

14056

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ (ETİL METAKRİLAT)'IN DİPOL MOMENTLERİ VE  
KONFORMASYON KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Ayten KUNTMAN (ÖZGÜLTEKİN)

Ana Bilim Dalı: KİMYAGERLİK

Programı : KİMYAGERLİK

HAZİRAN 1989

POLİ (ETİL METAKRİLAT)'IN DİPOL MOMENTLERİ VE  
KONFORMASYON KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Ayten KUNTMAN (ÖZGÜLTEKİN)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:4.5.1989

Tezin Savunulduğu Tarih :20.6.1989

Tez Danışmanı :Prof.Dr.Bahattin BAYSAL

Diğer Jüri Üyeleri :Prof.Dr.Salih DİNÇER  
Prof.Dr.Efraim AVŞAR



Sevgili anneme .  
ve  
Babamın anısına...

## ÖNSÖZ

Tez danışmanlığını kabul ederek çalışmalarımda bana yön veren hocam sayın Prof.Dr. Bahattin BAYSAL'a yakın ilgi ve destekleri için,

Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Doç.Dr. Ivet BAHAR'a beşinci bölümdeki katkılarından dolayı, Kimya bölümü polimer araştırma grubu arkadaşlarıma gösterdikleri yakın ilgi için,

Doktora çalışmalarına başlamam ve yürütmem sırasında gerekli desteği veren Sayın Prof.Dr. Adnan ATAMAN ve Sayın Prof.Dr. Duran LEBLEBİCİ'ye,

Şekilleri hazırlayan Sayın Ayla ZORLU ve Sayın Elif AY'a, tezin yazımını gerçekleştiren Sayın Gülsen ŞİMŞEK'e, teşekkür ederim.

Ayrıca bana doktora başlamamdan itibaren her aşamada destek olan eşim Doç.Dr. Hakan KUNTMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ÖZET.....                                                                             | V  |
| SUMMARY.....                                                                          | VI |
| BÖLÜM 1. GİRİŞ.....                                                                   | 1  |
| BÖLÜM 2. POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL<br>METODLARLA İNCELENMESİ..... | 4  |
| 2.1. Dipol Moment-Molekül Yapısı İlişkisi.....                                        | 4  |
| 2.1.1. Dielektriksel Davranış.....                                                    | 4  |
| 2.1.2. Polarizasyon.....                                                              | 5  |
| 2.1.2.1. Distorsiyon Polarizasyonu...                                                 | 7  |
| 2.1.2.2. Yönlenme Polarizasyonu.....                                                  | 7  |
| 2.1.3. Dielektrik Dağılım-Dielektrik Kayıp..                                          | 7  |
| 2.1.4. Statik Dielektrik Sabiti-Polarizasyon<br>ilişkisi.....                         | 9  |
| 2.1.5. Dipol Momentin Belirlenmesi.....                                               | 11 |
| 2.1.5.1. Kalıcı Dipol Moment Belirlen-<br>mesinde Kullanılan Yöntemler                | 13 |
| 2.2.1. Polimerlerin Elektriksel Davranışları..                                        | 13 |
| 2.2.2. Çözeltideki Polimerlerin Etkin Dipol<br>Momenti ve Konformasyonu.....          | 14 |
| 2.2.3. Polimerlerde Dipol Momentin Belirlen-<br>mesi.....                             | 16 |
| 2.3. Çözelti Viskozitesi-Moleküler Boyut İlişkile-<br>ri.....                         | 17 |
| 2.3.1. İntrinsik Viskozite.....                                                       | 17 |
| 2.3.2. İntrinsik Viskozite-Molekül Ağırlığı<br>Bağıntısı.....                         | 18 |
| 2.3.3. İntrinsik Viskozite ile Moleküler<br>Boyut Belirlenmesi.....                   | 18 |
| 2.3.4. Theta ( $\theta$ ) Sıcaklığı.....                                              | 20 |
| 2.3.5. Karakteristik Oran ( $C_{\infty}$ ).....                                       | 20 |
| 2.3.6. Polimer-Çözücü Etkileşim Parametresi<br>( $\chi$ ).....                        | 21 |

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....                                                    | 24 |
| 3.1. Kullanılan Maddelerin Kaynağı-Saflaştırılması.....                              | 24 |
| 3.1.1. Monomer.....                                                                  | 24 |
| 3.1.2. Çözücüler.....                                                                | 24 |
| 3.2. Kullanılan Aletler.....                                                         | 26 |
| 3.2.1. Yüksek Vakum Sistemi.....                                                     | 26 |
| 3.2.2. Vakumlu Kurutma Dolabı.....                                                   | 26 |
| 3.2.3. Damıtma Sistemleri.....                                                       | 26 |
| 3.2.4. Viskozimetre.....                                                             | 27 |
| 3.2.5. Sabit Sıcaklık Banyosu.....                                                   | 27 |
| 3.2.6. Dipolmetre.....                                                               | 27 |
| 3.2.7. Hücreler.....                                                                 | 28 |
| 3.2.8. Termostat.....                                                                | 29 |
| 3.2.9. Abbe Refraktometresi.....                                                     | 29 |
| 3.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması.....                                          | 29 |
| 3.4. Deneysel Yöntemler.....                                                         | 30 |
| 3.4.1. Dielektrik Sabitlerinin Ölçülmesi...                                          | 30 |
| 3.4.1.1. Dipol Momentin "Alet Sabitlerinin Bulunması" Yöntemi. ile Belirlenmesi..... | 30 |
| 3.4.2. Dipol Moment Ölçümleri için Çözücünün Seçimi.....                             | 32 |
| 3.4.3. Örneklerin Hazırlanması.....                                                  | 33 |
| 3.4.4. Çözücülerin Dielektrik Sabitlerinin Bulunması.....                            | 33 |
| 3.4.5. ( $d\epsilon/dW_2$ ) Değerlerinin Hesaplanması...                             | 33 |
| 3.4.6. Çözücülerin Yoğunluğunun Bulunması...                                         | 34 |
| 3.4.7. Çözücülerin Kırılma İndislerinin Belirlenmesi.....                            | 34 |
| 3.4.8. ( $dn^2/dW_2$ ) Değerlerinin Bulunması.....                                   | 35 |
| 3.4.9. PEMA'nın Dipol Moment Oranlarının Hesaplanması.....                           | 36 |
| 3.4.10. PEMA'nın İntrinsik Viskozitelerinin Belirlenmesi.....                        | 36 |

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI.....                                                                        | 37  |
| 4.1. Klorobenzenin Dipol Momentinin Belirlenmesi.                                                    | 37  |
| 4.2. n-Butil Asetatın Benzendeki Dipol Momenti...                                                    | 40  |
| 4.3. 1,4 Dioksanın Yoğunluğunun Belirlenmesi.....                                                    | 42  |
| 4.4. 1,4 Dioksan ve Karbon Tetraklorürün Kırılma<br>indislerinin Bulunması.....                      | 43  |
| 4.5. Poli (Etil Metakrilat) (PEMA-II)'nin Dipol<br>Moment Sonuçları.....                             | 44  |
| 4.5.1. PEMA'nın Benzendeki Dipol Momentleri.                                                         | 44  |
| 4.5.2. PEMA'nın Karbon Tetraklorürdeki<br>Dipol Momentleri.....                                      | 50  |
| 4.5.3. PEMA'nın Dioksandaki Dipol Moment-<br>leri.....                                               | 55  |
| 4.5.4. PEMA'nın Toluendeki Dipol Moment-<br>leri.....                                                | 61  |
| 4.6. PEMA-II'nin Dipol Moment Sıcaklık Katsayıla-<br>rının Belirlenmesi.....                         | 67  |
| 4.7. PEMA-III'ün İso propil Alkoldeki İntrinsik<br>Viskozite Sonuçları.....                          | 67  |
| 4.8. $\chi$ -Parametrelerinin Hesaplanması.....                                                      | 70  |
| 4.9. PEMA'nın Karakteristik Oranının Bulunması...                                                    | 73  |
| 4.10. Bu Çalışmada Kullanılan PEMA Örneklerinin<br>Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi.....          | 74  |
| BÖLÜM 5. POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İSTATİSTİK-<br>SEL MEKANİK KURAMI İLE İNCELENMESİ..... | 76  |
| 5.1. Dönme İzomerleri Modeli.....                                                                    | 76  |
| 5.2. Atomlar Arası Etkileşmeler-Enerji Haritaları                                                    | 77  |
| 5.3. Vinil Zincirlerinin Stereokimyasal Özellik-<br>leri.....                                        | 78  |
| 5.4. Dönme İzomerleri Modelinin Disubstitue Vinil<br>Zincirlerine Uygulanması.....                   | 80  |
| 5.5. Partisyon Fonksiyonu.....                                                                       | 83  |
| 5.6. RIS Modeli ile $\langle \mu^2 \rangle$ 'nin Hesaplanması.....                                   | 84  |
| 5.7. Dönme İzomerleri Modelinin PEMA'ya Uygulan-<br>ması.....                                        | 86  |
| BÖLÜM 6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....                                                           | 95  |
| KAYNAKLAR.....                                                                                       | 101 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                        | 106 |

## ÖZET

Polimer zincirleri, seyreltik çözeltilerde, segmentlerinin (tekrarlanan birim) hareketliliği nedeni ile çeşitli konfigürasyonlar alabilir. Segmentlerdeki hareketlilik, kullanılan çözücüye, polimer zincirinin uzunluğuna, bağlı bulunan yan grupların dönme açısına, sıcaklığa, taktisiteye g.b. bağlıdır. Bu özellikler, polimer çözeltisinin dielektrik davranışı, dipol momentleri, viskozitesi, karakteristik oranı gibi fiziksel büyüklüklerdeki değişimlere neden olmaktadır. Bu büyüklüklerdeki değişimler her polimer-çözücü sistemi için farklı sonuçlar göstermektedir.

Bu çalışmada, poli (etil metakrilat) (PEMA) zincirlerinin benzen, karbon tetraklorür, dioksan ve toluen içindeki seyreltik çözeltilerinin 20-90°C aralığını kapsayan geniş bir sıcaklık bölgesinde dipol momentleri belirlendi. Bu çözücülerdeki, dipol moment sıcaklık katsayısı,  $d\langle\mu^2\rangle/dT$ , hesaplandı. Bulunan değerlerin benzende küçük negatif, karbon tetraklorür, dioksan ve toluende ise pozitif olduğu görüldü.

PEMA zincirleri için, dipol moment oranları,

$$D_{\infty} = \frac{\langle\mu^2\rangle}{\chi\mu_0^2}, \text{ hesaplandı. } D_{\infty} \text{ sıcaklıkla benzende negatif, karbon-}$$

tetraklorür ve dioksanda ise pozitif olmak üzere doğrusal bir değişim göstermektedir. Toluende ise bir eğri bulunmuştur.

Dönme izomerleri kuramından (Rotational Isomeric State, RIS) yararlanılarak, bilgisayar yardımı ile PEMA zincirinin konformasyon parametreleri hesaplandı. RIS kuramına göre hesaplanan  $D_{\infty}$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi benzende ölçülen deneysel sonuçlarla uyuma göstermiştir. Karbon tetraklorür dioksan ve toluen çözücülerinde ise  $D_{\infty}$  'un sıcaklıkla değişimi için deneysel ve teorik olarak bulunan sonuçlar arasında uyum sağlanamamıştır. Bu uyumsuz sonucun nedeni, teorik hesaplarda, çözücü-segment karşılıklı etkileşimlerinin dikkate alınmamış olması gösterilebilir. Ayrıca PEMA'nın  $D_{\infty}$  değerlerinin taktisite ile değişimi RIS yöntemi ile hesaplanarak isotaktik zincirden sindiyotaktik zincire gidildikçe  $D_{\infty}$  değerinin arttığı bulundu.

PEMA zincirlerinin Flory (theta) sıcaklığı dolaylarında viskoziteleri ölçüldü. Bu amaçla PEMA'nın theta çözücüsü olan isopropil alkol kullanıldı. Ölçülen viskozite değerlerinden yararlanılarak intrinsik viskozite sıcaklık katsayıları,  $\chi$ -parametreleri ve karakteristik oran hesaplandı. Bulunan sonuçlar yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldı.

# DIPOLE MOMENT AND CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF POLY (ETHYL METHACRYLATE)

## SUMMARY

The electrical and especially the dielectric behaviour of macromolecules makes it possible to obtain an important characterization method to investigate their structure.

Dipole moment measurement of the macromolecules is one of the most important experimental methods to determine the conformational changes in dilute solution. Due to the mobility of the segments, polymer chains can show several configurations in dilute solutions. The mobility in the segments depends on several factors such as the nature of the solvent, the temperature, the molecular weight, the conformational barrier opposing rotameric transitions and composition of the polymeric system.

For systems in equilibrium, the average conformational properties of polymeric chains such as the mean-square end-to-end distance  $\langle r^2 \rangle$ , average dipole moments  $\langle \mu^2 \rangle$  determines the intrinsic viscosity  $[\eta]$  and the dielectric behaviour of the solution. Those quantities exhibit different values depending on the solvent-polymer system.

The aim of the present work is to elucidate the dependence of the dipole moment of the poly (ethyl methacrylate) (PEMA) on the temperature and the type of the solvent. Furthermore, the intrinsic viscosity  $[\eta]$  in the theta conditions was also measured and the configurational characteristics of PEMA were theoretically investigated, using the rotational isomeric state (RIS) model.

A sample of PEMA has been synthesized by free-radical polymerization and the dielectric measurements of dilute solutions in each of benzene, carbon tetrachloride, dioxane, toluene were performed in a temperature range of about  $20^\circ \leq T \leq 90^\circ \text{C}$ . The monomer and all the solvents were pure and freshly distilled.

The molecular weight in methy ethyl ketone at  $35^\circ \text{C}$ , using the empirical viscosity equation,

$$[\eta]_{35^\circ} (\text{dl/g}) = 3.46 \times 10^5 \times M^{0.8}$$

was found to be  $M = 4.0 \times 10^5$ .

The dielectric constants of those PEMA solutions were measured by a WTW DM 01 model dipolmeter working at a constant 2 MHz frequency.

The mean-square dipole moment of the chain was calculated from the Guggenheim-Smith equation

$$\frac{\langle \mu^2 \rangle}{x} = \frac{27kTM}{4\pi(\epsilon_1 + 2)^2 d_1} \left( \frac{d\epsilon}{dW_2} \right)_{W_2 \rightarrow 0} - \left( \frac{dn^2}{dW_2} \right)_{W_2 \rightarrow 0}$$

where  $x$  is the number of repeating units,  $k$  the Boltzmann constant,  $T$  the temperature,  $M$  the molecular weight of the repeating unit,  $N$  Avagadro's number,  $\epsilon_1$  and  $d_1$  respectively, the dielectric constant and density of solvent.

$(d\epsilon/dW_2)$  is the rate of change of the dielectric constants ( $\epsilon$ , permittivity) of the solution with the polymer weight fraction  $W_2$  and  $n$  the refractive index of the solution.

The average dipole moment  $\langle \mu^2 \rangle$ , the temperature coefficient  $d\langle \mu^2 \rangle/dT$ , and dipole ratio  $D_\infty$ , of PEMA in the above solvents were calculated by using the Guggenheim-Smith formula in which the experimentally measured  $(d\epsilon/dW_2)_{W_2 \rightarrow 0}$  values were inserted. Dipole moment ratio is defined as,

$$D_\infty = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{x\mu_0^2}$$

where  $\mu_0$  is the magnitude of the dipole moment of a repeating unit.

(vii)

Furthermore, the viscosity of PEMA chains was measured in isopropyl alcohol (theta solvent for PEMA at 36.9°C) as a function of the temperature in the 32-42°C range. The intrinsic viscosity  $[\eta]$ , the characteristic ratio  $C_\infty$  and the polymer-solvent interaction parameter  $\chi$  were calculated for the PEMA chain using the measured viscosity values. Intrinsic viscosities of the solutions were calculated according to the Huggins equation.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

where  $\eta_{sp}$  is the specific viscosity,

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{\text{solution}} - \eta_{\text{solvent}}}{\eta_{\text{solvent}}}$$

$c$  is the polymer concentration in g/dl,  $k$  the Huggins constant. According to this equation the intrinsic viscosity can be evaluated from the intercept by plotting  $\eta_{sp}/c$  vs.  $C$ .

The intrinsic viscosity is proportional to the mean-square end-to-end distance,  $\langle r^2 \rangle$ , according to Flory-Fox equation

$$[\eta] = \frac{\phi \langle r^2 \rangle^{3/2}}{M}$$

where  $\phi$  is a constant of proportionality and  $M$  the molecular weight of polymer. Characteristic ratio is given by

$$C_\infty = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{n l^2}$$

where  $\langle r^2 \rangle_0$  is the unperturbed mean-square end-to-end distance of the chain and  $n$  the number of skeletal bond.

The polymer-solvent interaction parameter  $\chi$  varies with the polymer volume fraction  $v_2$ , the variation is given by

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_2 + \chi_3 v_2^2 + \dots$$

where  $\chi_1$  and  $\chi_2$  are a coefficient depend on the temperature and molecular structural properties.

The following results have been obtained in the present study

(1) It was found that the dipole moment ratio ( $D_\infty$ ) of the PEMA in benzene decreases with increasing the temperature, but the opposite is found with carbon tetrachloride, dioxane and toluene solvents. These variations are linear for benzene, carbon tetrachloride and dioxane and nonlinear for toluene. Depending on the chain structure, the dipole moment ratio of the dilute polymer displays a reversible variation.

The solvent-polymer interactions play an important role in this variation.

(2) The dipole moment of PEMA was calculated theoretically by using the rotational isomeric state, RIS, namely trans (t), gauche (g and ġ). It was observed that the  $D_\infty$  values calculated with computer by using the RIS theory agree with the experimental values determined with benzene.

(3) For carbon tetrachloride dioxane and toluene solvents there is no agreement between the experimental and theoretical results variation of the dipole moment ratio with temperature. This disagreement seems to stem from the fact that the interaction between the solvent folymer segments (repeating unit) was not accounted for in the computations.

(4) The dipole moment temperature coefficient of PEMA diluted in benzene, carbon tetrachloride and dioxane was found to be  $-4.09 \times 10^{-4}$ ,  $2.33 \times 10^{-3}$ ,  $2.08 \times 10^{-3}$  ( $\text{deg}^{-1}$ ), respectively. Temperature coefficient of toluene was determined as  $6.99 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$  in the temperature range of 20-35°C and  $1.08 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$  in the range of 35-90 °C.

(5) On the other hand using the RIS model the dipole moment temperature coefficient of PEMA was calculated as  $-0.5 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$  and the result was found to be in good agreement with the experimental results obtained with the benzene solution. It was observed that the experimental and theoretical results for the dipole moment temperature coefficient differ significantly from each other.

(6) Furthermore, the variation of  $D_{\infty}$  value of PEMA with the stereoregularity was calculated using the RIS method.

(7) The increase of the intrinsic viscosity with the temperature was more rapid in the region below the theta-temperature compared to that above the theta-temperature. In this work the characteristic ratio of PEMA was measured with the isopropyl alcohol solution and was found to be  $C_{\infty} = 9.31$ .

The characteristic ratio for PEMA calculated from the experimental result is found to be in good agreement with the result obtained by using the RIS method.

(8) The variations of the  $\chi$  parameter with the temperature were calculated from the results for the intrinsic viscosity of PEMA in isopropyl alcohol from the obtained results, it has been determined that the  $\chi$ -parameters are primarily influenced by the term  $\chi_1$ .

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Makromoleküllerin elektriksel ve özellikle dielektrik davranışları, çözelti içindeki veya katı haldeki yapılarının ve hareketlerinin incelenmesinde önemli bir karakterizasyon yöntemi sağlar.

Bir polimer çözeltisinin dielektrik sabiti ölçümleri geniş bir frekans bölgesinde kolayca gerçekleştirilebilir. Dielektrik relaksasyon olayı, termal aktivasyonu gerektirir. Dielektrik relaksasyon olayı, termal aktivasyonu gerektirir. Bu nedenle polimer bilim dalında, dielektrik ölçümlerin değerlendirilmesinde relaksasyon önemli bir yer tutar.

Dielektrik polarizasyon olayının bilimsel olarak incelenmesi, ayrıntılı olarak geliştirilmiş bir fizik sorunudur [1-3]. Bir çözeltinin polarizasyonu dipol yönelmesinden kaynaklanıyorsa, polimer çözeltisi ile kullanılan çözücünün dielektrik sabitleri arasındaki fark ( $\Delta\epsilon'$ ), makromoleküldeki dipollerin uzaydaki dağılımına bağlı kalmaktadır. Bu nedenle polimer moleküllerinde dipollerin dağılımının incelenmesi, çözeltideki zincir konformasyonu üzerinde doğrudan bilgi edinilmesini sağlar.

Bir makromolekülün çözeltideki dipol momenti, zincir boyunca yerleşmiş bulunan dipollerin vektöriyel toplamından oluşur. Bir oynak (flexible) homopolimer molekülünde, dipoller ana zincire doğrudan doğruya bağlı olabileceği gibi yan gruplarda da yer alabilir. Ana zincire doğrudan bağlı dipoller içeren polimerlerde, dipollerin yönelmesi, ana zincirde hareket etmesini gerektirir.

Ana zincire dik veya paralel dipol moment bileşenleri içeren polar polimer molekülleri ile polar grupları yan zincirde bulunan makromoleküllerin çeşitli örnekleri incelenmiştir [4].

Ana zincire dik veya paralel dipol moment bileşenleri içeren polimer moleküllerinde ortalama dipol momentleri istatistiksel mekanik yöntemleri ile hesaplanabilir.

Ana zincire dik dipol moment bileşeni içeren bir çok vinil homopolimeri ve kopolimeri için dipol moment ölçümleri yapılmıştır [5-9].

Makromoleküllerin konfigürasyonu ile ilgili ortalama niceliklerin hesaplanması için, ayrıntılı olarak geliştirilmiş olan, istatistiksel incelemeye dayanan, dönme izomerleri kuramı (rotational isomeric state , RIS) geniş ölçüde kullanılmaktadır [10-14].

Yan zincirlerde polar grup içeren polimerler üzerinde yapılan dipol moment çalışmalarının sayısı pek fazla değildir [15]. Poli (akrilat) ve poli (metakrilat)'ların çözeltideki dipol moment ölçümleri üzerinde de sınırlı sayıda araştırma yapılmıştır. Poli (metil akrilat)'ın konformasyon karakteristikleri incelenerek deneysel ölçümlerle karşılaştırılmıştır [16-23].

Bu çalışmada poli (etil metakrilat) (PEMA) zincirlerinin dipol momentleri geniş bir sıcaklık aralığında, benzen, karbon tetraklorür, toluen ve dioksan çözücülerinde 2 MHz frekansta yapılan dielektrik ölçümleri ile belirlendi. PEMA'nın dipol momentleri, teorik olarak, dönme izomerleri yöntemi (RIS) ile hesaplandı. Bu amaçla, başlıca, trans (t) ve gauche (g ve ğ) olmak üzere üç izomerik durum gözönüne alındı. PEMA'nın dipol moment oranı için bilgisayar simülasyonu ile bulunan değerler, çeşitli çözücülerle yapılan değerlerle karşılaştırıldığında, benzende ölçülen değerlerle

uyum içinde olduğu görüldü. Karbon tetraklorür, toluen ve dioksan çözücülerinde yapılan değerlerde ise dipol moment oranının sıcaklıkla yükseldiği bulundu. Bu sonuçlar, RIS modeli ile yapılan hesaplarda, yukarıda belirtilen parametreler dışında özgül çözücü etkisinin de dikkate alınmasının gerektiğini ortaya koymaktadır.

Diğer yandan polimerlerin theta çözücülerde, çeşitli sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerlerinden yararlanarak, zincirin konformasyonuna bağlı karakteristiklerinden olan, karakteristik oranı ( $C_{\infty}$ ), polimer-çözücü etkileşim parametrelerinin ( $\chi$ ) belirlenmesi de önemli incelemelerdir [24]. Bu çalışmada, PEMA'nın theta çözücüsü olan isopropil alkoldeki (IPA) çözeltilerinin theta noktasının altında ve üstündeki geniş bir sıcaklık bölgesinde viskoziteleri belirlendi. Hesaplanan intrinsik viskozite değerlerinden yararlanılarak  $C_{\infty}$  ve  $\chi$  parametreleri bulundu.

## BÖLÜM 2

### POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL METODLARLA İNCELENMESİ

#### 2.1. Dipol Moment-Molekül Yapısı İlişkisi

##### 2.1.1. Dielektriksel Davranış

Bir molekülün geometrik yapısı, moleküldeki farklı atomlar arasındaki bağların uzunlukları ve aralarındaki açılarla tanımlanabilir. Kimyasal maddelerin özellikle polar olanların molekül yapısının (geometrik yapısının) aydınlatılması için en çok başvurulan deneysel yöntemlerden biride maddenin dielektriksel davranışlarının incelenmesidir [3]. Polar moleküllerin dielektriksel davranışları ilk olarak P. DEBYE tarafından aydınlatılmıştır [1].

Elektronegativiteleri farklı, pozitif ve negatif yük miktarları eşit iki atom arasında bir bağ varsa, daha elektronegatif olan atom üzerinde negatif yük yığılımı (yoğunluğu), daha elektropozitif atom üzerinde de pozitif yük yığılımı oluşmaktadır. Yani elektronegativite farkı nedeniyle molekül içindeki elektronların dağılımı değişmektedir. Örneğin, aralarında  $r$  uzaklığı olan eşit  $-Q$  ve  $+Q$  yüklerine sahip bir cisim elektrik dipol oluşturmaktadır. Oluşan dipol yönü negatif yükten pozitif yüke doğru, büyüklüğünde  $Qr$  olan bir dipol momentle belirlenmektedir.

Bir molekülde,  $\pm Q$  yükleri elektronik yükün büyüklüğü mertebesinde ( $10^{-10}$  esu) ve yükler arasındaki uzaklık  $r$  molekülün boyutu mertebesinde ( $10^{-8}$  cm) olacağından,  $\mu$  kalıcı dipol moment büyüklüğünün mertebesi  $10^{-18}$  esuxcm olacaktır. Buradaki  $10^{-18}$  esuxcm büyüklüğü bir Debye (1d)

olarak isimlendirilip, dipol moment birimi olarak kullanılmaktadır.

Bir poliatomik molekül, farklı bağlarda iki veya daha fazla dipol içeriyorsa bu molekülün net dipolü, bağ momentlerinin toplamı olarak hesaplanır.

Bir dielektrik madde molekülleri herhangi bir elektrik alan etkisi altında değilken kalıcı dipoller içeriyorsa, böyle maddeler polar maddelerdir.

Bir maddenin polar olabilmesi için elektronegativite-ri farklı atomlardan oluşmasının yanı sıra, herhangi bir simetri merkezinde bulunmaması gerekir. Örneğin, karbon tetraklorür, karbon dioksit, karbon sülfür gibi simetrik moleküllü maddelerde pozitif ve negatif yüklerin ağırlık merkezi çakışacağından toplam dipol momentleri sıfır olur.

#### 2.1.2. Polarizasyon

Paralel levhali bir kondansatörün levhaları arasında, vakumda iken, gerilim uygulanırsa levhalarda birim alan başına  $-Q$  ve  $+Q$  yükleri oluşur. Kondansatör birim alanı için kapasitesi

$$C_0 = \frac{Q}{U} = \frac{A}{4\pi d} \quad (2.1)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada

A plaka alanını,

d plakalar arasındaki uzaklığı,

U plakalar arasındaki potansiyel farkını,

göstermektedir.

Kondansatörün levhaları arasındaki boşluk dielektrik bir madde ile doldurulduğunda, uygulanan elektrik alan etkisi ile maddenin moleküllerindeki pozitif ve negatif yükler ayrılarak zıt işaretle yüklü levhalara yönelir. Bu olaya "polarize olma" denir. Bu durumda kondansatörün birim alan için kapasitesi

$$C = \frac{Q + P}{U} \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada (P), bir elektrik alan içinde bulunan bir maddenin toplam polarizasyonunu göstermekte olup, aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir.

$$P = P_A + P_E + P_O \quad (2.3)$$

burada

$P_A$  atomik polarizasyonu,

$P_E$  elektronik polarizasyonu,

$P_O$  yönlenme polarizasyonunu, belirtmektedir.

Bir kondansatörün levhaları arasındaki boşluk dielektrik bir madde ile dolu olduğunda, kapasite ( $\epsilon$ ) kadar yükseilir. Eğer vakumdaki kapasite  $C_0$  ise, dielektrik madde dolu iken ölçülen kapasite,  $C = \epsilon C_0$  değerine yükselir. Dielektrik sabiti

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q + P}{Q} \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Dielektrik sabiti birimsiz olup molekülleri daha çok polarize olabilen maddelerin dielektrik sabitleri daha büyüktür.

#### 2.1.2.1. Distorsiyon Polarizasyonu

Atomik polarizasyon, uygulanan elektrik alan etkisi ile, moleküldeki atomların çekirdeklerinin birbirlerine göre yer değiştirmesine, elektronik polarizasyon ise moleküldeki elektronların çekirdeğe göre yer değiştirmesine neden olur. Elektronik ve atomik polarizasyon, polar veya polar olmayan moleküllerde uygulanan elektrik alanın etkisiyle ortaya çıkan polarizasyondur. Genel olarak bu iki polarizasyon birlikte düşünülerek "Distorsiyon polarizasyonu" diye adlandırılmaktadır.

#### 2.1.2.2. Yönlenme Polarizasyonu

Yönlenme polarizasyonu kalıcı dipol özelliği olan maddelerin indüksiyonla oluşturdıkları polarizasyondur. Polar maddelerin içerdiği momentler belirli bir alan etkisinde değillerse her yöne rastgele dağılmış durumdadırlar ve maddelerin moleküllerinin termal hareketleri nedeni ile yönleri sürekli değişmektedir. Böyle bir madde bir elektrik alan içinde bulunduğunda dipol momentler alana paralel yönlenmeye çalışırlar. Bu dizilimden doğan polarizasyona "Yönlenme (orientation) polarizasyonu" denir.

Polar bir maddenin bir elektrik alan içindeki polarizasyonu distorsiyon ve yönlenme polarizasyonlarının toplamından oluşmaktadır. Toplam polarizasyona en büyük katkı yönlenme polarizasyonundan gelmektedir.

#### 2.1.3. Dielektrik Dağılım-Dielektrik Kayıp

Bir elektrik alan içinde bulunan polar maddelerin polarizasyonu, frekansa bağlı olarak değişir. Çünkü polarizasyon, uygulanan elektrik alanın frekansının bir fonksiyonudur. Uygulanan frekans  $10^{10}$  Hz değerlerinin üstüne çıktığında yönlenme polarizasyonu küçülür, dielektrik sabitinin değeri düşer. Belirli bir madde için belli frekans aralığında çıkan

bu olaya "dielektrik dağılım" ve dielektrik dağılımın henüz başlamadığı düşük frekanslarda ölçülen dielektrik sabiti değerine de "statik dielektrik sabiti ( $\epsilon$ )" denir. Dielektrik dağılımın sona erdiği yüksek frekanslardaki limit dielektrik sabiti ( $\epsilon_{\infty}$ ) değeri ise, Maxwell'in elektromagnetik dalgalar kuramına göre kırılma indisinin karesine eşittir ( $\epsilon_{\infty}=n^2$ )

Polar olmayan maddelerde ise düşük ve yüksek frekanslardaki dielektrik sabiti değerleri aynıdır. Dielektrik sabiti kompleks düzlemde

$$\epsilon^* = (\epsilon' - i\epsilon'') \quad (2.5)$$

bağıntısı ile verilmektedir [15] . Bu bağıntıda

$\epsilon^*$  kompleks dielektrik sabitini,  
 $\epsilon'$  bağıl dielektrik sabitini,  
 $\epsilon''$  dielektrik kaybı,

göstermektedir. Burada boşluğun dielektrik sabitinin ( $\epsilon_0$ ) 1 olduğu varsayılıyor.  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  ölçülebilen büyüklükler olup Debye eşitlikleri ile verilmektedir [1].

$$\epsilon' = n^2 + \frac{\epsilon - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.6)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \omega \tau = \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \omega \tau \quad (2.7)$$

Yukarıdaki eşitliklerde

$n$  kırılma indisini,

$\epsilon$  statik dielektrik sabitini,

$\epsilon_{\infty}$  yüksek frekanslardaki limit dielektrik sabitini,

$\tau$  relaksasyon zamanını,

$\omega$  açısal frekansı ( $\omega = 2\pi f$ ),

göstermektedir.  $\omega = \frac{1}{\tau}$  olduğunda  $\epsilon''$  maksimum değerini alır.

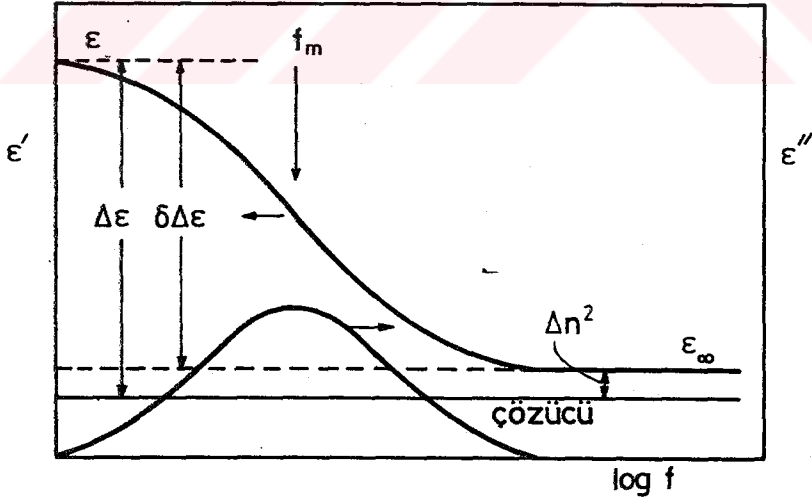
$\omega = \frac{1}{\tau}$  değerinin (2.7) bağıntısına yerleştirilmesiyle,

$$\epsilon''_{\text{maks}} = \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{2} \quad (2.8)$$

bağıntısı bulunur.

Kayıp faktörü  $\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$  değerinin frekansa karşı

çizilen diyagramından dağılma büyüklüğü ( $\Delta\epsilon'$ ) ve relaksasyon zamanı elde edilir (Şekil.2.1). Relaksasyonun büyüklüğü, ilgili maddenin oluşturduğu alanın polarizasyonuna bağlıdır.



Şekil.2.1:  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$ 'nin frekansa bağımlılığı-dielektrik relaksasyon.

#### 2.1.4. Statik Dielektrik Sabiti-Polarizasyon İlişkisi.

Bir ( $\vec{E}$ ) elektrik alanı içinde bulunan bir maddenin polarizasyonu ( $\vec{P}$ ) ile statik dielektrik sabiti ( $\epsilon$ )

arasındaki bağıntı

$$\epsilon = \frac{1 + 4\pi \vec{P}}{\vec{E}} \quad (2.9)$$

eşitliği ile verilmektedir [25]. Dielektrik maddelerin (-) ve (+) yüklerinin ayrılmasıyla oluşan toplam polarizasyon distorsiyon ve oryantasyon polarizasyonlarının toplamından oluşmaktadır ( $P = P_D + P_O$ ).

