_2Cl_2) eklendi. Sonra n-Hekzan, büret vasıtasıyla bulanıklık gözleninceye kadar damla damla ilave edildi. 2,6 gr n-Hekzan ilave edildi.

$$n_{CH_2Cl_2} = \frac{3,1}{85} = 0,036 \text{ mol.}$$

$$n_{C_6H_{14}} = \frac{2,6}{86} = 0,030 \text{ mol.}$$

$$V_{CH_2Cl_2} = \frac{85}{1,326} = 64,102 \text{ cm}^3.$$

$$V_{C_6H_{14}} = 130,243 \text{ cm}^3.$$

$$X_{CH_2Cl_2} = \frac{n_1}{n_T} = \frac{0,036}{0,036+0,030} = 0,545$$

$$X_{C_6H_{14}} = \frac{n_2}{n_T} = \frac{0,030}{0,030+0,036} = 0,455$$

$$\delta_{alt} = \frac{\delta_{CH_2Cl_2} \cdot X_{CH_2Cl_2} \cdot V_{CH_2Cl_2} + \delta_{C_6H_{14}} \cdot X_{C_6H_{14}} \cdot V_{C_6H_{14}}}{V_{CH_2Cl_2} \cdot X_{CH_2Cl_2} + V_{C_6H_{14}} \cdot X_{C_6H_{14}}}$$

$$\delta_{alt} = \frac{9,7 \cdot 0,545 \cdot 64,102 + 7,3 \cdot 0,455 \cdot 130,243}{64,102 \cdot 0,545 + 130,243 \cdot 0,455}$$

$$\delta_{alt} = 8,19 \text{ (cal / cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Poli(MOPMA-ko-AN)'in çözünürlük parametresi üst sınırı tayini için 0,03 gr polimer bir erlene konuldu. Üzere 4,23 gr diklorometan (CH_2Cl_2) çözücüsü eklendi. Daha sonra etil alkol büret vasıtasıyla bulanıklık gözleninceye kadar damla damla ilave edildi. 0,11 gr etil alkol ilave edildi.

$$n^{CH_2Cl_2} = \frac{4,23}{85} = 0,05 \text{ mol.}$$

$$n^{C_2H_5OH} = \frac{0,11}{46} = 0,0024 \text{ mol.}$$

$$V^{CH_2Cl_2} = \frac{85}{1,326} = 64,102 \text{ cm}^3 .$$

$$V^{C_2H_5OH} = \frac{46}{0,78} = 58,974 \text{ cm}^3 .$$

$$X^{CH_2Cl_2} = \frac{n_1}{n_T} = \frac{0,05}{0,05 + 0,0024} = 0,954$$

$$X^{C_2H_5OH} = \frac{n_2}{n_T} = \frac{0,0024}{0,0024 + 0,05} = 0,046$$

$$\delta_{üst} = \frac{9,7 \cdot 0,954 \cdot 64,102 + 12,7 \cdot 0,046 \cdot 58,974}{64,102 \cdot 0,954 + 58,974 \cdot 0,046}$$

$$\delta_{üst} = 9,82 \text{ (cal / cm}^3 \text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{polimer} = \frac{\delta_{alt} + \delta_{üst}}{2} = \frac{8,19 + 9,82}{2}$$

$$\delta_{polimer} = 9,005 \text{ (cal / cm}^3 \text{)}^{1/2}$$

olarak hesaplandı

3.11. İnvrs Gaz Kromatografisi İle Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı sıcaklıklarda poli(MOPMA) ile kaplı dolgu maddesi içeren kolona yapılan hekzan, heptan, oktan, nonan, dekan, metil alkol, etil alkol, propil alkol, bütül alkol ve pentil alkol enjeksiyonları sonucu gözlenen alıkonma süreleri ve kolon giriş basınçları Tablo 3.16. ve 3.17.'de verilmiştir.

Tablo 3.16. Hidrokarbonların poli(MOPMA) üzerinde alıkonma süreleri (dak.), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak.)'nın sıcaklıkla değişimi (enjeksiyon hacmi 0,2µl)

t _r Değerleri							
Sıcaklık(°K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	P _i	f ₂
323	2,30	2,40	2,83	2,90	3,10	1196,3	11,84
333	2,23	2,33	2,66	2,66	3,02	1216,3	11,48
343	2,23	2,30	2,53	2,90	2,83	1233,3	11,15
353	2,22	2,30	2,45	2,83	2,76	1254,3	10,83
363	2,15	2,17	2,32	2,64	2,69	1272,3	10,53
373	2,37	2,39	2,57	2,97	3,56	1284,3	10,25
383	2,33	2,38	2,57	2,92	3,45	1288,3	9,98
393	2,38	2,45	2,64	2,93	3,56	1293,3	9,73
403	2,41	2,52	2,69	2,96	3,46	1303,3	9,49
413	2,53	2,53	2,67	2,84	3,32	1307,3	9,26
423	2,57	2,58	2,71	2,93	3,35	1313,3	9,04
433	2,66	2,67	2,74	2,96	3,35	1327,3	8,83
443	2,69	2,78	2,85	3,01	3,27	1354,3	8,61
453	2,78	2,83	2,87	2,95	3,22	1355,3	8,44

Tablo 3.17. Alkollerin poli(MOPMA) üzerinde alıkonma süreleri (dak.), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak.)'nın sıcaklıkla değişimi (enjeksiyon hacmi 0,2µl)

t _r Değerleri							
Sıcaklık(°K)	Met.Al	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pen.Al.	P _i	f ₂
323	3,20	3,32	3,45	3,80	5,87	1196,3	11,84
333	3,68	2,79	3,02	3,72	5,79	1216,3	11,48
343	2,62	2,72	3,14	3,45	5,66	1233,3	11,15
353	2,60	2,75	3,16	3,37	5,22	1254,3	10,83
363	2,31	2,40	2,66	3,38	4,39	1272,3	10,53
373	2,71	2,81	3,11	4,09	5,29	1284,3	10,25
383	2,47	2,57	2,86	3,46	4,65	1288,3	9,98
393	2,50	2,55	2,76	3,38	4,33	1293,3	9,73
403	2,54	2,62	2,81	3,23	3,97	1303,3	9,49
413	2,58	2,63	2,78	3,23	3,78	1307,3	9,26
423	2,63	2,65	2,80	3,11	3,49	1313,3	9,04
433	2,69	2,74	2,79	3,14	3,46	1327,3	8,83
443	2,73	2,87	2,93	3,13	3,41	1354,3	8,61
453	2,80	2,84	2,90	2,95	3,25	1355,3	8,44

Poli(MOPMA) için farklı sıcaklıklarda problemlerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm^3/gr) değerleri Tablo 3.18. ve 3.19.'de verilmiştir.

Tablo 3.18. Poli(MOPMA) için farklı sıcaklıklarda hidrokarbonların alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm^3/gr) değerleri

V_g^o Değerleri					
Sıcaklık °K	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan
323	5,167	5,392	6,357	6,515	6,964
333	4,723	4,865	5,555	5,555	6,296
343	4,345	4,480	4,928	5,649	5,528
353	4,035	4,181	4,453	5,145	5,008
363	3,648	3,695	3,396	4,496	4,576
373	3,790	3,825	4,114	4,760	5,691
383	3,526	3,603	3,890	4,420	5,221
393	3,412	3,513	3,785	4,201	5,104
403	3,262	3,414	3,642	4,007	4,683
413	3,255	3,255	3,642	3,653	4,272
423	3,139	3,151	3,310	3,579	4,091
433	3,074	3,086	3,166	3,420	3,872
443	2,945	3,043	3,199	3,295	3,580
453	2,890	2,942	2,984	3,068	3,348

Tablo 3.19. Poli(MOPMA) için farklı sıcaklıklarda alkollerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm^3/gr) değerleri

V_g^o Değerleri					
Sıcaklık °K	Met.Al.	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pen.Al
323	7,189	7,458	7,751	8,537	13,186
333	5,597	5,827	6,305	7,768	12,097
343	5,104	5,299	6,116	6,720	11,023
353	4,730	5,001	5,744	6,126	9,487
363	3,931	4,079	4,528	5,743	7,463
373	4,284	4,489	4,982	6,546	8,463
383	3,738	3,889	4,327	5,237	7,039
393	3,583	3,656	3,957	4,846	6,209
403	3,438	3,546	3,804	4,373	5,375
413	3,320	3,383	3,576	4,156	4,863
423	3,212	3,239	3,421	3,799	4,260
433	3,109	3,166	3,225	3,630	3,998
443	2,989	3,142	3,206	3,427	3,734
453	2,911	2,953	3,015	3,068	3,379

Farklı sıcaklıklarda poli(MOPMA-ko-AN) ile kaplı dolgu maddesi içeren kolona Hidrokarbonların ve alkollerin enjeksiyonları sonucu gözlenen alıkonma süreleri ve kolon giriş basınçları Tablo 3.20. ve 3.21.'de verilmiştir.

