

**MONOMER VE ÇEŞİTLİ ÇÖZELTİ ORTAMLARINDAKİ  
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİN POLİMERLEŞMEYE ETKİSİ**

**Mehmet Cebe**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Danışman : Prof. Dr. Cemil Öğretir**

**Eylül - 1988**

Mehmet Cebe'nin DOKTORA TEZİ olarak hazırladığı "Monomer ve Çeşitli Çözelti Ortamlarındaki Fizikokimyasal Özelliklerin Polimerleşmeye Etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmenliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

19. / 09 / 1988

Başkan : Prof. Dr. Cemil Öğretir

Üye : Doç. Dr. Selim Bilgiç

Üye : Doç. Dr. Eyüp Özdemir

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 20 EYLÜL 1988 gün ve 187/1 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA  
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. MOLEKÜSEL SİSTEMLERİN KİMYASAL REAKTİVİTELERİ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİN REAKTİVİTE İLE İLGİSİ ..	7
2.1. Molekülisel Sistemlerde Kimyasal Bağların Oluşumu ve Molekülisel Kararlılık .....	7
2.2. Molekülisel Yapıların Kimyasal Özelliklerinin M.O. Yöntemiyle Belirlenmesi .....	12
2.2.1. H.M.O. ile molekülisel sistemlerin elektronik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi .....	15
2.2.2. Molekülisel sistemlerin rezonans enerjileri ve kimyasal kararlılığa etkileri .....	19
2.2.3. Molekülisel sistemlerin konformasyonel yapıları ve zayıf enerjili bağların oluşumu .....	23
2.3. Monomer ve Polimer Sistemlerin Değişik Fiziksel Ortamlardaki Fizikokimyasal Davranışları .....	28
2.3.1. Monomer ve polimer çözeltilerde yoğunluğun fiziksel koşullara göre değişiminin irdelenmesi .....	29
2.3.2. Çözelti fazlarında kırma indisinin bağlı olduğu etmenler .....	32
2.3.3. Monomer ve polimer çözelti sistemlerinde spektroskopik özellikler .....	36
2.3.4. Değişik boyutlarda molekülisel bileşik içeren çözeltilerde viskozite ve osmotik basınç değişimi ..	45
2.3.5. Polimer sistemlerin mol tartıları ve fizikokimyasal özelliklere göre değişimi .....	56

## İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.3.6. Polimerleşme reaksiyonunda temel fizikokimyasal parametreler ve belirlenmesinde kullanılan regresyon ifadeleri .....	59
3. DENEYSEL İŞLEMLER VE SONUÇLAR .....	64
3.1. Deneysel İşlemlerde Kullanılan Monomer, Yöntem ve Aygıtlar .....	64
3.1.1. Deneysel işlemlerdeki monomer ve diğer temel kimyasal eczalar .....	64
3.1.2. Monomer çözeltileri üzerinde uygulanan değişik fizikokimyasal yöntem ve aygıtların tanımı .....	65
3.2. Molekülisel Orbital Yöntemiyle Monomerlerin Molekülisel Yapıların Analizi ve Bulunan Sonuçlar .....	73
3.2.1. Maleik anhidrit monomerine ilişkin H.M.O. yöntemiyle gerçekleştirilen molekülisel yapı analiz sonuçları .....	73
3.2.2. Diğer monomerlerle ilgili H.M.O. analiz sonuçları	80
3.2.3. Monomerlerin homopolimer zincir içindeki dimer birimin H.M.O. yardımıyla elektronik ve moloküler özelliklerindeki değişimin incelenmesi .....	85
3.2.4. Kopolimer sistemde iki ayrı monomerin oluşturduğu polimer zincir birimlerinin H.M.O. yöntemiyle analizi .....	92
3.3. Monomerlerin Çözelti Ortamlarında Gösterdikleri Bazı Fizikokimyasal ve Termodinamik Özellikler .....	98
3.4 Monomerlerin Değişik Deneysel Koşullarda Oluşturdukları Homopolimer ve Kopolimer Reaksiyonları .....	128
4. TARTIŞMA .....	134
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	143
ÖZGEÇMİŞ	

## ÖZET

Bu çalışmada, farklı reaktivelerde polimerleşme gösteren beş monomerin, ilk aşamada kuantum kimyası yöntemleriyle ayrıntılı analizleri gerçekleştirilmiştir. Monomer olarak birbirinin izomeri olan fümarik asit ve maleik asit (deneysel işlemlere maleik ahidrit olarak sokulmuştur.) seçilmiştir. Diğer monomerler vinilasetat, bütillakrilat ve stirendir.

Fümarik asit ve maleik anhidritin suda, diğer moleküllerin ise etil alkolde yeterli ölçüde çözünmeleri gözönüne alınarak, değişik konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde ortaya çıkan zayıf enerjili fiziksel bağların varlığı, üç temel fizikokimyasal yöntem durumundaki yoğunluk, viskozite ve kırma indisi ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Etkileşimlerin değişimi, her monomer çözelti için sıcaklık ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak belirlenmiş ve fizikokimyasal büyüklüklerin regresyon ifadeleri türetilmiştir. Monomer çözeltilerdeki etkileşimlerin varlığı ayrıca I.R. ve U.V + görünür bölgedeki spektrofotometrik ölçümlerle de incelenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, vinilasetat, bütillakrilat ve stiren monomerlerinin gerek kendi molekülleri ile gerekse fümarik asit ve maleik anhidrit monomerleriyle, değişik fiziksel koşullardaki polimerleşme hızları kıyaslanmıştır. Ortaya çıkan polimerlerin mol tartıları osmometrik yöntemle belirlenmiştir. Monomerlerin molekül yapılarıyla, polimerleşme özellikleri arasındaki bağımlılık deneysel ve teorik bulgular yardımıyla irdelenmiştir.

## SUMMARY

In this study, five monomers having polymerisation properties at different reactivities have been investigated theoretically by quantum chemical methods. Fumaric acid and maleic acid (used as maleic anhydride experimentally) monomers which were isomers of each other were chosen to study. Other monomers were vinylacetate, buthylacrylate and styrene.

Fumaric acid and maleic anhydride are water soluble whereas the other monomers are soluble in ethanol. Their solutions with different concentrations were prepared. The density, viscosity and refractive indices measurements have shown the existence of low energetic physical bonds in solutions. The variation of interactions for every monomer solutions was studied as a function of temperature and concentration, then the regression expressions of physicochemical quantities were derived.

Additionally, the interactions in the monomer solutions were discussed with the aid of infrared and UV-visible spectrophotometric measurements.

At the end of the study, the polymerisation rates of vinylacetate, styrene and buthylacrylate monomers, among themselves and also maleic anhydride and fumaric acid, were compared in different physical conditions. The molecular weights of the formed polymers were determined by osmometric method. The relation of molecular structures of monomers with the polymerisation properties was studied with the aid of experimental and theoretical data.

## TEŞEKKÜR

Başta çalışmanın yürütülmesinde her türlü destek ve yardımını esirgemeyen Danışman Hocam Prof. Dr. Cemil Öğretir'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sanayi üretimi yanında, polimer kimyasıyla ilgili Araştırma Laboratuvarlarıyla, Bilimsel Araştırmaya yönelik çaba gösteren, Bursa Sanayi Bölgesi'nde kurulmuş MAGMA polimer Sanayi'nin sahibi Kimyager Sayın Zeki İpek ile Araştırma Kimyageri Sayın Melih Argun'a, kendi ilgi alanlarına giren ve irdelenmesinde yarar gördükleri konular arasından seçtiğimiz bu çalışmamızın, deneysel kesiminde gerekli olan her türlü olanağı sağlamalarından dolayı şükranlarımı sunar, çalışmamız sonuçlarının kurumlarına katkı göstermesini dilerim.

Ayrıca çalışmamızın değişik kademelerinde zaman zaman kıymetli görüşlerinden yararlandığım U. Ü. Kimya Bölümü Öğ. Üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa Cebe'ye ve tezin yazım ve çizim işlerini titizlikle yürüten Sayın Metin Akalın'a da teşekkür ederim.

Yüksek Kimyager

Mehmet Cebe

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Su molekülünün hibrit orbitalleriyle molekül sel ve iyonik yapılarının genel görünümü .....	9
2.2. Hibrit orbitallerinin genel görünüşü .....	9
2.3. Atomlar arası uzaklığa (R) bağımlı olarak L.C.A.O. enerjisinin değişimi .....	22
2.4. Etilen molekülüyle $CH_2^-$ grubunun kimyasal etkileşimi .....	22
2.5. $C_nH_n$ türünde sıklık ve düzlemsel moleküllerde $\pi$ orbitallerinin elektronik konfigürasyonları ve enerji düzeyleri	23
2.6. X - H kimyasal bağıyla Y gibi elektron yoğunluğu daha yüksek atom arasında ortaya çıkan hidrojen bağının şematik görünümü .....	26
2.7. Polistirenin oluşum reaksiyon koşullarına bağımlı olarak benimsediği istatistiksel ağırlıklı üç farklı geometrik düzenlenme biçimi .....	29
2.8. Farklı yapıdaki molekül sel orbitallerinin bağ ve antibağ türleri arasındaki elektronik geçiş enerjilerinin nitel yönden karşılaştırılması .....	37
2.9. Molekül sel spektroskopide absorpsiyon pikindeki temel kavramlar .....	39
2.10. Elektronik geçişlerin beraberinde gerçekleşen titreşim ve dönme uyarılma hareketlerinin şematik görünümü .....	40
2.11. Kimyasal bağın potansiyel enerji eğrisi .....	42
2.12. $D_{5h}$ simetri grubuna ilişkin $C_5H_5^-$ iyonunun değişik simetri elemanlarının gösterilmesi .....	43
2.13. Sıvı tabakalarının kopiler sistemdeki akış modeli .....	45
2.14. $0 \leq r \leq R$ tanım bölgesinde kapilerdeki akışkanlıkla ilgili temel hidrodinamik büyüklüklerinin değişimi .....	46
2.15. U tipi kapiler viskozimetre .....	49
2.16. Polimerizasyon derecesi X büyüklüğünün polimerin E türü fizikokimyasal özelliğine bağımlı olarak değişmesi .....	58
2.17. Kütle dağılım integral değerinin $X_{\eta}$ viskozimetre büyüklüğüne göre değişimi .....	58



## ŞEKİLLER (devam)

Sayfa

- 3.20. Stirenin üç ayrı konsantrasyonlu etil alkollü çözeltilisinde viskozitenin sıcaklıkla değişimi,  $\eta = f(t)$  ..... 106
- 3.21. Bütilakrilatın üç ayrı konsantrasyonlu etil alkollü çözeltilisinde kırma indisinin sıcaklıkla değişimi,  $n_D = f(t)$  . 107
- 3.22. Maleik anhidritin üç ayrı sıcaklıkta sulu çözeltilisinde viskozite katsayısının konsantrasyonla değişimi ..... 113
- 3.23. Fümarik asitin üç ayrı sıcaklıkta sulu çözeltilisinde viskozite katsayısının konsantrasyonla değişimi ..... 114
- 3.24. Vinilasetatın üç ayrı sıcaklıktaki etil alkollü çözeltilisinde kırma indisinin konsantrasyonla değişimi ..... 116
- 3.25. Stirenin üç ayrı sıcaklıkta etil alkollü çözeltilisinde viskozitenin konsantrasyonla değişimi ..... 116
- 3.26. Bütilakrilatın üç ayrı sıcaklıkta etil alkollü çözeltilisinde yoğunluğun konsantrasyonla değişimi ..... 117
- 3.27. Katı fazdaki maleik anhidritin KBr ile hazırlanan örneğinden alınan I.R. spektrumu ..... 121
- 3.28. Katı fazdaki fümarik asitin KBr ile hazırlanan örneğinden alınan I.R. spektrumu ..... 122
- 3.29. 50 molar bütilakrilatın etil alkollü çözeltilisine ait  $1400 \text{ cm}^{-1} \leq \nu \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında seçilmiş absorbsiyon spektrumu pikleri ..... 124
- 3.30. Stiren-etil alkol ve bütilakrilat-etil alkol çözeltililerinde iki monomerin U.V.+görünür bölgedeki uyarılma enerjilerine karşı gelen maksimum absorbsiyon dalgaboyunda  $\% A = f(C)$  değişim eğrileri ..... 126
- 3.31. Monomerlerin ortak grubu - C = O için temel elektronik durumda hesaplanan  $P_{rs}$  büyüklükleri ile I.R. spektrofotometresinde  $10^{-4}$  M konsantrasyonlu etil alkollü çözeltilerde belirlenen gerilme-titreşim dalgasayıları  $\bar{\nu}$  arasındaki bağımlılık ..... 127
- 3.32. Monomerlerin hesaplanan elektronik geçiş enerjili  $E_{tranz.}$  ile  $10^{-4}$  M etil alkollü çözeltilerinin ölçülen elektronik uyarılma absorbsiyon dalgaboyları  $\lambda_{max.}$  arasındaki ilişki .. 127

## ŞEKİLLER (devam)

Sayfa

- 3.33. Maleik anhidrit ve fümariik asitin E-29 iyonik olmayan emülgatörü beraberinde vinilasetat monomerleri ile verdiği kopolimerlere ait  $\eta = f(t)$  değişimi.  $T = 273.15 + 80.10 \text{ }^\circ\text{K}$  ..... 130
- 3.34. Maleik anhidrit ve fümariik asitin E-25 iyonik olmayan emülgatörü beraberinde bütilakrilat monomerleri ile verdiği kopolimerlere ait  $\eta = f(t)$  değişimi.  $T = 273.15 + 84.6 \text{ }^\circ\text{K}$ . ..... 131
- 4.1. Monomerlerin homopolimer reaksiyonları ile ilgili olarak, Arrhenius bölgesinde elde edilen deneysel A aktivasyon enerjileri ile H.M.O. analizi sonucunda belirlenen  $E_R$  rezonans enerjileri arasındaki değişim eğrisi,  $E = f(E_R)$ .. ..... 135
- 4.2. Fümariik asit-diğer monomer yapısındaki zincir biriminin  $E_R$  rezonans enerjileriyle, üç ayrı kopolimer reaksiyonun E aktivasyon enerjisi arasındaki değişim eğrisi ..... 136
- 4.3. Bütilakrilat-etil alkol arasındaki fiziksel etkileşmenin  $n_D^2 = f(N_1)$  değişim eğrisinden gözlenmesi ..... 139
- 4.4. Vinilasetat-etil alkol arasındaki fiziksel etkileşmenin  $n_D^2 = f(N_1)$  değişim eğrisinden gözlenmesi ..... 140

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. H.M.O. Molekül sel orbital yönteminde, molekül sel sistemlerin yapı analizlerinde kullanılan Pullman parametreleri .....	16
2.2 Heteroatomların lokalize bağ enerjilerinin Basit Hückel parametreleri .....	21
3.1. Maleik anhidrit molekül ünün sekuler determinantı .....	74
3.2. Maleik anhidrit molekül ünün dört farklı elektronik konfigürasyonuyla ilgili atomik elektron yoğunlukları .....	76
3.3. Maleik anhidrit molekül ünün, farklı elektronik konfigürasyonlarıyla ilgili olarak hesaplanan $q_r$ net elektronik yük büyüklükleri .....	76
3.4. Maleik anhidrit molekül ünün dört ayrı elektronik konfigürasyonuyla ilgili olarak hesaplanmış $P_{rs}$ bağ mertebesi büyüklükleri .....	77
3.5. Maleik molekül ünündeki H.M.O. yöntemi yardımıyla hesaplanan $d_{rs}$ bağ uzunlukları .....	77
3.6. Maleik anhidrit molekül ünündeki H.M.O. yöntemi yardımıyla her atom için hesaplanan $F_r$ serbest valans büyüklükleri .....	78
3.7. Vinilasetat molekül ünün elektron yoğunlukları ve bağ mertebesi büyüklükleri .....	81
3.8 Büt ilakrilat molekül ünün temel elektronik durumuna ait elektron yoğunlukları ve bağ mertebesi büyüklükleri .....	82
3.9. Stiren molekül ünün elektronik yapısıyla ilgili bağ mertebesi ve elektron yoğunluğu büyüklükleri .....	83
3.10. Fümarik asit molekül ünün $ED_r$ ve $P_{rs}$ büyüklükleri .....	85
3.11. Vinilasetat dimerinin atomik elektron yoğunlukları $ED_r$ ve bağ mertebesi büyüklükleri .....	86
3.12. Stiren dimerinin temel elektronik durumda, elektron yoğunluk ve bağ mertebesi büyüklükleri .....	88
3.13. Büt ilakrilat dimerinin H.M.O. analizleri uyarınca belirlenen elektron yoğunluğu ve bağ mertebesi büyüklükleri .....	90
3.14. Fümarik asit dimerinin temel elektronik durumuna ilişkin olarak hesaplanan elektronik yoğunluğu ve bağ mertebesi büyüklükleri	92

## ÇİZELGELER (devam)

Sayfa

3.15. Fümarik asit - stiren molekül sel sistemin H.M.O. yöntemince hesapladığımız elektron yoğunluğu bağ mertebesi büyüklükleri	94
3.16. Fümarik asit - büt il akrilat molekül sel zincir kesiminde H.M.O. yöntemiyle hesaplanan $ED_r$ ve $P_{rs}$ büyüklükleri .....	96
3.17. Fümarik asit - vinilasetat molekül sel sistemiyle ilgili olarak molekül sel sistemdeki atomik grupların elektron yoğunluğu ve kimyasal bağ mertebeleri için belirlenen büyüklükleri .....	97
3.18. Fümarik asit + su çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda $C(M)$ , $t^\circ$ sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi .....	99
3.19. Stiren + etil alkol çözeltisinde, yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda $C(M)$ , $t^\circ$ sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi .....	100
3.20. Büt il akrilat + etil alkol çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda $C(M)$ , $t^\circ$ sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi .....	101
3.21. Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda $C(M)$ , $t^\circ$ sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi .....	102
3.22. Maleik anhidrit + su çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda $C(M)$ , $t^\circ$ sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi .....	103
3.23. Fümarik asit + su çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda $t$ , $C(M)$ konsantrasyonun fonksiyonu olarak değişimi .....	108
3.24. Stiren + etil alkol çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda $t$ , $C(M)$ konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi .....	109
3.25. Büt il akrilat + etil alkol çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda $t$ , $C(M)$ konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi .....	110
3.26. Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda $t$ , $C(M)$ konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi .....	111

## ÇİZELGELER (devam)

Sayfa

3.27. Maleik anhidrit + su çözeltisinde yoğunluk, vizkozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda $t$ , $C(M)$ konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi .....	112
3.28. Monomer çözeltisinde farklı konsantrasyonlar için akışkanlığı karakterize eden termodinamik büyüklükler .....	118
3.29. Monomer çözeltilerinin 25 °C sıcaklıkta % A = f(C) değişim doğrusal model ifadeleri .....	125
3.30. Beş ayrı monomerin $K_2S_2O_8$ yardımıyla radikal türdeki homopolimerleşme reaksiyonlarda elde edilen Arrhenius bölgesindeki E aktivasyon enerjisi, reaksiyonun hızını artırmadaki maksimal sıcaklık ve reaksiyon için gerekli minimal başlatıcı miktarları .....	130
3.31. Kopolimerleşme reaksiyonlarında polimerleşme hızını belirleyici $\eta = f(t)$ regresyon ifadeleri .....	132
3.32. Polimerleşme reaksiyonlarında elde edilen polimerlerle ilgili değişik fizikokimyasal karakteristikler .....	133

## SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
$\underline{A}$	Hibrit orbitallerde katsayılar determinanı
$a_i$	Hibrit orbitali dalga fonksiyonu katsayısı
C	Konsantrasyon, mol/l
$c_{ir}$	Atomik orbital dalga fonksiyonu katsayısı
$d_{rs}$	r. ve s. atomlar arası bağ uzunluğu
E	Enerji özdeğeri
$ED_r$	Elektron yoğunluğu
$E_R$	Rezonans enerjisi
$E_r$	Dönme enerjisi
$E_v$	Titreşim enerjisi
$E_{tranz.}$	Tranzisyon enerjisi
e	Elektron yükü $4.8 \times 10^{-10}$ esyb.
$F_r$	Serbest valans
$\Delta F$	Serbest enerji değişimi, kcal.
$\hat{H}$	Hamilton işlemcisi
$\Delta H$	Entalpi değişimi, kcal.
$h_{rs}$	Rezonans integrali
I	Eylemsizlik momenti
d	Dönme kuantum sayısı
k	Reaksiyon hız sabiti
M	Mol tartısı
$m_j$	Elektron kütlesi
N	Avagadro sayısı ve birim hacimdeki tanecik sayısı
$N_r$	Toplam bağ mertebesi büyüklüğü
$\tilde{n}$	Kırma indisi
$n_D$	Sodyumun D-çizgisine göre kırma indisi
$\underline{P}$	Polarizasyon
p	Basınç, atm.
$P_{rs}$	Bağ mertebesi
Q	Tranzisyon geçiş momenti
q	Akışkana ait debi
$q_r$	Net elektronik yük yoğunluğu

Kısaltmalar

B.A.S.F.	Badische Anilin Sodefabrik
C.N.D.O.	Complete Neglect of Differential Overlap
E.N.	Ergime noktası
E.K.K.Y.	En küçük kareler yöntemi
E.O.	Emülgatörde etilen oksit oranı
E-n	Emülgatörde kod numarası
H.M.O.	Hückel Molekülseel Orbital
J.U.P.A.C.	Internationel Union of Pure Application Chemistry
I.R.	Infrared
K.N.	Kaynama noktası
L.C.A.O.	Lineer Combination of Atomics Orbitals
M.I.N.D.O.	Middle Intermediate Neglecs of Differential Overlap
M.O.	Molekülseel orbital
P.C.I.L.O.	Pertürbative Configüration Interaction Using Localised Orbitals
PK-80	Potasyum peroksidisülfat, başlatıcı
S.D.	Saflik derecesi

## SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

Simgeler    Açıklama

$R_M$	Molar kırma
$r_1$ ve $r_2$	Monomerlerin reaktiflik oranları
$r_A, r_B$	Atomik bağ yarıçapı
$\Delta S$	Entropi değişimi, cal/derece
$S_{rs}$	Girişim integrali
$\hat{T}$	Kinetik enerji işlemcisi
$t_i$	Hibrit orbital vektörü
$t^\circ$	Sıcaklık, °C
$V$	Hacim büyüklüğü, cm <sup>3</sup>
$\Delta V$	Hacim değişimi
$V_a$	Van der Waals çekim enerjisi
$V_{es}$	Elektrostatik etkileşim potansiyel enerjisi
$V_{hb}$	Hidrojen bağ enerjisi
$V_r$	Van der Waals itme enerjisi
$v$	Titreşim kuantum sayısı ve reaksiyon hızı
$X_A, X_B$	Elektronegativite indisi
$x_r$	Atomik orbital dalga fonksiyonu
$\epsilon$	Sönüm katsayısı
$\alpha$	Pullman Coulomb integral parametresi
$\Delta\alpha$	Polarizabilite değişimi
$\pi$	Kimyasal bağ türü ve osmotik basınç, osmol/kg
$\hat{\beta}$	İstatistiksel regresyon parametreleri
$\beta$	Rezonans integrali
$\beta t$	Hacimce genişleme katsayısı
$\lambda_0$	Işının boşluktaki dalgaboyu
$\lambda$	Dalgaboyu
$\eta$	Viskozite katsayısı
$\rho$	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>
$\bar{v}$	Dalgasayısı
$\sigma$	Etkin molekül çap
$\sigma^2$	İstatistiksel varyans



## 1. GİRİŞ :

Kimyasal yapı olarak makromolekül özellik gösteren polimer sistemler özellikle günümüzde kimyasal teknolojinin temel araştırma konuları arasına girmektedir. Nitekim değişik ve farklı teorilere göre geliştirilmiş laboratuvar yöntemleri sonucunda polimerleşme olayı ve dolayısıyla ortaya çıkan polimerin (makromolekül) tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri teknoloji-deki kullanım yerine göre giderek iyileştirilmektedir.

Polimer yapılar; çıkış maddeleri (monomerleri) ile oluşturdukları sistemlerin gerek kimyasal bağ türlerine ve gerekse üç boyutlu uzaydaki görünümüne bağımlı olarak çok farklı fiziksel özelliklere sahip olabileceğini ortaya koymaktadır (Allen, et al., 1974). Diğer bir deyimle, polimeri oluşturan basit moleküler yapıların sayıca zenginliği ve ayrıca fiziksel koşullara bağımlı olarak ortaya çıkan ürünün çok farklı yapılar oluşturması nedeniyle, polimer konusunda çok çeşitli kökenli araştırmacı grupların bu çalışma alanına girmesini gerektirmektedir. Örneğin polimerleşme reaksiyonu sonucu elde edilen ve biomembran olarak kullanılan bir malzeme üzerinde, kimyacı, malzemeci, biyolog, yapı mühendisi ve hatta bu bilim dalıyla ilgili hekimin birlikte çalışması söz konusudur. Bugün dünyamızda sayısız malzeme türünün, doğal polimerler dışında poliester, naylon, polietilen ve yapay kauçuk gibi sentetik polimerlerden yapıldığı bu konuyla ilgili istatistiklerden anlaşılmaktadır. Günümüzde, tüm metal alaşımı kombinasyonlarından daha fazla sayıda ve yaklaşık 30000 ayrı türde polimer üretildiği bilinmektedir (Akovalı, 1988).

Çevremize baktığımızda, metalik, gaz ve inorganik bileşikler dışında hemen her maddenin doğal ya da yapay polimer cinsinden olduğunu gözleyebiliriz. Yiyecek; giyecek ve bitkilerin bünyelerindeki çoğu kimyasal bileşenlerle, yapı ve taşıt malzemelerinin çoğu doğal polimer türündendir. Diğer taraftan laboratuvarlarda özel bilimsel araştırmalar sonucu üretimine geçilen yapay polimerler ise, plastikler, fiberler, elastomerler, reçineler ve çeşitli yapıştırıcılar şeklinde sınıflandırılabilir (Baysal, 1981).

Makromolekül sistemlerle ilgili başlangıç sayılabilecek çalışmalar; 1861 yılında Thomas Graham'ın, bazı doğal ve büyük moleküllerle ilgili difüzyon özelliklerinin, elektrolit nitelikli ve küçük moleküler yapıları NaCl ve şeker gibi maddelerinkine oranla farklılık gösterdiğini deneysel olarak ortaya koymasıyla başlamıştır. Graham yaptığı bir dizi deneysel çalışmalar sonunda;

bazı doğal bileşiklerin su kolonu içinde ufak moleküllere göre çok daha yavaş difüze olduğunu, bunların çözelti ortamında parşümen ya da diğer bazı membran gözeneklerinden, küçük molekül ve kuvvetli elektrolit türündeki iyonların aksine geçemediklerini gözlemiştir. Örneğin jelatinin bu türden bir özellik gösterdiği ve temel nedenin de jelatinin kimyasal olarak oldukça büyük yapıda bir molekül olduğu Graham tarafından o günün deneysel olanakları içinde belirlenebilmiştir (Tanford, 1967). Graham, zamanının diğer araştırmacılarının da etkisiyle bu tür beklenmedik özellikli maddelere 'kolloidal madde' adını vermiştir. Oysa günümüzde kesinlikle açıklanabildiği gibi kolloidal özellik polimerleşme olayından tamamen farklı bir nitelik olup bazı özel fiziksel koşullar sağlandığında oldukça küçük moleküler yapıları demir ve alüminyum oksitlerin hidratasyona uğramış şekillerinde, yeterli bazı fiziksel kuvvetlerin ortaya çıkmasıyla kısmen kararlılık göstererek, büyük molekül yapı davranışını yansıtabildiği izlenimi verebilmektedir. Kolloidal sistemler, sağlanan uygun fiziksel koşullarda, basit küçük moleküllerin fiziksel olarak kümelenmesiyle (agregasyonu) ortaya çıkmaktadır.

Zamanımızda doğal makromolekül olarak bilinen selülozun, 1920'li yıllarda siklik tetra sakkaritlerin fiziksel olarak kümelenmesiyle oluşan kolloidal bir yapı olduğu savunuluyordu. Aynı yıllarda Emil Fischer benzer düşünceye katılarak proteinlerin polipeptit yapıda olduğunu ancak 20 kadar amino asit grubunun birbiriyle fiziksel kuvvetler yardımıyla tutunarak makromolekül görünümü aldığı tezini öne sürmekteydi. Oysa bilindiği gibi, daha sonraki bilimsel çalışmalar proteinlerin yukarıda belirtilen sayının çok üstünde ve farklı türden amino asit içerebildiği ve eski görüşün aksine, polimerleşme sonucu ortaya çıktığı deneysel olarak kanıtlanabilmektedir (Nakajima, et al., 1971).

Polimer yapıların fizikokimyasal özellikleri üzerindeki ilk çalışmalar, polimer biliminin babası durumunda olan Staudinger tarafından başlatılmıştır. Polimer sistemde moleküler büyüme esnasında tekrarlanan küçük moleküller birbiriyle kolloidal yapılara benzer fiziksel bağlarla değil, birinci türden bağlarla (kimyasal bağ) kenetlenmiş olup tersinir olarak tekrar başlangıçtaki küçük moleküllere parçalanması ancak uygun koşullarda gerçekleşebilen kimyasal reaksiyonlar yardımıyla mümkün olabilir. Staudinger yaptığı bir dizi deneysel çalışmalara dayanarak kolloidal yapıların temel özelliklerine de bir açıklık kazandırmıştır. Örneğin polistiren gibi polimer nitelikteki sistemlerin tüm dağıtıcı ortamlarda (çözgenlerde) farklı fiziksel görünümleri alabil-

mekle birlikte ve yüksek moleküler ağırlıklı kimyasal yapılar oldukları halde, kolloidal sistemlerin ancak bazı özel çözenlerde sadece fiziksel etkileşimlerle kümelenmeye uğrayarak büyük moleküller yapı görünümünü alabildiklerini deneysel olarak kanıtlamıştır. Kolloidal sistemler üzerinde fiziksel koşullar belirli ölçüde değiştirildiğinde, iletkenlik, yoğunluk, viskozite katsayıları, tanecik büyüklüğü ve ışığı dağıtma özelliği gibi temel fizikokimyasal özellikler üzerinde değişimler gözlenebilmektedir. Bu açıklamalardan anlaşılacağı gibi polimer ve kolloidal sistemlerin temel özellikleri birbirinden tamamen farklı olup çoğu polimer sistem, dağıtıcı ortamlarda genellikle kolloidal yapılarda bulunmaktadır. Örneğin Swedberg, polimer yapıdaki proteinlerin üreaz gibi protein enzimleri üzerinde yaptığı sedimentasyon deneyleri sonunda, polimer yapıların sıcaklık ve dağıtıcı ortamın yapısına göre farklı görünüm ve özellikte kolloidal yapıları alabileceğini göstermiştir.

Polimerleşme koşullarına göre zincir uzunluğu belirlenen polimer sistem kimyasal özelliğini yitirmeksizin farklı fiziksel özellikli kolloidal davranışlara girebilmektedir. Polimer yapı, makromolekül özelliği gereği farklı türden monomerleri, kimyasal reaksiyon ortamının sağladığı koşullar içinde farklı sayı ve oranlarda içerebilmektedir. Monomerlerin, zincir içinde oluşturdukları kimyasal bağlar kovalent ya da koordinasyon bağları türünden olabilir. Polimer yapılarda metalik ve iyonik bağ türlerine rastlanamamaktadır (Pişkin, 1987). Kimyasal bağın polaritesi arttıkça iyonlaşma derecesinin yükselmesi söz konusu olmakta ve ortaya çıkan bu özellik monomerin zincir içinde tekrarlanma eğilimini azaltarak, polimerin moleküller büyüme hızını düşürmektedir. IUPAC (International Union of Pure Application Chemistry) adlı Uluslararası Kimya Derneği'nin benimsediği ortak bilimsel görüşe göre de polimerleşme kovalent bağlar üzerinden yürümektedir.

Teorik olarak makromoleküldeki birim ünite sayısı  $N$ , monomerlerin karşılıklı kimyasal reaktiviteleri yardımıyla hesaplanabilmekte ve ayrıca değişik türdeki fizikokimyasal yöntemlerle deneysel olarak belirlenebilmektedir.  $N$ ; polimerin deneysel ya da teorik olarak belirlenen ortalama kütlesi, aynı monomerin tekrarlanarak elde edildiği homopolimerlerde, monomerin mol kütlesine bölünerek bulunabilir ve genellikle 'polimerizasyon derecesi' olarak tanımlanmaktadır. Aynı monomerin çözeltinin fiziksel koşullarına bağımlı olarak ortaya koyabileceği polimer molekülleri farklı boyutlarda zincir uzunluklarına sahiptir. Bu da polimer moleküllerin istatistiksel olarak farklı mol kütlelerine sahip olmasını gerektirmektedir. Bu nedenle polimer yapıya ait

mol kütlesi 'sayı ortalamalı' ya da 'kütle ortalamalı' tanımıyla farklı iki şekilde verilebilmektedir (Garmon, 1975).

Polimerlerin fizikokimyasal özellikleri, polimerizasyon dereceleriyle çok yakından ilgilidir. Monomerin yapısındaki atomik grupların kimyasal özellikleri, polimerin uç gruplarının kimyasal reaktiviteleri, çözelti ortamının dielektrik sabiti ve polarizasyonuna bağımlı olarak ortaya çıkan dipolmoment büyüklüğü gibi fizikokimyasal özellikler; polimerizasyon derecesini belirleyici temel karakteristik etmenlerdir. Polimerler için özellik açıklayıcı diğer iki nitelik 'konfigürasyon' ve 'konformasyon'dur. Konfigürasyon: polimer yapıdaki atomların bağ yapılarına bağımlı olarak üç boyutlu uzaydaki geometrik yapısını, konformasyon ise atomik grupların moleküldeki uygun bağ eksenleri etrafında dönmeleri durumunda, gözlenen yeni geometrik konumlarını belirtmektedir. Polimerin konfigürasyonu, monomerin kimyasal yapısıyla çok yakından ilgili olduğu halde, polimerde kristal yapıya geçişte gözetilen tercihli yöneltiler ortamın fiziksel özellikleriyle de çok yakından ilgilidir. Konformasyon ise polimerin hem fiziksel hem de kimyasal niteliğini ilgilendirmektedir. Polimerlerin kimyasal yapısı, karşılaştıkları reaktanlarla gösterdiği kimyasal reaktiviteyi, fiziksel yapısı ise malzeme olarak dış fiziksel etmenlere karşı gösterdiği direnci belirtmektedir (Cebe, 1982).

Polimerlerin tarihi gelişimleri içinde rastlanan ilk ürün grubu 'doğal polimerler' dir. İlk defa 1939 yılında doğal kauçuk kükürt ile vulkanizasyon işlemine sokularak, fiziksel özellikleri yönünden daha sağlam yapıya dönüştürülebilmiş ve bugünkü bilinen kullanım alanlarına girebilmiştir. Polimer sistemlerin diğer önemli bir grubu durumundaki plastiklerin ilk ürünü ise John Wesley Uyatt tarafından geliştirilen selüloiddir. Araştırmacı pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile reaksiyona sokarak, plastik teknolojisinin bu yarı sentetik polimerini hazırlamıştır. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere 'yarı sentetik polimerler' denir ki yukarıda anlatılan selüloz türevi bu türdendir.

Polimer yapıdaki diğer bir sınıf olarak bilinen 'sentetik fiberler' kapsamında, selülozik olmayan poliester, naylon ve akrilikler örnek olarak verilebilmektedir. Stiren bütadien, etilen ve propilen gibi moleküllerin uygun fiziksel ve kimyasal koşullarda ortaya koydukları polimerler ise 'sentetik kauçuklar' şeklinde adlandırılabilir. Ayrıca canlıların temel yapı taşları olarak nitelendirilebilen protein, enzim ve nükleik asit gibi maddeler 'doğal biyo polimerler' olarak da adlandırılabilirler.

Polimerler üzerindeki araştırmalar adeta çok sayıdaki parametrenin farklı kombinasyonları gibidir. Daha evvel belirttiğimiz gibi, bir kesim araştırıcı malzeme özellikleri çerçevesinde ısı ve elektriksel iletim özellikleri yanında, değişik dış etkenlere karşı gösterebileceği direnç üzerinde gelişmeler peşinde olurken, diğer bir kesimi de özellikle yüksek kapasiteli üretimlerde reaksiyon hızını elden geldiğince arttırmak ve ürün üzerinde maksimum verime ulaşmak çabasındadırlar. bu amaçla kimyasal özelliklerine de bağımlı olarak oluşan polimeşlerin düz zincirli ve dallanmış olması da sonuç yönünden önem kazanmaktadır. Günümüzde bir grup araştırıcı, zincir şeklinin ve uzunluğunun kontrol edilmesi konusunda uzun ve ayrıntılı çalışmalar sergilemektedirler.

Tanım olarak, polimer zinciri aynı tür atomlardan oluşmuşsa 'homo zincirli' aksi durumda 'hetero zincirli' polimerler şeklinde adlandırılmaktadır. Polimer sistemin yeterli derecede kararlı olması için gerekli koşullardan biri de atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterliliği gereklidir. Polimerleşme olaylarında karbon zincirlerinin çok elverişli olmasının nedeni, C-C bağ enerjisinin yaklaşık 80 kcal/mol olup polimer iskeleti içinde yeterli kararlılığı sağlayabilmesindedir. Oysa polimer zinciri içinde O-O veya N-N bağlarına rastlama şansı düşüktür. O-O grubundaki kimyasal bağın enerjisi 34 kcal/mol, N-N atomik grubunun kimyasal bağ enerjisi ise 37 kcal/mol büyüklüğündedir. Bu tür gruplara sadece homozincir polimerlerinde rastlanabilmektedir. Örneğin polieter, poliester ve poliamid türündeki polimerler yukarıda sözü edilen grupları içerebilmektedir. Diğer taraftan S-S ve P-P gruplarına ait kimyasal bağ enerjileri ise sırasıyla 49.2 kcal/mol ve 50.2 kcal/mol büyüklüğünde olup, bunların da polimer zincir içinde C-C bağları kadar dayanıklı olamayacakları anlaşılabilmektedir (Pannatier, 1962).

Periyodlar cedvelindeki elementlerden bazılarının kendi atomları arasında polimer zinciri oluşturabilme güçleri de valans elektronlarının yapısına bağımlı olarak deneysel işlemlerle belirlenebilmektedir. Nitekim allotropik özellik gösteren kükürt, fosfor ve silisyum gibi elementler esasen aynı atomu içeren polimer yapılar şeklinindedir. Örneğin  $S_{16}$  atomunun yaklaşık 30 000 adedi kimyasal bağ yardımıyla polimer zincir oluşturabilirken, C atomunun elektronik konfigürasyonu ve yukarıda sözü edilen bağ enerjisinin büyüklüğü nedeniyle kendi atomları arasında polimer zinciri oluşturma gücü sonsuzdur. B atomları için ise bu sayı yaklaşık olarak en fazla 5'dir. Bu açıklamalardan anlaşıldığı gibi, atomik grupların polimer zinciri içinde yer alma gücü ve tekrarlanma sayısı, elementin elektronegativitesi dolayısıyla i-

yonlaşma potansiyeli, atomik yarıçapı ve bağlanma enerjisiyle çok yakından ilgili bulunmaktadır (Gimblett, 1973). Polimerleşmeye elverişli monomerlerin uygun elektronegativite büyüklüklerine sahip atomik gruplar içermesi dışında, bünyelerinde ayrıca  $\pi$  bağlarını da bulundurması gerekmektedir.  $\sigma$  bağ ile birlikte  $\pi$  bağı içerecek biçimde kimyasal bağlanmaya uğrayan iki atomun oluşturduğu monomerin polimerleşme reaksiyonuna girebilmesi için, Pauling ölçeğine göre iki atomun elektronegativiteleri toplamının en az 5, farklarının ise 1.5 üzerinde olması gerekmektedir. Ayrıca monomer üzerinde  $\pi$  bağının kuvvet sabiti de polimer zinciri üzerinde tekrarlanma sayısının büyüklüğüne etkilidir (Elias, 1980).