Bir elektrik alan etkisinde bulunan bir molekülün dipol momenti alan şiddeti ile orantılı olup,

$$\vec{m} = \alpha \vec{F} \quad (2.10)$$

bağıntısı ile tanımlanmaktadır [25].  $\alpha$  orantı faktörü polarizabilite'yi göstermektedir.

Düşük basınçlı gaz durumunda polarize olan moleküle etki eden alan  $\vec{F} = \vec{E}$  kabul edilebilir. Bu durumda gazın birim hacimdeki distorsiyon polarizasyonu,

$$\vec{P}_d = \frac{\text{Toplam molekül sayısı}}{\text{birim hacim}} \times \frac{\text{Dipol moment}}{\text{molekül}} = \frac{(N\rho)}{M} (\alpha \vec{E}) \quad (2.11)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada

N Avogadro sayısını,

$\rho$  yoğunluğu,

M molekül ağırlığını,

göstermektedir. Yukarıdaki (2.9) ve (2.11) bağıntılarından

$$(\epsilon - 1) \frac{M}{\rho} = 4\pi N \alpha \quad (2.12)$$

bağıntısı elde edilir.

. Polar olmayan sıvılarda etkin elektrik alan aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\vec{F} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (2.13)$$

Bu bağıntıyı (2.10) eşitliğinde yerine koyarsak

$$\vec{m} = \alpha (\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}) \quad (2.14)$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntı (2.9) eşitliği ile birleştirilerek  $\vec{P} = \vec{m} N \frac{c}{M}$  olduğu göz önüne alınırsa,

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \left( \frac{M}{\rho} \right) = \frac{4\pi \alpha N}{3} \quad (2.15)$$

eşitliği elde edilir.

İlk defa O.F. Mosotti tarafından geliştirilen bu bağıntıda  $P_M$  molar polarizasyon olarak isimlendirilmektedir.

#### 2.1.5. Dipol Momentin Belirlenmesi

Bir elektrik alan içinde yönlenmiş dipolun ortalama bileşenini hesaplamak için ilgili maddenin dipol momenti sıcaklığın fonksiyonu olarak göz önüne alınmalıdır. Bir dipol eğer bir elektrik alan yoksa rastgele yönlenmiş olup bütün yönlenmeler eşit olasılıktadır. Bu durumda  $d\omega$  katı açısı içinde yönlenmiş dipol momentlerin sayısı  $A d\omega$  olarak gösterilebilir. Burada  $A$  molekül sayısına bağlı olan bir sabittir.

Şiddeti  $\vec{F}$  olan bir elektrik alan içinde  $\theta$  açısı ile yönlenmiş  $\vec{p}$  dipol momentinin potansiyel enerjisi ise

$$U = -\mu F \cos \theta \quad (2.16)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır [25]. Boltzmann eşitliğine göre  $d\omega$  katı açısı içinde yönelen molekül sayısı göz önüne alınarak, alan içinde yönelen dipol momentin ortalama değeri

$$\bar{m} = \frac{\int_0^{4\pi} A \exp(\mu F \cos\theta / kT) \mu \cos\theta d\omega}{\int_0^{4\pi} A \exp(\mu F \cos\theta / kT) d\omega} \quad (2.17)$$

eşitliği ile tanımlanır [25]. Integrallerin çözümü ile

$$\bar{m} = \frac{\vec{F} \mu^2}{3kT} \quad (2.18)$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntının (2.15) bağıntısına ilave edilmesiyle toplam molar polarizasyonu veren

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{M}{\rho} = P_M = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2.19)$$

eşitliği elde edilir. Yönlendirme ve distorsiyon polarizasyonlarını içeren bu eşitlik P. Debye tarafından türetilmiştir.

Yukarıdaki eşitlikte

$$P_M = P_D + P_O \quad (2.20)$$

olduğundan yönlendirme polarizasyonu

$$P_O = \frac{4\pi}{9} \frac{N\mu^2}{kT} \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan

$$\mu = \left[ \frac{9kT}{4\pi N} (P_M - P_D)^{1/2} \right] \quad (2.22)$$

dipol momenti hesaplamaya yarayan Debye eşitliği elde edilir. Yukarıdaki bağıntıdaki ( $P_D$ ) distorsiyon polarizasyonu Lorentz-Lorentz bağıntısı ile hesaplanabilir. Lorentz-Lorentz bağıntısı

$$R_M = P_D = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \frac{M}{\rho} \quad (2.23)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Bu bağıntı ile hesaplanan molar refraksiyon ( $R_M$ ), distorsiyon polarizasyonuna eşittir.

#### 2.1.5.1. Kalıcı Dipol Moment Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler

Kalıcı dipol momenti hesaplamak için geliştirilen yöntemler arasında P.Debye, Hedenstrand, Halverstadt-Kumler, Thompson, Guggenheim, Guggenheim-Smith, Onsager, Kirkwood-Fröhlich yöntemleri sayılabilir [2,3,26-28].

#### 2.2.1. Polimerlerin Elektriksel Davranışları

Polimerlerin elektriksel davranışlarının incelenmesi için çoğunlukla üzerinde çalışılan konu elektriksel yalıtkanlıklarının belirlenmesidir. Son yıllarda yapılan çalışmalar polimerik maddelerin elektriksel özellikleri ise ilgili iki önemli konu üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunlardan ilki, makromoleküldeki yapıyı ve hareketi açıklamaya yardımcı dielektrik davranışın, ikincisi ise endüstride kullanılan polimerik malzemenin incelenmesidir (Haberleşme, elektronik endüstrisi gibi).

Çözeltideki polimerlerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi herşeyden önce dielektrik sabitinin ölçülmesine dayanır. Buradan hareketle dipol moment, dielektrik kayıp, dielektrik dağılım, frekansa bağımlılık belirlenebilmektedir.

Polimer çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi geniş bir frekans ( $f$ ) bölgesi boyunca yapılabilir. Bu amaçla çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. "Dielektrik-Köprü" yöntemi ile ( $10^{-2}$  Hz -  $10^7$  Hz frekans bölgesinde, "heterodyne girişim" yöntemi ile ( $10^6$ - $10^8$  Hz) bölgesinde, "mikrodalga" ( $10^{10}$  -  $10^{11}$  Hz), "kızıl ötesi" ( $10^{11}$ - $10^{12}$  Hz) bölgelerinde dielektrik ölçmeleri yapılabilmektedir.

#### 2.2.2. Çözeltideki Polimerlerin Etkin Dipol Momenti ve Konformasyonu

Bir polimer zincirinde, her biri diğeri ile karşılıklı etkileşme halinde bulunan belirli sayıda polar gruplar varsa, zincirin dipol moment, zincir boyunca yerleşmiş polar gruplarının dipollerinin vektöryel toplamına eşit olur. Dipol moment ölçümleri zincir konformasyonu hakkında bilgi vermektedir. Konformasyon analizi ve ayrıca dönme izomerleri modeli zincirin yapısını belirlemekte yararlı olan çeşitli zincir vektör parametrelerinin hesaplanmasında kullanılabilir. Bu vektöryel parametreler arasında, dipol moment kareleri ortalaması  $\langle \mu^2 \rangle$ , uç-son uzaklıkları kareleri ortalaması  $\langle r^2 \rangle$  sayılabilir. Belirli bir polimer için, dielektrik sabiti ölçümleri ile viskozite ve ışık saçılması deneyleri, konformasyona ait bilgiler sağlar. Ayrıca, bu tür çalışmalar, polimer zincirinin dönen bağlarının sahip olduğu yapısal düzen ve enerji ile ilgili faktörlerin belirlenmesinde zincir konformasyonunu açıklamak açısından önemli bir yer tutar.

Polimer çözültisi ile ilgili dielektrik bilgilerin polimer çözültisinin konformasyonu ile ilgisi iki şekilde incelenmektedir.

Bunlardan ilki, polimer zincirinin ortalama dipol momentini hesaplamak için uygun ve etkin bir matematiksel modelin belirlenmesidir. Zincirdeki bağların dönmeleri nedeni ile çok sayıda konformasyon oluştuğundan, bunların matematik modellenmesi istatistiksel olarak yapılmaktadır. Dönme izomerleri yöntemi bu şekilde geliştirilmiş olan bir yöntemdir (Bölüm 5). İkinci inceleme yöntemi, deneysel sonuçlardan dipol momentin belirlenmesidir. Burada başlıca zorluk iç alan sorunudur. Bu sorun, çözülti durumunda çözünen maddenin miktarına bağlı olarak daha belirgin hale geçer. Polimer çözültilerinin dipol moment ölçümleri yapılırken dıştan bir alan uygulanmamasına karşın komşu dipoller sebebiyle alan değişir. Bu sorunu çözümlmek için üç yaklaşım vardır.

1. Düşük dielektrik sabitli çözücülerin kullanılması (ikili sistemler için geliştirilen Guggenheim ve Debye kuramları).

2. Ortamın dielektrik sabitini göz önüne alan Onsager kuramı.

3. Dipol etkileşimlerini belirtmek üzere bir düzeltme fonksiyonunun incelemeye katılması (Kirkwood, Fröhlich kuramları).

Çözültiyi seyreltmekle moleküllüğü dipol-dipol etkileşimlerini yok etmek söz konusu olmadığından temel Debye eşitliği makro moleküller için uygun değildir. Kirkwood ve Fröhlich eşitlikleri ise çok genel bir yaklaşımdır. Onsager eşitliği daha sık kullanılmaktadır. Dipol momenti doğru belirlemek için moleküller arası dipol-dipol etkileşimlerini yok etmek amacı ile deneyler polar olmayan çözücülerde yapılmaktadır.

### 2.2.3. Polimerlerde Dipol Momentin Belirlenmesi

Seyreltik polimer çözeltilerinde dipol momentin belirlenmesi için Debye eşitliğinin geliştirilmesi ile elde edilen Guggenheim-Smith eşitliği kullanılmaktadır [2,27].

$$\frac{\langle \mu^2 \rangle}{X} = \frac{27kTM}{4\pi N\rho_1(\epsilon_1+2)} \left( \frac{d\epsilon}{dW_2} \right)_{W_2 \rightarrow 0} - \left( \frac{dn^2}{dW_2} \right)_{W_2 \rightarrow 0} \quad (2.24)$$

Burada

$W_2$  çözünen maddenin çözeltideki ağırlık kesrini,

$\epsilon_1$  çözücünün dielektrik sabitini,

$M$  tekrarlanan birimin molekül ağırlığını,

$\rho_1$  çözücünün yoğunluğunu,

$N$  Avogadro sayısını ( $6.02 \times 10^{23}$ ),

$k$  Boltzmann sabitini ( $1.38 \times 10^{-16}$  erg molekül<sup>-1</sup> derece<sup>-1</sup>),

$T$  sıcaklığı (K),

$X$  polimerizasyon derecesini,

$\left( \frac{d\epsilon}{dW_2} \right)_{W_2 \rightarrow 0}$  seyreltik çözeltinin dielektrik sabitinin çözünen maddenin ağırlık kesri ile değişimini,

$\left( \frac{dn^2}{dW_2} \right)_{W_2 \rightarrow 0}$  refraktif indeks inkrementini,

göstermektedir.

Bu eşitlik seyreltik çözeltilerin yoğunluğunun çözününün yoğunluğuna eşit olduğunu, çözünen maddenin molekülleri arasında hiç bir etkileşmenin olmadığı ve polar olmayan çözücülerde  $\epsilon_1$  değerinin  $n_1^2$  değerinden çok farklı olmadığı varsayılarak elde edilmiştir.

## 2.3. Çözelti Viskozitesi-Moleküler Boyut İlişkileri

### 2.3.1. İntrinsik Viskozite

Intrinsik viskozite deneyleri polimerlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde başvurulan deneysel yöntemlerden biridir. İntrinsik viskozite sonuçları, polimerlerin molekül ağırlığı, molekül boyutları, karakteristik oranı,  $\chi$  parametresi gibi polimer molekülünü karakterize eden büyüklüklerin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bir kapiler cam boru içinde akan belirli konsantrasyondaki bir polimer çözeltisi için

Bağıl (relative) viskozite

$$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0 \quad (2.25)$$

Özgül (Spesifik) viskozite

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \approx (t - t_0)/t_0 \quad (2.26)$$

İndirgenmiş (reduced) viskozite

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (2.27)$$

eşitlikleriyle hesaplanmaktadır.

Yukarıdaki bağıntılarda

$t_0$  kullanılan çözücünün akış süresini,

$t$  polimer çözeltisinin akış süresini,

$c$  kullanılan polimer çözeltisinin konsantrasyonunu

(g/dl çözelti),

göstermektedir.

Ayrıca polimer çözeltisi için

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c=0} = [(\ln \eta_r)/c]_{c=0} \quad (2.28)$$

bağıntısı ile intrinsik viskozite belirlenmektedir.

### 2.3.2. Intrinsik Viskozite-Molekül Ağırlığı Bağıntısı

Doğrusal polimerler için geçerli olan intrinsik viskozite ile molekül ağırlığı arasındaki bağıntı aşağıdaki Mark-Houwink bağıntısı ile verilmektedir [29].

$$[\eta] = K'M^a \quad (2.29)$$

Burada K ve a polimere olduğu kadar çözücüye de bağlı sabitlerdir.

### 2.3.3. Intrinsik Viskozite İle Moleküler Boyut Belirlenmesi

Çözeltideki polimerin intrinsik viskozitesi, rastgele yumak halindeki bir zincirin doğrusal boyutlarının kübü ile orantılıdır.

Flory ve Fox tarafından geliştirilen intrinsik viskozite ile molekül ağırlığı ve molekülün boyutları arasındaki kuramsal ilişki,

$$[\eta] = \phi \langle r^2 \rangle^{3/2} / M \quad (2.30)$$

eşitliği ile verilmektedir [24,29]. Burada

$\phi$  evrensel bir sabiti ( $(2,66 \times 10^{21})$ ;  $[\eta]$  dl/g,  $\langle r^2 \rangle$ , cm<sup>2</sup>, boyutları için)

$\langle r^2 \rangle$  belirli bir çözücü içindeki polimerin gerçek uç-son uzaklıkları kareleri ortalamasını,

M molekül ağırlığını,

göstermektedir. Diğer yandan

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \alpha \langle r^2 \rangle_0^{1/2} \quad (2.31)$$

olduğundan (2.30) bağıntısı

$$[\eta] = \Phi \left( \frac{\langle r^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \right) \alpha^3 M^{1/2} \quad (2.32)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki sabit terimleri K ile gösterirsek

$$K = \Phi \left( \frac{\langle r^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \right) \quad (2.33)$$

yukarıdaki (2.33) bağıntısı

$$[\eta] = K \cdot \alpha^3 M^{1/2} \quad (2.34)$$

şeklini alır. Burada  $\alpha$  genleşme katsayısı olup

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \quad (2.35)$$

bağıntısı ile verilir. Sıcaklığın theta sıcaklığına eşit olduğu ( $T=\theta$ ) durumda genleşme katsayısı  $\alpha = 1$  olur. (2.34) eşitliği ise

$$[\eta] = K \cdot M^{1/2} \quad (2.36)$$

yazılımı ile daha basit hale dönüşebilmektedir.

#### 2.3.4. Theta ( $\theta$ ) Sıcaklığı

Theta sıcaklığı, polimer-çözücü etkileşimine bağlı kimyasal potansiyelin sıfır olduğu ve polimer çözeltisinin ideal çözelti gibi davrandığı sıcaklık olarak tanımlanabilir. Theta sıcaklığının altında zincir büzülmemektedir. Molekül ağırlığına ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak  $\theta$  sıcaklığının altında polimer çökmeye başlar. Intrinsik viskozite  $T = \theta$ 'da genleşme sabitinden ( $\alpha$ ) bağımsızdır. Bir başka deyişle polimer molekülleri çözücü ile hiç bir etkileşmeye girmez.  $T = \theta$ 'da  $\alpha = 1$  olduğundan (2.31) eşitliği  $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0$  olacaktır.

#### 2.3.5. Karakteristik Oran ( $C_\infty$ )

Theta koşullarından hareketle polimer zincirinin konformasyonunu aydınlatmaya yarıyan karakteristik oran ( $C_\infty$ ),

$$C_\infty = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} \quad (2.37)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada

$\langle r^2 \rangle_0$  zincirin değişikliğe uğramamış (unperturbed) boyutlarının uç-son uzaklıkları kareleri ortalamasını,

$nl^2$  kuramsal zincirin uç-son uzaklıkları karelerini ( $n$  zincirindeki bağ sayısını,  $l$  bir bağın uzunluğunu,  $1.53 \text{ \AA}$ ) göstermektedir.

Deneyssel olarak theta koşullarında ölçülen intrinsik viskoziteden yararlanarak molekül ağırlığı bilinen bir polimerin karakteristik oranını hesap etmek mümkün olmaktadır.

Teorik olarak, dönme izomerleri modeli ile istatistiksel olarak karakteristik oranı hesap etmek mümkündür.

### 2.3.6. Polimer-Çözücü Etkileşim Parametresi ( $\chi$ )

Polimer-çözücü etkileşimini karakterize eden  $\chi$  parametresi polimerin çözeltideki hacim kesri ( $v_2$ )'nin fonksiyonu olarak

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_2 + \chi_3 v_2^2 + \dots \quad (2.38)$$

bağıntısı ile verilebilir.

Seyreltik çözeltilerin termodinamiği üzerindeki çalışmalardan, çözücünün kimyasal potansiyeli ile  $\chi$  parametresi arasındaki ilişki, polimerin çözeltideki hacim kesrine bağlı olarak,

$$\Delta \tilde{\mu}_1 = \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} = 2n(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + (RT)^{-1} \left( \frac{\partial \Delta A_{el}}{\partial n_1} \right) \quad (2.39)$$

eşitliği ile verilmektedir [29,30]. Burada

$\mu_1$  çözücünün çözeltideki kimyasal potansiyelini,

$\mu_1^0$  saf çözücünün kimyasal potansiyelini,

$v_2$  polimerin çözeltideki hacim kesrinin  $\left( \frac{v_2^0}{\alpha^3} \right)$ ,

$R$  gaz sabitini,

$T$  mutlak sıcaklığı,

göstermektedir.

$(\partial \Delta A_{el} / \partial n_1)$  çözücünün mol sayısına göre serbest esneklik enerjisinin değişimi olup

$$\frac{\partial \Delta A_{el} / \partial n_1}{RT} = \Delta \mu_{1el} = X^{-1} \left[ (v_2^0)^{2/3} (v_2)^{1/3} - v_2 \right] \quad (2.40)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada

X polimerizasyon derecesini,

$v_2^0$   $\theta$  noktasında polimerin çözeltideki hacim kesrini göstermektedir.

$$v_2^0 = 3XV_1 / 4\pi N \rho_e^3 \langle r^2 \rangle_0^{3/2} \quad (2.41)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada

X tekrarlanan birim sayısını  $(\frac{\bar{v} M_w}{V_1})$ ,

$\bar{v}$  polimerin kısmi spesifik hacmini  $(\frac{1}{\rho_{pol}})$  (cc/g),

$V_1$  çözücünün molar hacmini  $(\frac{M}{d})$  (cc/mol),

$\rho_e$   $2/3$  gibi bir sabiti,

göstermektedir.

Hesaplarda  $\chi_1$  ve  $\chi_2$  gözönüne alınmaktadır. Toplam  $\chi$  parametresine en büyük katkı ise  $\chi_1$ 'den gelmektedir. Bu durum göz önüne alınarak yapılan çalışmalarda  $\chi_2$  ihmal edilerek  $\chi_1$  aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmaktadır [31].

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) M^{1/2} \quad (2.42)$$

$$C_m = (3^{2/3} / 2^4 \pi^{3/2}) (\bar{v}^2 / NV_1) (\langle S^2 \rangle_0 / M)^{-3/2} \quad (2.43)$$

$$\langle S^2 \rangle_0 = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{6} \quad (2.44)$$

Osmotik basınç, ışık saçılması, intrinsik viskozite gibi çeşitli yöntemler kullanılarak  $\chi$  parametresi deneysel olarak belirlenebilmektedir.  $T = \theta$  noktasında  $\chi = 0.5$  değerini alır. Thetanın altındaki sıcaklıklarda  $\chi > 0.5$  (zayıf çözücülerde), thetanın üstündeki sıcaklıklarda ise  $\chi < 0.5$  (iyi çözücülerde) değerlerini alır.

### BÖLÜM 3

#### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

##### 3.1. Kullanılan Maddelerin Kaynağı-Saflaştırılması

###### 3.1.1. Monomer

###### Etil Metakrilat (EMA):

"Room and Haas Co." ürünü olan EMA, % 5'lik sodyum hidroksitle iki kez yıkanarak önleyicisi uzaklaştırıldı. Saf su ile de iki kez yıkandı. Susuz magnezyum sülfat ilavesi ile buzdolabında bir gece bekletilerek kurutuldu. Kullanılmadan hemen önce 54°C de 76 mm Hg basınçta vakumlu damıtma sisteminde damıtıldı [32].

###### 3.1.2. Çözücüler

###### Benzen:

Dipol moment ölçümlerinde kullanılan benzen "Delta AŞ" ürünü olup, kullanılmadan önce fraksiyonlu kolonda damıtıldı. Damıtma sırasında sadece 80 °C de geçen ürün alındı. Moleküler kurutucu (4 A° sieve) üzerinde bekletildi. Dipolmetrede ölçülen dielektrik sabiti değeri, benzen için 25 °C de 2.274 bulunduktan sonra çözücü olarak kullanıldı.

###### Karbon Tetraklorür:

Dipol moment çalışmalarında kullanılan karbon tetraklorür "saf kimya" firmasının ürünü olup fraksiyonlu damıtma kolonunda damıtıldı. 76.5 °C-76.8 °C de geçen ürün alındı. 4 A° moleküler kurutucu üzerinde tutuldu.

1,4 Dioksan:

"Fluka AG" firmasının ürünü olan dioksanın kaynama noktası su ile aynı olduğundan saflaştırılırken özellikle daha titiz davranıldı. Önce katı potasyum hidroksit ile geri soğutucuda 10 saat kaynatıldı. Kaynatma esnasında dioksandaki asetaldehit ve diğer yabancı maddeler nedeni ile kararan potasyum hidroksit birkaç kez değiştirilerek yeniden ilave edildi. Sonra süzülen dioksan metalik sodyum ile geri soğutucuda 10 saat kaynatıldı. Daha sonra metalik sodyum üzerinden fraksiyonlu kolonda damıtıldı. 99.8 °C-100 °C arasında geçen ürün alındı. Hemen kullanılmak üzere 4 Å moleküler kurutucu üzerinde tutuldu [32].

Toluen:

Dipol moment çalışmalarında kullanılan toluen "Solventaş" firmasının ürünü olup kaynama noktası suyun kaynama noktasının biraz üzerinde olduğundan metalik sodyum üzerinden fraksiyonlu kolonda damıtıldı. 108 °C de geçen ürün alınarak 4 Å moleküler kurutucu üzerinde tutuldu.

İsopropil Alkol (IPA):

Viskozite ölçümlerinde kullanılan IPA "Solventaş" firmasının ürünü olup, fraksiyonlu kolonda damıtıldı. Damıtma sırasında 81.5 °C de geçen ürün alındı.

Metil Etil Keton (MEK):

Polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek için yapılan viskozite deneylerinde kullanılan MEK "Fluka AG" firmasının ürünü olup, fraksiyonlu kolonda damıtıldı.

### Aseton:

"Solventaş" firmasının ürünü olan aseton 56 °C de fraksiyonlu kolonda damıtıldı. Polimerleri çözme işleminde kullanıldı.

Polimerleri çöktürme işlemlerinde kullanılan metanol, kalibrasyon sıvısı olarak kullanılan sikloheksan, dipol moment ölçümleri yapılan klor benzen ve n-butil asetat damıtıldıktan sonra kullanıldı.

## 3.2. Kullanılan Aletler

### 3.2.1. Yüksek Vakum Sistemi

PEMA eldesinde kullanılan, EMA monomerindeki çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için, yüksek vakum sistemi kullanıldı. Edwards High Vacuum Ltd. Yapımı olan EDM2 model bir vakum pompası ile sistemin basıncı  $5 \times 10^{-4}$  mm Hg ya kadar düşürülebilmektedir. Sistem Pyrex camdan yapılmış olup soğutma için sıvı azot kullanılmıştır.

### 3.2.2. Vakumlu Kurutma Dolabı

Bu çalışmada kullanılan PEMA örneklerindeki metanol ve suyu uzaklaştırmak için Dedeoğlu yapımı bir vakum kurutma dolabı kullanıldı. Dolabın basıncı Due-Seal yapımı bir vakum pompası ile 1 mm Hg'ya kadar düşebilmektedir.

### 3.2.3. Damıtma Sistemleri

Çalışmalarda kullanılan, etil metakrilat, n-butil asetat, klorobenzen gibi maddelerin saflaştırılması için vakumlu damıtma sisteminden, çözücülerin saflaştırılması için ise fraksiyonlu damıtma sisteminden yararlanıldı.

### 3.2.4. Viskozimetre

Polimerlerin çeşitli sıcaklıklardaki intronsik viskozitelerini belirlemek ve molekül ağırlıklarını hesaplamak için Ubbelohde tipi bir viskozimetre kullanıldı.

### 3.2.5. Sabit Sıcaklık Banyosu

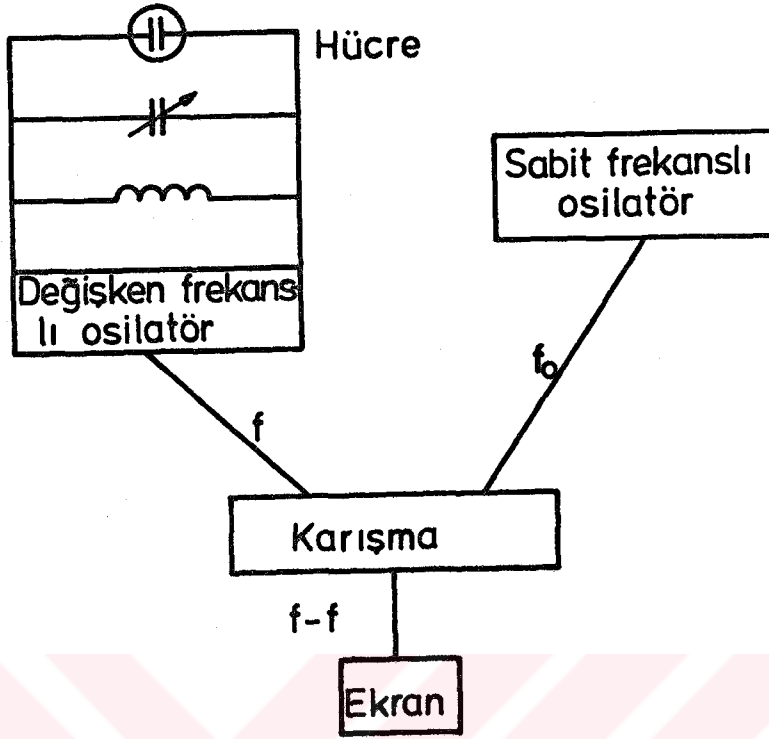
Viskozite ölçümlerinde, sıcaklığın,  $\pm 0.04^{\circ}\text{C}$  duyarlıkta çalışan civalı kontak termometre-röle sistemi ile sabit tutulduğu bir su banyosu kullanıldı.

### 3.2.6. Dipolmetre

Bu çalışmada saf çözücülerin ve çözeltilerin dielektrik sabitlerini ölçmek için WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, GmbH) DM 01 tipi dipolmetre kullanılmıştır. Aletin çalışma yöntemi basittir [33]. Aletin çalışma frekansı 2 MHz olup, sabit  $f_0$  frekanslı bir referans osilatör devresi, değişken  $f$  frekanslı bir değişken osilatör devresi, bu frekansların karıştığı bir karışma (mixer) bölümü ve frekanslar arası farkın ( $f-f_0$ ) ekranında izlenebildiği bir katod ışınları tüpünden oluşmuştur (Şekil.3.1).

Değişken frekanslı osilatör devresinde hücre ve kondansatör bulunmaktadır. Hücre içine dielektriği ölçülecek madde ile doldurulduğunda ekranda Lissajous şekilleri oluşur. Bu durumda değişken osilatör devresinin kapasitesi arttığında  $f$  frekansı  $f_0$  dan farklı değer alır. Devredeki hassas kondansatörün kapasitesi düşürülerek tekrar  $f$  frekansının ( $f_0$ ) ra eşit olması sağlanır.

Bu çalışmada kullanılan dipolmetrenin hassas kondansatörünün kapasitesi 50 pF olup 500-4500'e bölünmüş bir eşelden okunabilmektedir (S değerleri). Referans osilatör devresinin bulunduğu bölümün sıcaklığı bir kontak termometre-röle sistemi ile  $40^{\circ}\text{C}$  de sabit tutulmaktadır. Alet 220



Şekil.3.1: "Heterodyne beat" yöntemi ile çalışan bir aletin şeması

Voltluk alternatif akımla çalışmaktadır [34].

Dielektrik sabiti 0-80 arasında olan maddelerin dielektrik sabitlerini ölçmek için alet üzerindeki "Range" düşmesinin D1,D2, M konumlarından uygun olanı seçilmektedir.

### 3.2.7. Hücreler

Bu çalışmada kullanılan dipolmetrenin sıvıların dielektrik sabitini ölçmek için hazırlanmış DFL1, DFL2,DFL2/S MFL2 olarak adlandırılmış çeşitli tipte hücreleri vardır. Bu hücrelerin dielektrik sabiti ölçüm aralığı DFL1(1.8-7), DFL2(1.8-6.9), DFL2/S (21-90), MFL2(7-21) olup dielektrik sabiti ölçülecek madde uygun hücreye konulmalıdır. Bu çalışmada DFL1 tipi hücre kullanılmıştır.

Hücreler iç içe geçmiş iç hacimleri birbirinden farklı iki silindirden oluşmuştur. Su dolaşımı ile sıcaklık

kontrolü sağlanmıştır.

### 3.2.8. Termostat

Hücresinin su mantosundan devreden suyun sıcaklığını sabit tutmak için "mechanic prüfgenate Medingen" marka, US tipi bir termostat kullanıldı.

### 3.2.9. Abbe Refraktometresi

Dioksan ve karbon tetraklorürün çeşitli sıcaklıklardaki kırılma indislerinin ölçülmesinde kullanıldı.

### 3.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

#### Poli (etil metakrilat) (PEMA-I ve PEMA-II):

PEMA-I ve PEMA-II polimer örnekleri monomer olarak EMA ve başlatıcı olarak 2-2'-azobisisobutyronitril (AIBN) kullanılarak blok polimerizasyonla elde edildi [35]. Önce Pyrex polimerizasyon tüpüne henüz damıtılmış EMA monomeri ve başlatıcı olarak AIBN konularak, tüp yüksek vakum sistemine bağlandı. Oda sıcaklığında,  $2 \times 10^{-3}$  mmHg basınçta monomer oksijenden arıtıldı. Reaksiyon tüpü oksijen-LPG hamlacı ile boyun kısmından kesilerek yüksek vakum sistemin- den ayrıldı.  $80.5^{\circ}\text{C}$  de 8 saat polimerleştirildi. Elde edilen polimer asetonda çözülüp metanol/su karışımında çöktürüldü. Sabit tartıma gelene kadar vakumlu kurutma dolabında kurutuldu. Örneklerin intrinsik viskoziteleri MEK çözücüsünde  $35^{\circ}\text{C}$  de belirlendi. Molekül ağırlıkları

$$[\eta] = 3.46 \times 10^{-5} M^{0.81} \quad (3.1)$$

eşitliğinden hesaplandı [36].

Molekül ağırlıkları PEMA-I için  $7.0 \times 10^5$ ; PEMA-II için  $4.0 \times 10^5$  olarak belirlendi. PEMA-I'in molekül ağırlığı çok yüksek olduğundan, dipol moment deneylerinde PEMA-II kullanıldı.

### PEMA-III:

"Polysciences Inc." ürünü olan bu polimer asetonunda çözülüp metanol/su karışımında çöktürülerek saflaştırıldı. Sabit tartıma kadar kurutuldu. Intrinsik viskozitesi, MEK çözücüsünde, 35°C de belirlendi. Molekül ağırlığı, (3.1) eşitliğinden hesaplanarak  $2.2 \times 10^5$  olarak bulundu. Bu polimer intrinsik viskozite deneylerinde kullanıldı.

### 3.4. Deneysel Yöntemler

#### 3.4.1. Dielektrik Sabitlerinin Ölçülmesi

Dielektrik ölçmeleri için uygun hücre dipolmetreye takıldıktan sonra alet çalıştırılır [34,37].

"Heterodyne beat" yöntemi ile çalışan aletler ile dielektrik sabiti doğrudan ölçülemez. Önce dielektrik sabiti bilinen maddelerle aletin ayarlanması gerekmektedir. Aletin ayarlanması için izlenebilecek yollardan biri etalon bir diyagram çizilmesidir. Dielektrik sabiti bilinen sıvıların alette ölçülen S değerlerinden (3.2.7) yararlanarak çizilen bu diyagramdan dielektrik sabiti bilinmeyen bir maddenin  $\epsilon$  değeri bulunabilir. Aletin ayarlanması için izlenebilecek diğer bir yol ise alet sabitlerinin bulunmasıdır.

#### 3.4.1.1. Dipol momentin "Alet Sabitlerinin Bulunması" Yöntemi ile Belirlenmesi

Dipolmetrede ölçümü yapılacak çözeltilerin dielektrik sabitleri  $D_1$  konumundaki ölçüm bölgesinde kalıyorsa, yani dielektrik sabitleri (1.8-7) arasında ise, cihazın ayarlanması, hava ve bir standart çözücü ile ölçümler yapılarak sağlanır. Havanın dielektrik sabiti 1.000 olup sıcaklıkla pek değişmemektedir [38].

Hücrenin yalıtılması ve bağlantıları sebebi ile  $C_L$  kapasitesi (lead capacitance) vardır [39] . Bu sebeple hücrenin boş iken toplam kapasitesi

$$C_H = C_O + C_L \quad (3.2)$$

olur. İçinde dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) olan bir sıvı varken ise kapasitesi

$$C_M = \epsilon C_O + C_L \quad (3.3)$$

kadardır. Diğer taraftan dipolmetrenin eşelinde okunan değer , hücre boş iken,

$$S_H = (C_H - C_I) b \quad (3.4)$$

dielektrik sabiti  $\epsilon$  olan bir sıvı ile dolu iken,

$$S_M = (C_M - C_I) b \quad (3.5)$$

olarak yazılabilir. Burada,  $C_I$  ve  $b$  dipolmetre ait sabitler,  $S_H$  hava,  $S_M$  incelenen madde için eşelden okunan değerleri gösterir. (3.4) ve (3.5) eşitliklerinde (3.2) ve (3.3) değerlerini yerine koyarsak

$$S_H = b C_O + (C_L - C_I) b \quad (3.6)$$

$$S_M = \epsilon b C_O + (C_L - C_I) b \quad (3.7)$$

eşitlikleri bulunur. Bütün sabit sayılar iki sabit terim halinde gösterilerek

$$S_H = C_A + C_B \quad (3.8)$$

$$S_M = \epsilon C_A + C_B \quad (3.9)$$

eşitlikleri elde edilir. Belirli bir sıcaklık için  $C_A$  ve  $C_B$  sabit olacağından hücre boşiken ve standart sıvı ile yapılan ölçmelerle bu sabitler hesaplanır. Daha sonra dielektrik sabiti bilinmeyen bir sıvı için ölçme yapılarak (3.9) eşitliğinden o sıvının söz konusu sıcaklıktaki dielektrik sabiti bulunur.

