

33454

T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

**STEREOREGÜLER POLİ(PROPİLEN  
OKSİT)'İN ASETONİTRİL/SU İLE  
FRAKSİYONLANDIRILMASI**

Abuzer AKGÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

HAZİRAN - 1994

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DİYARBAKIR MERKEZİ**

T.C.

DICLE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

DIYARBAKIR

Bu çalışma, jürimiz tarafından ...**KİMYA**.....  
Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin Ünvanı, Adı Soyadı

Başkan : ...**Prof. Dr. Zeki Tez**.....  
Üye : ...**Doc. Dr. Nureddin Galak Halak**.....  
Üye : ...**Doc. Dr. Kadir Yurdakoc**.....

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

06.09.1994

İmza

Ünvanı, Adı Soyadı  
**Prof. Dr. Zeki Tez**  
Enstitü Müdürü



## **TEŐEKKÜR**

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren, konunun gerektirdiği laboratuvar olanaklarını sağlayan ve her türlü yardımını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Nureddin ÇOLAK'a, ve iŐlediĐim polimerlerin hazırlanmasında yardımcı olan O.D.T.. Fen-Edebiyat Fakültesi ğretim yesi Prof.Dr.Kemal ALYÜRÜK'e teŐekkür etmekten mutluyum. Ayrıca laboratuvar olanaklarından yararlandığım, D.. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm BaŐkanı Prof.Dr.Bahattin GMGM, Fizikokimya ABD BaŐkanı Prof.Dr. Zeki Tez, D..Tıp Fakültesi Biyokimya ABD BaŐkanı Turhan ÖZDEN'e teŐekkür ederim.

**Abuzer AKGÜN**

## İÇİNDEKİLER

|              |     |
|--------------|-----|
| AMAÇ .....   | v   |
| ÖZET .....   | vi  |
| SUMMARY..... | vii |

### BÖLÜM 1

#### GİRİŞ

|  |    |
|--|----|
| 1.1. POLİMERLEŞME KİMYASI .....  | 1  |
| 1.2. POLİMERLERİN TANIMLANMASI.....  | 4  |
| 1.2.1. Molekül Ağırlığı .....  | 4  |
| 1.2.2. Fiziksel Özellikler.....  | 6  |
| 1.3. POLİMER ZİNCİRİNDE DÜZENLİLİK .....   | 7  |
| 1.4. STEREOSPEŞİFİK POLİMERLEŞME.....  | 11 |
| 1.5. STEREOSPEŞİFİK KATALİZÖRLER.....  | 13 |
| 1.6. PROPİLEN OKSİTİN STEREOSPEŞİFİK<br>POLİMERLEŞMESİ.....  | 18 |
| 1.7. STEREOSPEŞİFİK KATALİZÖRLER İLE<br>SENTEZLENEN POLİ(PROPİLEN OKSİT)'İN ZİNCİR<br>YAPISI ..... | 20 |
| 1.8. POLİMER ÇÖZELTİLERİNDE FAZ DENGELERİ .....  | 23 |

### BÖLÜM 2

#### DENEL İŞLEMLER

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 2.1. MADDELERİN ARITILMASI..... | 31 |
|---------------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| 2.2. DENEYLERDE KULLANILAN<br>POLİMERLER VE FRAKSİYONLANDIRILMASI..... | 31 |
| 2.2.1. Deneylerde Kullanılan Polimerler .....                          | 31 |
| 2.2.2. Polimerlerin Fraksiyonlandırılması .....                        | 32 |
| 2.3. FRAKSİYONLARIN TANIMLANMASI .....                                 | 33 |
| 2.3.1. İntresik Vizkozite Ölçümleri.....                               | 33 |
| 2.3.2. Fraksiyonların Erime Noktalarının Belirlenmesi .....            | 33 |
| 2.3.3. DSC Diyagramları .....  | 34 |

### **BÖLÜM 3**

#### **DENEL SONUÇLAR**

|  |    |
|--|----|
| 3.1. ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ.....  | 35 |
| 3.2. ÇÖZELTİYE SU EKLENMESİ.....   | 35 |
| 3.3. FRAKSİYONLANDIRMA VE<br>FRAKSİYONLARIN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ.. | 35 |
| 3.4. DSC DİYAGRAMLARI .....  | 36 |

### **BÖLÜM 4**

#### **DENEL SONUÇLARININ TARTIŞILMASI**

|   |    |
|---|----|
| 4.1. FRAKSİYONLANDIRMA TEKNİKLERİ.....                          | 38 |
| 4.2. FRAKSİYONLANDIRMADA KULLANILAN<br>POLİMERLER .....         | 39 |
| 4.3. SU MİKTARININ FRAKSİYONLANDIRMA<br>ÜZERİNDEKİ ETKİSİ ..... | 40 |
| 4.4. FRAKSİYONLARIN ERİME NOKTALARI .....                       | 41 |

|   |    |
|---|----|
| 4.5. FRAKSİYONLARIN MOLEKÜL AĞIRLIKLARI ..... | 42 |
| KAYNAKLAR .....                               | 43 |
| ÇİZELGELER .....                              | 48 |
| ŞEKİLLER.....                                 | 52 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                | 58 |



## AMAÇ

Polimerlerin fraksiyonlandırılması konusunda çok değişik yöntemler geliştirilmiştir. Çünkü polimerlerin kullanım amacına göre bazı özelliklere sahip olması istenir. Genel olarak mekanik dayanıklılık, işlenebilirlik, film yapma kabiliyeti gibi fiziksel özellikler polimerin molekül ağırlığına sıkı sıkıya bağlıdır. Poli(propilen oksit)'in fraksiyonlandırılması konusunda literatürde önemli araştırmalar olmasına rağmen, bu polimeri molekül ağırlığına göre fraksiyonlandıran bir yöntem önerilmemiştir. Bu fraksiyonlandırma yönteminde polimer çözeltisinin üzerine su katılması ile çözücünün çözme gücü azaltılarak fraksiyonlandırma yapıldı. Bu çalışma polimerin molekül ağırlığına göre fraksiyonlandırılabilceği umudu ile yapılmıştır.

## ÖZET

Stereoregüler poli(propilen oksit) polimeri daha önce değişik yöntemlerle fraksiyonlandırıldı. Ancak fraksiyonlanmanın molekül ağırlıklarına göre değil, stereoregülaritesine (taktisite) göre olduğu bildirildi. Bu çalışma stereoregüler poli(propilen oksit)'i molekül ağırlığına göre fraksiyonlandırmaya yönelik yapıldı.

Polimer örnekleri 40°C ve 70°C sabit sıcaklıklarda polimerin asetonitrildeki çözeltisine artan oranlarda su katılması ile fraksiyonlandırıldı. 40°C'taki fraksiyonlar katı-jel şeklinde çökmesine karşı, 70°C'taki fraksiyonlar ise sıvı fazı şeklinde ayrıldı. Fraksiyonların molekül ağırlıkları erime noktaları ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) diyagramları incelenerek karakterize edildi. Elde edilen sonuçlar poli(propilen oksit) polimerlerinin bu tür bir fraksiyonlandırma yöntemiyle molekül ağırlıklarına göre fraksiyonlandırılabilceğini gösterdi.



## SUMMARY

Stereoregular polymers of poly(propylene oxide) were fractionated recently in different techniques. It also reported that the precipitation of fractions depend on the stereoregularity (tacticity) of polymer chains, instead of molecular weights. The aim of this study is splitting up the stereoregular poly(propylene oxide) polymer on the base of molecular weight.

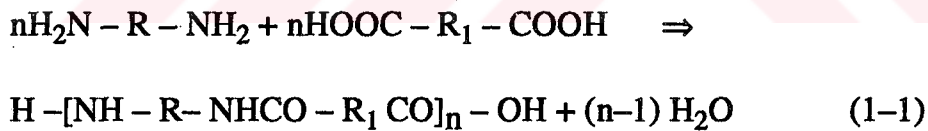
The polymer samples were fractionated from acetonitrile solutions by adding small portions of water in successive steps at constant temperatures of 40°C and 70°C. The precipitation of fractions were at 40°C mainly solid phase, on the other hand at 70°C polymer rich phases were viscous liquids. The characterisation of fractions were made by examining of molecular weights, melting points and differential scanning calorimeter (DSC) diagrams.

## BÖLÜM 1

### 1-1. POLİMERLEŞME KİMYASI

Polimerler, çok sayıda küçük molekülün birbiri ile kovalent bağlarla bağlanmasından oluşan moleküllerdir. Bu küçük moleküllere **monomer** ve bu molekülleri birbirine bağlayan tepkimelere **polimerleşme tepkimeleri** denir. Polimerik maddelerin makromoleküllerden oluştuğu 1920 yılında Staudinger<sup>(1)</sup> tarafından ortaya atıldı. Bu kavramın ortaya atılması ile polimer kimyasında büyük gelişmeler oldu. Polimer kimyasının gelişmesi ile polimerler, ilk kez 1929 yılında Carothers<sup>(2)</sup> tarafından **kondensasyon** ve **katılma** polimerleri olarak sınıflandırıldı.

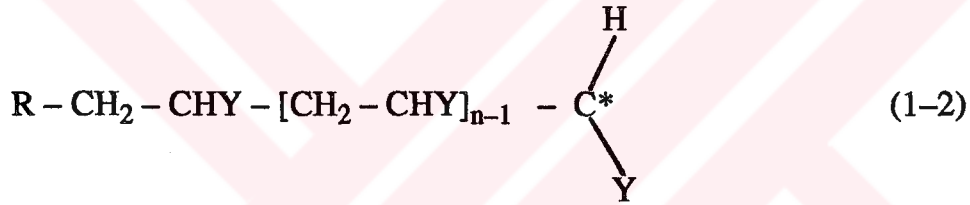
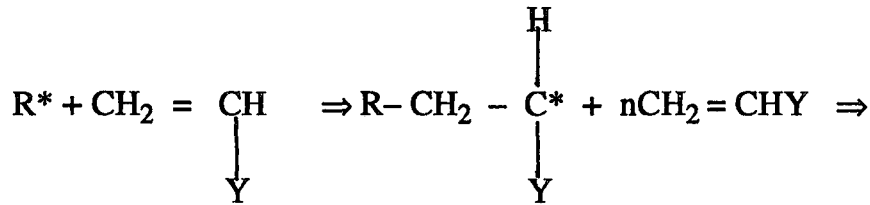
Kondensasyon polimerleri, su gibi küçük moleküllerin ayrılması ile çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerden oluşurlar. Örneğin; poliamidler, diaminlerden ve diasitlerden su ayrılması ile aşağıdaki tepkimeye göre oluşurlar.



Burada R ve R<sub>1</sub> alifatik ya da aromatik bir grup olabilir. Poliamid formülünde parantez içindeki birim, polimer zincirinde çok sayıda yinelenir. Ve yinelenen birim ya da **temel birim** adını alır.<sup>(3)</sup>

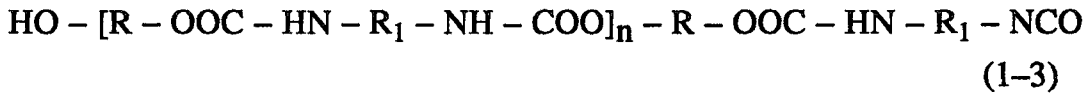
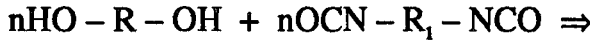
Katılma polimerleri, zincir tepkimeleri ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine eklenmesi ile meydana gelirler. Tepkimenin gerçekleşmesi sırasında su gibi küçük moleküller ayrılmaz.

Yinelenen birimin kaba formülü, monomerin kaba formülünün aynıdır. Vinil monomerlerden oluşan polimerler, katılma polimerlerine örnek olarak verilebilir (1-2) Bu tepkimenin oluşabilmesi için aktif bir merkeze (R\*) ihtiyaç vardır. Bu aktif merkez serbest bir radikal, kation ya da anyon olabilir.



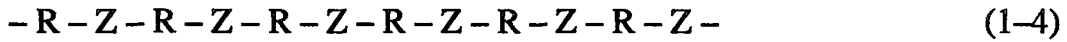
Burada Y hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter, halojen gibi bir grup ya da atom olabilir. Bu tepkimenin durması, ya etkin merkezin yok olması ya da başka bir zincire aktarılması ile olur.

Polimer kimyasının gelişmesi ve polimerler üzerinde yapılan çalışmalar, Carothers tarafından yapılan sınıflandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koydu. Örneğin hiç bir küçük molekül ayrılmaksızın diizosiyanatlar ve diollerden oluşan poliüretanların (1-3) bileşimi, monomerlerin aynı olduğundan, Carothers'in özgün sınıflandırılmasına göre katılma polimerleri olarak sınıflandırılması gerekirdi. Oysa poliüretanların meydana gelmesi ve tepkimelerin kinetik özellikleri göz önüne alınırsa, katılma polimerlerden daha fazla kondensasyon polimerlerine benzerler.



Bazı katılma polimerlerin ve poliüretanların sınıflandırılmasında görülen bu tür hataları ortadan kaldırmak için polimerler, polimer zincirlerinde bulunan grupların yapısı göz önüne alınarak sınıflandırıldılar.<sup>(4)</sup>

Zincir iskeletinde tek bir fonksiyonel grup içeren (ester, amid, eter gibi) polimerler kondensasyon polimerleri olarak tanımlandı. Kondensasyon polimerlerinin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



Burada R alifatik ya da aromatik bir grup, Z 'de  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{NHCO}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{OCONH}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{OCOO}-$ ,  $-\text{SO}_2$  gibi fonksiyonel gruptur. Oysa katılma polimerleri böyle fonksiyonel grup içermezler.

Polimerlerin yapısına ve bileşimine dayanarak yapılan sınıflandırmaya ek olarak Flory<sup>(4)</sup>, polimerlerin oluşumları arasındaki farklara dayanarak, polimerleri basamaklı ve zincir polimerleri olarak sınıflandırdı. Bu iki polimerleşmenin özellikleri birbirinden farklıdır.

Basamaklı polimerler (1-1) denkleminde açıklandığı gibi, monomerlerin fonksiyonel grupları arasında basamak-basamak şeklinde gelişen tepkime ile düşük hızla oluşurlar. Monomerlerden dimer, trimer, tetramer, pentamer... ve sonunda çok sayıda monomeri içeren büyük bir polimer molekülü oluşuncaya kadar tepkime sürer.

Basamaklı polimerleşmede;

a) Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü tepkimeye girebilir.

- b) Monomer, tepkimenin başlamasından hemen sonra tükenir.
- c) Tepkime süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- d) Büyük molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun tepkime süreleri ve yüksek dönüşüm (monomerden polimere) yüzdeleri gereklidir.
- e) Tepkimenin herhangi bir aşamasında sistemde her tür büyüklükteki moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir polimerleşmesinde (1-2) ise durum tümü ile farklıdır.

- a) Monomerler, büyümekte olan zincire tek tek ve çok büyük bir hızla katılırlar.
- b) Monomer derişimi, tepkime süresince giderek azalır.
- c) Polimer zincirleri bir anda oluşurlar. Polimerin molekül ağırlığı tepkime süresince pek az değişir.
- d) Tepkime süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez.
- e) Tepkime karışımında yalnız monomer ve büyük molekül ağırlıklı polimer bulunur.

## **1.2. POLİMERLERİN TANIMLANMASI**

Polimerlerin tanımlanması için çeşitli özelliklerin bilinmesi ile olasıdır. Bu özelliklerden, bu tez açısından en önemlileri incelenmiştir.