Makromolekül sistemlerin yukarıda değişik yönleriyle sözü edilen özelliklerinin incelenmesi amacıyla fiziksel ve kimyasal ilkelere dayalı olarak geliştirilmiş çok sayıda laboratuvar yöntemi mevcuttur. Ayrıca makromolekül yapıların kendi özelliklerine özgü yöntemler de uygulamaya konulmuştur. Örneğin ışık saçılımı (Light-scattering) yöntemi bu türdendir.

Tez çalışmamız kapsamında ise, polimer oluşumunda; fiziksel koşulların, monomerlerin ve kimyasal özelliklerinin, değişik açılardan katkısı bazı deneysel sonuçlara göre irdelenerek, polimer sistemlerin daha önce değindiğimiz fizikokimyasal yönü ele alınacaktır.

## 2. MOLEKÜLSEL SİSTEMLERİN KİMYASAL REAKTİVİTELERİ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİN REAKTİVİTE İLE İLGİSİ

### 2.1. Molekülisel Sistemlerde Kimyasal Bağların Oluşumu ve Molekülisel Kararlılık

Atomik sistemlerin molekülisel yapıyı vermek üzere birleşmeleri, sahip oldukları elektronik konfigürasyonla çok yakından ilgilidir. Küçük moleküllerin bağ türleri, kimyasal kararlılıkları ve geometrik yapıları atomik orbitallerin hibritleşme şekilleri ile kolayca açıklanabilmektedir. Hibritleşme, atomik sistemlerin valans elektronlarının miktarı ve açılal kuantum sayısı l'ye bağımlıdır. Gerek molekülisel yapılarda ve dolayısıyla gerek polimer sistemlerde, kimyasal bağ yapımına büyük eğilim gösteren karbon atomu, karşılaştığı kimyasal reaksiyon ortamına göre farklı türlerde hibritleşme olanağına sahiptir. C atomunun 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> ve 2p<sub>z</sub> atomik orbitallerinin oluşturduğu t hibrit orbitalinin genel ifadesi;

$$t = a(2s) + b(2p_x) + c(2p_y) + d(2p_z) = a(2s) + \sqrt{1 - a^2} f(r) \cos Q \quad (2.1)$$

şeklinde verilebilmektedir. Q; atomik orbitalin ve ortaya çıkan hibrit orbitali yönelteleri arasındaki açıdır. f(r) radyal fonksiyondur. a, b, c ve d ise atomik orbitallerin hibrit sistemdeki katılma paylarını gösteren katsayılardır (Pauling, 1967).

Hibrit orbitallerin tümünü karakterize eden vektör  $V(t_1, t_2, t_3, t_4)$  ve atomik orbitallerin toplamını belirleyen vektör de  $W(s, p_x, p_y, p_z)$  şeklinde tanımlandığında, A vektörü katsayılar matrisini göstermek üzere,

$$\underline{W} = \underline{A} \underline{V} \quad \text{veya} \quad \underline{V} = \underline{A}^{-1} \underline{W} \quad (2.2)$$

matrisiyel eşitlikleri geçerli olabilmektedir. A katsayılar matrisi;

$$A = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 & d_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 & d_3 \\ a_4 & b_4 & c_4 & d_4 \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

olarak belirlidir.  $A^{-1}$  katsayılar ters matrisiyle, atomik orbitaller vektörünün eşitlik-2.2 uyarınca çarpılması sonucu V hibrit vektörünün dört elemanlı olacağı görülmektedir. Ortaya çıkan t<sub>i</sub> hibrit orbitalleri kuantum mekaniğinin temel ilkelerinden 'normalizasyon' ve 'ortogonallik' koşullarını sağlamalıdır.

Bu ilkelerin gereği sırasıyla;

$$\int_{-\infty}^{+\infty} t_i^2 dV = 1 \quad \text{ve} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} t_i t_j dV = 0 \quad (i \neq j) \quad (2.4)$$

integral eşitlikleri yazılabilir (Pilar, 1968).

C ve C atomu gibi dört atomik orbitalinin hibritleşmeye katıldığı atomik sistemlerde ortaya çıkan  $sp^3$  türü  $t_i$  hibrit orbitallerin herhangi ikisinin yöneltilleri arasındaki  $\alpha$  açısı,

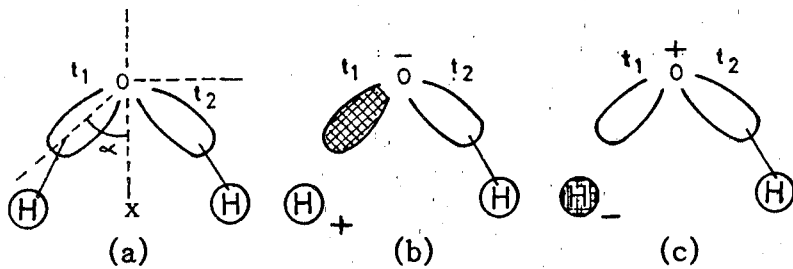
$$\cos \alpha = \frac{-a_i a_j}{\sqrt{(1 - a_i)^2 (1 - a_j)^2}} \quad (2.5)$$

ifadesiyle belirlidir. C atomunun, açısal kuantum sayısı  $l=0$  ve  $l=1$  değerlerini alan ve valans elektronlarını içeren orbitallerinin tümünü kullanarak oluşturdukları  $sp^3$  tipi hibrit orbitalleri, fiziksel anlamda birbirine tamamen eşdeğer olup, üç boyutlu uzaydaki görünüşleri tetrahedral (düzgün dört yüzlü) yapıyı almaktadır. Tüm hibrit orbitaller birbirine göre ortogonal olup, herhangi ikisi arasındaki açı da son bağıntı uyarınca,  $\text{ArcCos}(-\frac{1}{3}) = \alpha = 109,5^\circ$  olarak belirlenmektedir. Hibritleşme olayında atomun elektronik yük toplamı korunmaktadır. Molekül zinciri içinde yer alan C atomları, kimyasal bağ oluşumundan önce gerçekleştirdikleri hibritleşmede 2s ve 2p tipi atomik orbitallerinden ikisinin katılmasıyla oluşan hibrit orbitalleri, düzlemsel yapıda olup herhangi ikisi arasındaki açı, ilgili bağıntıyla  $\text{ArcCos}(-\frac{1}{2}) = \alpha = 120^\circ$  şeklinde ortaya çıkmaktadır. 2s ve bir adet 2p atomik orbitalinin hibritleşmeye katılmasıyla ortaya çıkacak hibrit orbital sayısı 2 dir. Bu hibrit vektörleri, farklı yönlerde fakat aynı doğrultuda yer almaktadır. Söz konusu iki hibrit vektörü arasındaki açı ise eşitlik-2.5 yardımıyla,  $\text{ArcCos}(-1) = \alpha = 180^\circ$  olarak gerçekleşmektedir. Bu açıklamalardan anlaşıldığı gibi, molekül içindeki atomik grupların geometrik yapısı, merkezi atomun hibritleşme biçimine bağlıdır (Julg, 1967).

Kimyasal bağlar ise, benzer veya farklı iki atomun uygun hibrit orbitallerinin veya hibritleşmeye katılmayan atomik orbitallerin uygun bileşimleri ile oluşabilmektedir. Örneğin etan molekülünde C - C atomları arasındaki kimyasal bağlar  $sp^3$  tipi hibrit orbitaller arasında gerçekleştiğinden, gerek C - C ve gerekse C - H atomik grupları arasında düşünülebilen tüm va-



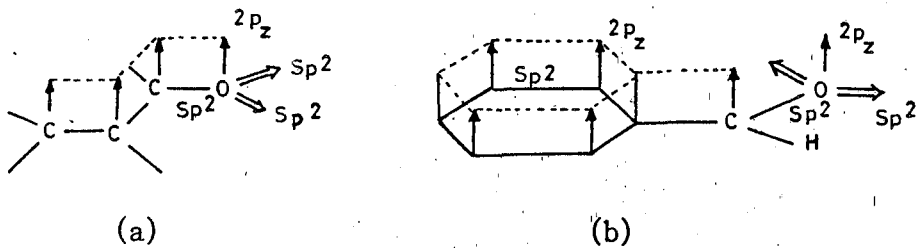
lans (bağ) açıları tetrahedral model gereği  $109.5^\circ$  civarındadır. Diğer taraftan  $sp^2$  tipi hibritler içeren etilen molekülü düzlemsel bir yapı göstererek tüm valans açıları  $120^\circ$  olarak gerçekleşmektedir. Benzer biçimde, asetilenik bağ içeren kimyasal yapılarda C atomlarının oluşturduğu  $sp$  türü hibrit orbitalleri nedeni ile moleküldeki tüm valans açıları  $180^\circ$  olarak belirlidir. Aşağıdaki şekil, Oksijen O atomunun dört valans orbitalinin  $sp^3$  tipi hibrit orbitallerini oluşturarak H atomlarının 1s elektronları ile  $sp^3-s$  yapısındaki  $\sigma$  türü kimyasal bağlarının yöneltisini ve bağ açılarının görünümünü belirtmektedir (Doggett, 1972).



Şekil 2.1. Su molekülünün hibrit orbitalleri ile molekül ve iyonik yapılarının genel görünümü: a) molekül yapı, b) elektron çiftinin hibrit orbitalde kalmasıyla iyonlaşması, c) elektron çiftinin H atomu üzerinde yoğunlaşması.

Özellikle  $\sigma$  bağlarını içeren moleküllerde, molekülün kararlılık derecesini açıklayabilmek için hibrit orbitallerinin ve elektron çiftlerinin işaret edildiği elektronik konfügurasyonun incelenmesine gerek duyulmaktadır (Murrel et al., 1978; Julg, 1967).

Şekil 2.2. Akrolein ve benzaldehit molekülünün hibrit türlerini göstermektedir.



Şekil 2.2. a) Akrolein molekülünde hibrit orbitallerinin genel yapısı. b) Benzaldehit molekülünde hibrit orbitalleri türü ve mezomeri yapısı.

Molekül yapıyı, bulunduğu kimyasal koşullarda yeni bir kimyasal sisteme dönüşmeye zorlayan temel etmen, molekülün toplam elektronik enerjisinin (molekül potansiyel enerji) yüksekliğidir. Atomik ya da molekül sistemlerin toplam elektronik enerjilerini veya oluşturulan modele göre bağ enerjilerini belirleyen temel kuantum mekaniği ifadesi 'Schrödinger Diferan-

siyel Denklemi' adıyla bilinmektedir. Belirli bir sistemin, incelenecek özelliğine göre düzenlenen Schrödinger ifadesi genel ve basit yapısıyla;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir.  $\hat{H}$  sistemin incelenen özelliğine uygun olarak düzenlenebilen ve sistemin elektronlarına ilişkin kinetik ve potansiyel enerjiye karşılık gelen Hamiltonien işlemcisidir.

$$\hat{H} = \sum_j -\frac{h^2}{8\pi^2 m_j} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) + \hat{V}(x_j, y_j, z_j, \dots) \quad (2.7)$$

Bağıntıya göre  $m_j$  kütleli  $j$ . elektronun koordinatları  $x_j, y_j, z_j$  olup, sistemdeki pozitif yüklü çekirdekler tarafından Coulombik etkileşmeler nedeniyle çekilmesiyle sahip olabileceği potansiyel enerji  $V$  büyüklüğünü belirleyen işlemci de  $\hat{V}(x_j, y_j, z_j, \dots)$  şekliyle tanımlanmıştır. İfadede görülen ilk terim, sistemin elektronik özelliğiyle ilgili  $\hat{T}$  kinetik enerji işlemcisine karşılıktır.  $\Psi$  incelenen atomik ya da molekülse sistemde toplam elektronik dalga fonksiyonudur.  $E$  ise söz konusu sistemle ilgili  $\hat{H}$  işlemcisinin belirlediği enerji özdeğeridir. Heitler-London ve James-Coolidge iki atomlu moleküllerin elektronik enerjileri ile kimyasal bağın enerjisi ve uzunluğu üzerinde Schrödinger Denklemine uygun ve yaklaşık çözümlerini elde ederek, bunların deneysel bulgulara oldukça paralellik gösterdiğini kanıtlamışlardır. Daha sonraki yıllarda Heitler-London Hipotezleri üzerinde mezomeri yöntemi geliştirilerek özellikle iki atomlu molekülse sistemlerin elektronik ve bağ enerjileri ile bağın iyoniklik derecesi dolayısıyla polarite gücü daha duyarlı olarak belirlenebilmiştir. 1 ve 2 indisleri sırasıyla A ve B atomlarına ait bağ yapımında kullanılan elektronları diğer taraftan a ve b simgeleri de söz konusu atomların dalga fonksiyonlarını belirtmek üzere, kimyasal bağın elektronik dalga fonksiyonu  $\Psi(1,2)$  aşağıdaki ifadeyle verilebilmektedir. (Pauling and Wilson, 1935).

$$\Psi(1,2) = c_1(a(1)b(2) + c_2(a(2)b(1)) + c_3(a(1)a(2) + c_4(b(1)b(2)) \quad (2.8)$$

irdelenen A - B molekülüne ait atomik grupların, bağ oluşumunda gösterdikleri elektronik katkının ölçüsüne göre dalga fonksiyonundaki 4 ayrı teriminden biri veya birkaçı daha fazla önem kazanabilmektedir.  $c_1, c_2, c_3$  ve  $c_4$  katsayıları, terimlerin önemlilik ölçüsüne göre Eşitlik 2.4'de verilen normalizasyon koşulunu sağlayıcı normalizasyon katsayıları'dır. Dalga fonksi-

yonu ifadesinde ilk iki terim, kimyasal bağın içerdiği iki elektronun iki atom tarafından takas edilerek ve ortaklaşa kullanılması durumuna karşılık gelmektedir. Üçüncü ve dördüncü terimler sırasıyla A ve B atomlarının elektronegativite derecelerinin diğer atoma göre yüksek olup bağdaki iki elektronun yüksek olasılıkla kendi atomik çevresinde bulundurma gücünün fazla olduğu halleri temsil etmektedir. Ancak genel bir tanımlama yapılırsa, A ve B atomlarının Pauling elektronegativite büyüklükleri arasındaki fark,

$|X_A - X_B| \leq 2.5$  olduğu sürece bağın polaritesi % 100'ün altında gerçekleşir ve bağ kovalent nitelik taşır. Bu koşul gerçekleştiği sürece toplam dalga fonksiyonu ifadesinde, dört terimin tümü de belli ölçülerde etkinliğini göstermektedir. A ve B benzer atomlar ise  $X_A - X_B = 0$  olduğundan, bağ tamamen kovalent nitelik taşıdığından dolayısıyla bağın polaritesi sıfır olduğundan dalga fonksiyonu üzerinde son iki terim tamamen katkısız duruma indirgenir ve bağı oluşturan elektronlar atomlar arasında aynı olasılıkla takas işlemine girerek her iki atomca ortaklaşa kullanılırlar. Pauling'e göre bağın dipol momentini,  $c_3$  ve  $c_4$  katsayılarının birbirine göre farklılık derecesiyle artış göstermektedir. Bağ tamamen iyonik ise diğer bir anlatımla % 100 polarlık gösteriyorsa  $\psi(1,2)$  elektronik dalga fonksiyonu ifadesini son iki terimden sadece bir tanesi meydana getirmektedir. Örneğin A atomunun elektronegativitesi çok yüksekse, üçüncü terimin karesiyle orantılı olarak A ← B bağının dipol momentini  $\mu_3$  de artış gösterecektir.

$$\Phi_3^2 = \int (c_3 a(1)a(2))^2 dV \quad \text{ve} \quad \mu_3 \propto (\Phi_3^2) \quad (2.9)$$

iki atomlu molekülün uygun çözümlerle farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin ölçülen dielektrik sabiti ve molar polarizasyon değerleri yardımıyla deneysel olarak ölçülen dipolmomenti büyüklüğü de  $\mu$  ise, incelenen A - B molekülünün içerdiği iyonik bağ yüzdesi,

$$\% \text{ iyonik bağ} = \mu / \mu_3 \quad (2.10)$$

temel oranıyla belirlenebilir. Kuvvetli asit olarak bilinen halojen asitlerinden örneğin HF ve HCl için % iyonik bağ yüzdesi sırasıyla 0.45 ve 0.17 olarak hesaplanabilmektedir. Mezomeri yöntemi, dayandığı kuantum mekaniği hipotezleri ve yapısındaki kabullenmeler sonucu iki atomlu moleküller için oldukça duyarlıdır. Ancak moleküldeki atom sayısı arttıkça ve moleküldeki atomik grupların tür sayısı yükseldikçe, molekülün geometrisinde karmaşıklık yükseleceğinden mezomeri yönteminin deneysel sonuçlarla uyumluluk derecesinde

de azalma görülmektedir. Bu amaçla, yüksek sayıda atom içeren moleküllerin değişik türdeki kimyasal özelliklerini incelemek üzere M.O (molekül orbital) yöntemleri tercih edilmektedir (Radom et al., 1971).

## 2.2. Molekül Yapılarının Kimyasal Özelliklerinin M.O Yöntemiyle Belirlenmesi.

Molekül uzayında, Pauli çıkarılma ilkesi uyarınca elektronların yerleşim düzeylerini belirleyen molekül orbitaler, molekülü oluşturan tüm atomlarının uygun atomik orbitalerinin doğrusal kombinasyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle M.O teori, diğer bir tanımla L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals) olarak da adlandırılabilir. Molekül yapıya ilişkin molekül orbital genel olarak  $\varphi_i$  simgesiyle gösterildiğinde,  $x_r$  atomik orbital dalga fonksiyonunu belirtmek üzere, doğrusal kombinasyonu uyarınca,

$$\varphi_i = \sum_{r=1}^n c_{ir} x_r \quad (2.11)$$

eşitliği yazılabilir.  $r$  molekül modeli üzerindeki atom sırasını,  $i$  ise M.O. numarasını belirtmektedir.  $c_{ir}$   $i$ . molekül orbitalde  $r$ . atomun uygun atomik orbitalinin katkı miktarını gösteren katsayıdır.  $\varphi_i$  Molekül orbitalerinin fizikokimyasal anlam taşıyabilmeleri için, atomik orbital ve Eşitlik 2.4 de hibrit orbitaler için geçerli olan ortogonal ve normalizasyon koşullarını birlikte sağlamalıdır. Molekül orbitalin enerji düzeyi, bir elektronun söz konusu yörüngeden koparak molekül uzayını terketmesi için gerekli enerjidir. Başka bir anlatımla, molekülün sözü edilen elektron vasıtasıyla iyon durumuna geçmesi için, molekül sisteme verilmesi gerekli iyonlaşma enerjisine eşittir. Moleküldeki M.O. lerin düzenlenmesi ve elektronların atomik orbitaler yerine yeni oluşan M.O. lere yerleşimi sonucu, molekülün toplam elektronik enerjisi Born-Oppenheimer kabullenmeleriyle elde edilebilmektedir (McAloon and Perkins, 1972).

Buna göre  $n$  sayıda elektron ve  $m$  sayıda çekirdekten oluşan bir molekülde;  $e, h, m_e$  sırasıyla elektron yükü, Planck sabiti ve elektron kütlesini simgelemek üzere, molekül sistemdeki toplam Hamiltonien işlemcisi  $\hat{H}$ , atomik birimler cinsinden ve Eşitlik 2.7'ye paralel olarak;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^n \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^n \sum_{k=1}^m \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu=1}^{n-1} \sum_{\nu=\mu+1}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{k=1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m \frac{Z_l Z_k}{R_{kl}} \quad (2.12)$$

ifdasiyle düzenlenebilmektedir. Birinci terim eşitlik 2-7'de ilk terime karşı gelen elektronların kinetik enerjilerini, ikinci terim elektron-çekirdek arası çekim potansiyel enerjisini, üçüncü terim elektron-elektron ve sonuncu terim ise çekirdek-çekirdek arası itme potansiyel enerji işlemcisine karşılıktır. Bağtıda yer alan  $\nabla_{\mu}^2$  Laplaci en işlemcisi,  $Z_k$  ve  $Z_l$  molekül içindeki atomik çekirdek yüklerini göstermektedir.  $1/r_{\mu k}$  ve  $1/R_{\mu k}$  simgeleri de sırasıyla farklı iki elektron ve farklı iki çekirdek arası itme enerjisini belirleyen işlemcilerdir. Açıklanan terimleri içeren Hamilton işlemcisi yardımıyla, eşitlik 2.6 uyarınca, moleküle ait  $\varphi_i$  molekül sel orbital enerjisinin büyüklüğü;

$$E_{\varphi_i} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_i dv \quad (2.13)$$

bağıntısıyla bulunabilmektedir. Hamilton işlemcisi yukarıdaki terimlerden oluşan molekül sel sistemle ilgili Schrödinger denklemini, matematikte genel olarak kullanılan diferansiyel denklem ilkeleriyle çözümlenmek mümkün değildir. Bu amaçla 'Değişim (variation) ve 'tedirginlik (perturbation)' yöntemleri olarak adlandırılan ve kuantum mekaniksel yaklaşımları içeren çözüm yolları kullanılmaktadır. Nitekim, Ragleigh-Schrödinger Tedirginlik yöntemi molekül sel yapı analizlerinde sıkça kullanılmaktadır (Dolli and Miller, 1972).

Son bağıntıyla Hamiltonien işlemcisi içinde verilen terimler  $\mu$  elektronunun,  $T(\mu)$  ve  $U(\mu)$  kinetik enerji ve potansiyel enerji işlemcilerine karşılık terimler sırasıyla tek elektron ve tek elektronla çekirdek arasındaki etkileşim enerjilerine karşılık gelmektedir. Böylece son bağıntı çok elektronlu molekül sel sistem için,

$$\hat{H}(\alpha, \beta, \dots, w) = \sum_{\mu} [T(\mu) + U(\mu)] + \sum_{\mu\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2.14)$$

yapısına dönüşmektedir.  $\alpha, \beta, \dots, w$  moleküldeki elektronları simgelemektedir. İfadedeki son terim  $\mu$  ve  $\nu$  gibi iki farklı elektron arasındaki itme enerjisini belirleyen işlemci kesimidir. Köşeli parantez içinde gözlenen ilk iki işlemci

terimi tek elektronla ilgili olduğundan 'tek elektron integrali', son terim ise iki elektronu ilgilendirdiğinden 'çift elektron integrali' şeklinde adlandırılmaktadır (Levison and Perkins, 1969). Molekül sel yörünge nin toplam elektronik enerjisi  $E_i$ , tek elektron ve çift elektron integral değerlerine karşı gelecek şekilde sırasıyla,  $E_{i_1}$  ve  $E_{i_2}$  enerji özdeğerleri şeklinde tanımlanarak,

$$E_i = E_{i_1} + E_{i_2} \quad (2.15)$$

ifadesiyle verilebilmektedir. Toplam molekül sel elektronik enerji büyüklüğü  $E_T$  ise,  $l$  M.O dalga fonksiyonu sayısını belirtmek üzere,

$$E_T = \sum_{i=1}^l n_i E_i \quad (2.16)$$

ifadesiyle belirlidir.  $l$  elektron içeren M.O sayısıdır.  $n_i$  ise  $i$ . molekül sel orbitalde bulunan elektron sayısıdır. Hund ilkesi uyarınca  $n_i = 0,1,2$  değerlerini alabilmektedir.

İncelenecek molekül sisteminde  $N$  tane atom mevcutsa, Hamiltonien işlemci yardımıyla düzenlenen temel doğrusal eşitlik (secular equation)  $E_i$  molekül sel orbital enerji özdeğerlerini içerecek biçimde,

$$\sum_{r=1}^N C_{ir} (h_{rs} - E_i S_{rs}) = 0 \quad (2.17)$$

genel ifadesiyle düzenlenebilmektedir.  $h_{rs}$  rezonans integrali,  $S_{rs}$  çakışma integrali ve  $E_i$ ,  $i$ . molekül sel orbitalin elektronik enerji düzeyidir.  $r$  ve  $s$  moleküldeki farklı iki atomu tanımlamak üzere,  $h_{rs}$  ve  $S_{rs}$  integralleri sırasıyla,

$$h_{rs} = \int x_r(\mu) \hat{H}(\mu) X_s(\mu) dV_\mu \quad (2.18)$$

$$S_{rs} = \int x_r(\mu) X_s(\mu) dV_\mu \quad (2.19)$$

Son iki bağıntıda özel olarak  $s=r$  ise yani aynı atomun orbitali söz konusuysa  $h_{rs} = h_{rr}$  eşitliği geçerli olur ki  $h_{rr}$  veya  $h_{ss}$  özel olarak  $r$ . veya  $s$ . atoma ait 'coulomb integrali' şeklinde adlandırılır.  $\hat{H}$  Hamiltonien işlemcisinin, birbirine komşu durumda olduğu  $r$  ve  $s$  atomlarının, aralarında kimyasal bağ oluşturmaları durumunda oluşturduğu  $h_{rs}$  büyüklüğü, bağ yapımında kul-

lanılan elektronların atomik orbitallerde sahip olduğu toplam enerjiyi düşüren miktardır. Diğer bir anlatımla atomik orbitallerden gelen iki elektronun, molekül sel bağ oluşumundan sonra r ve s atomlarınca ortaklaşa kullanılabilme gücünü dolayısıyla bağın kovalent bağ karakterini belirlemektedir.

$S_{rs}$  çakışma integrali, r ve s komşu atomlarının uygun atomik orbitallerinin kimyasal bağ oluşturmak üzere üst üste çakışma miktarını belirlemektedir.  $r=s$  ise  $S_{rs}=1$  aksi halde  $0 \leq S_{rs} < 1$  eşitsizliği geçerli olmaktadır (Asbrink et al.; 1977,1978).

Eşitlik 2.17 ile verilen ve molekülün toplam M.O. dalga fonksiyonlarına ait enerji düzeylerini tayin eden doğrusal denklem takımı, matris olarak karakterize edilebilir. L.C.A.O. yönteminin kabullenmeleri arasında,  $C_{ir}$  katsayılarının mutlaka sıfırdan farklı ve gerçek bir sayı olabilecekleri gerçeğinin mevcudiyeti hatırlanırsa, doğrusal denklem takımı için geçerli kare matrisin determinant yapısında katsayılar elimine edilerek,

$$\det. |h_{rs} - E_i S_{rs}| = 0 \quad (2.20)$$

indirgenmiş temel determinant yapısına dönüştürülebilir. Son determinantın polinomiye l açılımından giderek, determinantın satır veya sütun sayısına eşdeğer miktarda  $E_i$  değeri elde edilebilmektedir. Bu açıklamadan anlaşılacağı gibi, molekül oluşumunda oluşan toplam M.O. dalga fonksiyonu sayısı  $\varphi_i$ , M.O. oluşumuna katılan atom sayısına eşdeğerdir. Eşitlik 2.17' uyarınca  $\varphi_i$  orbitallerinin normalizasyon katsayıları  $N_i$  için,

$$N_i = \sum_r \sum_s C_{ir} C_{is} S_{rs} = 1 \quad (2.21)$$

bağıntısı kullanılmaktadır.

### 2.2.1. H.M.O. (Hückel molekül sel orbital teorisi) ile molekül sel sistemlerin elektronik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi:

Bu yöntem L.C.A.O. genel ilkelerine uymaktadır. Eşitlik-2.20 de verilen indirgenmiş temel determinant ifadesindeki  $h_{rr}$  Coulomb integrali başlangıçta elektronun atomik orbitaldeki enerji düzeyine eşdeğer alınmakta ve  $\alpha_0$  simgesiyle gösterildiğinde,

$$\alpha_n = \alpha_0 + q_n \Delta\alpha \quad (2.22)$$

ifadesi yazılabilmektedir.  $\alpha_n$ , polinomiye l ifadenin n. tekrarlama (iterasyon)

sonucunda rezonans integralinin alabileceği değeri göstermektedir.  $q_n$  ise n. tekrarlama sonunda rezonans integrali incelenen atomik orbitalin ait olduğu atomun net yüküdür. Molekül sel sistemlerde, farklı atomik orbitallerin  $\alpha_0$  rezonans integral büyüklükleri, bağ yapımında kullanılan orbitaldeki elektronun eV birimindeki iyonlaşma enerjileri olarak tanımlanmaktadır. Son ifadede görülen  $\Delta\alpha$  da aynı enerji biriminde, atom ve atomik orbitalin türüne göre değişen parametredir. İndirgenmiş temel determinanttan elde edilen polinom ifadesinin matematiksel köklerinin bulunmasında takip edilen tekrarlama işleminde kullanılan ve Pullman tarafından önerilen  $\alpha_0$  ve  $\Delta\alpha$  parametreleri aşağıdaki çizelgede görülmektedir (Kier, 1969).

Çizelge 2.1. H.M.O. molekül sel orbital yönteminde, molekül sel sistemlerin yapı analizlerinde kullanılan Pullman parametreleri.

orbital	$\alpha_0$ (eV)	$\Delta\alpha$
H, 1s	-13.8	-14.3
C, 2s	-21.2	-11.9
C, 2p	-11.4	-11.9
N, 2s	-25.5	-13.7
N, 2p	-14.4	-13.7
NH, 2s	-27.4	-13.7
NH, 2p	-14.4	-13.7
O, 2s	-32.0	-15.2
O, 2p	-16.45	-15.2

H.M.O. teorisinin molekül sel model üzerindeki matematiksel akışı ve temel eşitliğin kökleri dolayısıyla enerji düzeylerinin belirlenmesi, FORTRAN IV veya BASIC diliyle hazırlanmış uygun bir bilgisayar programıyla gerçekleştirilebilmektedir.

Moleküldeki bağ ve antibağ türü molekül sel orbitallerin enerji düzeyleri belirlendikten sonra Eşitlik 2.17 uyarınca tüm  $c_{ir}$  atomik orbital dalga fonksiyonu katsayıları ve giderek tüm  $\varphi_i$  M.O dalga fonksiyonlarının Eşitlik 2.11 deki modele uygun ifadeleri elde edilebilir. M.O dalga fonksiyonlarının açık ifadeleri yardımıyla, moleküldeki atomların 'elektron yoğunlukları'  $ED_r$  aşağıdaüki bağıntıya uygun olarak hesaplanabilmektedir.



$$ED_r = \sum_i n_i c_{ir}^2 \quad (2.23)$$

ifadedeki  $ED_r$ , r. atomun elektron yükünü,  $n_i$  i. molekül orbitaldeki elektron sayısını ( $n_i = 0,1,2$ ) ve  $c_{ir}$  i. molekül orbitaldeki r atomuna ait atomik orbitalin katsayısını belirtmektedir. Yalnızca  $\pi$  bağlarına karşılık gelen M.O. dalga fonksiyonlarının incelendiği molekül sistemlerde 'atomik net yük yoğunlukları'  $q_r$  ise son bağıntı da kullanılarak,

$$q_r = Q - ED_r \quad (2.24)$$

eşitliği ile belirlenebilmektedir. Q söz konusu atomun  $\pi$  bağı oluşumunda katkıda bulunduğu elektron sayısıdır. C atomları için bu büyüklük 1, N ve O gibi hibrit atomik orbitallerinde elektron çifti içeren atomlarda da  $Q = 2$  olarak kabul edilmektedir.

Molekül yapının spektroskopik davranışı ve geometrik özelliği ile bağlarının polaritesini ve dolayısıyla dipolmoment büyüklüğünü belirleyen diğer bir kavram da bağ mertebesi (bond order) olarak tanımlanmaktadır. Molekülde r ve s gibi iki komşu ve aralarında bağ oluşturabilen iki atom arasındaki  $p_{rs}$  bağ mertebesi;

$$p_{rs} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is} \quad (2.25)$$

eşitliği ile verilebilmektedir. Bu büyüklük üzerinde; i. M.O. dalga fonksiyonunda r. ve s. atomların uygun atomik orbitallerinin katsayıları etkili olmaktadır.  $ED_r$  büyüklüklerinin hesaplanmasında olduğu gibi, sadece elektron içeren türdeki  $\varphi_i$  dalga fonksiyonları etkili olmaktadır (Hameka, 1981).

$p_{rs}$  bağ mertebesi büyüklüğü, kimyasal bağın türüne göre değişmek üzere  $d_{rs}$  bağ uzunluğunu belirlemektedir. Moleküldeki r ve s atomları arasında  $sp^2$  tipi hibrit orbitallerinden oluşan  $\sigma$  ve  $\pi$  bağı için,  $d_{rs} = f(p_{rs})$  bağıntısı aşağıda görüldüğü gibidir.

$$d_{rs} = 1.52 - 0.19 p_{rs} \quad (A^\circ) \quad (2.26)$$

molekül zinciri içinde aralarında  $\pi$  bağı oluşturan r ve s atomları birbirine özdeş değilse son bağıntı;

$$d_{rs} = \sqrt{\frac{3.25}{Z}} (1.52 - 0.19 p_{rs}) \quad (2.27)$$

yapısını almaktadır. Bağtıda görülen Z büyüklüğü,  $\pi$  bağının ait olduğu r ve s atomlarının Slater tipi atomik yörüngelerinin etkin ortalama elektronik yükünü göstermektedir. Bağtıda verilen 3.25 sabit değeri ise, yüksüz karbon atomuna ilişkin Slater tipi atomik yörüngelerin etkin yükünü belirlemektedir. Moleküldeki iki karbon arasındaki bağ asetlenik yani üçlü nitelikte ise, bu durumda  $\sigma$  bağında kısalma söz konusu olup, üçlü bağın uzunluğu  $d_{rs}$ ,

$$d_{rs} = 1.45 - 0.12 p_{rs} \quad (2.28)$$

bağtıında görüldüğü biçimde hesaplanabilmektedir. Kuantum kimyası yöntemleriyle moleküldeki 'delokalize' bağların uzunluklarının hesaplanmasında kullanılan son bağtıılara paralel olarak aynı amaca yönelik ve deneysel bulgulara dayalı nitelik gösteren Schomacker ve Stevenson bağtıısı ise,

$$d_{AB} = r_A + r_B - \delta (X_A - X_B)^2 \quad (2.29)$$

ifadesiyle verilebilir. A ve B atomları arasındaki 'lokalize' bağın uzunluğu  $d_{AB}$ ; A ve B atomlarının  $r_A$  ve  $r_B$  bağ yarıçaplarıyla,  $X_A$  ve  $X_B$  Pauling elektronegativite indislerinin farkına bağımlı olarak değişmektedir. Söz konusu bağın sadece  $\sigma$ ,  $\sigma + \pi$  ve  $\sigma + \pi + \pi'$  türünde olmasına göre  $\delta$  parametresi sırasıyla 0.03, 0.06 ve 0.09 değerlerini almaktadır (Josien, 1966).

Schomaker-Stevenson bağtıısı, ilgili matematiksel bağtıının irdelenmesinden de görülebileceği gibi, özellikle küçük moleküller için ve elektronegativite indisleri arasındaki farkın büyük olması durumunda, deneysel bulgularla uyumlu sonuç verebilmektedir. Oysa büyük moleküldeki sistemlerde değişik atomlar arasında oluşan bağların gerçek bağ uzunlukları ise ancak Eşitlik 2.27 ve 2.28 uyarınca hesaplanabilmektedir (Pullman, 1948).

H.M.O. yöntemiyle moleküldeki atomik grupların 'serbest valans' büyüklükleri de hesaplanabilmektedir. Moleküldeki r. atomun toplam bağ mertebeleri büyüklüğü  $N_r$ ;

$$N_r = \sum_s^r p_{rs} \quad (2.30)$$

eşitliği ile hesaplanabilmektedir. Bir atomun molekül içindeki serbest valansı  $F_r$  ise,

$$F_r = N_{\max.} - N_r \quad (2.31)$$

ifadesiyle tanımlanabilmektedir.  $N_{\max.}$  değeri  $N_r$  ile aynı fiziksel anlama sahip olup, belirli bir atomun p atomik orbitallerinin maksimum girişimde bulunarak kimyasal bağ durumundaki  $N_r$  değeridir. Maksimum girişim ise atomik orbitallerinin aynı düzlemde birbiriyle çakışması durumunda gerçekleşmektedir. Diğer bir anlatımla  $S_{rs}$  integralinin 1 değerine yaklaşması durumunda gerçekleşmektedir. Molekülde bulunmaları gözetilerek değişik atomların maksimum  $N_r$  değerleri ( $N_{\max.}$ );

$$\text{C karbon atomu için } N_{\max} = 1.732$$

$$\text{N azot atomu için } N_{\max} = 1.410$$

$$\text{O oksijen atomu için } N_{\max} = 1.000$$

şeklinde belirlidir.

$F_r$  serbest valans büyüklüğü, molekül içindeki r. atomun  $\pi$  bağının oluşumunda kullanılmadan kalan bağlanma potansiyel gücünü göstermektedir. Böylece  $F_r$  serbest valans değeri yardımıyla bağın sağlamlığı ve giderek kimyasal reaktivitesi hakkında bir başka açıdan fikir edinme olanağı doğmaktadır. Serbest valansı yüksek atomun, molekül içinde kimyasal reaksiyona girebilecek atomik gruplar arasında olacağı açıktır.

## 2.2.2. Molekülde Sistemlerin Rezonans Enerjileri ve Kimyasal Kararlılığa

### Etkileri :

Yapılarında bir veya daha fazla  $\pi$  bağı bulunduran molekülde sistemler,  $\sigma$  bağlarının aksine  $\pi$  bağlarını delokalize duruma geçirmekle, lokalize yapıya oranla enerji yönünden daha düşük dolayısıyla kimyasal açıdan daha kararlı duruma geçerler. Moleküldeki  $\pi$  bağları; etilende olduğu gibi içerdikleri elektronlar zamana bağımlı olarak iki atom arasındaki M.O. hacim uzayında kalabiliyorsa, bu durum 'lokalize  $\pi$  bağı' olarak nitelendirilir. Etilendeki lokalize  $\pi$  bağının ait olduğu M.O.'in enerji düzeyi, Coulomb integrali  $\alpha$  ve rezonans integrali  $\beta$  cinsinden  $E_1 = (\alpha + \beta)$  büyüklüğündedir.  $\pi$  bağının elektronik enerjisi ise  $2(\alpha + \beta)$  dır. 2 katsayısı, temel durumda  $\phi_1$  bağı tipi orbitalin, hibritleşmeye uğramayan farklı iki C atomunun  $p_z$  atomik orbitallerinden gelen iki ayrı elektronu içermesidir. Oysa etilen molekülünün

oluşumundan evvel, C atomlarında bulunan iki elektronun enerji düzeyi aynı ve  $\alpha$  Coulomb integral enerjisine eşdeğerdir. Bu durumda etilendeki bağ tipi  $\pi$  türü kimyasal bağın oluşum enerjisi  $\Delta E_f$ ;

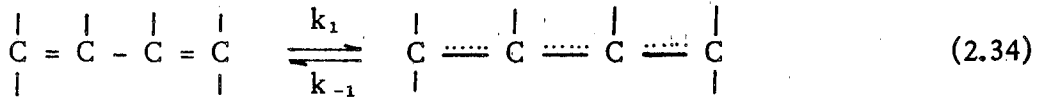
$$\Delta E_f = E_{\text{lokalize}} - E_{\text{atomik}} = 2(\alpha + \beta) - 2(\alpha) = 2\beta \quad (2.32)$$

eşitliğiyle belirlidir. C atomuna ait p atomik orbitallerindeki elektronların  $\pi$  bağı yapımında kullanılması durumunda  $\beta$  rezonans enerjisi değeri 18 kcal/mol büyüklüğündedir (Coulson, 1949).