Hava ve standard bir sıvı ile yapılmış ölçmelerden,  $C_A$  ve  $C_B$  sabitlerini hesaplamadanda bir sıvının dielektrik sabiti bulunabilir. (3.6) ve (3.7) eşitliklerinden

$$S_M - S_H = (\epsilon - 1)b C_O \quad (3.10)$$

yazılabilir. Dielektrik sabiti bilinen standard bir sıvı ve dielektrik sabiti bilinmeyen sıvı ile yapılmış ölçmeler arasında ( $S_x$ ,  $S_s$ )

$$\frac{S_x - S_H}{S_s - S_H} = \frac{\epsilon_x - 1}{\epsilon_s - 1} \quad (3.11)$$

orantısı kurulabilir. Buradan  $\epsilon_x$  çekilerek istenen maddenin dielektrik sabiti hesaplanabilir.

#### 3.4.2. Dipol Moment Ölçmeler İçin Çözücünün Seçimi

PEMA'nın dipol moment ölçümleri için benzen, karbon-tetraklorür, dioksan ve toluen gibi polar olmayan çözücüler kullanıldı [40]. Metil etil keton gibi polar bir çözücüde yapılan dipol moment ölçümleri başarılı olmadı.

PEMA'nın theta çözücülerini polar olduğu için theta çözücülerde dipol moment çalışmaları yapılamadı. PEMA'nın  $\theta$  çözücüsü olan isopropilalkolde sadece viskozite deneyleri yapıldı.

#### 4.3. Örneklerin Hazırlanması

Dipolmetrede dielektrik sabiti ölçümleri yapılırken talarların en aza indirilmesi için dikkat edilecek en önemli faktörlerden biri çözünen ve çözücü içindeki suyun iyice uzaklaştırılmış olmasıdır. Çözücülerin saflaştırılması bölümünde de açıklandığı gibi suyun uzaklaştırılması üzerinde titizlikle duruldu. Çalışmalar sırasında çözücü ve çözeltilerin avaya açık tutulmamasına dikkat edildi. Dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli nokta ise çalışma koşullarının aynı olması idi. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda buharlaşma sebebiyle oluşacak hataları önlemek için çözelti sadece bir kez kullanıldı.

#### 4.4. Çözücülerin Dielektrik Sabitlerinin Bulunması

Çözücülerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

$$\epsilon_t = \epsilon_t - a(t' - t) \quad (3.12)$$

titliğinden yararlanarak hesaplandı [34]. Burada

her çözücü için farklı bir değeri olan bir sabiti,  
maddenin  $t$  sıcaklığındaki dielektrik sabitini,  
maddenin  $t'$  sıcaklığındaki dielektrik sabitini,

istermektedir.

#### 4.5. $(d\epsilon/dW_2)$ Değerlerinin Hesaplanması

Alet kullanılmaya hazır hale getirildikten sonra sim (3.4.1.1)'de açıklandığı şekilde ölçülen  $S$  değerlerinin çözelti dielektrik sabitleri hesaplandı. Çözelti dielektrik sabitleri ile polimerin çözeltideki ağırlık kesri ( $W_2$ ) arasında çizilen doğrunun eğimi  $(d\epsilon/dW_2)$  küçük kareler yöntemi ile bulundu.

### 3.4.6. Çözücülerin Yoğunluğunun Bulunması

Atmosferik basınçta organik sıvıların yoğunluklarının sıcaklıkla değişimi,

$$d_t = [d_s + 10^{-3} \alpha (t - t_s) + 10^{-6} \beta (t - t_s)^2 + 10^{-9} \gamma (t - t_s)^3] \quad (3.13)$$

eşitliği ile verilmektedir [41]. Burada

$d_s$  maddenin  $t_s$  ( $0^\circ\text{C}$ ) sıcaklığındaki yoğunluğunu,

$\alpha, \beta, \gamma$ , büyüklükleri çözücüye bağlı olan sabitleri göstermektedir. Benzen, karbon tetraklorür ve toluenin çeşitli sıcaklıklardaki yoğunlukları bu denklem yardımıyla hesaplandı. Dioksan için bu sabit değerler bulunamadığından yoğunluğu piknometre ile belirlendi.

### 3.4.7. Çözücülerin Kırılma İndislerinin Belirlenmesi

Kırılma indisinin sıcaklıkla değişimi,

$$\Delta_{t(D)} = \frac{n_{t''} - n_{t'}}{t'' - t'} \quad (3.14)$$

eşitliği ile verilmektedir [41].

Burada  $\Delta_{t(D)}$  değeri Na-D-line'da ölçülen çözücüye ait bir sabittir. Benzen ve toluen için kırılma indisleri çeşitli sıcaklıklar için bu denklem yardımı ile hesaplandı. Karbontetra klorür ve dioksan için Abbe rafraktometresinde ölçülerek bulundu.

### 3.4.8. $(dn^2/dW_2)$ Değerlerinin Bulunması

Bir polimerin herhangi bir çözücü içindeki  $(dn/dc)$  değeri biliniyorsa, diğer bir çözücü içindeki  $(dn/dc)$  değerini hesaplamak için

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_A - \left(\frac{dn}{dc}\right)_B = \frac{n_B - n_A}{\rho_{pol}} \quad (3.15)$$

eşitliği kullanıldı. Burada

$n$  kırılma indisini,

$c$  polimerin çözeltideki konsantrasyonunu ( $g/cm^3$ ),

$\rho_p$  polimerin yoğunluğunu,

$\frac{dn}{dc}$  çözeltilerin kırılma indislerinin konsantrasyonla değişimini,

göstermektedir. Diğer yandan

$$\left(\frac{dn}{dW_2}\right) = 2n \left(\frac{dn}{dc}\right) \rho_{\text{çözelti}} \quad (3.16)$$

eşitliği yazılabilir. Seyreltik çözeltilerde  $\rho_{\text{çözelti}} =$

$\rho_{\text{çözücü}}$  olduğu varsayılarak (3.16) bağıntısından elde edilen

$$\left(\frac{dn^2}{dW_2}\right) = 2n \left(\frac{dn}{dc}\right) \rho_{\text{çözücü}} \quad (3.17)$$

bağıntısı yardımı ile polimer çözeltilerinin  $(dn^2/dW_2)$

değerleri hesaplandı. Çözücülerin yoğunlukları ve kırılma indisleri kesim (3.4.6) ve (3.4.7)'de anlatıldığı şekilde belirlendi.

#### 3.4.9. PEMA'in Dipol Moment Oranının Hesaplanması

PEMA'in dipol moment oranını ( $D_{\infty}$ ) hesaplamak için

$$D_{\infty} = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{x \mu_0^2} \quad (3.18)$$

eşitliği kullanıldı. Burada

$\langle \mu^2 \rangle / x$  tekrarlanan birim başına dipol moment kareleri ortalamasını,

$\mu_0$  monomerik tekrarlanan birimin dipol momentini,

göstermektedir. Dipol moment oranı yeterince büyük polimer zincirleri için sabit bir değer alır ( $D_{\infty}$ ).

#### 3.4.10. PEMA'in Intrinsik Viskozitelerinin Belirlenmesi

PEMA'in isopropil alkol içindeki çözeltilerinin intrinsik viskozitelerinin sıcaklıkla değişimi incelendi. IPA PEMA için(theta) ( $\theta$ ) çözücü olduğundan ( $\theta = 36.9^\circ\text{C}$ ) öncelikle bulutlanma noktasını belirlemek için II ve III nolu PEMA örnekleriyle çalışıldı. Hazırlanan % 0.5 g/100 cc lik örneklerden, 1. polimeri içeren örnek  $35^\circ\text{C}$  de 2. polimeri içeren örnek  $34^\circ\text{C}$  de çözündü. Bulutlanma noktası theta noktasına çok yakın olduğundan çözeltilerin konsantrasyonunu düşürme yoluna gidildi [31]. PEMA-III polimerinin % 0.3 lik örneklerinin çalışılmasının uygun olduğu saptandı. Örnekler hazırlanırken oda sıcaklığında çözünmediğinden sabit sıcaklık banyosunda theta sıcaklığının biraz üzerinde çözündü. Viskozimetreye koyulacağı zaman theta sıcaklığında olan su banyosu içinden alındı. Kullanılan pipetlerde bir miktar ısıtılarak pipete yapışarak konsantrasyon değişimi önlenmiş oldu. Seyreltme sırasında ilave edilen çözücülerde theta sıcaklığına getirilerek kullanıldı.

## BÖLÜM 4

### DENEY SONUÇLARI

#### 4.1. Klorobenzenin Dipol Momentinin Belirlenmesi

Deneylerde kullanılacak dipolmetrenin doğruluğunu denetlemek amacı ile önce, dipol momenti bilinen bir maddenin (klorobenzen) dipol momentini, 25 °C'de, benzende belirlendi.

Bu amaçla klorobenzenin benzen içinde dört seyreltik çözeltisi hazırlandı. Çözeltilerin dipolmetrede ( $S_{12}$ ) değerleri bulundu. Klorobenzen çözeltilerinin yoğunlukları, bu çözeltilere bir hassas terazinin kefesine bağlı olarak daldırılan metalik silindirik şeklindeki bir cismin ağırlığının ölçülmesi ile belirlendi ( $\rho_{12}$ ). Sonuçlar Tablo 4.1'de toplandı. Elde edilen veriler Şekil.4.1 ve Şekil 4.2'de çizildi. Aşağıdaki eşitlik yardımı ile klorobenzenin molar polarizasyonu belirlendi [42].

$$P_2^O = M \left[ \frac{\epsilon_1 - 1}{d_1(\epsilon_1 + 2)} \right] (1 - \beta) + \left[ \frac{3\epsilon_1}{d_1(\epsilon_1 + 2)^2} \right] \alpha \quad (4.1)$$

Burada

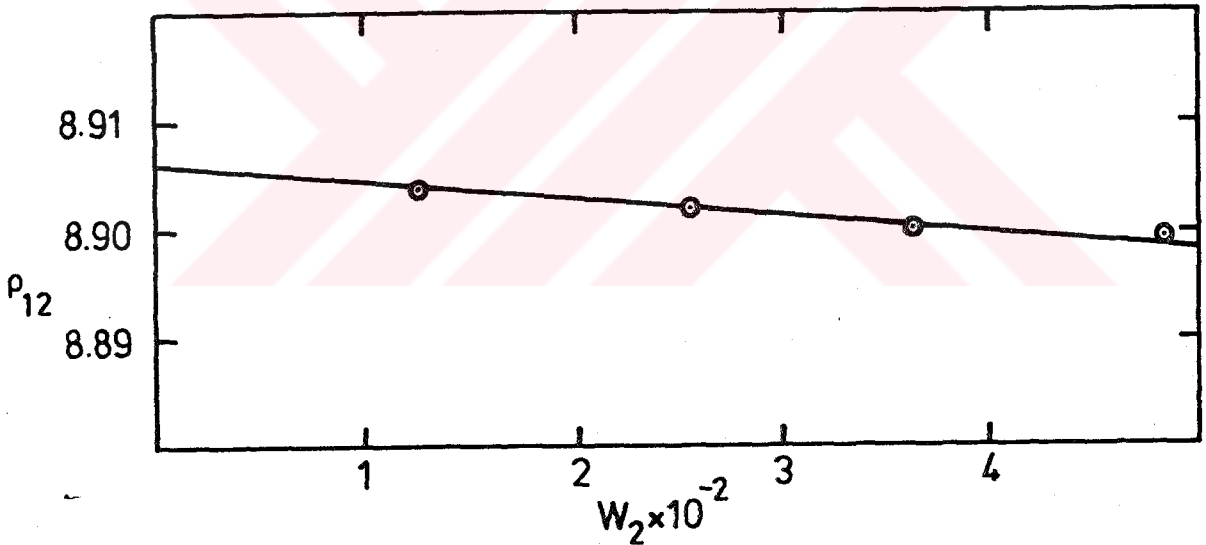
M maddenin molekül ağırlığını,  
 $\epsilon_1$  çözücünün dielektrik sabitini,  
 $d_1$  çözücünün yoğunluğunu,

göstermektedir. Yukarıdaki denklemde  $\beta$  ve  $\alpha$

$$\beta = - \frac{d\rho_{12}/dw_2}{(\rho_0 - \rho_1)} \quad (4.2)$$

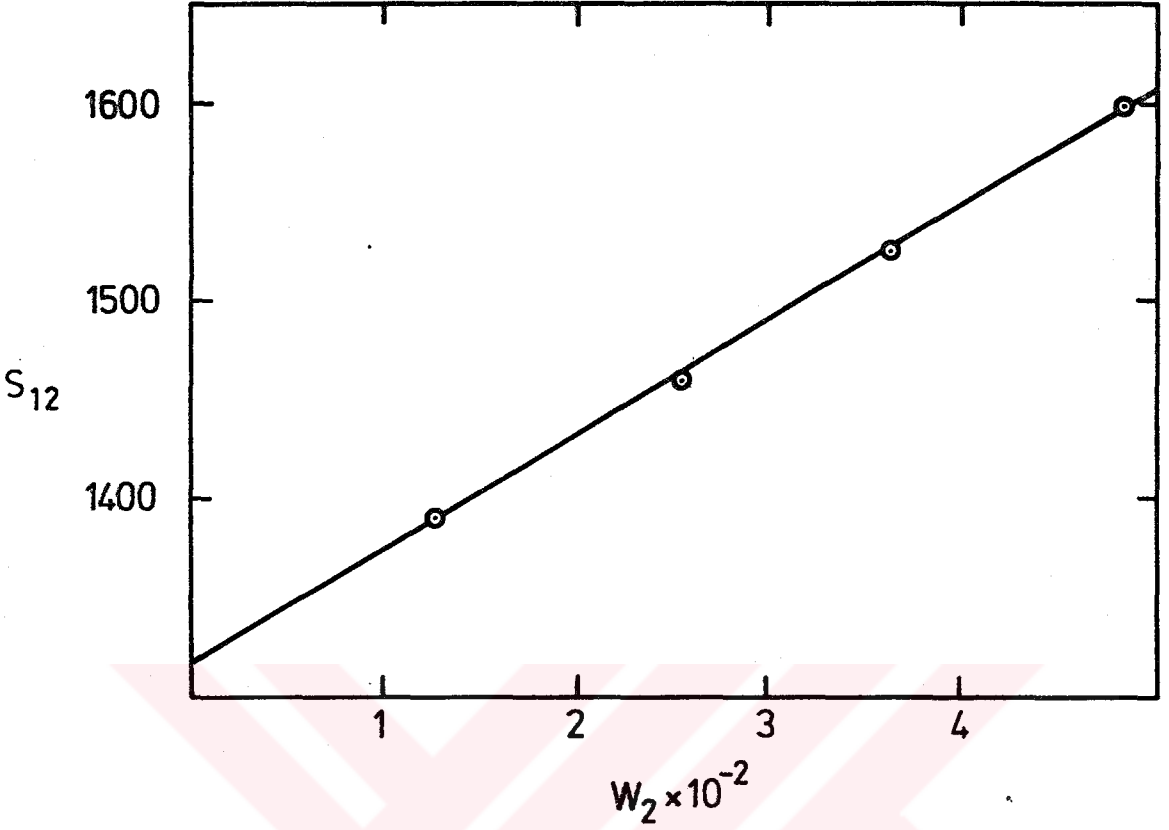
$$\alpha = \frac{ds_{12}/dw_2}{\left[ \frac{\epsilon_1}{\epsilon_0 - \epsilon_1} \right] [s_0 - s_1]} \quad (4.3)$$

bağıntıları ile bulundu. Şekil.4.1'in eğiminden  $d\rho_{12}/dw_2$  ve kesiminden de  $\rho_1 = 8.9054$  g olarak belirlendi.  $\rho_0$  hava daki tartım olup, 10.0152 g olarak alındı. Şekil.4.2'nin



Şekil.4.1: Klorobenzen çözeltilerinde konsantrasyon ile daldırılan metalin ağırlıklarının değişmesi.

eğiminden  $ds_{12}/dw_2$  ve kesiminden de  $s_1 = 1312$  değerleri bulundu.  $s_0$  ve  $\epsilon_0$  kalibrasyon sıvılarına ait değerlerdir.



Şekil.4.2: Klorobenzen çözeltilerinde alet değerlerinin konsantrasyonla değişmesi.

Kalibrasyon sıvısı olarak siklohegzan kullanıldı.  $S_0=716$ ,  $\epsilon_0 = 2.015$  olarak belirlendi. Yapılan hesaplar sonucunda

$$\beta = 0.2343$$

$$\alpha = 1.1133$$

$$P_2^0 = 82.966 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

olarak bulundu. Klorobenzenin molar kırılma indisi kesim 2'de verilen (2.23) eşitliğinden

$$R_M = P_D = 31.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

olarak hesaplandı. Yukarıdaki hesaplarda,  $M=112.56 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $d=1.106 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $n_D=1.5248$  olarak alındı. Yönlenme polarizasyonu için

$$P_O = P_2^O - P_D = 51.56 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

değeri bulundu. Daha sonra (2.21) eşitliğinden yararlanarak klorobenzenin dipol momenti

$$\mu = 1.59 \text{ D}$$

olarak hesaplandı. Literatürde, 25 °C de, benzendeki dipol momenti  $\mu = 1.57, 1.60 \text{ D}$  olarak verilmiştir [43].

TABLO.4.1: Klorobenzenin 25°C de Benzendeki Dipol Momentinin Belirlenmesi

| Çözelti | $W_1$  | $W_2$   | $S_{12}$ | $\rho_{12}$ |
|---------|--------|---------|----------|-------------|
| 1       | 0.9873 | 0.01265 | 1391.4   | 8.9037      |
| 2       | 0.9746 | 0.02540 | 1461.3   | 8.9020      |
| 3       | 0.9636 | 0.03635 | 1526.2   | 8.9001      |
| 4       | 0.9516 | 0.04836 | 1598.0   | 8.8989      |

$W_1$  Benzen;  $W_2$  klorobenzen;  $\rho_{12}$  metalin ağırlıkları;

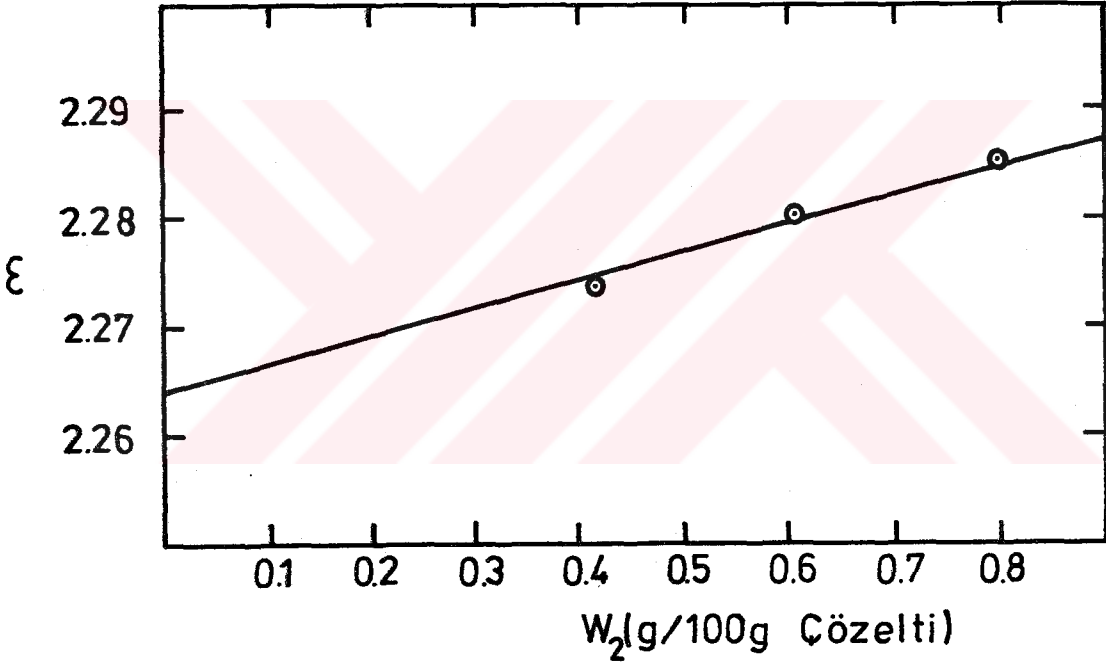
$\rho_O = 10.0152 \text{ g}$  olarak alındı.

#### 4.2. N-Butil Asetatın Benzendeki Dipol Momenti

n-Butil asetat'ın benzendeki seyreltik çözeltilerinin 30 °C deki dielektrik sabitleri Kesim (3.4.1.1)'de açıklanan yöntemle belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.2.'de toplandı. Dielektrik sabitlerinin  $W_2$  ağırlık kesri ile değişimi Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Bu şekilden en küçük kareler yöntemi ile, 30 °C de,

TABLO.4.2: n-Butil Asetatın 30°C de Benzendeki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

|           | W     | S      | $\epsilon$ |
|-----------|-------|--------|------------|
| Hava      | -     | 468.9  | -          |
| Benzen    | -     | 3344.3 | 2.264      |
| 1.Çözelti | 0.415 | 3367.7 | 2.274      |
| 2.Çözelti | 0.606 | 3382.1 | 2.280      |
| 3.Çözelti | 0.800 | 3391.8 | 2.285      |



Şekil.4.3: n-Butil asetatın benzendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyonla değişmesi.

$$\frac{d\epsilon}{dW_2} = 2,75$$

bulundu. n-Butil asetatın dipol momenti (2.24) eşitliğinden

$$t = 30^{\circ}\text{C}, \rho_B = 0.8680, \left(\frac{dn^2}{dw_2}\right)_{w_2 \rightarrow 0} = -0.4 \quad [34]$$

değerleri kullanılarak

$$\mu = 1.86 \text{ D}$$

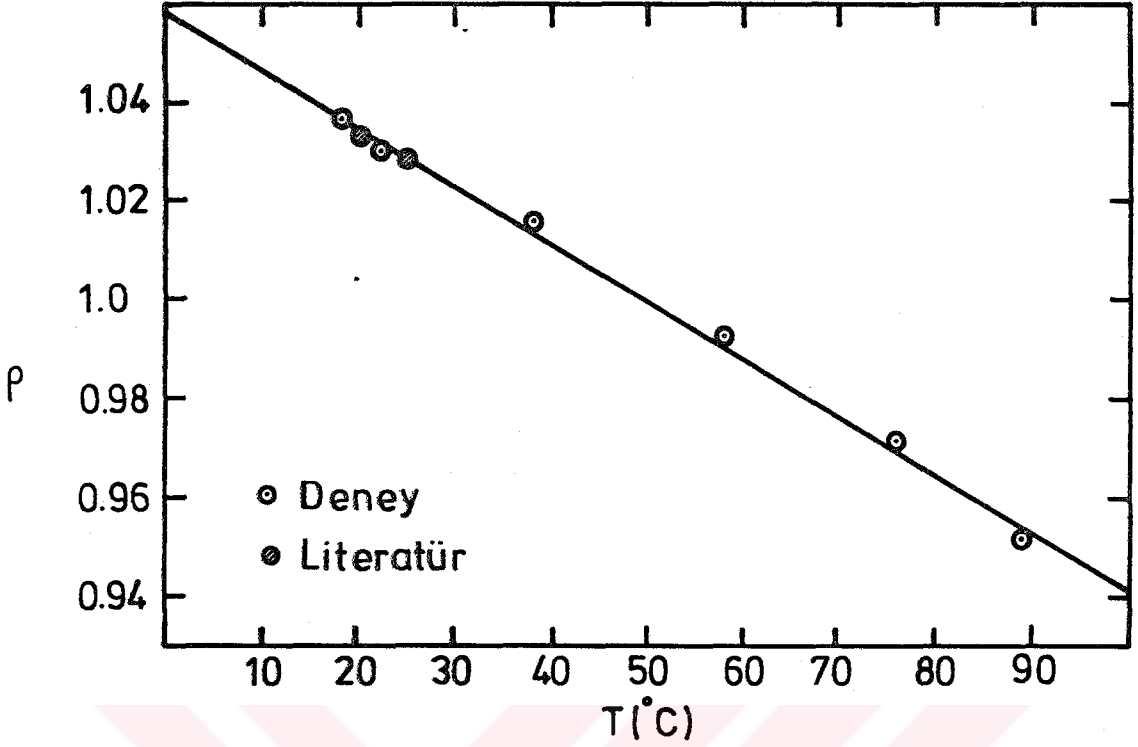
olarak hesaplandı. n-Butil asetatın sıvı halde 30-40 °C dolaylarında dipol momentı 1,82 D; 25 °C de, benzendeki dipol momentı 1.85 D olarak verilmiştir [44,43].

#### 4.3. 1,4 Dioksan'ın Yoğunluğunun Belirlenmesi

Dioksanın piknometrede ölçülen yoğunlukları ve literatür değerleri Tablo.4.3'de verildi. Dioksanın yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi Şekil.4.4'de gösterilmiştir. Bu diyagramdan yararlanarak istenen sıcaklıktaki yoğunluklar bulunarak dipol moment hesaplarında kullanıldı.

TABLO 4.3. Dioksanın Yoğunluğunun Belirlenmesi

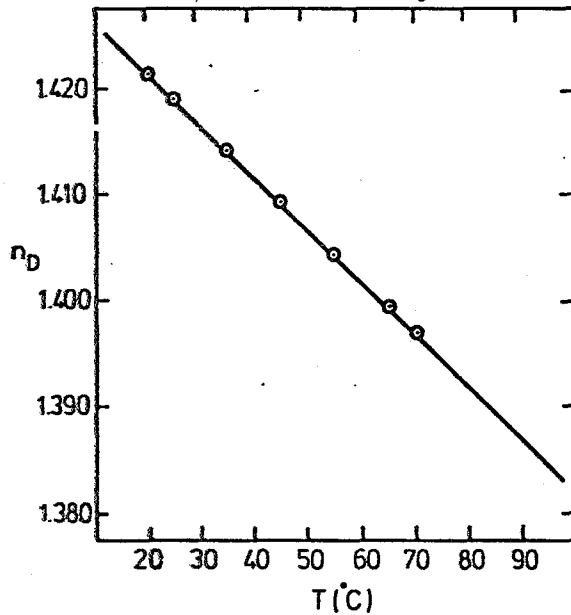
| Sıcaklık(°C) | Deney    | Referans    |
|--------------|----------|-------------|
| 18.5         | 1.036044 | -           |
| 20.0         | -        | 1.034 (53)  |
| 22.5         | 1.030084 | -           |
| 25.0         | -        | 1.0292 (32) |
| 38.0         | 1.016012 | -           |
| 58.0         | 0.992344 | -           |
| 76.0         | 0.971712 | -           |
| 89.0         | 0.951918 | -           |



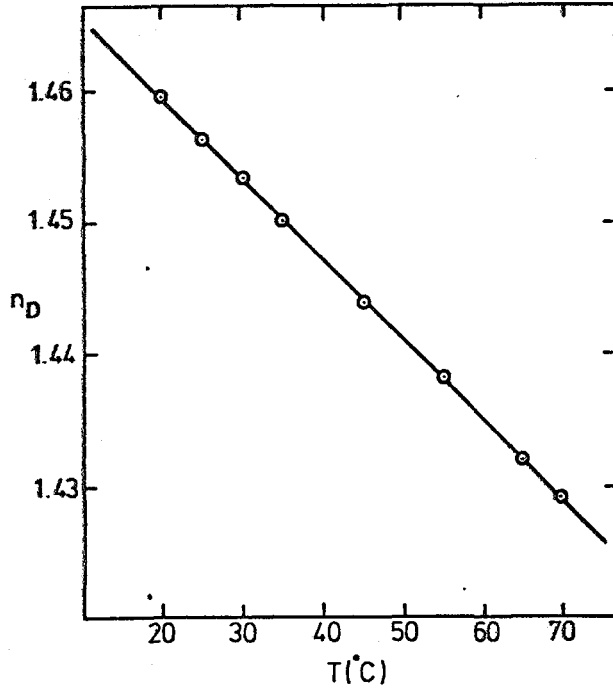
Şekil.4.4: Dioksanın yoğunluğunun sıcaklıkla değişmesi.

#### 4.4. 1,4 Dioksan ve Karbon Tetraklorürün Kırılma İndislerinin Bulunması

Dioksan ve karbon tetraklorürün çeşitli sıcaklıklardaki kırılma indisleri Abbe refraktometresine ölçüldü. Kırılma indislerinin sıcaklıkla değişimi dioksan için Şekil.4.5'de karbon tetraklorür için ise Şekil.4.6'da gösterildi.



Şekil.4.5: Dioksanın kırılma indisinin sıcaklıkla değişmesi



Şekil.4.6: Karbon tetraklorürün kırılma indisinin sıcaklıkla değişmesi

#### 4.5. Poli(Etil Metakrilat) (PEMA-II)'nin Dipol Momenti Sonuçları

##### 4.5.1. PEMA'nın Benzendeki Dipol Momentleri

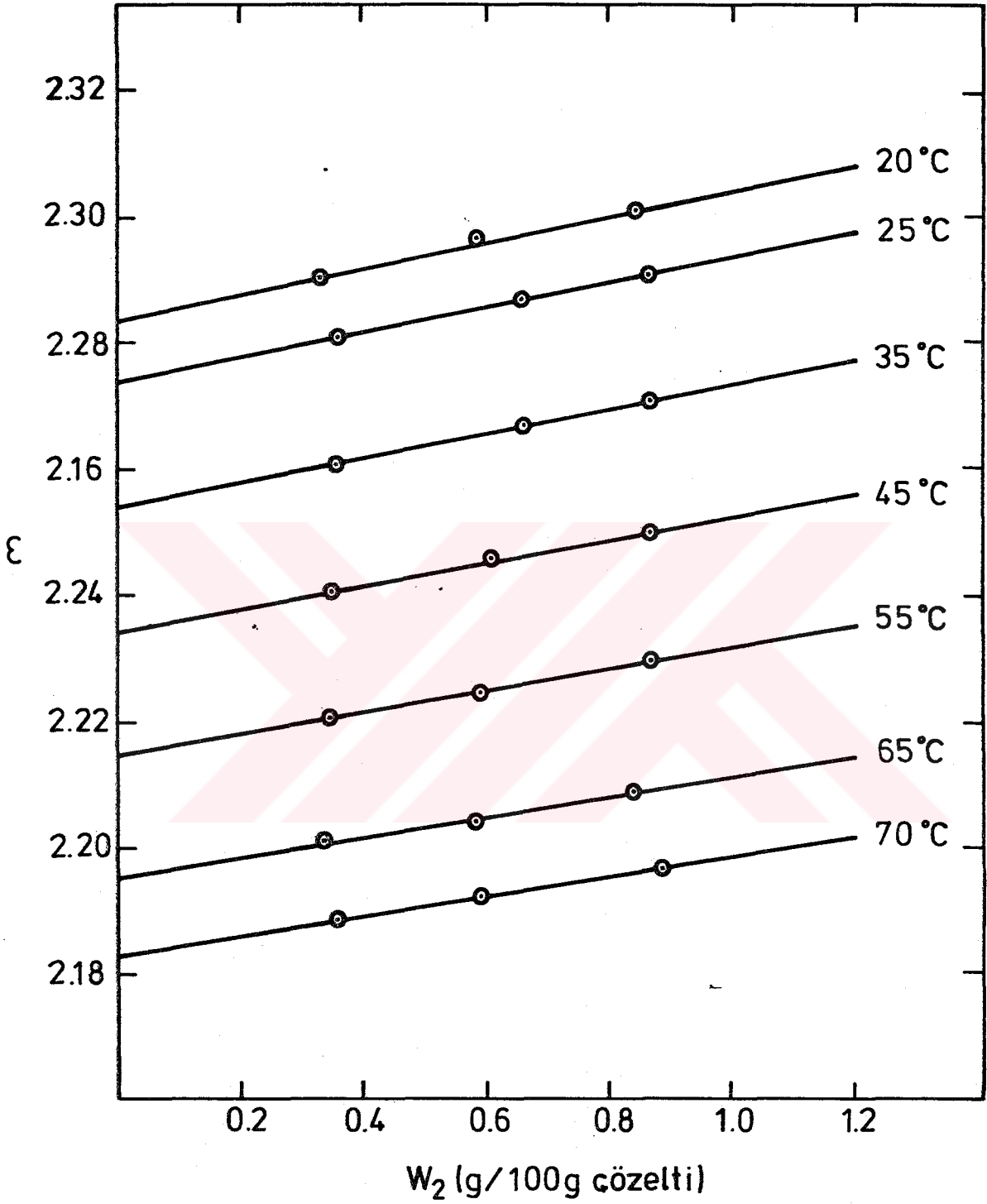
PEMA-II'nin (M.A:  $4.0 \times 10^5$ ) benzen içinde ağırlık kesri  $0.3 \times 10^{-2}$  -  $0.9 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ve saf çözücünün 20-70°C sıcaklık bölgesinde, kesim (3.4.1.1) ve (3.4.4)'de açıklandığı şekilde dielektrik sabitleri bulunarak sonuçlar Tablo.4.4'de toplanmıştır. Dielektrik sabitlerinin ( $\epsilon$ ) polimerin ağırlık kesri ( $W_2$ ) ile değişimi Şekil.4.7 de gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemi ile hesaplanan eğimleri ( $d\epsilon/dW_2$ ) Tablo.4.6'da 3. sütunda toplanmıştır.  $d\epsilon/dW_2$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil.4.8'de gösterilmiştir.