Tablo 3.20. Hidrokarbonların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde alıkonma süreleri (dak.), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)' nın sıcaklıkla değişimi (enjeksiyon hacmi 0,2µl)

t _r Değerleri							
Sıcaklık(°K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	P _i	f ₂
323	0,85	0,94	1,10	1,30	1,49	806,6	14,21
333	0,86	0,89	1,06	1,23	1,45	814,6	13,78
343	0,81	0,86	0,95	1,19	1,45	821,6	13,38
353	0,75	0,75	0,79	0,89	1,09	828,6	13,00
363	0,86	0,85	0,93	1,10	1,40	834,6	12,64
373	0,81	0,81	0,85	0,94	1,08	836,6	12,30
383	0,79	0,80	0,83	0,93	1,08	842,6	11,98
393	0,78	0,80	0,85	0,89	1,01	849,6	11,68
403	0,80	0,81	0,86	0,91	1,03	856,6	11,38
413	0,78	0,81	0,83	0,91	1,03	865,6	11,11
423	0,80	0,81	0,84	0,91	1,01	873,6	10,85
433	0,78	0,80	0,81	0,89	0,97	884,6	10,60
443	0,75	0,81	0,82	0,85	0,89	892,6	10,36
453	0,79	0,82	0,83	0,85	0,89	902,6	10,13

Tablo 3.21. Alkollerin poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde alıkonma süreleri (dak.), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak.)' nın sıcaklıkla değişimi (enjeksiyon hacmi 0,2µl)

t _r Değerleri							
Sıcaklık(°K)	Met.Al.	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pen.Al.	P _i	f ₂
323	1,11	1,04	1,13	1,41	1,81	806,6	14,21
333	1,05	1,02	1,12	1,17	1,61	814,6	13,78
343	0,99	1,01	1,06	1,08	1,23	821,6	13,38
353	0,88	0,94	0,89	0,93	1,04	828,6	13,00
363	1,01	0,85	1,06	1,21	1,40	834,6	12,64
373	0,95	0,90	0,96	1,16	1,32	836,6	12,30
383	0,89	0,94	1,00	1,06	1,30	842,6	11,98
393	0,88	0,91	0,92	1,10	1,36	849,6	11,68
403	0,86	0,90	0,96	1,09	1,30	856,6	11,38
413	0,86	0,89	0,92	1,05	1,19	865,6	11,11
423	0,85	0,88	0,93	1,05	1,20	873,6	10,85
433	0,85	0,85	0,89	0,97	1,14	884,6	10,60
443	0,82	0,86	0,86	0,96	1,07	892,6	10,36
453	0,81	0,83	0,88	0,96	1,02	902,6	10,13

Poli(MOPMA-ko-AN) için farklı sıcaklıklarda problemlerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm^3/gr) değerleri Tablo 3.22. ve 3.23.'de verilmiştir.

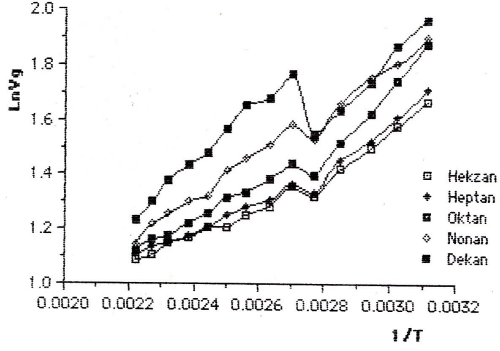
Tablo 3.22. Poli (MOPMA-ko-AN) için farklı sıcaklıklarda hidrokarbonların alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm^3/gr) değerleri

V_g^o Değerleri					
Sıcaklık °K	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan
323	2,999	3,317	3,881	4,587	5,528
333	2,875	2,974	3,542	4,112	4,497
343	2,540	1,697	2,980	4,732	4,548
353	2,199	2,199	2,310	2,643	3,216
363	2,297	2,355	2,590	3,061	3,916
373	2,119	2,119	2,223	2,460	2,826
383	1,955	1,981	2,054	2,302	2,674
393	1,825	1,873	1,991	2,083	2,365
403	1,776	1,798	1,910	2,020	2,287
413	1,634	1,697	1,739	1,907	2,158
423	1,587	1,607	1,666	1,805	2,004
433	1,468	1,505	1,524	1,674	1,825
443	1,338	1,446	1,464	1,517	1,589
453	1,341	1,393	1,409	1,443	1,512

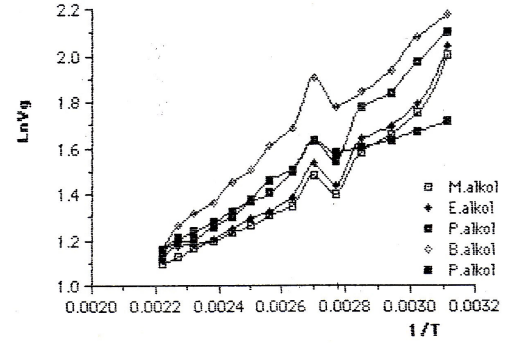
Tablo 3.23. Poli(MOPMA-ko-AN) için farklı sıcaklıklarda alkollerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm^3/gr) değerleri

V_g^o Değerleri					
Sıcaklık(°K)	Met. Al.	Et. Al.	Pro. Al.	Büt. Al.	Pen. Al.
323	3,917	3,670	3,987	4,977	6,176
333	3,510	3,409	3,744	3,911	5,387
343	3,105	3,167	3,326	3,388	3,859
353	2,588	2,050	2,616	2,728	3,061
363	2,798	2,650	2,944	2,370	3,892
373	2,487	2,355	2,513	3,034	3,469
383	2,203	3,327	2,475	2,630	3,257
393	2,060	3,131	2,154	2,576	3,185
403	1,910	1,999	2,131	2,419	2,887
413	1,802	1,865	1,927	2,200	2,493
423	1,686	1,746	1,845	2,084	2,382
433	1,599	1,599	1,674	1,825	2,145
443	1,464	1,535	1,535	1,713	1,910
453	1,375	1,409	1,494	1,630	1,732

Şekil 3.23. ve 3.24.'de poli(MOPMA)'ın sıcaklığın fonksiyonu olarak verilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden camısı geçiş sıcaklığını tayin etmek için $(1/T; \ln V_g^0)$ değerleri grafiğe alındı.

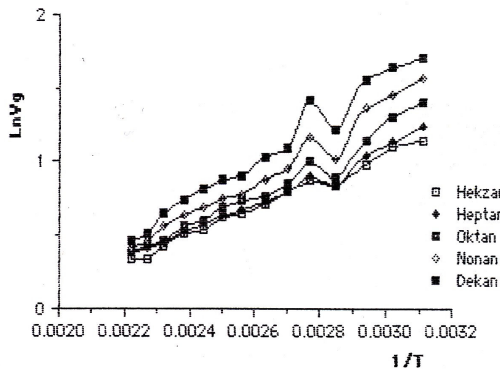


Şekil 3.23. [Hidrokarbon-Poli(MOPMA)] sistemleri için alıkonma diyagramı

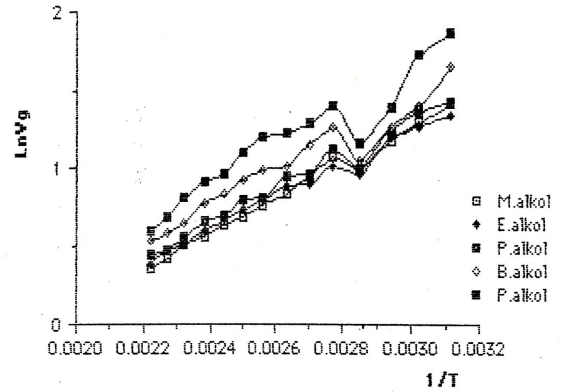


Şekil 3.24. [Alkol-Poli(MOPMA)] sistemleri için alıkonma diyagramı

Şekil 3.25 ve 3.26'da poli(MOPMA-AN) kopolimerini sıcaklığın fonksiyonu olarak verilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden camısı geçiş sıcaklığını tayin etmek için $(1/T; \ln V_g^0)$ değerleri grafiğe alındı.