Molekülisel yapıdaki  $\pi$  bağlarının konumu ve sayısı, sistemin kararlılığı üzerinde etkili olan 'rezonans enerjisi' ortaya koymaktadır ki klasik kimya görüşüyle mezomeri olarak da adlandırılabilir. Etilen molekülündeki  $\pi$  bağının lokalize olması nedeniyle rezonans enerjisi  $E_R = 0$  dır. Genel olarak  $\pi$  bağı içeren moleküller arasında gerçekleşen genel kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon ısı  $\pi$  bağları üzerindeki değişimden kaynaklanmaktadır. M.O. yöntemiyle belirlenen bağ tipi  $\pi$  molekülisel orbitallerindeki toplam elektronik enerji, molekülün delokalize enerji büyüklüğüne eşdeğerdir. Molekülisel modelde yer alan  $\pi$  bağlarının etilen molekülündekine benzer düşünülmesiyle, ortaya çıkan enerji  $\pi$  tipi bağlara ilişkin lokalize enerji miktarını vermektedir. Böyle bir moleküle ait rezonans enerji değeri,

$$E_R = E_{\text{top.delokalize}} - E_{\text{top.lokalize}} \quad (2.33)$$

ifadesiyle verilebilmektedir (Pullman et al., 1960). Bu açıklamalara göre örneğin bütadien için  $E_R = 0.472\beta$  olup aşağıdaki lokalize dengesi geçerlidir.



gerek H.M.O. hesapları ve gerekse spektroskopik sonuçlar ile bütadienin yanma enerjisi bulguları  $k_1 > k_{-1}$  olduğunu dolayısıyla reaksiyon denge sabitinin  $K > 1$  olduğunu kanıtlamaktadır.  $\pi$  bağı  $\text{C} = \text{C}$  şeklinde değil de  $\text{C} = \text{X}$  gibi bir heteroatom ile oluşmuşsa, bağın lokalize enerjisi  $E_{\text{lokalize}}(\text{C} = \text{X})$ ,

$$E_{\text{lokalize}}(\text{C}=\text{X}) = 2\alpha + \beta \left( \delta_X + 2 \sqrt{\eta_{\text{C}=\text{X}}^2 + \frac{\delta_X^2}{4}} \right) \quad (2.35)$$

yarı deneysel bağıntısıyla belirlenebilir. X heteroatomu molekülisel sistemlerdeki karşılaşımla sıklığına göre O, N, S ve P atomları olabilmektedir. Farklı türdeki atomların molekül içinde oluşturabildiği değişik atomik grup-

larına ait  $\delta_x$  ve  $\eta_{C=X}$  parametreleri Çizelge 2.2 de verilmektedir (Kier, 1971).

Çizelge 2.2 Heteroatomların lokalize bağ enerjilerinin Basit Hückel parametreleri

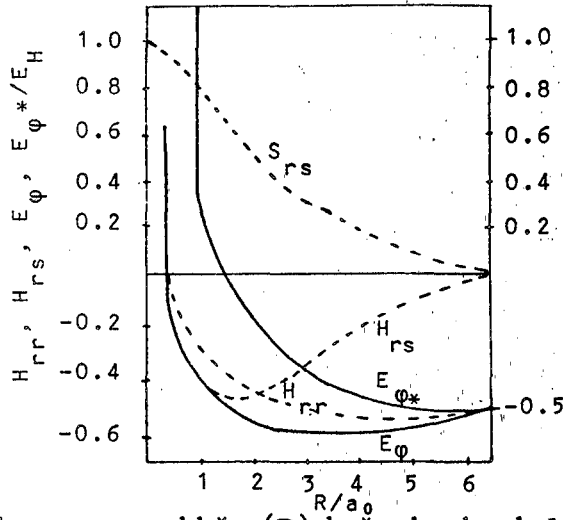
Streitwieser parametreleri		Pullman parametreleri	
$\delta_x$	$\eta_{C=X}$	$\delta_x - h^1$	$\eta_{C=X}$
$\dot{N} = 0.5$	$C-\dot{N} = 1.0$	$\dot{N} = 0.4$	$C-\dot{N} = 1.0$
$\ddot{N} = 1.5$	$C-\ddot{N} = 0.8$	$\ddot{N} = 1.0$	$C-\ddot{N} = 0.9$
$\dot{O} = 1.0$	$C-\dot{O} = 1.0$	$\dot{O} = 1.2$	$C-\dot{O} = 2.0$
$\ddot{O} = 2.0$	$C-\ddot{O} = 0.8$	$\ddot{O} = 2.0$	$C-\ddot{O} = 0.9$
$\dot{N}^+ = 2.0$	$C-\dot{N}^+ = 1.0$	$\dot{N}^+ = 2.0$	$C-\dot{N}^+ = 1.0$
$C = 0$	$C=C = 1.0$	$C = 0$	$C=C = 1.0$
$N = 1.7$	$C-NH = 0.8$	$N = 1.6$	$C-NH = 0.8$
$=\dot{N} = 0.4$	$C=N = 1.0$	$=\dot{N} = 0.4$	$C=N = 1.0$
$=O = 0.7$	$C=O = 2.0$	$=O = 0.7$	$C=O = 2.0$
$=\dot{O}H = 2.0$	$=C-\dot{O}H = 0.9$	$=\dot{O}H = 2.0$	$=C-\dot{O}H = 0.9$

H.M.O. yöntemi yardımıyla molekül sel yapı hakkında elde edilebilen diğer bir enerji türü de elektronik uyarılmalarla ilgili elektronik geçiş (tranzisyon) enerjileridir. Elektronik geçiş, temel halde en yüksek M.O. enerji düzeyindeki bir elektronun, en alçak enerji düzeyli  $\varphi_i^*$  antibağ M.O. enerji düzeyine çıkartmak için verilmesi gereken enerjidir. Buna göre genel bağıntı;

$$E_{\text{tranz.}} = (E_{\pi})_{\text{son}} - (E_{\pi^*})_{\text{ilk}} \quad (2.36)$$

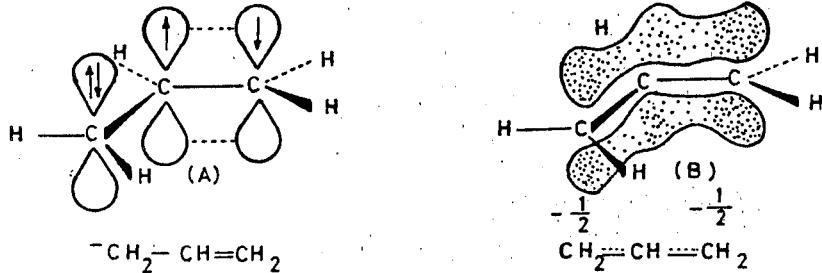
yapısıyla verilebilmektedir. H.M.O. teorisi yardımıyla bulunan  $\pi$  cinsi bağ tipi M.O. ve bağ yapmayan (nonbonding) n tipi elektronların uyarılma enerjileriyle, deneysel olarak çözücü-çözünen arasındaki fiziksel etkileşimlerin sonsuz derecede küçük olduğu ortamlarda U.V. spektrofotometresiyle elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyları  $\lambda_{\text{max}}$  arasında doğrusal bir ilişki (korrelasyon) mevcuttur. H.M.O. yönteminde, molekül sel yapının tamamen bağımsız ve kinematik yönden sahip olduğu tüm serbestlik dereceleri kullanıldığı kabul edildiğinden, deneysel ölçümlerle çözünen maddenin konsantrasyonunun sonsuz derecede seyreltik olması gerekmektedir. Bu da ancak matematiksel 'ekstrapolasyon' işlemiyle gerçekleştirilebilmektedir (Deschamps, 1969).

Molekül sel yapıların kimyasal bağ özellikleri ve atomik grupların değişik fizikokimyasal özellikleri buraya kadarki kesimlerde verilen açıklamalardan da izlenebildiği gibi, moleküldeki tüm atom ve atomik grupların türü, koordinatları ve geometrik yapısına bağımlı olarak şekillenmektedir. Eşitlik 2.18, 2.19 ve 2.20 de tanımlanan kavramların, L.C.A.O. ilkesine dayalı M.O. yönteminden en basit molekül özelliği taşıyan hidrojen molekülü iyonu ( $H_2^+$ ) enerjisi üzerindeki katkıları Şekil 2.3 de görülmektedir (Pullman and Pullman, 1952).



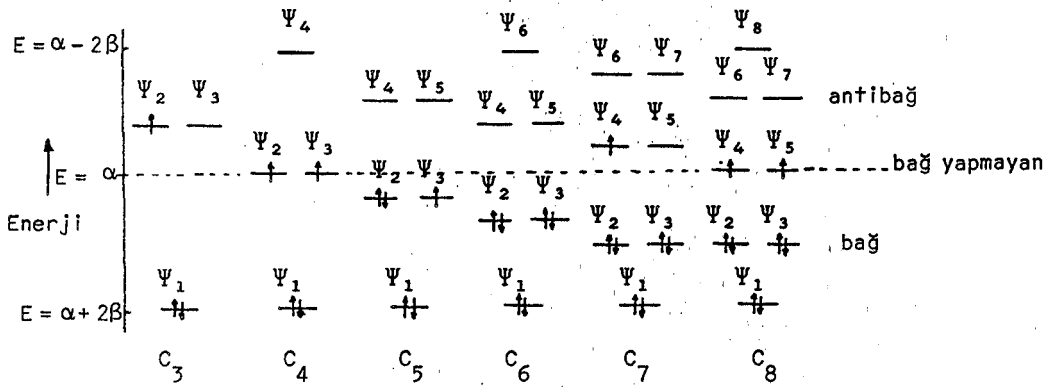
Şekil 2.3. Atomlar arası uzaklığa ( $R$ ) bağımlı olarak L.C.A.O.-M.O. enerjisinin değişimi ve  $S_{rr}$ ,  $H_{rr}$ ,  $H_{rs}$  integrallerinin enerji üzerindeki etkisi.

H.M.O. teorisinin molekül sel sistem üzerindeki sonuçları incelendiğinde, Eşitlik 2.20 ve 2.21 uyarınca moleküle en ufak yeni bir atomik grubun katılması, mevcut M.O. enerji düzeylerini, rezonans enerji büyüklüğünü, bağ mertebesi değerlerini ve serbest valansını değiştirdiği görülmektedir. Aşağıda Şekil 2.4 etilen molekülüne  $CH_2^-$  grubunun kimyasal olarak katılması durumunda atomik orbitallerin ve elektronik dağılımın değişimini göstermektedir (Salem, 1966).



Şekil 2.4. Etilen molekülüyle  $CH_2^-$  grubunun kimyasal etkileşimi, (A) atomik orbitallerin elektronlarla birlikte etkileşimi, (B) yeni yapıda elektronik dağılımı.

Bünyesinde çok sayıda  $\pi$  bağı bulunduran molekül sel sistemlerde ya da polimerleşme reaksiyonuyla kimyasal katılmanın artış gösterdiği durumlarda bağ ve antibağ türü  $\pi$  orbitallerinin enerji düzeyleri birbirine oldukça yaklaşır. Genel olarak rezonans enerjisi artar fakat buna karşılık yozlaşmış (dejenere) orbital sayısında da artış gözlenir. Elektron içeren en yüksek enerji düzeyli bağ türü M.O. ile, elektronu bulunmayan en düşük enerji düzeyli antibağ türü M.O. arasındaki fark da azalacağından, özellikle konjuge  $\pi$  bağı sayısı yüksek veya  $\pi$  bağı içeren polimer sistemlerde uyarılma enerjileri yüksek dalga boylarına kaymaktadır. Ancak çözelti ortamında oluşan bazı önemli fiziksel etkileşim kuvvetleri bu temel sonucun aksi yönünde gerçekleşebilmektedir (Kauzmann, 1957). Şekil 2.5  $C_nH_n$  genel formüllü siklik ve düzlemsel molekülün enerji düzeylerinin n sayısı ile birlikte birbirine yaklaştığını göstermektedir.



Şekil 2.5.  $C_nH_n$  türünde siklik ve düzlemsel moleküllerde  $\pi$  orbitallerinin elektronik konfügurasyonları ve enerji düzeyleri.

### 2.2.3. Molekül sel sistemlerin konformasyonel yapıları ve zayıf enerjili bağların oluşumu :

Molekül sel yapıların üç boyutlu uzaydaki geometrik yapısı, molekülün sahip olduğu toplam elektronik enerjisini belirli düzeyde değiştirmek üzere ve mümkün olabilen en düşük enerjiyi dolayısıyla en kararlı yapıya sahip olabilmek amacıyla en uygun konformasyonel yapıyı benimsemektedir. Farklı konformasyonel yapılar arasındaki enerji düzeyleri birbirine çok yakınsa, molekül Boltzmann Dağılımına bağımlı olarak belirlenen yüzdelerle söz konusu konformasyonel türleri benimseyebilmektedir (Pacault, 1963).

Günümüzde büyük moleküllerin konformasyon enerjilerini kuantum kimyası yöntemleriyle hesaplayarak değişik fiziksel ortamlardaki kararlı geomet-

rik yapısını belirlemek mümkündür. Bu amaçla uygulama alanı bulmuş yöntemlerin başında P.C.I.L.O. (Perturbative Configuration Interaction Using Localised Orbitals) gelmektedir. Ayrıca C.N.D.O. ve M.I.N.D.O. gibi hareket noktaları ve atomik orbital dalga fonksiyonları üzerindeki kabullenmeleri kısmen farklılıklar gösteren dolayısıyla uygulanabilirlik alanları ve dereceleri değişik ölçülerde olan kuantum kimyası yöntemleri de mevcuttur (Jordan, 1969). Molekül sel sistemde ortaya çıkabilecek molekül içi (intramolecular) ve moleküller arası (intermolecular) etkileşim kuvvetleri konformasyonel yapı üzerinde oldukça etkinlik göstermektedir. Değişik tür etkileşimlerle ortaya çıkan toplam potansiyel enerji  $V_{top.}$  ;

$$V_{top.} = V_a + V_r + V_{es} + V_{hb} + V_e + V_v + V_d \quad (2.37)$$

eşitliğiyle belirlidir. Eşitlikte yer alan potansiyel enerji bileşenleri sırasıyla ;

$V_a$  ; Van der Waals çekim (attraction) enerji terimi,

$V_r$  ; " " " itme (repulsion) " "

$V_{es}$  ; elektrostatik etkileşim terimi,

$V_{hb}$  ; konformasyonel yapı değişimi sonucu oluşan zayıf enerjili hidrojen bağı enerjisi,

$V_l$  ; valans açısının değişimiyle birlikte ortaya çıkan bağ uzunluğu değişimiyle (deformation) oluşan enerji,

$V_v$  ; valans açısı değişim enerjisi,

$V_d$  ; bükülme (dihedral) açısının değişimiyle ortaya çıkan enerji.

Molekül içindeki dipol gruplar, çekirdek ve elektronlar arası ortaya çıkan London kuvvetleri sonucu van der Waals enerji terimini oluşturmaktadır. Söz konusu enerji büyüklüğü ;

$$V_a = \frac{A}{r^6} \quad (2.38)$$

çekim enerjisi olarak son eşitlikte görüldüğü biçimde verilebilmektedir. İfade de yer alan A simgesi, atom ya da atomsal grupların polarizasyon, iyonlaşma ve uyarılma enerjilerine bağımlı bir sabittir.  $r$  ise aralarında etkileşim söz konusu olan atomlar arası uzaklıktır. London kuvvetlerinden oluşan itme enerjisi  $V_r$  de ;

$$V_r = B e^{-\mu r} \quad (2.39)$$

ifadesiyle verilebilmektedir. Bağlantıda yer alan  $\mu$  taneciklerin çarpışma ö-



zelliğine ilişkin sabit ve  $r'$  etkileşmeye uğrayan atomlar arası uzaklığı göstermektedir. Molekül sel yapı içinde elektronik yük dağılımının asimetrik olmasından dolayı farklı elektriksel yüklü atomik grupların etkileşmesinden doğan elektrostatik etkileşim enerjisi  $V_{es}$ ;

$$V_{es} = \frac{e_i e_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.40)$$

bağıntısıyla belirlidir.  $e_i$  ve  $e_j$  sırasıyla  $i$ . ve  $j$ . atomların Eşitlik 2.24 yardımıyla belirlenen net elektronik yük değerleridir.  $\epsilon$  ortamın dielektrik sabiti olup, molekül sel sistemin kütlece ve elektronik yoğunluğuna göre 2-4 arasında değişmektedir.

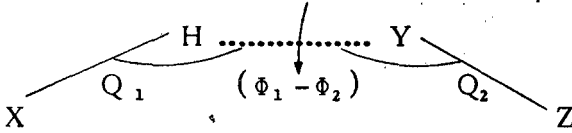
Hidrojen bağ enerjisi, molekül sel yapıda X ve Y gibi iki farklı derecedeki elektronegatif element arasında ortaya çıkabilmektedir. Hidrojen bağının taslak gösterimi X-H...Y-Z şeklindedir. Genel olarak verilen X ve Y atomları; N, O ve P gibi atomları göstermektedir. Y elektronegatif atomu etrafında oluşan yüksek orandaki elektronik yük nedeniyle, X ile kimyasal bağ yapmış H'nin fiziksel çekim kuvvetiyle kısmen Y atomuna ait olması da söz konusudur. Hidrojen bağının enerji değeri, X ve Y atomlarının elektronegatifliğine bağlı olarak 2-8 kcal/mol arasında değişmektedir. Ortaya çıkan bu çekim enerjisi, konformasyonel yapının kararlı (düşük molekül sel enerjili) olmasını sağlar. Kendi yapısında molekül içi hidrojen bağı oluşturan sistemin kimyasal reaktivitesinde, enerji yönünden kazandığı kararlılık ölçüsünde azalma gözlenmektedir. Bu durumda moleküldeki atomik grupların dönme ve titreşim serbestlik derecelerinde azalma söz konusudur. Elektronik uyarılma işlemi için de daha yüksek enerjiye gerek duyulmaktadır. Konformasyon değişimiyle yakından ilgili olan hidrojen bağı enerjisi, klasik olarak aşağıda yazdığımız Stockmayer bağıntısıyla belirlenebilmektedir (Perahia, 1971).

$$V_{hb} = -2V_m \frac{R^6}{r^6} \left(1 - \frac{R^6}{r^6}\right) - \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} g(Q_1, Q_2, \Phi_1 - \Phi_2) \quad (2.41)$$

Bağıntıda yer alan birinci terim, iki dipol arasındaki van der Waals etkileşim enerjisini, ikinci terim ise  $\mu_1, \mu_2$  dipolleri arasındaki elektrostatik etkileşim enerjisini vermektedir.  $\mu_1$  ve  $\mu_2$ ; grupların dipol momentini, R ve  $V_m$  sabit değerleri, r ise atomlar arası uzaklık olup, g fonksiyonunun değeri de matematiksel olarak,

$$g(Q_1, Q_2, \Phi_1 - \Phi_2) = 2\cos Q_1 \cos Q_2 - \sin Q_1 \sin Q_2 \cos(\Phi_1 - \Phi_2) \quad (2.42)$$

eşitliğinde görüldüğü biçimde verilebilir.  $g$  fonksiyonunun bileşiminde yer alan açıların hidrojen bağı üzerindeki konumları Şekil 2.6 da görülmektedir (Daudey, 1972).



Şekil 2.6. X-H kimyasal bağı ile Y gibi elektron yoğunluğu daha yüksek atom arasında ortaya çıkan hidrojen bağının şematik görünümü.  $Q_1$  ve  $Q_2$  valans açıları,  $(\Phi_1 - \Phi_2)$  ise dihedral açıdır.

Molekül içi veya moleküllerarası ortaya çıkan hidrojen bağlarının kuvveti şekilden izlenebildiği gibi X ve Y atomlarının kovalent bağlar içindeki net elektronik yük değerleri ve koordinatları dolayısıyla dipolmomentleri dışında, bağ ve dihedral açı büyüklüklerine bağlıdır. Bu özellikler ise moleküllerin konformasyonel yapılarıyla çok yakından ilgilidir. Nitekim bükülme açısı olarak da adlandırılabilen  $(\Phi_1 - \Phi_2)$  dihedral açısı, son şekildeki tanımlamalara uygun olarak  $\overline{XHY}$  ve  $\overline{HYZ}$  düzlemleri arasındaki açıdır. Eşitlik 2.37 de verilen,  $V_l$  ve  $V_v$  simgeleriyle gösterilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değişiminden kaynaklanan potansiyel enerji değerleri, konformasyonel yapıyı van der Waals ve hidrojen bağı enerjilerine oranla daha az etkilemektedir. Örneğin bağ açısı değişimiyle oluşan potansiyel enerji değişimini belirleyen eşitlik;

$$V_v = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 3Q) + \frac{V_1}{2} (1 - \cos 6Q) + \dots \quad (2.43)$$

ifadesiyle verilebilmektedir. Kimyasal bağın polaritesine bağlı olarak değişen  $V_1$  ve  $V_0$  sabit potansiyel enerji büyüklükleri arasında  $V_1 \ll V_0$  eşitsizliği geçerlidir (Diner, et al., 1969).

P.C.I.L.O. kısa adıyla bilinen kuantum mekaniği ilkesine dayalı yöntemde de H.M.O. teoriden farklı olarak Slater türü atomik orbitallerden hareket edilmektedir. Temel durumda ve elektron içeren M.O. dalga fonksiyonu  $\Psi_0$ ;  $\varphi_i$ ;  $\varphi_j$ ; gibi atomik orbital dalga fonksiyonları cinsinden,

$$\Psi_0 = \det. \varphi_1 \dots \varphi_i \dots \varphi_j \dots \varphi_n \quad (2.44)$$

temel eşitliğiyle yazılabilmektedir (Malrieu, 1969). Böyle bir sistemle ilgili

toplam Hamiltonien işlemcisi  $H$ ; aşağıdaki yapıda bileşenlerine ayrılabilir.  $H$  dir.

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (2.45)$$

ifadede birinci bileşen daha açık konumda,

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1} h(i) \quad \text{ve} \quad h(i) = \frac{\vec{p}(i)^2}{2m} + V(\vec{r}(i)) \quad (2.46)$$

bağıntılarıyla yazılabilmektedir.  $i$ ; M.O. dalga fonksiyonundaki elektronu,  $r$  ise elektronun molekül merkezine olan uzaklığını göstermektedir.  $\vec{p}(i)$  ise  $i$ . elektronun kinetik enerjisini saptayan momentum işlemcisidir.  $V(\vec{r}(i))$  ise,  $\vec{r}$  uzaklığında  $i$  elektronunun etkisinde kaldığı potansiyel enerjiyi belirtmektedir. Sonuç olarak  $H_1$  terimi için, çekirdeklerin elektriksel alanında, elektron sistemine ilişkin kinetik ve potansiyel enerjiyi belirlediği söylenebilir. Diğer taraftan toplam Hamiltonienin ikinci

$$\hat{H}_2 = \sum_{i < j \leq n} w(ij) \quad (2.47)$$

bileşeni,  $i$ . ve  $j$ . elektronların karşılıklı etkileşim potansiyelini göstermektedir. Daha açık biçimde, aşağıdaki bağıntıda da görüldüğü gibi, elektronların ikişerli olarak karşılıklı itmesiyle ortaya çıkan enerji miktarını belirler. Yalnızca  $i$  ve  $j$  elektronlarının birbirinden  $\vec{r}$  uzaklığında bulunmaları durumunda ortaya çıkan itme enerjisi,

$$W(ij) = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.48)$$

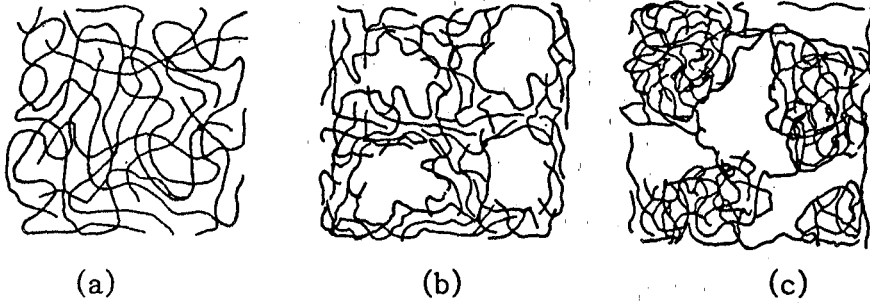
bağıntısıyla hesaplanabilir. P.C.I.L.O. yönteminde, konformasyonel yapıya ait değişik enerji düzeylerinin belirlenmesinde, yukarıdaki irdelenen bağıntılar kullanılmaktadır. Kuantum kimyası yöntemi olarak, Eşitlik 2.45 de yer alan toplam Hamiltonien işlemcinin,  $\Psi_0$  simgesiyle verilen M.O. öz dalga fonksiyonu ve enerji özdeğerleri  $E_1$ , Rayleigh-Schrödinger diferansiyel denklem çözüm yöntemiyle gerçekleştirilmektedir (Diner, 1969).

### 2.3. Monomer ve Polimer Sistemlerin Değişik Fiziksel ortamlardaki Fiziko-Kimyasal Davranışları.

Monömerlerin başta kimyasal özelliklerine ve konsantrasyon dahil çözeltili ortamının tüm fiziksel koşullarına bağımlı olarak gösterebilecekleri temel fizikokimyasal özellikler, ideal sistemlere oranla belirli ölçüde beklenenden sapmalar olabilmektedir. Örneğin viskozite, yoğunluk, osmotik basınç ve kırma indisi gibi büyüklükler bir evvelki kesimde irdelendiği şekilde, ortaya çıkan fiziksel etkileşimlerle gerçek sistem durumunu yansıtmaktadır. Bu tür fiziksel kuvvetlerle ortaya çıkan sapma büyük ölçüde aralarında korelasyon bulunması nedeniyle konsantrasyonla açıklanabilmektedir. Böylece fizikokimyasal özelliğin türüne göre ifadede konsantrasyonun artan üssel terimleri geçerli olmaktadır. Monomerlerin çözeltili ortamında oluşturdukları gerçek sistemlerin belirleyici termodinamik parametreler, monomerlerin doğal kimyasal reaktivitelerini de Eşitlik 2.14 deki işlemcinin son iki terimini tedirgin (pertürbe) edebildiği ölçüde etkileyebilmektedir. Bu durumda monomerin aktivasyon enerjisi ve aktivasyon entropisi gibi polimerleşme kinetik parametreleri ve ortaya çıkan polimerin fizikokimyasal özellikleri, monomerin kimyasal niteliği dışında çözeltili sisteminin fiziksel özelliklerine bağımlı olarak farklılıklar gösterecektir. Nitekim monomer çözeltilerin fiziksel özellikleri üzerinde açıklamaya çalıştığımız bu tür çok değişkenlilik ürün durumundaki polimerin karmaşık bazen de kontrol dışı kalabilecek ölçüde geometrik yapı dolayısıyla spesifik hacim ve mol kütleleri oluşturabilmektedir. Reaktanlarda ve çözeltili ortamındaki fiziksel koşullarda ortaya çıkacak en küçük değişiklik, makromolekülün zincir uzunluğu ve dallanma biçimini istatistiksel anlamda değiştirebilmekte ve bu durum polimer yapının fizikokimyasal davranışlarını etkileyebilmektedir (Yüan, 1963).

Gerek monomer sistemlerin çözeltili ortamında gerekse belirli koşullarda elde edilen polimer çözeltilerde, sistemin özellikleri hakkında dolaylı olarak bilgi verebilen deneysel ölçüm yöntemlerinden bazıları viskozite katsayısının, yoğunluğun ve kırma indisi değişiminin izlenmesi şeklinde sayılabilir. Makromoleküler yapıların kinetik reaksiyon ile oluşması anındaki sıcaklık ve çözgenin türü ile sıvı çözeltili ortamındaki diğer molekülsel veya iyonik bileşenlerin de etkisiyle aynı polimer sistemin farklı geometrik ağ dolayısıyla yoğunlukta oluşması söz konusudur. Şekil 2.7 de polistiren polimerinin farklı türdeki geometrik düzenlenişi görülmektedir.

Aynı polimer ürününün oluşumu anında sıcaklık, karıştırma hızı, çözen ve diğer bileşenlerin reaksiyon ortamındaki miktarlarına bağımlı olarak benimsenen geometrik şekillerin istatistiksel dağılımı farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle polimerin mol tartısında da koşullara bağımlı olarak önemli ölçüde farklılıklar gözlenebilmektedir (Elias, 1968).



Şekil 2.7. Polistirenin oluşum reaksiyon koşullarına bağımlı olarak benimsediği istatistiksel ağırlıklı üç farklı tür geometrik düzenlenme biçimi. a) Homojen düzenlenme, b) Merkezi yoğunluklu düzenlenme, c) Farklı yoğunluklu noktalara yayılmış düzenlenme.

### 2.3.1. Monomer ve polimer çözeltilerde yoğunluğun fiziksel koşullara göre değişiminin irdelenmesi :

Sıvı ya da sıvı-sıvı karışımlarının yoğunlukları piknometre olarak adlandırılan ve hacimsel değişim miktarlarını belirleme ilkesine dayalı aygıtlarla yapılabilmektedir. Yoğunluk büyüklüğünün değişimi, fizikokimyasal özelliklerden, molar kırma (refraksiyon), parakor, dipolmoment büyüklüğü, viskozite katsayısı ve yüzey geriliminin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca çözeltideki değişik bileşen durumundaki molekül ya da iyonik taneciklerin 'öteleme difüzyonuna' bağımlı olarak membran-osmometresi ile ölçülen osmotik basınç değişimlerinin hesaplanmasında kullanılan temel bağıntılarda da yoğunluk büyüklüğünün bilinmesine gerek duyulmaktadır.

Maddenin üç fiziksel halinin bazı fiziksel etmenlerle yoğunluğunun değişmesinde, temel etmen, hacminin değişikliğe uğramasıdır. Ancak yoğunluğun hacime bağlı temel basit matematiksel fonksiyonunda, sistemdeki temel fiziksel kuvvetlerin (katılarda şebeke enerjisi, sıvılarda gözlenen değişik zayıf enerjili etkileşim kuvvetleri gibi) büyüklüğü ölçüsünde sapma gözlenmektedir. Hacimce genleşme katsayısı  $\beta$  t ve sistemin hacmi V ise,

$$\beta t = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{1}{V} \quad (2.49)$$

genel bağıntısı yazılabilir.  $\beta t$  katsayısının ideal sistemler için sıcaklıkla değişmediği kabul edilerek, birim sıcaklık artışı karşısında yoğunluktaki değişme miktarı  $\Delta\rho$  ile  $\beta t$  arasındaki yaklaşık bağıntı elde edilebilir. Birim sıcaklık artışıdaki hacim değişimini  $\Delta V$  ile tanımlanırsa,

$$\beta t = \frac{\Delta V}{V} \quad (2.50)$$

ifadesi geçerli olur. Fiziksel etkileşimlerin söz konusu olmadığı ideal sistemlerde  $\rho = m/V$  basit eşitliğinin geçerliliği hatırlanırsa, son ifade ile bağlantı kurularak ve  $\rho = f(1/V)$  fonksiyonel ilişkisi gözetilerek bağıl yoğunluk değişim ifadesi elde edilebilmektedir (Daniels, et al., 1970).

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\beta t \quad (2.51)$$

oda sıcaklığında suyun yoğunluğundaki bağıl değişim  $10^{-4}$  mertebesinde değişmekte iken, özellikle konformasyon türü zengin organik sıvı moleküllerinde bu oran suya oranla 2-5 defa daha yüksektir (Vij, 1978).

İki veya daha fazla bileşen içeren sistemlerde  $\rho = f(C)$  şekliyle verilen ve çözelti sistemi yoğunluğunun bileşenlerden birinin  $C$  konsantrasyonuna göre değişimi, bileşenlerin polar nitelikli fonksiyonel grupları arasında oluşabilecek fiziksel etkileşimlerin gücü oranında doğrusallıktan sapma göstermekte ve değişim polinomial yapıya dönüşebilmektedir. İki bileşenli bir çözelti sisteminde ölçülen yoğunluk  $\rho_{\text{çöz.}}$  ve bileşenlerin mol kesirleri de sırasıyla  $N_1$  ve  $N_2$  ise;

$$\rho_{\text{çöz.}} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{V_{\text{çöz.}}} \quad (2.52)$$

bağıntısı geçerli olabilmektedir. Bu ifade gerçek sistemlere de uygulanabilir. Çünkü çözelti içindeki fiziksel kuvvetler sonucu molekül yapıdaki geometrik değişimler  $V_{\text{çöz.}}$  büyüklüğüne yansımaktadır.  $N_2$  ile  $C_2$  arasındaki ilişki doğru orantılı olduğundan,  $\rho = f(C)$  ile  $\rho = f(N_2)$  fonksiyonel değişimleri de aynı yönde paralellik göstermektedir.

İdeal sistemlerde  $\rho = f(t)$  yoğunluk-sıcaklık değişimi de doğrusal yapı gösterdiği halde, gerçek sistemlerde sıcaklık değişimiyle fiziksel kuvvetlerin türü de değişim göstereceğinden yoğunluk-sıcaklık ilişkisi de eğrisel yapıya

dönüşebilmektedir. Çözücü-çözgen, çözünen-çözünen ve çözgen-çözgen türü etkileşim kuvvetlerinin gücü ölçüsünde  $\rho = f(t)$  değişim ifadesi  $t$  sıcaklık derecesinin 4. kuvvetine kadar yükselebilmektedir.

Aynı sıcaklıkta su ve yoğunluğu bilinmeyen sıvının piknometreyi dolduran kesimlerinin kütleleri sırasıyla  $m$  ve  $m'$  ise, sıvının suya göre yaklaşık bağıl yoğunluğu  $\rho_r = m'/m$  oranıyla belirlidir. Deneysel amaçla çoğu defa sıvı çözeltilinin mutlak yoğunluğu istenebilmektedir.  $t$  °C sıcaklıkta suyun yoğunluğu  $\rho_{su}$  ise, çözeltilinin söz konusu sıcaklıktaki mutlak yoğunluğu  $\rho_a$ , bazı ihmaller yapılarak kabaca;

$$\rho_a = \frac{m' \rho_{su}}{m} \quad (2.53)$$

eşitliğiyle hesaplanabilmektedir. Fakat yoğunluk ölçümlerinin istenen doğrulukta elde edilebilmesi için yukarıdaki bağıntıya bir düzeltme teriminin eklenmesi gerekmektedir. Son ifadede piknometrenin tartımı esnasındaki havanın kaldırma kuvvetinin etkisi gözardı edilmektedir.

Bu düzeltmeyi içeren bağıntı,

$$\rho_a = \frac{m' \rho_{su}}{m} - \frac{\rho_{hava} (m' - m)}{m} \quad (2.54)$$

yapısıyla verilebilmektedir.  $\rho_{hava}$ ; yoğunluk ölçümünün gerçekleştirdiği laboratuvar koşullarındaki gerçek hava yoğunluğudur. Sıcaklığın termostat yardımıyla tamamen kontrol edilememesi nedeniyle, piknometreye konulan saf su ile sıvı çözeltilisinin sıcaklıkları birbirinden farklı ise, son eşitliğe bir düzeltme terimi daha eklenmelidir. Bu durumda  $t$  °C sıcaklıktaki saf sıvı ya da sıvı çözeltilisinin mutlak yoğunluğu  $\rho_a$ ; ortaya çıkacak deneysel büyüklük bakımından en güvenilir ve gerçek büyüklüğüne en yakın olmak üzere,

$$\rho_a = \frac{m' \rho_{su}}{m} - \frac{\rho_{hava} (m' - m)}{m} + \frac{m' \rho_{su}}{m} 2.4 \times 10^{-5} (t - t') \quad (2.55)$$

bağıntısıyla belirlenebilmektedir.  $t'$ ;  $m'$  kütle değeriyle ölçülen sıvının ölçülen sıcaklığıdır. Bağıntıda yer alan  $2.4 \times 10^{-5}$  katsayısı deneysel çalışmalarımız için kullanılan piknometrelerin yapıldığı cam türünün kübik genleşme katsayısıdır. Deney koşullarında havanın gerçek yoğunluğu  $\rho_{hava}$ , ortamın sıcaklık ve barometrik hava basıncına da bağımlı olarak aşağıdaki eşitliğe uygun olarak hesaplanabilmektedir.

$$\rho_{\text{hava}} = \frac{0.001293}{1 + 0.00367 t} \frac{p-k}{760} \quad (2.56)$$

Eşitlikte yer alan büyüklüklerden k parametresinin büyüklüğü;

$k = 0.0038 H p_{\text{H}_2\text{O}}^t$  çarpımına eşdeğer olup, H ortamın % bağıl nemi;  $p_{\text{H}_2\text{O}}^t$  suyun t °C sıcaklıktaki buhar basıncı (mm-Hg) ve p barometreyle ölçülen ve mm-Hg birimindeki hava basıncıdır. Çözelti yoğunlukları Eşitlik 2.55 de verilen yarı deneysel (empirik) bağıntıyla oldukça yüksek duyarlık ve doğrulukla ölçülebilmektedir.

### 2.3.2. Çözelti fazlarında kırma indisinin bağlı olduğu etmenler:

Belirli dalga boyundaki ışığın çözelti ortamındaki difüzyonu, farklı molekül sel taneciklerin geometrik şekillerine, büyüklüğüne, elektronik yük dağılımının asimetriklik derecesine, birim hacimdeki konsantrasyonlarına ve farklı türden taneciklerin dipolmoment büyüklüklerine göre oluşan değişik fiziksel etkileşimlere göre ortaya çıkmaktadır.  $\lambda_0$  dalga boyu bir ışın, kırma indisi  $\tilde{n}_1$  olan bir çözeltiye gönderildiğinde çözeltinin her noktasında ışın-madde etkileşimi ve saçılımı sonucunda yeni bir dalga boyu değişimine uğrayarak ilerlemesine devam eder. Yeni dalga boyu  $\lambda$ , seyreltik çözeltiler için;

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\tilde{n}_1} \quad (2.57)$$

eşitliğiyle hesaplanabilmektedir. Seyreltik çözeltilerde kırma indisi,  $\tilde{n}_1$  çözgenin kırma indisine çok yakındır ve eşit değerde kabul edilebilir. Işığın çözelti içinde kırınımına uğraması ayrıca çözelti bileşenleri üzerindeki toplam  $\alpha$  polarizabilite büyüklüğüne de bağlıdır. N birim hacimdeki çözünen tanecik sayısı olup, saf çözgene oranla polarizabilite farkı  $\Delta\alpha$  hacim birimde alınmak koşuluyla;

$$\frac{\tilde{n}^2 - \tilde{n}^2}{\tilde{n}_1^2} = 4\pi N \Delta\alpha \quad (2.58)$$

ifadesi yazılabilir. Çözeltinin kırma indisi  $\tilde{n}$ , çözgeninki ise  $\tilde{n}_1$  olduğunda saf çözgene oranla ortaya çıkan ve çözelti ortamında molekül sel bileşenlerin elektronik ve geometrik değişimlerinden sorumlu olan  $\Delta\alpha$  polarizabilite farkı hesaplanabilmektedir. Kırma indisi, molekülün hem maddesel yoğunluğuna hem de elektronik dağılımını özetlemektedir (Koçak ve Cebe, 1977).