PEMA-II'nin benzendeki ( $dn^2/dW_2$ ) değerleri Kesim (3.4.8) de açıklanan eşitliklerden,

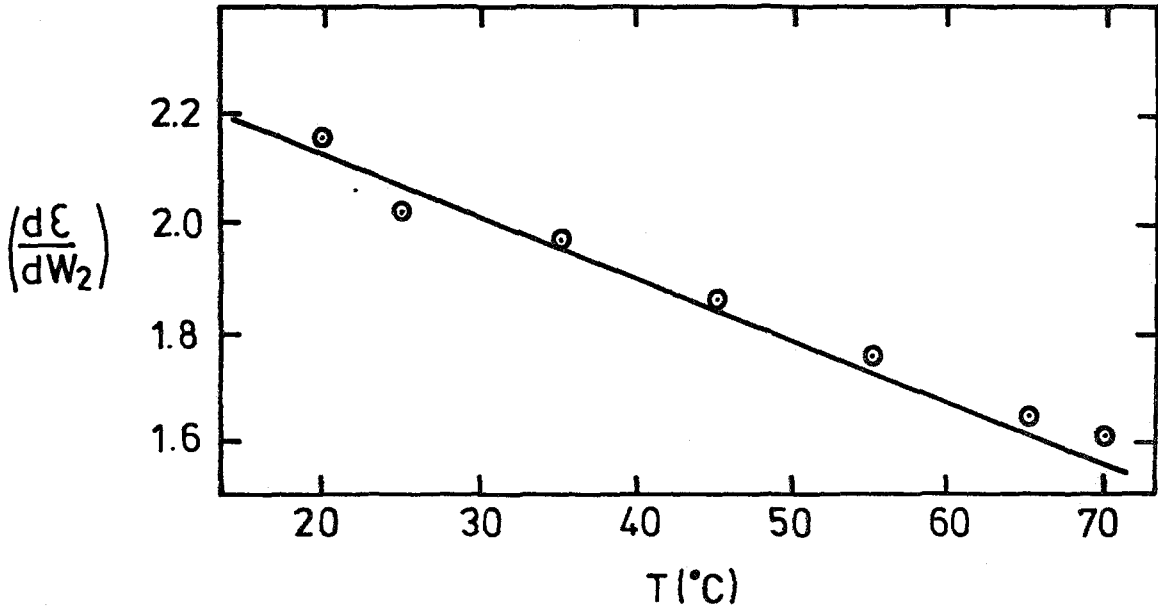
$$25^\circ\text{C}, \rho_{\text{PEMA}} = 1.11 \text{ g/mol}, \frac{dn}{dc} = 0.007$$

TABLO.4.4. Poli (Etil Metakrilat)'ın Benzendeki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitleri

| T(°C) | S <sub>H</sub> | S <sub>B</sub> | ε <sub>B</sub> | W <sub>2</sub> ×100        | S <sub>Ç</sub>             | ε <sub>Ç</sub>             |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 20    | 534.2          | 3552.7         | 2.284          | 0.3066<br>0.5860<br>0.8398 | 3567.5<br>3580.3<br>3593.1 | 2.2903<br>2.2957<br>2.3012 |
| 25    | 533.8          | 3529.6         | 2.274          | 0.3596<br>0.6576<br>0.8641 | 3545.7<br>3560.1<br>3569.6 | 2.2808<br>2.2869<br>2.2910 |
| 35    | 534.8          | 3482.2         | 2.254          | 0.3596<br>0.3576<br>0.8641 | 3499.1<br>3513.1<br>3522.3 | 2.2611<br>2.2671<br>2.2710 |
| 45    | 535.1          | 3434.7         | 2.234          | 0.3503<br>0.6112<br>0.8688 | 3450.0<br>3462.0<br>3472.6 | 2.2405<br>2.2456<br>2.2501 |
| 55    | 536.1          | 3383.4         | 2.214          | 0.3431<br>0.5924<br>0.8688 | 3398.9<br>3407.4<br>3420.6 | 2.2206<br>2.2242<br>2.2298 |
| 65    | 536.8          | 3333.8         | 2.194          | 0.3366<br>0.5860<br>0.8398 | 3350.0<br>3358.1<br>3369.3 | 2.2009<br>2.2043<br>2.2091 |
| 70    | 537.5          | 3314.0         | 2.184          | 0.3596<br>0.5973<br>0.8875 | 3327.0<br>3332.9<br>3347.0 | 2.1885<br>2.1910<br>2.1970 |



Şekil.4.7. PEMA'nın çeşitli sıcaklıklarda benzendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil.4.8: PEMA'nın benzendeki çözeltilerinde  $d\epsilon/dW_2$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi

değerleri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo.4.5'da toplanmıştır.

TABLO.4.5. Poli (Etil Metakrilat)'ın Benzendeki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklardaki  $(dn^2/dW_2)$  Değerlerinin Hesaplanması

| T(°C) | $n_D$   | $\rho_1$ | $dn^2/dW_2$ |
|-------|---------|----------|-------------|
| 20    | 1.50112 | 0.87874  | 0.0184      |
| 25    | 1.49789 | 0.87342  | 0.0183      |
| 35    | 1.49143 | 0.86268  | 0.0180      |
| 45    | 1.48497 | 0.85191  | 0.0177      |
| 55    | 1.47851 | 0.84107  | 0.0174      |
| 65    | 1.47205 | 0.83014  | 0.0171      |
| 70    | 1.46882 | 0.82468  | 0.0169      |

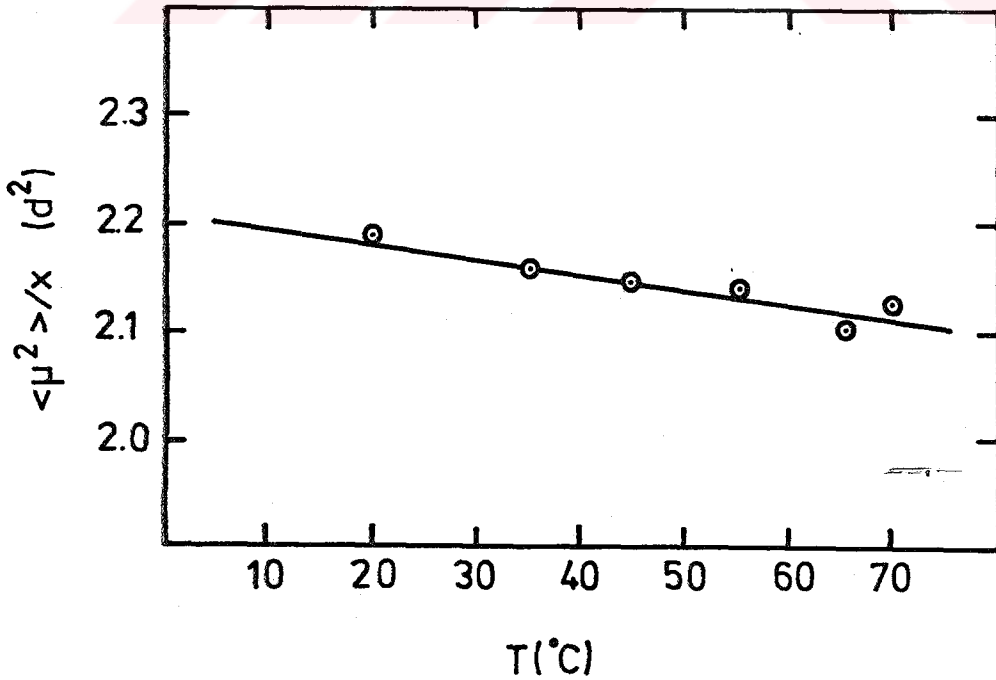
Bu sonuçların (2.24) Guggenheim-Smith eşitliğinde yerine konulması ile PEMA'nın 20-70°C sıcaklık bölgesindeki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  dipol moment değerleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo

4.9'da 4. sütunda verilmiştir.  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil.4.14'de gösterilmiştir.

TABLO 4.6. Poli (etil Metakrilat)'ın Benzendeki Çözelti-  
lerinin Değişik Sıcaklıklarda Hesaplanan Dipol Moment  
Değerleri

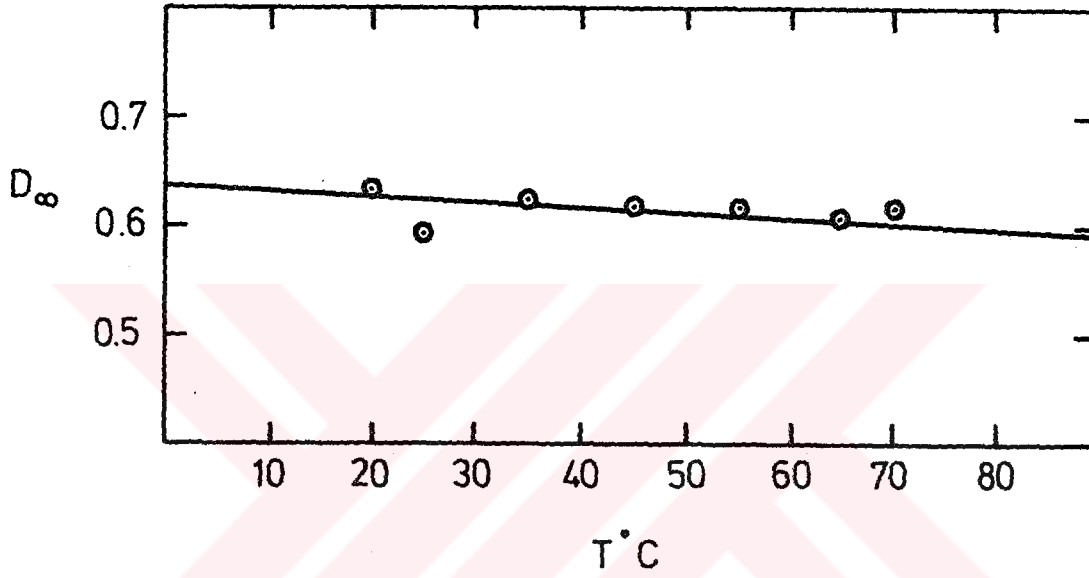
| T(°C) | $\epsilon_1$ | $d\epsilon/dW_2$ | $\langle \mu^2 \rangle / x (D^2)$ | $D_\infty$ | $\ln \langle \mu^2 \rangle$ |
|-------|--------------|------------------|-----------------------------------|------------|-----------------------------|
| 20    | 2.284        | 2.162            | 2.188                             | 0.633      | 0.783                       |
| 25    | 2.274        | 2.023            | 2.104                             | 0.583      | 0.744                       |
| 35    | 2.254        | 1.964            | 2.157                             | 0.623      | 0.769                       |
| 45    | 2.234        | 1.851            | 2.144                             | 0.620      | 0.763                       |
| 55    | 2.214        | 1.750            | 2.137                             | 0.618      | 0.759                       |
| 65    | 2.194        | 1.634            | 2.103                             | 0.608      | 0.743                       |
| 70    | 2.184        | 1.610            | 2.126                             | 0.615      | 0.754                       |

$\epsilon_1$ : Benzenin dielektrik sabiti.

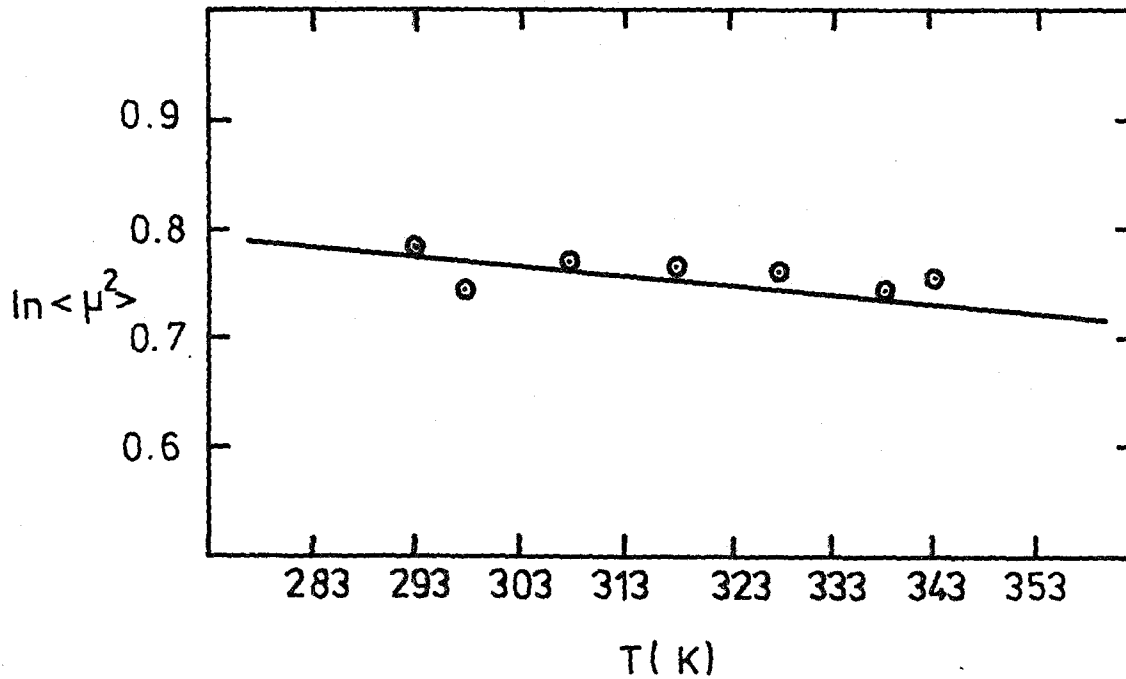


Şekil.4.9: PEMA'nın benzendeki çözeltilerinin  
dipol moment kareleri ortalamasının  
sıcaklıkla değişmesi.

PEMA'nın benzendeki dipol moment oranları ( $D_\infty$ ) kesim (3.4.9) da verilen (3.18) eşitliğinden hesaplanarak sonuçlar Tablo.4.6'da sütun 5'de toplanmıştır. Tekrarlanan birimin dipol moment değeri için Kesim (4.2)'de hesaplanan  $\mu_0 = 1.86$  D değeri alındı. PEMA'nın benzendeki dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişimi Şekil.4.10'da,  $\ln\langle\mu^2\rangle/x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi ise Şekil.4.11'de gösterilmiştir.



Şekil.4.10: PEMA'nın benzendeki çözeltilerinin dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişmesi.



Şekil.4.11: PEMA'nın benzendeki sıcaklık katsayısının belirlenmesi.

#### 4.5.2. PEMA'nın Karbon Tetraklorürdeki Dipol Momentleri

PEMA II'nin (M.A.  $4.0 \times 10^5$ ) Karbon tetraklorür içinde ağırlık kesri  $0.27-1.10 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ve saf çözücünün  $20-70^\circ\text{C}$  sıcaklık bölgesinde, kesim (3.4.1.1) ve (3.4.4)'de açıklandığı şekilde dielektrik sabitleri bulunarak sonuçlar Tablo.4.7'de toplanmıştır. Dielektrik sabitlerinin ( $\epsilon$ ) polimerin ağırlık kesri ( $W_2$ ) ile değişimi Şekil.4.12'de gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemi ile hesaplanan eğimleri ( $d\epsilon/dW_2$ ) Tablo.4.9'da 3. sütunda toplanmıştır.  $d\epsilon/dW_2$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil.4.13'de gösterilmiştir.

PEMA-II'nin karbon tetraklorürdeki ( $dn^2/dW_2$ ) değerleri kesim (3.4.8)'de açıklanan eşitliklerden,

$$25^\circ\text{C} , \rho_{\text{PEMA}} = 1.11 \text{ g/ml} , \frac{dn}{dc} = 0,007 \quad [40]$$

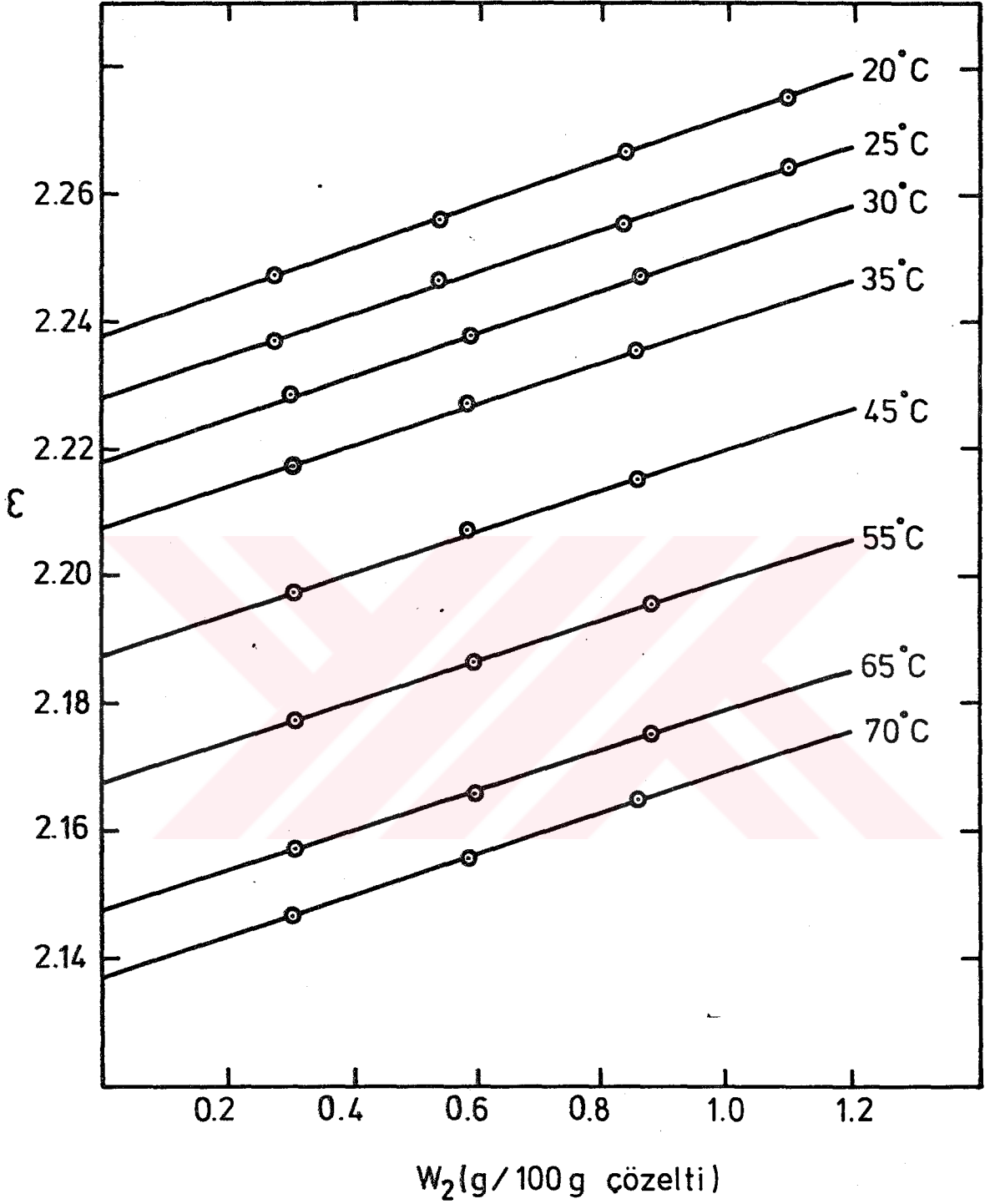
değerleri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo.4.8'de toplanmıştır.

Bu sonuçların (2.24) Guggenheim-Smith eşitliğinde yerine konulması ile PEMA-II'nin  $20-70^\circ\text{C}$  sıcaklık bölgesindeki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil.4.14 de gösterilmiştir.

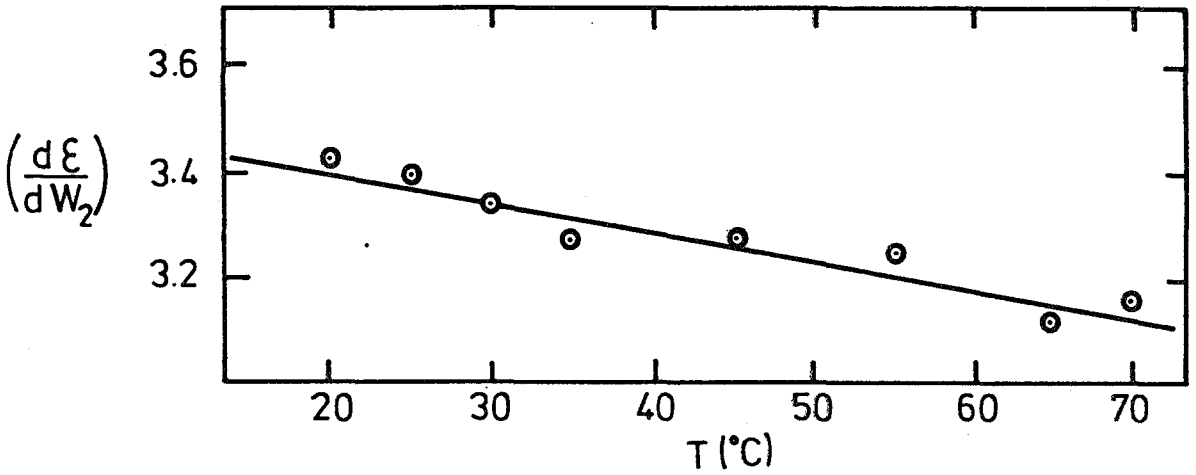
PEMA'nın karbon tetraklorürdeki dipol moment oranları ( $D_\infty$ ), kesim (3.4.9)'da verilen (3.18) eşitliğinden hesaplanarak sonuçlar Tablo.4.9'da 5. sütunda toplanmıştır. Tekrarlanan birimin dipol moment değeri için kesim (4.2) de hesaplanan  $\mu_0 = 1.86 \text{ D}$  değeri alındı. PEMA'nın karbon tetraklorürdeki dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişimi Şekil.4.15'da,  $\ln \langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi ise Şekil.4.16'da gösterilmiştir.

TABLO.4.7. Poli(Etil Metakrilat)'ın Karbon Tetraklorürdeki Çözeltilerinin  
Değişik Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitleri

| T(°C) | S <sub>H</sub> | S <sub>cccl<sub>4</sub></sub> | ε <sub>cccl<sub>4</sub></sub> | W <sub>2</sub> x100 | S <sub>Ç</sub> | ε <sub>Ç</sub> |
|-------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------|----------------|
| 20    | 457.0          | 3.383.3                       | 2.238                         | 0.2743              | 3405.5         | 2.2473         |
|       |                |                               |                               | 0.5415              | 3426.7         | 2.2563         |
|       |                |                               |                               | 0.8380              | 3451.7         | 2.2669         |
|       |                |                               |                               | 1.1021              | 3471.9         | 2.2754         |
| 25    | 457.7          | 3361.8                        | 2.228                         | 0.2743              | 3383.2         | 2.2370         |
|       |                |                               |                               | 0.5415              | 3405.4         | 2.2464         |
|       |                |                               |                               | 0.8380              | 3428.4         | 2.2561         |
|       |                |                               |                               | 1.1020              | 3449.9         | 2.2652         |
| 30    | 457.0          | 3336.3                        | 2.218                         | 0.3030              | 3361.0         | 2.2284         |
|       |                |                               |                               | 0.5883              | 3384.9         | 2.2377         |
|       |                |                               |                               | 0.8655              | 3405.3         | 2.2472         |
| 35    | 456.5          | 3314.2                        | 2.208                         | 0.3063              | 3337.8         | 2.2179         |
|       |                |                               |                               | 0.5881              | 3360.0         | 2.2273         |
|       |                |                               |                               | 0.8568              | 3380.1         | 2.2358         |
| 45    | 450.8          | 3270.0                        | 2.188                         | 0.3063              | 3293.0         | 2.1976         |
|       |                |                               |                               | 0.5881              | 3316.0         | 2.2076         |
|       |                |                               |                               | 0.8568              | 3335.5         | 2.2156         |
| 55    | 458            | 3225.5                        | 2.168                         | 0.3075              | 3247.6         | 2.1773         |
|       |                |                               |                               | 0.5980              | 3270.6         | 2.1870         |
|       |                |                               |                               | 0.8840              | 3292.0         | 2.1960         |
| 65    | 458.5          | 3181.0                        | 2.148                         | 0.3075              | 3203.5         | 2.1574         |
|       |                |                               |                               | 0.5980              | 3224.2         | 2.1662         |
|       |                |                               |                               | 0.8840              | 3246.0         | 2.1754         |
| 70    | 457.0          | 3157.0                        | 2.138                         | 0.3030              | 3178.5         | 2.1470         |
|       |                |                               |                               | 0.5883              | 3199.7         | 2.1559         |
|       |                |                               |                               | 0.8655              | 3220.6         | 2.1648         |



Şekil.4.12. PEMA'nın çeşitli sıcaklıklarda karbon tetraklorürdeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyonla değişimi.



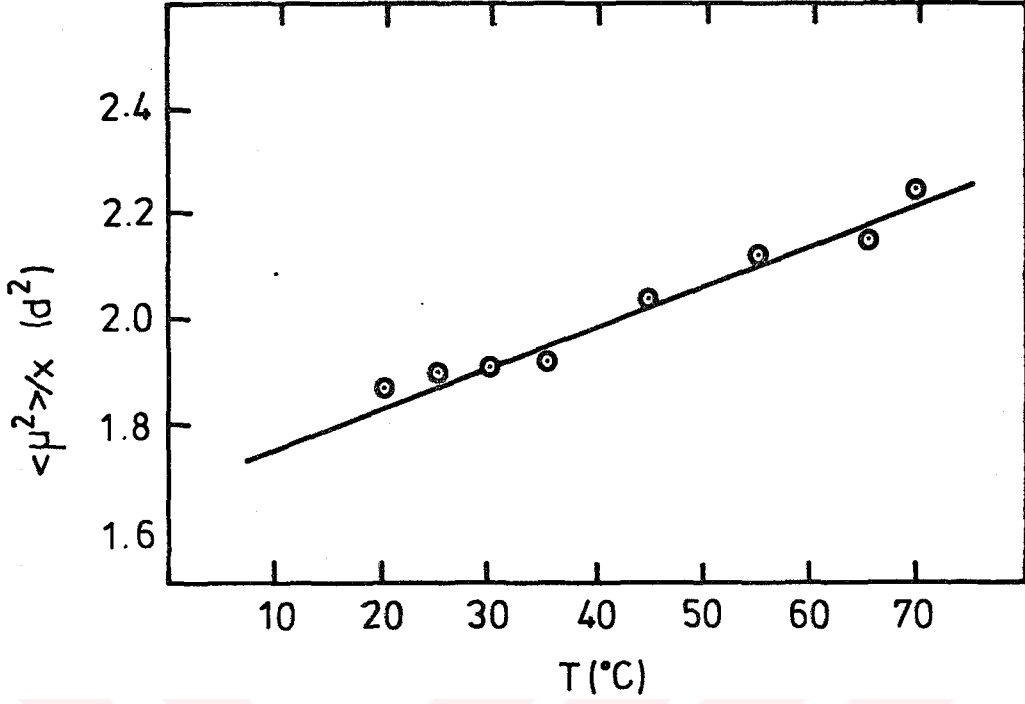
Şekil.4.13: PEMA'nın karbon tetraklorürdeki Çözeltilerinde  $d\epsilon/dW_2$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi

TABLO.4.8. Poli(Etil Metakrilat)'ın Karbontetraklorürdeki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklardaki  $(dn^2/dW_2)$  Değerlerinin Hesaplanması

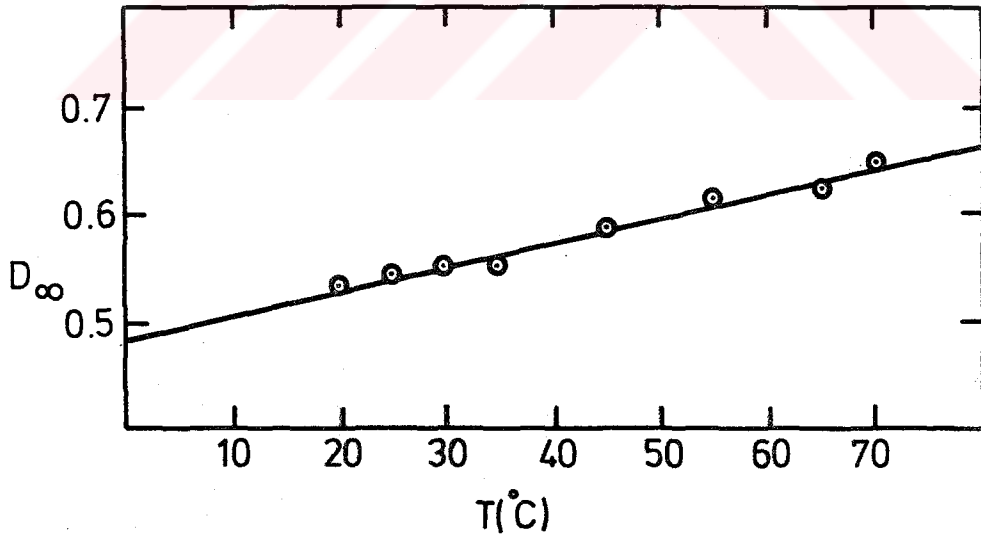
| T(°C) | $n_D$  | $\rho_1$ | $dn^2/W_2$ |
|-------|--------|----------|------------|
| 20    | 1.4597 | 1.59406  | 0.194      |
| 25    | 1.4562 | 1.58433  | 0.192      |
| 30    | 1.4532 | 1.57459  | 0.191      |
| 35    | 1.4501 | 1.56482  | 0.189      |
| 45    | 1.4440 | 1.54516  | 0.186      |
| 55    | 1.4381 | 1.52536  | 0.183      |
| 65    | 1.4320 | 1.50542  | 0.179      |
| 70    | 1.4292 | 1.49534  | 0.178      |

TABLO.4.9. Poli (Etil Metakrilat)'ın Karbontetraklorürdeki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklarda Hesaplanan Dipol Moment Değerleri

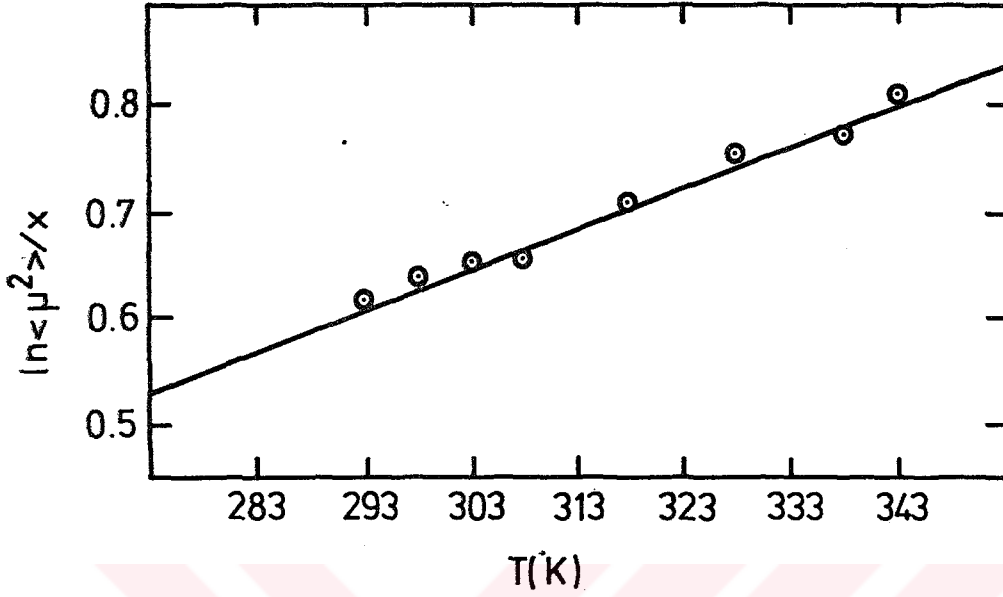
| T(°C) | $\epsilon$ | $d\epsilon/dW_2$ | $\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$ | $D_\infty$ | $\ln \langle \mu^2 \rangle / x$ |
|-------|------------|------------------|----------------------------------|------------|---------------------------------|
| 20    | 2.238      | 3.421            | 1.854                            | 0.536      | 0.617                           |
| 25    | 2.228      | 3.389            | 1.890                            | 0.546      | 0.637                           |
| 30    | 2.218      | 3.342            | 1.914                            | 0.553      | 0.649                           |
| 35    | 2.208      | 3.273            | 1.926                            | 0.557      | 0.655                           |
| 45    | 2.188      | 3.270            | 2.033                            | 0.588      | 0.709                           |
| 55    | 2.168      | 3.238            | 2.124                            | 0.614      | 0.753                           |
| 65    | 2.148      | 3.122            | 2.157                            | 0.624      | 0.769                           |
| 70    | 2.138      | 3.161            | 2.244                            | 0.649      | 0.808                           |



Şekil.4.14: PEMA'nın karbon tetraklorürdeki çözeltilerinin dipol moment kareleri ortalamasının sıcaklıkla değişmesi.



Şekil.4.15: PEMA'nın karbon tetraklorürdeki çözeltilerinin dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişmesi.



Şekil.4.16: PEMA'nın karbon tetraklorürdeki sıcaklık katsayısının belirlenmesi.

#### 4.5.3. PEMA'nın Dioksandaki Dipol Momentleri

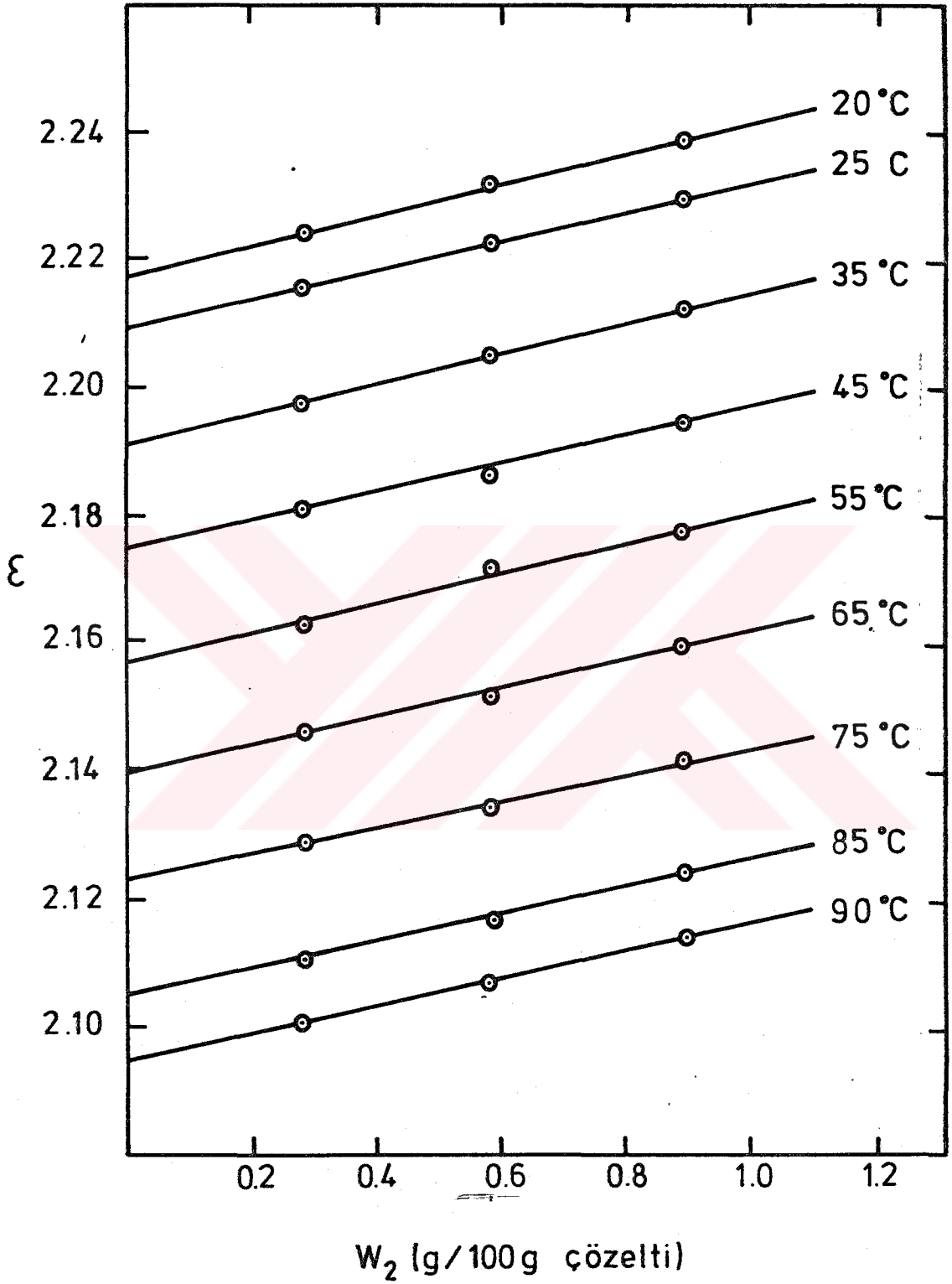
PEMA-II'nin (M.A.  $4.0 \times 10^5$ ) dioksan içinde, ağırlık kesri ( $W_2$ )  $0.29-0.90 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ve saf çözücünün  $20-90^\circ\text{C}$  sıcaklık bölgesinde, kesim (3.4.1.1) ve (3.4.4) de açıklandığı şekilde dielektrik sabitleri bulunarak sonuçlar Tablo. 4.10'da toplanmıştır. Dielektrik sabitlerinin ( $\epsilon$ ) polimerin ağırlık kesri ( $W_2$ ) ile değişimi Şekil.4.17'de gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemi ile hesaplanan eğimleri ( $d\epsilon/dW_2$ ) Tablo.4.12'de 3. sütunda toplanmıştır.  $d\epsilon/dW_2$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil.4.18 de gösterilmiştir.