### **1.2.1. Molekül Ağırlığı**

Polimerlerin molekül ağırlığının artması ile yararlı mekanik özellikler de arttığından, istenilen molekül ağırlıkta polimerler elde etmek uygulamada

önemlidir. Basit bir madde için kullanılan molekül ağırlığı kavramı ile bir polimer için kullanılan molekül ağırlığı kavramı birbirinden tümü ile farklıdır. Çünkü polimerler, farklı büyüklükteki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu nedenden dolayı polimerler için ancak ortalama molekül ağırlıktan söz edilebilir. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını deneysel olarak ölçmek için, farklı yöntemler (5,6,7) vardır. Kullanılan en önemli molekül ağırlıklar aşağıda verilmiştir.

a). Sayıca–ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), donma noktası düşmesi (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebülyoskopi), osmotik basınç ve buhar basıncı düşmesi gibi yöntemler ile saptanır ve aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$M_n = \frac{W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} = \sum X_x M_x \quad (1-5)$$

Burada  $M_x$ ,  $N_x$  ve  $X_x$  sırası ile x–merlerin molekül ağırlığı, molekül sayısı ve mol kesridir.

b) Ağırlıkça– ortalama molekül ağırlık ( $M_w$ ), ışık saçılması, ultrasantrifüj gibi dağılımda büyük moleküllerinin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemler ile elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum C_x M_x}{C} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} = \sum W_x M_x \quad (1-6)$$

Burada  $C_x$  ve  $W_x$  sırası ile  $M_x$  ağırlıklı moleküllerin ağırlık derişimi ve ağırlık kesrini, C ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık derişimini (birim hacimde gram olarak) gösterir. Eşitlik (1-6) aşağıdaki eşitliklerden türetilmiştir.

$$W_x = \frac{C_x}{C} \quad (1-7)$$

$$C_x = N_x \cdot M_x \quad (1-8)$$

$$C = \sum C_x = \sum N_x M_x \quad (1-9)$$

c) Vizkozite–ortalama molekül ağırlık ( $M_v$ ), vizkozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$M_v = \left[ \sum W_x M_x^a \right]^{\frac{1}{a}} = \left[ \frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (1-10)$$

Burada  $a$  bir sabiti gösterir. Vizkozite–ortalama ve ağırlık–ortalama molekül ağırlık  $a=1$  için eşittir. Genellikle  $a=0.5-0.9$  arasında değerler aldığından  $M_v < M_w$  olur.

Bir polimer örneğini tanımlayabilmek için, birden fazla ortalama molekül ağırlığının bilinmesi gerekir. Geniş dağılım (**polidispers**) gösteren bir polimer için;

$$M_w > M_v > M_n$$

şeklindedir. Polimerik maddeler için heterojenlik indisi olarak tanımlanan  $M_w/M_n$  oranı daima birden büyüktür ve bu oranın bir değerinden uzaklığı, dağılımın genişliği hakkında bize fikir verir. Ancak bir polimeri tanımlayabilmek için ağırlığı ve heterojenite indisi yetmez. Molekül ağırlık dağılımını kesin olarak bilmek gereklidir. Bu amaç ile çeşitli fraksiyonlandırma yöntemleri (8) geliştirilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) bu yöntemlerin en önemlilerinden biridir.

### 1.2.2. Fiziksel Özellikler

Katı polimerler, küçük molekül ağırlıklı polimerlerden genel fiziksel davranışları ile ayrılırlar. Çoğu polimerler, katı kristal maddelerin ve yüksek vizkozitedeki sıvıların özelliklerini birlikte gösterirler (9,10). Kristal ve amorf terimleri genellikle, polimerlerin yapılarındaki düzeni belirtmek için kullanılır.

Farklı polimerler farklı kristallenme derecesi gösterirler. Her ne kadar bazı polimerler bütünü ile amorf ve bazıları bütününe yakın oranda kristal ise de, çoğu polimerler kısmen ya da yarı-kristal özelliği gösterirler.

Bir polimerde kristallenebilirliğin tipi ve derecesi deneysel olarak, yoğunluk, x-ışınları, elektron difraksiyonu, infrared spektroskopisi (IR) ve nükleer magnetik rezonans (NMR) gibi yöntemler ile saptanır. Sonuçlar çoğu kez, bütünü ile amorf ve bütünü ile kristal örneklerin sonuçlarıyla karşılaştırılarak, basit bir şekilde ağırlıkça ya da hacimce kristallenebilirlik yüzdesi olarak verilir.

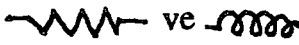

Polimerler başlıca iki geçiş sıcaklığı ile tanımlanır. Bunlar, kristal erime sıcaklığı ( $T_e$ ) ve camsı geçiş sıcaklığıdır ( $T_g$ ). Kristal erime sıcaklığı, polimer örneğinde bulunan kristal kısmın erime sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı ise, bir polimer örneğinde bulunan amorf kısmın, camların belirgin özelliği olan sert, katı ve kırılma özelliklerini aldığı sıcaklıktır. Tümü ile amorf polimerler yalnız bir  $T_g$  ve tümü ile kristal polimerler yalnız  $T_e$  gösterirler. Çoğu polimerler  $T_e$  sıcaklığında yalnız kısmen kristallenebilir. Bu yarı kristal polimerler, kristal erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığının her ikisini birlikte gösterirler. Her iki geçiş sıcaklığı, özgül hacim ve ısı kapasitesi gibi özelliklerdeki değişimin ölçülmesi ile kolaylıkla saptanır. Tümü ile kristal, tümü ile amorf ve yarı-kristal polimerler için  $T_e$  ve  $T_g$  sıcaklığının özgül hacim ile nasıl değiştiği Şekil 1'de gösterilmiştir.

### 1.3. POLİMER ZİNCİRİNDE DÜZENLİLİK

Polimer moleküllerinde ana zincir üzerinde bulunan tek ya da çift takılı karbon atomu farklı yan gruplar taşıyor ise bu atom yapı olarak asimetriktir.



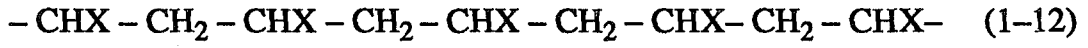


 ve  değişik uzunluktaki polimer zincirlerini, R ise H atomundan başka atom ya da grubu göstermektedir. Polimer iskeleti üzerinde bu asimetric merkezin düzenli yinelenmesi, polimer zincirinde belirli bir yapı oluşturur. Zincir üzerinde R ve H gruplarının bağli konumlarına göre C\* atomunun birbirinin ayna görüntüsü olan iki değişik konfigürasyonu olabilir.

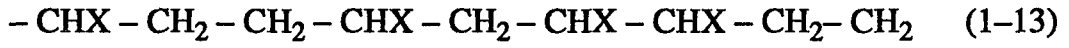
Eğer polimer zinciri üzerinde R grupları gelişmiş güzel sıralanmış ise, polimerin belli bir düzeni yoktur. Böyle polimerler **ataktiktir**. Polimer zincirinde R gruplarının belirli bir düzende sıralanması ile oluşan polimerler **taktiktir**.

Polimer zincirinde asimetric karbon atomlarının konfigürasyonu aynı ise yapı **izotaktiktir**. Ya da asimetric karbon atomlarının iki farklı konfigürasyonu birer atlayarak değişiyorsa **sindiyotaktik** zincir yapısı oluşur. **İzotaktik** yapıda bulunan polimer zincirinde R grupları karbon-karbon düzleminin bir yanında bulunurlar. Sindiyotaktik yapıda ise R grupları, karbon-karbon zincir düzleminin sırası ile bir bu yanında bir öteki yanında yer alırlar. Her üç sterik yapı Şekil-2 de gösterilmiştir. (11)

Yukarıda sözü edilen düzenler dışında, halkalı ya da çift bağıli monomerlerin polimerleşmesi sırasında apayrı nitelikte bir düzen de ortaya çıkar. Bu düzen, takıların sterik ve elektronik etkisi altında halkanın bir açılma yönünün ötekine göre enerji bakımından daha elverişli olması nedeni ile ortaya çıkar. Bu enerji farkı yeteri kadar büyük ise, halkalar hep aynı yerden açılacak ve bağlantılar hep kafadan-kuyruğa olacaktır. Eğer yukarıda sözü edilen enerji farkı yeteri kadar büyük değil ise, halkanın ters tarafından açılması da olasıdır. Bu ters açılışlar, kafa-kafaya ya da kuyruk-kuyruğa diye adlandırılan bağlantılara ve dolayısıyla düzensizliklere neden olacaktır. Bu yapılar aşağıda gösterilmiştir.

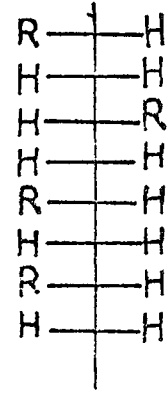
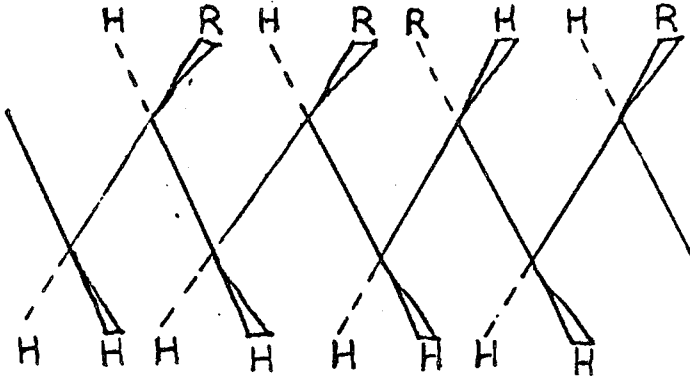


Kafadan– Kuyruğa bağlantılar.

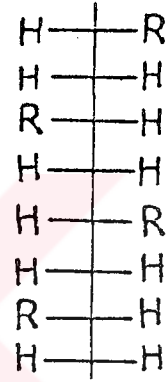
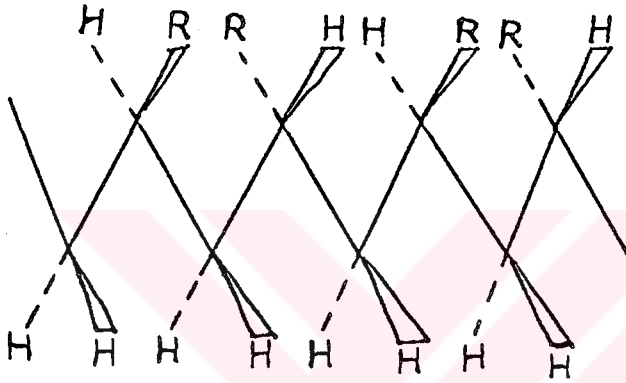


Kafa– kafaya ve kuyruk – kuyruğa bağlantılar.

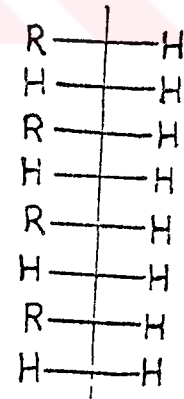
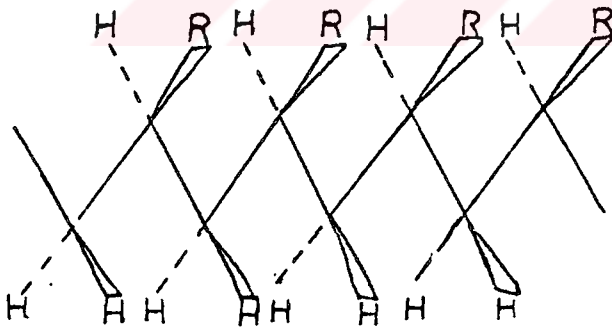
Polimer zinciri üzerinde bulunan yan gruplar polimerin fiziksel özellikleri üzerinde büyük etkiler yaparlar. Ana zincir üzerinde bulunan yan grupların gelişi güzel dağıldığı polimerler ve kafa–kafaya ya da kuyruk–kuyruğa rastgele bağlantılı polimerler kristallenemezler. Bununla birlikte yan grupları olduğu halde yapısal bir düzen gösteren polimerler kristallenebilir. Sterik düzenin önemi burada daha iyi anlaşılmaktadır. Tek takılı poli etilenin taktik ve ataktik yapısı aşağıda verilmiştir.



İZOTAKTİK



SİNDİYOTAKTİK



ATAKTİK

Şekil-2  
Tek takılı Poli (etilen)in taktik ve ataktik yapısı

#### 1.4. STEREOSPEŞİK POLİMERLEŞME

Gelişmiş güzel bir polimerleşme tepkimesinde gelişmiş güzel dizilmeler olacağından, elde edilen polimer ataktik yapıda olacaktır. Düzenli yapıda polimerler elde etmek için özel koşullar gerekir. Bu özel koşulları başlıca monomer ve katalizörün yapıları sağlar. Düzenli yapıda polimerler elde etmek için, aşağıdaki koşulların gerçekleşmesi gerekir.

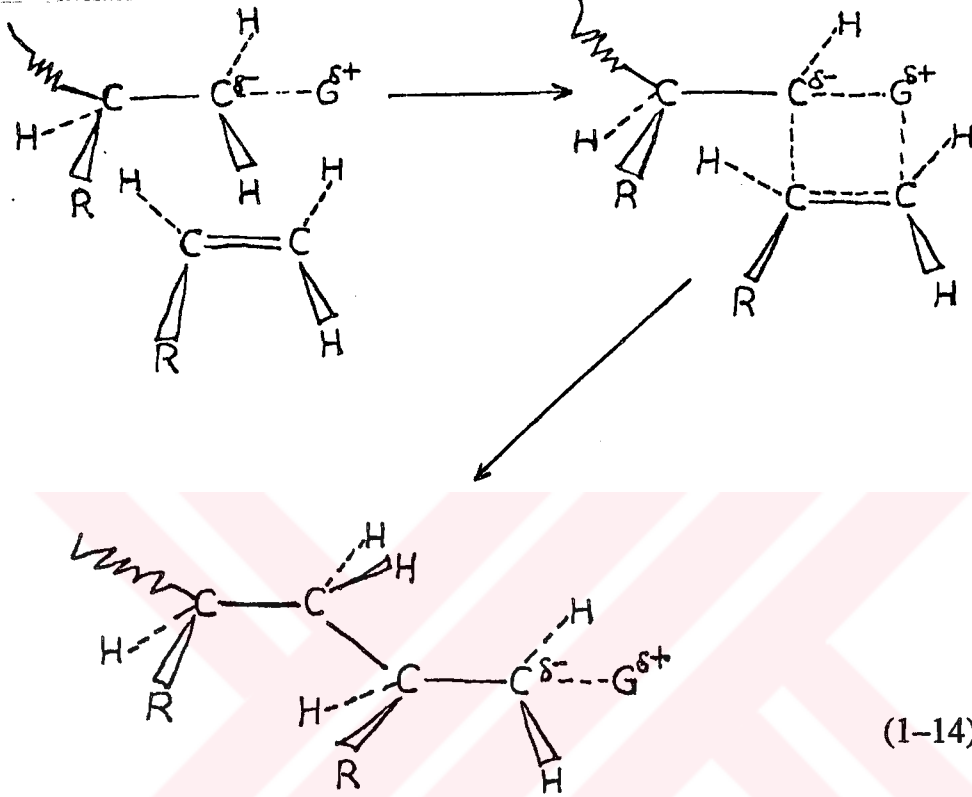
1. Bağlantıların kafadan–kuyruğa türünden olması,
2. Zincir aktarma tepkimeleri nedeni ile ana zincirde dallanmaların olmaması,
3. Monomerlerin büyüyen zincire belirli yönden yaklaşması ve belirli konfigürasyondaki bağlantıları oluşturarak katılması,

Yukarıdaki koşulları gerçekleştiren katalizörlere **stereospesifik** ya da **koordinasyon katalizörleri** denir. Bu katalizörler ile elde edilen stereik düzenli polimerlere de **stereoregüler polimerler** denir. Söz konusu katalizörlerin gelişimi hakkında "stereospesifik katalizörler" başlığı altında ayrıntılı bilgi verilmiştir. Burada değinilmek istenen, düzenli polimer yapısı oluşturabilen monomerlerin bağlanma mekanizmasıdır.

Koordinasyon katalizörleri, tepkime sürecinde aşağıda belirlenen görevleri gerçekleştirirler:

1. Katalizör monomeri (belki de diğer optik enansiyomerinin yanından seçerek) zincirin büyüyen ucunun yanı başında koordine edip uyarır.
2. Uyarılmış monomer, katalizörün sıkı denetimi altında zincirin büyüyen ucuna belirlenen konfigürasyon ile katılır.

Koordinasyon katalizörleri (5,12) ile izotaktik polimerleşmeyi açıklamak için, bir çok mekanizma önerildi. Tepkime (1-14) anyonik koordinasyon polimerleşmesi için genel bir durumu simgeler.