Çözeltinin kırma indisi büyüklüğü, çözeltinin konsantrasyonu C ile de değişim göstermektedir.



$$\tilde{n} = \tilde{n}_1 + \left(\frac{dn}{dC}\right) C \quad (2.59)$$

Son ifadedeki  $\tilde{n} = f(C)$  değişim eğrisinin eğimi, ideal çözeltilerde sabittir. Bu nedenle fonksiyonel değişim birinci mertebeden doğru denklemdir. Ancak gerçek çözeltilerinde,  $dn/dC$  değişimi, çözeltilerinin kimyasal yapısı ve fiziksel etkileşme derecesinde önem kazanan konsantrasyon büyüklüğüne göre değişik ölçülerde farklılıklar gösterebilmektedir (Cebe ve Altınata, 1983).

Çözeltilerindeki molekül yapıların kırma indisi, gösterilen ışının dalga boyu ve elektron sayısına bağımlı Sellmeyer bağıntısıyla açıklanabilmektedir (Tonnelat, 1973; Shoemaker and Garland, 1962).

$$n^2 = n_\infty^2 \sum_i \frac{4\pi N e^2}{k_i} \frac{\lambda_{0i}^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} = 1 + \sum_i \frac{4\pi N e^2}{k_i} \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} \quad (2.60)$$

Eşitlikte yer alan simgelerden,  $N$  birim hacimdeki elektron sayısıdır. Bu büyüklük dolaylı olarak çözeltilerinin konsantrasyonuna bağımlıdır.  $\lambda_{0i}$  ışığın boşlukta ku dalga boyunu,  $k_i$  elektronların molekül yapıda oluşan M.O. ler üzerindeki konfigürasyonlarına bağımlı olarak sahip oldukları salınım kuvvet sabiti,  $n_\infty$  ise  $\lambda = \infty$  koşuluna karşılık gelen kırma indisi.  $i$  moleküldeki elektronların sırasını belirleyen değişkendir.  $\lambda$  ışının çözeltilerindeki saçılımından sonraki dalgaboyudur.  $n_\infty$  büyüklüğü özel olarak tüm çözeltiler için eşitliğin sağ tarafında gözlenebildiği gibi  $n_\infty = 1$  değerinde kabul edilebilmektedir.

Çözeltilerindeki taneciklerin polaritesi yüksekse yani elektronik yük dağılımı asimetrik ise ya da % 100 polarlık derecesiyle iyonik niteliğe sahip ise  $z$  elektriksel yüklü taneciklerin kırma indisi  $n_z$ , aşağıdaki yarı deneysel bağıntıyla önerilebilmektedir.

$$\tilde{n}_z = \tilde{n}_0(1+a^z) \quad (2.61)$$

Eşitlikte yer alan  $\tilde{n}_0$ , sözü edilen taneciklerin yüksüz olma durumunda sahip olabilecekleri kırma indisi.  $a$  bir sabittir ve ortamın yoğunluğuna bağımlıdır. Son eşitliğin paralelinde, çözeltilerinde molekül tanecikler iyonik yapıda değilse, kısmen polar yapıda ise  $|z| < 1$  olacak şekilde hesaplanan büyüklük kullanılmaktadır.

Polar duruma geçiş ortamın sıcaklığıyla çok yakından ilgilidir. Sıcaklık artışıyla çözeltilerinin kazanacağı enerji, Eşitlik 2.16 ya göre belir-

lenen M.O. enerji düzeylerini tedirgin edeceğinden, elektronik konfüğürasyon nunun dolayısıyla elektron yoğunluğunun ve polarlığının değişimine neden olmaktadır. Bu açıklamalardan anlaşıldığı gibi, çözeltinin kırma indisi  $\tilde{n}$ , ortamın t sıcaklığının fonksiyonudur  $n=f(t)$ . İdeal çözeltilerde bu değişim fonksiyonu birinci mertebeden doğru denklemi verdiği halde, gerçek ve değişik türden fiziksel etkileşimlerin söz konusu olduğu çözeltilerde,  $n = f(t)$  değişim fonksiyonu eğrisel yapıya da dönüşmektedir.

Kırma indisi büyüklüğü yardımıyla Lorenz-Lorentz bağıntısı kullanılarak ' $R_M$  molar kırma' değeri elde edilebilir.

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R_M \quad (2.62)$$

$\tilde{n}$  çözeltisinin kırma indisi, M ve d ise sırasıyla incelenen sıvı çözeltisinin gözlenen mol tartısı ve yoğunluğudur. Moleküler yapının elektronik dağılımına bağımlı olarak ortaya çıkan  $\epsilon$  statik dielektrik sabiti ile,  $\tilde{n}$  kırma indisi arasındaki bağıntının  $\epsilon = \tilde{n}^2$  olduğu hatırlanırsa, molar polarizasyon  $p_M$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = p_M \quad (2.63)$$

bağıntısıyla belirlidir. İfadede parantez içindeki ilk terim dış fiziksel etkilerin oluşturduğu 'geçici molar polarizasyon' ikinci terim ise 'sürekli dipolmomenti' karşılık gelmektedir. Çözelti bileşenlerinin polaritesi çok yüksekse geçici molar polarizasyonun katkısı ihmal edilebilir. Bu durumda son iki bağıntının birleştirilmesiyle (Üniversite Paris VI, 1972).

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2 \quad (2.64)$$

$\mu$  dipolmoment büyüklüğünü içeren bağıntı elde edilebilmektedir (Margenau and Kestner, 1971). Eşitlik 2.63'e uygun olarak çözeltilere ait molar polarizasyon  $P_S$ , çözeltinin dielektrik sabiti  $\epsilon_S$  değerlerinden hareket edilerek hesaplanabilmektedir.  $P_S = f(N_1, N_2)$  fonksiyonu çözünen maddenin mol kesri  $N_2$  ye göre irdelenerek  $N_2 \rightarrow 0$  için ekstrapolasyon değeri belirlenirse,

$\lim_{N_2 \rightarrow 0} P_S = P_2$  çözünen maddenin molar polarizasyonu elde edilebilmektedir.

Eşitlik 2.62 özel olarak çözeltilerde 2. bileşen yani çözünen madde için uygulanırsa,  $R_2$  molar kırma değeri belirlenebilir. Çözünen maddeyle ilgili olarak

belirlenen  $P_2$  ve  $R_2$  Eşitlik 2.64 de birleştirilerek,

$$P_2 - R_2 = \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2 \quad (2.65)$$

ifadesi elde edilebilmektedir. Son ifadeden  $\mu$  dipolmomenti büyüklüğü çekilirse,  $k$  Boltzmann sabiti,  $N$  Avogadro sayısı ve diğer sabitler yerine konduğunda, çözünen molekülle ilgili dipolmoment büyüklüğü ;

$$\mu = 0,0128 |(P_2 - R_2)T|^{1/2} \quad (2.66)$$

bağıntısıyla deneysel olarak belirlenebilmektedir. Molekülsel yapıdaki atomik grupların Eşitlik 2.24 ile H.M.O. yöntemi uyarınca hesaplanan  $q_r$  atomik net yük yoğunlukları bilindiğinde son ifadeye paralel,

$$\vec{\mu} = \sum_{r=1}^n q_r \vec{d}_r \quad (2.67)$$

bağıntısı da türetilenmektedir  $d_r$ ; moleküldeki  $r$ . atomun molekül merkezine olan uzaklığını belirtmektedir. Son bağıntıdan da izlenebildiği gibi,  $\vec{\mu}$  dipolmoment büyüklüğü vektörel niteliktedir. Çoğu defa Eşitlik 2.66'nın deneysel uygulamada güçlük çıkartması nedeniyle, molekülsel yapının  $\vec{\mu}$  dipolmomenti son ifadeyle belirlenebilmektedir. Deneysel olarak dipolmoment ölçümlerinde çözünen maddeyle ilgili molar polarizasyon  $P_2$  büyüklüğünün, çözeltiyle ilgili  $\epsilon_s$  dielektrik sabitlerinden hareketle doğru olarak belirlenebilmesi, çözücü-çözünen moleülleri arasındaki etkileşimin minimum olmasını gerektirmektedir (Dastoli, 1969).

İncelenerek çözünen moleüller çözücü moleülleriyle dipol-dipol türü etkileşim yapabiliyorsa,  $P_2$  molar polarizasyonu mutlaka hatalı bulunabilecektir. Bu hatayı gidermek üzere, çözücünün oldukça apolar nitelikli yani dipolmomentinin sıfıra yakın olacak şekilde seçilmesi gerekmektedir ki, böyle bir çözünenin de polar molekülü değişik konsantrasyonlarda çözebilmesi mümkün olamamakta dolayısıyla deneysel güçlükler çıkabilmektedir. Bu nedenle çoğu defa dipolmoment büyüklüğü son ifadeyle teorik olarak hesaplama yoluyla belirlenebilmekte ve değişik ortamlardaki dipol-dipol etkileşim enerjisi tahmin edilebilmektedir. İstatistiksel bir yaklaşımla çözücü-çözünen arasında oluşan dipol-dipol türü van der Waals etkileşim enerjisi;  $\mu_1$  ve  $\mu_2$  iki farklı moleküle ait sürekli dipolmoment büyüklüklerini göstermek üzere;

$$E = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} - \frac{1}{R^6} \quad (2.68)$$

ifadesiyle hesaplanabilmektedir. Son ifade Boltzmann istatistiğine göre düzenlenmiş olup 'Keesom eşitliği' olarak bilinmektedir. R uzaklığı 'van der Waals etkin yarıçapı' adıyla bilinmektedir. Farklı iki molekül türü için  $\mu_1$  ve  $\mu_2$  dipolmoment büyüklükleri ya Eşitlik 2.66 yardımıyla deneysel ya da Eşitlik 2.67 yardımıyla kuantum mekaniği hesaplanmalarıyla belirlenebilmektedir (Bergmann et Fischer, 1950).

### 2.3.3. Monomer ve polimer çözelti sistemlerinde spektroskopik özellikler: ]

Elektromanyetik dalga niteliğindeki ışığın, madde tarafından absorblanması veya yayılması, değişik türdeki enerji düzeylerine bağlıdır. Molekül yapının enerji kavramından, büyüklük sırasına göre,  $E_r$  dönme enerjisi,  $E_v$  titreşim enerjisi ve  $E_e$  elektronik enerjisi olmak üzere toplam enerji  $E_T$  için,

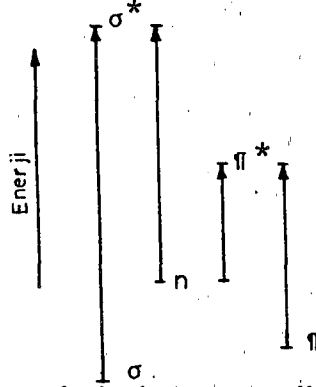
$$E_T = E_e + E_v + E_r \quad (2.69)$$

ifadesi anlaşılmaktadır.  $E_r$  ve  $E_v$  üzerindeki kesikli dolayısıyla kuantlaşmış enerji miktarları, molekülün dönme titreşim gibi fiziksel karakterlerinden kaynaklanarak değişim gösterebilmektedir.  $E_c$  elektronik enerji düzeyleri eşitlik 2.16 ile belirli  $E_i$ , elektron içeren molekül orbitallerin enerji düzeylerine eşdeğerdir. Dönme enerji düzeyleri 0.005 eV mertebesinde olup uzak I. R ya da Raman spektrofotometrelerinde gözlenebilecek bu tür absorbsiyon piklerinin dalga sayısı  $\bar{\nu}$  ve dalga boyu  $\lambda$  sırasıyla;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E_r}{hc} = \frac{0.0005 \text{ eV} \times 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg/eV}}{6.62 \times 10^{-27} \text{ erg-s} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}} = 40 \text{ cm}^{-1}$$

$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 0.025 \text{ cm} = 250 \mu$  civarında belirlenebilmektedir. I. R spektrofotometresiyle izlenebilen titreşim hareketleriyle ilgili enerji değişimleri 0.1 eV olup yukarıdaki işlemlere paralel olarak absorblanabilecek ışığın dalga boyu  $\lambda = 12,5 \mu$  büyüklüğü civarındadır. Molekül yapıda söz konusu olabilecek elektronik uyarılma enerjileri 5 eV olup, eşitlik 2.36 ya uygun biçimde ve yukarıdaki hesaplama örneğine uygun olarak elektronik uyarılma absorbsiyon dalga boyları  $\lambda = 2500 \text{ A}^0$  civarında seyretmektedir. Yukarıda belirtilen ve molekül sistemin değişik fiziksel ya da elektronik uyarılma enerji büyüklükleri molekülün türüne göre farklılıklar göstermektedir.

Molekülün kristal yapıyı benimsemesi durumunda dönme ve titreşim hareketlerinin kısmen yasaklanmış olabilmeleri nedeniyle karakteristik olmayıp, bu durumda yapı analizi çoğu defa elektronik uyarılma enerjisi değerlerinin izlenmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Moleküldeki elektronik uyarılma, elektronun bulunduğu M.O. türüne bağlıdır. Şekil 2.8 değişik M.O. türleri arasındaki elektronik geçiş enerjilerini göstermektedir.



Şekil 2.8. Farklı yapıdaki M.O. lerin bağ ve antibağ türleri arasındaki elektronik geçiş enerjilerinin nitel yönden karşılaştırılması.

Molekülün elektronik konfigürasyonuna ve süstitüe gruplarının elektrofil ve nükleofil gücüne bağlı olarak değişmesiyle birlikte, şekildende izlenebildiği gibi en düşük enerjili elektronik geçiş  $n \rightarrow \pi^*$  türünde, en yüksek enerjili elektronik geçiş ise  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  arasında gerçekleşmektedir (Dyer, 1969).

Doymuş hidrokarbonlar ile bunların alkil, alkol ve eter gibi bileşikleri 200 - 1000  $m\mu$  arasında geçirgen olup absorpsiyon göstermezler. Bu tür bileşikler genelde elektronik geçiş ölçümü uygulamalarında çözgen olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan molekül içinde diğer bir grupla konjuge yapıda olmayan ve ultraviyole (morötesi) bölgede absorpsiyon gösteren, kromofor fonksiyonel gruplar, çözgen moleküllerine de bağlı olmak üzere buldukları moleküle göre spesifik absorpsiyon dalga boyuna sahiptir. U.V. ve görünür bölgede gözlenebilen elektronik geçişlerle ilgili diğer bir önemli parametre de 'molar sönüm katsayısı' olarak bilinmektedir. Bu büyüklük ise, gerek atomik ve gerekse moleküsel sistemlerde, aralarında elektronik geçişin gerçekleşeceği temel ve uyarılmış orbitaller sırasıyla,  $\varphi_a$  ve  $\varphi_b$  simgeleriyle gösterildiğinde,

$$Q = \int \varphi_a(i) O \vec{M}_i \varphi_b(i) d\tau \quad (2.70)$$

integral büyüklüğüne bağımlı olarak değişmektedir. Son ifadede yer alan  $\vec{OM}_i$  vektörü, atomik ya da molekülde a elektronik düzeyinden b elektronik düzeyine geçebilecek i. elektronun koordinatlarını belirlemektedir. Söz konusu enerji düzeyleri arasındaki elektronik geçiş olasılığı; tüm sistem uzayı ile ilgili olarak son ifadeyle hesaplanan Q elektriksel geçiş momentumunun karesiyle orantılı olarak değişmektedir. Son ifadeden izlenebileceği gibi birbirleriyle ortogonal durumda olan temel ve uyarılmış durumdaki  $\varphi_a$  ve  $\varphi_b$  orbitalleri arasındaki enerji farkı sağlanabilse dahi geçiş olasılığı sıfırdır (Kolditz, 1977). Uyarılma işlemine giren i. elektronun başlangıç enerji düzeyi  $E_a$  ve elektronik geçişe olanak veren üst düzey  $E_b$  ise, bu tür elektronik geçişin gerçekleşebilmesi için molekül tarafından absorblanması gerekli ışının dalga boyu  $\lambda$ ,

$$\lambda = \frac{hc}{(E_b - E_a)} \quad (2.71)$$

ifadesiyle hesaplanabilmektedir. Genel olarak singlet (tekli hal) veya triplet (üçlü hal) temel durumlu haller arasında elektronik geçişler söz konusu değildir. U.V. bölgede gözlenen elektronik geçişler ancak farklı çokluluk (multiplicite) durumlarında geçerli olabilmektedir (Sandorfy, 1950).

U.V., I.R. ve değişik dalga boylarındaki ışını absorblama ilkesine dayanan diğer molekül sel spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi, A absorpsiyon değeri, molekül sel sistemin niteliği ve  $\bar{\nu}$  dalga sayısının fonksiyonu olarak oluşan sönüm katsayısı  $\epsilon$  (extinction coefficient) büyüklüğü aşağıdaki ifadeyle bağımlıdır.

$$A = \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2.72)$$

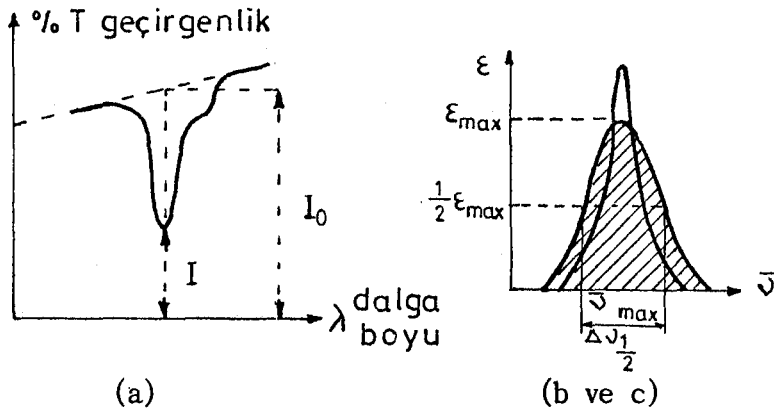
Bauguer-Lambert-Beer yasası uyarınca, seyreltik konsantrasyonlarda sönüm katsayısı  $\epsilon$ , çözelti konsantrasyonundan bağımsızdır.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = 2 - \log T = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2.73)$$

Ardışık olarak yazılmış ifadelerdeki simgeler sırasıyla,  $I_0$  örnek üzerine düşen ışının, I çözeltiyi terkeden ışının şiddeti,  $T = I/I_0$  yüzde geçirgenlik, l çözelti örneğinin kalınlığı ve  $\epsilon$  ise C konsantrasyon büyüklüğüne bağımlı olarak değişen sönüm katsayısıdır. Çözelti sistemindeki molekül sel grupların elektriksel yük ve geometrik konimlarına göre yüksek konsantrasyonlarda or-

taya çıkan fiziksel etkileşim kuvvetlerinin nitel ve nicel durumuna göre  $\epsilon = f(\bar{\nu}, C)$  fonksiyonel ilişkisi ortaya çıkar ve böylece Eşitlik 2.73 ile verilen genel absorpsiyon ifadesi geçerliliğini yitirir (Bellamy, 1966).

Genel bir absorpsiyon spektrumu , üç temel karakteristik ile tanımlanabilmektedir. Bunlar sırasıyla, yüzde geçirgenlik T dolayısıyla absorbans A, maksimum molar sönüm katsayısı  $\epsilon_{\max}$  ve absorpsiyonla ilgili maksimum dalga sayısı  $\bar{\nu}_{\max}$  şeklinde belirtilebilmektedir. Şekil 2.9 molekül spektrisinde absorpsiyon pikindeki temel kavramları göstermektedir.



Şekil 2.9. a) Spektrumda % T geçirgenlik değerinin  $\lambda$  dalga boyuna göre değişimi.  $I_0$  gelen,  $I$  ise örnekten geçen ışının şiddetidir. b) ideal bir absorpsiyon piki. c) gerçek bir absorpsiyon spektrumu,  $A$  absorbans miktarı,  $\epsilon$  sönüm katsayısının  $\epsilon = f(\bar{\nu})$  değişimi için dalga sayısı aralığı integral büyüklüğüne karşılık gelmektedir.  $\Delta\nu_{1/2}$  yarı dalga sayısı aralığı olarak tanımlanmaktadır.

Molekül yapının elektronik spektrumu içinde Eşitlik-2.69 uyarınca dönme ve titreşim spektrumları da yer almaktadır. Eşitlik 2.14 kullanılarak toplam elektronik dalga fonksiyonu  $\Psi$  , dönme ve titreşim dalga fonksiyonlarını da içerecek biçimde,

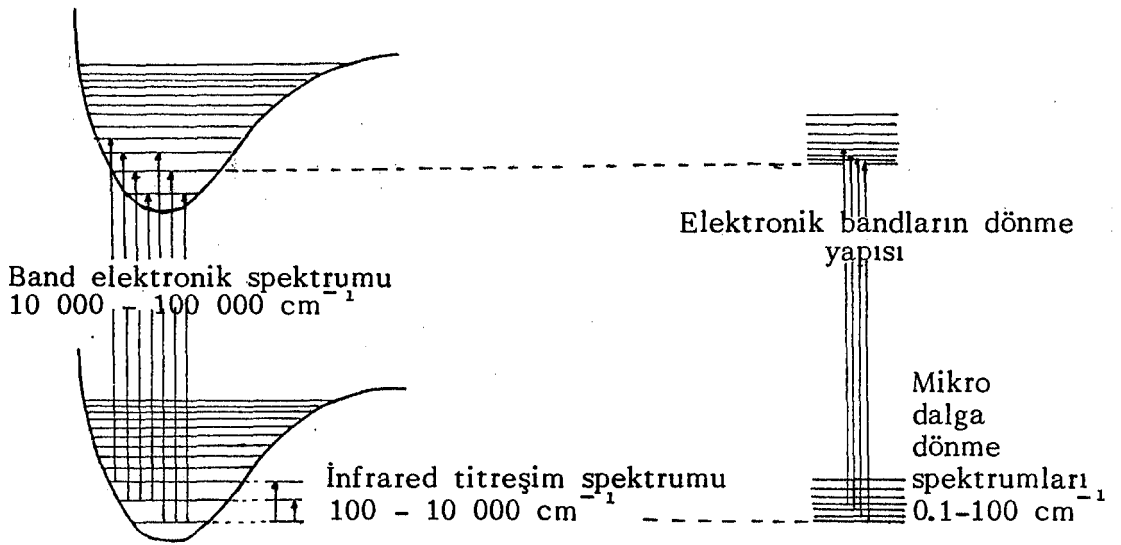
$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

ifadesiyle verilebilir.  $E$  enerji özdeğeri eşitlik 2.69 daki  $E_T$  toplam enerjisine karşılık gelmektedir. Bu açıklamalardan da anlaşılacağı gibi, elektronik uyarılma diğerlerine oranla daha yüksek enerji gerektirdiğinden, elektronik uyarılma hareketlerinde dolayısıyla elektronik geçiş spektrumlarında belli seçim ilkelerine göre dönme ve titreşim spektrumları da bulunmaktadır (Nişli, 1975).

Elektronik uyarılma kapsamında, dönme ve titreşim hareketlerinin de birbirini tedirgin etmeksizin üst düzeylere uyarılması durumunda söz konusu toplam dalga fonksiyonu  $\Psi_T$ ;

$$\Psi_T = \Psi_{\text{elekt.}} \times \Psi_{\text{tit.}} \times \Psi_{\text{dönme}} \quad (2.75)$$

temel bağıntısıyla verilebilmektedir. Bu toplam dalga fonksiyonunun Eşitlik-2.74'e uygulanmasıyla Hamiltonien işlemcisinin sağladığı özdeğerlere karşılık gelen  $E_e$ ,  $E_v$  ve  $E_r$  enerjileri ve bu enerji düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilecek dalga sayısı aralıkları aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 2.10. Elektronik geçişlerin beraberinde gerçekleşen titreşim ve dönme uyarılma hareketlerinin şematik görünümü.

Monomer ve makromoleküllerin çözelti ortamındaki dissosiyasyon enerjileri ve diğer fiziksel parametrelere bağımlı olarak, elektronik uyarılma spektrumlarında da farklılıklar görülür (Stevenson and Hipple, 1942). Dönme ve titreşim enerji düzeyleri  $E_r$  ve  $E_v$  kuantlaşmış olarak aşağıdaki ifadelerle verilebilmektedir.

$$E_r = B_v j(j+1) \quad (2.76)$$

$$E_v = hc w_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc w_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc w_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.77)$$

Son bağıntılarda yer alan simgelerden  $B_v$ , molekül içindeki belirli bir grubun istenen eksen etrafında yaptığı dönme hareketini karakterize ettiğinden, I söz konusu gruba ilgili eylemsizlik momentini belirtmek üzere,





$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c l} \quad (2.78)$$

ifadesiyle tanımlanabilir.  $j$  dönme,  $v$  ise aynı kimyasal grupla ilgili titreşim kuantum sayılarıdır.  $j=0,1,2,3,\dots$  kuantlaşmış tamsayı değerlerini alabilmekte ve  $j \rightarrow (j+1)$  türü basit harmonik hareket türü uyarılmalarda  $\Delta j = \pm 1$  seçim kuralı geçerli olabilmektedir.  $w_e$  fonksiyonel grupla ilgili titreşim hareketinde ortaya çıkan anharmoniklik nedeniyle düzeltilmiş dalga sayısıdır.  $w_e x_e$  büyüklüğü titreşim hareketiyle ilgili anharmonik derecesini karakterize etmektedir.  $y_e$  ise eğriselliği belirlemektedir. Fiziksel etkileşimlerin ortaya çıkmadığı diğer bir anlatımla çözünme entalpisinin  $\Delta H_{\text{ç}} = 0$  olduğu sistemlerde  $w_e x_e = 0$  dır. Böylece Eşitlik 2.77 sadece, ilk terimi içerecek biçimde indirgenerek geçerliliğini korumaktadır (Nakamoto, 1963).

Kimyasal bağın gerilme titreşim enerjisi; harmonik ossilatör hareketine paralellik göstererek, Eşitlik 2.14 ile verilen ifadeye uygun biçimde düzenlenebilen Schrödinger bağıntısı uyarınca;

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left( E - \frac{1}{2} K x^2 \right) \Psi = 0 \quad (2.79)$$

görünümüyle oluşturulabilmektedir. Eşitlik 2.77'nin ideal sistemler için indirgenmiş hali, son ifadenin diferansiyel çözümüdür. Gerilme titreşim potansiyel enerjisi  $V$ , ideal titreşim sisteminde dolayısıyla kimyasal bağın harmonik ossilatör modeline uyması durumunda,  $x$  bağın denge konumuna oranla uzama miktarı olmak üzere;

$$V = \frac{1}{2} K x^2 \quad (2.80)$$

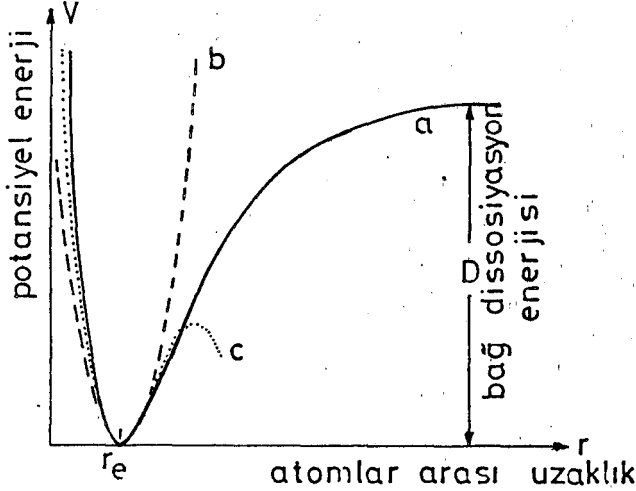
ifadesiyle belirlidir.  $K$  kuvvet sabitidir. Fiziksel etkileşimler nedeniyle anharmoniklik miktarı arttığında son bağıntı,  $G$  bağın niteliğine bağlı yeni bir parametre olmak üzere ve  $K \gg G$  koşuluyla;

$$V = \frac{1}{2} K x^2 - G x^3 \quad (2.81)$$

yapısıyla verilebilmektedir. Eşitlik 2.25 yardımıyla molekül orbital dalga fonksiyonlarının katsayıları kullanılarak belirlenebilen bağ mertebesi dolayısıyla bağ uzunluğu ve bağ enerjisi büyüklüklerine bağımlı olarak değişen bağ kuvveti  $K$ ,

$$K = \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{d^2 V}{dx^2} \right) \quad (2.82)$$

eşitliğiyle tanımlanmaktadır. Gerilme titreşim potansiyel enerjisi  $V$ , kimyasal bağı oluşturan atomlar arasındaki uzaklığa bağımlı olarak Şekil 2.11' de görüldüğü biçimde değişmektedir.  $v$  titreşim kuantum sayısı, basit harmonik sisteme benzer kimyasal bağlarda  $\Delta v = \pm 1$  seçim ilkesi uyarınca üst düzeylere ulaştığında  $v = 0, 1, 2, \dots$ , bağı gerilme miktarı da denge konumu  $r_e$  değerine oranla artış göstermektedir,  $r > r_e$ . Belirli  $r$  değerinden sonra  $V$  potansiyel enerjisi, bağı  $D$  ayrışma (dissosiyasyon) enerjisine ulaşmaktadır. Moleküldeki atomik grupların gerek bağ yapıları ve gerekse geometrileri sonucu dönme ve titreşim hareketleriyle ilgili seçim kuralları sırasıyla  $\Delta j = \pm 1$  ve  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  iken, harmonik hareketlerdeki dikey titreşimler için  $\Delta v = \pm 1$  ve  $\Delta j = 0, \pm 1$  ilkesi geçerlidir. Dönme hareketlerinde uyarılmayla bir üst enerji düzeyine geçilebilmesi için, molekül-ışın etkileşmesinde, molekülün polarizasyonunda değişim olması gerekiyken, bir kimyasal bağı I.R. spektrumunun aktif olabilmesi için ise, molekülün uygun enerjili ışınla etkileşmesi anında dipolmomentinde bir değişimin olması gereklidir (Banwell, 1983).



Şekil 2.11. Kimyasal bağı potansiyel enerji eğrisi. a) bağı ideal gerilme titreşimi yaptığı durum, b) Eşitlik 2.77 de ikinci terimin önem kazandığı parabolik yapı, c) söz konusu eşitlikte üçüncü terimin de etkili olduğu durum.

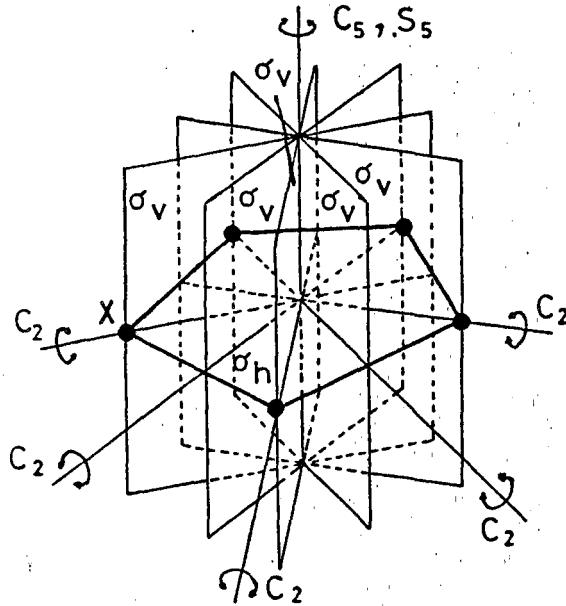
Eşitlik 2.69 uyarınca, molekül yapıda oluşabilecek elektronik uyarılmayı gerçekleştiren elektromanyetik dalganın enerjisi,  $\Delta E_e$ ,  $n_1 \rightarrow n_2$  elektronik düzeyleri için irdelendiğinde,

$$\Delta E_e = E_T(n_2) - E_T(n_1) = (E_e(n_2) - E_e(n_1)) + (E_v(2) - E_v(1)) + (E_r(2) - E_r(1))$$

genel ifadesiyle önerilebilmektedir. Terimlerin niteliğinden; elektronik uyarılma spektrumlarının maksimum absorpsiyon dalga sayısının, monomer veya polimer çözelti ortamındaki dönme ve titreşim serbestlik derecelerinin kısıtlanma oranlarına göre farklılıklar içereceği anlaşılabilmektedir (Ewing, 1975).

Monomer çözeltisinde sıcaklık, çözügen, iyonik şiddet ve fonksiyonel grubun Eşitlik 2.24'de verilen net elektronik yük yoğunluklarına  $q_r$  bağımlı olarak elektronik uyarılma olasılıklarında, dolayısıyla molar sönüm katsayılarında da ideal durumun karakteristiklerine oranla sapmalar gözlenmektedir (Clark and Hester, 1985).

Molekülisel yapının I.R. ve U.V. bölgelerde gösterdiği absorpsiyon spektrumları atomik grupların kimyasal niteliği dışında, üçlü karteziyen koordinat sistemindeki konumuna dolayısıyla konformasyonuna da bağımlıdır (Johnson, 1966). Özellikle büyük molekülisel sistemler; simetri ilkeleri ve grup teorisinin öngördüğü enerji dağılımına göre,  $C_n$  dönme eksenini, simetri merkezi, dikey  $\sigma_v$  ve yatay  $\sigma_h$  yansıma düzlemleri ile dönme-yansıma düzlemi  $S_n$  şeklinde tanımlanan simetri elemanlarından maksimum miktarına sahip olarak konformasyonunu en kararlı ve enerjisini de en düşük değerde tutmak eğilimindedir. Şekil 2.12,  $D_{5h}$  simetri grubuna ilişkin  $C_5H_5^-$  iyonunun değişik simetri elemanlarını göstermektedir.



Şekil 2.12.  $D_{5h}$  simetri grubuna ait  $X_5, Y_5$  genel molekülisel konformasyonlarda söz konusu olan temel simetri elemanları.  $C_5H_5^-$  molekül-iyonunun ait olduğu bu simetri sistemdeki başlıca simetri elemanları,  $C_5 \approx S_5, 5C_2, 5\sigma_v, \sigma_h$  türünde sıralanabilmektedir.

Çözeltideki değişik fiziksel koşullar oluşturdukları farklı etkileşimlerle makromolekül sel sistemi, ait olduğu simetri grubundan kısmen saptırmaktadır. Değişik molekül sel bileşenlerin farklı oranlarda yer aldığı çözeltilerde, ortaya çıkan bu tür karşılıklı fiziksel etkiler M.O. dalga fonksiyonlarını tedirgin edebileceğinden, gerek U.V. bölgedeki elektronik enerji farkı ve gerekse I.R. bölgede Eşitlik 2.25 uyarınca bağ mertebesi dolayısıyla K kuvvet sabitinde ve gerilme titreşim maksimum absorpsiyon dalga sayılarında değişim söz konusu olmaktadır (Suckling and Suckling, 1980).

Tüm molekül sel absorpsiyon spektrumlarında Lambert-Beer yasası uyarınca absorbansın  $A = \log (I_0/I) \geq 1.5$  olduğu durumlarda, iyonik şiddet, pH ve sıcaklık gibi çözelti ortamı faktörlerinin büyüklüğü ölçüsünde molekül sel yapıyı karakterize eden  $\epsilon$  sönüm katsayısında da sabit değerden sapmalar gözlenmektedir (Silvestern, et al., 1981; Demirayak and Öğretir, 1986).

Çözeltideki mevcut fiziksel koşullarda, moleküldeki değişik atomik grupların dolayısıyla molekülün üç boyutlu uzaydaki geometrik yapısı aynı molekülün standart çözelti koşullarındaki konformasyonel yapısından farklılık göstererek, maksimum absorpsiyon dalga boyunda belli oranlarda kaymalar ortaya çıkmaktadır. Böylece sönüm katsayısı,  $\epsilon$ , Eşitlik 2.73 deki görünümünden farklılık göstererek, bu defa da  $\lambda$  dalga boyuna bağımlı duruma geçebilmektedir (Pantaloni, 1968).

$$\epsilon(\lambda \mp \Delta\lambda) = \epsilon(\lambda) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp \Delta\lambda)^n}{n!} \frac{d^n \epsilon}{d\lambda^n} \quad (2.84)$$

Eğer  $\Delta\lambda$  ve  $d^n \epsilon / d\lambda^n$  değerleri çok küçükse son ifadede etkili ilk iki terim dışındakiler gözardı edilebilmektedir. Bu açıklama paralelindeki,  $\lambda$  büyüklüğüne bağımlı  $\epsilon(\lambda)$  daki fark;

$$\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon(\lambda \mp \Delta\lambda) - \epsilon(\lambda) = \mp \Delta\lambda \frac{d\epsilon}{d\lambda} \quad (2.85)$$

ifadesiyle ortaya çıkmaktadır. Böylece gerçek sistemlerde sıcaklığa bağımlı olarak, absorpsiyon spektrumunda az da olsa  $\Delta\lambda$  dalga boyu kayması söz konusu olduğunda; absorbans miktarındaki değişimde de  $\Delta A = f(\lambda)$  fonksiyonel yapı geçerli olabilmektedir.

### 2.3.4. Değişik boyutlarda molekül sel bileşik içeren çözeltilerde viskozite ve osmotik basınç değişimleri:

Homojen dağılımın geçerli olduğu çözeltilerde aralarındaki uzaklığın  $dr$  olduğu ve birbirine göre paralel konumda olan iki sıvı tabakasının hızları sırasıyla  $v$  ve  $v+dv$  ise ortaya çıkan  $F$  sürtünme kuvveti,  $\frac{dv}{dr}$  hız gradientiyle doğru orantılı olarak, Şekil 2.13 a'ya uygun biçimde,

$$F = \eta \frac{dv}{dr} \quad (2.86)$$

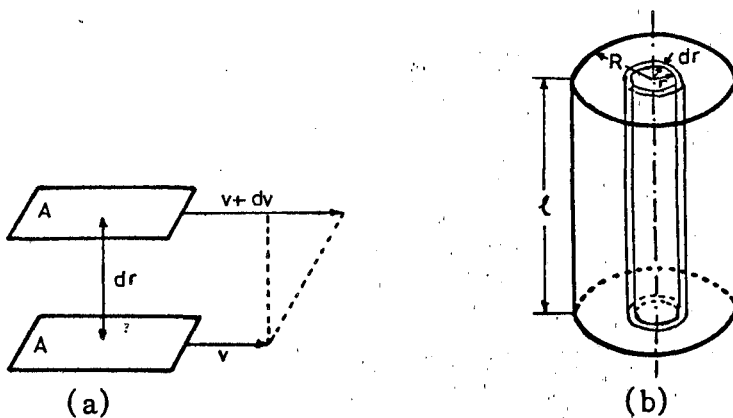
ifadesiyle oluşur ki  $\eta$  viskozite katsayısıdır. C.G.S. sisteminde poise biri miyle bilinen  $\eta$  katsayısının  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıkta saf su için değeri  $1 \times 10^{-2}$  poise (santipoise) büyüklüğündedir. Yarıçapı  $R$ , uzunluğu  $l$  olan kapilerde  $r$  yarıçaplı sıvı tabakasıyla,  $r+dr$  yarıçaplı sıvı tabakasının birbirine göre bağıl hareketiyle ilgili temel diferansiyel ifade aşağıdaki kapiler kesitine bağımlı olarak (Joly, 1963);

$$-2\pi r p dr - 2\pi r l \eta \left(\frac{dv}{dr}\right)_r + 2\pi (r+dr) l \eta \left(\frac{dv}{dr}\right)_{r+dr} = 0 \quad (2.87)$$

şeklinde düzenlenebilmektedir. Aynı bağıntı üzerindeki diferansiyel işlem düzenlemeleri yardımıyla;

$$\left(\frac{dv}{dr}\right)_{r+dr} = \left(\frac{dv}{dr}\right)_r + \frac{d^2v}{dr^2} dr \quad (2.88)$$

dönüşümü sağlanabilmektedir. Bu ifadeye göre kapiler ekseninden  $r$  ve  $r+dr$  uzaklıktaki tabakaların hız gradientlerinin birbirinden farklı büyüklüklerde olduğu görülmektedir.