PEMA II'nin dioksandaki ( $dn^2/dW_2$ ) değerleri kesim (3.4.8) de açıklanan eşitliklerden

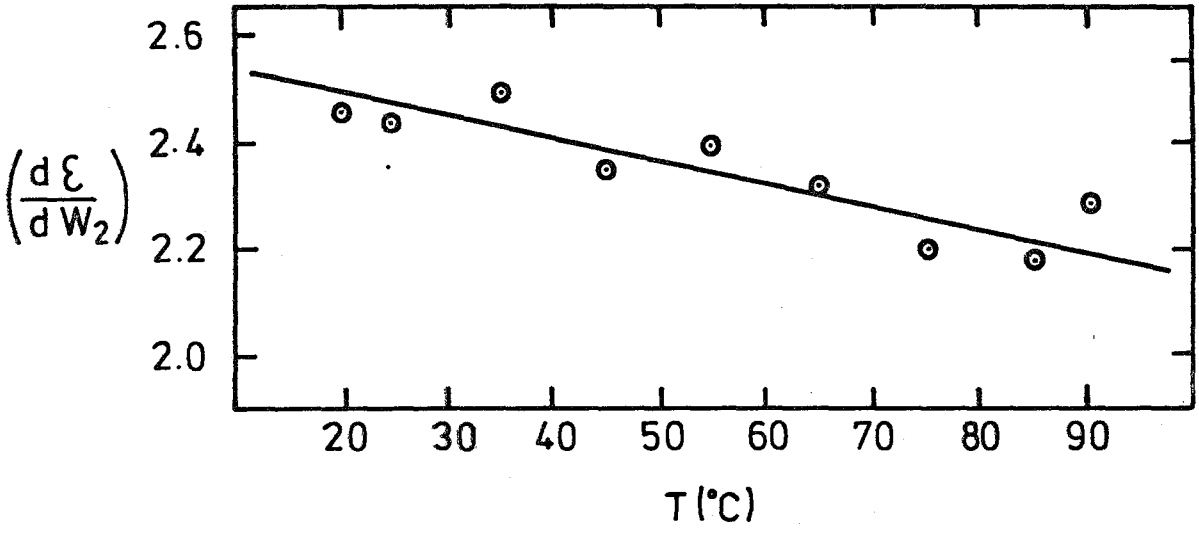
$$25^\circ\text{C} , \rho_{\text{PEMA}} = 1,11 \text{ g/ml}, \quad \frac{dn}{dc} = 0.007$$

TABLO.4.10. Poli (Etil Metakrilat)'ın Dioksandaki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitleri

| T(°C) | S <sub>H</sub> | S <sub>D</sub> | ε <sub>D</sub> | W <sub>2</sub> x100 | S <sub>Ç</sub> | ε <sub>Ç</sub> |
|-------|----------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|
| 20    | 459.3          | 3342.5         | 2.218          | 0.2864              | 3358.0         | 2.2240         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3375.4         | 2.2314         |
|       |                |                |                | 0.8924              | 3393.1         | 2.2389         |
| 25    | 457.9          | 3325.0         | 2.209          | 0.2864              | 3340.0         | 2.2153         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3357.6         | 2.2227         |
|       |                |                |                | 0.8924              | 3375.0         | 2.2301         |
| 35    | 460.0          | 3285.7         | 2.192          | 0.2864              | 3298.7         | 2.1975         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3315.5         | 2.2045         |
|       |                |                |                | 0.8924              | 3334.6         | 2.2126         |
| 45    | 460.3          | 3248.3         | 2.175          | 0.2864              | 3262.3         | 2.1810         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3276.0         | 2.1868         |
|       |                |                |                | 0.8924              | 3296.0         | 2.1952         |
| 55    | 461.0          | 3208.3         | 2.158          | 0.2864              | 3220.0         | 2.1629         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3239.0         | 2.1709         |
|       |                |                |                | 0.8924              | 3254.5         | 2.1774         |
| 65    | 462.0          | 3169.0         | 2.141          | 0.2864              | 3180.7         | 2.1455         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3196.0         | 2.1523         |
|       |                |                |                | 0.8924              | 3214.0         | 2.1599         |
| 75    | 4615           | 3131.0         | 2.124          | 0.2864              | 3141.5         | 2.1284         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3155.0         | 2.1341         |
|       |                |                |                | 0.8924              | 3173.0         | 2.1417         |
| 85    | 459.5          | 3094.0         | 2.107          | 0.2864              | 3103.0         | 2.1108         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3117.5         | 2.1169         |
|       |                |                |                | 0.9824              | 3134.5         | 2.1240         |
| 90    | 459.3          | 3077.8         | 2.098          | 0.2864              | 3083.1         | 2.1002         |
|       |                |                |                | 0.5814              | 3196.5         | 2.1058         |
|       |                |                |                | 0.8924              | 3116.0         | 2.1140         |



Şekil.4.17. PEMA'nın çeşitli sıcaklıklarda dioksandaki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil.4.18. PEMA'nın dioksandaki çözeltilerinde  $dn^2/dw_2$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi.

değerleri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo.4.11'de toplanmıştır.

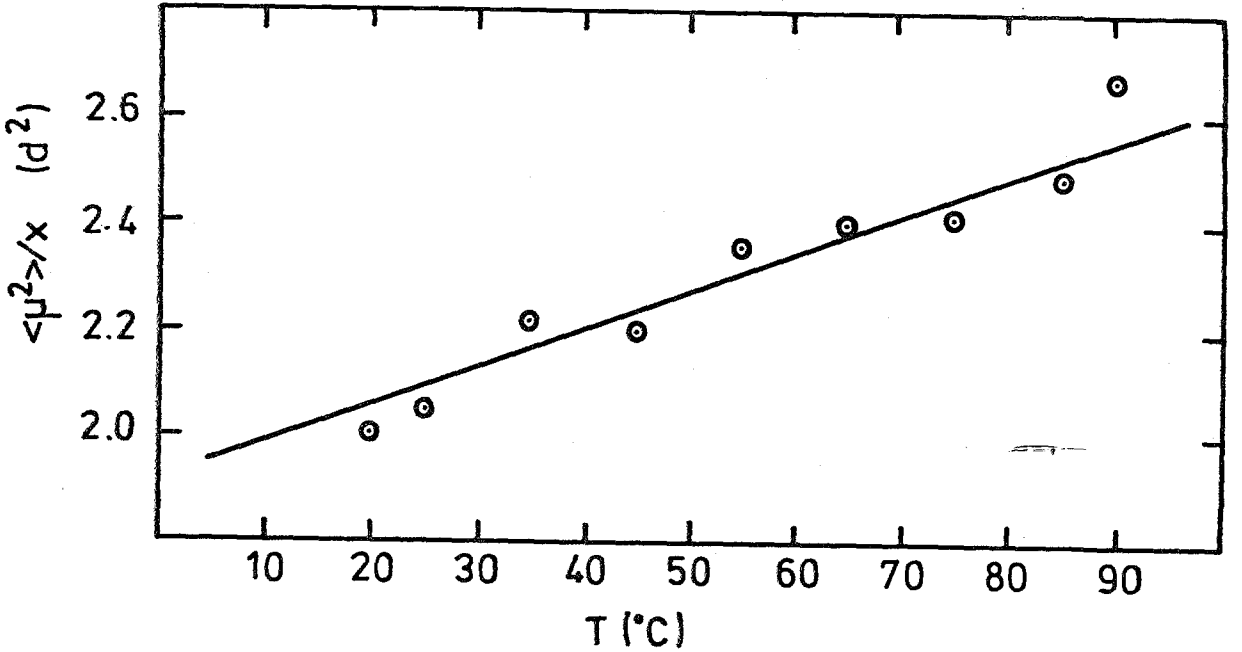
TABLO.4.11. Poli (Etil Metakrilat)in Dioksandaki Çözelti-  
lerinin Değişik Sıcaklıklardaki  $(dn^2/dw_2)$  Değerlerinin  
Hesaplanması

| T(°C) | $n_D$  | $\rho_1$ | $dn^2/dw_2$ |
|-------|--------|----------|-------------|
| 20    | 1.4210 | 1.034    | 0.219       |
| 25    | 1.4190 | 1.029    | 0.214       |
| 35    | 1.4141 | 1.017    | 0.207       |
| 45    | 1.4091 | 1.006    | 0.201       |
| 55    | 1.4041 | 0.995    | 0.195       |
| 65    | 1.3993 | 0.983    | 0.189       |
| 75    | 1.3942 | 0.972    | 0.182       |
| 85    | 1.3839 | 0.960    | 0.176       |
| 90    | 1.3868 | 0.955    | 0.172       |

Bu sonuçların (2.24) Guggenheim-Smith eşitliğinde yerine konulması ile PEMA-II'nin 20-90°C sıcaklık bölgesindeki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  dipol moment değerleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.12'de 4. sütunda verilmiştir.  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil.4.19'da gösterilmiştir.

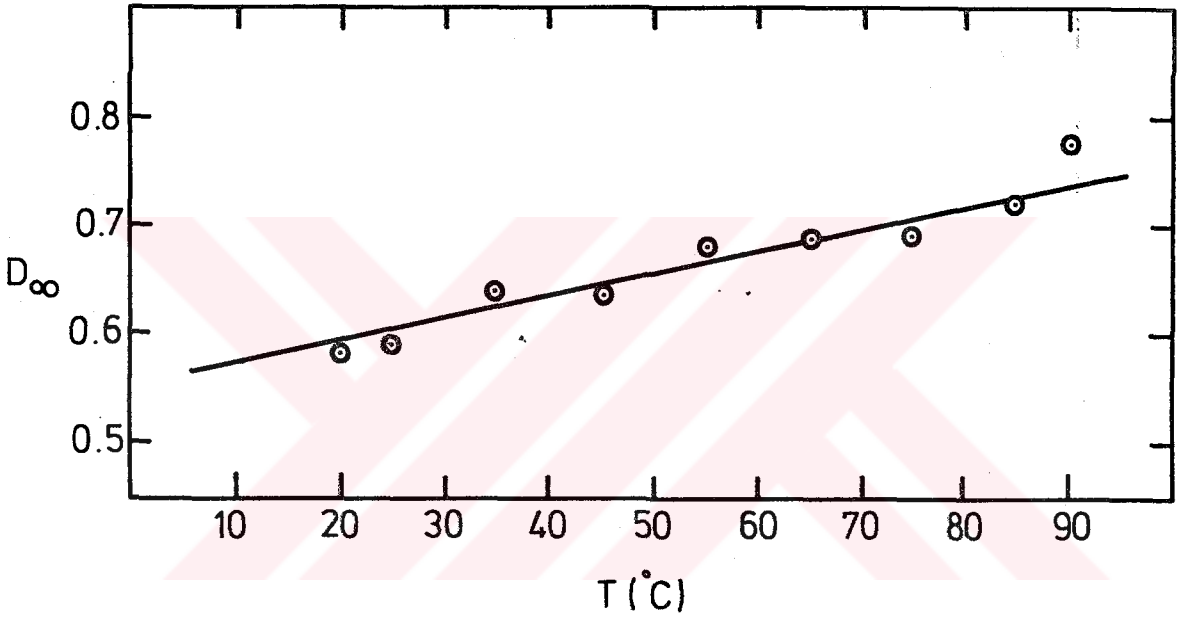
TABLO.4.12. Poli (Etil Metakrilat)'ın Dioksandaki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklarda Hesaplanan Dipol Moment Değerleri

| T(°C) | $\epsilon$ | $d\epsilon/dW_2$ | $\langle \mu^2 \rangle / x (D^2)$ | $D_\infty$ | $\ln \langle \mu^2 \rangle$ |
|-------|------------|------------------|-----------------------------------|------------|-----------------------------|
| 20    | 2.218      | 2.460            | 2.005                             | 0.580      | 0.696                       |
| 25    | 2.209      | 2.442            | 2.046                             | 0.591      | 0.716                       |
| 35    | 2.192      | 2.489            | 2.209                             | 0.639      | 0.793                       |
| 45    | 2.175      | 2.353            | 2.192                             | 0.634      | 0.785                       |
| 55    | 2.158      | 2.388            | 2.349                             | 0.679      | 0.854                       |
| 65    | 2.141      | 2.310            | 2.389                             | 0.691      | 0.871                       |
| 75    | 2.124      | 2.204            | 2.391                             | 0.691      | 0.872                       |
| 85    | 2.107      | 2.182            | 2.492                             | 0.720      | 0.913                       |
| 90    | 2.100      | 2.277            | 2.674                             | 0.773      | 0.984                       |

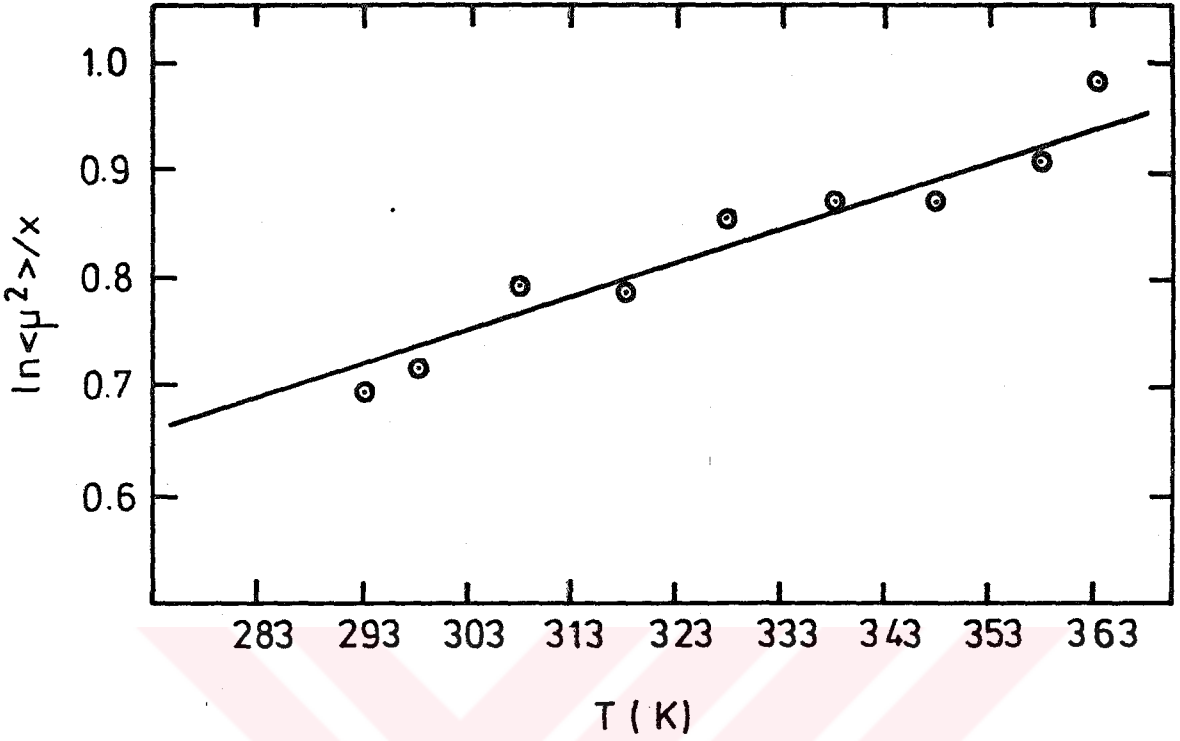


Şekil.4.19. PEMA'nın dioksandaki çözeltilerinde dipol moment kareleri ortalamasının sıcaklıkla değişmesi.

PEMA'nın dioksandaki dipol moment oranları ( $D_{\infty}$ ) Kesim (3.4.9) da verilen (3.13) eşitliğinden hesaplanarak sonuçlar Tablo.4.12'de 5. sütunda toplanmıştır. Tekrarlanan birimin dipol moment değeri için Kesim (4.2) de hesaplanan  $\mu_0 = 1.86$  D değeri alındı. PEMA'nın dioksandaki dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişimi Şekil.4.20'de,  $\ln\langle\mu^2\rangle/x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi ise Şekil.4.21 de gösterilmiştir.



Şekil.4.20. PEMA'nın dioksandaki dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişmesi.



Şekil.4.21. PEMA'nın dioksandaki dipol moment sıcaklık katsayısının belirlenmesi.

#### 4.5.4. PEMA'nın Toluendeki Dipol Momentleri

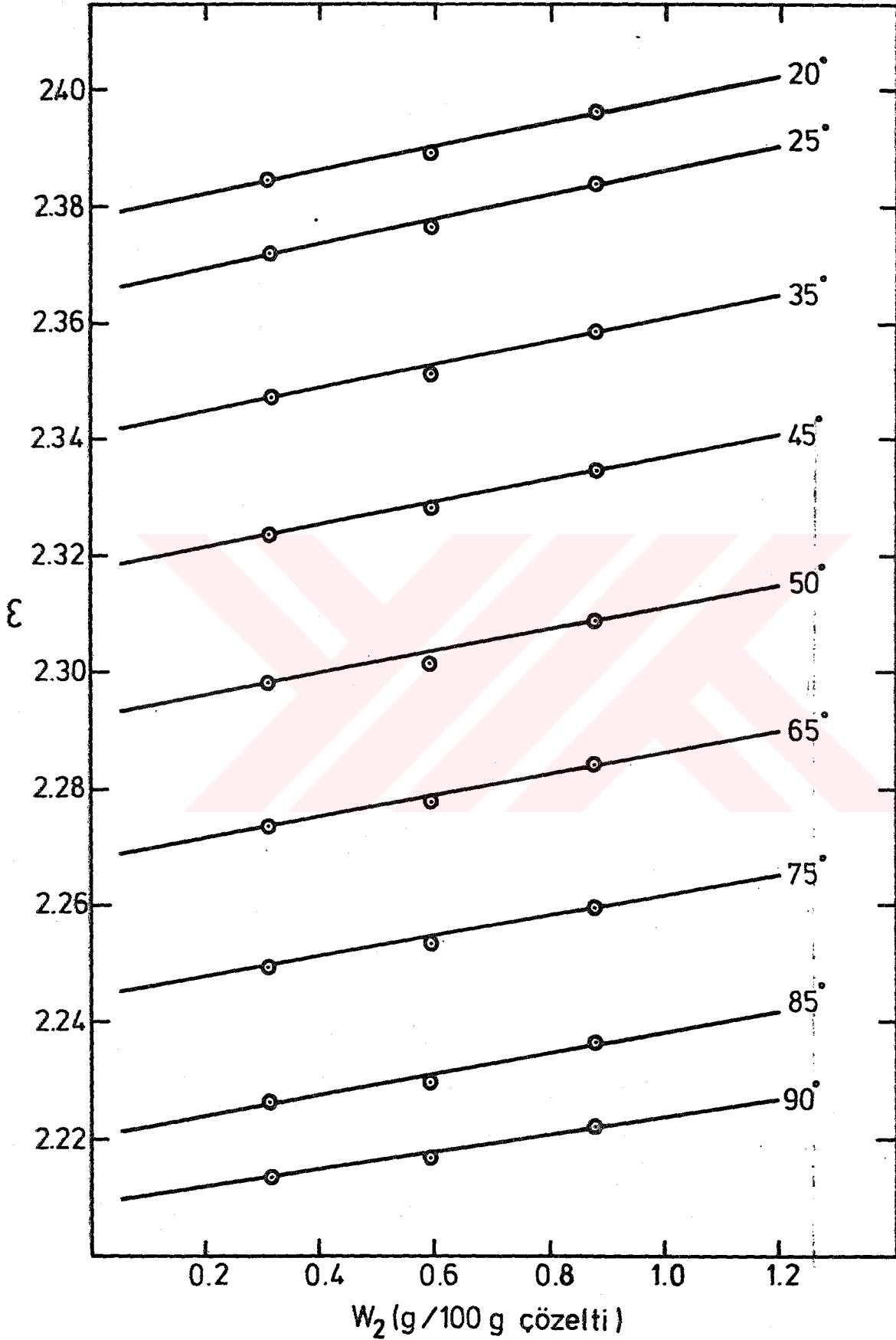
PEMA-II'nin (M.A.  $4.0 \times 10^5$ ) toluen içinde ağırlık kesri ( $W_2$ )  $0.30-0.89 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ve saf çözücünün  $20-90^\circ\text{C}$  sıcaklık bölgesinde, Kesim (3.4.1.1) ve (3.4.4)'de açıklandığı şekilde dielektrik sabitleri bulunarak sonuçlar Tablo.4.13 de toplanmıştır. Dielektrik sabitlerinin ( $\epsilon$ ) polimerin ağırlık kesri ( $W_2$ ) ile değişimi Şekil.4.22'de gösterilmiştir.

Bu doğruların en küçük kareler yöntemi ile hesaplanan eğimleri ( $d\epsilon/dW_2$ ) Tablo.4.15'de 3. sütunda toplanmıştır.  $d\epsilon/dW_2$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil.4.23'de gösterilmiştir.

PEMA-II'nin toluendeki ( $dn^2/dW_2$ ) değerleri kesim (3.4.8) de açıklanan eşitliklerden

TABLO 4.13. Poli (Etil Metakrilat)'ın Toluendeki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklardaki Dielektrik Sabitleri

| T(°C) | S <sub>H</sub> | S <sub>T</sub> | ε <sub>T</sub> | W <sub>2</sub> ×100 | S <sub>Ç</sub> | ε <sub>Ç</sub> |
|-------|----------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|
| 20    | 460.0          | 3740.0         | 2.379          | 0.3147              | 3753.5         | 2.3847         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3763.7         | 2.3889         |
|       |                |                |                | 0.8791              | 3781.0         | 2.3962         |
| 25    | 459.0          | 3716.2         | 2.367          | 0.3147              | 3728.5         | 2.3720         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3739.5         | 2.3766         |
|       |                |                |                | 0.8791              | 3757.0         | 2.3840         |
| 35    | 460.0          | 3663.8         | 2.343          | 0.3147              | 3676.0         | 2.3476         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3684.0         | 2.3509         |
|       |                |                |                | 0.8191              | 3703.2         | 2.3590         |
| 45    | 460.5          | 3611.0         | 2.318          | 0.3147              | 3623.5         | 2.3234         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3634.9         | 2.3282         |
|       |                |                |                | 0.8191              | 3650.5         | 2.3347         |
| 55    | 461.0          | 3560.0         | 2.294          | 0.3147              | 3569.8         | 2.2980         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3579.0         | 2.3018         |
|       |                |                |                | 0.8191              | 3596.3         | 2.3090         |
| 65    | 460.5          | 3506.5         | 2.270          | 0.3147              | 3516.5         | 2.2737         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3526.0         | 2.2777         |
|       |                |                |                | 0.8191              | 3541.7         | 2.2843         |
| 75    | 461.5          | 3453.4         | 2.245          | 0.3147              | 3464.5         | 2.2499         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3473.0         | 2.2934         |
|       |                |                |                | 0.8191              | 3488.0         | 2.2597         |
| 85    | 461.5          | 3402.9         | 2.221          | 0.3147              | 3416.5         | 2.2266         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3423.0         | 2.2293         |
|       |                |                |                | 0.8191              | 3440.0         | 2.2364         |
| 90    | 461.5          | 3381.2         | 2.208          | 0.3147              | 3393.0         | 2.2137         |
|       |                |                |                | 0.5954              | 3400.5         | 2.2169         |
|       |                |                |                | 0.8191              | 3413.7         | 2.2223         |

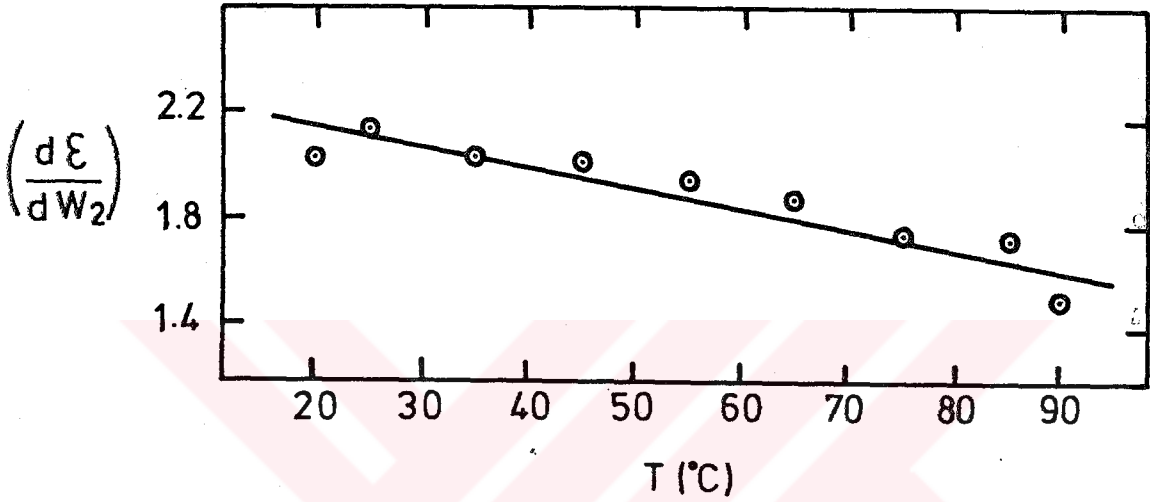


Şekil.4.22. PEMA'nın çeşitli sıcaklıklarda toluendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyonla değişimi.

25°C ,  $\rho_{\text{PEMA}} = 1.11 \text{ g/ml}$ ,  $\frac{dc}{dc} = 0,007$

[40]

değerleri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo.4.14'de toplanmıştır.



Şekil.4.23. PEMA'nın toluendeki çözeltisinde  $d\xi/dW_2$  değerlerinin konsantrasyonla değişmesi.

Bu sonuçların (2.24) Guggenheim-Smith eşitliğinde yerine konulması ile PEMA-II'nin 20-90°C sıcaklık bölgesindeki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  dipol moment değerleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo.4.15'de 4. sütunda verilmiştir.  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil.2.24'de gösterilmiştir.

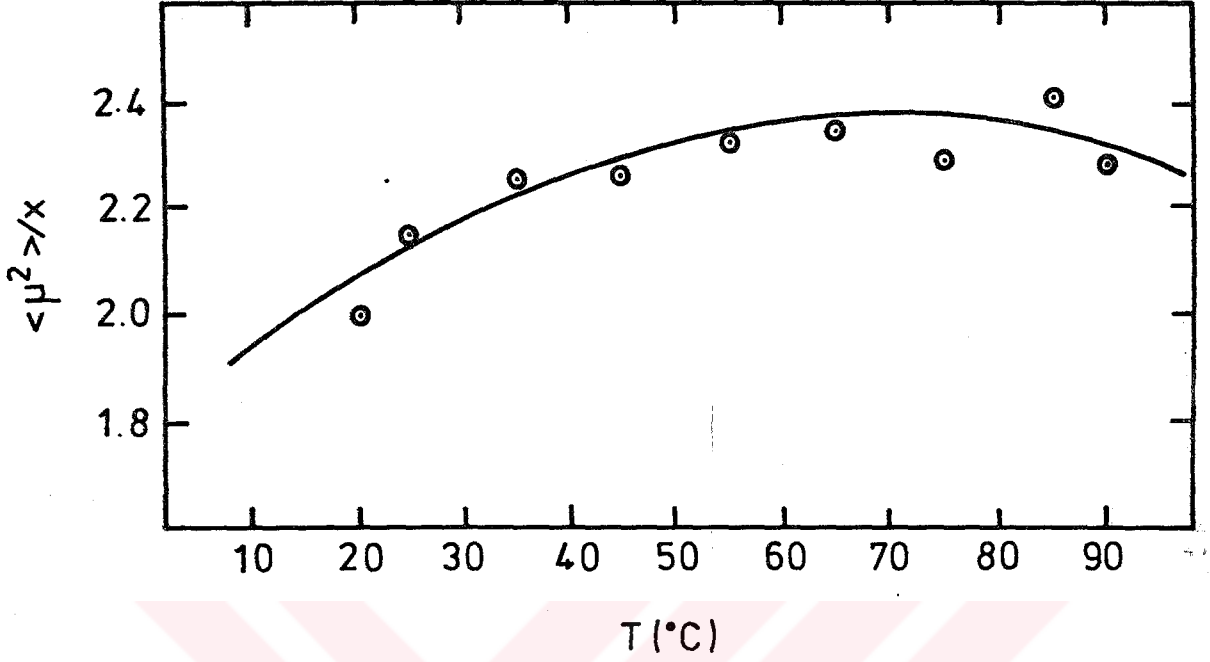
PEMA'nın toluendeki dipol moment oranları ( $D_\infty$ ) kesim (3.4.9)'da verilen (3.18) eşitliğinden hesaplanarak sonuçlar Tablo.4.15'de 5. sütunda toplanmıştır. Tekrarlanan birimim dipol moment değeri için kesim (4.2) de hesaplanan  $\mu_0 = 1.86 \text{ D}$  değeri alındı. PEMA'nın toluendeki dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişimi Şekil.4.25'de  $\ln \langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi ise Şekil.4.26'da gösterilmiştir.

TABLO.4.14. Poli (Etil Metakrilat)'ın Toluendeki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklardaki ( $dn^2/dW_2$ ) Değerlerinin Hesaplanması

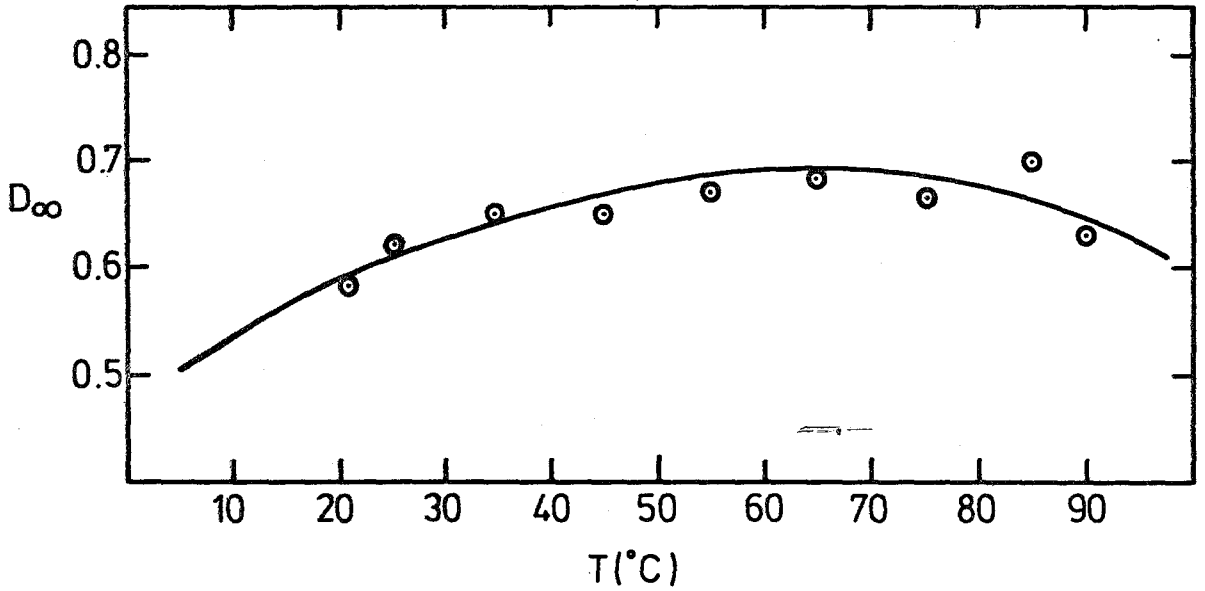
| T(°C) | $n_D$  | $\rho_1$ | $dn^2/dW_2$ |
|-------|--------|----------|-------------|
| 20    | 1.4965 | 0.8656   | 0.028       |
| 25    | 1.4936 | 0.8610   | 0.027       |
| 35    | 1.4878 | 0.8517   | 0.025       |
| 45    | 1.4821 | 0.8423   | 0.023       |
| 55    | 1.4763 | 0.8303   | 0.021       |
| 65    | 1.4705 | 0.8231   | 0.020       |
| 75    | 1.4648 | 0.8132   | 0.018       |
| 85    | 1.4590 | 0.8032   | 0.016       |
| 90    | 1.4561 | 0.7981   | 0.015       |

TABLO.4.15. Poli (Etil Metakrilat)'ın Toluendeki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklarda Hesaplanan Dipol Moment Değerleri

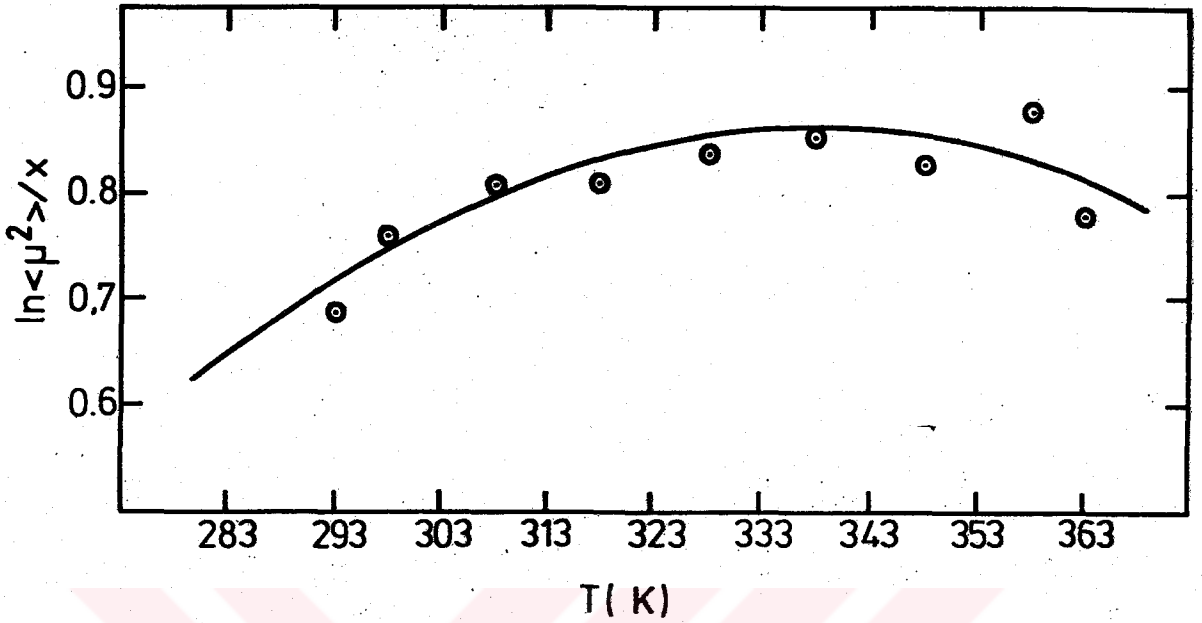
| T(°C) | $\epsilon$ | $d\epsilon/dW_2$ | $\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$ | $D_\infty$ | $\ln \langle \mu^2 \rangle / x$ |
|-------|------------|------------------|----------------------------------|------------|---------------------------------|
| 20    | 2.379      | 2.039            | 1.994                            | 0.576      | 0.690                           |
| 25    | 2.367      | 2.127            | 2.141                            | 0.619      | 0.760                           |
| 35    | 2.343      | 2.020            | 2.251                            | 0.651      | 0.811                           |
| 45    | 2.318      | 2.003            | 2.252                            | 0.651      | 0.812                           |
| 55    | 2.294      | 1.950            | 2.322                            | 0.671      | 0.842                           |
| 65    | 2.270      | 1.874            | 2.346                            | 0.678      | 0.853                           |
| 75    | 2.245      | 1.737            | 2.294                            | 0.663      | 0.830                           |
| 85    | 2.221      | 1.728            | 2.406                            | 0.696      | 0.878                           |
| 90    | 2.208      | 1.525            | 2.179                            | 0.630      | 0.630                           |



Şekil.4.24. PEMA'nın toluendeki çözeltiğinde dipol moment kareleri ortalamasının sıcaklıkla değişmesi.