Şekil 3.25. [Hidrokarbon-Poli(MOPMA-ko-AN)] sistemleri için alıkonma diyagramı



Şekil 3.26. [Alkol-Poli(MOPMA-ko-AN)] sistemleri için alıkonma diyagramı

Tablo 3.24. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in camısı geçiş sıcaklık değerleri

Polimer	T_g (°C)
Poli(MOPMA)	88
Poli(MOPMA-ko-AN)	78

Camsı geçiş sıcaklığı altında problemlerin poli(MOPMA) ve poli(MOPMA-ko-AN) üzerindeki adsorpsiyon ısıları, doğruların eğiminden faydalanılarak bulundu. Bu değerler Tablo 3.25.'de verildi.

Tablo 3.25. Problemlerin poli(MOPMA) ve poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde (323-353) °K arasında ΔH_a adsorpsiyon ısıları

ΔH_a (kal/mol)		
Problar	Poli(MOPMA)	Poli (MOPMA-ko-AN)
Hekzan	-5159	-4569
Heptan	-6041	-4915
Oktan	-6238	-4991
Nonan	-8215	-6289
Dekan	-8448	-7275
Metil Alkol	-5464	-5432
Etil Alkol	-6452	-6574
Propil Alkol	-8060	-7029
Bütül Alkol	-8684	-6808
Pentil Alkol	-9203	-6092

Tablo 3.26. Problemlerin poli(MOPMA) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi

ΔH_1^s (kal/mol)										
Prob	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	Met.Al	Et.Al	Pro.Al	Büt.Al	Pen.Al
(Kal/mol)	-1429	-1100	-1153	-1678	-1789	-2092	-2295	-3826	-2679	-4394

Tablo 3.27. Problemlerin poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi

ΔH_1^s (kal/mol)										
Prob	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	Met.Al	Et.Al	Pro.Al	Büt.Al	Pen.Al
(Kal/mol)	-1781	-1623	-1443	-2052	-2251	-2542	-1414	-1875	-2082	-1684

Tablo 3.28. Probların poli(MOPMA) üzerinde ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi

ΔG_1^s (kal/mol)										
T(°K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	Met.Al	Et.Al	Pro.Al	Büt.Al	Pen.Al
373	3133,1	3014,6	2863,5	2669,6	2460,2	3775,6	3741,9	3197,6	2839,8	2521,0
383	3272,1	3140,9	2982,9	2797,5	2591,8	3980,6	3674,1	3390,6	3085,7	2728,8
393	3383,2	3242,7	3082,1	2910,2	2977,2	4117,6	3818,3	3548,9	3226,9	2898,0
403	3505,3	3348,5	3191,4	3022,2	2814,2	4255,5	3939,9	3670,8	3391,2	3087,3

Tablo 3.29. Probların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi

ΔG_1^s (kal/mol)										
T(°K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	Met.Al	Et.Al	Pro.Al	Büt.Al	Pen.Al
373	3564,1	3452,3	3319,7	3158,8	2979,1	4178,7	3949,9	3704,8	3409,7	3181,9
383	3720,9	3596,1	3468,9	3293,9	3101,0	4382,9	4064,9	3815,8	3609,9	3315,3
393	3871,8	3733,8	3583,8	3458,1	3277,9	4549,8	4239,8	4023,9	3720,3	3419,3
403	3992,1	3861,5	3708,2	3570,6	3388,1	4726,1	4398,9	4134,9	3865,4	3584,9

Tablo 3.30. Probların poli(MOPMA) üzerinde ΔS_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi

ΔS_1^s (kal/mol)										
T(°K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	Met.Al	Et.Al	Pro.Al	Büt.Al	Pen.Al
373	-24,21	-21,83	-21,32	-23,01	-22,55	-31,15	-30,61	-37,28	-29,28	36,71
383	-24,63	-21,92	-21,38	-23,15	-22,65	-31,40	-30,85	-37,30	-29,80	-36,83
393	-24,23	-21,84	-21,34	-23,13	-22,49	-31,28	-30,81	-37,16	-29,74	-36,73
403	-24,23	-21,84	-21,34	-23,09	-22,61	-31,19	-30,63	-36,83	-29,82	-36,75

Tablo 3.31. Probların poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde ΔS_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi

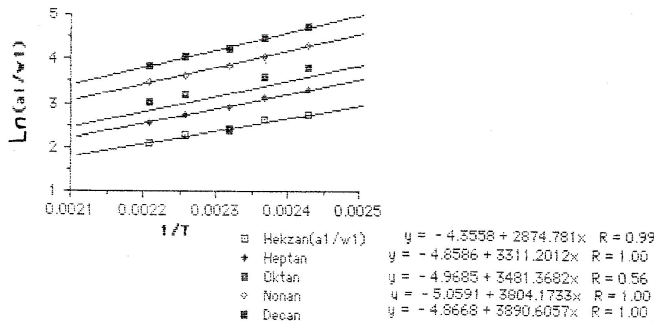
ΔS_1^s (kal/mol)										
T(°K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	Met.al	Et.Al	Pro.Al	Büt.Al	Pen.Al
373	-28,37	-26,93	-28,28	27,64	-27,76	-35,66	-28,47	-29,60	29,15	-25,84
383	-28,43	-26,99	-25,38	-27,64	-27,66	-35,80	-28,31	-29,42	-29,42	-25,84
393	-28,47	-27,09	-25,32	-27,76	-27,84	-35,76	-28,49	-29,72	-29,22	-25,72
403	-28,37	-26,95	-25,30	-27,62	-27,70	-35,70	-28,55	-29,52	-29,22	-25,88

Tablo 3.32. Sonsuz seyreltik halde problemlerin poli(MOPMA) üzerinde ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi $(X_{1,2})$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi

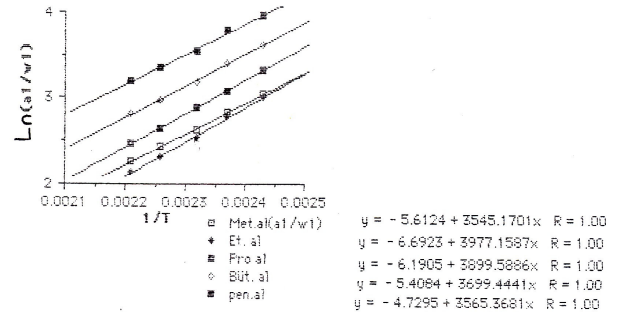
$(a_1/w_1)^\infty$						$X_{1,2}$				
Sıcaklık(°K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan
413	13,24	23,47	39,10	64,52	96,39	1,08	1,66	2,18	2,69	3,09
423	11,25	19,40	31,66	50,07	74,54	0,92	1,47	1,97	2,43	2,83
433	9,55	16,04	26,17	40,45	59,33	0,75	1,28	1,78	2,21	2,59
443	8,33	13,32	21,26	32,87	49,09	0,62	1,09	1,56	2,00	2,40
453	7,17	11,39	17,99	27,99	40,74	0,47	0,94	1,40	1,84	2,21
Sıcaklık(°K)	Met.Al.	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pen.Al.	Met.Al.	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pen.Al.
413	19,53	18,80	25,76	34,85	48,92	1,53	1,53	1,85	2,17	2,52
423	15,77	18,00	20,41	28,25	40,99	1,31	1,30	1,61	1,95	2,34
433	12,90	11,90	16,66	22,30	32,68	1,10	1,07	1,40	1,71	2,11
443	10,74	9,41	13,09	18,11	26,63	0,91	0,83	1,16	1,50	1,90
453	8,92	7,95	11,01	15,74	22,75	0,73	0,67	0,99	1,36	1,73

Tablo 3.33. Sonsuz seyreltik halde problemlerin poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi $(X_{1,2})$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi

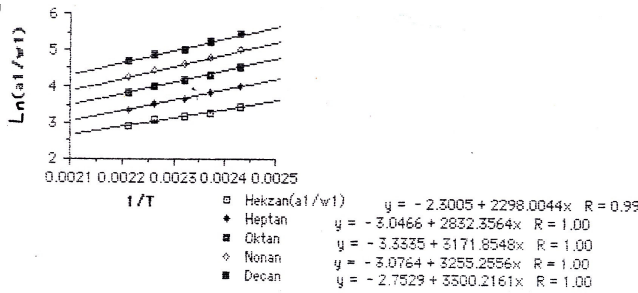
$(a_1/w_1)^\infty$						$X_{1,2}$				
Sıcaklık(°K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Dekan
413	26,38	45,02	77,26	123,58	190,81	1,77	2,32	2,86	3,34	3,78
423	22,28	38,04	62,90	99,29	157,12	1,60	2,15	2,65	3,12	3,54
433	19,97	32,89	54,36	82,64	125,88	1,49	2,00	2,50	2,93	3,34
443	18,33	28,02	45,29	71,39	110,61	1,41	1,84	2,32	2,77	3,21
453	15,44	24,06	38,10	59,51	90,22	1,24	1,69	2,15	2,60	3,01
Sıcaklık(°K)	Met.Al.	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pen.Al.	Met.Al.	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pen.Al.
413	35,97	34,10	47,81	65,84	95,41	2,14	2,12	2,47	2,80	3,19
423	30,05	27,84	37,84	51,50	73,31	1,95	1,91	2,23	2,56	2,92
433	25,08	23,56	32,10	44,36	60,90	1,77	1,75	2,06	2,40	2,73
443	21,92	19,26	27,34	36,23	52,05	1,62	1,55	1,90	2,20	2,56
453	18,89	16,67	22,23	29,62	44,38	1,48	1,41	1,69	1,99	2,40



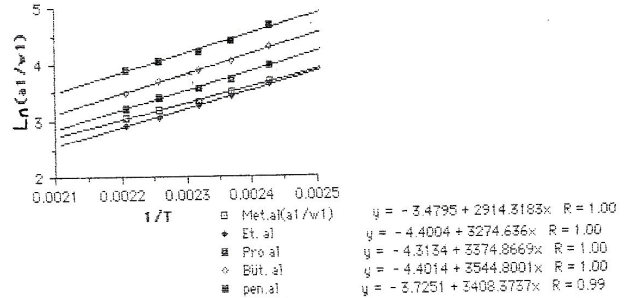
Şekil 3.27. [Hidrokarbon-Poli(MOPMA)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.28. [Alkol-Poli(MOPMA)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.29. [Hidrokarbon-Poli(MOPMA-ko-AN)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.30. [Alkol-Poli(MOPMA-ko-AN)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi

Sonsuz seyreltik halde poli(MOPMA) ve poli(MOPMA-ko-AN) prob sistemleri için ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi (X), kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) , ağırlıkça aktiflik katsayısı 413-453 °K sıcaklıkla değişimini gösteren $(1/T; \ln(a_1/w_1)^\infty)$ grafiklerinden ve poli(MOPMA) için Şekil 3.27. ve 3.28.de elde edilen, poli(MOPMA-ko-AN) için Şekil 3.29. ve 3.30.'da elde edilen doğruların eğimlerinden sonsuz seyreltik halde karışımların kısmi molar entalpileri hesaplandı.

Tablo 3.34. Sonsuz seyreltik halde problemlerin poli(MOPMA) üzerinde kısmi molar entalpi (ΔH_1^∞) ile kısmi serbest enerjileri (ΔG_1^∞)'nin sıcaklıkla değişimi

Poli(MOPMA)						
ΔH_1^∞ (cal/mol)		ΔG_1^∞ (cal/mol)				
		413	423	433	443	453
Hekzan	5692	2120	2035	1940	1866	1773
Heptan	6555	2590	2492	2387	2279	2190
Oktan	6892	3009	2904	2809	2691	2601
Nonan	7532	3420	3289	3183	3074	2999
Dekan	7703	3749	3623	3513	3427	3337
Metil Al.	7019	2349	2318	2200	2090	1970
Etil Al.	7874	2408	2277	2130	1973	1866
Propil Al.	7721	2666	2534	2420	2264	2160
Bütil Al.	7324	2914	2808	2671	2550	2481
Pentil Al.	7059	3192	3121	3000	2889	2812

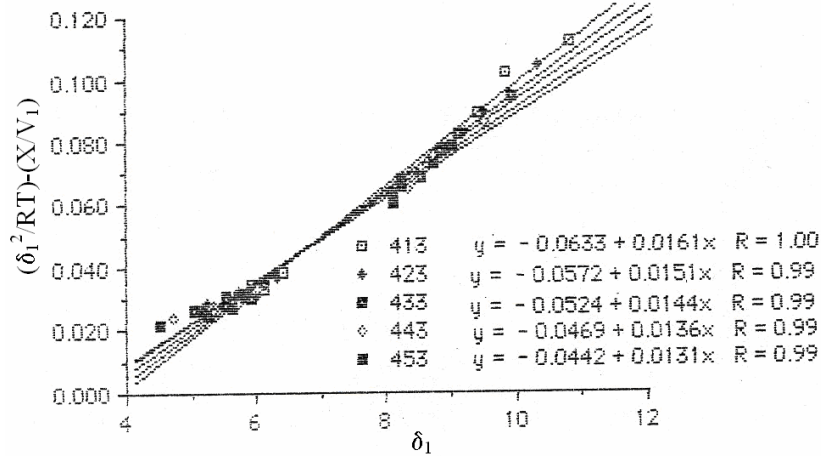
Tablo 3.35. Sonsuz seyreltik halde problemlerin poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde kısmi molar entalpi (ΔH_1^∞) ile kısmi serbest enerjileri (ΔG_1^∞)'nin sıcaklıkla değişimi

Poli(MOPMA-ko-AN)						
ΔH_1^∞ (cal/mol)		ΔG_1^∞ (cal/mol)				
		413	423	433	443	453
Hekzan	4550	2685	2608	2576	2560	2464
Heptan	5607	3124	3058	3005	2934	2862
Oktan	6279	3567	3481	3437	3356	3277
Nonan	6445	3952	3865	3798	3757	3678
Dekan	6534	4309	4223	4160	4142	4052
Metil Al.	5769	2940	2860	2772	2718	2644
Etil Al.	6484	2896	2796	2718	2604	2532
Propil Al.	6682	3174	3054	2985	2912	2791
Bütil Al.	7019	3436	3313	3263	3160	3050
Pentil Al.	6750	3740	3609	3536	3479	3414

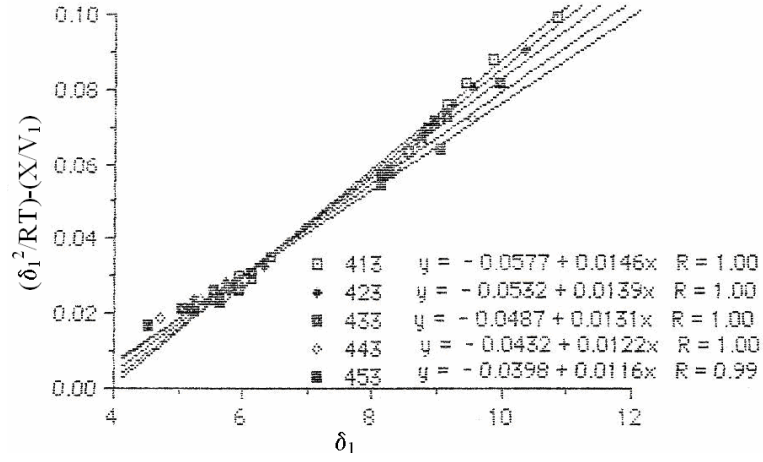
Elde edilen $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ değerleri Tablo 3.36.'da verilmiştir. Bu değerlerden faydalanarak poli(MOPMA) ile poli(MOPMA-ko-AN)'in (413-453) °K arasında $\delta_1 \rightarrow (\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ grafikleri Şekil 3.31. ve Şekil 3.32.de verilmiştir. Grafikten elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından polimerlerin çözünürlük parametreleri bulundu. Değerler Tablo 3.37.'de verilmiştir.