Şekil 2.13. Sıvı tabakalarının kapiler sistemdeki akış modeli, a) Bir sıvı akışkanın tabakaları arasında oluşan hız farkı büyüklükleri, b) Kapiler sistemdeki akışkanlıkla ilgili temel parametreler.

Dikey konumlu bir kapiler içindeki akışkanın hız gradienti, kapiler ekseninden olan  $r$  uzaklığına göre, doğrusal bir artış içinde;

$$\frac{dv}{dr} = \frac{rp}{2\eta l} \quad (2.89)$$

şeklinde değişim göstermektedir. Hız gradientinin büyüklüğü kapilerin ci-  
darında maksimum değerine ulaşmak üzere;

$$\lim_{r \rightarrow R} \frac{dv}{dr} = \left(\frac{dv}{dr}\right)_{\max.} = \frac{Rp}{2\eta l} \quad (2.90)$$

özel büyüklüğüne ulaşabilmektedir. Eşitlikteki  $p$  hidrostatik basınçtır.

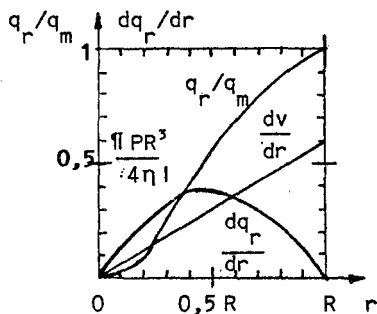
Aynı kapiler içindeki sıvının akış hızı  $v_r$ , kapiler yarıçapına bağımlı olarak,

$$v_r = \frac{p}{2\eta l} \int_0^r r dr = -\frac{(R^2 - r^2)}{4\eta l} \frac{p}{2\eta l} \quad (2.91)$$

bağıntısına uygun şekilde ve kapiler merkezinden olan uzaklığa göre değişim göstermektedir. Son bağıntılardan izlenebileceği gibi, kapiler merkezinde hız gradienti  $\frac{dv}{dr} = 0$  olduğu halde,  $v_r$  hız büyüklüğünün mutlak değeri maksimumdur (Sadron, 1953). Belirli bir zaman biriminde kapilerin  $dr$  kalınlığından geçen akışkan miktarı yardımıyla,  $R$  yarıçaplı kapilerde söz konusu toplam debi  $q$ ;

$$q = \int_0^R 2\pi r (R^2 - r^2) \frac{p}{4\eta l} dr = \frac{\pi R^4 p}{8\eta l} \quad (2.92)$$

integral ifadesiyle ortaya çıkmaktadır. Son ifade Poiseuille eşitliği adıyla bilinmektedir. Kapilerdeki akışkanlıkla ilgili temel hidrodinamik kavramların değişim eğrileri, aşağıda şematik olarak verilmektedir.



Şekil 2.14.  $0 \leq r \leq R$  tanım bölgesinde kapilerdeki akışkanlıkla ilgili temel hidrodinamik büyüklüklerin değişimi.

Kapiler borudan  $dt$  zaman aralığında akan sıvının hacim değeri  $dq$ ;

$$dq = \frac{\pi R^4}{8\eta l} p dt \quad (2.93)$$

eşitliğiyle belirlenebilmektedir. Viskozite katsayısı belirlenecek sıvının belirli ve sabit hacminin viskozimetre aygıtı üzerindeki akış süresinden hareket edilerek de sıvının  $\eta$  viskozite katsayısı bağıl olarak belirlenebilmektedir. Hidrostatik basınç  $p = h\rho g$  eşitliğine eşdeğer olduğundan, viskozite katsayısı  $\eta$ ; viskozimetredeki sabit ve belirli  $V$  hacimli sıvının akış süresi  $t$  yardımıyla, son bağıntıya eşdeğer anlamdaki

$$\eta = \frac{\pi p R^4 t}{8lV} \quad (2.94)$$

ifadesiyle bulunabilmektedir.  $R$ ,  $l$  ve  $V$  Poiseuille eşitliğine dayalı olarak sonuç veren kapiler viskozimetrenin sabitleridir. Aynı viskozimetreyi kullanmak kaydıyla,  $\eta_0$  viskozimetre katsayısı belli bir sıvının  $t_0$  akış süresi ile istenilen sıvının  $t_x$  süresi ölçüldüğünde,  $p = h\rho g$  eşdeğerliği de gözetilerek, son bağıntı uyarınca; istenen sıvının  $\eta_x$  viskozite katsayısının hesaplanmasına elverişli;

$$\frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{q_0 \rho_x gh}{q_x \rho_0 gh} = \frac{q_0 \rho_x}{q_x \rho_0} = \frac{t_x \rho_x}{t_0 \rho_0} \quad (2.95)$$

kısaltılmış ve kullanılmada alışlagelmiş bağıntı elde edilebilmektedir. Son ifadede  $q$  debi büyüklüğünün, sıvı akış süresiyle ters orantılı olduğu gerçeği göz önüne alınmıştır. Son bağıntıya göre, viskozitesi istenen sıvının yoğunluğu  $\rho_x$  de bilindiğinde, karşılaştırma (referens) sıvısıyla ilgili bilgiler yardımıyla  $\eta_x$  hesaplanabilmektedir. Poiseuille ifadesinin deneysel işlemlere uygulanabilir durumundaki son bağıntı ancak ideal nitelikteki akışkan sistemler için geçerli olabilmektedir.

Sıvının kapiler içindeki akışkanlığında türbülans etkiler söz konusu olduğunda, sıvı gerçek sistem durumuna geçerek Eşitlik 2.95 ile bulunan büyüklük kısmen sapma gösterir. Söz konusu bağıntının geçerli olabilmesi için, Reynolds sayısı  $R_s = \frac{2Rv\rho}{\eta} < 10^3$  koşulunu sağlamalı ve akışkanın hızı belirli limit değerler arasında bulunmalıdır (Yüan, 1963).

Akışkanın viskozite katsayısının belirlenmesinde, Eşitlik 2.95 ile verilen bağıntının geçerli olabilmesi dolayısıyla ideal durumun geçerliliği için,



kapiler viskozimetre ile üzerinde deneysel işlemlerin sürdürüleceği sıvı üzerinde aşağıdaki kıstaslar geçerli olmalıdır. Diğer bir anlatım şekliyle, bu kabüllenmelerin geçerlilik oranıyla, Poiseuille eşitliğinin sonuç ifadesinin kullanılabilirliği de artmaktadır. Bu kıstaslar aşağıdaki şekilde sınırlanarak özetlenebilmektedir.

Akışkan-kapiler ve akışkan-akışkan molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri (adhezyon ve kohezyon) yüksek olmamalı, hidrostatik basınç büyüklüğü yanında ihmal edilebilir ölçüde seyretmelidir. Aksi durumda viskozite katsayısı eşitliği üzerinde kinetik enerji düzeltme teriminin eklenmesi gerekmektedir. Viskozimetre hangilerinin l uzunluğu ile R yarıçapı arasındaki  $\frac{R}{l} \ll 1$  koşulunun sağlandığı oranda Eşitlik 2.95'in öngördüğü sonucun doğruluğu artmaktadır.

Deneysel ölçümler anında, değişik kimyasal nitelikte çözelti bileşenlerinin ortaya koyduğu sistemler kısmen ve çözeltinin fiziksel koşulları içinde çok değişik türde konformasyona sahip makromolekül yapının oluşturduğu sistemlerde ideallikten büyük ölçüde sapma söz konusu olduğundan, kinetik enerji düzeltmesi genellikle önerilmektedir (Yang, 1961). Kapilerdeki akışkanın, kinetik hareketiyle ilgili olarak 1 saniyelik süre içinde kazandığı kinetik enerji büyüklüğü  $E_k$ , temel bir yaklaşımla;

$$E_k = \int_0^R 2\pi r dr \cdot v \cdot \rho \frac{v^2}{2} = \pi \rho \int_0^R r v^3 dr \quad (2.96)$$

bağıntısıyla düzenlenebilmektedir. Kapilerdeki akışkanın kazandığı  $E_k$  kinetik enerjiye bağımlı olarak ortaya çıkan hidrostatik basınç değişimi  $\Delta p$ ;

$$\Delta p = \frac{E_k}{\pi R^2 \bar{v}} \quad (2.97)$$

büyükliğindedir. Son ifadedeki  $\bar{v}$  ortalama akışkan hızı  $\bar{v} = \frac{pR^2}{8l\eta}$  eşitliğiyle tanımlanmaktadır. Bağıntıdan görüldüğü gibi, kapilerdeki akış süresince  $\Delta p$  değişimi de  $E_k$ 'ye bağımlı olarak artmaktadır.

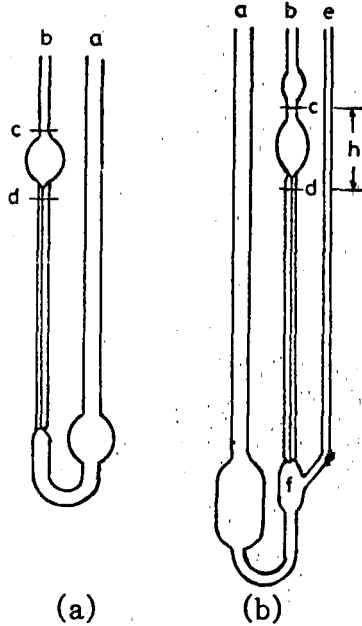
Hidrostatik basınç p büyüklüğünün akış süresi ve akışkan hacmiyle değişim göstermesi, sonucun Eşitlik 2.94'den sapmalı olmasına önemli neden olmaktadır.  $\Delta p$  basınç farkı gözetilerek söz konusu eşitlik;

$$\eta = \frac{\pi R^4 t}{8lV} (p - \Delta p) = \frac{\pi R^4 p t}{8lV} - m \frac{\rho V}{8\pi l t} \quad (2.98)$$

niteliğini almaktadır.  $m$  viskozimetreye ait parametredir. Son bağıntı  $p = h \rho g$  çarpımıyla düzenlenir ve  $\eta/\rho$  oranı şekline dönüştürülürse;

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi h g R^4 t}{8 l V} - m \frac{V}{8 \pi l t} = A t - \frac{B}{t} \quad (2.99)$$

basit görünümü elde edilir.  $\eta/\rho$  kinematik viskozite olarak adlandırılmakta olup akışkanın fizikomyasal karakterini belirleyici bir özelliktir. Ayrıca B viskozimetreye bağımlı karakteristikler olduğu için, viskozite katsayıları bilinen iki farklı sıvı yardımıyla belirlenebilmektedir. Deneysel işlemler sırasında, gerçek sistemler üzerinde ortaya çıkan ve  $\frac{B}{t}$  düzeltme terimiyle son bağıntıda yer alan  $\Delta p$  büyüklüğünü minimuma indirmek üzere Şekil 2.15 de görüldüğü gibi U şeklindeki kapilere, kapiler uç noktasında yan bir cam kol eklenmesi gerekmektedir.



Şekil 2.15. U tipi kapiler viskozimetreler. a) Ostwald viskozimetresi, b) Ubbelohde viskozimetresi.

Sıvı karışımlarında yer alan molekül sel bileşenlerin fizikokimyasal davranışları, bazı durumlarda hız gradientinin kapiler yarıçapına göre değişimini doğrusallıktan saptırarak, eğrisel yapıya dönüştürmeye zorlayabilir. Ayrıca yüzey gerilim kuvveti çok düşük çözelti ortamlarında, cam-sıvı arasındaki adhezyon enerjisi de çözeltideki yüzey aktif bileşenlerden biri veya birkaçı nedeniyle önemli düzeye ulaşarak, kapiler yüzeyinde tutunma olayı söz konusu olabilir. Kapiler sistemle viskozite katsayısı ölçümlerinde kısaca sıraladığımız bu tür olumsuz durumlar, son bağıntıdaki düzeltme terimine rağmen giderilemeyebilir. Bu tür zorunlu durumlarda, döner viskozimetreler yardımıyla ölçüm yapma yönüne gidilmelidir.

$\alpha$  döner viskozimetresine ait iç silindirin dönme açısını,  $R_1$  ve  $R_2$  iç ve dış silindirlerinin yarıçaplarını göstermek üzere, iki silindirin arasındaki sıvının  $\eta$  viskozite katsayısını da içerecek şekilde;

$$A_\alpha = 2\pi R_1 h \eta \frac{R_1 + R_2}{2} \frac{W}{R_2 - R_1} \quad (2.100)$$

ifadesiyle verilebilmektedir.  $w$  iç silindirin dönme açısal hızı ( $w = 2\pi f$ ),  $h$  ise iç silindirin dolayısıyla çözeltinin viskozimetre içindeki yüksekliğidir. Son bağıntı; döner silindiri viskozimetre ile ilgili tüm sabit büyüklükler ile birlikte,  $A$  dönme açısının büyüklüğünü belirleyen ve iç silindire monte edilmiş yayın kuvvet sabitini göstermek üzere, tümü viskozimetre sabiti olarak  $K$  büyüklüğü içinde birleştirilirse son bağıntı;

$$\alpha = K\eta w \quad (2.101)$$

şeklini almaktadır (Zimm and Crothers, 1962). Dayandığı temel ilkeler aynı olmak kaydıyla, değişik model ve türde döner viskozimetreler geliştirilmiştir (Daniels et al., 1970). Couette, Zimm ve Brookfield viskozimetreleri özellikle yüksek viskozite katsayılarına sahip çözelti sistemlerinde kullanılanlar arasındadır.

Çözeltilerin viskozite katsayısı  $\eta$ ; saf çözgenin viskozite katsayısı  $\eta_0$  ile çözelti içinde homojen olarak dağılmış moleküllerin geometrik yapısına ve çözünenin konsantrasyonuna bağımlı olarak değişmektedir. İlgili bağıntı;

$$\eta = \eta_0 (1 + v\varphi) \quad (2.102)$$

şeklinde genelleştirilebilmektedir.  $\varphi$  çözeltinin birim hacmindeki çözünen ya da dağılan moleküllerin bizzat işgal ettikleri hacimdir.  $v$  çözünen monomer ya da makromolekülün geometrik yapısına elipsoidal olma derecesi ile bağımlıdır. Molekül sel yapının elipsoidalite derecesinin göstergesi eksantrisite ( $e = c/a$ ) değerine bağımlı olarak son ifadedeki  $v$  parametresinin değişimi, F. Perrin tarafından Çizelge 2.3'de görüldüğü biçimde önerilmiştir (Tonnelat, 1973).

Çizelge 2.3. Monomer ve makromolekül sel yapıların çözelti içindeki elipsoidalite derecelerine göre  $v = f(e)$  değişim değerleri. Küresel olma durumunda  $v = 2.5$  büyüklüğündedir.

e	1.0	1.5	2.0	5.0	10	50	100
v	2.5	2.63	2.91	5.81	13.63	176.5	593

Çözelti ile çözünenin viskoziteleri arasındaki  $\eta - \eta_0$  viskozite farkı;

$$\eta - \eta_0 = \nu\varphi\eta_0 \quad (1.103)$$

eşitliği ile belirlidir.  $\eta_s$  çözeltinin spesifik viskozite katsayısı,  $\eta_r$  bağıl viskozite cinsinden de tanımlanabilmektedir.

$$\eta_s = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 = \nu\varphi = n_2 \nu \bar{V}_2 \quad (2.104)$$

son ifadeye  $\bar{V}_2$  çözünen molekül sel yapıların molar hacmini tanımlamaktadır. Çözgen-çözünen etkileşimleri nedeniyle, özellikle makromolekül sel yapıların zincir konformasyonunda, Eşitlik 2.67 de belirtilen dipolmoment değişimleri sonucu dihedral açı deformasyonları ortaya çıkabilmektedir. Bu durum dolaylı olarak molekül sel yapının kendi öz dolayısıyla molar hacminde değişimi gerektirmektedir (Bahar vd., 1986). Bu durum, çoğu çözelti ortamında son bağıntı gereği  $\eta_s = g(n_2) = f(C)$  fonksiyonel değişim eğrilerinin,  $\bar{V}_2$  molar hacmin konsantrasyon artışıyla korunamaması nedeniyle doğrusallıktan sapmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan özellikle polar grup içeren monomerin ya da uç grubu fiziksel etkileşime elverişli makromolekülün çözelti içindeki konsantrasyonu arttıkça, değişik tür elektrostatik ve sterik etkiler molekül sel sistemin geometrik olarak küresellikten sapma derecesini artırarak  $\nu$  parametresini değiştirebilmekte ve varsa diğer konformasyonel yapıların da istatistiksel olarak ağırlık kazanmasına neden olabilmektedir (Stoddart, 1971; Ferguson, 1969).

Çözelti sistemiyle ilgili  $\eta_s$  spesifik viskozite büyüklüğü, çözünen ya da kolloidal sistemde dağıtılan molekül sel taneciklerin  $n_2$  mol sayısına göre üstel olarak artış göstermektedir.

$$\eta_s = \nu V_2 n_2 + bn_2^2 + cn_2^3 + \dots \quad (2.105)$$

Bağıntıda yer alan  $b$  ve  $c$  çözücü-çözünen sistemi belirleyici parametrelerdir.  $M_2$  çözünen maddenin mol tartısını belirtmek üzere son bağıntı;

$$\eta_s = \nu V_2 C_2 + \frac{bN^2}{M_2^2} C_2^2 + \dots \quad (2.106)$$

çok sayıda terim içerecek biçimde,  $C_2$  çözünen maddenin konsantrasyonuyla üstel olarak bağımlılık göstermektedir.

$\eta_s/C_2$  oranı indirgenmiş viskozite oranı olarak tanımlanmaktadır.  $\eta_i$  intrinsik viskozite büyüklüğü ise, çözünen maddenin konsantrasyonunun sıfıra uzandığı yani çözeltinin sonsuz derecede seyreltiği andaki indirgenmiş viskozite büyüklüğüdür.  $\bar{V}_{2s}$  çözünen maddenin spesifik hacmidir.

$$\eta_i = \lim (\eta_s/C_2)_{C_2=0} = v \bar{V}_{2s} = \frac{v \bar{V}_2}{M_2} \quad (2.107)$$

ifadeden izlenebildiği gibi, intrinsik viskozite çözünen moleküllerin geometrik yapı ve mol tartısı gibi temel fizikokimyasal özelliklerini özetleyen kavramdır. Herhangi bir  $C_2$  konsantrasyon büyüklüğündeki indirgenmiş viskozite büyüklüğünün  $B_1$  ve  $B_2$  virial katsayılarına bağımlı ifadesi;

$$\frac{\eta_s}{C_2} = \left( \frac{\eta_s}{C_2} \right)_{C_2=0} (1 + B_1 C_2 + B_2 C_2^2 + \dots) \quad (2.108)$$

genel yapısıyla yazılabilmektedir. Çözelti ortamındaki fiziksel etkileşimlerin konsantrasyonla artış miktarına göre son ifadede göz önüne alınacak terim sayısı da artmaktadır.

Diğer taraftan spesifik viskozite  $\eta_s$  ile bağıl viskozite  $\eta_r$  büyüklüklerinin  $C_2$  konsantrasyonuna göre değişimleri Huggins bağıntıları olarak bilinmekte olup, intrinsik viskozitenin üstel kuvvetleri doğrusal bağıntılardır (Caffery, 1970).

$$\left. \begin{aligned} \eta_s &= C_2 \eta_i + k' C_2^2 \eta_i^2 \\ \ln \eta_r &= C_2 \eta_i + k'' C_2^2 \eta_i^2 \end{aligned} \right\} \quad (2.109)$$

Bağıntılarda görülen  $k'$  ve  $k''$  Huggins sabitleri şeklinde adlandırılmaktadır.  $k'$  çözeltide çözünen molekülün şekli ve assosiyasyon derecesine bağımlı olarak değişmektedir. Küresel yapılarda  $2.00 < k' < 2.26$  aralığı geçerli olmaktadır.  $v$  parametresinin çok yüksek olduğu elipsoidal ya da çubuksu (doğrusal) yapılarda ise  $0.60 \leq k' \leq 0.77$  aralığı söz konusu olmaktadır.  $k'$ , doğrusal nitelikli moleküllerin çözelti içindeki değişik dönme ve öteleme hareketleri sonunda  $0.3$  ile  $0.45$  değerleri arasında değişim göstermektedir (Volkenstein, 1963).

Çözelti içindeki hidrodinamik özelliklerin istatistiksel analizi yardımıyla  $\eta_i$  intrinsik viskozite büyüklüğü için,

$$\eta_i = \phi \alpha^3 \beta^3 \frac{M_2^{1/2}}{M_0^{3/2}} \quad (2.110)$$

ifadesi yazılabilmektedir.  $\phi$  üniversal Flory sabiti olarak adlandırılmaktadır.  $\phi$  sabiti; Eşitlik 2.108'de görülen virial katsayıları ile çözünen geometrik yapısının küresellikten sapma derecesine ve çözeltinin konsantrasyonuna göre değişmektedir.  $\alpha$  genişleme faktörü; konsantrasyon artışıyla ortaya çıkan fiziksel kuvvetlerin ve çözücü-çözünen moleküller arasındaki etkileşim kuvvetlerinin boyutu ölçüsünde oluşmaktadır.  $\alpha$  genişleme faktörünün büyüklüğü 1 civarında seyretmektedir.  $\alpha = 1$  için, çözeltinin  $\eta_i$  intrinsik faktörü Q Flory sıcaklığına bağımlı olarak aşağıdaki ifadeyle verilebilir.  $M_0$  ve  $\beta$  ise çözelti sistemine özgü parametrik değerleri göstermek üzere;

$$|\eta_i|_{\theta} = \phi \beta^3 \frac{M_2^{1/2}}{M_0^{3/2}} \quad (2.111)$$

bağıntısı geçerli olabilmektedir.  $\alpha$ 'nın farklı büyüklükleri için son bağıntı  $K'$  parametresi yardımıyla;

$$\eta_i = K' M^{1/2} \alpha^3 \quad (2.112)$$

yapısıyla da geçerli olabilmektedir.  $\alpha$  genişleme faktörü çözeltinin sıcaklık ve fiziksel koşullarına bağımlı olarak değişik boyutlarda çözünmüş polimerin mol tartısına da bağımlı olduğundan, ilgili bağıntı aşağıdaki şekle dönüştürülebilmektedir (Bedeaux et al., 1977).

$$\eta_i = K \cdot M_2^a \quad (2.113)$$

Bu son bağıntı Mark-Houwink Eşitliği olarak adlandırılmaktadır.  $K$  ve  $a$  polimer çözeltisi sistemiyle ilgili parametreler olup özellikle çözünen molekülün geometrik yapısına, çözücü-çözünen arasındaki etkileşim enerjisine ve sıcaklığa bağımlı olarak değişmektedir.  $a$  parametresinin büyüklüğü genellikle  $0.5 < a < 0.8$  değerlerine alabilmekte ve nadiren  $a > 1$  olabilmektedir (Bixon, 1976).

Özellikle mol tartısı büyük ve elipsoidallik derecesi yüksek uzun polimer molekül çözeltilerin  $\eta_i$  intrinsik viskozite ölçüleriyle, mol tartısının değişimine ilişkin son bağıntı, Staudinger'in bu yönde önerdiği bağıntıya tamamen paralellik göstermektedir.  $K$  ve  $a$  parametreleri genellikle osmometrik, ışıık

saçılımı, uç grup analizi, ebüliyoskopik, sedimentasyon ve ultrasentrifüj şeklinde sıralanan fizikokimyasal yöntemlerden biriyle belirlendikten sonra, aynı polimer çözelti sistemiyle ilgili herhangi bir konsantrasyondaki polimer çözeltinin intrinsik viskozitesi ölçülerek ve matematiksel interpolasyon yöntemiyle;

$$\log \eta_i = \log K + a \log M_2 \quad (2.114)$$

bağıntısı kullanılarak  $M_2$  mol tartısı hesaplanabilmektedir.  $K$  ve  $a$  parametreleri polimer-çözgen sisteminin türüne ve sıcaklığına bağımlı olarak değişmektedir. Bu açıklamalar ışığında polimerin  $M_2$  mol tartısı, polimerin türü dışında çözgen, sıcaklık ve konsantrasyon gibi faktörlere bağımlı olarak değişmektedir.  $K$  parametresinin mertebesi  $10^{-2}$  olarak sınırlandırılabilir.

Çözelti sistemlerinde çözünen maddenin mol tartısı ve diğer fizikokimyasal özellikleri hakkında bilgi veren diğer önemli bir özellik osmotik basınçtır. Osmotik basınç genellikle yarı geçirgen membran yardımıyla ve membranın her iki tarafındaki çözelti bileşimlerinin farklı kimyasal potansiyel büyüklüğüne sahip olması ilkesine dayanmaktadır.  $N_0$  ve  $N$  sırasıyla çözeltildeki çözgen ve çözünenin mol kesirleri ise böyle bir çözelti sistemindeki kimyasal potansiyel farkı  $\Delta\mu$ ,  $\pi$  osmotik bısıncının büyüklüğüne bağımlı olarak,  $\bar{V}_0$  çözelti hacmini tanımlamak üzere;

$$-\Delta\mu = \pi \bar{V}_0 = -RT \ln N_0 = -RT \ln(1-N) \quad (2.115)$$

ifadesiyle belirlenebilmektedir. Eğer çözünenin mol sayısı  $n$ , çözücü mol sayısı  $n_0$  yanında ihmal edilebilir derecede küçükse, aşağıdaki eşitlik yazılabileceğinden;

$$-\ln(1-N) = N = \frac{n}{n_0} \quad (2.116)$$

yardımla çözgenin hacmi de belirlenebilmektedir.  $V$  çözgen hacmi  $V = n_0 \bar{V}_0$  çarpımıyla göz önüne alınırsa, Eşitlik 2.115 kullanılarak çözeltilin osmotik basıncı  $\pi$  için;

$$\pi = \frac{\Delta\mu}{\bar{V}_0} = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{M_2} C_2 \quad (2.117)$$

ardışık eşitlikleri yazılabilmektedir.  $C_2$  çözünen maddenin g/ml birimindeki konsantrasyonunu belirtmektedir (Kruyt and Overbeek, 1961).

Polimer çözeltilerin oluşumunda, polimer zincirindeki istatistiksel zincir konformasyon türleri ve fonksiyonel gruplar nedeniyle çözünme entalpisi  $\Delta H_{\text{ç}} \neq 0$  olduğundan, ortamın  $\Delta S$  entropi büyüklüğü de ideal çözeltideki durumdan farklılık göstermektedir (Goldammer and Hertz, 1970).

$$\Delta S \neq -R(N_0 \ln N_0 + N \ln N) \quad (2.118)$$

çözeltideki entropi değişimiyle ilgili bu koşul; çözelti osmotik basıncının çözünenin konsantrasyonu  $C_2$  ye bağımlı olarak;

$$\frac{\pi}{C_2} = RT \left( \frac{1}{M_2} + A_2 C_2 + A_3 C_2^2 + \dots \right) \quad (2.119)$$

ifadesiyle düzenlenebileceğini göstermektedir.  $A_2$  ve  $A_3$  sırasıyla ikinci ve üçüncü türden virial katsayılarıdır. Fiziksel etkileşimlerin gücü, çözünenin ya da polimer çözeltisi durumunda dağıtılan taneciklerin konsantrasyonu arttıkça önem kazanmaktadır (Apostolopoulos et al., 1982).

Çözünen maddenin veya dağıtıcı ortamdaki polimerin  $M_2$  mol tartısı, son bağıntı üzerinde  $\pi / C_2 = f(C_2)$  değişim eğrisinin oluşturularak, sonsuz seyreltik durumundaki;

$$\lim_{C_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{C_2} \right) = \frac{RT}{M_2} \quad (2.120)$$

ekstrapolasyon değerinin belirlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Polimer çözeltisi durumunda  $\bar{M}_2$ , polimerin mevcut çözelti koşullarında sahip olduğu 'sayı ortalamalı mol kütlesi' şeklinde tanımlanabilmektedir (Kamida and Sonada, 1967).

$A_2$  ve  $A_3$  virial katsayıları çözücü-çözünen arasında ortaya çıkan solvasyon enerjisinin büyüklüğüyle değişim göstermektedir. Her iki katsayı sıcaklıkla farklı oranlarda fakat mutlaka değişim göstermektedir.

Osmometrik ölçümler, öteleme difüzyon hareketleri yardımıyla ortaya çıkan membran yöntemi yanında, osmotik basıncın çözelti buhar basıncına bağımlılık göstermesi nedeniyle Raoult yasaları uyarınca ebüliyoskopik (kaynama noktası yükselmesi) ve kriyoskopik (donma noktası düşmesi) yöntemlerine dayalı olarak geliştirilmiş tekniklerle de gerçekleştirilebilmektedir.

Uçucu ve elektrolit olmayan bir maddenin çözeltisiyle ilgili buhar basıncı değişimlerinin, çözeltideki çözünen maddenin mol kesrine bağımlı olarak



ortaya çıkan donma noktası düşme miktarıyla orantılı olması, bu yöndeki deneysel veriler yardımıyla,

$$\Delta T_f = K_f \left( \frac{1000 W_2}{W_1 M_2} \right) \quad (2.121)$$

bağıntısı kullanılarak çözünen maddenin mol tartısı hesaplanabilmektedir. Bağıntıda yer alan simgelerden  $\Delta T_f$  saf çözügene oranla, çözeltinin donma noktası düşme miktarıdır.  $W_2$  çözünenin,  $W_1$  çözüngenin miktarı bilinerek ve çözüngen için sabit  $K_f$  molar donma noktası alçalması sabiti kullanılarak,  $M_2$  mol tartısı büyüklüğü hesaplanabilmektedir (Lehrle, 1961).

### 2.3.5. Polimer sistemlerin mol tartıları ve fizikokimyasal özelliklere göre değişimi:

Genel olarak  $W$  gram kütleli polimerde  $M_1$  mol kütleli  $n_1$  adet monomer molekülü,  $n_2$  adet  $M_2$  mol tartılı aynı monomerin dimer molekülü ve benzer simge ve indislerle tanımlanabilir şekilde aynı monomerin değişik boyutlardaki zincirlerinin dağılım gösterdiği bir ortamdaki  $i$  adet monomer içeren polimer zincirinin, ortamdaki toplam polimer dağılımındaki sayısal mol kesri  $N_i$ , ağırlığı  $W_i$  ve ağırlıkça mol kesri  $X_i$  sırasıyla;

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad W_i = n_i M_i \quad X_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \quad (2.122)$$

bağıntılarıyla yazılabilmektedir. Aynı polimerin değişik boyutlardaki zincir uzunluğuna sahip dağılımıyla ilgili sayı ortalamalı mol tartısı  $\bar{M}_n$  aşağıdaki aradık bağıntılardan biriyle hesaplanabilmektedir.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum_i \frac{X_i}{M_i}} \quad (2.123)$$

Benzer biçimde 'ağırlık ortalamalı mol tartısı'  $\bar{M}_w$ ;

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \sum_i X_i M_i = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (2.124)$$

ifadesiyle verilebilmektedir. Polimer yapının değişik zincir uzunluklarda orta-

ya çıkması nedeniyle diğer bir mol tartısı türü de z- ortalamalı mol tartısı  $\bar{M}_z$  ise;

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i (W_i M_i) M_i}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \quad (2.125)$$

bağıntısıyla geçerli olabilmektedir. Polimer sistemde, moleküler boyutun tek tür dağılım göstermesi durumunda yukarıda tanımlanan üç tür mol tartısı birbirine eşittir.  $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ .

Polimer moleküllerin zincir uzunluğunun dolayısıyla mol tartılarının polidispers nitelikli (heterojen mol tartılı) çözelti sistemindeki molekül zincir uzunlukları dolayısıyla mol tartısı büyüklüğü 'Gauss Dağılım Fonksiyonu' ya da 'Normal Dağılım' fonksiyonuna uymaktadır. Bu tür özellik taşıyan polimer çözeltisi sisteminde incelenecek herhangi bir 'E' özelliğinin dağılım fonksiyonu da aynıdır.

$$X(E) = \frac{1}{\sigma_n (2\pi)^{1/2}} \exp \left( - \frac{(E-E_m)^2}{2\sigma_n^2} \right) \quad (2.126)$$

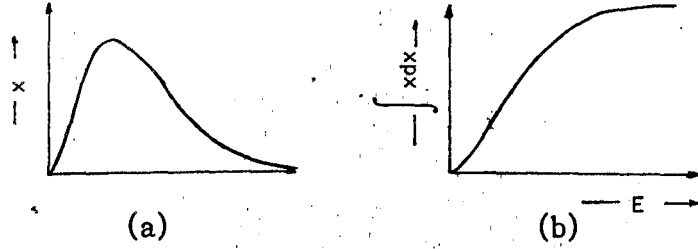
$E_m$ ; polimer sistemle ilgili E özelliğinin medyan değeridir. E özelliğinin değişim aralığı  $-\infty \leq E \leq +\infty$  şeklinde olup, dağılım fonksiyonunun özelliği nedeniyle;

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx = \int_{E_m}^{E_m} dx = 0.5 \quad (2.127)$$

eşitliği de yazılabilmektedir (Elias, 1975). E özelliği özel durumda X simgesiyle belirtilen polimerizasyon derecesini gösterdiğinde; Eşitlik 2.126 uyarınca  $X_i$  değerinin ortalamadan sapma büyüklüğü  $S_n$ ;

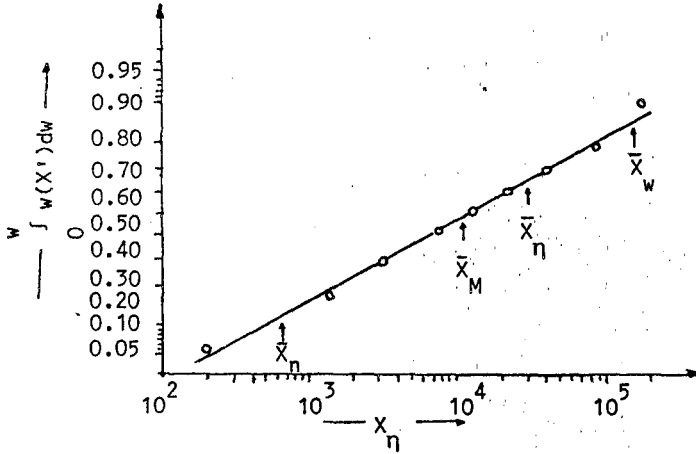
$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_i n_i (X_i - \bar{X}_n)^2}{\sum_i n_i}} \quad (2.128)$$

standart sapma ifadesi olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.16 polimer çözeltinin herhangi bir fizikokimyasal özelliği E ile zincir uzunluğu sıklık dağılımı hakkında bilgi veren X polimerizasyon derecesinin değişim şeklini göstermektedir.



Şekil 2.16. Polimerizasyon derecesi  $X$  büyüklüğünün, polimerin  $E$  türü fizikokimyasal özelliğine bağımlı olarak değişmesi. a)  $X=f(E)$  sürekli değişim eğrisi, b) polimerizasyon derecesi toplamının  $E$  fizikokimyasal özelliğine göre değişimi.

Heterojen yani polidispers ortamda yukarıda belirtilen polimer mol tarımlarının büyüklük sırası  $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n$  şeklindedir. Fizikokimyasal ölçüm türüne göre belirli bir polidispers sistemin ortalama polimerizasyon derecesi ve buna bağımlı olarak belirlenen kütle dağılım integral büyüklüğü değişik değerler almaktadır (Peebles, 1971).



Şekil 2.17. Kütle dağılım integral değerinin,  $X_\eta$  viskozite büyüklüğüne göre değişimi.  $\bar{X}_w$ ,  $\bar{X}_\eta$ ,  $\bar{X}_m$  ve  $\bar{X}_n$  sırasıyla kütle, viskoziteye, medyana ve sayıya göre değişen ortalama polimerizasyon dereceleri.

Kopolimer sistemlerde A ve B iki farklı monomeri göstermek üzere  $N_A^S$  her polimer molekülündeki A monomerine ait homozinciri,  $N_A^0$  da söz konusu homozincirdeki A monomerinin sayısını belirttiğinde sayı ortalamalı mol kütlesi  $\bar{M}_n$ ;

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i (N_A^0 M_A^0 + N_B^0 M_B^0)}{\sum_i N_i} \quad (2.129)$$

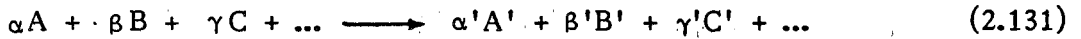
ifadesiyle hesaplanabilmektedir. İfadede B monomeri için de benzer indisleme yapılmış olup  $i$ , ortamdaki polimer molekülü sayısıdır. A ve B türü monomer içeren kopolimerlerde ise ağırlık ortalamalı mol tartısı  $\bar{M}_w$ ;

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i (N_A^S M_A^0 + N_B^S M_B^0)^2}{\sum_i N_i (N_A^S M_A^0 + N_B^S M_B^0)} \quad (2.130)$$

bağıntısıyla hesaplanabilmektedir. Gerek homopolimer ve gerekse kopolimer sistemlerde çözelti koşullarına göre belirlenen mol tartılarının değerleri, kullanılan fizikokimyasal yöntemin türüne bağımlı olarak belirli mol tartısı aralıklarında Eşitlik 2.128'e göre farklılıklar göstermektedir. Her fizikokimyasal yöntemin, mol tartısı belirleme sınırı ve duyarlılığı da aynı değildir (Elias et al., 1973).