Şekil.4.25. PEMA'nın toluendeki dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişmesi.



Şekil.4.26. PEMA'nın toluendeki sıcaklık katsayısının belirlenmesi.

#### 4.6. PEMA-II'nin Dipol Moment Sıcaklık Katsayılarının Belirlenmesi

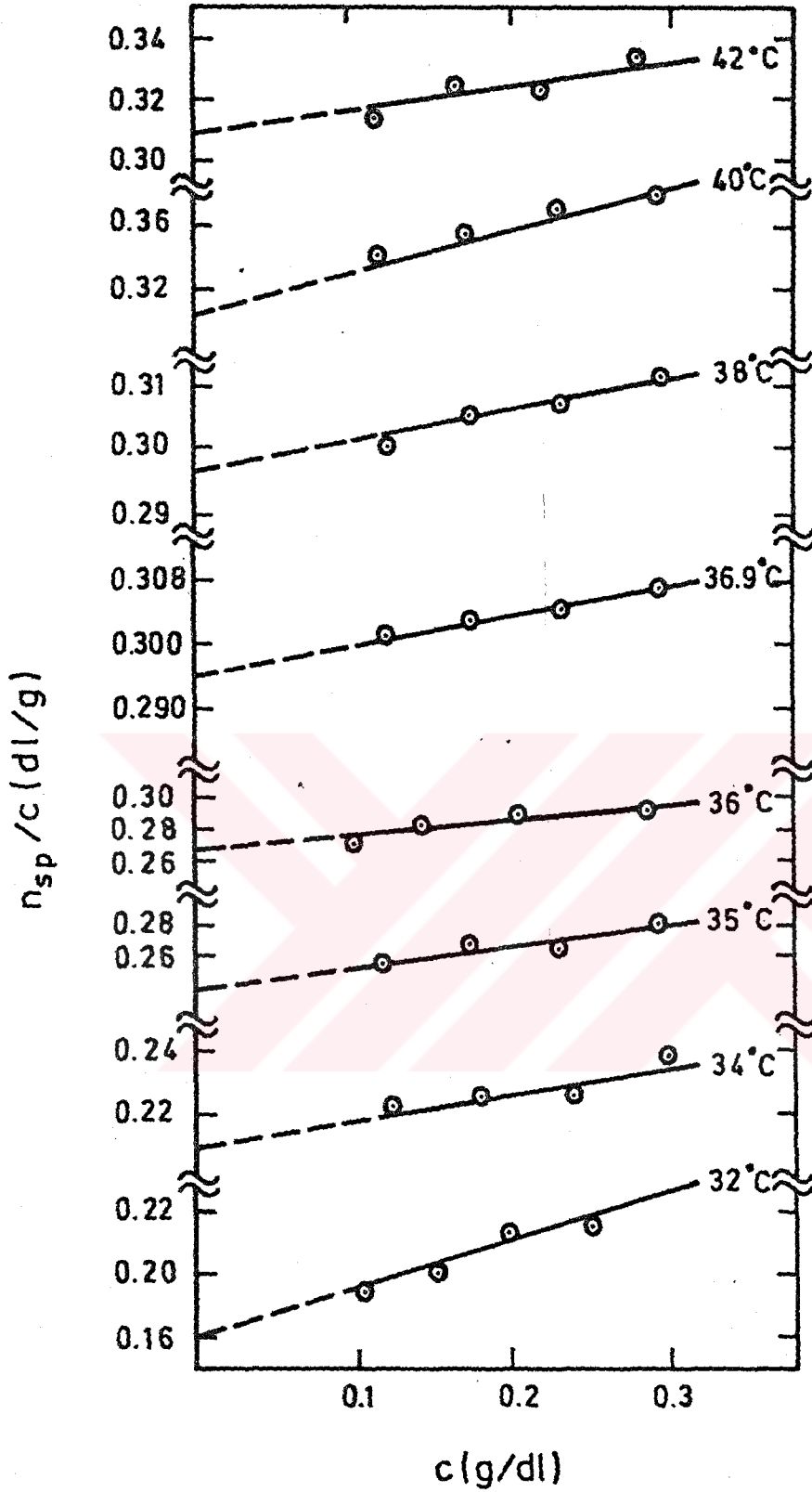
PEMA-II'nin benzen, karbontetraklorür, dioksan ve toluendeki ölçüm yapılan sıcaklık bölgesindeki  $\ln \langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklığa karşı çizilen doğruların eğimlerinden dipol moment sıcaklık katsayıları hesaplandı. En küçük kareler yöntemi ile hesaplanan  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$  değerleri Tablo.6.1'da verilmiştir.

#### 4.7. PEMA-III'ün Isopropil Alkoldeki İntrinsik Viskozite Sonuçları

PEMA-III'ün isopropil alkoldeki intrinsik viskozite-leri kesim (3.4.10)'da açıklanan deneysel yöntemle, kesim (2.3.1)'de belirtilen 2,25,26,27,28 eşitlikleri kullanılarak bulundu. Deney sonuçları Tablo.4.16'da verilmiştir. Bu deney sonuçlarından çizilen doğrular Şekil.4.27'de dir.

TABLO 4.16. Poli(Etil Metakrilat)'ın İso propil Alkoldeki Çözeltilerinin  
Değişik Sıcaklıklardaki İntristik Viskoziteleri

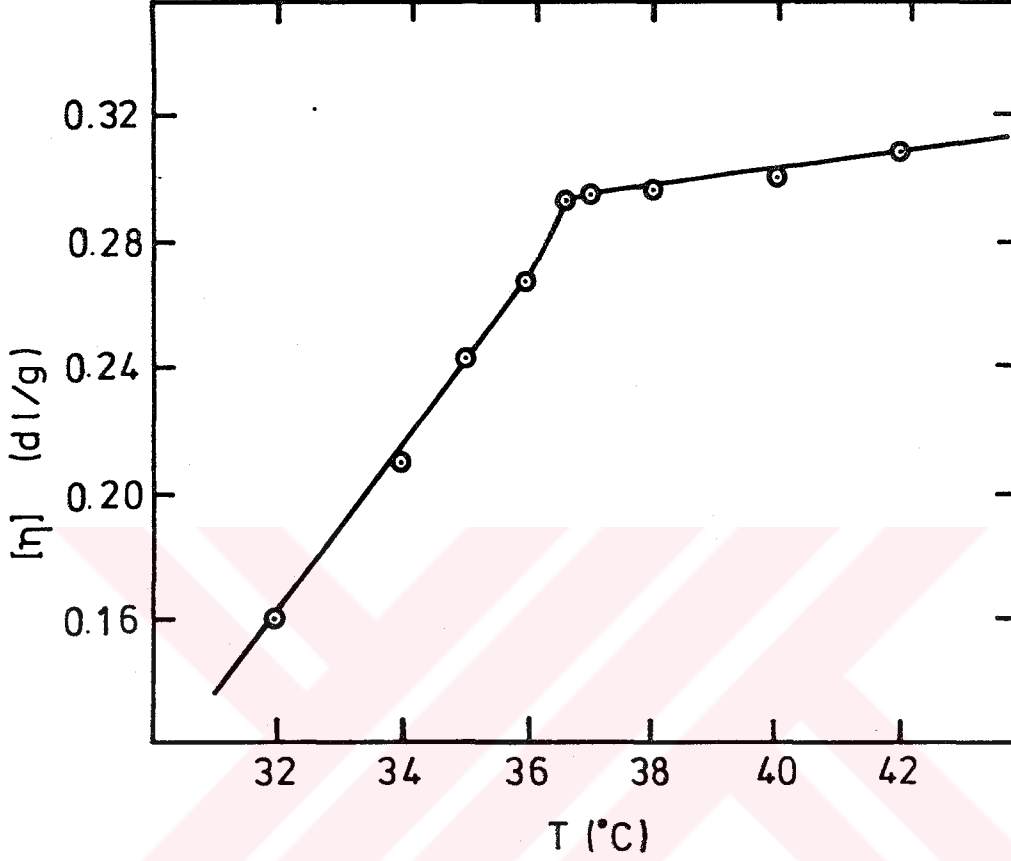
| T(°C) | $ \eta $ (dl/g) | $\tau_0$ (s) | $\tau$ (s) | C(g/dl) | $\eta_{sp}/c$ (dl/g) |
|-------|-----------------|--------------|------------|---------|----------------------|
| 32    | 0.160           | 522.5        | 552.5      | 0.2492  | 0.2304               |
|       |                 |              | 545.3      | 0.1967  | 0.2218               |
|       |                 |              | 538.2      | 0.1495  | 0.2009               |
|       |                 |              | 532.5      | 0.1038  | 0.1843               |
| 34    | 0.210           | 490.5        | 525.5      | 0.3020  | 0.2362               |
|       |                 |              | 517.0      | 0.2384  | 0.2266               |
|       |                 |              | 510.5      | 0.1812  | 0.2250               |
|       |                 |              | 503.8      | 0.1224  | 0.2214               |
| 35    | 0.240           | 472.9        | 512.0      | 0.2940  | 0.2789               |
|       |                 |              | 502.1      | 0.2321  | 0.2660               |
|       |                 |              | 495.0      | 0.1764  | 0.2649               |
|       |                 |              | 487.2      | 0.1191  | 0.2538               |
| 36    | 0.267           | 466.6        | 505.8      | 0.2880  | 0.2920               |
|       |                 |              | 494.1      | 0.2057  | 0.2865               |
|       |                 |              | 485.5      | 0.1440  | 0.2812               |
|       |                 |              | 479.3      | 0.1000  | 0.2720               |
| 36.5  | 0.295           | 458.0        | 504.1      | 0.3016  | 0.3737               |
|       |                 |              | 493.3      | 0.2381  | 0.3237               |
|       |                 |              | 483.8      | 0.1809  | 0.3113               |
|       |                 |              | 474.6      | 0.1222  | 0.2966               |
| 37    | 0.296           | 459.7        | 501.6      | 0.2968  | 0.3070               |
|       |                 |              | 492.5      | 0.2343  | 0.3042               |
|       |                 |              | 454.6      | 0.1780  | 0.3032               |
|       |                 |              | 476.8      | 0.1236  | 0.3007               |
| 38    | 0.296           | 444.3        | 485.8      | 0.3000  | 0.3113               |
|       |                 |              | 476.5      | 0.2360  | 0.3070               |
|       |                 |              | 468.7      | 0.1800  | 0.3050               |
|       |                 |              | 461.0      | 0.1250  | 0.3007               |
| 40    | 0.302           | 419.0        | 466.3      | 0.2980  | 0.3788               |
|       |                 |              | 455.2      | 0.2352  | 0.3673               |
|       |                 |              | 455.4      | 0.1788  | 0.3523               |
|       |                 |              | 436.1      | 0.1208  | 0.3378               |
| 42    | 0.309           | 405.0        | 443.4      | 0.2852  | 0.3323               |
|       |                 |              | 434.4      | 0.2251  | 0.3220               |
|       |                 |              | 427.4      | 0.1711  | 0.3232               |
|       |                 |              | 420.4      | 0.1188  | 0.3198               |



Şekil.4.27. PEMA'nın izopropil alkoldeki çözelti-  
lerinin çeşitli sıcaklıklarda intrinsik  
viskozitelerinin belirlenmesi.

görülmektedir. Bu doğruların kesim noktalarından bulunan  $[\eta]$  intrinsik viskozitelerin sıcaklıkla değişmesi Şekil.

4.28'de gösterilmiştir.



Şekil.4.28. PEMA'nın izopropil alkoldeki intrinsik viskozitelerinin sıcaklıkla değişmesi.

#### 4.8. $\chi$ Parametrelerinin Hesaplanması

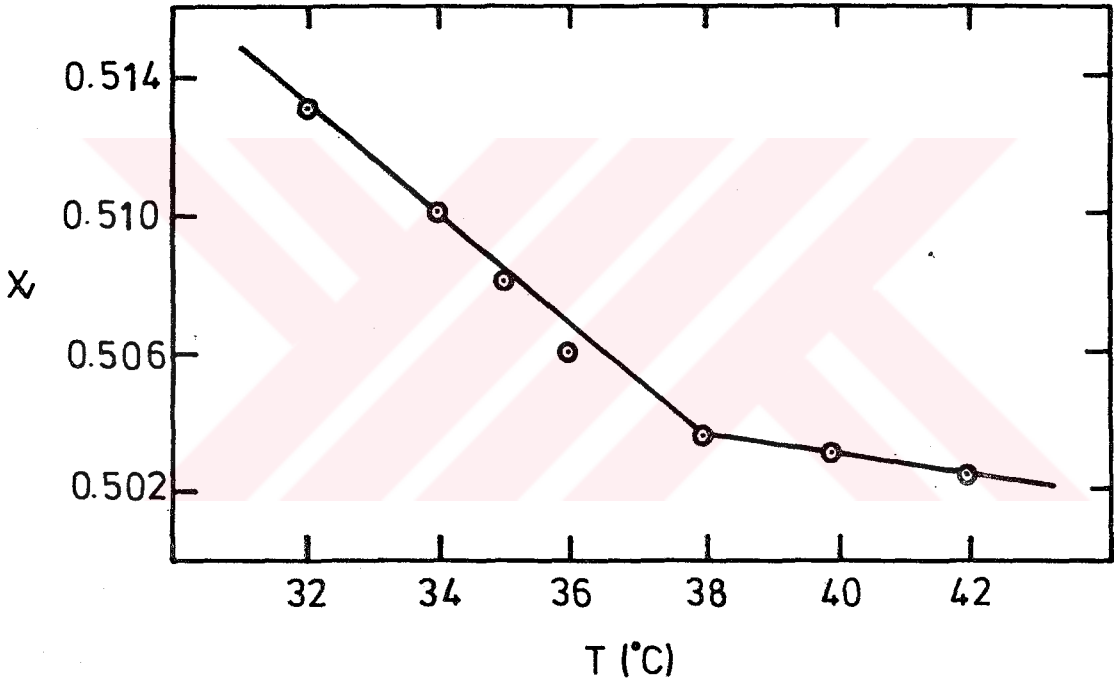
PEMA-III'ün izopropil alkoldeki çözeltilerinin intrinsik viskozite sonuçlarından PEMA-III-IPA sistemi için  $\chi$ ,  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ , parametreleri hesaplandı.

Bu amaçla Kesim (2.3.3)'de verilen (2.36) eşitliğinden yararlanarak her bir sıcaklıktaki  $\alpha$ -genleşme katsayısı hesaplandı. Sonuçlar Tablo.4.17'de 3. sütunda verilmiştir. Kesim (2.3.6) da verilen (2.41) bağıntısından polimerin  $\theta$  noktasındaki  $v_2^0$  hacim kesri belirlendi. Deney sonuçlarından hesaplanan  $\alpha$  genleşme katsayıları yardımı ile her bir

sıcaklıktaki  $v_2$  hacim kesirleri

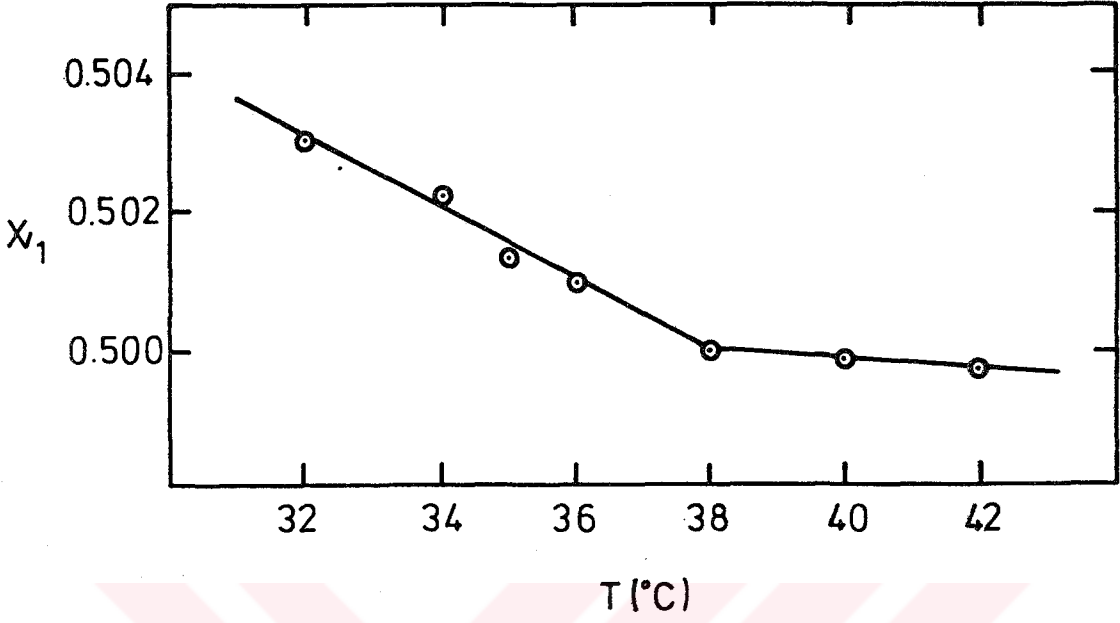
$$v_2 = \frac{v_2^0}{\alpha^3} \quad (4.4)$$

eşitliği yardımı ile bulundu. Bu değerler kullanılarak (2.39), (2.40) eşitlikleri yardımı ile  $\chi$ -etkileşim parametrelerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil.4.29'da gösterilmiştir.

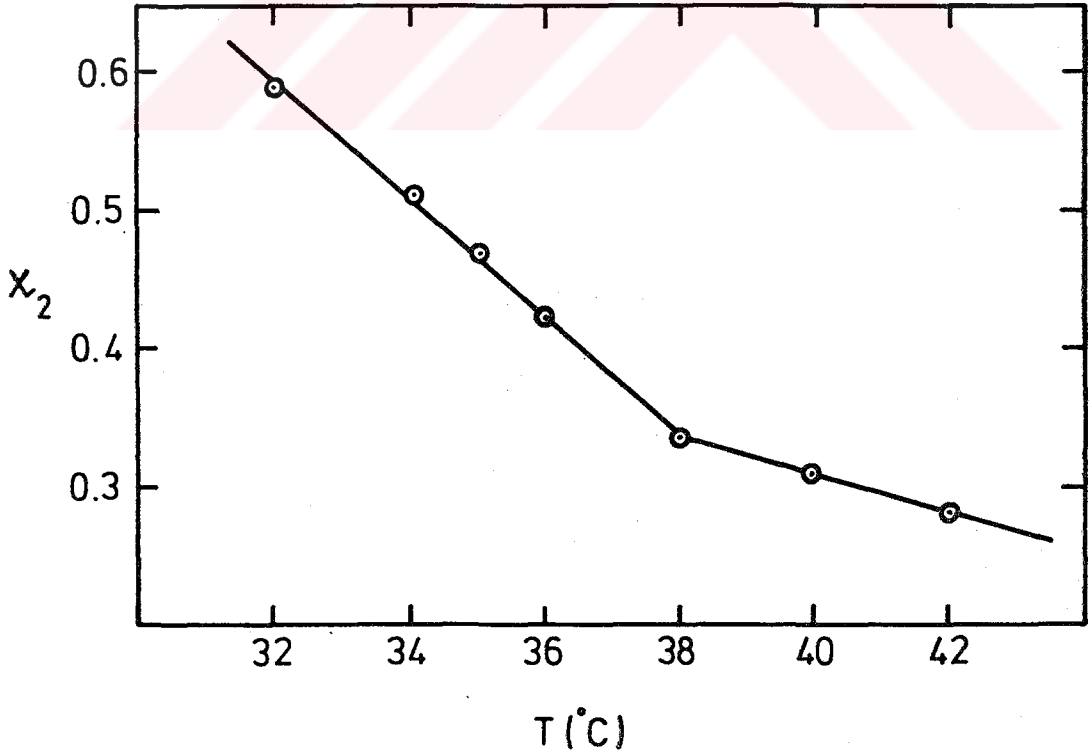


Şekil.4.29. PEMA'nın isopropil alkoldeki  $\chi$  parametrelerinin sıcaklıkla değişmesi.

Sonsuz seyreltik çözeltilerde  $v_2$  sıfır olduğu için kesim (2.3.6)'da verilen (2.43), (2.44) eşitliklerinden  $\chi_1$  parametreleri her bir sıcaklık için hesaplandı. (2.38) bağıntısından diğer terimler ihmal edilerek  $\chi_2$ - parametresi belirlendi. Sonuçlar Tablo.4.18'de toplanmıştır.  $\chi_1$  ve  $\chi_2$  parametrelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil.4.30 ve Şekil.4.31'de gösterilmiştir.



Şekil.4.30. PEMA'nın isopropil alkoldeki  $x_1$  parametrelerinin sıcaklıkla değişmesi.



Şekil.4.31. PEMA'nın isopropil alkoldeki  $x_2$  parametrelerinin sıcaklıkla değişmesi.

TABLO.4.17. Poli(Etil Metakrilat)'ın İzopropil Alkoldeki Çözeltilerinin Değişik Sıcaklıklardaki İntrinsik Viskozite Deneylerinden  $\chi$  Parametrelerinin Hesaplanması

| T(°C) | $[\eta]$ | $\alpha^3$ | $v_2 \times 10^2$ | $\Delta\mu_{el} \times 10^6$ | $\chi$ | $\chi_1$ | $\chi_2$ |
|-------|----------|------------|-------------------|------------------------------|--------|----------|----------|
| 32    | 0.160    | 0.542      | 2.003             | -2.592                       | 0.5132 | 0.5030   | 0.5087   |
| 34    | 0.210    | 0.711      | 1.568             | -1.228                       | 0.5102 | 0.5024   | 0.5013   |
| 35    | 0.240    | 0.820      | 1.360             | -0.650                       | 0.5081 | 0.5016   | 0.4696   |
| 36    | 0.267    | 0.905      | 1.230             | -0.300                       | 0.5061 | 0.5009   | 0.4205   |
| 37    | 0.296    | 1.000      | —                 | —                            | —      | —        | —        |
| 38    | 0.296    | 1.003      | 1.113             | 0.010                        | 0.5036 | 0.4999   | 0.3325   |
| 40    | 0.302    | 1.023      | 1.090             | 0.066                        | 0.5031 | 0.4997   | 0.3097   |
| 42    | 0.309    | 1.047      | 1.106             | 0.129                        | 0.5024 | 0.4994   | 0.2810   |

#### 4.9 . PEMA'nın Karakteristik Oranının Bulunması

PEMA'nın karakteristik oranını hesaplamak için kesim (2.3.5)'de verilen (2.37) eşitliğinden yararlanılmıştır.

Burada  $\langle r^2 \rangle_0$  değeri

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{\langle r^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \quad (4.5)$$

bağıntısından bulunmaktadır. PEMA'nın (2.37) bağıntısından,

$$[\eta]_{\theta} = 0.295 \text{ dl g}^{-1} \quad n = 2.2 \times 10^5 \times 2/114, \quad \ell = 1,53 \text{ Å}$$

değerleri kullanılarak hesaplanan karakteristik oranı

$$C_{\infty}(\text{PEMA}) = 9.31$$

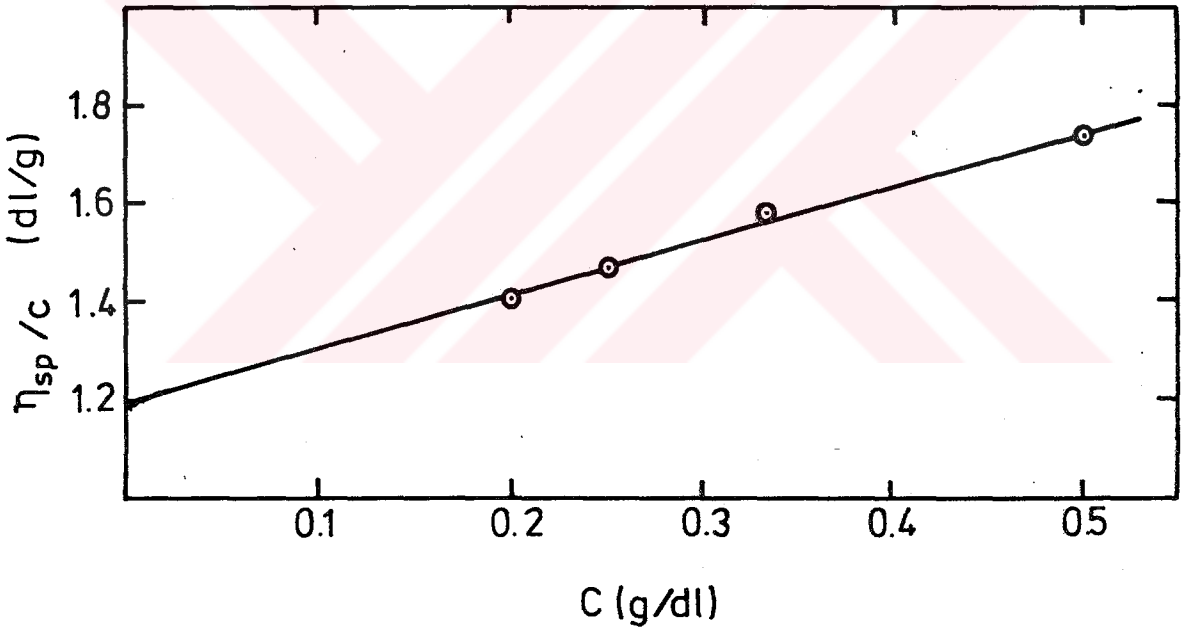
olarak bulundu.

#### 4.10. Bu Çalışmada Kullanılan PEMA Örneklerinin, Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan polimer örneklerinin, metil etil ketonda, 35 °C de intrinsik viskoziteleri belirlendi PEMA-II'nin intrinsik viskozitesi Şekil.4.32'deki doğrudan,

$$[\eta] = 1.190 \text{ dl/g}$$

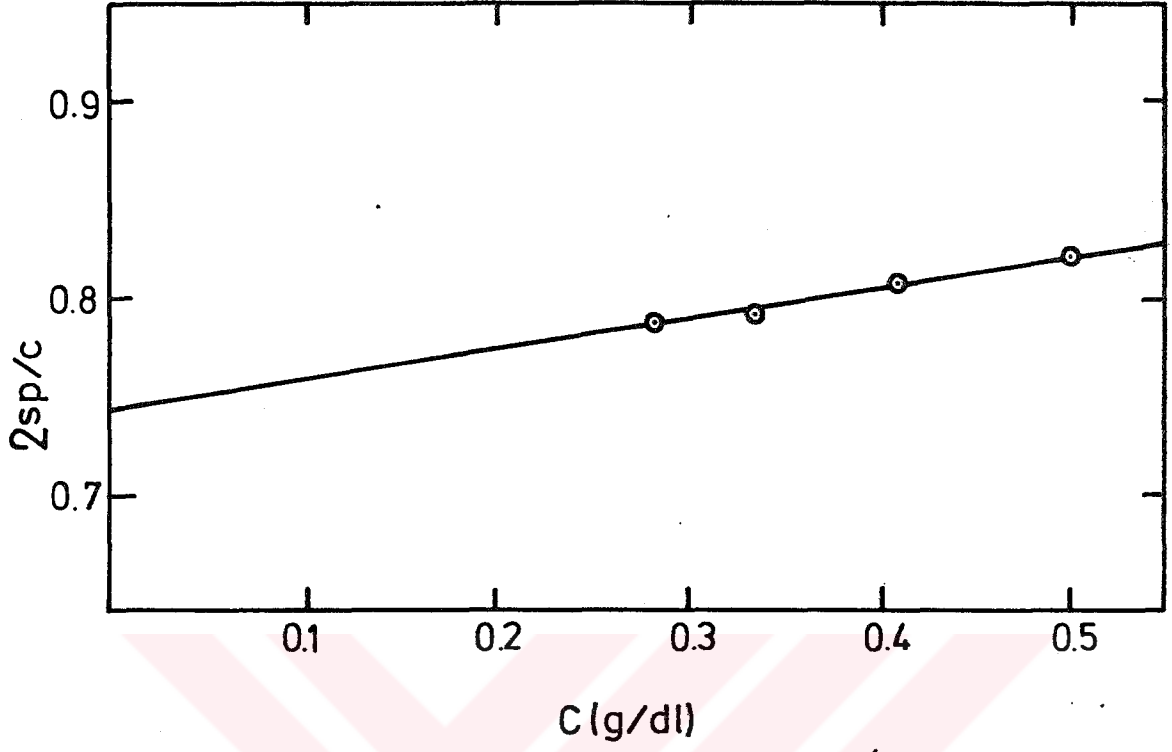
PEMA-III'ün intrinsik viskozitesi ise Şekil.4.33'deki doğrudan,



Şekil.4.32. PEMA-II'nin molekül ağırlığının belirlenmesi.

$$[\eta] = 0.742 \text{ dl/g}$$

olarak bulundu. Bu değerlerin kesim (3.3)'de verilen (3.1) eşitliğinde yerine konulması ile PEMA örneklerinin molekül ağırlıkları belirlendi. Sonuçlar kesim (3.3)'de verilmiştir.



Şekil.4.33. PEMA'III'nün molekül ağırlığının belirlenmesi.

## BÖLÜM 5

### POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İSTATİSTİKSEL MEKANİK YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

#### 5.1. Dönme İzomerleri Modeli

Kuramsal yöntemlerle polimerlerin fiziksel davranışlarının belirlenmesi, istatistiksel incelemelere dayanmaktadır. Bu amaçla çeşitli modeller geliştirilmiştir [45]. Polimer zincirindeki her bağın belli bir potansiyel enerjiye bağlı olarak kendi eksenini etrafında dönmesi sonucu zincir çok sayıda konfigürasyon alabilmektedir. Polimerlerin konfigürasyona bağlı özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan dönme izomerleri kuramı (rotational isomeric states, RIS), Volkenstein, Birshtein, Ptitsyn tarafından ortaya atılıp, Flory ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [10-13]. RIS modeli, bir çok polimerik sisteme başarı ile uygulanmış ve deneylerle uyum sağladığı görülmüştür.

Polimerin anazinciri Şekil.5.1'de gösterildiği gibi  $n$  tane bağdan oluşmaktadır. Bağ vektörlerini  $\ell_i$  ( $i=1,n$ ), şeklinde ifade edelim.  $\ell_i$  bağı,  $i-1$  ve  $i$  atomlarını bağlamaktadır.  $\phi_i$  değeri,  $i$  indisli bağın kendi eksenini etrafında yaptığı dönme açısını göstermektedir. Bağlar arasındaki tetrahedral açıları şekilden görüleceği gibi  $(\pi-\theta_i)$  değeri belirler. (Şekil.5.1)

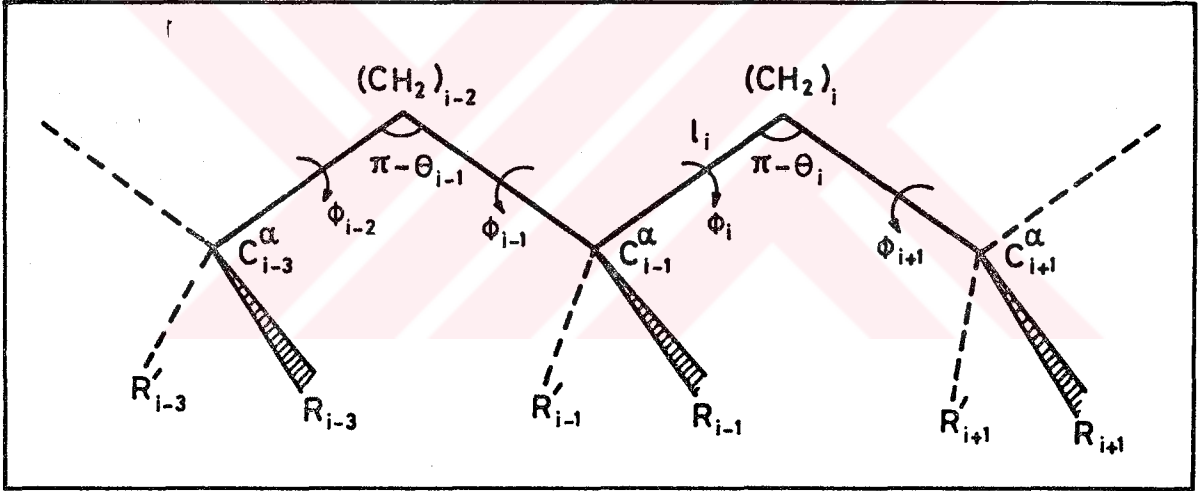
RIS modeli aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

1<sup>o</sup>) Molekülün değişik konfigürasyonlar almasını sağlayan faktör, her bağın kendi eksenini çevresinde dönebilme olanağıdır. Bu durumda  $\phi_i$  dönme açıları konfigürasyonu belirleyen en önemli değişkendir.  $\ell_i$  ve  $\theta_i$  değerleri sabit kabul edilmektedir.