Bu polimerleşmede polimerik zincir ucunun kısmi bir negatif yük ve katalizörün ise kısmi bir pozitif yük taşıdığı varsayılmaktadır. (Katyonik koordinasyon polimerleşmesi de kısmi yüklerin işareti değişmesi koşuluyla benzer şekilde açıklanır). Katalizör hem büyüme halindeki zincir ucunu, hem de monomer molekülünü koordine eder. Sonuçta yönlendirilmiş monomer büyüyen zincire belirli geometrik koşulları sağlayarak katılır. Zincirin ucu ile katalizör arasındaki koordinasyon bağı kırıldığı anda, katalizör ile monomer ve monomer ile zincir ucu arasındaki bağlar oluşur. İzotaktik bağlantılar için yürütücü güç, G parçacığı ile simgelenen katalizör ve monomerin R takısı arasındaki uzaklaştırıcı etkidir. Bu etki monomerin tepkime bölgesine iki yönden yaklaşması olası iken, yalnız bir ve aynı yönden yaklaşması için baskı yapar. İşte bu baskı, izotaktik bağlanmalara neden olur.

## 1.5. STEREOSPEŞİFİK KATALİZÖRLER

Stereospesifik polimerleşme mekanizmasını açıklamaya yönelik çok sayıda katalizör incelendi (13,14). Ancak özellikle propilen oksitin polimerleşmesinde en çok kullanılan ve en ayrıntılı olarak incelenen başlıca katalizörler ;

- a. Demir(III)klorür–propilen oksit katılma ürünü (Pruitt–Baggett Katalizörü),(15,16,17)
- b. Çinko alkil-su katalizör sistemi
- c. Alüminyum alkil–su katalizör sistemi

Bu katalizörler kısaca aşağıda açıklanmıştır:

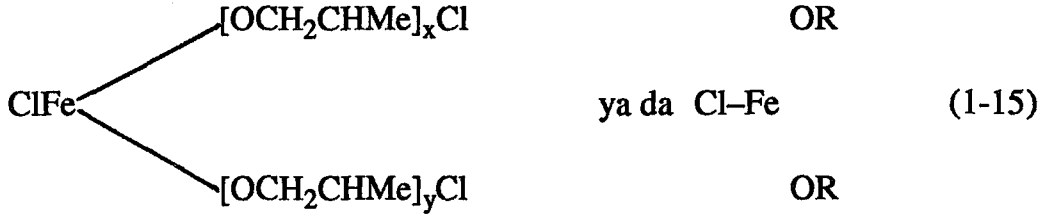
a. Demir(III)klorür–propilen oksit katılma ürünü (Pruitt–Baggett Katalizörü) demir(III)klorür ile propilen oksit oda sıcaklığında tepkimeye sokularak elde edilir.

Pruitt ve Baggett geliştirdikleri bu katalizör ile, propilen oksiti stereospesifik olarak polimerleştirdiklerini ve elde ettikleri ürünün kısmen kristal yapıda olduğunu bildirdiler. Ayrıca bu katalizörün propilen oksitten başka etilen oksit, stiren oksit ve epiklorhidrinler için de etkin olduğu bildirildi (17, 18, 19).

Price ve Osgan (14) hem L–propilen oksiti, hem de DL– propilen oksiti katı potasyum hidroksit ile aynı koşullarda polimerleştirdiler. L–propilen oksitten düşük molekül ağırlıklı optikçe aktif kristal (e.n.55,5–56,5 °C) polimer elde ettiler. Buna karşın DL–propilen oksit aynı molekül ağırlığında fakat amorf ve sıvı polimer verdi. Bu kez demir(III)klorür–propilen oksit katılma ürünü ile hem L–propilen oksiti, hem de DL–propilen oksiti polimerleştirdiler ve yüksek molekül ağırlıklı kristal (e.n.70°C) ve amorf polimer elde ettiler.

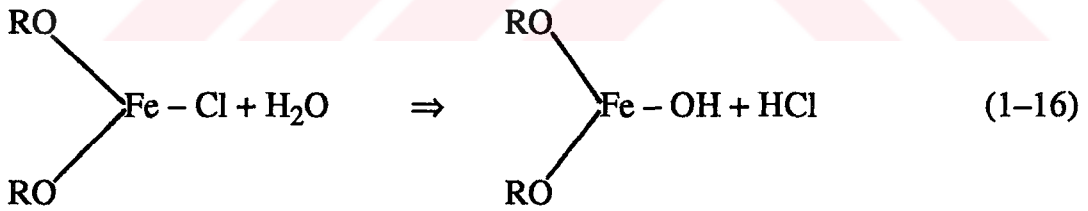
Demir (III) klorür–propilen oksit katılma ürününün yapısı bir çok araştırmacı tarafından incelendi (14, 20, 21, 22,23, 24).

Bu araştırmacılar katılma ürününün formülünü aşağıdaki gibi önerdiler.

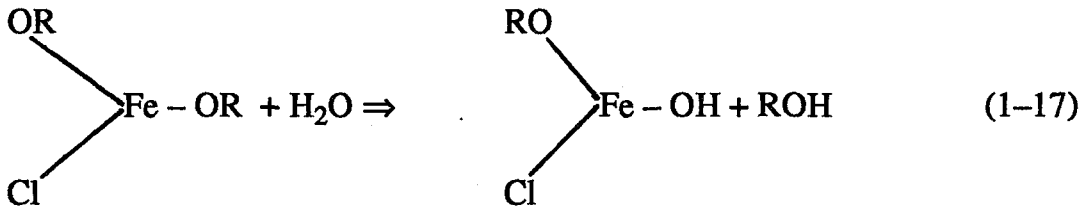


Bu formülde  $(x+y)=4-6$  arasında değiştiğini önerdiler. Colclough ve arkadaşları (22) bu katılma ürününün kendisinin etkin bir katalizör olmadığı, fakat belli bir oranda su ile etkileştiğini buldular. Ancak suyu, monomer ve katalizör karışımı üzerine kattıkları için, suyun katalizör ile olan tepkimesini net bir şekilde açıklayamadılar ve çelişkili sonuçlar elde ettiler. (22)

Çolak ve arkadaşları (25) katılma ürünü üzerine suyun etkisini yüksek vakum koşulları altında incelediler ve su/katalizör (mol.su/mol Fe) oranı arttıkça gerek elde edilen polimer miktarı, gerekse polimerdeki kristal oranının bir maksimumdan geçtiğini gösterdiler ve maksimum kristal verim açısından bu oranın  $2/3$ , polimer verimi açısından ise  $1/2$  olduğunu buldular. Bu sonuçlar ışığında aşağıdaki tepkimelerin olabileceğini önerdiler:



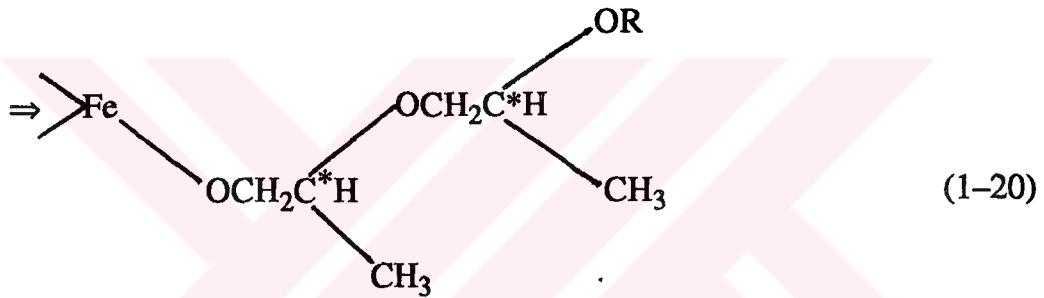
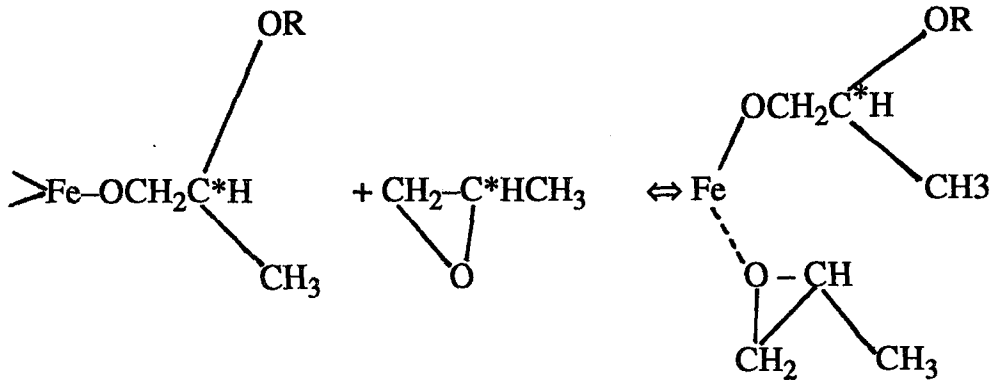
ya da



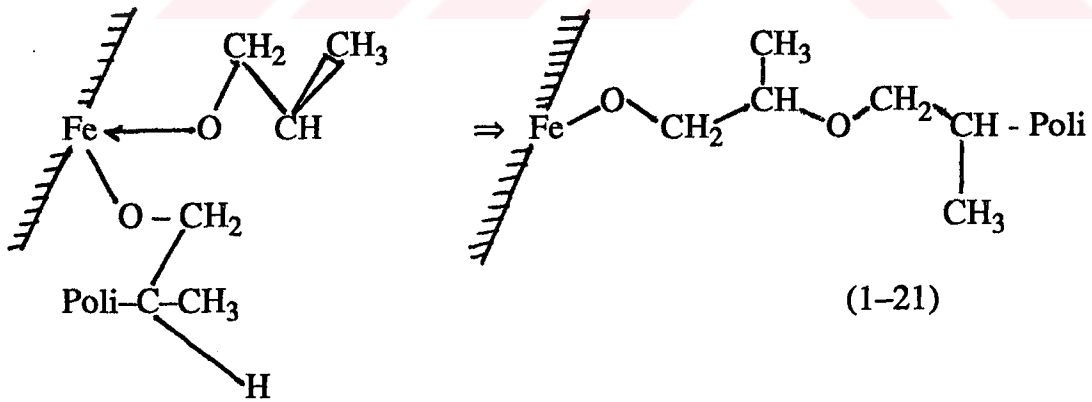




Katalizörün yapısı bu kadar ayrıntılı olarak bilinmeden önce farklı araştırmacılar (14,28) tarafından önerilen propilen oksitin polimerleşme mekanizmaları aşağıda verilmektedir.



ya da

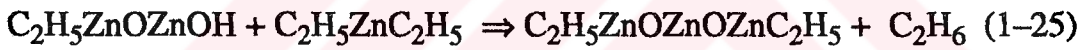
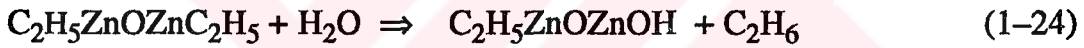
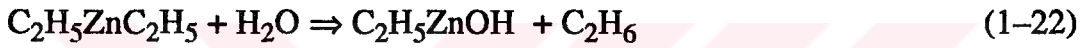


Bu mekanizmaların yukarıda verilen katalizör yapısı ile çelişmediği ve monomerin katalizörün sterik yapısı ile denetlediği görülmektedir.

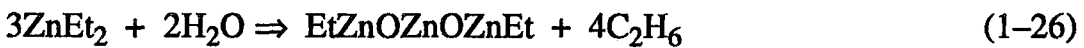
### b. Çinko alkil-su katalizör sistemi

Dietil çinko yalnız başına etkin bir katalizör değildir. Fakat dietil çinkonun hidroliz ürünleri, propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesinde etkin bir katalizördür.

Furukawa ve arkadaşları (29,30,31) dietil çinko-su katalizör sistemini ayrıntılı olarak incelediler. Katalizör etkinliğinin  $H_2O/ZnEt_2$  mol oranı ile değiştiğini gösterdiler ve su ile dietil çinko arasındaki tepkimeleri aşağıdaki gibi formüllendirdiler.



Daha sonraları Alyürük<sup>(32)</sup> iki mol su ile üç mol dietil çinko arasında belirli bir tepkimenin olduğunu ve bu oranın altında katalizör etkinliğinin su miktarından bağımsız olduğunu gösterdi. Temel tepkime aşağıda verilmiştir.

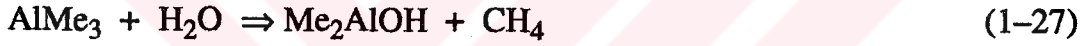


### c. Alüminyum alkil-su katalizör sistemi

Alüminyum alkil-su katalizör sistemi, propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesinde etkin bir katalizördür. En çok incelenen alüminyum alkileri  $AlMe_3$ ,  $AlEt_3$  ve  $Al(i-Bu)_3$  bileşikleridir.

Bunlardan ilk inceleneni  $\text{AlMe}_3$ 'dur<sup>(33,34)</sup>. Colclough ve arkadaşları (35)  $\text{AlMe}_3$ 'ün yüksek vakum koşulları altında ve susuz ortamda yalnız küçük molekül ağırlıklı ataktik polimerler verdiğini buldular. Daha sonraları alüminyum alkilerin, ancak bir düzenleyici ile birlikte büyük molekül ağırlıklı izotaktik polimerler verdikleri ve en etkili düzenleyicinin de su olduğu bulundu. (36)

Alüminyum alkilerinin hidroliz kinetiği Amdurski (37), Colclough ve arkadaşları (34, 35) ve Tani ve arkadaşları (38, 39) tarafından ayrıntılı olarak incelendi. Alüminyum alkileri su ile olan tepkimesinde saf bir bileşik yerine, bir hidroliz ürün karışımı elde edildiğini ve bu karışımı ayırmanın büyük deneysel güçlükler gösterdiğini bildirdiler. Sonraları Alyürük ve arkadaşları (40,41), her türlü safsızlıktan ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  vb.) sakınmak için, katalizörü yüksek vakkum koşulları altında ve polimerleşme ortamından ayrı bir yerde hazırladılar ve en kararlı alkil alüminyum olan trimetilalüminyumu kullandılar.



## 1.6. PROPİLEN OKSİTİN STEREOSPEŞİFİK POLİMERLEŞMESİ

Gergin üçlü halka yapısı nedeni ile propilen oksit, polimerleşme reaksiyonları için oldukça uygun bir monomerdur. Asimetrik karbon içermesi, rasemik bir karışım olması ve ucuz olması nedeniyle, stereospesifik polimerleşme mekanizmalarının ve stereospesifik katalizörlerin araştırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca propilen oksitin polimerleri ve kopolimerleri endüstride çok kullanıldığı için önemlidir.

Propilen oksitin radikalik polimerleşmesi bilinmemektedir. Propilen oksit basit anyonik ve basit katyonik polimerleşme reaksiyonları ile 4000–5000 molekül ağırlıklı yağimsı ataktik polimerler verirler. Diğer yandan stereospesifik katalizörler ile molekül ağırlığı  $2-3 \cdot 10^6$ 'ya kadar olan taktik polimerler vermektedir. Propilen oksitin stereospesifik polimerleşmesi ilk defa 1955 yılında Pruitt ve Baggett<sup>(15)</sup> tarafından gerçekleştirildi. Pruitt ve Baggett. propilen oksiti demir(III)klorür ile polimerleştirerek yüksek molekül ağırlıklı ve kısmen kristallenebilen polimerler oluşacağını gösterdiler. Kristallenebilen fraksiyonun izotaktik olduğu x-ışınları incelenmesi ile saptandı.<sup>(42,43)</sup> Price ve arkadaşları<sup>(14)</sup> L-propilen oksitin polimerleşmesinin potasyum hidroksit ile gerçekleştiğini gösterdiler. Bu polimerleşme sonucunda küçük molekül ağırlıklı optikçe aktif polimer elde ettiler. Bu alandaki ilgi 1957 yılında bir İngiliz patenti ile daha da gelişti.<sup>(33)</sup> Patent epoksitlerin stereospesifik polimerleşmesinin  $AlEt_3$ ,  $Et_2AlCl$ ,  $EtAlCl_2$ ,  $MgEt_2$  ve  $CdMe_2$  gibi organometalik bileşiklerle yapılabileceğini göstermekte idi. Furukawa<sup>(44)</sup>  $ZnEt_2$ 'in tek başına katalizör olarak etkisiz olduğunu fakat su, oksijen ve alkol gibi maddeler yanında stereospesifik katalizör olarak görev yapabileceğini açıkladı. Daha sonra Jackson<sup>(45)</sup> demir(III)klorürün susuz ve havasız ortamda, Wilkinson<sup>(35)</sup> alüminyum alkilerinin susuz ve havasız ortamda stereospesifik etkinlik göstermediğini saptadılar. Bütün bu gelişmelere rağmen bu dönemlerde yapılan çalışmalarda araştırmacılar arasında kesinlik kazanmamış olan görüş ayrılıkları şunlardır:

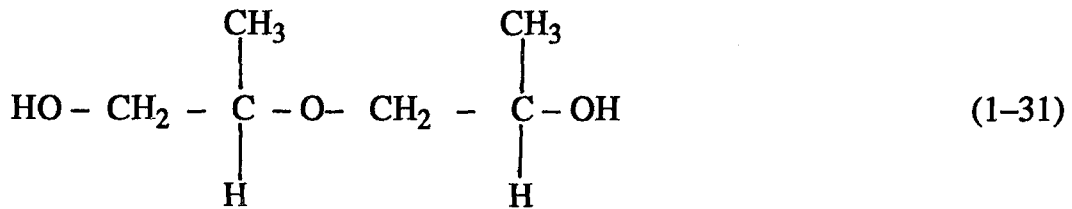
- a. Stereospesifik polimerleşmenin homojen ya da heterojen ortamda olması
- b. Alkol ve su gibi uyarıcıların etkisi
- c. Stereospesifik polimerleşme reaksiyonunun "koordine anyonik" ya da "koordine katyonik" olarak sınıflandırılması.