Tablo 3.36. Poli(MOPMA) ve poli(MOPMA-ko-AN)'in (413-453)°K'deki $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ değerleri

Poli(MOPMA) $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$					Poli(MOPMA-AN) $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$						
T(°K)	413	423	433	443	453	T(°K)	413	423	433	443	453
Hekzan	0,0282	0,0258	0,0234	0,0209	0,0186	Hekzan	0,0289	0,0216	0,0190	0,0164	0,0143
Heptan	0,0315	0,0294	0,0273	0,0252	0,0231	Heptan	0,0278	0,0256	0,0233	0,0212	0,0191
Oktan	0,0281	0,0265	0,0248	0,0233	0,0216	Oktan	0,0246	0,0229	0,0211	0,0195	0,0180
Nonan	0,0256	0,0338	0,0319	0,0300	0,0280	Nonan	0,0325	0,0305	0,0285	0,0264	0,0246
Dekan	0,0302	0,0288	0,0273	0,0257	0,0242	Dekan	0,0272	0,0256	0,0240	0,0223	0,0209
Metil Al.	0,1087	0,0100	0,0916	0,0830	0,0746	Metil Al.	0,0968	0,0879	0,0793	0,0701	0,0614
Etil Al.	0,0936	0,0863	0,0793	0,0725	0,0651	Etil Al.	0,0853	0,0790	0,0702	0,0632	0,0557
Propil Al.	0,0860	0,0800	0,0740	0,0685	0,0625	Propil Al.	0,0793	0,0734	0,0671	0,0609	0,0555
Bütil Al.	0,0796	0,0745	0,0699	0,0652	0,0600	Bütil Al.	0,0738	0,0691	0,0638	0,0591	0,0546
Pentil Al.	0,0747	0,0700	0,0659	0,0618	0,0575	Pentil Al.	0,0693	0,0654	0,0610	0,0567	0,0525



Şekil 3.31. (413-453)°K arasında poli(MOPMA) için (δ_1) karşı $(\delta_1^2/R.T)-(X/V_1)$ değerlerinin değişimi



Şekil 3.32. (413-453)^oK arasında poli(MOPMA-ko-AN) için (δ_1) karşı $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ değerlerinin değişimi

Tablo 3.37. Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN) için (413-453)^oK arasındaki çözünürlük parametreleri δ_2 (kal/cm^3)^{1/2}

Poli(MOPMA)			Poli(MOPMA-ko-AN)		
δ_2			δ_2		
Sıcaklık (^o K)	Eğim	Kayma	Sıcaklık (^o K)	Eğim	Kayma
413	6,58	7,19	413	5,97	6,87
423	6,32	6,92	423	5,82	6,68
433	6,17	6,70	433	5,62	6,46
443	5,96	6,41	443	5,35	6,16
453	5,87	6,29	453	5,20	5,97

4. TARTIŞMA

Yapılarında heteroatom bulunduran halkalı bileşikler ve türevlerinin günümüzde gerek zirai gerekse tıp alanında kullanıldığı bilinmektedir. Benzofuran, diğer adıyla kumaron ve türevleri birçok alanda hayatımıza girmiştir. α -Haloketonlar heterohalkalı bileşiklerin sentezi için vazgeçilmez çıkış maddelerindedir. Metakrilat esterleri ise hem hidrofilik (ester) hem de hidrofobik grup içerdiklerinden endüstride ve tıpta geniş kullanım alanına sahiptirler. Geniş bir uygulama alanı olan akrilatların homo ve kopolimerleri üzerinde son yıllarda oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır. Monomerlere yeni fonksiyonel gruplar bağlayarak elde edilen polimerler değişik uygulama alanlarında kullanılabilirler. Akrilonitril özellikle plastik, elyaf gibi maddelerin yapımında kullanılan, ayrıca tıpta ve endüstride geniş kullanım alanına sahip bir maddedir. Akrilonitril üzerinde son yıllarda pek çok çalışma yapılmıştır.

1-kloro-3-mezitil propan bileşiği mezitilenle $AlCl_3$ katalizörü kullanılarak klorhidrin bileşiği sentezlendi (I). Klorhidrin sıvı azot ortamında 20-24 saat $Na_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 ile etkileşmesinden ve daha sonra $MgSO_4$ kurutucusu ile kurutulduktan sonra 1-Kloro-3-mezitil-aseton bileşiği elde edildi (II). 1-Kloro-3-mezitil-aseton bileşiği Dioksan ortamında Sodium Metakrilat etkileştirildikten sonra %5'lik NaOH ile yıkandı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra Ürün (5 mm Hg'da 135-140°C) de vakum altında damıtıldı ve 3-mezitil-2-okso propil metakrilat monomeri elde edildi (III). IR spektrumundaki, 3011 cm^{-1} 'deki aromatik -C-H gerilme titreşimi, 1729 cm^{-1} 'deki ester ve ketondaki -C=O gerilme titreşimi, 1640 cm^{-1} 'deki alifatik -C=C- gerilme titreşimi, 1614 cm^{-1} 'deki aromatik -C=C- gerilme titreşim bandları; 1H -NMR spekturumunda 2,12 ppm deki aromatik halkaya bağlı CH_3 protonları, 5,53 ppm de görülen = CH_2 protonları, 6,77 ppm deki aromatik halka karbonları; ^{13}C -NMR spekturumundaki, 68,06 ppm de görülen - OCH_2O - karbonu, 129 ppm deki aromatik halka karbonları, 135,42 ppm deki = CH_2 karbonu, 166 ppm deki - OCO - karbonu (MOPMA) için karakteristik piklerdir. ^{13}C -NMR spekturumunda hem keton hemde ester grubundaki karbonun sinyalinin ayrı ayrı görülmesi monomerin IR spekturumunda ester ve ketondaki karbonil pikinin çakıştığını göstermektedir.

3-mezitil-2-okso propil metakrilat monomeri (MOPMA) 1,4-dioksan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak 60°C'de yağ banyosunda 20 saatte % 55 dönüşümle homopolimeri Poli(MOPMA) sentezlendi (IV). Sentezlenen homopolimerin yapısı IR ve 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spekturumları ile karakterize edildi.

IR spektrumundaki 3011 cm^{-1} 'deki aromatik -C-H gerilme titreşimi, MOPMA monomeride olduğu gibi 1729 cm^{-1} 'deki ester ve ketondaki çakışık -C=O gerilme titreşiminin görülmesi, 1640 cm^{-1} 'deki alifatik -C=C- çift bağının görülmemesi, 1H -NMR spekturumunda da 0.89-1.02 ppm'de ana zincirdeki protonlara ait piklerin gözlenmesi; ^{13}C -NMR spekturumunda

129 ppm'de aromatik halka karbonlarının, 173 ppm'de -OCO- ve 207 ppm'de -OC- karbonunun piklerinin görülmesi Poli(MOPMA)'ın oluştuğunu göstermektedir.

3-mezitil-2-okso propil metakrilat monomeri, (AN) Akrilonitril ile 1,4 dioksan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak 60 °C de yağ banyosunda % 50 dönüşümle poli (MOPMA-ko-AN) elde edildi (V). Kopolimerin yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile karakterize edildi. Element analiz ile bileşiminin tayini yapıldı.

Poli(MOPMA-ko-AN)'in IR spektrumunda (MOPMA) monomerinin IR spektrumundaki 1640 cm⁻¹'deki alifatik -C=C- çift bağının kaybolması, 2245 cm⁻¹'deki -CN gerilme titreşiminin gözlenmesi kopolimerin sentezlendiğine ait karakteristik piklerdir. Kopolimerin ¹H-NMR spektrumundaki AN halkasındaki -CHCN deki hidrojen ait 2,17 ppm civarındaki piklerin görülmesi kopolimerin sentezlendiğini gösterdi. Yine 6,71 ppm'deki aromatik halkaya ait pikleri ve ana zincirin mezitilen halkasındaki (15, 16,) nolu karbonlardaki alifatik protonlar 1,22-1,87 ppm aralığında gözlemlendi.

Poli(MOPMA-ko-AN)'in ¹³C-NMR spektrumunda pulsların az olmasından dolayı nitril grubundaki karbonun piki görülmemektedir. Ancak element analizden Poli(MOPMA-ko-AN)'in yapısında % 2,7 N bulunması kopolimerin sentezlendiğini ispatlamaktadır. Yapılan hesaplamalarla kopolimerin yapısında % 34 AN, % 66 MOPMA olduğu bulundu.