2<sup>o</sup>)  $\phi_i$  dönme açıları, 0-360<sup>o</sup> arasında sürekli değerler yerine, belirli sayıda izomerik değerler almaktadır.

3<sup>o</sup>) izomerik dönme açılarının değerleri molekül içi etkileşme enerjileri dikkate alınarak saptanmaktadır. Söz konusu etkileşme enerjilerinin en düşük veya en uygun olduğu konumlar en kararlı izomerik durumları oluşturmaktadır.

4<sup>o</sup>) Şekil.5.1'de görüldüğü gibi  $\phi_i$  dönme açısını,  $i-1$ ,  $i$ ,  $i+1$  atomlarına bağlı olan atom veya gruplar arasındaki yakınlık komşu etkileşmeleri belirler. Dışlanan hacim gibi uzak komşu etkileşmeleri gözönüne alınmaz.



Şekil.5.1. Vinil zincirlerinin şematik gösterimi  
 $\pi - \theta$  bağlar arasındaki açı,  $\phi$ , bağların kendi etrafında dönme açısı,  $l_{i-1}$  ve  $i$  atomları arasındaki bağın uzunluğu

## 5.2. Atomlar Arası Etkileşmeler-Enerji Haritaları

Dönme açılarını belirleyen potansiyel enerjiye katkıda bulunan etkileşmeler

1) London (dispersiyon) kuvvetlerine bağılı etkileşme,

2) Elektrostatik etkileşme,

3) Bağıın intrinsik dönme potansiyeli,

olmak üzere başlıca üç grupta toplanmaktadır [46].

En kararlı izomerik durumların saptanması için, aralarında en fazla 4 bağı bulunan atom ve gruplar arasındaki etkileşmeler dönme açılarının fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. Bu durumda Şekil.5.1'de görüldüğü gibi  $i-1$ ,  $i$  ve  $i+1$  indisli atomlara bağılı bulunan bütün atomlar ve gruplar (metil, etil, fenil gibi) hesaba katılmaktadır. Zincir üzerindeki bağların dönme açılarının çiftler halinde birbirine bağılı olduğu düşünülerek, etkileşme enerjileri  $\phi_i$  ve  $\phi_{i+1}$  ardışık dönme açıları cinsinden hesaplanır. Eşit düzeyde enerjisi olan noktaların birleştirilmesiyle enerji haritaları elde edilir [12].

Etkileşme enerjilerini 1. ve 2. dereceden almak üzere başlıca iki sınıfta toplamak mümkündür.

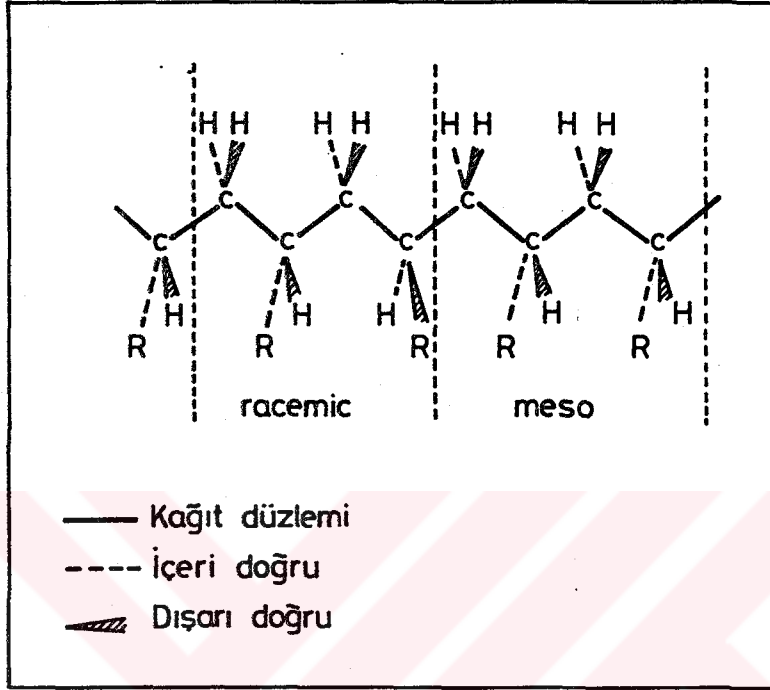
1) Birinci dereceden etkileşmeler (first order interactions) aralarında en fazla üç bağı bulunan atom veya gruplar arasındaki etkileşmeyi gösterir. Tek bir dönme açısının fonksiyonudur.

2) İkinci dereceden etkileşmeler (second order interactions), aralarında dört bağı bulunan atom ve grupları kapsar. Ardarda iki dönme açısının fonksiyonudur.

### 5.3. Vinil Zincirlerinin Stereokimyasal Özellikleri

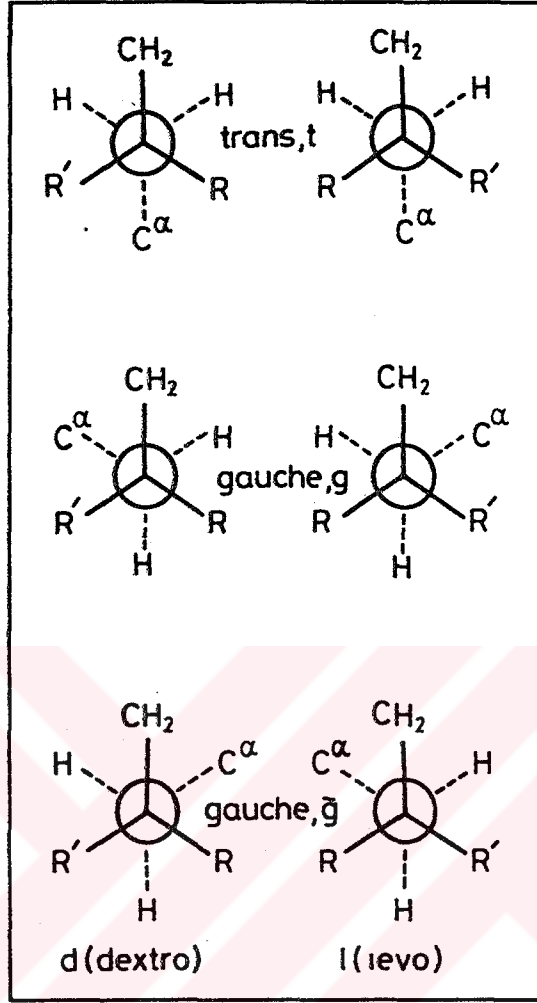
Vinil zincirleri genel olarak  $H(CH_2-C R'R)_xH$  şeklinde yazılabilir. Burada, R substituenti (metil, etil, fenil gibi) bir atom veya atom grubunu gösterir. Söz konusu zincirde,  $R'=H$  ise mono,  $R' \neq H$  ise disubstitue vinil zinciri

elde edilir. Polimer zincirindeki C-C bağlarının Şekil. 5.2'de gösterildiği gibi bir düzlemde yer aldığını varsayalım.



Şekil.5.2. Vinil zincirlerinde meso ve rasemik diadların şematik olarak gösterilmesi.

Vinil zincirlerinde başlıca trans (t), gauche (g), ve gauche-bar (ğ) olmak üzere üç izomerik yapı gözönüne alınmaktadır. Bu durumlara karşı, gelen Newman izdüşümleri Şekil.5.3'de gösterilmiştir. Bu izdüşümler d(dextro) ve l(levo) olmak üzere iki farklı enantiyomerik yapıya aittir.



Şekil.5.3. Vinil zincirlerinin Newman izdüşümleri

#### 5.4. Dönme İzomerleri Modelinin Disubstitue Vinil Zincirlerine Uygulanması

Disubstitue vinil zincirlerinde kesim (5.2) de sözü edilen her iki tür etkileşme önem taşımaktadır. RIS modelinin disubstitue vinil zincirlerine uygulanmasında ilgili bağların t,g,ğ olmak üzere üç durumu gözönüne alınmaktadır.

C<sup>α</sup> atomunu birleştiren (Şekil.5.1) iki bağıın,  $\phi_{i-1}$  ve  $\phi_i$  dönme açılarına bağlı olan istatistiksel ağırlık matrisi,

$$U_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & \Psi \\ 1 & \Psi & 0 \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

eşitliği ile verilmiştir [14]. Burada  $\Psi$  istatistik parametresi  $i-1$  ve  $i$  bağ çiftlerinin  $g/g$  ve  $\check{g}/g$  durumlarının istatistiksel ağırlığıdır.

$i$  ve  $i+1$  bağ çifti için ise, diadın rasemik veya meso olmasına göre, sırası ile  $U_R''$  veya  $U_M''$  istatistiksel ağırlık matrisleri kullanılır. Bu matrisler,

$$U_R'' = \begin{bmatrix} \eta^2 \omega^2 & \eta \omega \omega' & \tau \eta \omega \omega'' \\ \eta \omega \omega' & \omega^2 & \tau \omega \omega' \\ \eta \tau \omega \omega'' & \tau \omega \omega' & \tau^2 \omega'^2 \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

$$U_M'' = \begin{bmatrix} \eta^2 \omega \omega'' & \eta \omega \omega' & \eta \tau \omega^2 \\ \eta \omega \omega' & \omega^2 & \tau \omega \omega' \\ \eta \tau \omega'^2 & \tau \omega \omega' & \tau^2 \omega \omega'' \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

eşitlikleri ile verilmektedir [14]. Burada  $\eta$  ve  $\tau$  1. dereceden etkileşimleri gösteren parametrelerdir. 2. dereceden etkileşimleri gösteren parametreler ise,

R...R için  $\omega''$ ,

R...CH<sub>2</sub> veya CH<sub>3</sub> için  $\omega'$ ,

CH<sub>2</sub> veya OH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> veya CH<sub>3</sub> için ise  $\omega'$ dir.

Yukarıdaki (5.2) ve (5.3) eşitliklerinin elemanlarının meso diadın tt durumuna göre normalizasyonu, diğer bir değişle heriki matris elemanlarının  $\eta^2\omega\omega''$  değerine bölümü ile,

$$U_R'' = \begin{bmatrix} \beta & \alpha & \rho \\ \alpha & \alpha^2/\beta & \alpha\rho \\ \rho & \alpha\rho & \beta\rho^2 \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

$$U_M'' = \begin{bmatrix} 1 & \alpha & \beta\rho \\ \alpha & \alpha^2/\beta & \alpha\rho \\ \beta\rho & \alpha\rho & \rho^2 \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

matrisleri elde edilir. Burada

$$\alpha = \omega'/\eta\omega'' \quad (5.6)$$

$$\beta = \omega'^2/\omega\omega'' \quad (5.7)$$

$$\rho = \tau/\eta \quad (5.8)$$

eşitlikleri kullanılmıştır. Bu değişkenlerin yardımı ile  $U_R''$  ve  $U_M''$  matrisleri beş yerine üç parametre cinsinden verilebilir. (5.6) - (5.8) eşitliklerindeki üç parametre,

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-E_\alpha/RT) \quad (5.9)$$

$$\beta = \beta_0 \exp(-E_\beta/RT) \quad (5.10)$$

$$\rho = \rho_0 \exp(-E_\rho/RT) \quad (5.11)$$

bağıntılarında olduğu gibi üssel fonksiyonlar şeklinde yazılabilir. Burada  $E_\alpha$ ,  $E_\beta$ ,  $E_\rho$  değerleri  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\rho$  parametrelerini tanımlayan enerjilerdir.  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  ve  $\rho_0$  terimleri enerji haritalarının şeklini yansıtmak amacı ile eklenmiştir.

### 5.5. Partisyon Fonksiyonu

Ana zincir üzerindeki ilk ve son bağlar trans durumunda olacağından, ne bağdan oluşan bir molekülün iç partisyon fonksiyonu  $\{\phi\} = \{\phi_2, \dots, \phi_{n-1}\}$  kümesindeki  $(n-2)$  tane dönme açısına bağlıdır.

RIS modelinde, herhangi bir  $\{\phi\}$  konfigürasyonu için molekülün enerjisi,  $E\{\phi\}$  şeklinde ifade edilebilir.

Ana zinciri  $n$  bağdan oluşan bir polimerin partisyon fonksiyonu, tüm olabilecek konfigürasyonların Boltzman faktörlerinin toplamından oluşmaktadır. Bu toplam

$$Z = \sum_{\{\phi\}} \exp \{-E\{\phi\}/kT\} \quad (5.12)$$

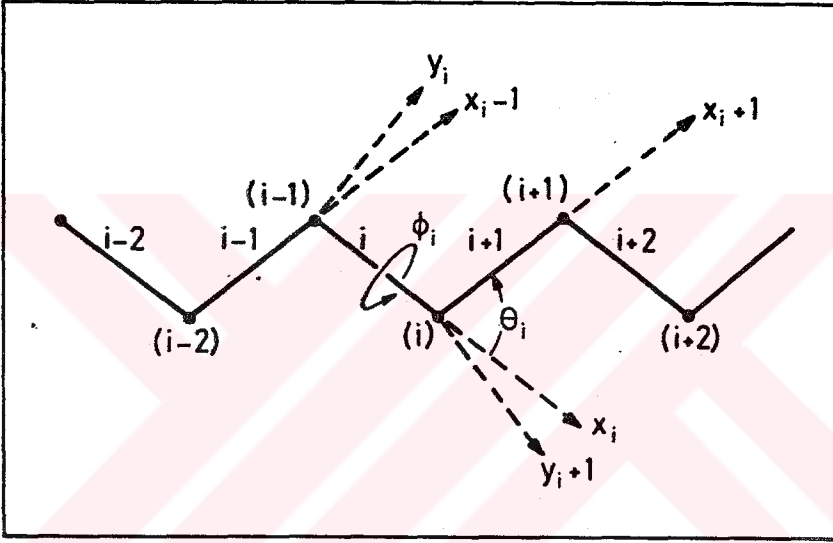
şeklinde yazılabilir. Uzun zincirlerde partisyon fonksiyonunu kolayca hesaplamak için birtakım matris yöntemleri geliştirilmiştir [14]. Bilgisayar yardımı ile, partisyon fonksiyonu,

$$Z = [100] \begin{bmatrix} \prod_{i=2}^{n-1} U_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

bağıntısı uyarınca bulunabilir. Burada,  $U_i$ , daha önce açıklandığı gibi  $i$ 'inci bağın istatistiksel ağırlık matrisini göstermektedir.

### 5.6. RIS Modeli ile $\langle \mu^2 \rangle$ 'nin Hesaplanması

Hesaplamalarda zinciri oluşturan tüm yapısal birimlerin katkısı toplanmalıdır. Bu amaçla her ana zincir bağı için bir koordinat sistemi tanımlanır. Şekil.5.4'de görüldüğü gibi  $X_i$  eksenini  $i$ 'inci bağı doğrultusunda,  $y_i$  eksenini  $(i-1)$  ve  $i$  bağlarının düzleminde,  $X_{i-1}$  ile arasında dar açı olacak yönde,  $Z_i$  eksenini ise sağ el kuralına göre kavgıdın düzleminin içine veya dışına doğru seçilir [12].



Şekil.5.4. Zincirin  $\langle \mu^2 \rangle$ 'nin hesaplanması için tanımlanan koordinat sistemleri.

Bu şekilde tanımlanan koordinat sistemleri için  $i+1$ 'inci sistemdeki vektör ve tensörler,  $i$ 'inci sistemde göstermek amacı ile

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i \cos\phi_i & -\cos\theta_i \cos\phi_i & \sin\phi_i \\ \sin\theta_i \sin\phi_i & -\cos\theta_i \sin\phi_i & -\cos\phi_i \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

ortogonal dönüşüm (transformasyon) matrisleri kullanılır.  $\phi_i$  ve  $\theta_i$  açılarının tanımları kesim (5.1)'de verilmiştir.

Örneğin i'inci koordinat sistemindeki dipol moment vektörü  $\mu_i$  ise, zincirin dipol moment vektörü

$$\mu = \mu_1 + T_1 \mu_2 + T_1 T_2 \mu_3 + T_1 T_2 \dots T_{n-1} \mu_n \quad (5.15)$$

eşitliği ile verilir (Vinil zincirlerinde  $\mu_1 = \mu_3 = \mu_5 \dots = 0$  değerindedir).

(5.15) eşitliği tek bir konformasyondaki dipol momenti ifade ediyor. Değişik bütün konformasyonları düşünerek ortalama  $\langle \mu^2 \rangle$  değeri, partiyon fonksiyonlarında olduğu gibi matris yöntemleri ile hesaplanmaktadır.

Örneğin i'inci birime ait iki üretici (generator)  $(G'_i, G''_i)$  matrisi vardır. Genel olarak  $G_i$

$$G_i = \begin{bmatrix} 1 & 2\mu^T & T & \mu^2 \\ 0 & T & \mu \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_i \quad i = 1, x \quad (5.16)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Burada x, tekrarlanan birim sayısını göstermektedir. Yukarıdaki eşitlikler yardımı ile  $\langle \mu^2 \rangle$ ,

$$\langle \mu^2 \rangle = Z^{-1} g_0^{x-1} \left( \prod_{i=1}^x g'_i g''_i \right) g_x \quad (5.17)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Bu hesaplarda

$$g_0 = \begin{bmatrix} 1 & 2\mu^T & T & \mu^2 \end{bmatrix} \quad (5.18)$$

$$g_0 = \begin{bmatrix} \mu^2 \\ \mu \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

$$U' = U \otimes E_5 \quad (5.20)$$

$$g_i = \begin{bmatrix} U''_{tt}(G'G'')_{tt} & U''_{tg}(G'G'')_{tg} & U''_{t\check{g}}(G'G'')_{t\check{g}} \\ U''_{gt}(G'G'')_{gt} & U''_{gg}(G'G'')_{gg} & U''_{g\check{g}}(G'G'')_{g\check{g}} \\ U''_{\check{g}t}(G'G'')_{\check{g}t} & U''_{\check{g}g}(G'G'')_{\check{g}g} & U''_{\check{g}\check{g}}(G'G'')_{\check{g}\check{g}} \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

denklemleri kullanılmaktadır. Burada,  $U''_{tt}, U''_{tg}$  g.b. (5.4) ve (5.5) eşitlikleri ile gösterilen istatistiksel ağırlık matris elemanlarını  $\otimes$ , direkt matris çarpımını,  $E_5$ , 5x5 birim matrisini göstermektedir.

### 5.7. Dönme İzomerleri Modelinin PEMA'ya Uygulanması

Zincirlerin istatistiksel özelliklerini RIS modelini kullanarak, gerek Monte Carlo yöntemi gerekse analitik yolla incelemek mümkündür. Bu çalışmada analitik yol kullanılmıştır. Bilgisayar programında rastgele sayı üretilerek istenilen stereokimyasal yapıda bir zincir üretilir. Her birine karşı gelen istatistiksel ağırlık matrislerinin (5.13) eşitliği uyarınca çarpılması ile üretilen zincirin partisyon fonksiyonu bulunur.

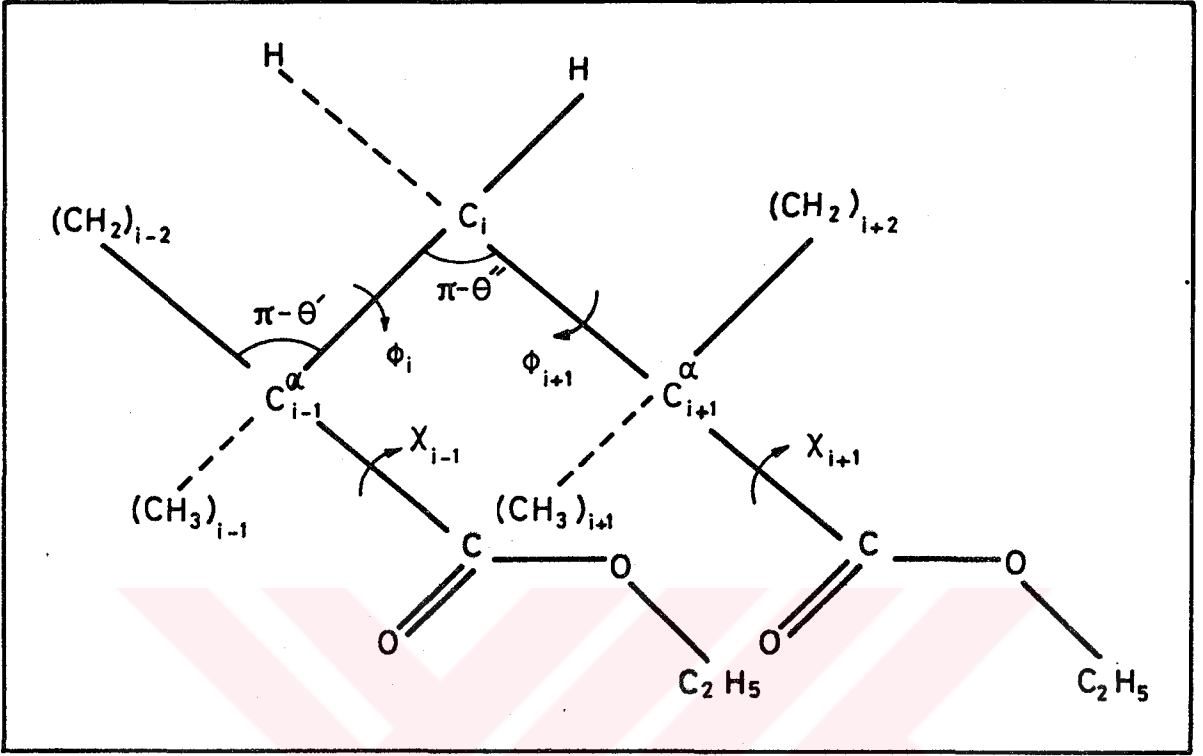
(5.21) eşitliğine (5.4) ve (5.5) eşitlikleri ile verilen  $U''$  istatistiksel ağırlık matrislerinin yerleştirilmesi

ve matris çarpımlarının gerçekleştirilmesi ile meso ve rasemik diodlar için üretici süper matrisleri ( $g_m, g_r$ ) elde edilir. Bu matrislerdeki  $G'G''$  çarpımlarında kullanılan açılar Tablo.5.1'de verilmiştir.  $g_i$ , üretici süper matrisinde kullanılan  $G_i(G'_m, G''_m, G'_r, G''_r)$  üretici matrisleri yukarıda açıklandığı gibi  $T$  dönüşüm matrisi ve  $\mu$ , dipol moment vektörünün fonksiyonudurlar. Bu işlemler sonucunda (5.17) eşitliği kullanılarak üretilen zincirin  $\langle \mu^2 \rangle$  değeri hesaplanmış olur. Zincir ataktik ise aynı işlemler tekrarlanarak ortalama değer bulunur.

TABLO.5.1. Dönme Açılarının Ortalam Değerleri

| Yapısal Durum<br>(Meso) | $\phi_i$ | $\phi_{i+1}$ | Yapısal Durum<br>(Rasemic) | $\phi_i$ | $\phi_{i+1}$ |
|-------------------------|----------|--------------|----------------------------|----------|--------------|
| tt                      | -2.8     | -2.8         | tt                         | 1.7      | 1.7          |
| tg                      | 1.8      | 112.8        | tg                         | - 4.2    | 119.2        |
| tğ                      | -4.1     | -115.8       | tğ                         | 3.5      | -109.9       |
| gg                      | 119.3    | 119.3        | gg                         | 111.9    | 111.5        |
| gğ                      | 113.0    | -109.4       | gğ                         | 124.0    | -111.1       |
| ğğ                      | -118.3   | -118.3       | ğğ                         | -111.9   | -111.9       |

PEMA zinciri ile ilgili çeşitli geometrik parametreler Şekil.5.5'de gösterilmektedir. Hesaplarda ardışık bağ açıları  $\theta'' = 56^\circ$ ,  $\theta' = 70$  olarak alınmıştır [47]. Ardışık iki bağın izomerik dönme açıları  $\phi_i$  ve  $\phi_{i+1}$  için ise Tablo.5.1'deki değerler kullanılmıştır [47]. Transformasyon matrisinde kullanılmak üzere yan ester gruplarının dipol moment vektörü  $\mu = \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix}$  hesaplandı.



Şekil.5.5. PEMA'nın bir yapısal biriminin şematik gösterilmesi.

Dipol moment vektörü, ester grubunun dönme açısı  $\chi$  in  $\chi = 0$  ve  $\chi = 180^\circ$  değerleri için hesaplandı. Bunlar minimum enerjilere karşı gelen değerlerdir.  $\chi = 0$  konumunda karbonil bağı  $C^\alpha-CH_3$  bağı ile gölgelenmektedir. Bu hesaplarda dipol moment açısı

$$C\mu_e (C=O) = 17^\circ$$

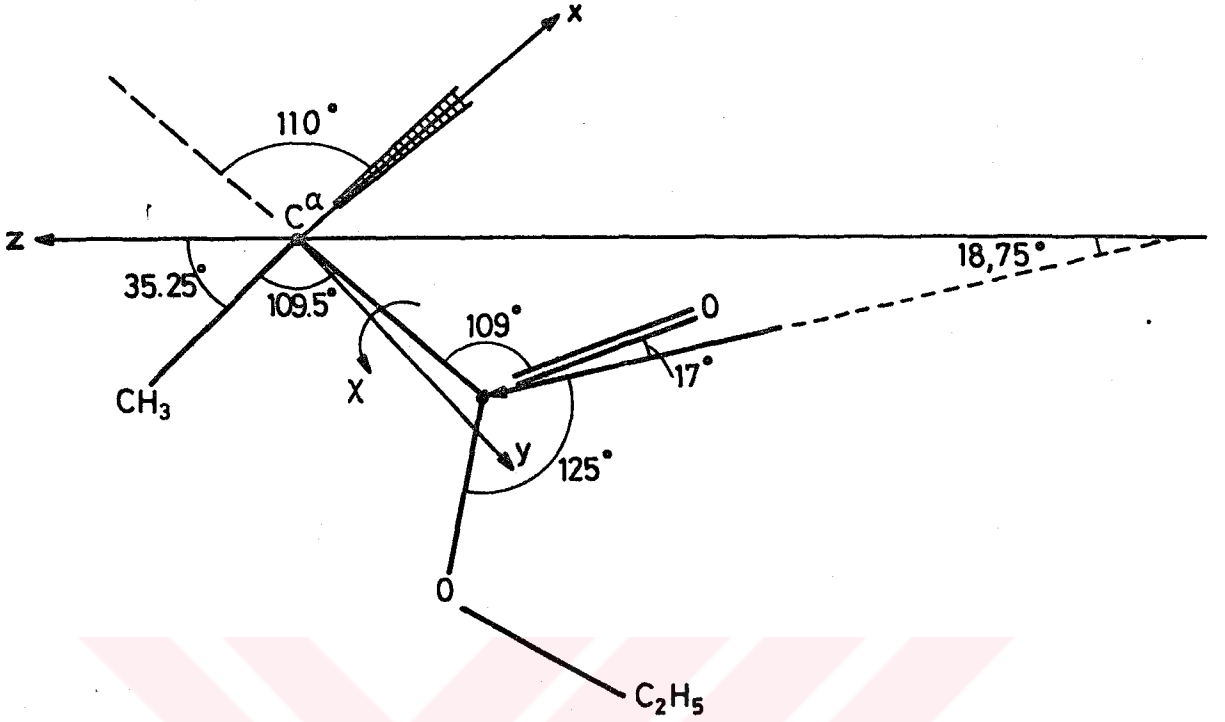
olarak alındı [48].

Dipol moment vektörleri (birim vektör olarak),

$\chi = 180$  için (Şekil.5.6)

$$\mu_x = -(\sin 18.75) \cos 55 = -0.184$$

$$\mu_y = (\sin 18.75) \sin 55 = 0.263$$



Şekil.5.6. Dipol moment vektörün hesabı  
( $\chi = 180$  için)

$$\mu_z = \cos 18.75 = 0.947$$

ve

$\chi = 0$  için (Şekil.5.7)

$$\mu_x = (\sin 90.75) \cos 55 = 0.573$$

$$\mu_y = -(\sin 90.75) \sin 55 = -0.819$$

$$\mu_z = \cos 90.75 = 0.013$$

olarak hesaplandı. Yan ester grubunun bu iki dönmesine karşı gelen  $\mu_{eff}$  değeri,

$$\mu_{eff} = (\rho_0 \mu_0 + \rho_{180} \mu_{180}) / (\rho_0 + \rho_{180}) \quad (5.22)$$

eşitliğinden yararlanarak,

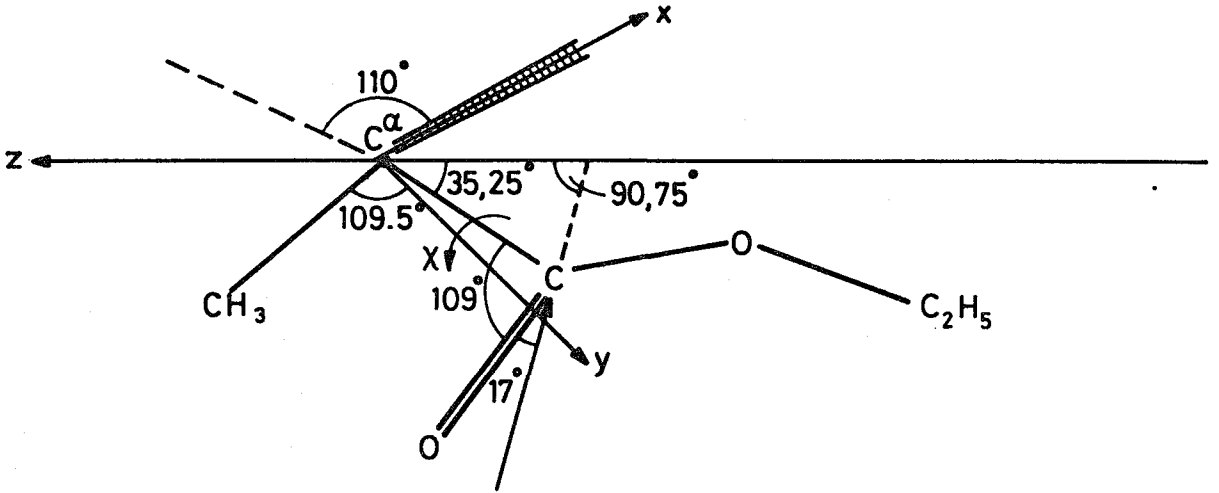
$$\mu_{\text{eff}} = \begin{bmatrix} 0.233 \\ -0.333 \\ -0.432 \end{bmatrix}$$

olarak bulundu ve dipol moment hesaplarında kullanıldı.  
Yukarıdaki (5.22) bağıntısında,

$$\rho(\chi) = \exp\{-E(\chi)/RT\} \quad (5.23)$$

hesabı için  $E(0)$  ve  $E(180)$  için sırası ile 0 ve 0.1 kcal/mol değerleri kullanılmıştır [23].

Yapılan hesaplar sonucunda dipol moment oranının ( $D_{\infty}$ )  $E_{\beta}$  ve  $E_{\rho}$  'nın değişik değerleri için  $E_{\alpha}$  ile değişimi Şekil 5.8'de görülmektedir. (a)-(e) eğrileri, Tablo.5.2'de belirtilen  $E_{\beta}$  ve  $E_{\rho}$  değerleri kullanılarak elde edilmiştir. PEMA için ölçülen  $C_{\infty}$  değerleri ile karşılaştırma sonucunda Sundararajan,  $E_{\alpha}$ ,  $E_{\beta}$  ve  $E_{\rho}$  için 0.991, -0.358, 1.016 Kcal/mol değerlerini önermiştir [47]. Şekil.5.8'de görüleceği gibi  $C_{\infty}$  ve  $D_{\infty}$  değerleri  $E_{\alpha}$  parametresine oldukça hassastır. Sundararajan'ın verdiği değerlerde dikkate alınarak (a) eğrisinin  $E_{\alpha} = 0.8$  Kcal/mol'de deneysel ölçümlere ( $D_{\infty} \approx 0.6$ ) en yakın sonucu sağladığı görülmektedir. Bu değerler kullanılarak,  $D_{\infty}$ 'un sıcaklıkla değişimi hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo.5.3'de verilmiştir. Değişimi ise, Şekil.5.9'da gösterilmiştir.  $D_{\infty}$  'un taktisite ile değişimi sonuçları ise Tablo.5.4'de toplanmış, Şekil.5.10'da gösterilmiştir.