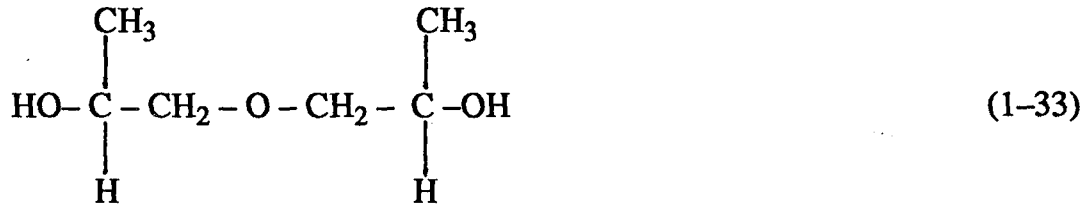
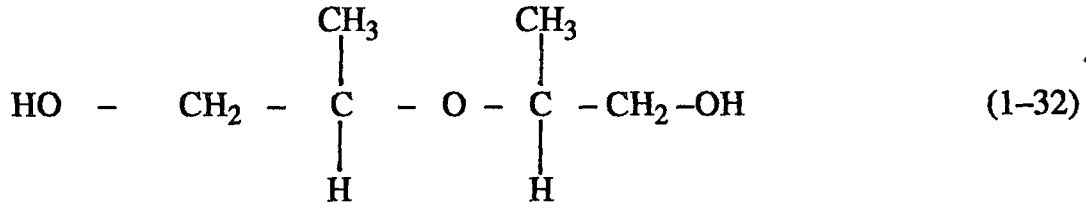
## 1.7. STEREOSPEFİK KATALİZÖRLER İLE SENTEZLENEN POLİ(PROPİLEN OKSİT)'İN ZİNCİR YAPISI

Propilen oksitin polimerleşmesinden elde edilen polimer asetonda kristallendirilerek fraksiyonlandırıldı (45). Bu fraksiyonlandırmada kristallenmeyen kısım tümü ile amorf olarak tanımlandı. Diğer yandan Booth ve arkadaşları (46) poli(propilen oksit)'i sıcak izooktan'da çözüp bu çözeltiyi adım adım soğutarak fraksiyonlandırıdılar. Fraksiyonlandırma sonuçlarına göre, faz ayrılmasının 40°C'a kadar sadece izotaktik fraksiyonların erime noktalarına göre, bu sıcaklığın altında ise molekül ağırlığına göre olduğunu ileri sürdüler. 40°C'ın üzerinde ayrılan fraksiyonların intrinsik vizkoziteleri ağırlık ortalaması 40°C-0°C sıcaklık aralığındaki fraksiyonların intrinsik vizkozitelerinin ağırlık ortalamasına eşit olduğunu saptadılar.

Price ve arkadaşları (47), propilen oksiti farklı stereospesifik katalizörler ile polimerleştirerek elde edilen ürünü metanolde kristallenen ve kristallenmeyen fraksiyonlara ayırdılar. Her bir fraksiyonun kloroformdaki çözeltisini ozonla tepkimeye sokarak, polimer zincirlerini çoğunlukla dimer glikollere böldüler. Ele geçen dimer glikolleri gaz-sıvı-kromatografisi (G L C) ile incelediler.

Sonuç olarak parçalanmış ürünün dimer glikollerin primer-sekonder formül (1-31) yapısında olmadıklarını fakat diprimer (1-32) ve disekonder formül(1-33) yapılarında olduğunu gösterirler.





Diprimer ve disekonder glikollerin varlığı zincir üzerinde büyük miktarda kuyruk-kuyruğa (K-K) ya da baş-baş (B-B) türündeki bir düzensiz yapının kanıtı olabilir. Price ve arkadaşları elde ettikleri polimer fraksiyonlarında (K-K) ya da (B-B) şeklindeki düzensizliklerin kristallenebilen polimerlerinkinden daha fazla olduğunu kanıtladılar.

Price ve arkadaşları (48,49) (B-B) şeklindeki düzensizliği ile erime noktası arasındaki ilişkiyi açığa çıkarmak için deneyler yaptılar.

H<sub>2</sub>O ve FeCl<sub>3</sub> katalizör sistemi ile polimerleştirdikleri poli(propilen oksit)'i asetonda kristallendirerek erime noktasına baktılar.

Erime noktası öteki katalizör sistemlerinde elde ettikleri ürünlerden en az 10°C daha yüksekti. (T<sub>m</sub>=75°C) Bu deneyler sonucunda Price ve arkadaşları, deney sonucunda elde ettikleri ürünlerdeki izotaktik zincir uzunluğunun osmometre ile ölçülen deneydeki zincir uzunluğuna eşit saydılar. Price ve arkadaşları deneyde elde ettikleri ürünü ozon ile belirli molekül ağırlıklarına göre parçalayarak, ürünlerin erime noktalarını ve molekül ağırlıklarını tayin ettiler. Erime noktalarındaki düşmeyi, oluşan uç grupların molalitesine karşı grafiğe geçirerek orjinden geçen bir doğru elde ettiler. Herhangi bir katalizör sisteminin

ürettiği polimerin erime noktası (B-B) ve (K-K) şeklindeki düzensizlikler nedeni ile 75°C dan küçük ise, bu düzensizliklerin molalitesi ve erime noktasındaki düşmenin grafikte orjinden geçen doğruyu kesmesi gerekirdi. Daha sonra bu polimerleri ozonla diglikollere bölerek incelediler. Bu inceleme sonucunda başka katalizörler ile elde ettikleri poli(propilen oksit)'in erime noktalarının (K-K) ve (B-B) şeklindeki düzensizliklerinin molalitesi ile açıklanabileceğini ileri sürdüler. Booth ve arkadaşları<sup>(50)</sup> yaptıkları ölçmeler sonucunda izotaktik poli(propilen oksit) zincirlerinin erime noktasının 75°C olmayıp 82°C olması gerektiğini saptadılar. Tani ve arkadaşları<sup>(51)</sup> Propilen oksit-2D'yi (sekonder hidrojen atomu yerine döteryum atomu içeren propilen oksit) polimerleştirerek elde ettikleri ürünün NMR incelemesini yaptılar. Bu çalışma sonucunda B-B, izotaktik ve sindiyotaktik olarak bağlanmış monomer çiftlerindeki metilen protonları teşhis edilerek, buldukları nicel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

**Çizelge-1 : Taktik poli (propilen oksit) teki K-K ve B-B yüzdeleri**

| Polimer               | % İzotaktik Çift | %Sindiyotaktik Çift | % K-K bağlantı | %B-B bağlantı |
|-----------------------|------------------|---------------------|----------------|---------------|
| Asetonda kristallenen | 95               | 5                   | 90             | 10            |
| Asetonda çözünen      | 70               | 30                  | 75             | 25            |

Bu sonuçlar Price ve arkadaşlarının yorumu ile uyum içindeydi. Ancak bu sonuçlar iki yönü ile price ve arkadaşlarının yorumu ile çelişmektedir:

a. Yüksek orandaki sindiyotaktik çift polimer zincirinin stereoblok yapıda olduğunu belirtir.

b. (B–B) ve (K–K) şeklindeki düzensizlikler sadece izotaktik zincir uçlarında yer almış ise erime noktasının düşmesi daha önce ileri sürdükleri erime noktası bağlantısını açıklamak mümkün değildir.

Bütün bu çalışmalara rağmen stereospesifik bir katalizör sistemi ile elde edilen poli(propilen oksit)'in zincir yapısı hakkında kesin bir bilgi elde edilememiştir.

### 1.8. POLİMER ÇÖZELTİLERİNDE FAZ DENGELERİ

Polimer kimyasının gelişmesinde büyük katkısı olan fraksiyonlandırma işlemleri, polimer çözeltilerinin faz dengelerinin incelenmesi ile mümkün olmuştur. Poli(propilen oksit) çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda birbiriyle dengede olduğu farklı iki durumu özetlemek gerekir.

**A. İki polimer çözeltisi arasındaki denge (tek çözücü ve geniş molekül ağırlık dağılımlı bir polimer için)**

Rault yasasından pozitif sapma yapan (çözünme entalpi değişimi sıfırdan büyük,  $\Delta H_{\text{ç}} > 0$ ) basit maddelerinin karışımında, belirli bir kritik çözelti sıcaklığının altında ( $T_c$ ), tek bir çözelti değil ancak birbiri ile dengede olan bir çözelti çifti görülür (örneğin, suda anilin ve anilinde su çözeltileri gibi). Denge durumunda, bir fazdaki herhangi bir bileşenin kimyasal potansiyeli ( $\mu_1$ ), diğer fazdaki aynı bileşenin kimyasal potansiyeli ( $\mu_2$ )'ye eşit olacaktır.

$$(\mu_1) = (\mu_2) \quad (1-34)$$

Polimer çözeltileri ideal çözeltilerden iki yönden ayrılırlar:

a. Çözücü molekülleri, polimer moleküllerinden çok daha küçük olduğundan  $\Delta S_{\text{ç}}$  ideal çözeltilerde olduğundan daha küçüktür.



b. Çözünme entalpisi sıfırdan büyüktür(endotermiktir).

$$\Delta H_{\zeta} > 0$$

Flory ve Huggins (52, 53, 54)  $n_1$  mol çözücü ile  $n_2$  mol polimerin karışması durumunda serbest entalpi değişimini belirleyen (1-35) nolu bağıntıyı önerdiler.

$$\Delta G_{\zeta} = \Delta H_{\zeta} - T \Delta S_{\zeta} = RT \{ n_1 \ln(1-v_2) + n_2 \ln v_2 + \chi_1 n_1 v_2 \} \quad (1-35)$$

Bu eşitlikte  $v_2$ , çözültideki polimerik maddenin hacim kesri cinsinden derişimi,  $\chi_1$  ise çözücü molekülleri ve polimer molekülleri arasında çekim kuvvetleri ile ilgili  $\Delta H_{\zeta}$  'yi tanımlayan bir parametredir.

Çözültideki polimerin ya da çözücünün kimyasal potansiyelleri ( $\mu_1$  ve  $\mu_2$ ), (1-35) nolu eşitliği  $n_1$  sabitken  $n_2$ 'ye göre ya da  $n_2$  sabitken  $n_1$ 'e göre kısmi türevi alınarak bulunabilir.

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \{ \ln v_2 - (x-1)(1-v_2) - \chi_1 x (1-v_2)^2 \} \quad (1-36)$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \{ \ln(1-v_2) + (1-1/x)v_2 - \chi_1 v_2^2 \} \quad (1-37)$$

(1-36) ve (1-37) nolu eşitliklerde  $x$ , tek dağılımlı (monodispers) olduğu varsayılan polimerin polimerleşme derecesidir.  $\mu_1^0$  ve  $\mu_2^0$  sırası ile çözünenin ve saf amorf polimerin standart kimyasal potansiyelleridir.

Eğer göz önüne alınan polimer tek dağılımlı değil de, sayıca-ortalama polimerleşme derecesi  $x_n$  olan bir karışım ise, bu karışım içinde polimerleşme derecesi  $x$  olan bir molekül için (1-36) nolu eşitlik (1-38) nolu eşitliğe dönüşür:

$$\mu_x = \mu_x^0 + RT \{ \ln v_x - (x-1) + v_2 x (1-1/x_n) + \chi_1 x (1-v_2)^2 \} \quad (1-38)$$

Bu son eşitlikte  $v_x$ , göz önüne alınan polimer zincirlerinin karışımdaki hacim kesridir. Yine böyle bir karışım için (1-37) nolu eşitlik (1-39) nolu eşitliğe dönüşür.

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT\{ \ln(1-v_2) + (1-1/x_n)v_2 + \chi_1 v_2^2 \} \quad (1-39)$$

Basitlik olsun diye tek dağılımlı bir polimerin çözeltilisini göz önüne alalım (1-36 ve 1-37 nolu eşitlikler). Termodinamik olarak her oranda çözünenin koşulu,  $v_2$ , 0 dan 1'e kadar arttıkça  $\mu_1$  in sürekli olarak azalması ya da  $\mu_2$  nin sürekli olarak artmasıdır. Birbiri ile dengede iki fazın oluşumu için ise  $\mu_1$  in bir minimumdan geçip artmaya, sonra da bir maksimumdan geçip tekrar azalmaya başlaması gerekir. Çünkü ancak bu koşul sağlanırsa  $v_2$  nin iki değişik değeri için  $\mu_1$  tek bir değer alabilir (Eşitlik 1-34).

İyi çözücülerde polimer her oranda karıştığı için  $\mu_1$ ,  $v_2$  nin artmasıyla sürekli olarak azalır. Eğer sıcaklık düşürülecek olursa  $\chi_1$  büyüyeceği için ( $\chi_1$ , T ile ters orantılıdır), çözünme eğilimi (ya da  $\mu_1$  nin  $v_2$  ile azalma hızı) azalmaya başlar. Sıcaklık daha da düşerse öyle bir kritik sıcaklığa ( $T_c$ ) ulaşır ki, bu sıcaklıkta tek bir  $v_2$  derişimi için minimum, maksimum ve bu iki nokta arasındaki dönüm noktası aynı anda gözlenir. Bu durumu (1-40) ve (1-41) nolu eşitlikler diferansiyel matematik yöntem ile anlatırlar.

$$(\partial\mu_1 / \partial v_2)_{T,P=0} \quad (1-40)$$

(Maksimum ve minimumun var olma koşulu)

$$(\partial^2\mu_1 / \partial v_2^2)_{T,P=0} \quad (1-41)$$

(Dönüm noktasının var olma koşulu)

Çözücünün kimyasal potansiyelinin,  $\mu_1$ , (1-37) (1-40) nolu eşitlik ve (1-41) nolu eşitlikler gereğince kısmi türevleri alınır, faz ayrılma koşulu olan (1-42) ve (1-43) nolu eşitlikler elde edilir.

$$\frac{1}{(1-v_2)} - (1-\frac{1}{x}) - 2\chi_1 v_2 = 0 \quad (1-42)$$

$$\frac{1}{(1-v_2)^2} - 2\chi_1 = 0 \quad (1-43)$$

(1-42) ve (1-43) nolu eşitliklerde  $\chi_1$  i çekerek kritik sıcaklıklardaki bileşimi tanımlayan (1-44) nolu eşitliği elde ederiz.

$$v_{2c} = \frac{1}{1+\sqrt{x}} \quad (1-44)$$

(1-42) ya da (1-43) nolu eşitliğe  $v_{2c}$ 'nin değerini koyarak,  $\chi_{1c}$  için (1-45) nolu eşitlikteki kritik değeri bulunur.

$$\chi_{1c} = \frac{(1+\sqrt{x})^2}{2x}$$

ya da

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2} \quad (1-45)$$

Flory, genel olarak  $\chi_1$ 'in  $\kappa_1$  entalpi ve  $\Psi$  entropi bileşenlerine ayrılabilceğini gösterdi.

$$\chi_1 = \kappa_1 - \Psi_1 + 1/2 \quad (1-46)$$

Flory ayrıca entalpi ve entropi bileşenleri yardımıyla bir ideal sıcaklık " $\theta$ " tanımladı.

$$\theta = \kappa_1 \cdot T / \Psi_1 \quad (1-47)$$

İdeal sıcaklık  $\theta$  yardımı ile (1-46) nolu eşitlik, (1-48) nolu eşitliğe dönüşür.

$$\chi_1 = 1/2 - \Psi_1 (1 - \theta / T) \quad (1-48)$$

Eğer  $T=T_c$  ve  $\chi_1=\chi_{1c}$  durumu için (1-45) ve (1-48) nolu eşitlikler yeniden düzenlenirse  $T_c$  sıcaklığı ile, iki değişik fazda olan polimerin molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren (1-49) nolu eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left\{ 1 + \frac{1}{\Psi_1} \left( \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} \right) \right\} \quad (1-49)$$

Eğer polimerin molekül ağırlığı yeteri kadar büyük ise (1-49) nolu eşitlik (1-50) deki gibi basitleşir.