Poli(MOPMA)'ın camsı geçiş sıcaklığı (Tg), DSC tekniği ile 93 °C, Poli(MOPMA-ko-AN)'in camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 86 °C olarak ölçüldü. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının 86 °C ye düşmesi beklenen sonuçtur. Bu yapıya AN birimlerinin katılmasıyla serbest hacmin artmasına bu da Tg sıcaklığının düşmesine neden olmuştur [70-71].

Polimerlerin ısıya karşı dirençlerinin bir ölçüsü olarak termal bozunma sıcaklığı göz önüne alınabilir [74]. Termal bozunma ile polimerler bazı özelliklerini kaybederler. Genel olarak polimerlerin üst kullanma sıcaklıkları olarak bozunma sıcaklıkları alınır. Bu amaçla termogravimetrik analizde (TGA) ile Poli (MOPMA) için bozunma sıcaklığı 193 °C ve Poli (MOPMA-ko-AN) için 268 °C olarak ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.11. ve 3.12. de özetlenmiştir.

Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in molekül ağırlıkları GPC ile tayin edildi Heterojenlik indisi (D) Poli(MOPMA) için 2,13 Poli(MOPMA-ko-AN) için 1,79 olarak ölçüldü. Heterojenlik indisi (D)' nin düşük çıkması birbirine yakın zincir uzuluğuna sahip polimerlerin sentezlendiğini gösterir. Sonuçlar Tablo 3.13. verilmiştir.

İnvers gaz kromatografisi çoğunlukla sonsuz seyreltik durumdaki polimer çözeltilerinin termodinamik özelliklerinin araştırılmasında kullanılır [75].

Son yıllarda literatürlerde invers gaz kromatografisi tekniğinin sonuç verici, polimer sisteminin karakterizasyonunda çok yönlü bir yöntem olduğu gösterilmiştir [76].

Polimerik maddelerin uçuculuk göstermemesi nedeniyle özelliklerin araştırılmasında gaz kromatografisinin uygulanması sınırlı kalmıştır. Ancak 1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından geliştirilen ve moleküler prob tekniği olarak da adlandırılan invers gaz kromatografisi tekniği polimerik maddelerin fiziksel fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olarak ortaya atılmıştır [51]. Bu çalışmada elde edilen 3-Mezitil-2-Oksopropil metakrilat (MOPMA) ile hazırlanan Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN) polimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı, düz zincirli hidrokarbonların ve alkollerin bu polimerler üzerindeki adsorbsiyon ısıları, sorbsiyona ait $\Delta H_1^s, \Delta G_1^s, \Delta S_1^s$ değerleri ve sonsuz seyreltik durumu için $(a_1/w_1)^\infty, X$ gibi termodinamik parametreler ile çözünürlük parametresi tayin edilmiştir.

Çalışmada farklı sıcaklıklarda (50-180 °C) bulunan spesifik alıkonma hacminin (Vg°) değerlerinin enjekte edilen problemlerin kimyasal yapısına bağlı olarak değiştiği ve sıcaklık arttıkça azaldığı bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatür değerleriyle uygunluk göstermiştir [72].

Poli(MOPMA)'ın camsı geçiş sıcaklığı ($1/T; \ln Vg^\circ$) grafiğinden 88 °C Poli (MOPMA-ko-AN)'in camsı geçiş sıcaklığı, 78 °C olarak bulunmuştur. Kopolimer için bulunan Tg değeri homopolimeri için bulunan Tg değeri karşılaştırıldığında beklenen sonuç alınmıştır. IGC ile DSC değerleri karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler elde edilmiştir.

Camsı geçiş sıcaklığının altında Poli(MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN) üzerinde düz zincirli hidrokarbonların ve alkollerin adsorbsiyon ısıları belirlendi. Sonuçlar Tablo 3.25. 'de verilmiştir. Görüldüğü gibi adsorbsiyon ısıları hidrokarbonlarda, n-hekzan < n-heptan < n-oktan < n-nonan < n-dekan, alkollerde; metil alkol < etil alkol < propil alkol < bütil alkol < pentil alkol sırasına göre artmaktadır ki, bu beklenen sonuçtur. Başka bir polimer-prob sistemi içinde benzer sonuçlar bulunmuştur [65]. Probdaki C sayısı arttıkça yüzey genişlediği için adsorbsiyon olayının artması beklenir. Bu durum adsorbsiyon sırasında açığa çıkan ısı miktarını arttıracaktır. Ayrıca hidrokarbon ve alkollere göre bir genelleme yapılırsa, alkollerin adsorbsiyon ısıları hidrokarbonlara göre daha yüksek olduğu görülür. Bu durum alkollerin polimer ile hidrojen bağı yapmalarından ileri gelmektedir. Adsorbsiyon ısıları değerlerine göre problemlerle polimerler arasında zayıf Van der Waals etkileşmelerinin olduğu anlaşılmaktadır [61].

Daha önce belirtildiği gibi ΔH_1^∞ ile ΔH_1^s arasında $\Delta H_V = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s$ Şeklinde bir bağıntı mevcuttur. Bu bağıntıdan faydalanarak Poli(MOPMA) ile Poli(MOPMA-ko-AN) için ΔH_V değeri hesaplandı. Bu değerler ($1/T; \ln P$) grafiğinden bulunan ΔH_V değerleri ile mukayese edildiğinde (Tablo 4.1.) deneysel olarak bulunan ΔH_V değerleri ile teorik olarak bulunan değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. Formülden ve (1/T ; ln P) grafiğinden hesaplanan buharlaşma ısıları (ΔH_v) değerleri

Problar	Formülden ΔH_v (kal/mol)		(1/T ; ln P) grafiğinden ΔH_v (kal/mol)
	Poli(MOPMA)	Poli (MOPMA-ko-AN)	
Hekzan	7121	6331	6850
Heptan	7665	7230	7895
Oktan	8045	7722	8630
Nonan	9210	8497	9509
Dekan	9492	8785	10428
Metil Alkol	9111	8311	8525
Etil Alkol	10169	7898	9266
Propil Alkol	11547	8557	9643
Bütül Alkol	10003	9101	10462
Pentil Alkol	11453	8434	11448

Polimerin ve Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda sorbsiyona ait ΔH_1^s , ΔG_1^s , ΔS_1^s tayin edildiğinde ΔG_1^s değerlerinin pozitif, ΔS_1^s ve ΔH_1^s değerleri ise negatif bulunmuştur.

Kendiliğinden yürüyen sistemlerde $\Delta G < 0$; kendiliğinden yürümeyen sistemlerde ise $\Delta G > 0$ olması gerekir. Elde edilen sonuçlara göre bu değerler (polimer-nonsolvent) sistemleri için beklenen değerler cinsindedir.

Çalışmada kullanılan bütün problar için $\Delta G_1 > 0$ ve $\Delta S_1^s < 0$ olarak bulundu. Bu sonuçlar, polimer-problar arasında etkileşmelerin zayıf olduğunu gösterir.

ΔH_1^s değerleri hidrokarbon < alkol sırasına göre artmaktadır. Yine polimerlerde zincir uzadıkça ΔG_1^s değerleri azalmaktadır.

Sonsuz seyreltik haldeki (camsı geçiş sıcaklığının 40-50 °C üzeri) kopolimer prob sistemleri için ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, ΔG_1^∞ , ΔH_1^∞ ve $X_{1,2}$ gibi termodinamik parametreler ve polimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edildi.

Probların polimer için çözücü olup olmadığı , Guillet tarafından geliştirilen bağıntılar yardımıyla da bulunabilir [77]. Guillet' e göre ;

$$(a_1/w_1)^\infty < 5 \text{ halinde çözücü "iyi"}$$

$$5 < (a_1/w_1)^\infty < 10 \text{ halinde "orta"}$$

$$(a_1/w_1)^\infty > 10 \text{ halinde "kötü"}$$

çözücülerdir.

Yapılan çalışmada 413-453 °K arasında bulunan $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinden hidrokarbonlar ve alkoller prob olarak kullanıldığında Poli(MOPMA-ko-AN) için 10'dan büyük değerler bulunmuştur ki; bu problemlerin kopolimer için kötü çözücü olduğunu göstermektedir. Poli(MOPMA-ko-AN)'ın $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür. Aynı sonuçlar Poli(MOPMA) içinde bulunmuş yalnızca 433 °C'den sonraki sıcaklıklarda hekzan için $(a_1/w_1)^\infty$ değeri 10'dan küçük bulunmuştur. Yine sıcaklık arttıkça $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri azalmaktadır bu da hem Poli(MOPMA) hemde Poli(MOPMA-ko-AN)'i çözülebileceğini göstermektedir.