### 2.3.6. Polimerleşme reaksiyonunda temel fizikokimyasal parametreler ve belirlenmesinde kullanılan Regresyon ifadeleri:

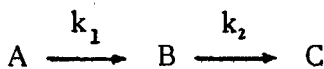
Monomerler; çözelti ortamının sağladığı kimyasal reaktivitelerinin ve aktivasyon enerjilerinin büyüklüğüne bağımlı kalarak örneğin;



genel reaksiyonu uyarınca, reaksiyona giren maddelerden biri cinsinden,

$$v = \frac{d|A|}{dt} = k |A|^\alpha |B|^\beta |C|^\gamma \dots \quad (2.132)$$

ifadesiyle belirlenebilen hız büyüklüğüne sahip olmaktadır. Reaksiyon kinetiğinde çok farklı türde reaksiyon mekanizmasına rastlanabilmektedir. Değişik boyutlarda polimer zincir oluşumu ile ilgili reaksiyon türüne benzerlik göstermesi bakımından;  $k_1$  ve  $k_2$  hız sabitlerini belirlemek üzere;



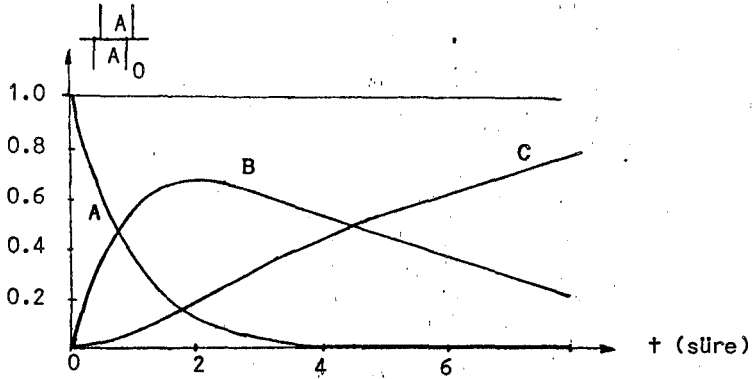
reaksiyonunda C ürününün konsantrasyonu  $t$  zamanına ve A reaktantının başlangıç konsantrasyonuna  $|A|_0$  bağımlı olup;

$$|C| = \frac{|A|_0}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t} + 1) \quad (2.133)$$

ifadesiyle elde edilebilir. Reaksiyon süresi  $t$  ye bağımlı şekilde farklı bileşenlerin konsantrasyonlarındaki değişim biçimi Şekil 2.18 de karakterize edilmektedir. Benzer şekilde B ve A'nın konsantrasyonu da  $t$  zamanına göre aşağıdaki ifadelerle göre değişmektedir.

$$|B| = |A|_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.134)$$

$$|A| = |A|_0 e^{-k_1 t} \quad (2.135)$$



Şekil 2.18.  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  yapısında birbirini izleyen kademeler üzerinde ilerleyen reaksiyonda, bileşenlerin konsantrasyon büyüklüklerinin zamana göre değişimi.

Monomer moleküllerin ya kendi aralarında ya da karşılıklı olarak belirli boyutlarda zincir oluşturabilmek üzere reaksiyona girebilmeleri için reaktivite büyüklükleri dışında, istatistiksel olarak birim hacim içinde ara kompleks oluşturacak etkinlikte çarpışmaları gerekmektedir (Frost and Pearson, 1953).  $1 \text{ cm}^3$  hacimde, 1 saniyede farklı iki tür monomer molekülünün aralarında gerçekleşebilecek çarpışma sayısı  $Z_z$ ;

$$Z_z = \frac{1}{2} n_1 \cdot n_2 (\sigma_1 + \sigma_2)^2 \sqrt{\frac{2\pi RT}{m}} \quad (2.136)$$

bağıntısıyla geçerlidir.  $\sigma_1$  ve  $\sigma_2$  moleküllerin etkin çapıdır.  $n_1$  ve  $n_2$  birim

hacimdeki farklı iki monomerin sayısıdır.  $m$  ise indirgenmiş kütle büyüklüğünü belirlemektedir  $m = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ .

Çözelti ortamında her molekül tanecığın sahip olduğu kinetik enerji  $w_i$  farklıdır. Maxwell-Boltzmann dağılımı uyarınca  $w_i$  kinetik enerjili tanecik sayısı  $n_i$ ;

$$n_i = n_0 \exp(-Nw_i/RT) \quad (2.137)$$

bağıntısıyla hesaplanabilmektedir. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli  $E$  aktivasyon enerjisini karşılayabilen molekül sayısı  $n_e$ , eğer reaksiyon ortamındaki toplam tanecik sayısı da  $n_t$  ise;

$$n_e = n_t \exp(-E/RT) \quad (2.138)$$

ifadesiyle hesaplanabilmektedir. Bazı reaksiyonların gerçekleştiği özel reaksiyon ortamlarında  $E$  aktivasyon enerjisi büyüklüğü sadece reaksiyon tabiatına bağlıdır ve sıcaklıktan etkilenmemektedir. Gerçek kimyasal reaksiyonlarda  $k$  reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı ifadesi;

$$k = PZ_z \exp(-E/RT) \quad (2.139)$$

şeklinindedir. Buna göre  $\ln k = f(1/T)$  değişim fonksiyonu Eşitlik 2.136'nın sıcaklığa bağımlılığı nedeniyle doğrusallıktan saparak  $E$  aktivasyon enerjisinin de sıcaklıkla değiştiği gerçeği ortaya çıkmaktadır. Termodinamik ilkeler doğrultusunda, aşağıdaki şekilde görülen aktif kompleks noktasına karşı gelen  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  gibi parametreler yardımıyla

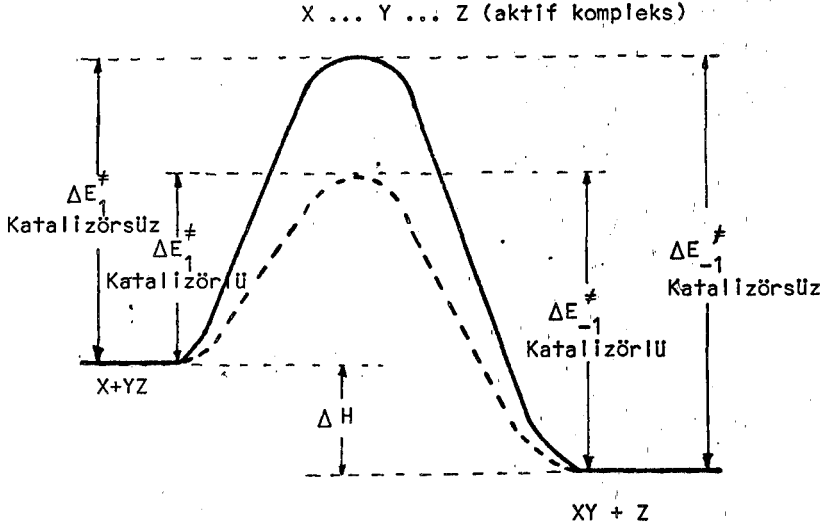
$$\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (2.140)$$

ifadesi kullanılarak,  $k$  hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi;

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{-\Delta S^\ddagger/R} \quad (2.141)$$

ifadesiyle verilebilmektedir. Çözelti ortamında  $\Delta pV \simeq 0$  olduğundan  $\Delta H^\ddagger \simeq \Delta E^\ddagger$  yaklaşık ifadesi de geçerli olmaktadır.

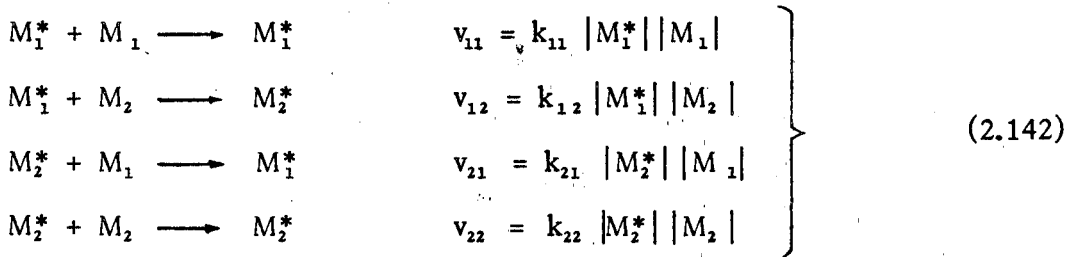
Polimer reaksiyonlarında, reaksiyon mekanizmaları değişmemekle birlikte reaksiyon hız sabiti, reaksiyon aktivasyon enerjisi  $\Delta H^\ddagger$ , reaksiyon entropisi  $\Delta S^\ddagger$ , polimer tanecığın yarıçapı ve mol kütlesi gibi karakteristikler, ortamdaki çözünenin türü ve mol kesrine çok yakından bağımlılık göstermektedir (Brown and Mathieson, 1958).



Şekil 2.19. Katalizatörlü ve katalizatörsüz duruma göre reaksiyon aktivasyon enerjisinin değişimi.

Monomer reaktivite oranları  $r_1$  ve  $r_2$  parametreleri yardımıyla tanımlanabilir ki bunlar bir radikalın kendi monomerini katma hız sabitinin, öbür monomeri katma hız sabitine oranını göstermektedir.  $r_1 > 1$  olduğunda verilen  $M_1^*$  radikalının  $M_1$  monomerini katmayı tercih etmekte aksi durumda  $r_1 < 1$  ise,  $M_2$  monomerinin katılımı daha yüksek olasılıklı olmaktadır.

Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktivitesi sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin kopolimer oluşturması durumunda polimerin son birimi  $M_1$  veya  $M_2$  olacaktır. Bunlara karşı gelen radikaller de  $M_1^*$  ve  $M_2^*$  olduğundan dört türlü çoğalma reaksiyonu söz konusu olmaktadır. Bu reaksiyon türleriyle hız büyüklükleri sırasıyla;



ifadesiyle yazılabilmektedir. Zincirler belirli uzunluğa ulaştığında başlanma ve sonlanma olayları önemini kaybedeceğinden, 'kararlı hal koşulu' gereği;

$$k_{21} |M_2^*| |M_1| = k_{12} |M_1^*| |M_2| \quad (2.143)$$

yazılabilir.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin harcama hızları için sırasıyla;

$$\left. \begin{aligned} -d |M_1| / dt &= k_{11} |M_1^*| |M_1| + k_{21} |M_2^*| |M_1| \\ -d |M_2| / dt &= k_{12} |M_1^*| |M_2| + k_{22} |M_2^*| |M_2| \end{aligned} \right\} \quad (2.144)$$

ifadeleri yazılabilir. Monomerlerin reaktivite değerleri ise sırasıyla  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  ve  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  oranlarıyla belirlidir (Hölscher, 1969).

Çalışmamızdaki monomer çözeltileriyle ilgili olarak elde edilen tüm fizikokimyasal veriler istatistiksel anlamda 'doğrusal regresyon' işlemine sokulmuştur. Genel olarak tek değişkenli bir doğrusal regresyon modeli;

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + e_i \quad (2.145)$$

şeklinde düzenlenebilmektedir.  $e_i$  hata büyüklükleri birer şans değişkenidir. Beklenen değerler  $E(e_i)$  ve varyansları  $V(e_i)$  sırasıyla aşağıda görüldüğü gibidir.

$$E(e_i) = 0 \quad \text{ve} \quad V(e_i) = \sigma^2 \quad (2.146)$$

$e_i$  ile  $e_j$  arasındaki kovaryans  $\text{Cov}(e_i, e_j) = 0$  şeklindedir. Bu sonuç hataların birbirinden bağımsız olduğunu göstermektedir.  $e_i$  hata değerleri normal (Gauss) dağılışı gösterir,  $e_i \sim N(0, \sigma^2)$ .  $\hat{\beta}_0$  ve  $\hat{\beta}_1$  parametrelerinin tahminlenen değerleri sırasıyla  $b_0$  ve  $b_1$  olarak tanımlandığında;

$$\hat{\beta}_0 = b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad \text{ve} \quad \hat{\beta}_1 = b_1 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.147)$$

eşitlikleri ortaya çıkmaktadır. Doğrusal regresyon katsayısı, matematiksel modelin uyumluluk derecesini gösterir ve  $R^2$  katsayısıyla tanımlanır.  $R^2 = \%100$  olduğunda model deneysel bulguları mutlak anlamda açıklayabilmektedir.  $R^2$ , deneysel değerler yardımıyla aşağıdaki bağıntı uyarınca hesaplanabilir (Youmans, 1973).

$$R^2 = \frac{RKT}{GKT} = \frac{\sum (\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.148)$$



### 3. DENEYSSEL İŞLEMLER VE SONUÇLAR

#### 3.1. Deneysel İşlemlerde Kullanılan Monomer, Yöntem ve Aygıtlar

##### 3.1.1. Deneysel işlemlerdeki monomer ve diğer temel kimyasal eczalar:

Bu çalışmada vinilasetat, butilakrilat ve stiren monomerlerinin gerek kendi aralarında homopolimer ve gerekse birbirleriyle izomer durumundaki fumarik asit ve maleik asit ile değişik fiziksel ortamlardaki polimerleşme güçleri araştırılmıştır. Monomerlerin mol kütleleri, saflık dereceleri ve temin edildikleri firmalar aşağıda belirtilmektedir.

- 1) Stiren;  $M = 104.16$  g/mol, S.D. (saflık derecesi) %  $99.6 \pm 0.2$  B.A.S.F.  
(Badische Anilin Sodafabrik, A.G.) firmasından sağlanmıştır.
- 2) Bütilakrilat;  $M = 114$  g/mol, S.D. = %  $99.5 \pm 0.1$ , B.A.S.F.
- 3) Vinilasetat;  $M = 86.09$  g/mol, S.D. = %  $99.8 \pm 0.1$ , Hoechst.
- 4) Maleik anhidrit;  $M = 116.07$  g/mol, S.D. = %  $99.9 \pm 0.1$  Merck.
- 5) Fumarik asit;  $M = 116.07$  g/mol, S.D. = %  $99.9 \pm 0.1$  Merck.

Monomer çözeltilerinin hazırlanışında çözgen olarak kullanılan;

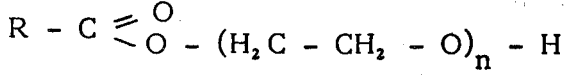
- 6) etilalkol;  $M = 46.07$  g/mol, S.D. = %  $99.6 \pm 0.2$ , Hoechst.

Polimerleşme reaksiyonlarında aktivasyon enerjisini düşürücü rolü olan ve başlatıcı olarak da tanımlanabilen maddelerden biri olarak kullanılan potasyum peroksidisülfat tuzu;

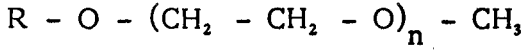
- 7)  $K_2S_2O_8$ ;  $M = 271.2$  g/mol, S.D. = %  $99.9 \pm 0.1$ , Merck.

Monomerlerden stiren, vinilasetat ve bütilakrilatın gerek homopolimer ve gerekse fumarik asit ve maleik asit ile ayrı ayrı kopolimer oluşturabilmesi amacıyla, çözelti ortamında çözünme entalpisini düşürecek monomerlerin molekül difüzyon hızlarını yükseltmek dolayısıyla birim zaman ve hacim içindeki çarpışma sayısını artıracak reaksiyon hızını istenen düzeye çıkarmak amacıyla emülgatör adıyla bilinen yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Değişik polimerleşme ortamlarında, kullandığımız 'iyonik olmayan' (non ionic) emülgatörlerinden en elverişlileri olarak belirlediğimiz E-25 ve E-29 ticari adlarıyla bilinen özel karışımların, yapısında belirli oranlarda bulunan temel kimyasal bileşenler sırasıyla, yüzey gerilim sabitini düşürerek molekül hareketlerin serbestlik derecesini artıran poliglikol grubu ortak olmak üzere aşağıda verilmektedir.

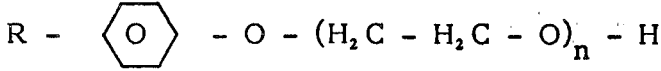
a) Yağ asidi poli glikolester



b) Yağ alkol poliglikolmetileter



c) Akilaril poliglikolèter

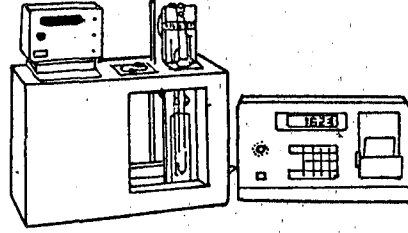


Üç ayrı kimyasal bileşimin polimerik zincirindeki etilenoksit sayısı n, emülgatörün ticari kodundaki sayısal indisi belirtmektedir. Örneğin E-25 emülgatöründe etilenoksit grubunun zincir içindeki sayısı 25 dir. Emülgatörün zincir ucu fonksiyonel grupları sülfanik asit tuzu şekline sokularak anyonik, kuoter-nır amonyum katyonu içerir biçime dönüştürülerek de katyonik aktiviteli emülgatörler elde edilebilmektedir. Çalışmamızda kullanılan emülgatörler 'REWO Chemical Group' firmasından temin edilmiş olup emülsiyon halindeki her iki emülgatörün pH değerleri 7.0 - 7.5 aralığında belirlenmiştir.

Yukarıda adları sayılan ve çalışmamızda kullanılan kimyasal maddelerin çözelti hazırlanması işleminden evvel fiziksel haline göre kaynama noktası (K.N.) veya ergime noktası (E.N.) ve eğer saf haliyle ilgili I.R. spektrumu mevcut ise, yeni bir spektrumu alınarak saflık kontrolü gerçekleştirilmiştir (Hand Book of Chemistry and physics, 1975).

### 3.1.2. Monomer çözeltileri üzerinde uygulanan değişik fizikokimyasal yöntem ve aygıtların tanımı:

Fümarik asit ve maleik anhidritin kolayca çözünmesi nedeniyle su ve stiren, bütillakrilat ve vinilasetat monomerlerinin etilalkol çözgeni ile hazırlanan çözeltilerinde viskozite büyüklükleri, bünyesinde Ubbelohde kapiler sistemi bulunan Schott-Geraete firmasının AVS-400 tipi viskozimetresiyle ölçülerek gerçekleştirilmiştir. AVS-400 viskozimetre sisteminin resmi Şekil 3.1 de görülmektedir. Kapilerde akış süreleri kuarz kaynaklı zaman ölçerler yardımıyla sağlanmakta olup süre ölçüm aralığı 0.01 saniye ile 9999.99 saniye arasında digital, otomatik ve tekrarlanarak ortalama değer verecek şekilde belirlenebilmektedir.



Şekil 3.1. AVS-400 modeli viskozimetresinin görünümü; sistem kuarz kaynaklı zaman ölçer, hızlı elektronik hesaplayıcı ve istenen birimde viskozite katsayısına dönüştürerek istenen sayıda deneyi otomatik tekrarlatıp ortalamayı yazdıran elektronik aksesuar ile donatılmıştır.

AVS-400 kapiler viskozimetresi sisteminde akış süresi üzerinde yapılan standart hata % 0.01 mertebesinde olup, akış olayını tekrarlamak üzere kapiler kollarındaki çözeltiyi aktarma işlemi otomatik olarak 0.04 ile 0.25 bar büyüklüğündeki basınç yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir. Tekrarlama sayısı  $n = 99$ 'a kadar programlanabilmektedir. Kapiler viskozimetre kullanarak Eşitlik 2.99 uyarınca viskozite katsayısını belirlemek üzere A ve B parametreleri de, ölçümlerden elde edilen akış süreleri ve bellekteki diğer parametrik verilere göre daha önce sisteme monte edilmiş minikompüter yardımıyla belirlenerek, çözeltilerin viskozite katsayıları poise biriminde elde edilebilmektedir.

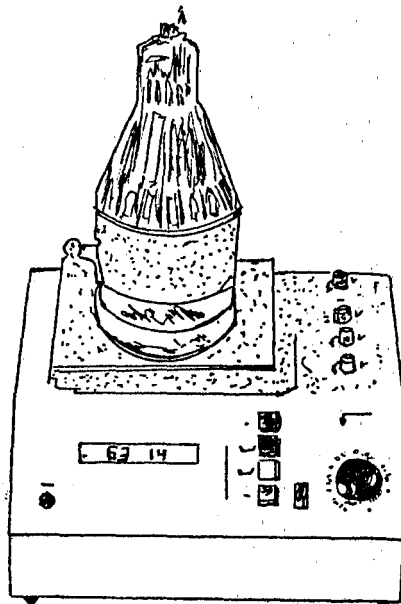
Çalışmamızdaki çeşitli monomer çözeltilerinde viskozitelerin yukarıda çalışma ilkesini anlattığımız AVS-400 kapiler viskozimetresi yardımıyla belirlenen değerlerini karşılaştırmak ve gerekse polimerleşme işlemleri anında, reaksiyon süresiyle birlikte ortamda polimerleşme oranının artmasına bağımlı olarak viskozite katsayısı da arttığından ayrıca Bölüm 2.3.4. de anlatılan döner viskozimetresi ilkelerine göre çalışan Synchro-Lectric firmasına ait Brookfield türü digital döner viskozimetresi yardımıyla geniş bir viskozite aralığı içinde mutlak viskozite büyüklükleri ölçülebilmektedir.

Brookfield döner viskozimetresi yardımıyla çözelti içindeki silindirin dakikada dönme sayısı (rpm) ve farklı karakteristik değerlere sahip dolayısıyla yarıçapı değişebilir silindirler kullanılarak çözeltinin mutlak viskozite büyüklüğü Eşitlik 2.101 ifadesine paralel biçimde empirik ve basit bağıntıya göre hesaplanabilmektedir. Brookfield viskozimetresi yardımıyla; dakikadaki devir sayısı, hız kademesi ve silindir yarıçap aralıkları göz önüne alınırsa 1 cp

(santipoise) ile  $2 \cdot 10^6$  cp aralığındaki viskozite katsayılarını ölçmek mümkün olabilmektedir.

Polimerleşme reaksiyonu devam ederken, monomerlerin değişik süreler sonundaki polimerleşen miktarlarını ya da ürün olarak reaksiyon sonunda ortaya çıkan polimerleşme yüzdesini veya daha genel amaçlı olarak herhangi bir maddesel ortamın kuru madde dolayısıyla nemlilik yüzdesini belirlemek amacıyla geliştirilmiş aygıtlardan biri de Gronert Laborgeraete firması tarafından yapılan Ultra-X türü kurutuculardır.

Çalışmalarımızda, polimerleşme ortamında kuru madde dolayısıyla nem miktarını belirlemek üzere Ultra-X-electronic modeli kurutucu kullanılmıştır. Bu tür kurutucularda belirli miktardaki örnek (5-50 g arasında değişebilmektedir) ultraviyole ışın altında tutularak belirli sürelerde elektronik terazi sistemiyle otomatik olarak tartılabilir ve böylece  $10^{-4}$  g mertebesindeki bir duyarlılık derecesiyle kütleli ölçümler yapılabilir. Şekil 3.2 de resmi görülen Ultra-X-electronic kurutma aygıtlarıyla, özellikle polimer çözeltilerinin değişik tür özelliklerini incelemeye gerekli kuru madde tayinlerinin yapılarak kimyasal kinetik çalışmalarına bile kolayca olanak verecek duyarlılıkta ve zaman içinde istenen sıklıkta ölçüm almak mümkün olabilmektedir. AVS-400 kapiler viskozimetrelere monte edilmiş elektronik kontrollü termostatın sıcaklık üst limiti  $200^{\circ}\text{C}$  ve duyarlılığı  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$  büyüklüğündedir.



Şekil 3.2. Ultra-X-electronic modeli kurutucunun görünümü.

Ultra-X-electronic ağırlık ölçümleri,  $20^{\circ}$  -  $170^{\circ}$  sıcaklık aralığında 30 saniyelik zaman dilimleri içinde periyodik olarak elektronik tartım yaparak, ağırlık kaybı ölçüm başlangıcına oranla tartımın mutlak değerini ve yüzeysel azalmasını hesaplatıp yazdıran basit bir kompüter programını da sisteminde bulundurmaktadır. Bu tür kurutucularla sıvı-katı fazlarını içeren polimer çözelti ortamlarındaki 0-100 % nem ve dolayısıyla 100-0 % kuru madde miktarı analizi gerçekleştirilebilmektedir. Kurutma süresini; çözeltideki kuru madde miktarının periyodik ölçümler sonucu sabit kaldığı an belirlemektedir. Ortamın kurutma sıcaklık bölgeleri, sistemdeki kimyasal bileşenlerin kimyasal bozunma noktaları altında kalmalıdır. Bu amaçla Ultra-X-electronic modelinin farklı alt modelleri geliştirilmiştir.

Monomer çözeltilerinin kırma indisleri, gerek konsantrasyon ve gerekse sıcaklığa bağımlı olarak Laborrefraktometer RL-2 modeli bir refraktometre yardımıyla  $0^{\circ}$  C ile  $75^{\circ}$  C sıcaklık aralığında,  $1^{\circ}$  C sıcaklık artışlarına duyarlı olacak şekilde ölçülebilmektedir. Kırma indisleri skaladan, virgülden sonra dört basamağa kadar anlamlı olarak belirlenebilmektedir. Refraktometrenin kırma indisi yönünden duyarlılığı, kırma indisi kesinlikle bilinen analitik ölçümler için geçerli saf çözümlerle ( $CCl_4$  ve  $C_6H_6$ ) araştırılmış ve istatistiksel anlamda % 95 güven katsayısıyla duyarlılık  $\pm 0.0002$  olarak belirlenebilmektedir.  $\bar{n}$  kırma indisi ölçüm aralığı, kullandığımız refraktometre için  $1.30 < \bar{n} \leq 1.84$  olarak belirlidir. Deney ortamı, refraktometreye bağlanan termostat yardımıyla  $\pm 0.1^{\circ}$  C hata aralığı içinde termal dengeye getirildikten sonra ölçme işlemine başlanmıştır. Kırma indisi araştırılacak sıvı, pipetle refraktometrenin iki prizma arasına konulduktan sonra aydınlık bölge ile karanlık bölge arasındaki çizgi refraktometrenin sol tarafında bulunan düğme ile dürbün alanı içine getirilir ve bu anda kırma indisi skalasındaki değer okunabilmektedir. Her örnek için sıcaklık miktarına göre 6-10 defa ölçme yapılarak ortalama değer alınmıştır. Belirli bir örnekle ölçüm işlemi bittikten sonra, yeni örneğe geçmeden evvel her defasında prizma açılarak önce az alkolle ve yumuşak kurutma kağıdı ile sonra da kullanılacak sıvı ile silinerek yeni bir ölçüme hazır duruma sokulmuştur.

Çözeltilerin değişik konsantrasyon ve sıcaklık değerlerindeki yoğunlukları, farklı hacimlere sahip piknometreler yardımıyla belirlenebilmektedir. İstenen sıcaklıktaki yoğunluk ölçümleri için, piknometrenin içindeki sıvıyı birlikte, termostat yardımıyla kısa süre içinde termal dengeye gelmesine özen gösterilmiştir. Çözelti yoğunluğunun gerçek ve mutlak değeri Eşitlik 2.55 yardımıyla

doğruya oldukça yakın olarak bulunabilmiştir. Bu sonuçlara göre, çözelti bileşenleri arasında fiziksel etkileşimler mevcut ise,  $V_{\text{çöz}}$  hacim büyüklüğü değişeceğinden,  $\rho_{\text{çöz}}$  değerlerinin de gerek konsantrasyon ve gerekse sıcaklığa göre değişimine neden olduğu,  $\rho = f(t)$  ve  $\rho = f(C)$  fonksiyonel değerlerin doğrusallıktan sapmasıyla izlenebilmiştir.

Piknometre yardımıyla ölçülen yoğunluk dolayısıyla spesifik hacim ya da molar hacim büyüklükleri yardımıyla çözelti sistemine ait termodinamik parametreler belirlenebilmiştir.

Deneysel işlemlerde kullanılan I.R. Spektrofotometresi, Perkin-Elmer-782 modelidir. Spektrum dalga sayısı  $\bar{\nu}$  aralığı  $400 \text{ cm}^{-1}$ - $4000 \text{ cm}^{-1}$  şeklinde verilebilmektedir.  $\bar{\nu}$  üzerindeki duyarlılığı  $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$  şeklinde belirlenebilmiştir. % T ordinat büyüklüğü üzerindeki duyarlılık da  $\pm 0.02$  dir. Spektrometre yardımıyla spektrum alma işleminde yazıcı hızları 0.25, 0.5, 1.0 ve 5.0 cm/dakika olarak ayarlanabilmektedir.  $400 \text{ cm}^{-1} \leq \bar{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığı seçilecek belirli bir program ile 3, 6 veya 30 dakikada taranabilmektedir. Kullandığımız I.R. spektrometresi için yukarıda saydığımız spesifikasyonlarına ek olarak, sistemdeki bir kompüter programı yardımıyla, istenilen dalga sayısı aralığında genişleterek ve spektrum-gürültü derecesi ayarlanarak, istenilen bir kimyasal grubun söz konusu aralıktaki karakteristik dönme-titreşim spektrumları alınabilmiştir.

Spektrofotometrenin verimli çalışabilmesi için şehir elektrik şebekesindeki voltaj değişiminin  $\pm \% 10$  aralığında olması gerekmektedir. Aygıtın bulunduğu ortamın sıcaklığı ise  $15^\circ \text{C}$  ile  $35^\circ \text{C}$  arasında tutulmaktadır. Spektrumların alındığı laboratuvar ortamının bağıl nem derecesinin de  $\% 75$  değerini geçmemesi gerekmektedir. Spektrometrenin duyarlılığı ve kalibrasyonu; karakteristik titreşim spektrumlarının zenginliği ve yukarıda belirtilen  $\bar{\nu}$  dalga sayısı aralığına yayılmış olmasından dolayı polistiren makromolekülü için verilmiş spektrum örneğinin tekrarlanmasıyla gerçekleştirilebilmiştir. Değişik anlarda spektrum alma işleminden önce, mutlaka spektrometrenin kalibrasyonu kontrol edilmelidir. I.R. spektrometresi kullanımında, % T yüzde geçirgenliği yanında, istendiğinde Lambert-Beer yasası uyarınca A absorbans büyüklüğü de kullanılabilir. İki büyüklük arasındaki dönüşüm  $A = 2 - \log T$  basit bağıntısı uyarınca gerçekleştirilmektedir. I.R. spektrometresi ile ölçüm işlemleri gerçekleştirilirken, her ölçüm öncesinde mutlaka % T veya A büyüklüğüne göre alt ve üst limitlerin kullanma klavuzunda belirtildiği biçimde kontrol edilmesi gerekmektedir. Ölçümler sıvı ve katı fazda değişik şekildeki ör-

nek hazırlama yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. KBr tuzu ile katı madde karışımları ayarlanabilir kalınlıklarda ve basınç altında preslenerek tablet halindeki örnekler, günümüzde çok yaygın olan ve aygıtın katalogunda anlatıldığı şekilde hazırlanarak, katı fazdaki bir maddenin I.R. spektrumu alınabilmektedir.

Temel kimyasal bileşimleri NaCl, KBr gibi tuz niteliğindeki kimyasal maddeler içeren ve değişik kalınlıklara ayarlanabilir farklı boyutlardaki hücreler yardımıyla sıvı fazdaki çözeltilerin değişik konsantrasyonlardaki I.R. spektrumları elde edilebilmektedir. Ayrıca bu tür sıvı hücrelerinin sulu çözeltilerden etkilenmesi nedeniyle, yüzeye emdirme yöntemiyle standart olarak hazırlanmış bazı özel polimer orjinli plakalar da kullanılabilir. Kullanım biçimleriyle ilgili bilgiler Perkin-Elmer-782 modeli I.R. Spektrometresi ve aksesuarları ile ilgili katalogta ayrıntılı olarak yer almaktadır (Technical Information, 1982).

Değişik türden özellikleri araştırılan monomer çözeltilerinin buldukları konsantrasyon ve diğer fiziksel koşullardaki elektronik geçiş dalgaboyları  $\lambda$ , termostat yardımıyla  $20.00 \pm 0.01$  °C sıcaklıkta termal dengeye getirildikten sonra U.V. + Görünür Bölge Spektrometresinin B&L Spectronic-20 modeliyle ölçülerek belirlenmiştir. Spektrofotometrenin dalgaboyu aralığı  $340 \text{ nm} \leq \lambda \leq 625 \text{ nm}$  şeklinde olup, özellikle incelediğimiz monomerlerin  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini sağlayacak dalgaboyu aralığını kapsamaktadır.

Spektrometrenin ayarı, katalogunda belirtildiği şekilde  $\text{CoCl}_2$  tuzunun farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin maksimum absorpsiyon dalgaboyları  $\lambda_{\text{max}}$  yardımıyla kalibre edilerek gerçekleştirilmiştir. Her monomer çözeltisi için yukarıda belirtilen dalgaboyu aralığında, maksimum absorpsiyon için tarama yapıldıktan sonra, konsantrasyona bağımlı olarak % T geçirgenlik değerleri belirlenmiştir. Daha sonraki aşamada ise, % T = f(C) değişim eğrisiyle, Eşitlik 2.73'deki temel ifadeye uygun olarak fiziksel etkileşimlerin varlığı ve niteliği araştırılmıştır.

Monomerlerin farklı iki emülgatörlü ortamda, polimerleşme hız ve derecesinin yüksekliği değişik sıcaklıklarda araştırılarak belirlendikten sonra, sağlanan en iyi koşullarda elde edilen polimerlerin mol tartıları; KNAUER Semi-Micro Osmometer türü osmometre yardımıyla Eşitlik 2.120 ve 2.121 temel ifadeleri uyarınca ve fiziksel koşullara bağımlı kalarak belirlenmeye çalışılmıştır.

Kalibrasyon işlemleri 0 miliosmal/kg ve 400 miliosmol/kg aralığında saf

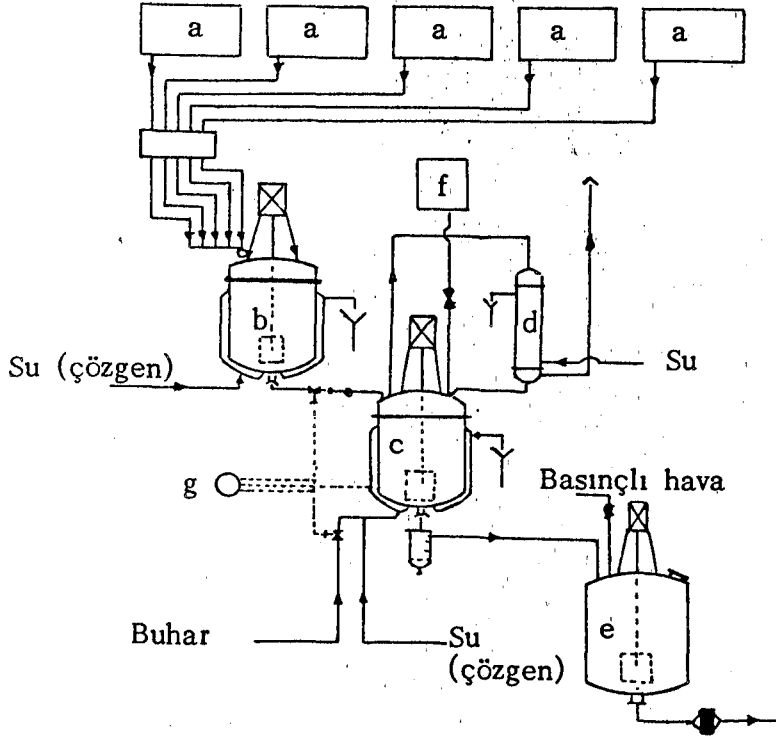
su ve değişik konsantrasyonlu NaCl çözeltileriyle gerçekleştirilebilmektedir. Saf suyun içindeki 1 molal uçucu ve elektrolit olmayan madde çözüldüğünde, suyun donma noktası 1.858 °C düşmektedir. ( $K_f = 1.858 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Suyun donma noktasını bu büyüklükte düşüren çözeltinin osmatik basıncı da, sistem üzerinde 1 osmol/kg büyüklüğüne karşılık gelecek şekilde osmatik basınç -buhar basıncı- donma noktası düşüşü dönüşümü yapılmıştır.

Osmatik basınç ölçümleri, çözeltinin niteliğine göre 400, 800 ve 1600 miliosmol/kg büyüklüğündeki skalalarda  $-17 \text{ } ^\circ\text{C} \leq t \text{ } ^\circ\text{C} \leq + 40 \text{ } ^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir. Çözelti örneğinin donma-ergime hızlarının, değişik sıcaklık gradienti altında zamana göre değişimleri tekrarlanarak, miliosmol cinsinden ortalama osmotik basınçları ve basit orantı yardımıyla  $\Delta T_f$  miktarları belirlenerek ayrıca polimer çözeltileriyle ilgili diğer bilgiler de kullanılarak polimerlerin mol tartıları belirlenebilmiştir. Ölçüm süreleri her biri için 2 dakika civarında olup, her ölçüm yeterli sayıda tekrarlanmıştır. Ölçümlerin tekrarlanabildiğinde hata payı  $\pm 1\%$  mertebesinde belirlenmiştir. Ölçümler üzerindeki hatayı düşük düzeyde tutmak için, osmotik basınç skalasını 1600 miliosmol/kg olarak seçmek istatistiksel olarak önerilebilmektedir (Technische Hinweise, 1981).

Polimerleşme işlemleri; monomerlerin çok çeşitli fiziksel ortamlarda homopolimer ve kopolimer oluşturulabilme güçlerini belirleyebilmek amacıyla çok sayıda tekrarlanmıştır. Reaksiyon ortamındaki bileşenlerin türü, miktarı, reaksiyon hızı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon ısısı gibi faktörler göz önüne alınarak reaksiyon sisteminde yürütülen reaksiyonun türüne göre belli ölçülerde değişiklikler yapılmakla birlikte, polimerleşme reaksiyonlarını gerçekleştirebilmek amacıyla laboratuarda kurduğumuz reaksiyon sisteminin temel elemanları Şekil 3.3. de görülmektedir.

Polimerleşme reaksiyonlarında, monomerlerin türüne göre reaksiyon ürünlerinin oluşum entalpileri dolayısıyla reaksiyon ısısının büyüklüğü; reaksiyon ortamı sıcaklığının reaksiyon süresi boyunca sabit kalmasında sistem üzerinde bazı önlemlerin alınmasını zorunlu kılmıştır. Bu amaçla gerek geri soğutucudaki su hızı ve gerekse aktivatörün reaksiyon ortamına gönderilme hızı termodinamik olarak tahminlenen reaksiyon ısısının, termostat yardımıyla sabit tutulan reaksiyon ortamı sıcaklığını etkilemeyecek ölçüler içinde tutulmuştur.





Şekil 3.3. Emülsiyon-polimerizasyon reaksiyon sistemi. a) Monomer, emülgatör, su veya çözügen besleme mezürü (tankı), b) Monomer-çözügen emülsiyon karışım besleme mezürü, c) Polimerizasyon reaktörü, d) Geri soğutucu, e) Dinlendirme ve depolama silindiri, f) Aktivatör (başlatıcı) ilave besleme mezürü, g) Su (çözügen) ve buhar ayar regülatörü.

Monomerlerin ve sıcaklık gibi fiziksel koşulların yapısına bağımlı olarak değişen polimerleşme reaksiyonunun dengeye gelme süresi içinde, reaksiyon ortamından yeterli sayıda örnek alarak viskozite katsayısındaki değişimin incelenmesine özen gösterilmiştir. Reaksiyonun dengeye gelişi dolayısıyla reaksiyonun sona ermesi kuru madde miktarının sabit değerde kalmasıyla belirlenebilmiştir. Reaksiyon ortamındaki buhar fazın olabildiğince yüksek oranda çözelti fazında kalabilmesi amacıyla, geri soğutucudaki su hızı otomatik kontrol altında tutulmuştur. Termostat  $\pm 0.2$  °C duyarlılıkta değişik sıcaklıklara ayarlanarak, monomer ve polimerleşme türüne göre her reaksiyon 3-5 ayrı sıcaklıkta gerçekleştirilerek, kinetik parametreler yönünden en elverişli sıcaklık belirlenmiş ve irdeleme bu yönde sürdürülmüştür.