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left\{ 1 + \frac{b}{\sqrt{M}} \right\} \quad (1-50)$$

(1-44) nolu eşitlikte  $M$ , polimerin molekül ağırlığını  $b$  ise bir sabiti gösterir. Bu eşitlikte  $\theta$  'nın fiziksel anlamı; sonsuz büyüklükteki polimer zincirlerinin kritik çözünme sıcaklığı olarak ortaya çıkar.

Eğer polimer tek dağılımlı değilse (1-40) ve (1-41) nolu eşitliklerde görülen koşulların (1-39) nolu eşitliğe uygulanması ile (1-51) ve (1-52) nolu eşitlikler (1-44 ve 1-45 nolu eşitlikler yerine) elde edilir.

$$v_{2c} = \frac{1}{1 + x_w / \sqrt{x_z}} \quad (1-51)$$

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{\sqrt{x_w}} \right\}^2 + \frac{\sqrt{x_z} - \sqrt{x_w}}{2x_w \sqrt{x_z}} \quad (1-52)$$

(1-51) ve (1-52) nolu eşitliklerdeki  $x_w$  ve  $x_z$  sırasıyla ağırlık,  $z$  ortalama molekül ağırlığıdır.

Shultz (55), geniş molekül ağırlık dağılımı gösteren polimerler için (1-49) nolu formüle benzeyen ve bu polimer içindeki polimerleşme derecesi için  $x$  olan molekülün, polimerce derişik olan fazdan polimerce seyreltik olan faza geçişini düzenleyen,  $T_t$ , eşik sıcaklığı için (1-53) nolu eşitliği ileri sürdü:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\Phi} \left\{ 1 + \frac{1}{\Psi} \left( \frac{Q}{\sqrt{x_w}} + \frac{1}{2x_w} \right) \right\} \quad (1-53)$$

$$O = 1 - \frac{1 - 0.184 \cdot q^{\frac{7}{6}}}{4q^2}$$

$$\frac{1}{q} = 1 - \frac{x}{x_w}$$

Ancak belirtmek gerekir ki (1-53) nolu eşitlik, gerek Flory-Huggins modelinin yetersizliği gerekse türetilişindeki yaklaşımlar nedeni ile çok geniş molekül ağırlıklı polimerler için başarısızdır.

İki fazlı bir denge durumunda, (1-34) ve (1-39) nolu eşitlikler yardımıyla polimerleşme derecesi  $x$  olan bir polimer türünün iki fazdaki derişimi, hacim kesri cinsinden ( $v_{xI}$  ve  $v_{xII}$ ) bulunabilir (1-54 nolu eşitlik).

$$\frac{v_{xI}}{v_{xII}} = e^{-\sigma x} \quad (1-54)$$

(1-54) nolu eşitlikte görülen  $\sigma$  aşağıdaki eşitlikte tanımlanmıştır.

$$-\sigma = \left(1 - \frac{1}{x_{mII}}\right) v_{2II} - \left(1 - \frac{1}{x_{mI}}\right) \Psi_1 + \chi_1 \left\{ (1 - v_{2II})^2 - (1 - v_{2I}) \right\} \quad (1-55)$$

(1-55) nolu eşitlik molekül ağırlığı dağılımı geniş olan polimerlerin fraksiyonlanmasını olanaklı kılan temel eşitliklerden biridir. Bu eşitlikte  $\sigma$  sıfırdan büyüktür ve  $x$ 'in bir fonksiyonu değildir. Bu neden ile birbiri ile dengede olan iki fazdaki  $x$  polimerleşme dereceli polimer türünün derişimleri arasındaki fark  $x$  ile birlikte artar. Yine (1-55) nolu eşitlik gereğince, polimerleşme derecesi (ya da molekül ağırlığı) yüksek olan polimer türleri seçilerek polimerce zengin olan faza geçerler.

### B. Bir Polimer Çözeltisi ile Polimer Kristalleri Arasındaki Faz Dengesi

Eğer polimer çözeltisinden ayrılan faz, kristallenen bir polimer ise bu durumda molekül ağırlığı, fazlar arasındaki dağılımı denetleyen temel özellik olmayabilir. Böyle durumlarda asıl etkin olan özellik polimer zincirindeki düzen ve taktisitedir.

$$\mu_x = \mu_x^0 - (\Delta H_{e,x} - T \Delta S_{e,x}) \quad (1-56)$$

Bu eşitlikte  $\mu_x$  ve  $\mu_x^0$ , saf x-polimer türü kristallerinin kimyasal ve standart kimyasal potansiyeli,  $\Delta H_{e,x}$  ve  $\Delta S_{e,x}$  ise sırasıyla bu kristallerin molar erime entalpi ve entropi değişimleridir. Saf polimerin erime sıcaklığı  $T_m$ , (1-57) nolu eşitlikle belirlenir:

$$T_m = \frac{\Delta H_{e,x}}{\Delta S_{e,x}} \quad (1-57)$$

Son eki eşitlik birleştirilerek (1-58) nolu eşitlik elde edilir.

$$\mu_x = \mu_x^0 - \Delta H_{e,x} \left\{ 1 - \frac{T}{T_m} \right\} \quad (1-58)$$

Bir T sıcaklığında oluşan dengede kristal ve çözelti fazlarındaki x-merlerin kimyasal potansiyellerini eşitlersek (iki fazın dengede olması koşulu) (1-59) nolu eşitlik elde edilir (56,57).

$$\ell_n \left( \frac{1}{1-v_2} \right) = f(v_2, \chi_1, x) + \frac{\Delta H_{e,x}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_m} \right) \quad (1-59)$$

Bu eşitlik, kristallenebilen polimerlerde eğer  $\Delta H_{e,x}$  yeteri kadar küçük ise çözülden faz ayrılmasının molekül ağırlığıyla denetlenemeyeceğini öngörmektedir. Bu eşitlik  $f(v_2, \chi_1, x)$ , çok değişkenli bir fonksiyondur.

Gerçekten Wunderlich (56)in polietilen için yaptığı sayısal analiz,  $T_m$ 'nin (molekül ağırlığı 40.000'i geçen fraksiyonlar için ) molekül ağırlığından bağımsız olduğunu göstermiştir.

Bu neden ile kristallenebilir polimerleri sıvı çözeltilerinden "çöktürerek " molekül ağırlığına göre fraksiyonlandırmak güç ya da çok kere olanaksızdır. Ancak karşılaşılan polimerlerde kusursuz bir yapı düzeni çok kere olası değildir. Yapı düzenindeki küçük kusurlar doğaldır ki  $\Delta H_{e,x}$ 'in büyümesine (sıfıra yaklaşmasına) neden olurlar. Bu sonuca göre prensip olarak bu tip polimerleri, yapısındaki düzene göre fraksiyonlandırmak olasıdır. Ancak bu konuda Booth ve arkadaşlarının (50) çalışması dışında çok az sayıda araştırma vardır. Örneğin Kawai ve Keller (58) polietilenin beklenildiği gibi molekül ağırlığına göre çok yetersiz fraksiyonlandığını gözlediler. Yine Wijga ve arkadaşları (59) polipropilenin taktisite temelinde göre fraksiyonlandırılabilirliğini gösterdiler.

## **BÖLÜM 2**

### **DENEL İŞLEMLER**

#### **2.1. MADDELERİN ARITILMASI**

Deneylerde gerekli olan çözücüler 1.25 m boyunda yaklaşık olarak 25 tepsilik ayırma gücünde bir fraksiyonlandırma kolonu ile damıtıldı.

**TOLUEN ve BENZEN:**(Merck) Şişesinden alındıktan sonra fraksiyonlandırma kolonu ile damıtıldı (704 torrda toluen ve benzenin k.n.ları sırası ile 107–108 ve 77 – 78 °C).

**İZOOKTAN:** (Merck) Fraksiyonlandırma kolonunda fraksiyonlandırıldı.

**ASETONİTRİL:** (Merck) Herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

**Su:** İki kez damıtıldı

Banyo sıcaklığı  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  duyarlılıkta B.BRAUN markalı termostatla gerçekleştirildi. Termostatın özellikleri aşağıda verilmiştir.

**TERMOSTAT:**  $-50^{\circ}\text{C}$  ile  $+200^{\circ}\text{C}$  aralıkta çalışan ve  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  duyarlıktadır.

#### **2.2. DENEYLERDE KULLANILAN POLİMERLER VE FRAKSİYONLANDIRILMASI**

##### **2.2.1. Deneylerde Kullanılan Polimerler**

Deneylerde kullanılan poli(propilen oksit) polimerleri O.D.T.Ü. Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma laboratuvarında yüksek vakum koşullarında Pruitt–Baggett katalizörü (PBC/0.67)(25,60)



kullanılarak 80°C ta hazırlanmıştır. Molekül ağırlığının fraksiyonlandırmaya olan etkisini görmek amacıyla farklı molekül ağırlıkta iki örnek seçildi. Bu polimer örnekleri "Polimer-I ve Polimer-II" olarak adlandırıldı. Polimerler benzende çözüldü. İncelenen polimerlerde katalizörden gelen Fe'i uzaklaştırmak için polimer çözeltileri, yarı yarıya sulandırılmış HCl ile, çözelti berraklaşınca kadar yıkandı. Bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisi ile bir kaç kez ve bol miktarda saf suyla yıkandı. Daha sonra benzende çözüldü, sıvı azotla dondurularak kurutuldu (freeze-drying) ve buzlukta saklandı (Şekil 3).

Polimer örneklerinde yüksek molekül ağırlıklı kristallenen ve düşük molekül ağırlıklı sıvı oligomerler vardır (28,61). Polimerlerdeki kristal kısım aşağıda anlatılan yöntemle ayrıldı. Polimer örneği derişimi 1 gr/lt olacak şekilde özel olarak hazırlanmış dibi konikleştirilmiş bir balonda 60–65°C'ta izooktanda çözüldü (Şekil 4). Bu çözelti 0°C ta 48 saat bekletildi. Katı polimer balonun dibine kar görünümünde çöktü. Balonun yan koluna cam pamuğu tıkandı ve balon 0°C sıcaklıktaki banyodan çıkarılmadan yana yatırılarak berrak izooktan çözeltisi cam pamuğundan süzülerek aktarıldı. Cam pamuğu balona düşürülerek balonun dibindeki katı polimer benzenle çözüldü, süzüldü ve sıvı azotla dondurularak kurutuldu.

### 2.2.2. Polimerlerin Fraksiyonlandırılması

Sıcaklığın fraksiyonlandırma üzerindeki etkisini görmek için, her bir polimer örneği, ikiye ayrılarak polimerin yarısı kristal erime noktasının altında (40°C) ve diğer yarısı erime noktasının üstündeki (70°C) sıcaklıklarda asetonitrilde fraksiyonlandırıldı. 40°C'ta yapılan fraksiyonlandırmada polimer örneği 50–60°C sıcaklıkta (5–6 gr/lt) asetonitril'de çözümlü sıcaklık 40°C dereceye düşürülerek sabit tutuldu. Titrasyon yapar gibi çözeltiliye hafif bir bulanıklık oluşana kadar su eklendi ve 40°C sıcaklıkta 24 saat bekletildi (Şekil 5). Çöken miktar katı olduğu için aynı sıcaklıkta süzülerek alındı ve birinci fraksiyon (P<sub>1</sub>) olarak adlandırıldı (Şekil 6). Diğer fraksiyonlarda aynı şekilde elde edildi. Ancak

üçüncü fraksiyondan sonraki fraksiyonlar sıvı-sıvı fazı şeklinde ayrıldı. Polimer fazı çözültiden daha yoğun olup dibe çöktüğü ve balonun cidarına yapıştığı için çözülti rahatlıkla aynı sıcaklıkta dekante edilerek ayrıldı. Fraksiyonlar benzende çözülüp sıvı azotta dondurularak kurutuldu (freeze-drying) ve tanımlanmak üzere buzlukta saklandı.

70°C taki fraksiyonlandırmada ise, polimer örneği 70°C asetonitril'de çözülerek (5-6 gr/lt) bu sıcaklıkta yukarıda anlatıldığı şekilde fraksiyonlandırıldı. Yalnız bu sıcaklıktaki fraksiyonların hepsi sıvı-sıvı fazı şeklinde ayrıldı ve bu fraksiyonlar yukarıda anlatıldığı şekilde dekantasyon yoluyla aynı sıcaklıkta elde edildi.

### 2.3. FRAKSİYONLARIN TANIMLANMASI

Elde edilen fraksiyonlar viskozite-ortalama molekül ağırlıkları, erime noktaları DSC (Diferrantial Scanning Calorimeter) diyagramları yardımıyla aşağıda anlatıldığı şekilde tanımlandı.

#### 2.3.1. İntrensik Viskozite Ölçümleri

Fraksiyonlar toluende çözüldü ve 25°C sabit sıcaklıkta intrinsik viskoziteleri  $[\eta]$  bir Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ölçüldü.

Ölçülen intrinsik viskozite değerleri kullanılarak (2-60) nolu eşitlik (62) yardımı ile viskozite--ortalama molekül ağırlıkları ( $M_v$ ) hesaplandı

$$[\eta] \text{ (dL/g)} = 1.29 \times 10^{-4} \cdot M_v^{0.75} \quad (2-60)$$

#### 2.3.2. Fraksiyonlarının Erime Noktalarının Belirlenmesi

Fraksiyonların erime noktaları Reichert Austria marka ısıtılabilir tablalı bir polarize ışık mikroskobu ile ölçüldü. Polimer örneğinin ağırlıkça %1'lik toluen çözültisinden bir iki damla bir mikroskop lamının üzerine damlatıldı. Çözücü oda sıcaklığında hafif hava akımı ile buharlaştırıldı. Polimer lamın üzerinde bir film

halinde kaldı. Bu film bir lamel ile örtülüp sıcaklığı 100–110°C olan bir etüve kondu ve yavaş yavaş soğuması için etüv kapatılarak bir gece bekletildi. Örnek, mikroskobun ısıtılabilen tablası üzerine yerleştirildi ve sıcaklık 1/5 derece /dakika hızla artırılarak (63) mikroskoptaki tüm görüntünün kaybolduğu andaki sıcaklık , polimerin erime sıcaklığı ( $T_m$ ) olarak not edildi.

### 2.3.3. DSC Diyagramları

Tüm fraksiyonların DSC diyagramları TÜBİTAK/Marmara Araştırma Merkezi'ne yaptırılmış olup, diayagramların alındığı koşullar aşağıda verilmiştir.

Marka: Du Pont instruments .