Şekil.5.7. PEMA'nın Dipol Moment Vektörünün Hesabı ( $\chi = 0^\circ$  için)

TABLO 5.2. PEMA'nın Dipol Moment Oranının  $E_\alpha$  ile Değişimi Değerleri

| $D_\infty$ değerleri (farklı $E_\beta$ ve $E_\rho$ için) |          |          |          |        |          |
|----------------------------------------------------------|----------|----------|----------|--------|----------|
|                                                          | (a)      | (b)      | (c)      | (d)    | (e)      |
| $E_\alpha$                                               | -0.5,0.5 | -0.5,1.0 | -1.0,0.5 | 0 ,0.5 | -1.0,1.0 |
| -0.8                                                     | 0.531    | 0.547    | 0.508    | 0.596  | 0.513    |
| -0.4                                                     | 0.548    | 0.575    | 0.536    | 0.597  | 0.555    |
| 0                                                        | 0.584    | 0.619    | 0.562    | 0.602  | 0.608    |
| 0.4                                                      | 0.597    | 0.677    | 0.579    | 0.614  | 0.665    |
| 0.8                                                      | 0.619    | 0.741    | 0.588    | 0.631  | 0.713    |
| 1.2                                                      | 0.634    | 0.799    | 0.592    | 0.648  | 0.747    |
| 1.6                                                      | 0.644    | 0.842    | 0.594    | 0.662  | 0.769    |

TABLO 5.3. PEMA'nın Dipol Moment Oranlarının Değişik Sıcaklıklardaki Hesaplanan Değerleri

| $T^{\circ}K$ | 0.8,-0.5,0.5                                                                       | 0.99,-0.35,1.06 | 0.8,0,0.5 | -0.8,-0.5,0.5 | -0.4,-0.5,0.5 |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|---------------|---------------|
|              | $D_{\infty}$ Değerleri (farklı $E_{\alpha}$ , $E_{\beta}$ ve $E_{\rho}$ 'lar için) |                 |           |               |               |
| 290          | 0.624                                                                              | -               | -         | -             | -             |
| 300          | 0.619                                                                              | 0.806           | 0.631     | 0.531         | 0.548         |
| 310          | 0.612                                                                              | -               | -         | -             | -             |
| 320          | -                                                                                  | 0.788           | 0.618     | 0.532         | 0.547         |
| 330          | 0.602                                                                              | -               | -         | -             | -             |
| 340          | -                                                                                  | 0.771           | 0.608     | 0.533         | 0.546         |
| 350          | 0.593                                                                              | -               | -         | -             | -             |

TABLO.5.4. PEMA'nın Dipol Moment Oranının Taktisiteye Bağımlılığı

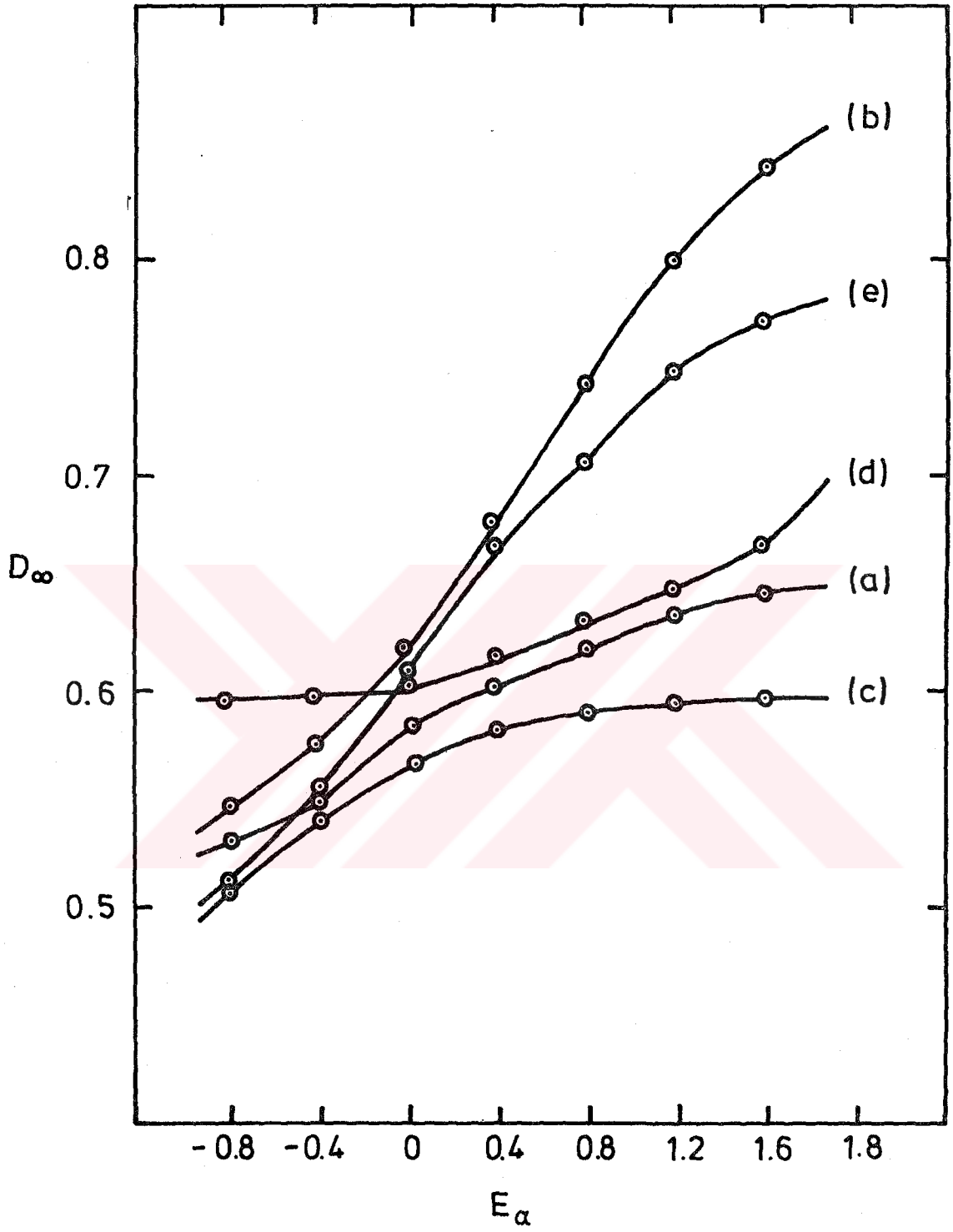
( $T= 300^{\circ}K$      $E_{\alpha} = 0.8$      $E_{\beta} = -0.5$      $E_{\rho}=0.5$ )

| $\omega_r$ | $D_{\infty}$ |
|------------|--------------|
| 0.1        | 0.598        |
| 0.2        | 0.599        |
| 0.3        | 0.604        |
| 0.4        | 0.609        |
| 0.5        | 0.619        |
| 0.6        | 0.627        |
| 0.7        | 0.641        |
| 0.8        | 0.657        |
| 0.9        | 0.697        |
| 1.0        | 0.733        |

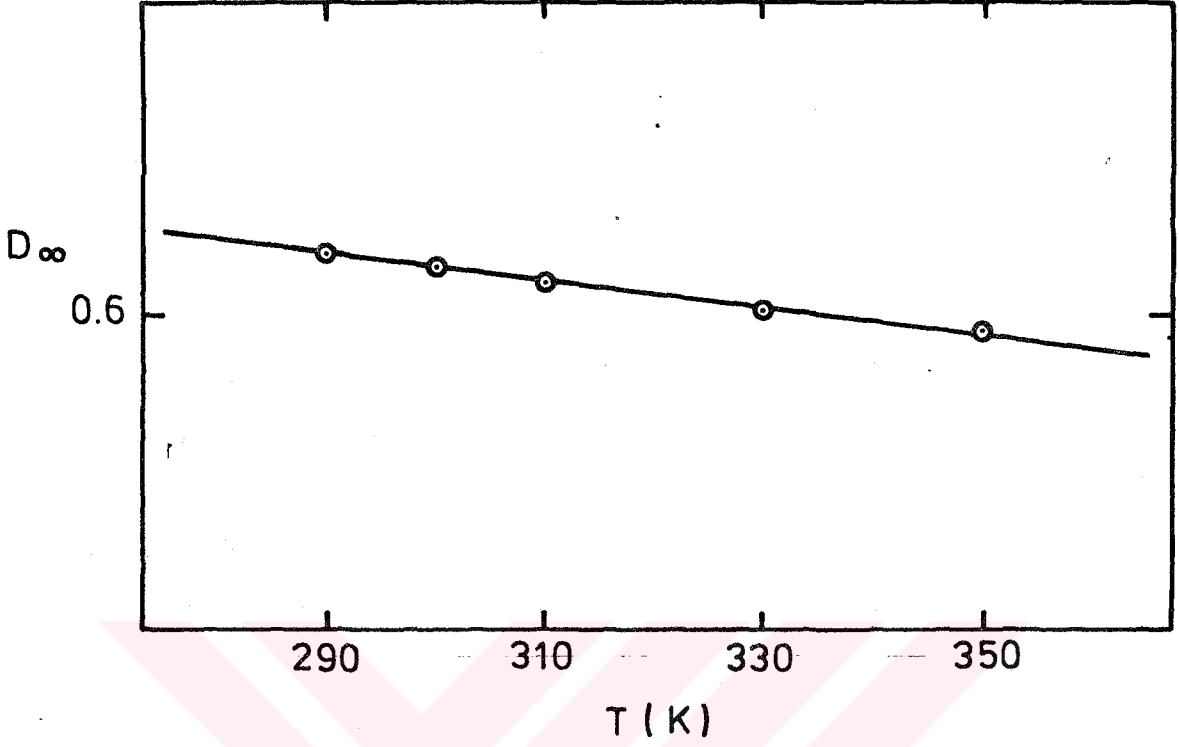
Burada,

$\omega_r = 0.1$  isotaktik zinciri,

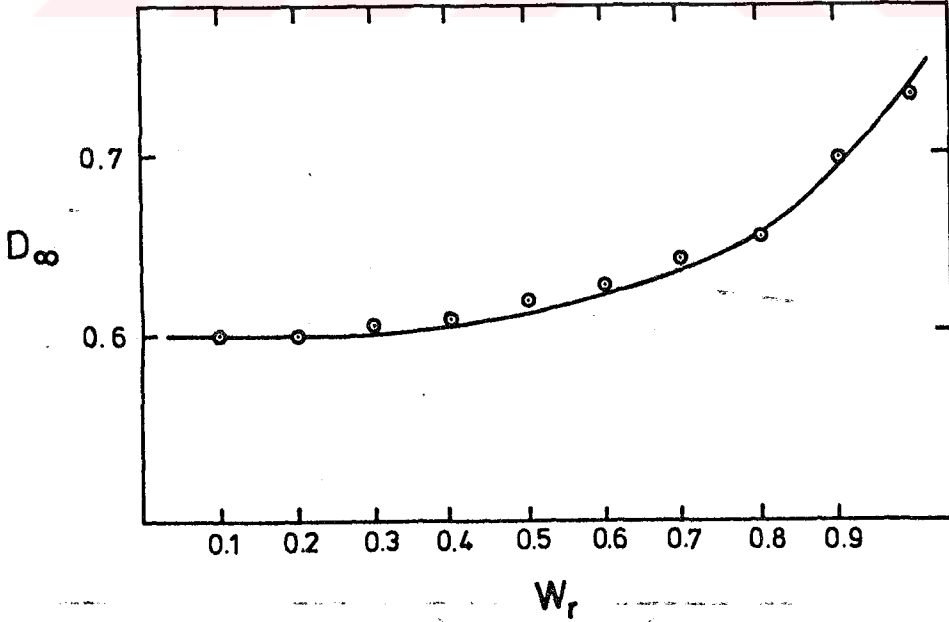
$\omega_r = 1.0$  sindiyotaktik zinciri,göstermektedir.



Şekil.5.8. PEMA'nın dipol moment oranının değişik  $E_{\beta}$   $E_{\rho}$  değerleri için  $E_{\alpha}$  ile değişimi (300 K)  
a,b,c,d,e, değerleri Tablo.5.2'de verildi.



Şekil.5.9. PEMA'nın moment oranının sıcaklıkla değişmesi. (Kuramsal hesapla)



Şekil.5.10. PEMA'nın dipol moment oranının taktisite ile değişmesi. (Kuramsal hesapla)

## BÖLÜM 6

### SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

(1) Bu çalışmada, Poli (etil metakrilat) (PEMA) zincirinin benzen, karbon tetraklorür, dioksan ve toluen içindeki seyreltik çözeltilerinin 20-90 °C aralığını kapsayan geniş bir sıcaklık bölgesinde dipol momentleri belirlendi. Ayrıca bu zincirlerin Flory (Theta,  $\theta$ ) sıcaklığı dolaylarında (32-42°C) intrinsik viskoziteleri bulundu. Bu amaçla, PEMA'nın theta çözücüsü olan isopropil alkol (IPA) kullanıldı. Çözücü-polimer etkileşim parametreleri bulundu. Dönme izomerleri kuramından (Rotational Isomeric State, RIS) yararlanarak PEMA zincirinin konformasyon parametreleri hesaplandı.

(2) PEMA zincirinin benzen, karbon tetraklorür, dioksan ve toluendeki seyreltik çözeltilerinin (2.24) Guggenheim-Smith eşitliğine göre hesaplanan dipol moment kareleri,  $\langle \mu^2 \rangle / x$ , değerleri Tablo.4.6, 9,12,15'de 4. sütunlarda verilmiş ve Şekil.4.9,14,19,24'de sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Şekil.4.11,16,21,26'da ise,  $\ln \langle \mu^2 \rangle / x - T$  eğrilerinin, en küçük kareler yöntemi ile hesaplanan eğimlerinden her bir çözücünün dipol moment sıcaklık katsayısı,  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$ , değerleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo.6.1'de topluca verilmiştir. Bu şekilde tanımlanan dipol moment sıcaklık katsayısı değerlerinin benzen içinde negatif küçük bir değer aldığı, karbon tetraklorür, dioksan ve toluen içinde ise pozitif değerler aldığı görülmektedir (Tablo.6.1).

(3) PEMA'nın benzen, karbon tetraklorür, dioksan ve toluen içindeki dipol moment oranları,  $D_\infty = \langle \mu^2 \rangle / x / \mu_0^2$ , sonuçları, sırası ile, Tablo.4.6, 9,12,15'de 5. sütunlarda toplanmıştır.  $D_\infty$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi ise sırası ile Şekil.4.10,15,20,25'de gösterilmiştir. Bu şekillerden de

TABLO.6.1. PEMA'nın Bu Çalışmada Deneysel Olarak ve Kuramsal Hesaplarla Bulunan Dipol Momentleri Sıcaklık Katsayıları

| Çözücü             | Sıcaklık Aralığı<br>(T°C) | $d\ln\langle\mu^2\rangle/dT$ |
|--------------------|---------------------------|------------------------------|
| Benzen             | 20-70                     | $-4.09 \times 10^{-4}$       |
| Karbon tetraklorür | 20-70                     | $2.23 \times 10^{-3}$        |
| Dioksan            | 20-90                     | $2.08 \times 10^{-3}$        |
| Toluen             | 20-35                     | $6.93 \times 10^{-3}$        |
| Toluen             | 35-85                     | $1.08 \times 10^{-3}$        |
| Simülasyon         | 17-77                     | $-5.16 \times 10^{-4}$       |

görüldüğü gibi,  $D_{\infty}$  sıcaklıkla benzende negatif, karbon tetraklorür ve dioksan da pozitif olmak üzere doğrusal bir değişim göstermektedir. Toluende ise bir eğri bulunmuştur. Çözeltideki polimer, zincir yapısına bağlı olarak sıcaklık etkisiyle tersine bir değişime uğramaktadır. Bu değişme çözücü-polimer etkileşimlerinin de önemi büyüktür. Bu konuda yapılan çalışmalarda, bir çok polimer-çözücü sistemi için farklı sonuçlar bulunup rapor edilmiştir. Poli (metil akrilat)'ın benzendeki davranışlarının incelendiği çalışmada,  $D_{\infty}$  un sıcaklıkla değişiminde, 35 °C de, bir minumum gözlemlendiği belirtilmiş olup, bu durum kısa dizi etkileşimlerinden doğan, molekülüçi iki hal arasındaki bir geçiş hali olarak yorumlanmıştır [20]. Poli (p-kloro stiren) (PPCS) zinciri için yapılan çalışmalarda, dipol moment oranının, zincirdeki bağ dipollerini ile çözücünün termodinamik özelliklerine bağlı olduğu bildirilmiş ve taktisite etkisi incelenmiştir. Ele alınan çözücülerde 50 °C de bir minumum gözlenmiştir. Bu durum, bu sıcaklıkta zincirin konformasyonunda değişiklik olabileceği şeklinde yorumlanmıştır [6,9]. PPCS ile yapılan bir diğer çalışmada ise kullanılan çözücüye göre dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişimi pozitif veya negatif olmaktadır [37].

Polü (metil metakrilat)'la yapılan bir çalışmada ise ataktik ve izotaktik zincirler için farklı sonuçlar bulunmuştur [49]. Ataktik zincirde dipol momentin sıcaklıkla değişimi düzgün bir artış göstermesine karşın, isotaktik zincirlerde 50 °C dolayında bir düşüş gözlenmiştir. Bu çalışmada, PEMA zincirlerinin dipol momentlerinin sıcaklığın artması ile benzende düştüğü, diğer çözücülerde ise yükseldiği ve bu nedende özgül çözücü-polimer etkileşmelerinin geçerli olduğu saptanmış bulunmaktadır.

(4) RIS kararına göre zincir konfigürasyonu ile ilgili olarak yapılan hesap sonuçları, Tablo.5.2,3,4'de verilmiş, Şekil.5.8,9,10'da çizilmiştir.

(5) PEMA zinciri için, deneysel olarak bulunan, ayrıca RIS kuramından bilgisayarla hesaplanan  $D_{\infty}$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi topluca Şekil.6.1'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, benzende ölçülen deneysel sonuçlar, kuramsal olarak hesaplanan sonuçlarla uyuma göstermektedir. Bu uyum Tablo.6.1'deki sıcaklık katsayısı değerlerinde de görülmektedir. RIS yöntemi ile PMA için yapılan bir ön çalışmada,  $D_{\infty}$  değerleri ile deney sonuçları arasında uyum sağlanmamıştır [21]. Aynı araştırmacılar bu zincirler için, 1983'de yaptıkları yeni bir çalışmada ise hesaplanan dipol momentlerin deneylerle iyi bir uyum sağladığını bildirmişlerdir [23].

(6) PPCS zincirinin dipol momentini bulmak için yapılan kuramsal RIS hesaplarında çözücü etkisi gözönüne alınmadan bulunan değerler, deneyle bulunan değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Ancak, çözücü etkisi, amprik parametreler kullanılarak dikkate alındığında deneysel değerlere yakın sonuçlar vermiştir [46].

(7) Şekil.6.1'de görüldüğü gibi karbon tetraklorür, dioksan ve tolüen çözücülerinde ise dipol moment oranlarının ( $D_{\infty}$ ) sıcaklıkla değişimleri için deneysel ve kuramsal olarak bulunan sonuçlar arasında uyum sağlanamamıştır. Bu uyumsuz

sonuğun nedeni olarak, çözücü-segman (tekrarlanan bilim) karşılıklı etkileşimlerinin hesaplarda dikkate alınmamış oluşu gösterilebilir.

(8) Flory sıcaklığında, PEMA'nın theta ( $\theta = 36.9^{\circ}\text{C}$ ) çözücüsü olan isopropil alkoldeki seyreltik çözeltilerinin, theta noktasının altında ve üstündeki sıcaklıklarda,  $32-42^{\circ}\text{C}$  bölgesi, ölçülen viskozite değerlerinden kesim (2.3.1)'de belirtilen eşitlikler kullanılarak intrinsik viskoziteleri bulundu. Viskozite sonuçları Tablo.4.16'da verilmiş ve Şekil.4.27'de çizilmiştir. Belirlenen intrinsik viskozitelerin sıcaklıkla değişimi,  $[\eta] - T$ , Şekil.4.28'de gösterilmiştir.

(9) PEMA'nın IPA'daki intrinsik viskozitelerinin  $[\eta]$  sıcaklıkla değişimi için,  $\theta$  noktasının altındaki sıcaklıklarda,

$$d[\eta] / dT = 2.69 \times 10^{-2} \text{ dl/g } ^{\circ}\text{C}$$

ve  $\theta$  noktasının üstündeki sıcaklıklarda,

$$d[\eta] / dT = 7.20 \times 10^{-4} \text{ dl/g } ^{\circ}\text{C}$$

değerleri bulundu. Şekil.4.28'den de görüldüğü gibi theta noktasına kadar intrinsik viskozite değerleri sıcaklıkla yükselmektedir.  $\theta$  sıcaklığından sonra ise eğim oldukça küçülmektedir. 1982'de yapılan bir çalışmada PEMA'nın metilasetat, etil asetat ve isobutil asetat gibi alifatik esterlerindeki seyreltik çözeltilerinin viskoziteleri geniş bir sıcaklık aralığında incelenmiş olup,  $40-60^{\circ}\text{C}$  lik sıcaklık aralığındaki değişme konformasyon değişimi olarak yorumlanmıştır.[51]. PEMA zincirleri için  $\theta$  noktasından sonra görülen eğim söz konusu çalışmadaki eğimlerde uyum içindedir.

(10) PEMA'nın karakteristik oranı,  $C_{\infty} = \langle r^2 \rangle / n\ell^2$ , (4.5) bağıntısından yararlanarak,

$$C_{\infty} = 9.31$$

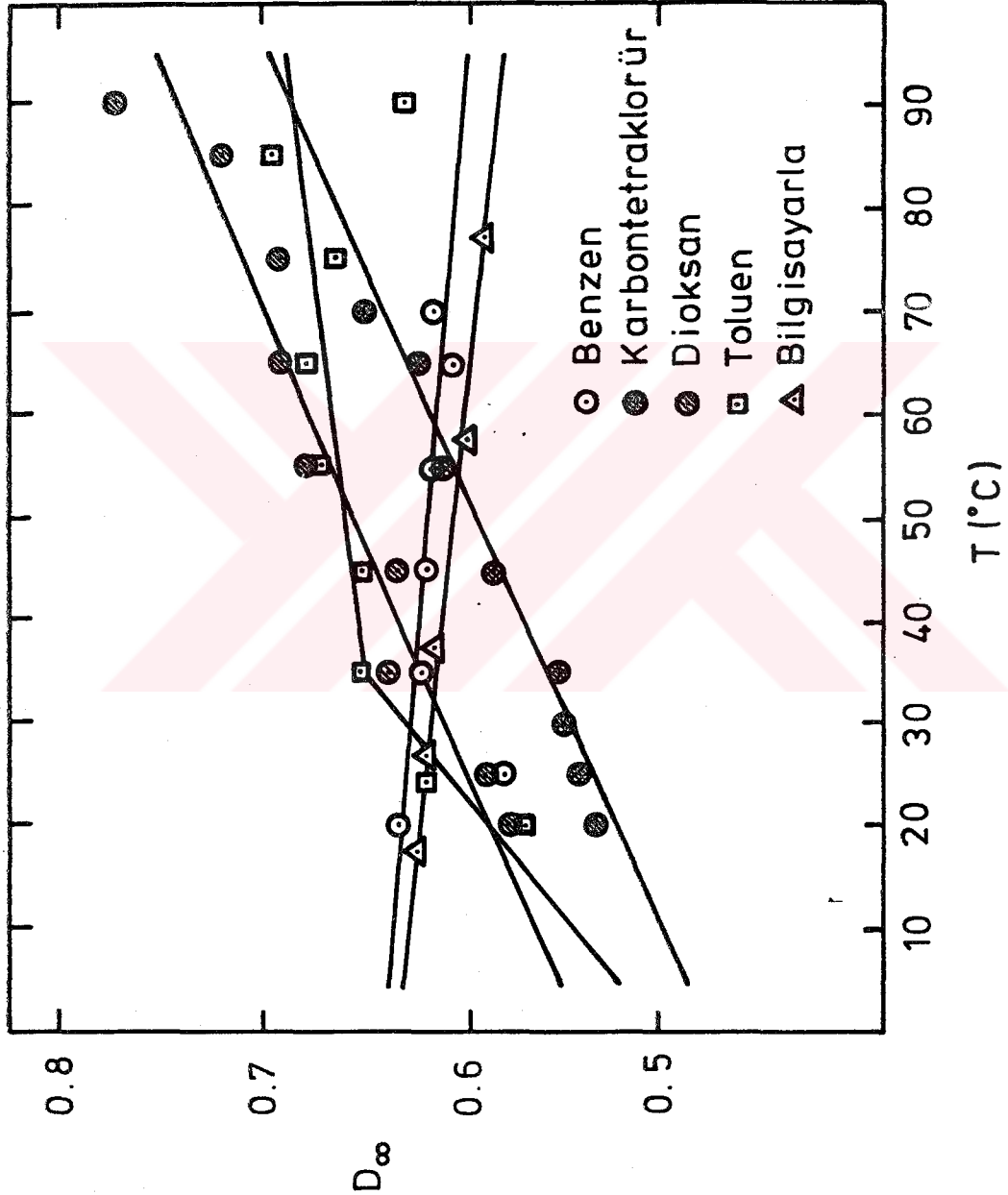
olarak bulundu. Karakteristik oran için viskozite ölçümlerinden bulunan bu değer, Sundararajan'ın PEMA için RIS kuramından yararlanarak hesaplanan  $C_{\infty}$  değeri ile ( $C_{\infty}=9.0\pm0.3$ , farklı istatistiksel ağırlık parametreleri için) büyük bir uyuşma içindedir [47]. Ayrıca, bu konuda yapılan bir başka deneysel çalışmada, Poli (n-alkil metakrilat) ların zincir boyutlarına (unperturbed dimensions), n-alkil yan gruplarının etkisi incelenmiş, karakteristik oranın yan alkil grupları ile değiştiği gösterilmiştir. Yan alkil gruplarındaki karbon atomu sayısının artması ile karakteristik oranın yükseldiği deneylerle gösterilmiştir [57]. Bu çalışmada, yan grup olarak  $C_{10}, C_{13}, C_{13}$  ve  $C_{22}$  kullanıldığında karakteristik oran sırasıyla 13,14.7,20.4,23.6 bulunmuştur.

(11) PEMA'nın IPA'deki çözeltilerinin intrinsik viskozite sonuçlarından yararlanılarak hesaplanan  $\chi$  parametrelerinin,  $\chi, \chi_1, \chi_2$ , sıcaklıkla değişimleri Şekil.4.29,30,31'de gösterilmiştir. Sonuçlar Tablo.4.17'de toplanmıştır. Bu değerlerden görüldüğü gibi  $\chi$  parametresine en büyük katkı  $\chi_1$  den gelmektedir.

(12) PEMA'nın RIS yöntemi ile hesaplanan dipol moment oranlarının taktisite ile değişimi Tablo.5.4 ve Şekil.5.10'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi  $D_{\infty}$  değeri isotaktik (% 100 meso) zincirde 0.6, sindiyotaktik (%100 rasemik) zincirde ise 0.74 dolaylarındadır. Meso zincirden rasemik zincire gittikçe  $D_{\infty}$  değeri artmaktadır. Ataktik zincir için  $D_{\infty}$  değerinin 25 °C 0.61 değerinde olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, 25°C de, benzen, karbon tetraklorür, dioksan ve toluen için bulunan  $D_{\infty}$  değerleri sırası ile 0.58, 0.56, 0.59, 0.62 olarak bulunmuştur. (Bölüm 4). Buradan görüldüğü gibi, oda sıcaklığında, bütün çözücülerde  $D_{\infty}$  için,

hemen hemen yakın sonuçlar bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile her bir çözücü için  $D_{\infty}$  değerlerinin değişmesi polimer-çözücü etkileşimleri ile yorumlanabilir.



Şekil.6.1. PEMA'nın çeşitli çözücülerde ve Kuramsal hesaplara bulunan dipol moment oranlarının sıcaklıkla değişmesi.

KAYNAKLAR

- [1] DEBYE, P., "Polar Molecules" Chemical Catalog Co, New York, 1929.
- [2] SMITH, J.W., "Electric Dipole Moments", Butterworths Scientific Publications, London, 1955
- [3] SMYTHE, C.P., "Dielectric Behaviour and Structures" Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1955.
- [4] STOCKMAYER, W.H., "Pure and Appl.Chem" V.15,p. 539,1967.
- [5] KOTERA, A., Suzuki, K., Matsumura, K., Shima, M., Joko, E., "Dipole Moment and Molecular Structure of Copolymers", Bull.Chem.Soc.Jpn,V.39,No.4,1966.
- [6] BURSHEIN, L.L., STEPONOVA, T.P., "Effects of the Temperature and Solvent on the Conformational Behaviour and Dipole Moment of Poly-p-Chlorostyrene, Vyoskomol Soedin, Ser. A, V.11,p.2885, 1969.
- [7] BAYSAL, B.M., LOWRY, B.A., YU, H., STOCKMAYER, W.H., "Dielectric Properties of Polymers", Ed.Karasz, F. E., Plenum. Pub.Corp., New York, p.329, 1972.
- [8] BAYSAL, B.M., ARAS, L., "Dipole Moments of Several para-Substituted Polystyrenes and Poly- $\alpha$ -Methyl Styrenes in Various Solvents over a Wide Range of Temperature" Macromolecules, V.18, p.1693, 1985.
- [9] BURSHEIN, L.L., STEPANOVA, T.P., "Dipole Moments of Poly (p-Chlorostyrene) Chain Determined in Toluene and Isopropyl-Benzene, J.Polym. Sci.Polym. Phys. Ed., V.21, p.835, 1983.
- [10] VOLKENSTEIN, M.V., "Configurational Statistics of Polymeric Chains", High Polymers, 17 Interscience, New York, 1963.
- [11] BIRSHEIN, T.M., PTITSIN, O.B., "Conformation of Macromolecules" Interscience, New York, 1966.
- [12] FLORY, P.I., "Statistical Mechanics of Chain Molecules" Interscience, New York, 1969.
- [13] FLORY, P.I., "Foundations of Rotational Isomeric States Theory and General Methods of Generating Configurational Averages", Macromolecules, V.7, p.381, 1974.

- [14] FLORY, P.J., SUNDARARAJAN, P.R., DEBOLT, L.C.,  
"Configurational Statistics of Vinyl Polymer chains", J.Am.Chem. Soc.V.96, p.5015, 1974.
- [15] BLOCK, H., "Adv. Polym", Sci, V.33, p.93, 1974.
- [16] LE FEVRE, R.J.W., SUNDARARAJAN, K.M.S, "Molecular Polarizability, The Molar Kerr constants, apparent dipole moments, etc., of methyl acrylate and five of its polymer". J.Chem, Oc., p.3188, 1963.
- [17] MIKHAILOV, G.P., BURSHTEIN, L.L., MALINOUSKAYA, V.P.,  
"Hindered internal rotation in copolymers of methyl acrylate with styrene and of methyl acrylate with  $\alpha$ -methyl-styrene studied by the method of dipole moments", Vysokomol, Soedin, Ser. A., V.11(3), p.548, 1969.
- [18] KOTERA, A., SHIMOMUNA, K., SHIMA, M., "Dipole Moments and Molecular Structure of copolymers IV. Methyl acrylate-methyl methacrylate copolymers. J.Polym. Sci., Part C., V.30, p.233, 1970.
- [19] YOON, D.Y., SUTER, U.W., SUNDANARAJAN, P.R., FLORY, P. I., "Conformational Characteristics of Poli (methyl acrylate)", V.8, p.784, 1975.
- [20] MASEGOSA, R.M., FUENTES, I.H., OJALVO, E.A., SAIZ, E.,  
"Conformational Characteristics of Poly (Methyl acrylate) 1. Dipol Moment Measurements, V.2, p.862, 1979.
- [21] OJALVO, E.A., SAIZ, E., MASEGOSA, R.M., FUENTES, I.R.,  
"Conformational Characteristics of Poly (methyl acrylate) 2. Calculations" Macromolecules, V.12, p.865, 1979.
- [22] IWASA, Y., MASHIMO, S., CHIBA, A., "Dielectric Behavior of Poly (methyl methacrylate) in dilute solutions, Polymer Journal, V.8,5, p.401, 1976.
- [23] SAIZ, E., TARAZONA, M.P., "Calculation of the Dipole Moment of Poly (methyl acrylate) with or two-Rotational States Scheme, Macromolecules, V.16, p.1128, 1983.
- [24] FLORY, P.I., FOX, T.G., "Intrinsic Viscosities of Treatment", J.Amer., Chem. Soc. V.73, p.1904, 1951.
- [25] MOORE, R., "Physical Chemistry", 703-705.
- [26] THOMPSON, H.B., "The Determination of Dipole Moments in Solutions, T.Chem Ed, V.43, p.2, 1966.

- [27] GUGGENHEIM, E.A., "A Proposed Simplification in the Procedure for Computing Electric Dipole Moments, Trans. Faraday. Soc., V.45, p.714, 1949.
- [28] GUGGENHEIM, E.A., PRUE, J.E., "Physicachemical Calculations" Interscience Publishers Inc., New York, 1956.
- [29] FLORY, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
- [30] ERMAN, B., FLORY, P.J., "Critical Phenomena and Transitions in Swoller Polymer Networks and in Linear Macromolecules", Macromolecules, V.19, p.2342, 1980.
- [31] OROFINO, J.A., FLORY, P.J., "Relationship of the Second Vinial Coefficient to Polymer Chain Dimensions and Interaction Parameters, J.Chem. Phys., V.26, 5, p.1067, 1957.
- [32] PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F., PERRIN, D.R., Purification of Laboratory Chemicals, 2nd Edition, Oxford, Pergamon Press, London, 1966.
- [33] HILL, N.E., VAUGHAN, W.E., PRICE, A.H., DAVIES, M., Dielectric Properties and Molecular Behaviour, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969.
- [34] WISSENSCFLICH-TECHNISHE Werkstaten, GmbH, Instruction Manuel of DM01 Dipol meter.
- [35] Condenas and O'Driscoll, High Conversion Polimerization, p.2102.
- [36] KHANNA, S.N., CHATTERFEE, S.R., HANDI, U.S., PALIT, S.R., Studies in Chain Transfer, Part 6 Methacrylates, Trans. Faraday Soc. Vol.58, p.1827, 1962.
- [37] YILMAZ, F., Poli (para-klorostiren) zincirlerinin çeşitli çözücülerde, geniş bir sıcaklık bölgesinde dipol momentleri ve intrinsik viskoziteleri, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1986.
- [38] National Research Council of the U.S.A. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, V.7, Mc Graw-Hill Book, Co, New York, 1930.
- [39] SMYTH, C.P., Dipole Moments n Physical Methods of Organic Chemistry, A.Wissberger Editor, V.1, p.II, Chapter XXIV, 2nd ed, Interscience, New York, 1949.

- [40] Immergood, Polymer Handbook, IV.
- [41] National Research Council of the USA, International Critical Tables, V.III, New York, 1930.
- [42] DANIELS, M.F.L., Experimental Physical Chemistry, p.226-237.
- [43] WESSON, L.G., Tables of Electric Dipole Moments, Massachusetts Institute of Technology, 1948.
- [44] Mc CLELLAN, A.L., Tables of experimental dipole moments, W.H. FREEMAN and Company, San Francisco, 1963.
- [45] YAMAKAWA, H., Modern Theory of Polymer Solutions, Harper and Row, Publishers, New York, 1971.
- [46] BAHAR, I., Polimer İstatistiğinde yerel zincir-çözücü etkileşmesi, Poli (p-kolostiren)-benzen sistemi, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1986.
- [47] SUNDARARAJAN, P.R., Conformational Analysis of Poly (Methyl methacrylate), Xerox Research Centre of Canada, 2660 Speakman Drive, Mississauga, Ontario, L5K 2L1, Canada, Received, April 2, 1985.
- [48] BAYSAL, B.M., STOCKMAYER, W.H., Yayınlanmamış çalışmalar, 1986.
- [49] MIKHAILOV, G.P., BURSHTAIN, L.L., ANDREYEVA, T.P., The Temperature Dependence of the Dipole moment and Conformational Changes in Polymethyl-methacrylate, Vysokomol. Soyed, A9, V.12, p.2693, 1967.
- [50] SAIZ, E., MARK, J.E., FLORY, P.J., Dipole Moments of p(p-Clerostiren) Chains Macromolecules, V.10, 1977.
- [51] OLAYEMI, T.Y., Some solution properties of poly (ethyl Methacrylate) Macromol, Chem, V.183, p.2547, 1982.
- [52] ZHANGDE, X., HADJICHRICIDIS, N., FETTERS, L.J., Solution properties and chain dimensions of poly (n-alkyl methacrylates) Macromolecules, V.17, No.11, 1984.
- [53] Alfa Catalog "Research Chemicals and Materials", 1986.

## ÖZGEÇMİŞ

1956 yılında Samsun'da doğdu. Orta Öğrenimini İstanbul Kız Lisesinde, Üniversite Öğrenimini İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Kimya Yüksek Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı. Halen İ.T.Ü. Elektrik-Elektronik Fakültesi Mikroelektronik laboratuvarında Kimy.Yük.Müh. olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.