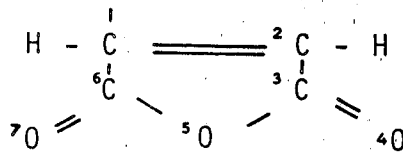
### 3.2. Molekülisel Orbital Yöntemiyle (H.M.O.) Monomerlerin Molekülisel Yapılarının Analizi ve Bulunan Sonuçlar:

2. Bölümde, kuantum kimyası yöntemi olarak tanıttığımız ve L.C.A.O. ilkesini benimseyen H.M.O. teorisi gereğince ilk aşamada monomer olarak seçilen maleik anhidrit, fümariik asit, stiren, bütillakrilat ve vinilasetat moleküllerinin ayrı ayrı Eşitlik 2.20'de öngörülen karematris ve dolayısıyla determinant Çizelge 2.2 de verilen parametrelerden gerekli olanların seçimiyle sırasıyla M.O. enerji düzeyleri  $E_i$ , atomik orbitallerin dalga fonksiyonu  $X_i$  cinsinden Eşitlik 2.11 uyarınca  $\phi_i$  molekülisel orbital dalga fonksiyonları hesaplanabilmiştir. Tarafımızdan düzenlenen uygun bir bilgisayar programı (JACOBI) yardımıyla sırasıyla Eşitlik 2.23 ile elektron yoğunluğu  $ED_i$ , Eşitlik 2.24 ile moleküldeki  $\pi$  elektronu içeren atomların net yük yoğunluğu  $q_i$  ve Eşitlik 2.25 yardımıyla da  $P_{RS}$  bağ mertebesi büyüklükleri hesaplanabilmiştir. Bu bilgiler yardımıyla, istenildiğinde ayrıca Eşitlik 2.27 ve 2.28 yardımıyla bağ uzunlukları  $d_{RS}$ , Eşitlik 2.31 ile serbest valans  $F_i$  ve Eşitlik 2.33 kullanılarak da rezonans enerji büyüklüğü  $E_R$  aynı bilgisayar programının devamıyla hesaplanabilmektedir.

Benzer molekülisel yapı analizleri ikinci aşamada ya aynı monomerlerin dimeri ya da vinilasetat, bütillakrilat ve stirenin ayrı ayrı fümariik asit ve maleik anhidrit molekülleriyle oluşturabileceği düşünülen 1:1 oranındaki kopolimer zincir birimleri üzerinde sürdürülmüştür. Her molekül için bulunan sonuçlar ayrıntılı ve geniş kapsamlı olduğundan, bu bölümdeki analizlerin dö-kümünü sınırlamak amacıyla olabildiğince kısaltılarak ve temel özellikleri yansıtacak biçimde verilmektedir. Ancak örnek olması ve analiz aşamalarının 2. Bölümdeki anlatım sırasına uygunluğunu göstermek bakımından, ilk sıradaki monomer ile ilgili analiz sonuçlarının takdimi diğerlerine oranla geniş tutulmuştur.

#### 3.2.1. Maleik anhidrit monomerine ilişkin H.M.O. yöntemiyle gerçekleştirilen molekülisel yapı analiz sonuçları:

Maleik anhidrit kimyasal anlamda su molekülünü kaybetmiş maleik asit molekülü olup, kimyasal kararsızlığı dolayısıyla reaksiyona girme eğilim derecesi maleik asite oranla farklıdır. Yapısındaki  $\pi$  bağları nedeniyle rezonans enerjisine de sahiptir. Şekil 3.4'de verilen modele uygun olarak maleik anhidrit molekülüne ilişkin seküler determinant Çizelge 3.1'de görüldüğü şekilde düzenlenebilmektedir.



Maleik anhidrit

Şekil 3.4. Maleik anhidrit molekülünün atomlarına göre numaralanış modeli.

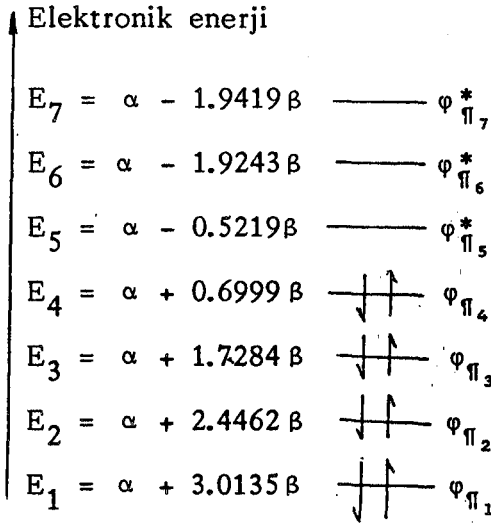
Maleik anhidrit molekülünde  $\pi$  bağı yapımında kullanılabilen p-türü atomik orbital içeren atom sayısı 7 ve ortaya çıkan  $\pi$ -bağı elektron sayısı da 8'dir. Bu durumda bağ tipi  $\pi$ -moleküsel orbital sayısı 4 adet olup, aşağıdaki determinantın kök değerlerinden  $(\alpha - E)/\beta = x$  mutlak değerce en büyük 4 tanesine karşı gelen enerji düzeyinde (özdeğerinde) ikişer elektron mevcuttur. Bu tür elektronik özellik, maleik anhidritin temel durumuna karşılık gelmektedir. Molekülün elektronik yönden uyarılması, bir elektron olarak ya da vererek iyonlaşması durumunda ise enerji düzeyleri ve M.O. dalga fonksiyonları aynı fakat elektron yoğunluğu  $ED_r$ , net elektronik yük  $q_r$ , bağ mertebesi  $p_{rs}$  ve bağ uzunluğu  $d_{rs}$  değişime uğramaktadır.

Çizelge 3.1. Maleik anhidrit molekülünün Şekil 3.4'deki modele göre seküler determinantı.

	1	2	3	4	5	6	7	
1	x	0.7	0	0	0	0.7	0	= 0
2	0.7	x	0.7	0	0	0	0	
3	0	0.7	x	2	0.7	0	0	
4	0	0	2	x+0.7	0	0	0	
5	0	0	0.7	0	x+2.1	0.7	0	
6	0.7	0	0	0	0.7	x	2	
7	0	0	0	0	0	2	x+0.7	

Bağ ve antibağ tipi  $\pi$ -moleküsel orbital enerji düzeyleri aşağıdaki enerji diyagramında gösterilmiştir.

Enerji diyagramından görüldüğü biçimde M.O. enerji düzeylerine karşı gelen özdalga fonksiyonları (M.O. dalga fonksiyonları) aşağıdaki çizelgede görüldüğü gibi ve Eşitlik 2.21'e paralel olarak hesaplanan  $c_{ir}$  atomik orbital



Şekil 3.5. Maleik anhidrit molekülünün  $\pi$ -tipi molekül orbital enerji düzeyleri ve temel durumdaki elektronik konfigürasyonu.

dalga fonksiyonu katsayıları yardımıyla hesaplanabilmektedir.  $\chi_r$  atomik orbital dalga fonksiyonunu göstermek üzere Eşitlik 2.11 uyarınca;

$$\begin{aligned} \varphi_{\pi_1} &= 0.1232x_1 + 0.1232x_2 + 0.4073x_3 + 0.3521x_4 + 0.6243x_5 + 0.4073x_6 \\ &\quad + 0.3521x_7 \\ \varphi_{\pi_2} &= 0.1023x_1 + 0.1023x_2 - 0.4618x_3 - 0.5270x_4 - 0.0000x_5 - 0.4601x_6 \\ &\quad + 0.5270x_7 \\ \varphi_{\pi_3} &= 0.1369x_1 + 0.1369x_2 + 0.2012x_3 + 0.3914x_4 - 0.7583x_5 + 0.2012x_6 \\ &\quad + 0.3914x_7 \\ \varphi_{\pi_4} &= 0.6674x_1 + 0.6674x_2 + 0.0000x_3 - 0.2336x_4 - 0.0001x_5 - 0.0001x_6 \\ &\quad + 0.2335x_7 \\ \varphi_{\pi_5} &= 0.6354x_1 - 0.6354x_2 - 0.1616x_3 + 0.2646x_4 - 0.0002x_5 + 0.1617x_6 \\ &\quad - 0.2646x_7 \\ \varphi_{\pi_6} &= 0.2926x_1 - 0.2926x_2 + 0.5119x_3 - 0.3901x_4 - 0.0000x_5 - 0.5119x_6 \\ &\quad + 0.3901x_7 \\ \varphi_{\pi_7} &= -0.1435x_1 - 0.1435x_2 + 0.5418x_3 - 0.4101x_4 - 0.1876x_5 + 0.5418x_6 \\ &\quad - 0.4101x_7 \end{aligned}$$

genel doğrusal eşitlikleri şeklinde elde edilebilmektedir. İfadelerden izlenebildiği M.O. dalga fonksiyonlarında, atomik orbital dalga fonksiyonlarının katkısı farklı büyüklüklerde dir. Aşağıdaki çizelgede ise, maleik anhidrit molekü-

lünün farklı elektronik konfigürasyonlardaki atomik elektron yoğunlukları  $ED_r$ , Şekil 3.4'deki modelde atomların numaralanış sırasına göre verilmektedir.

Çizelge 3.2. Maleik anhidrit molekülünün dört farklı elektronik konfigürasyonu ile ilgili atomik elektron yoğunlukları, ( $ED_r$ ).

r. atom	pozitif iyonik durum	temel elektronik durum	uyarılmış elekt. durum	negatif iyonik durum
1	0.5343	0.9797	0.9381	1.3835
2	0.5343	0.9797	0.9381	1.3835
3	0.8364	0.8364	0.8625	0.8625
4	1.1645	1.2190	1.2345	1.2890
5	1.9295	1.9295	1.9295	1.9295
6	0.8364	0.8364	0.8625	0.8625
7	1.1645	1.2190	1.2345	1.2890

Çizelgedeki elektronik konfigürasyonların türüne göre, pozitif iyon durumuna geçmiş maleik anhidritte 7, temel ve uyarılmış elektronik durumda 8 ve negatif iyonik yapıya geçiş durumunda da toplam 9 tane  $\pi$ -bağı elektronu mevcuttur. Moleküldeki atomların elektron yoğunlukları toplamı  $\sum ED_r$ , temel ve uyarılmış elektronik konfigürasyonla değişmediği ve 8 olarak korunduğu halde, elektronların atomlara göre dağılım farklılıklar göstermektedir. Moleküldeki atomların L.C.A.O. ilkeleri uyarınca  $n_r$  atomik orbitalleri yardımıyla yaptığı M.O. ler sonunda dışa karşı gösterdiği net elektronik yük değerleri  $q_r$  büyüklükleri aşağıdaki çizelgede mevcuttur.

Çizelge 3.3. Maleik anhidrit molekülünün, farklı elektronik konfigürasyonlarıyla ilgili olarak hesaplanan  $q_r$  net elektronik yük büyüklükleri.

r. atom	pozitif iyonik durum	temel elektronik durum	uyarılmış elekt. durum	negatif elekt. durum
1	0.4657	0.0203	0.0619	-0.3836
2	0.4657	0.0203	0.0619	-0.3836
3	0.1636	0.1636	0.1375	0.1375
4	-0.1644	-0.2191	-0.2345	-0.2890
5	0.0705	0.0705	0.0705	0.0705
6	0.1636	0.1636	0.1375	0.1375
7	-0.1644	-0.2191	-0.2345	-0.2890

Son çizelgede değerlerine bakıldığında, pozitif iyonik durumda toplam maleik

anhidrit molekülünün dışa karşı sahip olduğu toplam net elektronik yük +1, temel ve uyarılmış elektronik durumlarda 0 ve negatif elektronik durumda ise -1 değeriyle ortaya çıktığı görölmektedir.

Moleküsel sistemde kimyasal bağ uzunlukları  $d_{rs}$  ile I.R. bölgede kimyasal bağların gerilme-titreşim enerjileri dolayısıyla bağ kuvvet sabitleri hakkında bilgi veren  $p_{rs}$  bağ mertebesi büyüklükleri de H.M.O. yöntemine uygun olarak hazırladığımız FORTRAN-IV ve BASIC dillerindeki bilgisayar programıyla dört ayrı elektronik konfigürasyon için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4. Maleik anhidrit molekülünün dört ayrı elektronik konfigürasyonu ile ilgili olarak hesaplanmış  $p_{rs}$  bağ mertebesi büyüklükleri.

r. ve s. atom	pozitif iyonik durum	temel durum	uyarılmış durum	negatif iyonik durum
1-2	0.4923	0.9378	0.0885	0.5339
1-6	0.2497	0.2497	0.3525	0.3525
2-3	0.2497	0.2497	0.3525	0.3525
3-4	0.9295	0.9295	0.8667	0.8867
3-5	0.2033	0.2033	0.2033	0.2033
5-6	0.2033	0.2033	0.2033	0.2033
6-7	0.9295	0.9295	0.8867	0.8867

$P_{rs}$  bağ mertebeleri yardımıyla maleik anhidrit molekülündeki atomlar arası bağ uzunlukları  $d_{rs}$ , farklı elektronik konfigürasyonlar için aşığıdaki çizelgede görölen büyüklüklerde elde edilmiştir.

Çizelge 3.5. Maleik molekülündeki H.M.O. yöntemi yardımıyla hesaplanan  $d_{rs}$  bağ uzunlukları. Uzunluk büyüklükleri  $\text{Å}$  biriminde verilmiştir.

r-s atomlar arası bağ	pozitif iyonik durum	temel elektronik durum	uyarılmış elekt. durum	negatif elekt. durum
1-2	0.9576	0.6831	1.3620	0.9861
1-6	1.2701	1.2703	1.1675	0.9725
2-3	1.2701	1.2703	1.1675	0.9725
3-4	0.5905	0.6831	0.6333	0.6473
3-5	1.2905	1.2901	1.3167	1.3167
5-6	1.2905	1.2901	1.3167	1.3167
6-7	0.5905	0.7761	0.7412	0.6333

Son çizelge değerleri incelendiğinde, benzer türdeki kimyasal bağların uzunluğu, klasik kimyasal görüşün aksine farklı büyüklüklerde olabilmektedir. Diğer taraftan moleküldeki aynı kimyasal bağın uzunluğu, molekülün elektronik konfigürasyonuna bağımlı olarak farklı değerleri alabilmektedir.

Maleik anhidrit molekülünün  $P_{rs}$  bağ mertebelerine bağımlı olarak belirlenen  $F_r$  serbest valans büyüklükleri de molekülün elektronik konfigürasyonuna bağımlıdır.

Çizelge 3.6. Maleik anhidrit molekülünde H.M.O. yöntemi yardımıyla her atom için hesaplanan  $F_r$  serbest valans büyüklükleri.

r. atom	pozitif iyonik durum	temel durum	uyarılmış durum	negatif iyonik durum
1	0.9898	0.5445	1.2909	0.8456
2	0.9898	0.5445	1.2909	0.8456
3	0.3494	0.3495	0.4928	0.2895
4	0.0750	0.0750	0.0750	0.1133
5	1.3254	1.3254	1.3254	1.3253
6	0.3555	0.3495	0.3499	0.6419
7	0.0705	0.0705	0.0705	0.1133

Çizelge değerlerine göre moleküldeki aynı türden atomun kimyasal reaktivite büyüklüğünü belirleyici serbest valans  $F_r$  değeri farklılıklar gösterebilmektedir.

Monomer sistemlerin molekül sel yapısıyla ilgili diğer bir önemli özellik elektronik geçiş enerjileriyle ilgilidir. Maleik anhidrit molekülünün enerji diyagramına bakıldığında, elektron bulunduran en üst enerji düzeyi

$E_4 = \alpha + 0.6999\beta_{\text{spekt.}}$  ve elektron içermeyen en düşük enerji düzeyi de

$E_5 = \alpha - 0.5219\beta_{\text{spekt.}}$  değerindedir. Birinci dereceden elektronik geçiş (tranzisyon) enerjisi  $E_{\text{tranz.}}$  Eşitlik 2.36 uyarınca;

$$\Delta E_{\text{tranz.}} = (E_{\pi})_{\text{son}} - (E_{\pi^*})_{\text{ilk}} = (\alpha + 0.6999\beta) - (\alpha - 0.5219\beta) = 1.244\beta$$

değeri ile hesaplanabilmektedir. Teorik olarak belirlenen bu enerji değeri ile U.V. spektrofotometresinde deneysel olarak bulunan enerjiye karşılık olabilmesi için  $\beta_{\text{spekt.}}$  değeri 3.3 eV olarak alınmalıdır. Buna göre, U.V. spektrofotometresinde deneysel olarak birinci dereceden elektronik geçiş

için gözlenmesi gereken  $\lambda_{\text{deney}}$  dalgaboyu aşağıdaki ardışık işlemlerle hesaplanabilmektedir.

$$\Delta E_{\text{tranz.}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{deney}}} = 1.244 \beta_{\text{spekt.}} \times 3.3 \text{ eV} \times 23.06 \text{ kcal/mol}$$

$$= 93.174 \text{ kcal/mol} = 93.174 \times 10^3 \text{ cal/mol} =$$

$= 93.174 \times 4.18 \times 10^3 \times 10^7 \text{ erg/mol}$  enerji büyüklüğü yardımıyla, olay tek molekül düzeyine indirgenirse ve 1 mol =  $6.02 \times 10^{23}$  molekül olarak göz önüne alınır, hesaplanan elektronik tranzisyon enerjisi  $\Delta E_{\text{tranz}}$  aşağıdaki eşitlik uyarınca,

$$\Delta E_{\text{tranz}} = 64.6938 \times 10^{-13} \text{ erg/molek.} = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg-s} \times \frac{3.10^{10} \text{ cm/s}}{\lambda_{\text{deney}}}$$

ifadesiyle yazılabilir. Son ifadeden  $\lambda$  dalgaboyu büyüklüğü çekilirse,  $\lambda$  maksimum absorpsiyon dalgaboyu büyüklüğü  $\lambda_{\text{deney}} = 3060 \text{ \AA}$  olarak belirlenebilmektedir. Kuantum kimyası yöntemleri uyarınca hesaplanan bu büyüklük maleik anhidrit moleküllerinin hiçbir fiziksel etkileşime, dolayısıyla dış kuvvetlerin etkisinde kalmadığı kabul edilerek belirlenen dalgaboyudur. Oysa çözelti ortamında çözgenin de dipolmoment büyüklüğü oranında ortaya çıkan zayıf enerjili fiziksel bağlar  $\lambda$  dalgaboyu büyüklüğünü tedirgin edebilmektedir.

Monomer molekülleri için diğer önemli bir termodinamik ve kinetik özellik ise rezonans enerjisidir. Eşitlik 2.33 de verilen ifade yardımıyla bünyesinde  $\pi$  bağı bulunduran moleküllerin rezonans enerjisi  $E_R$  hesaplanabilmektedir. Eşitlik 2.35 ile molekülün toplam lokalize bağ enerjisi belirlendikten sonra, H.M.O. yöntemiyle bulunan toplam elektronik enerjisi (delokalizasyon enerjisi) ile farkı hesaplanabilmektedir.  $\pi$  bağlarının elektronik enerji düzeylerinin her biri ikişer elektron içerdiğinden, M.O. yöntemi uyarınca toplam  $\pi$ -tipi orbitallerin toplam elektronik enerjisi  $E_{\text{top.delokalize}}$ ;

$$E_{\text{top.delokalize}} = 2(\alpha + 3.014\beta) + 2(\alpha + 2.446\beta) + 2(\alpha + 1.728\beta) +$$

$$2(\alpha + 0.699\beta) = 8\alpha + 15.776\beta$$

büyüklüğünde hesaplanmıştır. Eşitlik 2.35 ve Çizelge 2.2 yardımıyla maleik anhidrit molekülünün lokalizasyon enerjisi, model üzerinde gözlenen Şekil 3.4 deki numaralandırmaya göre



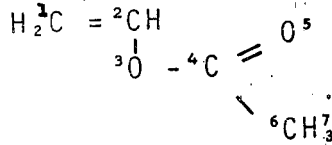
$$\begin{aligned}
E_{\text{top.lokalize}} &= E_{\text{lok.}}(C_1 = C_2) + E_{\text{lok.}}(C_6 = O_7) + E_{\text{olk.}}(C_3 = O_4) + 2(\alpha + \beta) = \\
&(2\alpha + 2\beta) + (2\alpha + 4.761\beta) + (2\alpha + 4.761\beta) + 2(\alpha + \beta) = \\
&8\alpha + 13.522\beta
\end{aligned}$$

değeriyle hesaplanabilmektedir. Bu durumda maleik anhidrit monomerinin rezonans enerjisi  $E_R$ , toplam delokalizasyon ve lokalizasyon enerjileri farkı yardımıyla,  $E_R = 2.254\beta$  olarak bulunabilmektedir. Rezonans enerjileri karşılaştırılarak monomerlerin kimyasal kararsızlıklarının bağıl derecesi bulunabilmektedir.

Diğer monomerlerle ilgili olarak yaptığımız H.M.O. analiz sonuçlarından yukarıdaki sıraya göre sadece karşılaştırma işleminde kullanılacak büyüklüklerin verilmesi ile yetinilecektir.

### 3.2.2. Diğer monomerlerle ilgili H.M.O. analiz sonuçları:

a) Vinilasetat molekülünün Şekil 3.6. da verilen molekül modeline göre  $\pi$ -bağı yapımında kullanılan p-atomik orbitali sağlayan atom sayısı 7 dir.  $\pi$ -bağları ile ilgili elektron sayısı ise 8 dir.



Vinilasetat

Şekil 3.6. Vinilasetat molekülünün atomlarına göre numaralanış modeli.

Vinilasetat molekülü ile ilgili olarak belirlenen enerji düzeyleri düşük değerden yüksek değere doğru sırasıyla;

$$\begin{aligned}
E_1 &= \alpha + 2.8800\beta, & E_2 &= \alpha + 2.1241\beta, & E_3 &= \alpha + 1.7304\beta \\
E_4 &= \alpha + 0.8242\beta, & E_5 &= \alpha - 1.0704\beta, & E_6 &= \alpha - 1.6009\beta \\
E_7 &= \alpha - 2.3875\beta
\end{aligned}$$

ifadeleriyle yazılabilmektedir.

Vinilasetat molekülünün elektronik yapısı ile ilgili olarak bulunan bulgulardan sadece temel elektronik yapısına ait olanlar aşağıdaki çizelgede ve-

ilmektedir. Elektron yoğunlukları ( $e$ ) biriminde, bağ mertebeleri ise birimsiz katsayılarıdır.

Çizelge 3.7. Vinilasetat molekülünün Şekil 3.6 daki modele göre elektron yoğunlukları ve bağ mertebesi büyüklükleri.

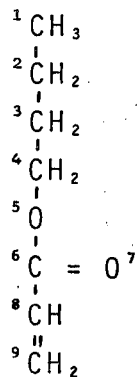
r. atom	elektron yoğunluğu $ED_r$ , (temel durum)	r. ve s. atom	bağ mertebesi $P_{rs}$ (temel durum)
1	1.0958	1-2	0.5417
2	0.9529	2-3	0.4261
3	1.9140	3-4	0.2122
4	0.8051	4-5	0.9391
5	1.2449	4-6	0.1746
6	1.0513	6-7	0.9829
7	0.9355		

Vinilasetat molekülü ile ilgili  $\pi$  -bağı sisteminin lokalizasyon ve delokalizasyon enerjileri belirlenerek rezonans enerjisi  $E_R = 2.550 \beta$  büyüklüğünde belirlenmiştir. Vinilasetat molekülünün elektronik olarak temel durumdan uyarılmış duruma geçebilmesi için gerekli enerji  $E_{\text{tranz.}}$ ;

$$E_{\text{tranz.}} = 1.8946\beta_{\text{spekt.}} = 1.8946 \times 3.3 \text{ eV} \times 23.06 \text{ kcal/eV} =$$

144.175 kcal/mol değeri ile hesaplanmıştır.

b) Bütilakrilat molekülünün Şekil 3.7 de verilen molekül modeline göre, bütil grubunun alkil kökü oluşu ve yapısında  $\pi$  -bağı içermemesi nedeniyle temel elektronik yapısında toplam 8 elektron içermektedir.



Butilakrilat

Şekil 3.7. Bütilakrilat molekülünün atomlarına göre numaralanış modeli,

Bütillakrilat monomerine ait bağ ve antibağ tipi  $\pi$ -bağlarına karşı gelen elektronik enerji düzeylerinin hesaplanan büyüklükleri artacak sıra içinde ;

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \alpha + 2.8704\beta, & E_2 &= \alpha + 2.0517\beta, & E_3 &= \alpha + 2.00769\beta \\
 E_4 &= \alpha + 0.9815\beta, & E_5 &= \alpha + 0.8405\beta, & E_6 &= \alpha - 0.1558\beta \\
 E_7 &= \alpha - 0.8733\beta, & E_8 &= \alpha - 1.0264\beta, & E_9 &= \alpha - 1.9662\beta \\
 E_{10} &= \alpha - 2.2302\beta
 \end{aligned}$$

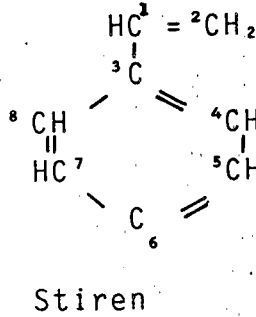
ifadeleriyle verilebilmektedir. Temel elektronik durumda ilk dört enerji düzeyi, atomik orbitallerde olduğu gibi Hund ilkesi uyarınca zıt spinli ve ikişer elektron bulundurmaktadır. Molekülün H.M.O. ile belirlenen molekül sel parametrelerinden temel duruma ilişkin olanları aşağıdaki çizelgede görülmektedir.

Çizelge 3.8. Bütillakrilat molekülünün temel elektronik durumuna ait elektron yoğunlukları ve bağ mertebesi büyüklükleri. Büyüklükler Şekil 3.7. ye göre düzenlenmiştir.

r. atom	elektron yoğunluğu $ED_r$ değerleri	r. ve s. atom	bağ mertebesi $P_{rs}$ değerleri
1	1.0238	1-2	0.3794
2	0.1436	1-10	0.9130
3	0.0466	2-3	0.0604
4	0.2069	3-4	0.0775
5	1.7496	5-5	0.5842
6	0.8330	5-6	0.2053
7	1.2038	6-7	0.9341
8	1.0114	6-8	0.2277
9	0.9668	8-9	0.9727
10	0.8143		

Temel elektronik duruma ilişkin bağ mertebesi  $P_{rs}$  büyüklükleri yardımıyla daha önce değinildiği gibi, istenildiği takdirde  $F_r$  serbest valans ve  $d_{rs}$  bağ uzunlukları bulunabilmektedir. Bütillakrilat molekülüyle ilgili olarak rezonans enerji büyüklükleri  $E_R = 3.256\beta$  değeriyle hesaplanmıştır. Bütillakrilat molekülü için elektronik geçiş enerjisi  $E_{\text{tranz.}} = 0.9964\beta$  spekt. değeriyle bulunmuştur.

c) Stiren molekülünün atomik numaralanışı Şekil 3.8'de görüldüğü gibi düzenlenmiştir. Stiren molekülünde de  $\pi$ -bağlarına ait olmak üzere temel durumda 8 elektron mevcuttur. Bu nedenle ilk dört enerji düzeyi doludur.



Şekil 3.8. Stiren molekülünün atomlarına göre numaralanış modeli.

Stiren molekülündeki bağ ve antibağ tipi  $\pi$ -türü molekül sel orbitallerin elektronik enerji düzeyleri giderek artacak şekilde sırasıyla;

$$E_1 = \alpha + 1.7852\beta, \quad E_2 = \alpha + 1.2279\beta, \quad E_3 = \alpha + 0.8888\beta$$

$$E_4 = \alpha + 0.6892\beta, \quad E_5 = \alpha - 0.6892\beta, \quad E_6 = \alpha - 0.8888\beta$$

$$E_7 = \alpha - 1.2279\beta, \quad E_8 = \alpha - 1.7852\beta$$

büyükliklerinde belirlenmiştir.

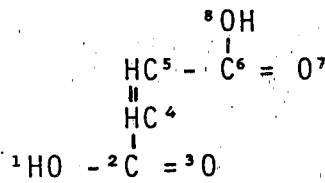
Stiren molekülünün temel elektronik durumuna ilişkin bağ mertebesi  $P_{rs}$  ve elektron yoğunlukları  $ED_r$  aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir.

Çizelge 3.9. Stiren molekülünün elektronik yapısıyla ilgili bağ mertebesi ve elektron yoğunluğu büyüklükleri.

r. atom	elektron yoğunluğu $ED_r$	r. ve s. atom	bağ mertebesi, $P_{rs}$
1	0.7142	1-2	0.9474
2	0.8642	2-3	0.3162
3	0.8392	3-4	0.7789
4	0.8274	3-8	0.4590
5	0.9732	4-5	0.4917
6	0.8371	5-6	0.8168
7	0.9732	6-7	0.4793
8	0.9712	7-8	0.8255

Stiren molekülünün temel durumdan uyarılmış elektronik durumuna geçiş enerjisi  $E_{\text{tranz.}} = 1.4781\beta$  büyüklüğüyle elde edilebilmektedir. Söz konusu molekülün rezonans enerjisi  $E_R = 1.182\beta$  olarak hesaplanabilmektedir.

d) Fümarik asit molekülü maleik asitin tranz izomeridir.  $\pi$ -bağ yapımında p-atomik atom sayısı 8 olup, temel durumdaki  $\pi$ -bağlarında mevcut elektron sayısı 10 dur. Fümarik asit molekülünün Şekil 3.9 da verilen modele uygun biçimde kurulan seküler determinantının oluşturduğu 8. dereceden polinomun kökleriyle belirlenen enerji düzeyleri giderek artacak biçimde aşağıdaki sırada yazılabilir.



#### Fümarik asit

Şekil 3.9. Fümarik asit molekülünün seküler determinant oluşumu için atomlarının numaralanış modeli.

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 2.9260\beta, & E_2 &= \alpha + 2.8805\beta, & E_3 &= \alpha + 1.7193\beta \\ E_4 &= \alpha + 1.6840\beta, & E_5 &= \alpha + 0.9635\beta, & E_6 &= \alpha - 0.7789\beta \\ E_7 &= \alpha - 1.9089\beta, & E_8 &= \alpha - 2.0856\beta \end{aligned}$$

Temel durumda  $\pi$ -bağ sistemiyle ilgili 10 adet elektron Şekil 3.5 dekine benzer biçimde en düşük ilk 5 enerji düzeyine zıt spinli olarak yerleşmektedir. Fümarik asit molekülünün H.M.O. molekül orbital yöntemiyle gerçekleştirdiğimiz molekül analiz sonuçlarına örnek olarak temel elektronik durumla ilgili elektron yoğunluğu  $ED_r$  ve bağ mertebesi  $P_{rs}$ , büyüklükleri aşağıdaki çizelgede görülmektedir.

Fümarik asit monomerinin elektronik uyarılma enerjisi ise  $E_{\text{tranz.}} = 1.7424\beta_{\text{sepkt.}}$  büyüklüğüyle hesaplanmıştır. Fümarik asit molekülünün hesaplanan rezonans enerjisi ise  $E_R = 4.826\beta$  olarak belirlenebilmiştir. Tüm monomerlerin  $E_R$  değerleri karşılaştırılırsa,  $\pi$ -bağlarının delokalizasyon gücü yönünden en kararlı monomerin fümarik asit olduğu anlaşılmaktadır.

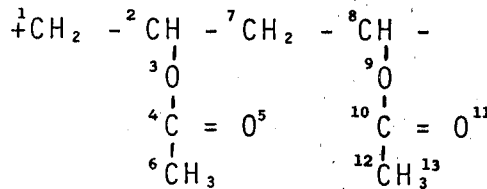
Çizelge 3.10. Fümarik asit molekülünün Şekil 3.9 daki numaralandırmaya uygun  $ED_r$  ve  $P_{rs}$  büyüklükleri.

r. atom	elektron yoğunluğu $ED_r$ değerleri	r. ve s. atom	$P_{rs}$ büyüklükleri
1	1.9361	1-2	0.2718
2	0.8290	2-3	0.9182
3	1.2526	2-4	0.2230
4	0.9822	4-5	0.9496
5	0.9822	5-6	0.2230
6	0.8291	6-7	0.9182
7	1.2526	6-8	0.2717
8	1.9362		

### 3.2.3. Monomerlerin homopolimer zincir içindeki dimer birimin H.M.O. yardımıyla elektronik ve moleküler özelliklerindeki değişimin incelenmesi:

Monomerlerin kimyasal özelliklerini ayrıntılı olarak belirledikten sonra, bu özelliklerinin polimer oluşturmak üzere kendi molekülleriyle ilk adımda oluşturacakları dimer durumunda, hangi ölçüde değiştiğini anlamak üzere dimer modeller oluşturularak yeni analizler yapılmıştır. Monomerlerin ayrı ayrı oluşturduğu dimerlerin elektronik ve moleküler özellikleri için elde edilen ayrıntılı analiz sonuçlarından bazıları bundan evvelki kesimde olduğu gibi özetlenebilmektedir.

a) Polivinilasetat polimerine ait dimer, Şekil 3.10 da görülen bir modelle gösterilebilmiştir.



Polivinilasetat (dimeri)

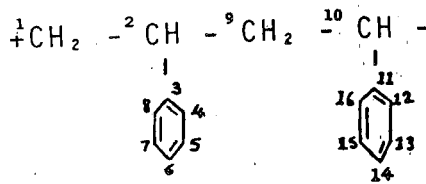
Şekil 3.10. Vinilasetat dimerinin seküler determinant oluşumunda atomlarının numaralanış biçimini gösteren model.

Daha önce Bölüm 2.2.1'deki akışa uygun biçimde moleküler analiz işlemine soktuğumuz vinilasetat dimerinin  $\pi$ -bağlarına ait elektro-

düşme dolayısıyla U.V. spektrofotometresinde gözlenmesi gereken maksimum absorpsiyon dalga boyu  $\lambda_{\text{max}}$  değerinde de artma olmasını gerektirmektedir.

Vinilasetat dimerinde rezonans enerji büyüklüğü de monomerlerde olduğu gibi, uygun bilgisayar programı kullanılarak lokalizasyon ve delokalizasyon enerjileri yardımıyla, Eşitlik 2.33 uyarınca elde edilmiş ve  $E_R = 5.762\beta$  büyüklüğünde hesaplanmıştır.  $\beta = 18 \text{ kcal/mol}$  olduğu hatırlanırsa dimer yapının monomere oranla,  $\Delta E_R = (5.762 - 2.55) \times 18 = 57.81 \text{ kcal/mol}$  daha kararlı olduğu görülmektedir.

b) Polistiren homopolimer zincirinin ilk adımında oluşan stiren dimerinin molekül modeli Şekil 3.11 de görülmektedir.  $\pi$ -bağı sistemine L.C.A.O. uyarınca p-atomik orbitalleriyle katkı gösteren atom sayısı 16 dır.



Polistiren (dimeri)

Şekil 3.11. Stiren dimerinin H.M.O. yöntemi gereği atomlarının numaralanmış modeli.

Stiren dimerinin  $\pi$ -bağı sistemiyle ilgili elektronik enerji düzeyleri artacak şekilde sırasıyla;

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \alpha + 1.7993\beta, & E_2 &= \alpha + 1.7592\beta, & E_3 &= \alpha + 1.2944\beta \\
 E_4 &= \alpha + 1.0684\beta, & E_5 &= \alpha + 0.8888\beta, & E_6 &= \alpha + 0.888\beta \\
 E_7 &= \alpha + 0.7348\beta, & E_8 &= \alpha + 0.3478\beta, & E_9 &= \alpha - 0.3478\beta \\
 E_{10} &= \alpha - 0.7348\beta, & E_{11} &= \alpha - 0.8888\beta, & E_{12} &= \alpha - 0.888\beta \\
 E_{13} &= \alpha - 1.0683\beta, & E_{14} &= \alpha - 1.2944\beta, & E_{15} &= \alpha - 1.7592\beta \\
 E_{16} &= \alpha - 1.7992\beta
 \end{aligned}$$

ifadesiyle verilmektedir.  $\pi$ -bağlarıyla ilgili elektron sayısı temel durumda 12 olup, ilk 6 enerji düzeyi elektron içermektedir.

Stiren dimerinin temel elektronik durumuyla ilgili olarak, Şekil 3.11

deki numaralandırmaya göre elektron yoğunluğu ve bağ mertebesi Çizelge 3.12 de yer almaktadır.

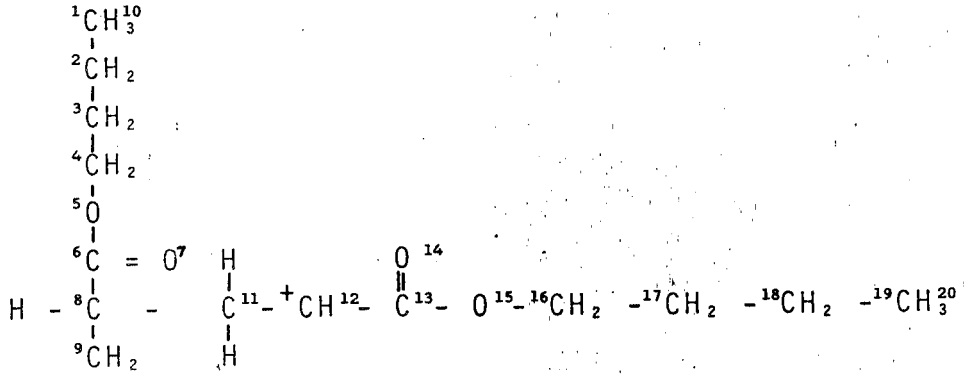
Çizelge 3.12 Stiren dimerinin temel elektronik durumda, elektronik yoğunluk ve bağ mertebesi büyüklüklerinin dağılımı.

r. atom	elektron yoğunluğu, $ED_r$	r. ve s. atom	bağ mertebesi, $P_{rs}$
1	0.1905	1-2	0.3588
2	0.6925	2-3	0.5785
3	0.6979	2-9	0.4358
4	0.6748	3-4	0.4687
5	0.9465	3-8	0.3343
6	0.6869	4-5	0.6201
7	0.9465	5-6	0.6884
8	0.9457	6-7	0.3508
9	0.4091	7-8	0.8768
10	0.5052	9-10	0.3588
11	0.8567	10-11	0.5826
12	0.7415	11-12	0.5789
13	0.9763	11-16	0.3716
14	0.8041	12-13	0.5667
15	0.9763	13-14	0.7491
16	0.9491	14-15	0.4116
		15-16	0.8577

stiren dimerinin birinci dereceden elektronik uyarılma enerjisi  $E_{\text{tranz.}}$ ; temel durumda 6. enerji düzeyindeki elektronlardan birinin, 7. enerji düzeyine geçişi için gerekli enerji farklı olarak tanımlanmakta olup,  $E_{\text{tranz.}} = 0.1540\beta_{\text{spekt.}}$  değerinde hesaplanabilmektedir. Bu büyüklük stiren dimerinin, incelediğimiz diğer dimerlere oranla daha kolay dolayısıyla daha yüksek dalgaboyunda uyarılabileceğini de göstermektedir. Stiren dimerinin rezonans enerjisi de  $E_R = 3.396\beta$  değeriyle belirlenebilmiştir.

c) Bütilakrilat dimerinin atomik gruplarının numaralanmış modeli de Şekil 3.12 de verilmiş olup,  $\pi$ -bağı yapımına katılan atomik orbital dolayısıyla atom sayısı 20 dir. Temel durumda  $\pi$ -bağlarındaki elektron sayısı 12 olup, enerji düzeyi düşük ilk 6 orbital zıt spinli elektron çiftleri içermektedir.





Polibutilakrilat (dimeri)

Şekil 3.12. Bütillakrilat dimerinin atomik gruplarının numaralanış modeli.