Diyagram alma koşulları :

Isıtma hızı, 10°C /dk,

Isıtma aralığı, -40 ile 160°C arasında 10°C/cm

Isı kapasitesi: 200 mW/mV

Isı aralığı: 10 mV/cm

## BÖLÜM. 3

### DENEL SONUÇLAR

#### 3.1. ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ

Bir araştırmada asetonitril çözücü olarak kullanılmıştır. Bu çözücüü seçmemizin nedeni;

- a. Su ile her oranda karışması,
- b. Çalışma sıcaklığımızın üstünde bir kaynama noktasına (82°C) sahip olması ve,
- c. Yoğunluğunun düşük olması ( $d_{\text{CH}_3\text{CN}}=0.84 \text{ g.cm}^{-3}$ ) nedeni ile çözeltinin yoğunluğunun düşük olmasını sağlayarak polimer fraksiyonlarının dibe çökmesini sağlamasıdır.

#### 3.2. ÇÖZELTİYE SU EKLENMESİ

Polimer-I ve Polimer-II örnekleri fraksiyonlandırılırken, önce sıcakta (50-60°C) asetonitrilde çözüldü. Çözelti fraksiyonlandırma sıcaklığına getirilerek sabit tutuldu. Denel bölümde açıklandığı şekilde (2.2.2.) çözeltiye hafif bir bulanıklık oluşana kadar artan oranlarda su eklendi ve her bulanmadan sonra çözelti sabit sıcaklıkta 24 saat bekletilerek çöken kısım gene denel bölümde (2.2.3.) anlatıldığı şekilde alınarak karakterize edildi. Eklenen su miktarı çözeltinin hacim yüzdesi şeklinde ifade edilerek %H<sub>2</sub>O (v/V) olarak çizelgelerde verilmiştir.

#### 3.3. FRAKSİYONLANDIRMA VE FRAKSİYONLARIN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Polimer-I örneği denel işlemler bölümünde (2.2.1.) anlatıldığı gibi

katalizörden ileri gelen Fe uzaklaştırıldı ve kurutma işleminden sonra polimerin erime noktasının altında (40°C) sabit sıcaklıkta denel işlemler bölümünde (2.2.2.) anlatıldığı şekilde fraksiyonlandırıldı. Elde edilen fraksiyonlar P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> ..... olarak adlandırıldı ve çizelge -3'de toplu halde verildi. Polimer çözeltisine eklenen su, hacim yüzdesi şeklinde çizelge-3'te %H<sub>2</sub>O (v/V) olarak verildi. Belirli su yüzdesinde çöken fraksiyonların kütlesi ve kütle kesri sırası ile çizelge-3'de g<sub>i</sub> ve %W<sub>i</sub> simgeleri altında, her su yüzdesinde o ana kadar çöken toplam kütle ise %W<sub>top</sub> başlığı altında verilmiştir. Çizelge-3'de t<sub>m</sub><sup>°C</sup>(mik) simgesi altında verilen erime noktaları polarize ışık mikroskobu ile elde edilen değerler olup nasıl elde edildikleri denel işlemler bölümünde (2.3.2.) başlığı altında ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Aynı çizelge'de t<sub>m</sub><sup>°C</sup> (DSC) başlığı altında verilen değerler ise DSC diyagramlarından elde edildi. Tek pikli olanlar o pikin keskin ucunun denk geldiği sıcaklık, birden fazla piki olanlar ise aşağıda verilen formülden hesaplanmıştır. Formüldeki h<sub>i</sub> pik şiddetinin yüzdesi, t<sub>i</sub> ise söz konusu pikin denk geldiği sıcaklıktır.

$$\sum h_i \cdot t_i \quad (3-61)$$

Polimer-I'in 40°C'deki fraksiyonlarına ait pikler üst üste çizilerek şekil-7'de verilmiştir. Polimer-I'in 40°C fraksiyonlarının vizkozite-ortalama molekül ağırlıkları M<sub>v</sub> başlığı altında 10<sup>-5</sup> ile çarpılarak çizelge-3'de verilmiştir.

Polimer-I'in 70°C deki fraksiyonları K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>..... olarak adlandırıldı ve bu fraksiyonlara ait özellikler çizelge-4 de toplu halde verildi.

Polimer-II'nin 40°C'deki fraksiyonları F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> .... ve 70°C deki fraksiyonları ise L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>... şeklinde adlandırılarak sırası ile çizelge- 5 ve çizelge-6'da toplu halde verildi. Çizelge- 4, 5, 6' da yer alan simgeler çizelge-3'deki simgeler ile aynı anlamda kullanılmıştır.

### 3.4. DSC DİYAGRAMLARI

Çizelge-3,4,5,6'de t<sub>m</sub><sup>°C</sup>(DSC) başlığı altında verilen, erime noktalarına örnek oluşturmak üzere Polimer-I'in 40°C deki fraksiyonlarının diyagramları

üst üste çizilerek şekil-7’de verilmiştir. Diyagramlar alınırken kullanılan örnek kütlesinin farklı olması nedeni ile pik şiddetleri farklı çıkmıştır. Erime entalpisi hesaplanmadığından piklerin altındaki alanlar standardize edilmemiştir. Burada önemli olan pikin şiddeti değil pik ucunun denk düştüğü sıcaklıktır.



## BÖLÜM. 4

### DENEL SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

#### 4.1. FRAKSİYONLANDIRMA TEKNİKLERİ

Polimerler hangi yöntemle polimerleştirilirse polimerleştirilsin, elde edilen ürün değişik büyüklükteki zincirlerin bir karışımı olarak ele geçer. Oysa bir polimerin mekanik dayanıklılığı film yapma kabiliyeti, işlenebilirliği gibi özellikler polimerin molekül ağırlığına sıkı sıkıya bağlıdır. Pratikte değişik amaçlar için kullanılan polimerlerin belli molekül ağırlık bölgesinde olması istenebilir. Bu nedenle polimerleri yakın büyüklükteki molekül ağırlıklarına ayırmak için çok değişik fraksiyonlandırma teknikleri geliştirilmiştir. Bunların en önemlileri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer çözeltisine polimeri çözmeyen bir çözücü katılması, polimer çözeltisinin soğutulması, çözücünün buharlaştırılması, kısmi eritme, ekstraksiyon, santrifüjleme gibi yöntemler<sup>(64)</sup> dir.

Poli(propilen oksit) polimerlerinin fraksiyonlandırılması konusunda literatürde ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır (45,46,65). Booth ve arkadaşları (46) poli(propilen oksit)'i sıcak izotoktan çözeltisinden adım adım soğutma yöntemi ile yaptıkları fraksiyonlandırmada faz ayrılmasını 40°C'a kadar sadece izotaktik fraksiyonların erime noktalarına göre, 40°C nin altında ise molekül ağırlığına göre olduğunu ileri sürdüler. Alyürük ve arkadaşları (65) çok daha ayrıntılı olarak gene izooktan çözeltisinden soğutma yöntemiyle her 3°C'ta bir aldıkları fraksiyonların tümünün 50 ile 0°C arasında izotaktisitesine göre çöktüğünü belirlediler. Ayrıca poli(propilen oksit) polimerlerinin zincir yapısını aydınlatmak amacıyla literatürde çalışmalara rastlanmaktadır (48,49,50,51). Çolak (27) Pruitt Buggett katalizörünün etkinliğini hesaplamak için sabit sıcaklıkta, polimerin aseton çözeltisine su katarak yaptığı fraksiyonlandırmada, bir kaç istisna hariç çökmenin molekül ağırlığına göre

olduğunu bildirdi. Ancak söz konusu çalışmada (27) hem alınan fraksiyon sayısının az, hem de çözücü aseton (k.n.:56°C) olduğu için polimerin erime (60-70°C) noktası üstünde çalışma yapılmamıştır. Buna rağmen çökmenin genelde molekül ağırlığına göre olduğu bildirilmektedir.

Bu çalışmada polimer çözücüsü olarak asetonitril seçilmiş ve bu çözücünün seçilme nedenleri denel sonuçlar bölümünde (3.1) ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Çalışmanın birincil amacı poli(propilen oksit) polimerlerini molekül ağırlıklarına göre fraksiyonlandırmaktır. Bu amaçla fraksiyonlandırma sabit iki ayrı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Polimer sıcakta asetonitrilde çözülerek sabit sıcaklığa getirilmiş ve üzerine artan oranlarda su katılarak çöken kısımlar alınarak denel işlemler bölümünde (2.3) anlatıldığı şekilde tanımlanmıştır. Çalışmada mümkün olduğu kadar fazla fraksiyon alınmaya çalışılmış ve sıcaklığın fraksiyonlandırma üzerindeki etkisini görmek için sıcaklık olarak polimer kristallerinin erime sıcaklığının altında (40°C) ve üstünde (70°C) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ham polimerin molekül ağırlığının fraksiyonlandırmaya etkisini görmek için farklı molekül ağırlıkta iki örnek (Polimer-I ve Polimer-II) seçilerek (çizelge-2) fraksiyonlandırılmıştır.

#### 4.2 FRAKSİYONLANDIRMADA KULLANILAN POLİMERLER

Fraksiyonlandırmada kullanılan polimerler O.D.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi polimer kimyası araştırma laboratuvarında yüksek vakum koşulları altında Pruitt-Baggett katalizörü (25) kullanarak hazırlanmıştır. Farklı molekül ağırlıkta örnekler elde etmek için katalizör derişimi değiştirilmiştir. Hazırlanan polimerler, Polimer-I ve Polimer-II olarak adlandırıldı. Bu polimerlerin hazırlanma koşulları çizelge-2'de toplu halde verildi. Çizelge-2'de katalizör derişimi başlığı altında verilen değerler molalite cinsindedir.



**Çizelge-2** *Fraksiyonlandırmada kullanılan polimerlerin hazırlanma koşulları*

| Poimer     | Kat.derişimi(m)      | Polm.Sıcaklığı (°C) | Polm. Süresi(saat) | $M_v 10^{-5}$ |
|------------|----------------------|---------------------|--------------------|---------------|
| Polimer-I  | $1.8 \times 10^{-2}$ | 80                  | 24                 | 1,15          |
| Polimer-II | $1.0 \times 10^{-2}$ | 80                  | 24                 | 1.88          |

### 4.3. SU MİKTARININ FRAKSİYONLANDIRMA ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Literatürde poli(polipilen oksit)'in erime noktasının 50-70°C arası olduğu bilinmektedir.<sup>(65)</sup> Bu nedenle polimer örneklerinin fraksiyonlandırma sıcaklığı erime noktasının altında (40°C) ve üstünde (70°C) olarak seçilmiştir. Polimer örnekleri yüksek sıcaklıkta asetonitrilde çözülmüş ve fraksiyonlandırma sıcaklıklarına ayarlanmıştır. Daha sonra polimer çözeltisine artan oranlarda su eklenerek fraksiyonlandırma yapılmıştır.(Denel işlemler:2.2.2) Fraksiyonlandırmada ilk çökmenin olabilmesi için en az hacimce %15 civarında su eklenmesi %20den itibaren de yaklaşık olarak suyun %0.5-1 artışına karşılık fraksiyonlar alınmıştır. Ancak çöken miktarlar eşit olarak alınamamıştır. Bunun nedeni çöken miktarın ne kadar olduğu tahmine dayanmasından kaynaklanmaktadır(Çizelge:3-6). Eklenen her su yüzdesinde çöken toplam polimer miktarı ( $\%W_{top}$ ) aynı bir su yüzdesi için farklılık göstermektedir. Genelde daha yüksek sıcaklıkta, (70°C)'de aynı miktar polimeri çöktürmek için 40°C'dekine göre daha az su eklemek gerekmektedir. Örneğin Polimer-I'in 70°C'ta çökebilecek kısmının tümünü çöktürmek için %24,0 su yeterli olurken, 40°C'ta %30,0 su gerekmektedir (çizelge-3, 4). Aynı özellik Polimer II için de gözlenmektedir. Polimer II 70°C'ta %23,5 su ile çökme tamamlanırken, 40°C'ta %31,0 su ile tamamlanmaktadır (Çizelge-5,6).

Bu da çözünme entalpisinin negatif (çözünme ekzotermik) olması ile açıklanabilir. Sıcaklık yükseldikçe aynı miktar polimerin çökmesi için daha az su eklemek gerektiğini ortaya koymaktadır.

#### 4.4. FRAKSİYONLARIN ERİME NOKTALARI

Polimer fraksiyonlarının erime noktaları polarize ışık mikroskopu ile denel işlemler bölümünde (2.3.2) anlatıldığı şekilde alındı ve çizelge-3-6da  $t_m^{\circ\text{C}}(\text{mik})$  başlığı altında verildi. DSC diyagramlarından elde edilen erime noktaları da,  $t_m^{\circ\text{C}}(\text{DSC})$  başlığı altında karşılaştırmak amacıyla yan yana verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde her iki yöntemle elde edilen erime noktaları  $\pm 3^{\circ\text{C}}$  farkla uyum içinde olduğu gözlenmektedir. Çizelge-3,5,6'de polarize ışık mikroskopu ile elde edilen bazı erime noktalarının DSC diyagramlarından elde edilen erime noktalarından daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni polarize ışık mikroskopunda tüm kristallerin görüntüsünün kayıp olduğu sıcaklık erime noktası olarak alınmıştır. DSC diyagramlarında tek pikli olanların en keskin pik ucunun denk geldiği sıcaklık erime noktası olarak alınmıştır. Birden fazla pikli diyagramlarda erime noktası denel işlemler bölümünde (3.3) anlatıldığı şekilde hesaplanmıştır ( $t_m^{\circ\text{C}}(\text{DSC})$ ).

Fakat her iki erime sıcaklığı karşılaştırıldığında aralarında ufak farklar olmakla birlikte her ikisinin paralel gittiği gözlenmektedir. Her iki yöntemle elde edilen erime noktaları incelendiğinde düzenli olarak azalmadığı ve iniş çıkışlar gösterdiği görülmektedir.

Bu fraksiyonlandırma yöntemiyle eğer çökme molekül düzenine (taktisite) göre olsaydı, molekül düzeni daha iyi olan dolayısı ile yüksek erime noktalı fraksiyonlar molekül ağırlığından bağımsız olarak önce çökecek ve erime noktaları yukarıdan aşağıya doğru düzenli bir şekilde azalacaktır. Örneğin, P fraksiyonlarından  $P_1$  ile  $P_9$  karşılaştırılırsa, her ikisinin hemen hemen aynı erime noktasına sahip olduğu, buna karşılık  $P_1$ 'in molekül ağırlığı 312.000 iken  $P_9$ 'unki ise sadece 35.000 dir. (çizelge-3)

Benzer özellikler Polimer-II'nin L fraksiyonlarında da gözlenmektedir.

L<sub>1</sub>'in erime noktası 54, L<sub>9</sub>'unki ise 56 °C dir. Halbuki molekül ağırlıklarına bakarsak L<sub>1</sub>'in 495.000. L<sub>9</sub> 'un ise 17.000 dir. Bu da bize molekül düzeninin çökme üzerinde etkili olmadığı ve çökmenin tamamen molekül ağırlığına göre olduğu açıkça göstermektedir. (çizelge-6)

#### 4.5. FRAKSİYONLARIN MOLEKÜL AĞIRLIKLARI

Poli(propilen oksit) polimerlerin molekül ağırlığına göre çöktüğünü gösteren Çolak'ın (27) çalışması dışında literatürde önemli bir çalışmaya rastlanmamaktadır. Oysa molekül düzenine göre çöktüğünü kanıtlayan önemli çalışmalar mevcuttur.(45,46,65) Bu çalışmada ise gerek 40°C de gerekse 70°C de her iki polimer örneğinde (Polimer-I, Polimer-II) artan su miktarlarına karşılık çöken fraksiyonların molekül ağırlıklarının düştüğü, çizelgelerde gözlenmektedir. Alınan tüm fraksiyonlarda istisnasız olarak bu durum görülmektedir. Bu da bize eklenen su miktarının artması ile çözücünün çözme gücünün azaldığı ve çökmenin kristallenme şeklinde değil, büyük molekül ağırlıklı moleküllerin çözünmemesi nedeni ile daha önce çöktüğü ve buna dayanarak bu yöntemle poli(propilen oksit) polimerlerinin molekül ağırlığına göre fraksiyonlandırılacağı önerilebilir.