Senetra ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar da hidrokarbonların ve alkollerin $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri incelenmiş, hidrokarbon ve alkollerin cinsine göre 20'den büyük değerler bulunmuş, sıcaklık arttıkça bu değerlerin azaldığı gözlenmiştir [59-65]. Bu çalışmada da Tablo 3.32. ve 3.33.'dede görüldüğü gibi benzer sonuçlar bulunmuş, sıcaklık arttıkça $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Aynı sonuçlar Flory-Huggins etkileşim parametresi (X) değerleri içinde geçerlidir. Proben polimeri çözebilmesi için X değerinin 0.5'den küçük olması gerekir. Hem homopolimer hemde kopolimer için bütün problemlerin X değerleri 0.5'den büyük bulundu (Tablo 3.32. ve 3.33.). Bu durum ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinden çıkan sonuçları desteklemektedir. Yine yapılan bir çalışmada ΔH_1^∞ değerinin (polimer-çözücü) sistemleri için negatif, (polimer-nonsolvent) sistemleri için pozitif olması gerekir [58]. Elde edilen sonuçlara göre Tablo 3.34.ve 3.35'deki ΔH_1^∞ değerleri pozitif değerlerdir. Bu değerler literatürde bulunan değerlerle uyum halindedir.

Poli (MOPMA) ve Poli(MOPMA-ko-AN)'in titrasyon yöntemiyle [78] oda sıcaklığında çözünürlük parametresi yayın edildi. Poli(MOPMA) çözünürlük parametresi $8,96 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ Poli(MOPMA-ko-AN) çözünürlük parametresi $9,005 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ olarak belirlendi.

I.G.C. ile Di Paola-Barany ve Guillet [58], çözünürlük parametresi değerlerini tayin ettiği yöntem uygulanarak $\delta \rightarrow [(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği yardımıyla homopolimer ve kopolimerin (413-453°K)'deki çözünürlük parametreleri tayin edildi. Örneğin Poli(MOPMA) için 453 °K deki çözünürlük parametresi eğimden $5.87 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$, kaymadan $6.29 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$ Poli(MOPMA-ko-AN) için 453 °K deki çözünürlük parametresi eğimden $5.20 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$, kaymadan $5.97 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$ bulundu. Sıcaklık arttıkça polimerlerin çözünürlük parametresi değerlerinin azaldığı görülmektedir (Tablo 3.37.). Sıcaklık arttıkça ΔH_v değeri azaldığı için çözünürlük parametresi azalır.

Sonuç olarak sentez edilen polimerlerinin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleriyle yapısı karakterize edildi ve IGC kromatografisi ile termodinamik özellikleri araştırıldı. Tayin edilen termodinamik parametreler daha önce yapılan çalışmalarla uygunluk gösterdiğinden invers gaz kromatografisi ile polimerlerin termodinamik özelliklerini tayin etmede rahatlıkla kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kurbanova, R., 1995. Polimer Kimyası, Konya.
- [2] Akovalı, G., 1986, Polimer Ders Notları., Ankara.
- [3] Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayını, Ankara.
- [4] Pişkin, E., 1981. Polimer Teknolojisine Giriş, Kimya Müh. Böl., İnkılap Yayını, Ankara.
- [5] Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya, Çev. Tahsin UYAR, Güneş Kitapevi, I. Baskı, Ankara.
- [6] Choudhary, M.S. and Warma, I.K., 1917-1929, Copolymers of 2-Hydroxyethyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates I. Synthesis and Characterization, J. Polym. Sci., Polym Chemistry Edition, 23, 1985.
- [7] E.I. du Pont de Nemours Co., 1936, Ind. Chem. Eng., 28, 1160.
- [8] Kalal, J., 1986, Macromol. Chem., Suppl., 7, 31.
- [9] Vivas, M., Frechet, J.M.J., 1988, Study of the Compatibility of Blends of Polymers and Copolymers Containing Styrene, 4-Hydroxystyrene and 4-Vinilpyridine, Polymer, Vol. 29, 477-482.
- [10] Soundarajan, S., and Reddy, B.S.R., 1990. Glycidyl Methacrylate and N-Vinyl-2-Pyrrolidane Copolymers: Synthesis, Characterization, and Reactivity Ratios, J. Of Appl. Polymer Science, Vol. 43, 251-253.
- [11] Şenel, S., Güven, O., 1995. A Kinetic Study of Homogeneous Bulk Polymerization of 2-Ethyl Methacrylate Initiated by Benzoyl Peroxide and on N,N'-Dimethylaniline Redox Pair, Tr. J. Of Chemistry, 20, 62-68.
- [12] Coşkun, M., Demirelli, K., Erol, İ., and Ahmedzade, M., 1997, Polym. Degrad. and Stab., 35, 2123-2128.
- [13] Erten, H., 1997. Siklohegzil ve Hidroksil Gruplu Akrilat Monomerinin ve bunun Homo ve Kopolimerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [14] Temüz, M.M., 1996. 3-Tetrahidrofurfuriloksi-2-Hidroksipropil Metakrilat Monomeri ile bunun Homo ve Kopolimerinin Sentezi ve karakterizasyonu, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [15] Coşkun, M., Demirelli, K., 1997, Polym. Degrad. and Stab., 58, 187-192.
- [16] İltter, Z., 1988, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

- [17] Zhang, Z., Ying, S., Zhang, Q., Xu, X., 2001, Well- Controlled Radical Copolymerization of Styrene with 2-[(Perfluorononyl)oxy] Ethyl Methacrylate and Characterization of it Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 2670-2676.
- [18] Shao, W., Yin, X. & William, T.K.S., 1991, Free Radical Solution Copolymerization of Glycidyl Methacrylate with N-Vinyl Pyrrolidinone, Department of Chemistri, National Institute for Aviation Research, Wichita State University, Wichita. Kansas 67208, USA, *Polymer Internetalional* Vol. 27, No. 1, Page 81-85.
- [19] Erol, İ., 2002, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- [20] Allen, G., G., and Wilson, G.J., 1960. *Polymer*, 1, 456
- [21] Beret, S., and Prasnitz, J., 1975. *Macromolecular*, 7, 536
- [22] McCaffer, E.L., 1970. *Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry*, McGraw Hill Book Vomp., p. 22.
- [23] Emmerling, E.; Engler, A. *Ber.* 1871, 4, 148.
- [24] De Kimpe, N.; Verhé, R. *The Chemistry of α -Haloketones, α -Haloaldehydes and α -Haloimines*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; Interscience: New York, 1988; pp. 1-223.
- [25] Bayer, O. *Methoden der Organischen Chemie*; Houben-Weyl, Eds.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977; pp. 2147-2210.
- [26] Rappe, C. *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*; Patai, S., Ed.; Wiley: Chichester, 1973; 9 p. Akhrem, A. A.; Ustynyuk, T. K.; Titov, Y. A. *Russ. Chem. Rev.* 1970, 39, 732.
- [27] Akhrem, A. A.; Ustynyuk, T. K.; Titov, Y. A. *Russ. Chem. Rev.* 1970, 39, 732.
- [28] Tchoubar, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1955, 22, 1363.
- [29] Mizushima, S.; Shimanouchi, T.; Miyazawa, T.; Ichishima, I.; Kuratani, K.; Nakagawa, I.; Shido, N. *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 815.
- [30] Laird, R. M.; Whitfield, S. E. *J. Chem. Res. (S)* 1983, 288.
- [31] Olivato, P. R.; Guerrero, S. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1990, 465.
- [32] RamaRao, M.; Bothner-By, A. A. *Magn. Reson.* 1976, 8, 329.
- [33] Fujiwara, F. Y.; Rittner, R. *Org. Magn. Reson.* 1984, 22, 199.
- [34] Stothers, J. B.; Lauterbur, P. C. *Can. J. Chem.* 1964, 42, 1563.
- [35] Erian, A. W. *J. Heterocycl. Chem.* 2001, 38, 793.
- [36] Justoni, R. *Chim. Ind.* 1942, 24, 93.
- [37] Edwards, E. G.; Evans, D. P.; Watson, H. B. *J. Chem. Soc.* 1937, 1944.
- [38] Srinivasan, C.; Shunmugasundaram, A.; Arumugam, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1985, 17.