## KAYNAKLAR

1. Staudinger, H. Ber 53. B. 1073 (1920); *Helv: Chem. Acta* **8**, 67 (1925)
2. Carothers, W.H., *J Am. Chem. Soc.* **51**, 2545 (1929)
3. Huggins, M.L., Corradini, D., Desreux, V., Kratsky, O. and Mark, H. *J. Polymer Sci.*, **B:6** 257 (1968)
4. Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry" Chap. II, *Cornell Univ. Press, Ithaca New York* (1953)
5. Miller, F.L., "The Structure of Polymers" Chaps. 1-3, 7-8, *Reinhold Book Carp.*, New York (1966)
6. Billmeyer, F.W., Jr., *J. Polymer Sci.*, **C:8** 161 (1965)
7. Morawetz, H., "Macromolecules in Solution" Chaps. IV-VI, *Interscience Publishers, John-Wiley and Sons, Inc.*, New York (1965)
8. Contow, M.J.R., (ed.) "Polymer Fractionation" *Academic Press, Inc.*, New York (1967)
9. Sharples, A., "Introduction to Polymer Crystallization" Chaps. 1-3, 9-10, *St. Martin's Press*, New York (1966)
10. Brandup, J. and Immergut, E.H., (ed.) "Polymer Handbook", pp. III - 32 - 92, *Interscience Publishers, John-Wiley and Sons, Inc.*, New York (1966)
11. Odian, G., "Principles of Polymerization" Chaps. 7-8, *Mc. Graw, Hill Book Company*, New York (1970)
12. Natta, G., *Science*, **142**, 261 (1965)

13. Ziegler, K., *Belgian Patent*, 553, 362 (1954)
14. Price, C. C. and Osgan, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4787 (1956)
15. Pruitt, M.E. and Baggett, J.M., *U. S. Pat.2*, 706 181 (April. 12, 1955)
16. Pruitt, M.E. and Baggett, J.M., *U. S. Pat. 2*, 811, 491 (Oct. 29, 1957)
17. Baggett, J. M. and Pruitt, M.E., *U. S. Pat.2*, 871, 219 (Jan. 27, 1959)
18. Ishida, S. and Murahashi, S., *J. Polymer Sci.*, 40, 571 (1959)
19. Ishida, S., *Bull. Chem. Soc. Japan* 33. 726 (1960)
20. Borkovec, A. B., *U. S. Pat. 2*, 844, 545 (July 22, 1958)
21. Borkovec, A. B., *U. S. Pat. 2*, 861, 962 (Nov. 25, 1958)
22. Colclough, R. O., Gee, G., Hugginson, W.C.E., Jackson, J. B. and Litt, M., *J. Polymer Sci.*, 34, 171 (1959)
23. Borkovec, A. B., *J. Polymer Sci.*, 34, 171 (1959)
24. Borkovec, A.B., *U. S. Pat. 2*, 873, 258 (Feb. 1959)
25. Çolak, N. and Alyürük, K., *Polymer* 30, 1709 (1989)
26. Takrouri, F., "Philosophy Thesis in Chemistry", *Middle East Technical Universty" Ankara* (1991)
27. Çolak, N., "The efficiency of the Pruitt - Baggett catalyst in the stereoregular polimerization of propylene oxide" (*Polimer Bulletin'de baskıda*)

28. Cram, D.J., Copecky, K.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2748 (1959)
29. Furukawa, J., Tsuruta, T., Saegusa, T., Sakata, R., Kakogawa, G., Kawasaki, A. and Harada, I., *J. Chem. Soc., Ind. Chem. Sect.* 62, 1269 (1959)
30. Sakata, R., Tsuruta, T., Saegusa, T. and Furukawa, J., *Chem.*, 40, 64 (1960)
31. Sakata, R., Tsuruta, T., Saegusa, T. and Furukawa J., *J. Chem. Soc. Ind. Chem. Sect.* 63, 1817 (1960)
32. Alyürük, K., M. Sc. Thesis, *Manchester Univ.* Manchester (1967)
33. Barrows, E.T. and Stewart, D.G., *Brit. Pat.* 785, 053 - 229 (1957)
34. Colclough, R.O. and Burgess, A.G., *Soc. Chem. Ind. Monog.* No:20, 60 (1966)
35. Colclough, R.O. and Wilkinson, K., *J. Polymer. Sci.*, Part C, 4, 311 (1964)
36. Wandenberg, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3538 (1961)
37. Amdurski, S., Eden, C. and Feilchenfeld, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23, 133, (1961)
38. Tani, H., Araki, T., Oguni, N. and Uyema, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 173 (1967)
39. Tani, H., Araki, T. and Uyema, N., *Macromolecules*, 7, 153 (1974)
40. Alyürük, K., Doçentlik Tezi, O.D.T.Ü., Ankara (1976)

41. Atay, N., M. Sc. Thesis., M.E.T.U., Ankara (1978)
42. Natta, G., Corradini, P. and Dall, G., *Astu Atti., Acad., Naz, Idncei, Rend.*, 8, 20, 408 (1956)
43. Furukawa, J., *Polymer* 3, 487 (1962)
44. Furunkawa, J., Tsuruta, T., Sakorta, R., Seagusut and Kawasaki, A., *Makromal. Chem.* 32, 90 (1959)
45. Fordham, J. W. L., Cain, G. N. M. ve Alexander, L. E. *J. Polym. Sci.*, 39, 335 (1959)
46. Booth, C., Hugginson, C. E. ve Powell, E, *Polymer* 5, 479 (1964)
47. Price, C. C. and Spector, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2069 (1965)
48. Price, C. C., Spector, G. and Tumolo, A. L., *J. Polym. Sci.*, 5, 407 (1967)
49. Price, C. C. and Tumolo, A. L., *J. Polym. Sci.* 5, 175 (1967)
50. Booth, C., Dodgson, D. V. and Hiller, H. I., *J. Polym Sci.*, 11, 11 (1970)
51. Tani, H., Oguni, N. and Watanabe, S., *Polymer*, 6, 577 (1968)
52. Flory, P.J., *J. Chem. Phys.* 10, 51 (1942)
53. Huggins, M. L., *J. Am. N. Y. Acad. Sci.*, 43, 1 (1942)
54. Huggins, M. L., *J. Am Chem. Soc.*, 64, 1712 (1942)
55. Shultz, A. R., *J. Polym. Sci.*, 11, 93 (1953)

56. Wunderlich, B., James, E.A. and Shu, W.T., *J. Polym. Sci.*, A2, 2759 (1964)
57. Huggins, M. L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43, 1 (1942)
58. Kawai, T. and Keller, A., *J. Polym. Sci.*, B2, 333 (1964)
59. Wijga, P. W. O., Schooten, J. V. and Boerma, J., *Makromol. Chem.*, 36, 115 (1960)
60. Aksoy, S., Altınok, H., Tümtürk, H. and Alyürük, K., *Polymer*, 31, 1142 (1990)
61. Colclough, R. O. and Wilkinson, K., *J. Polym. Sci.*, Part C, 4, 411 (1964)
62. Allen, G., Booth, C. and Jones, M. N., *Polymer*, 5, 257 (1964)
63. Allen, G., Booth, C. and Jones, M. N., *Polymer, Lond.* 5, 195 (1964)
64. Seymour, R. B. and Carrather, C. H., "Polymer Chemistry", Third edition, Chap. Marcel Dekker Inc. New York (1992)
65. Alyürük, K., Özden, T. and Çolak, N., *Polymer* 27, 2009, (1986)



## **ÇİZELGELER**

**Çizelge-1.2 Özellikleri nedeni ile ilgili bölümlerde verilmiştir.**



Çizelge-3: Polimer-I'in 40°C'de elde edilen fraksiyonları

| Fraksiyon | %H <sub>2</sub> O<br>(v/V) | g <sub>i</sub> | %W <sub>i</sub> | %W <sub>top</sub> | t <sub>m</sub> °C<br>(mik) | t <sub>m</sub> °C (DSC) | M <sub>v</sub> x10 <sup>-5</sup> |
|-----------|----------------------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| P1        | 20,5                       | 0,0440         | 9,0             | 9,0               | 65                         | 57                      | 3,12                             |
| P2        | 21,0                       | 0,0690         | 14,2            | 23,2              | 67                         | 61                      | 1,68                             |
| P3        | 21,5                       | 0,1112         | 22,8            | 46,0              | 68                         | 61                      | 1,29                             |
| P4        | 22,0                       | 0,0571         | 11,7            | 57,7              | 66                         | 63                      | 0,95                             |
| P5        | 23,0                       | 0,0529         | 10,9            | 68,6              | 65                         | 59                      | 0,78                             |
| P6        | 23,8                       | 0,0353         | 7,2             | 75,8              | 66                         | 60                      | 0,59                             |
| P7        | 24,8                       | 0,0656         | 13,4            | 89,2              | 66                         | 61                      | 0,42                             |
| P8        | 30,0                       | 0,0254         | 5,2             | 94,4              | 62                         | 62                      | 0,37                             |
| P9        | Artık                      | 0,0271         | 5,6             | 100,0             | 64                         | 62                      | 0,35                             |

Çizelge-4: Polimer-I'in 70°C'ta elde edilen fraksiyonları

| Fraksiyon | %H <sub>2</sub> O<br>(v/V) | g <sub>i</sub> | %W <sub>i</sub> | %W <sub>top</sub> | t <sub>m</sub> °C<br>(mik) | t <sub>m</sub> °C<br>(DSC) | M <sub>v</sub> x10 <sup>-5</sup> |
|-----------|----------------------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| K1        | 19,0                       | 0,0910         | 18,6            | 18,6              | 66                         | -                          | 2,51                             |
| K2        | 19,5                       | 0,0533         | 10,9            | 29,5              | 66                         | -                          | 1,77                             |
| K3        | 20,0                       | 0,0293         | 6,0             | 35,5              | 64                         | -                          | 1,64                             |
| K4        | 21,0                       | 0,0452         | 9,2             | 44,7              | 65                         | -                          | 1,43                             |
| K5        | 22,0                       | 0,0400         | 8,2             | 52,9              | 64                         | -                          | 0,74                             |
| K6        | 23,0                       | 0,1014         | 20,7            | 73,6              | 67                         | -                          | 0,57                             |
| K7        | 24,0                       | 0,0350         | 7,1             | 80,7              | 60                         | -                          | 0,46                             |
| K8        | Artık                      | 0,0943         | 19,3            | 100,0             | 58                         | -                          | 0,12                             |

Çizelge-5: Polimer-II'nin 40°C'ta elde edilen fraksiyonları

| Fraksiyon | %H <sub>2</sub> O<br>(v/V) | g <sub>i</sub> | %W <sub>i</sub> | %W <sub>ton</sub> | t <sub>m</sub> °C<br>(mik) | t <sub>m</sub> °C (osc) | M <sub>v</sub> ×10 <sup>-5</sup> |
|-----------|----------------------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| F1        | 15                         | 0,0132         | 2,0             | 2,0               | 61                         | -                       | 47,2                             |
| F2        | 21                         | 0,0338         | 5,1             | 7,1               | 58                         | 58                      | 44,4                             |
| F3        | 21,5                       | 0,1549         | 23,2            | 30,3              | 60                         | 62                      | 26,6                             |
| F4        | 22,3                       | 0,1771         | 26,6            | 56,9              | 62                         | 62                      | 19,5                             |
| F5        | 23,0                       | 0,0622         | 9,3             | 66,2              | 59                         | 61                      | 18,4                             |
| F6        | 23,4                       | 0,0463         | 6,9             | 73,2              | 55                         | 60                      | 15,7                             |
| F7        | 26                         | 0,0604         | 9,1             | 82,2              | 60                         | 58                      | 9,3                              |
| F8        | 31,0                       | 0,0557         | 8,4             | 90,6              | 55                         | 62                      | 6,3                              |
| F9        | Artık                      | 0,0631         | 9,4             | 100,0             | 57                         | -                       | 1,3                              |

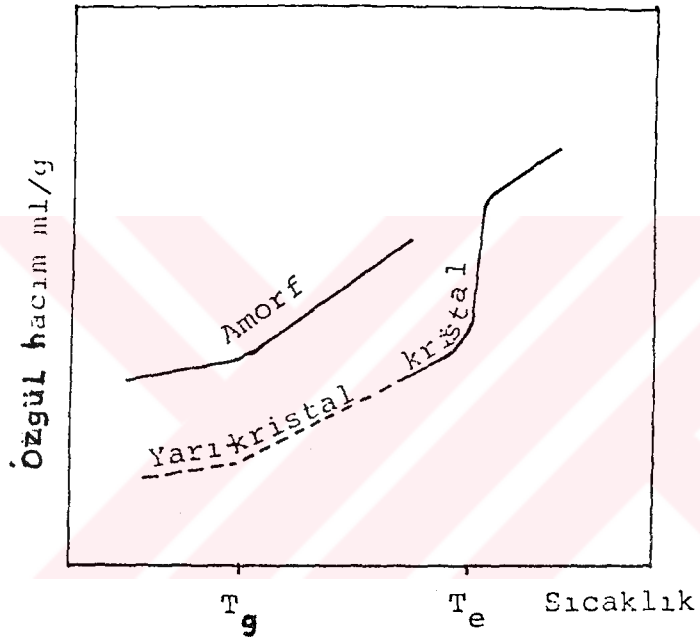
Çizelge-6: Polimer-II'nin 70°C'ta elde edilen fraksiyonları

| Fraksiyon | %H <sub>2</sub> O<br>(v/v) | g <sub>i</sub> | %W <sub>i</sub> | %W <sub>ton</sub> | t <sub>m</sub> °C<br>(mik) | t <sub>m</sub> °C (DSC) | M <sub>v</sub> x10 <sup>-5</sup> |
|-----------|----------------------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| L1        | 15,0                       | 0,0604         | 9,4             | 9,4               | 54                         | -                       | 49,5                             |
| L2        | 17,5                       | 0,0823         | 12,8            | 22,2              | 56                         | 61                      | 34,0                             |
| L3        | 18,5                       | 0,0336         | 5,2             | 27,4              | 60                         | 63                      | 22,9                             |
| L4        | 18,8                       | 0,0667         | 10,4            | 37,8              | 57                         | -                       | 18,5                             |
| L5        | 19,3                       | 0,1103         | 17,2            | 55,0              | 58                         | 61                      | 15,3                             |
| L6        | 19,8                       | 0,0713         | 11,1            | 66,1              | 61                         | 61                      | 7,8                              |
| L7        | 20,3                       | 0,0773         | 12,0            | 78,0              | 60                         | 59                      | 6,7                              |
| L8        | 23,5                       | 0,0794         | 12,4            | 90,4              | 60                         | 58                      | 4,7                              |
| L9        | Artık                      | 0,0614         | 9,6             | 100,0             | 56                         | 58                      | 1,7                              |

## ŒEKİLLER

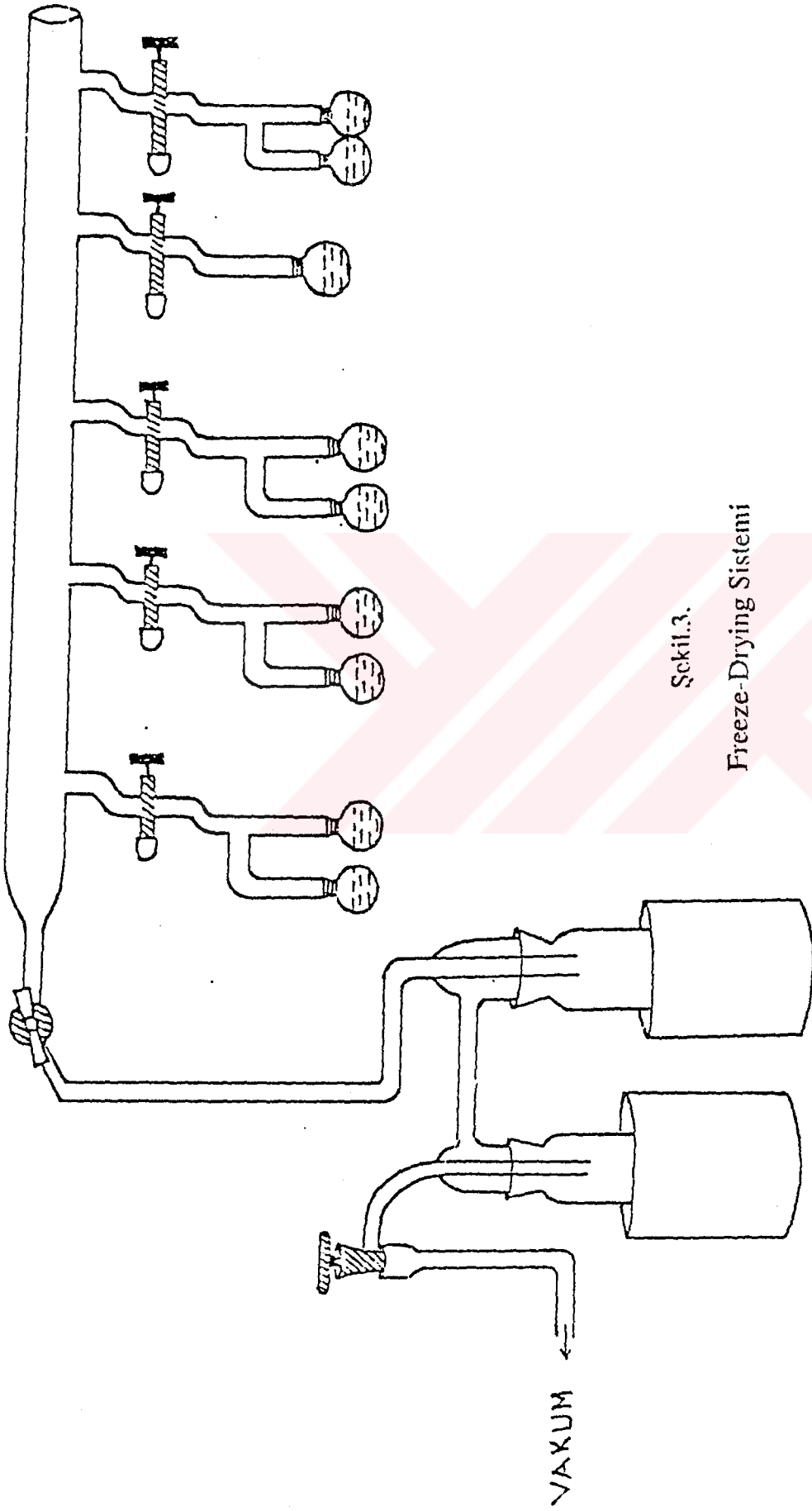
Œekil-2 Özelliği nedeni ile ilgili bölümde verilmiŒtir.





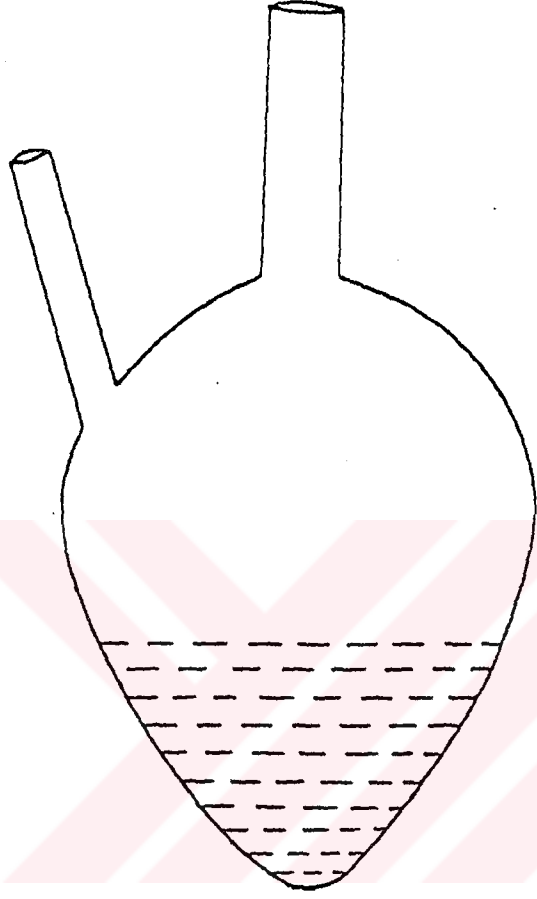
ŞEKİL-1

$T_e$  ve  $T_g$ 'NİN ÖZGÜL HACIM İLE DEĞİŞİMİ



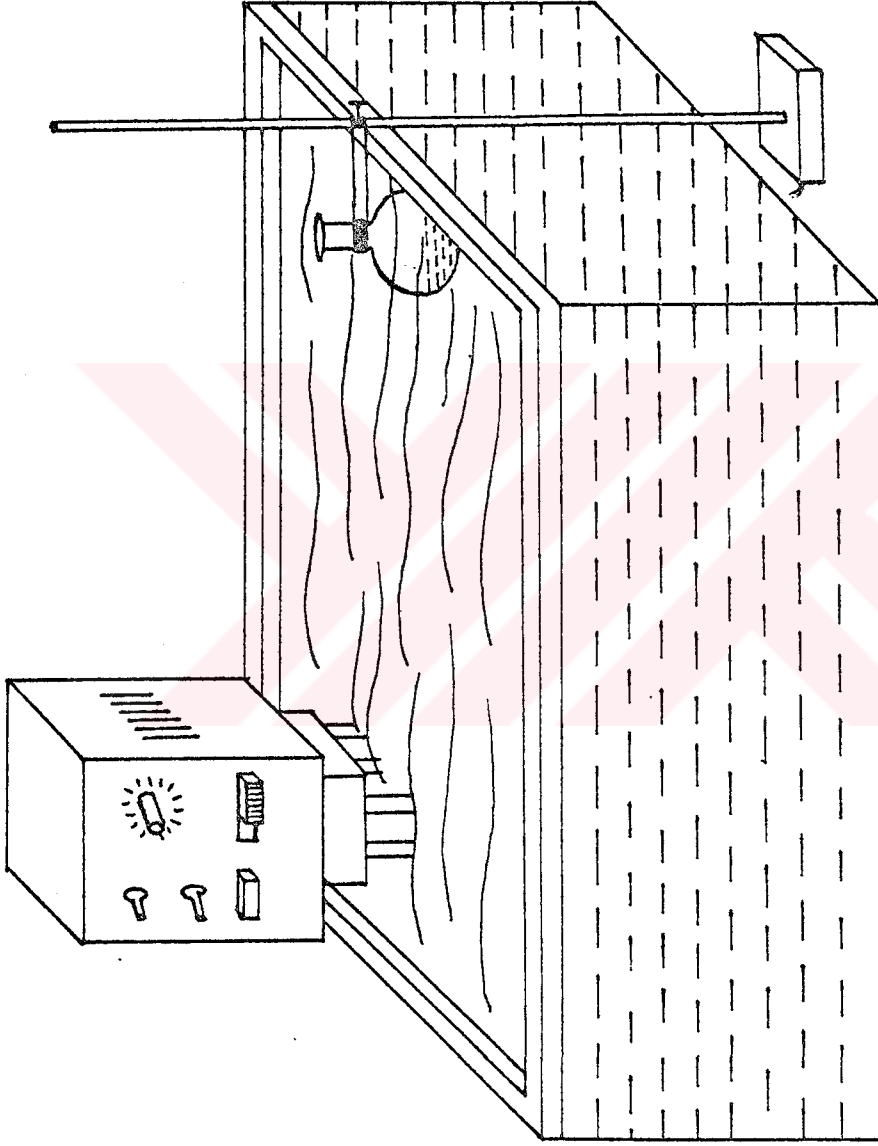
Şekil.3.  
Freeze-Drying Sistemi





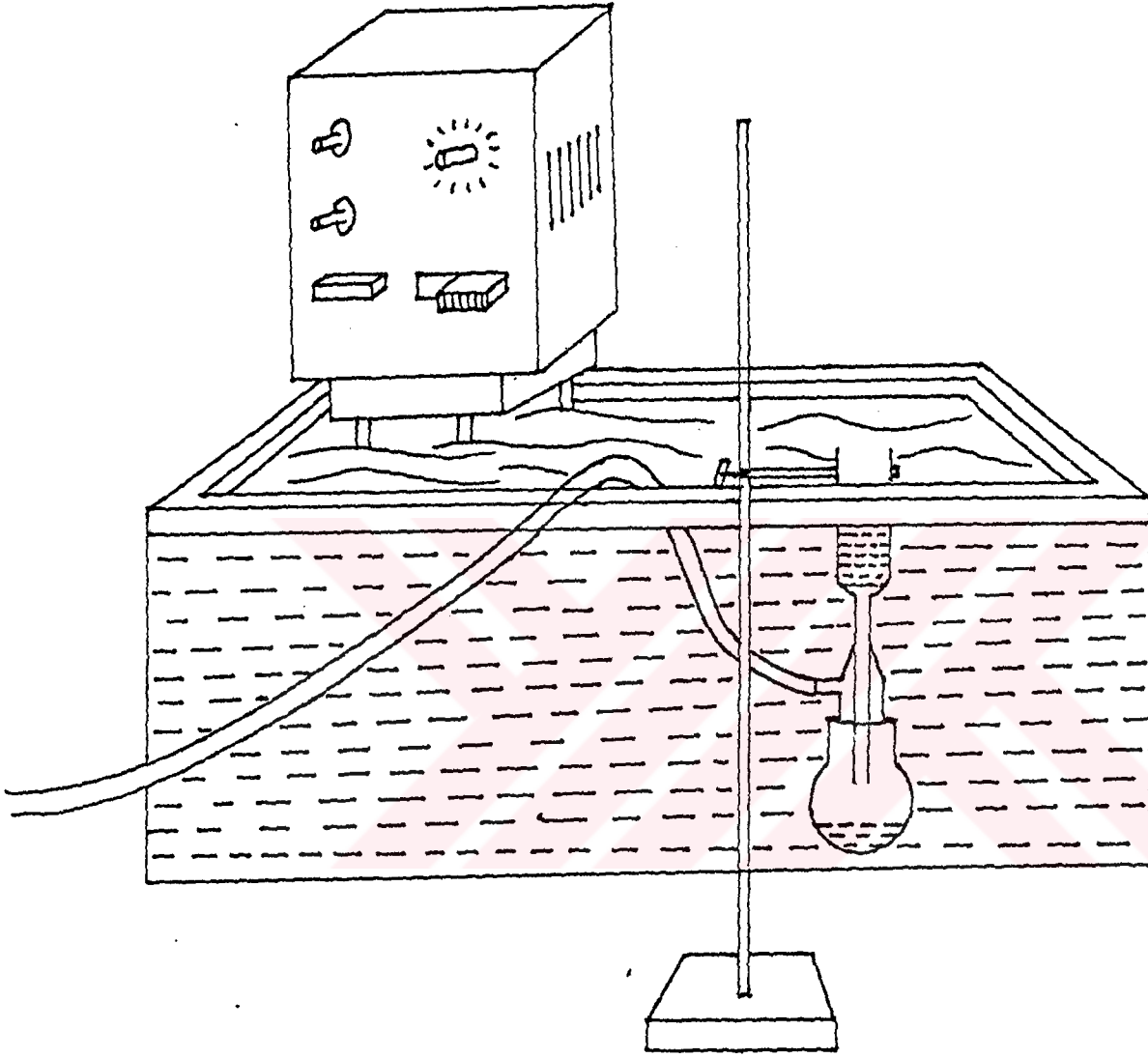
Şekil.4

Dibi konikleştirilmiş balon



Şekil. 5.

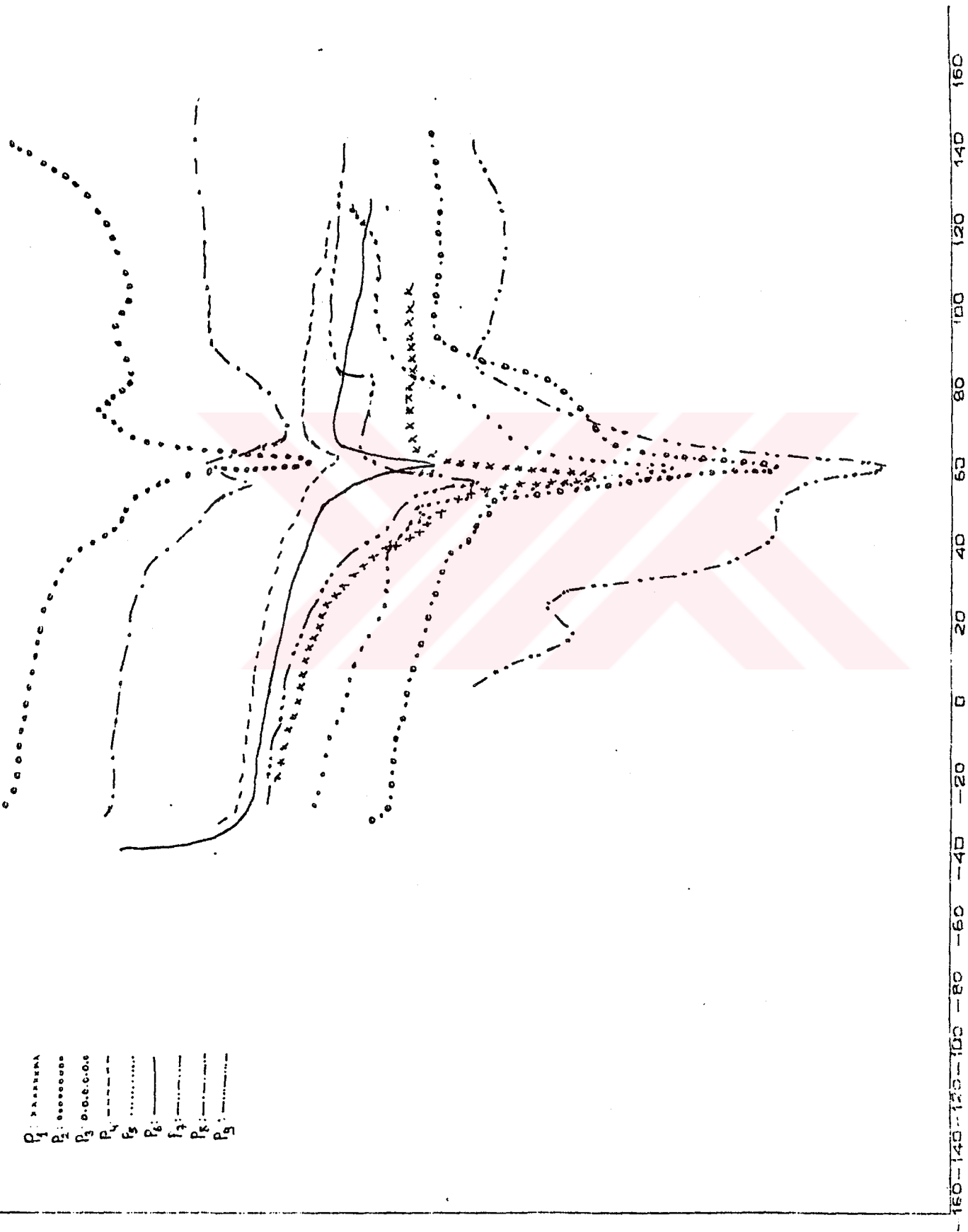
24 saat süreyle çözeltilim bekletildiği su banyosu



Şekil.6.

Süzme işleminin yapıldığı su banyosu

- P<sub>1</sub> - - - - -
- P<sub>2</sub> - - - - -
- P<sub>3</sub> - - - - -
- P<sub>4</sub> - - - - -
- P<sub>5</sub> - - - - -
- P<sub>6</sub> - - - - -
- P<sub>7</sub> - - - - -
- P<sub>8</sub> - - - - -
- P<sub>9</sub> - - - - -



Şifreli Polimerlerin 100°C'ye kadar ısıtılarak DSC ölçümleri

## ÖZGEÇMİŞ

01.09.1963 tarihinde Adıyaman Karıcık köyünde doğdum. İlkokulu Karıcık köyünde okudum. Ortaokul ve liseyi parasız yatılı olarak Muğla Turgut Reis Lisesi'nde okudum. 1981-1982 öğretim yılında girdiğim ÖSYM sınavlarında D.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim dalı'nı kazandım. 1986 yılında okulu bitirdikten sonra 01.27.1987'de Milli Eğitim Bakanlığı tarafından Elazığ Teknik Lise ve Endüstri Meslek Lisesi'ne Kimya Öğretmeni olarak atandım. 1989 yılında D.Ü. Rektörlüğü'nün açmış olduğu Araştırma Görevlisi sınavına katılarak ve 04.06.1990 tarihinde D.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Halen bu görevimi yürütmekteyim.

Abuzer AKGÜN

T.C. YÜSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