- [39] Bayomi, S. M.; Al-Obaid, R. M.; Jado, A. I.; Loutfy, E. A. *Pharmazie*, 1989, 44, 814.
- [40] Abdel-Ghany, H.; El-Sayed, A. M.; El-Shafei, A. K. *Synth. Commun.* 1995, 25, 1119.
- [41] Jones, C. D.; Suárez, T. J. *Org. Chem.* 1972, 37, 3622.
- [42] Wender, P. A.; White, A. W. *Tetrahedron* 1983, 39, 3767.
- [43] Miyahara, Y. J. *Heterocycl. Chem.* 1979, 16, 1147.
- [44] Markert, J.; Hagen, H. *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 768.
- [45] Little, T. L.; Webber, S. E. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 7299.
- [46] Barnett, M.; Secondo, P.; Collier, H. J. *Heterocycl. Chem.* 1996, 33, 1363.
- [47] Hantzsch, A.; Weber, J. H. *Ber. Dsch. Chem. Ges.* 1887, 20, 3118
- [48] Arici, C., Ulku, D., Kirilmis, C., Koca, M. and Ahmedzade, M., 1-(1-Benzofuran-2-yl)-2-mesitylethanone, *Acta Cryst.* (2004). E60, 941–942.
- [49] Arici, C., Ulku, D., Kirilmis, C., Koca, M. and Ahmedzade, M., 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-yl)-2-mesitylethanone, *Acta Cryst.* (2004). E60, 1011–1012.
- [50] Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., 1987 “Denel Organik Kimya” Ankara Üniversitesi fen Fakültesi Vol.145 No: 94-11
- [51] Smidsrod, O., Guillet, J.E., 1969, Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography, *Macromolecules*, 2,3, 272-276.
- [52] Hu, D.S., Daelten, C., and Stiel, L.I., 1987, “ Gas chromatographic Measurements of Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Volatile Liquids in Amorphous Polymer at elevated Temperatures”, *Journ of Appl. Polym. Sci.* Vol.33, 551-576.
- [53] Reid, C.R., Prausnitz, J.M., and Sherwood, T.K., 1977. *The Properties of Gases and Liquids*, 3. rd. Edition, Mc Grow-Hill Book Comp., New York.
- [54] Cheng, Y.L., Banner, D.C., 1974. Sorption of Solutes by Poly (Ethylene Oxide) Using Gas-Liquid Chromatography, *Macromolecular*, Vol. 5, 687-690.
- [55] Chen, C.T., and Al-Sigh, Y.Z., 1990. Characterization of Poly(Ethyl Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography, *Polymer*, 31, 1170-1176.
- [56] Filippova, N.L., 1997 Adsorption and Heat of Adsorption onto Polymer Particular Surface by Inverse Gas Chromatography, Russian Branch RTD Corporation, Bethlehem, Pennsylvania 18015, Page 170-176, October 17.
- [57] Card, T.W., Munk, P. and Al-Sigh, Z.Y., 1985. Inverse Gas Chromatography, 3-Depence of Retention Volume on the Amount of Probe Injected, *Macromolecular*, Vol. 18, 2196-2201.
- [58] Di Poala-Baranyi, C., Guillet, J.E., 1978. Estimation of Solubility Parameters by Gas Chromatography, *Macromolecular*, Vol. 11, 228-235.

- [59] Sanetra, R., Kolarz, B.N., and Wicz, W.A., 1987. Determination of Thermodynamic Data for the Interaction of Alifatic Alcohols with Poly (Styrene-ko-Divinil Benzene) Using Inverse Gas Chromatography, *Polymer*, Vol. 28.
- [60] Invi, T., Murakami, Y., Suziki, T., Yamadu, O.S., Takeyami, Y., 1984. Studies on Transition Phenomena of Block Copolymers by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, 17, 195-198.
- [61] Ito, K., Usami, N., Yamashita, Y., 1980. Synthesis of Methyl Methacrylate-Stearyl Methacrylate Graft Copolymers and Characterization by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, 13, 216-221.
- [62] Choi, P., Kavassalis, T., and Rudin, A., 1996, Measurement of Three-Dimensional Solubility Parameters of Nonyl Phenol Ethoxylates Using Inverse Gas Chromatography, *Journal of Colloid and Interface Science*, 180, 1-8.
- [63] Kaya, İ., Ceylan, K., Özdemir, E., 1995, Determination of Thermodynamic Parameters of (Vinyl chloride) Using Inverse Gas Chromatography, *Tr. J. Of Chemistry* 19,94-100.
- [64] Açıkse, A., 1990, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [65] Açıkse, A., 1996, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- [66] İtler, Z., 1991, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [67] Kaya, İ., Demirelli, K., 1999, Study of Thermodynamic Interaction Parameters of Poly (p-naphthalene-2-(b) sulphanyl styrene) using Inverse Gas Chromatography, *Journal of Polymer Engineering*, 19: (1), 61-73.
- [68] Demirelli, K., Coşkun, M., Kaya, E., 2001. *Polym. Degrad. and Stab.*, 72, 75-80.
- [69] Açıkse, A., Kay, İ. and İtler, Z., 2003, Study of Some Thermodynamic Properties of Poly [(2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-yl) Methyl Metracrylate-co-Butyl Methacrylate] by Inverse Gas Chromatography, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 42, No: 3, pp. 431-443.
- [70] İtler, Z., Kaya, İ. and Açıkse, A., 2002, Determination of Thermodynamic Properties of Poli [(2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-yl) Methyl Methacrylate] by Inverse Gas Chromatography, *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 22, No: 1.
- [71] İtler, Z., Kaya, İ. and Açıkse, A., 2004, Determination of Poly [(2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-yl) Methyl Metracrylate-co-Glycidyl Methacrylate]-Probe Interactions by Inverse Gas Chromatography, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 43, No: 1, pp. 229-243.
- [72] Açıkse, A., Kaya, İ., Sezek. Ü., and Kırılımış, C., Synthesis, characterization and thermodynamic properties of Poly (3-mesityl-2-hydroxypropyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone), *Polymer* 46. (2005). 11322–11329.

- [73] Açıkses, A., Kaya, İ., and Horoz, G., Synthesis, Characterization and Thermodynamic Properties of Poly (3-mesityl-2-hydroxypropyl methacrylate), Journal of Applied Polymer Science. (in press).
- [74] Soykan, C., 2000, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
- [75] Bagillo, V.I., Voelkel, A., 1995, Solution Properties of Amorphous co- and Terpolymers of Styrene as examined by Inverse Gas Chromatography, Journal of Chromatography, A 715, 127-134.
- [76] Zeki, Y., Al-Saigh, 1999, Inverse Gas Chromatographic Characterization of Poly(Ethylene oxide), Polymer, 40, 3479-3485.
- [77] Guillet, J.E., 1973, Advances, in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography, John Wiley and Sons, New York.
- [78] Gan, P.P., and Paul, R.D., 1994. Interaction Energies for Blends Based on Glycidyl Methacrilate Copolymers, Polymer, Vol.35, Number, 16.

EK

Poli (MOPMA-AN) kopolimerinin element analiz sonuçları

%2,53 N %7,328 H % 70,99 C % 19,15 O

$$2,53 \text{ gr N} = 2,53/14 = 0,18 \text{ at.gr N}$$

$$1 \text{ mol AN} \quad 1 \text{ at.gr N}$$

$$\frac{X}{0,18 \text{ At.gr N}}$$

$$X = 0,18 \text{ mol AN}$$

100 gr polimerde

$$0,18 \times 53 = 9,54 \text{ gr AN}$$

$$100 - 9,54 = 90,46 \text{ grMOPMA}$$

$$n_{\text{AN}} = 9,54 / 53 = 0,18 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MOPMA}} = 90,46 / 260 = 0,348 \text{ mol}$$

$$n_{\text{T}} = n_{\text{AN}} + n_{\text{MOPMA}} = 0,18 + 0,348 = 0,528 \text{ mol}$$

$$\text{AN mol kesri} = X_{\text{AN}} = 0,18 / 0,528 \times 100 = \% 34$$

$$\text{MOPMA mol kesri} = X_{\text{MOPMA}} = 0,348 / 0,528 \times 100 = \% 66$$

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Elazığ'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 1996 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girerek 2000 yılında mezun oldum. 2003 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa girerek 2006 yılında tamamladım.

Serkan AKSAR