Bütillakrilat dimeriyle ilgili bağ ve antibağ türü tüm  $\pi$ -tipi molekül sel orbital enerji düzeyleri giderek yükselen sıra içinde,

$$\begin{array}{lll}
 E_1 = \alpha + 2.8727\beta, & E_2 = \alpha + 2.8647\beta, & E_3 = \alpha + 2.0526\beta \\
 E_4 = \alpha + 2.0503\beta, & E_5 = \alpha + 2.0109\beta, & E_6 = \alpha + 2.0004\beta \\
 E_7 = \alpha + 1.1043\beta, & E_8 = \alpha + 0.8406\beta, & E_9 = \alpha + 0.8405\beta \\
 E_{10} = \alpha + 1.1043\beta, & E_{11} = \alpha + 0.8406\beta, & E_{12} = \alpha + 0.8405\beta \\
 E_{13} = \alpha + 0.4476\beta, & E_{14} = \alpha + 0.1554\beta, & E_{15} = \alpha + 0.1558\beta \\
 E_{16} = \alpha - 0.3707\beta, & E_{17} = \alpha - 0.9756\beta, & E_{18} = \alpha - 1.0236\beta \\
 E_{19} = \alpha - 1.0346\beta, & E_{20} = \alpha - 1.9240\beta, & E_{21} = \alpha - 1.9848\beta \\
 E_{22} = \alpha - 2.2302\beta, & E_{23} = \alpha - 2.2302\beta &
 \end{array}$$

ifadeleriyle ortaya çıkmaktadır. Gerek stiren dimerinde ve gerekse bütillakrilat dimerinde görüldüğü gibi özellikle geometrik dolayısıyla molekül sel sistemlerde, aynı enerji düzeyine sahip birden fazla M.O. mevcut olabilmektedir. Bu tür sistemler 'dejenere' (yozlaşmış) hal olarak adlandırılabilir.

Bütillakrilat dimerinde, atomik grupların elektron yoğunluğu ve atomlar arasında oluşan bağlarla ilgili  $P_{rs}$  büyüklükleri aşağıda çizelgededir.

Bütillakrilat dimerinin birinci dereceden elektronik geçiş enerjisi, tanım gereği Eşitlik 2.36 kullanılarak  $E_{\text{tranz.}} = 0.8961\beta$  spekt. büyüklüğünde hesaplanabilmektedir.

Bütillakrilat dimeri üzerinde lokalize ve delokalize  $\pi$ -bağlarının enerji

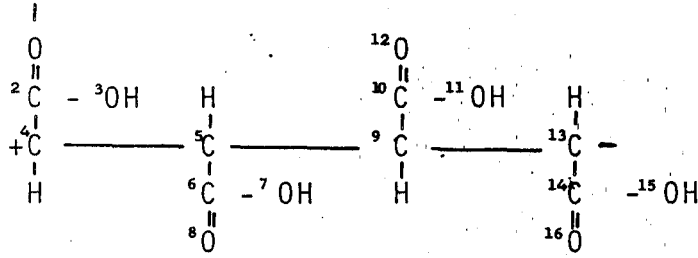
Çizelge 3.13. Bütilakrilat dimerinin H.M.O. analizleri uyarınca belirlenen elektron yoğunluğu  $ED_r$  ve bağ mertebesi  $P_{rs}$  büyüklükleri.

r. atom	elektron yoğunluğu, $ED_r$	r. ve s. atom	bağ mertebesi, $P_{rs}$
1	1.0238	1-2	0.3796
2	0.1430	1-10	0.9129
3	0.0447	2-3	0.0594
4	0.2052	3-4	0.0759
5	1.7491	4-5	0.5836
6	0.8294	5-6	0.2065
7	1.0693	6-7	0.9141
8	0.1000	6-8	0.2774
9	0.0093	8-9	0.0301
10	0.8142	8-11	0.0356
11	0.0204	11-12	0.0301
12	0.0822	12-13	0.2543
13	0.8352	13-14	0.9262
14	1.0920	13-15	0.2047
15	1.7495	15-16	0.5843
16	0.2057	16-17	0.0762
17	0.0449	17-18	0.5946
18	0.1430	18-19	0.3795
19	1.0238	19-20	0.9129
20	0.8142		

değerlerinden hareket edilerek rezonans enerji büyüklükleri  $E_R = 6.572\beta$  değerinde hesaplanmıştır. Ortaya çıkan dimerin, daha önce incelediğimiz dimerlere oranla daha büyük kararlılık enerjisine sahip olduğu görülmektedir.

d) Fumarik asit dimeri, bünyesinde delokalize olabilir  $\pi$ -bağı içeren ve karboksil grupları yönünden trans yapıyı benimseyen, dolayısıyla grup teorisi ve simetri ilkeleri yönünden cis-izomeri maleik asite oranla daha kararlı olabilen bir dikarboksil asittir. Dimer halinde atomik grupların dizilişi Şekil 3.13 de görülmektedir.

Fumarik asit dimerine ait molekül sel sistemde  $\pi$ -bağı yapımına katkı gösteren p-tipi atomik orbital dolayısıyla atom sayısı 16 dır. Temel durumda 16 adet  $\pi$ -bağı elektronlarının işgal edebileceği M.O. enerji düzeyi 8 dir.



Fümarik asit - Fümarik asit dimeri

Şekil 3.13. Fümarik asit dimerinin seküler determinant için gerekli molekül modeli.

Bağ ve antibağ tipi  $\pi$ -M.O. enerji düzeyleri giderek artan sıra içinde;

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \alpha + 2.9325\beta, & E_2 &= \alpha + 2.9058\beta, & E_3 &= \alpha + 2.8879\beta \\
 E_4 &= \alpha + 2.8791\beta, & E_5 &= \alpha + 1.7284\beta, & E_6 &= \alpha + 1.6990\beta \\
 E_7 &= \alpha + 1.6876\beta, & E_8 &= \alpha + 1.6834\beta, & E_9 &= \alpha + 1.0762\beta \\
 E_{10} &= \alpha + 0.4603\beta, & E_{11} &= \alpha - 0.3101\beta, & E_{12} &= \alpha - 0.8793\beta \\
 E_{13} &= \alpha - 1.9045\beta, & E_{14} &= \alpha - 1.9325\beta, & E_{15} &= \alpha - 1.9981\beta \\
 E_{16} &= \alpha - 2.1157\beta
 \end{aligned}$$

ifadeleriyle ortaya çıkmaktadır.

Fümarik asit dimeriyle ilgili atomik grupların elektron yoğunlukları  $ED_r$  ve kimyasal bağlarla ilgili  $P_{rs}$  büyüklükleri aşağıdadır.

Fümarik asit molekülünün aşağıda belirtilen orbital enerji düzeyleri ve elektron sayısı gözetilirse, birinci dereceden uyarılmaya karşı gelen elektronik geçiş enerjisinin  $E_{\text{tranz.}} = 0.6072\beta$  spekt. değerinde olduğu görülmüştür.

Fümarik asit dimerini karakterize eden bilgilerden bir diğeri de rezonans enerjisi olup  $E_R = 9.764\beta$ , bu büyüklük diğer dimerlerle ilgili  $E_R$  değerinden yüksektir.

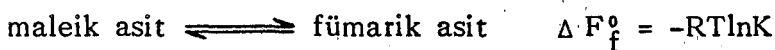
Çizelge 3.14. Fümarik asit dimerinin temel elektronik durumuna ilişkin olarak hesaplanan elektronik yoğunluğu  $ED_r$  ve bağ mertebesi  $P_{rs}$  büyüklükleri.

r. atom	elektron yoğunluğu, $ED_r$	r. ve s. atom	bağ mertebesi, $P_{rs}$
1	1.1404	1-2	0.9109
2	0.8309	2-3	0.2717
3	1.9351	2-4	0.2469
4	0.0933	4-5	0.0642
5	0.1271	5-6	0.2685
6	0.8257	5-9	0.0781
7	1.9325	6-7	0.2754
8	1.1146	6-8	0.8988
9	0.1271	9-10	0.2685
10	0.8258	9-13	0.0642
11	1.9325	10-11	0.2754
12	1.1146	10-12	0.8988
13	0.0934	13-14	0.2469
14	0.8309	14-15	0.2717
15	1.9352	14-16	0.9109
16	1.1405		

### 3.2.4. Kopolimer sistemde iki ayrı monomerin oluşturduğu polimer zincir birimlerinin H.M.O. yöntemiyle analizi:

Çalışmamızın bu aşamasında; deneysel işlemlerimizde gerçekleştirdiğimiz polimerleşme reaksiyonlarının türüne ve sırasına paralel olarak fümarik asit ile diğer üç monomerin verdiği kopolimerin 1/1 oranındaki başlangıç birimi üzerinde, monomer ve dimerler için yaptığımız molekül sel yapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

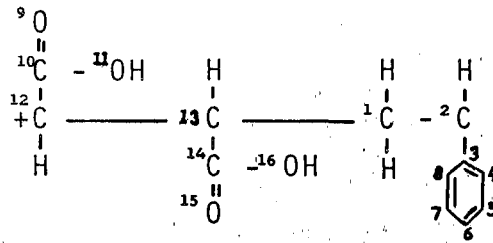
Maleik anhidrit; çözelti ortamında, çözelti pH'ına da bağımlı olarak belirli bir denge sabitine ulaşacak biçimde, fümarik asit yapısına dönüşebilecekinden, Boltzmann istatistiği uyarınca da iki izomer arasında;



denge reaksiyonu geçerli olabilmektedir. Denge reaksiyonunu yönlendiren

serbest enerji farkı, iki izomerin oluşum serbest enerjileri arasındaki farktır,  $\Delta F_f^\circ$ . Bu dönüşümün söz konusu olması nedeniyle, homopolimerlerdeki dimerlerde ve bu kesimde açıklanan kopolimer birimlerde iki izomerden sadece konformasyonel yönden daha kararlı olan fümariik asidin molekül sel yapı analizini gerçekleştirmek yeterli görülmüştür.

a) Fümariik asit + stiren monomerlerinin, kopolimer sistem oluşturmak üzere 1/1 oranındaki birimin atomik grup sırası, doğrusal denklem takımlarının oluşturulabilmesi amacıyla Şekil 3.14 de verilen model uyarınca düzenlenmiştir.



Fümariik asit - Stiren

Şekil 3.14. Fümariik asit-stiren kopolimer zincir kesiminin H.M.O. yöntemi uyarınca benimsenen molekül sel modeli.

Fümariik asit-kopolimer kesimine ait  $\pi$ -bağ sisteminin hesapladığımız enerji düzeyleri giderek artan sırası içinde;

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \alpha + 2.9141\beta, & E_2 &= \alpha + 2.8841\beta, & E_3 &= \alpha + 1.7670\beta \\
 E_4 &= \alpha + 1.7061\beta, & E_5 &= \alpha + 1.6857\beta, & E_6 &= \alpha + 1.1186\beta \\
 E_7 &= \alpha + 0.8888\beta, & E_8 &= \alpha + 0.7000\beta, & E_9 &= \alpha + 0.5351\beta \\
 E_{10} &= \alpha - 0.5351\beta, & E_{11} &= \alpha - 0.5374\beta, & E_{12} &= \alpha - 0.8888\beta \\
 E_{13} &= \alpha - 1.1186\beta, & E_{14} &= \alpha - 1.7670\beta, & E_{15} &= \alpha - 1.9202\beta \\
 E_{16} &= \alpha - 2.0325\beta
 \end{aligned}$$

ifadeleriyle elde edilebilmektedir.

Fümariik asit-stiren sisteminde  $\pi$ -bağ sistemi için katkı gösteren p-tipi atomik orbital sayısı dolayısıyla atom sayısı Eşitlik 2.11 gereğince 16 dır. Temel elektronik durumda,  $\pi$ -bağ sistemindeki elektron sayısı 14 olduğundan, enerji düzeyi düşük ilk 7 M.O. elektron çifti içermektedir.

Fümarik asit-stiren molekül sel zincir kesiminin temel elektronik durumuyla ilgili elektron yoğunluğu  $ED_r$  ve  $P_{rs}$  büyüklükleri aşağıdaki çizelgede görülmektedir.

Çizelge 3.15. Fümarik asit-stiren molekül sel sistemin H.M.O. yönteminde hesapladığımız elektron yoğunluğu  $ED_r$  ve bağ mertebesi  $P_{rs}$  büyüklükleri.

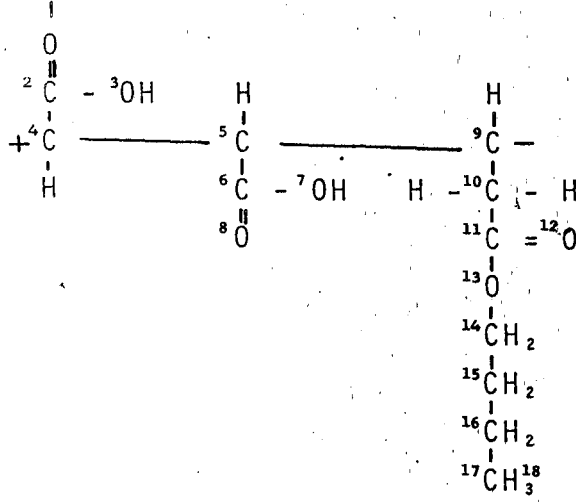
r. atom	elektron yoğunluğu, $ED_r$	r. ve s. atom	bağ mertebesi, $P_{rs}$
1	0.1799	1-2	0.3024
2	0.5208	2-3	0.6244
3	0.8583	3-4	0.5684
4	0.7271	3-8	0.3635
5	0.9808	4-5	0.5674
6	0.8066	5-6	0.7541
7	0.9808	6-7	0.4165
8	0.9453	7-8	0.8597
9	1.1446	9-10	0.9129
10	0.8319	10-11	0.2703
11	1.9367	10-12	0.2454
12	0.0868	12-13	0.0478
13	0.0868	13-14	0.2454
14	0.8319	14-15	0.9129
15	1.1444	14-16	0.2703
16	1.9367		

Fümarik asit-stiren sistemiyle ilgili en düşük enerjili elektronik uyarılma enerjisi  $\Delta E_{\text{tranz.}} = 0.1888\beta$  spekt. olarak hesaplanabilmektedir. İkinci, üçüncü ve daha üst dereceden elektronik uyarılmalar ise doğal olarak daha yüksek geçiş enerjisi gerektirmektedir.

Fümarik asit-stiren sistemiyle ilgili rezonans enerjisi ise  $E_R = 6.408\beta$  büyüklüğünde belirlenmiştir.

b) Fümarik asit-bütillakrilat kopolimer zincir kesimiyle ilgili olarak molekül sel model Şekil 3.15 de verilmiştir.

Fümarik asit-bütillakrilat molekül sel sistemine ait  $\pi$ -bağlarının enerji düzeyleri giderek artan sıra içinde ;



Fümarik asit - Butilakrilat

Şekil 3.15. Fümarik asit-bütillakrilat kopolimer zincir kesiminin H.M.O. yöntemi uyarınca benimsenen molekül sel modeli

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \alpha + 2.9177\beta, & E_2 &= \alpha + 2.8855\beta, & E_3 &= \alpha + 2.8665\beta \\
 E_4 &= \alpha + 2.0509\beta, & E_5 &= \alpha + 2.0035\beta, & E_6 &= \alpha + 1.7133\beta \\
 E_7 &= \alpha + 1.6867\beta, & E_8 &= \alpha + 1.0954\beta, & E_9 &= \alpha + 0.8406\beta \\
 E_{10} &= \alpha + 0.4569\beta, & E_{11} &= \alpha - 0.1533\beta, & E_{12} &= \alpha - 0.3244\beta \\
 E_{13} &= \alpha - 0.9592\beta, & E_{14} &= \alpha - 1.0261\beta, & E_{15} &= \alpha - 1.9193\beta \\
 E_{16} &= \alpha - 1.9423\beta, & E_{17} &= \alpha - 2.0603\beta, & E_{18} &= \alpha - 2.2302\beta
 \end{aligned}$$

ifadeleriyle elde edilmiştir.

Sistemin  $\pi$ -bağı oluşumu için katkı gösteren atomik orbital sayısı 18 olup, temel elektronik durumda elektronla dolu olan  $\pi$ -M.O. sayısı ise 7 dir.

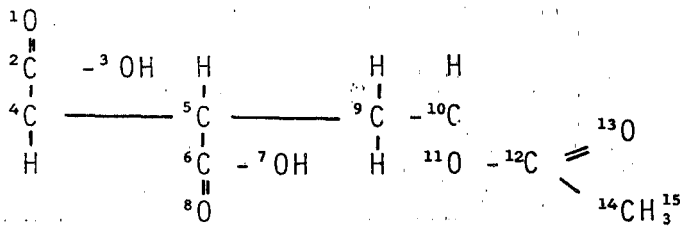
Fümarik asit-bütillakrilat sisteminde atomik gruplar için belirlenen elektron yoğunluğu ve bağ mertebesi büyüklükleri aşağıdadır.

Fümarik asit-bütillakrilat sistemiyle ilgili H.M.O. hesaplamaları sonucu hesaplanan ilk elektronik uyarılma enerjisi  $E_{\text{tranz.}} = 0.5914\beta$  spekt. büyüklüğünde belirlenmiştir. Diğer tereftan bu sistemle ilgili rezonans enerjisi  $E_R = 8.16\beta$  değeriyle hesaplanmıştır.

Çizelge 3.16. Fümarik asit-bütillakrilat molekül zincir kesiminde H.M.O. yöntemiyle hesaplanan  $ED_r$  ve  $P_{rs}$  büyüklükleri.

r. atom	elektron yoğunluğu, $ED_r$	r. ve s. atom	bağ mertebisi, $P_{rs}$
1	1.1391	1-2	0.9105
2	0.8307	2-3	0.2719
3	1.9349	2-4	0.2475
4	0.0927	4-5	0.0617
5	0.1176	5-6	0.2729
6	0.8249	5-9	0.0468
7	1.9316	6-7	0.2762
8	1.1083	6-8	0.8964
9	0.0272	9-10	0.0329
10	0.0833	10-11	0.2540
11	0.8352	11-12	0.9263
12	1.0924	11-13	0.2046
13	1.7496	13-14	0.5843
14	0.2057	14-15	0.0762
15	0.0449	15-16	0.0595
16	0.1431	16-17	0.3796
17	1.0238	17-18	0.9129
18	0.8142		

c) Fümarik asit-vinilasetat kopolimer zincir kesimiyle ilgili molekül modeli Şekil 3.16 da görülmektedir.



Fümarik asit - Vinilasetat

Şekil 3.16. Fümarik asit-vinilasetat sisteminde atomik grupların numaralanış şeklini belirleyen molekül model.



Fümarik asit-vinilasetat kopolimer kesimin H.M.O. yöntemiyle belirlenen enerji düzeyleri giderek yükselen sıra içinde;

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \alpha + 2.9178\beta, & E_2 &= \alpha + 2.8857\beta, & E_3 &= \alpha + 2.8746\beta \\
 E_4 &= \alpha + 2.1101\beta, & E_5 &= \alpha + 1.7285\beta, & E_6 &= \alpha + 1.7106\beta \\
 E_7 &= \alpha + 1.6866\beta, & E_8 &= \alpha + 1.0546\beta, & E_9 &= \alpha + 0.3609\beta \\
 E_{10} &= \alpha - 0.4234\beta, & E_{11} &= \alpha - 1.0372\beta, & E_{12} &= \alpha - 0.5990\beta \\
 E_{13} &= \alpha - 1.9260\beta, & E_{14} &= \alpha - 2.0565\beta, & E_{15} &= \alpha - 2.3874\beta
 \end{aligned}$$

büyükliklerinde elde edilmiştir.  $\pi$  -bağ sisteminde, atomik orbitalleri yönünden katkı gösteren atom sayısı 15, temel elektronik durumdaki elektron sayısı ise 14 olup, elektron içeren orbital sayısı ise 7 dir. Sistemin molekül sel yapı analizi sonucu hesaplanan  $ED_r$  ve  $P_{rs}$  büyüklükleri aşağıdaki çizelgededir.

Çizelge 3.17. Fümarik asit-vinilasetat molekül sel sistemiyle ilgili olarak molekül sel sistemdeki atomik grupların elektron yoğunluğu  $ED_r$  ve kimyasal bağ mertebeleri  $P_{rs}$  için belirlenen büyüklükler.

r. atom	elektron yoğunluğu, $ED_r$	r. ve s. atom	bağ mertebesi, $P_r$
1	1.1398	1-2	0.9107
2	0.8308	2-3	0.2718
3	1.9351	2-4	0.2474
4	0.0926	4-5	0.0616
5	0.1183	5-6	0.2713
6	0.8255	5-9	0.0513
7	1.9326	6-7	0.2754
8	1.1114	6-8	0.8977
9	0.0442	9-10	0.0788
10	0.2072	10-11	0.5845
11	1.7464	11-12	0.2089
12	0.8049	12-13	0.9398
13	1.2239	12-14	0.1748
14	1.0513	14-15	0.9828
15	0.9354		

Fümarik asit-vinilasetat kopolimer sisteminde monomer oranlarının 1/1

olduğu birim kesimdeki molekül zinciri için belirlenen en düşük uyarılma enerjisi  $E_{\text{tranz}}$ ; Eşitlik 2.36 kullanılarak ve yukarıda verilen ilgili enerji düzeyleri yardımıyla  $E_{\text{tranz}} = 0.6321\beta$  spekt. büyüklüğü ile bulunabilmiştir. Fumarik asit-stiren sisteminin molekül kararlılığının göstergesi durumundaki rezonans enerji büyüklüğü ise  $E_R = 7.744\beta$  değerinde belirlenmiştir.

Kuantum kimyası kapsamındaki L.C.A.O. ilkeleri uyarınca, gerek monomer ve gerekse dimer ya da farklı iki monomerin polimerleşme işlemi başlangıcında oluşturduğu kimyasal kenetlenme ile ortaya çıkan molekül sistemler üzerinde elde edilen ayrıntılı sonuçlar ve bu kesimde verilen bazı önemli veriler, deneysel bulguların doğrulanabilmesi ve irdelenebilmesi için belirlediğimiz gerekli teorik sonuçlardır.

### 3.3. Monomerlerin Çözelti Ortamlarında Gösterdikleri Bazı Fizikokimyasal ve Termodinamik Özellikler.

Monomerler, moleküllerindeki elektron yoğunluğu dağılımının fonksiyonu olarak Eşitlik 2.67 uyarınca sahip oldukları sürekli dipolmoment büyüklüğü ölçüsünde gerek kendi molekülleri veya gerekse çözeltideki çözgen durumundaki polar molekülleri ile değişik tür etkileşimler yapılabilmektedir. Eşitlik 2.68 uyarınca ortaya çıkan enerji, molekül taneciklerin çözelti ortamındaki kinetik hareketlerini sınırlamakta ve böylece çözeltide yeni bir termodinamik düzenleme oluşmaktadır.

Çözeltide gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar; çözeltinin oluşum anında, bileşenlerin karşılıklı olarak sahip oldukları çözünme entalpisi, entropi ve giderek çözelti oluşum entalpisi ve çözelti oluşum entropisi büyüklüğü ölçüsünde farklı aktivasyon enerjisi ve farklı hız sabitiyle ilerleyebilmektedir. Diğer bir anlatımla, çözelti oluşumuna ait termodinamik parametreler başta fizikokimyasal özelliklerinden özellikle viskozite katsayısını (Christensen, 1978), kırma indisi, yoğunluk ve spektroskopik karakteristiklerini dolayısıyla reaksiyon hızını etkileyebilmektedir. Bu amaçla çalışmamızın bu kesiminde, polimerleşme işlemi önemli bir etmen durumundaki fizikokimyasal özellikler araştırılarak, viskozite ve yoğunluk büyüklükleri iki aşamalı olarak konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu olarak irdelenmiştir.

Beş ayrı monomerin, polimerleşme reaksiyon ortamındaki çözelti koşullarına paralel olarak, farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltileri

için elde edilmiş üç temel fizikokimyasal özelliğin irdelenmesi sonucu, aşağıda istatistiksel analiz ile özetlenmiş regresyon ifadelerinde ve örnek olarak sunulan değişim eğrilerinden gözlenebildiği gibi tüm çözeltiler ideallikten belli ölçülerde sapma göstermektedir (Gennes, 1977).

Monomer çözeltilerinin herbiri için belirlenen yoğunluk, kırma indisi ve viskozite katsayılarının sıcaklık ve konsantrasyona göre değişimi birbirine paralellik göstererek, ideallikten sapma dereceleri elde edilen net istatistiksel ifadelerle ortaya çıkarılabilmektedir.  $R^2$  regresyon belirleme katsayıları genellikle % 99.5 değerinden daha yüksek derecelerde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.18 Fümarik asit+su çözeltilisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda  $C(M)$ ,  $t^\circ$  sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi.

a) Fümarik asit+su çözeltilisinde farklı konsantrasyonlarda  $\rho = f(t)$  değişimi.

$C(M)$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% $R^2$
0.01	$1.0068 - 2.8433 \cdot 10^{-4}t - 1.8348 \cdot 10^{-6}t^2$	99.8
0.03	$1.0105 - 4.0667 \cdot 10^{-4}t - 7.2409 \cdot 10^{-7}t^2$	99.7
0.05	$1.0122 - 4.2786 \cdot 10^{-4}t - 5.3370 \cdot 10^{-7}t^2$	99.8
0.06	$1.0138 - 4.5976 \cdot 10^{-4}t - 6.0492 \cdot 10^{-7}t^2$	100
0.075	$1.0194 - 6.8188 \cdot 10^{-4}t - 1.8700 \cdot 10^{-6}t^2$	99.5
0.09	$1.0262 - 9.9789 \cdot 10^{-4}t + 5.1760 \cdot 10^{-7}t^2$	99.6
0.10	$1.0232 - 8.1874 \cdot 10^{-4}t + 3.3406 \cdot 10^{-6}t^2$	100

Fümarik asit-su çözeltilisinde viskozite+sıcaklık ilişkisi

b)  $\eta = f(t)$  değişimi

$C(M)$	$\eta$ (cP)	% $R^2$
0.01	$1.4848 - 2.3375 \cdot 10^{-2}t + 1.6425 \cdot 10^{-4}t^2$	99.8
0.03	$1.4865 - 2.3195 \cdot 10^{-2}t + 1.6133 \cdot 10^{-4}t^2$	99.7
0.05	$1.4978 - 2.3488 \cdot 10^{-2}t + 1.6384 \cdot 10^{-4}t^2$	99.5
0.06	$1.4871 - 2.3067 \cdot 10^{-2}t + 1.5939 \cdot 10^{-4}t^2$	99.9
0.075	$1.5057 - 2.3771 \cdot 10^{-2}t + 1.6721 \cdot 10^{-4}t^2$	100
0.09	$1.6943 - 2.9345 \cdot 10^{-2}t + 2.0391 \cdot 10^{-4}t^2$	99.5
0.10	$1.6521 - 2.8006 \cdot 10^{-2}t + 1.9321 \cdot 10^{-4}t^2$	99.9

c) Fömarik asit+su çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $n_D = f(t)$  değışımi.

C(M)	$n_D$	% R <sup>2</sup>
0.01	$1.3387 - 2.6388 \cdot 10^{-4}t + 1.3666 \cdot 10^{-6}t^2$	99.8
0.03	$1.3534 - 6.6398 \cdot 10^{-4}t + 3.9273 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
0.05	$1.3458 - 4.3883 \cdot 10^{-4}t + 2.6455 \cdot 10^{-6}t^2$	99.7
0.06	$1.3648 - 1.0996 \cdot 10^{-3}t + 7.6017 \cdot 10^{-6}t^2$	100
0.075	$1.3647 - 1.1012 \cdot 10^{-3}t + 8.4722 \cdot 10^{-6}t^2$	99.5
0.09	$1.3406 - 3.0065 \cdot 10^{-4}t + 2.0535 \cdot 10^{-6}t^2$	99.7
0.10	$1.3376 - 1.2988 \cdot 10^{-4}t + 8.0771 \cdot 10^{-8}t^2$	99.8

Çizelge 3.19. Stiren+etil alkol çözeltisinde, yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda C(M), t° sıcaklığının fonksiyonu olarak değışımi.

a) Stiren+etil alkol çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $\rho = f(t)$  değışımi.

C(M)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% R <sup>2</sup>
0.1	$8.2713 \cdot 10^{-1} - 7.9519 \cdot 10^{-4}t - 8.0911 \cdot 10^{-7}t^2$	99.8
0.5	$8.3462 \cdot 10^{-1} - 9.2347 \cdot 10^{-4}t - 2.5229 \cdot 10^{-7}t^2$	99.6
1.0	$8.4886 \cdot 10^{-1} - 1.4253 \cdot 10^{-3}t + 6.2009 \cdot 10^{-6}t^2$	100
2.0	$8.4033 \cdot 10^{-1} - 7.0914 \cdot 10^{-4}t - 2.3376 \cdot 10^{-6}t^2$	99.5
3.0	$8.4033 \cdot 10^{-1} - 1.1015 \cdot 10^{-5}t - 1.1114 \cdot 10^{-5}t^2$	99.9
4.0	$8.8330 \cdot 10^{-1} - 8.7499 \cdot 10^{-4}t - 1.2391 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
5.0	$8.7656 \cdot 10^{-1} - 8.8131 \cdot 10^{-4}t - 7.1155 \cdot 10^{-7}t^2$	99.5

b) Stiren+etil alkol çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $\eta = f(t)$  değışımi.

C(M)	$\eta$ (cP)	% R <sup>2</sup>
0.1	$2.4816 - 3.6140 \cdot 10^{-2}t + 1.6602 \cdot 10^{-4}t^2$	99.6
0.5	$2.5148 - 4.1778 \cdot 10^{-2}t + 2.6472 \cdot 10^{-4}t^2$	99.5
1.0	$2.5378 - 4.2878 \cdot 10^{-2}t + 2.7877 \cdot 10^{-4}t^2$	99.9
1.5	$2.1808 - 3.4327 \cdot 10^{-2}t + 2.1281 \cdot 10^{-4}t^2$	100
2.0	$3.5303 - 1.0166 \cdot 10^{-1}t + 1.0000 \cdot 10^{-3}t^2$	99.7
3.0	$1.9850 - 3.0426 \cdot 10^{-2}t + 1.9072 \cdot 10^{-4}t^2$	99.8
4.0	$1.5742 - 2.1393 \cdot 10^{-2}t + 1.2955 \cdot 10^{-4}t^2$	99.8
5.0	$1.6620 - 2.3160 \cdot 10^{-2}t + 1.4254 \cdot 10^{-4}t^2$	99.8

c) Stiren+etil alkol çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $n_D = f(t)$  değişimi.

C(M)	$n_D$	% R <sup>2</sup>
0.1	$1.3842 - 5.0894 \cdot 10^{-4}t + 1.6515 \cdot 10^{-6}t^2$	99.9
0.5	$1.3852 - 2.8068 \cdot 10^{-4}t - 5.3604 \cdot 10^{-7}t^2$	99.9
1.0	$1.3872 + 2.2302 \cdot 10^{-5}t - 4.0217 \cdot 10^{-6}t^2$	100
2.0	$1.4120 - 3.1376 \cdot 10^{-4}t - 8.9400 \cdot 10^{-7}t^2$	99.8
3.0	$1.4269 - 6.7934 \cdot 10^{-5}t - 4.4135 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
4.0	$1.4684 + 1.4914 \cdot 10^{-4}t - 7.0328 \cdot 10^{-6}t^2$	99.7
5.0	$1.4719 - 5.5700 \cdot 10^{-4}t + 1.3912 \cdot 10^{-6}t^2$	99.8

Çizelge 3.20. Bütilakrilat + etil alkol çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda C(M), t<sup>o</sup> sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi.

a) Bütilakrilat + etil alkol çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki  $\rho = f(t)$  değişimi.

C(M)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% R <sup>2</sup>
0.1	$8.2553 \cdot 10^{-1} - 7.5831 \cdot 10^{-4}t - 1.1646 \cdot 10^{-6}t^2$	100
0.5	$8.2879 \cdot 10^{-1} - 6.3323 \cdot 10^{-4}t - 3.0052 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
1.0	$9.2347 \cdot 10^{-1} - 1.0617 \cdot 10^{-4}t - 9.0591 \cdot 10^{-6}t^2$	99.8
2.0	$8.2590 \cdot 10^{-1} + 2.2185 \cdot 10^{-4}t - 1.0332 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
3.0	$8.4795 \cdot 10^{-1} - 3.1212 \cdot 10^{-4}t - 7.2747 \cdot 10^{-7}t^2$	99.5
4.0	$8.7836 \cdot 10^{-1} - 1.1476 \cdot 10^{-3}t + 1.3159 \cdot 10^{-6}t^2$	99.8
5.0	$8.8819 \cdot 10^{-1} - 1.1106 \cdot 10^{-3}t + 6.0951 \cdot 10^{-7}t^2$	99.5

b) Bütilakrilat + etil alkol çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $\eta = f(t)$  değişimi.

C(M)	$\eta$ (cP)	% R <sup>2</sup>
0.1	$2.4712 - 3.6055 \cdot 10^{-2}t + 1.8490 \cdot 10^{-4}t^2$	99.8
0.5	$2.5223 - 4.1877 \cdot 10^{-2}t + 2.6536 \cdot 10^{-4}t^2$	99.9
1.0	$2.5720 - 4.4130 \cdot 10^{-2}t + 2.8848 \cdot 10^{-4}t^2$	99.7
2.0	$2.1104 - 3.2040 \cdot 10^{-2}t + 1.9425 \cdot 10^{-4}t^2$	100
3.0	$1.8309 - 2.2978 \cdot 10^{-1}t + 1.0342 \cdot 10^{-1}t^2$	99.5
4.0	$1.7675 - 2.5435 \cdot 10^{-2}t + 1.5916 \cdot 10^{-4}t^2$	99.6
5.0	$1.5996 - 2.1568 \cdot 10^{-2}t + 1.3468 \cdot 10^{-4}t^2$	99.7

c) Bütilakrilat + etil alkol çözeltisinde farklı konsantrasyonda  $n_D = f(t)$  değişimi.

C(M)	$n_D$	% R <sup>2</sup>
0.1	$1.3806 - 3.2778 \cdot 10^{-4}t - 6.6633 \cdot 10^{-7}t^2$	100
0.5	$1.3760 - 7.5535 \cdot 10^{-5}t - 2.9154 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
1.0	$1.3896 - 4.9074 \cdot 10^{-4}t + 8.3591 \cdot 10^{-7}t^2$	99.6
2.0	$1.3884 - 2.0492 \cdot 10^{-4}t - 1.7286 \cdot 10^{-7}t^2$	99.5
3.0	$1.3956 - 2.8667 \cdot 10^{-4}t - 1.3217 \cdot 10^{-7}t^2$	99.7
4.0	$1.4084 - 4.2475 \cdot 10^{-4}t - 4.9623 \cdot 10^{-7}t^2$	99.8
5.0	$1.4067 - 1.2801 \cdot 10^{-4}t - 2.6664 \cdot 10^{-7}t^2$	99.9

Çizelge 3.21. Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde yoğunluk, viskozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda C(M), t<sup>o</sup> sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi.

a) Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $\rho = f(t)$  değişimi.

C(M)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% R <sup>2</sup>
0.1	$8.2051 \cdot 10^{-1} - 5.4038 \cdot 10^{-4}t - 3.4981 \cdot 10^{-6}t^2$	99.8
0.5	$8.2886 \cdot 10^{-1} - 6.8974 \cdot 10^{-4}t - 2.6445 \cdot 10^{-6}t^2$	99.7
1.0	$8.4895 \cdot 10^{-1} - 1.3786 \cdot 10^{-3}t + 4.5832 \cdot 10^{-6}t^2$	100
2.0	$8.5980 \cdot 10^{-1} - 1.3574 \cdot 10^{-3}t + 3.7460 \cdot 10^{-6}t^2$	99.7
3.0	$8.6894 \cdot 10^{-1} - 1.3670 \cdot 10^{-3}t + 3.2960 \cdot 10^{-6}t^2$	99.5
4.0	$8.6607 \cdot 10^{-1} - 9.2564 \cdot 10^{-4}t - 5.9032 \cdot 10^{-7}t^2$	99.6
5.0	$8.8370 \cdot 10^{-1} - 1.1219 \cdot 10^{-3}t - 7.0985 \cdot 10^{-8}t^2$	99.8

b) Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $\eta = f(t)$  değişimi.

C(M)	$\eta$ (cP)	% R <sup>2</sup>
0.1	$2.5874 - 4.3395 \cdot 10^{-2}t + 2.7487 \cdot 10^{-4}t^2$	99.8
0.5	$2.3848 - 3.7639 \cdot 10^{-2}t + 2.2288 \cdot 10^{-4}t^2$	99.7
1.0	$2.2240 - 3.4933 \cdot 10^{-2}t + 2.1480 \cdot 10^{-4}t^2$	99.6
2.0	$1.9231 - 2.9599 \cdot 10^{-2}t + 1.9171 \cdot 10^{-4}t^2$	100
3.0	$1.6842 - 2.4534 \cdot 10^{-2}t + 1.5856 \cdot 10^{-4}t^2$	99.6
4.0	$1.4817 - 2.0080 \cdot 10^{-2}t + 1.2912 \cdot 10^{-4}t^2$	99.7
5.0	$1.2747 - 1.5617 \cdot 10^{-2}t + 9.9765 \cdot 10^{-5}t^2$	100

c) Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $n_D = f(t)$  değişimi.

C(M)	$n_D$	% R <sup>2</sup>
0.1	$1.3728 + 2.0748 \cdot 10^{-7}t - 4.2111 \cdot 10^{-6}t^2$	100
0.5	$1.3778 - 1.8293 \cdot 10^{-4}t - 2.6763 \cdot 10^{-6}t^2$	99.7
1.0	$1.3752 + 2.6576 \cdot 10^{-3}t - 5.0290 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
2.0	$1.3796 - 2.0729 \cdot 10^{-4}t - 1.7474 \cdot 10^{-6}t^2$	99.5
3.0	$1.3785 - 2.1272 \cdot 10^{-5}t - 4.0784 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
4.0	$1.3702 - 2.0742 \cdot 10^{-5}t - 4.1308 \cdot 10^{-6}t^2$	99.8
5.0	$1.3956 - 6.8364 \cdot 10^{-4}t + 4.1536 \cdot 10^{-6}t^2$	100

Çizelge 3.22. Maleik anhidrit + su çözeltisinde yoğunluk, vizkozite ve kırma indisi büyüklüklerinin farklı konsantrasyonlarda C(M), t<sup>o</sup> sıcaklığının fonksiyonel olarak değişimi.

a) Maleik anhidrit + su çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $\rho = f(t)$  değişimi.

C(M)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% R <sup>2</sup>
0.1	$1.0000 + 1.5386 \cdot 10^{-4}t - 6.9738 \cdot 10^{-6}t^2$	100
0.3	$1.0000 + 5.7065 \cdot 10^{-4}t - 1.2028 \cdot 10^{-5}t^2$	99.7
0.5	$1.0000 + 8.5749 \cdot 10^{-4}t - 1.4571 \cdot 10^{-5}t^2$	99.6
1.0	$1.0001 + 1.7058 \cdot 10^{-3}t - 2.3968 \cdot 10^{-5}t^2$	99.8
1.5	$1.0001 + 2.4672 \cdot 10^{-3}t - 3.1683 \cdot 10^{-5}t^2$	99.7
2.0	$1.0001 + 3.3624 \cdot 10^{-3}t - 4.2986 \cdot 10^{-5}t^2$	99.6
2.5	$1.0001 + 3.7351 \cdot 10^{-3}t - 4.5189 \cdot 10^{-5}t^2$	100

b) Maleik anhidrit + su çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $\eta = f(t)$  değişimi.

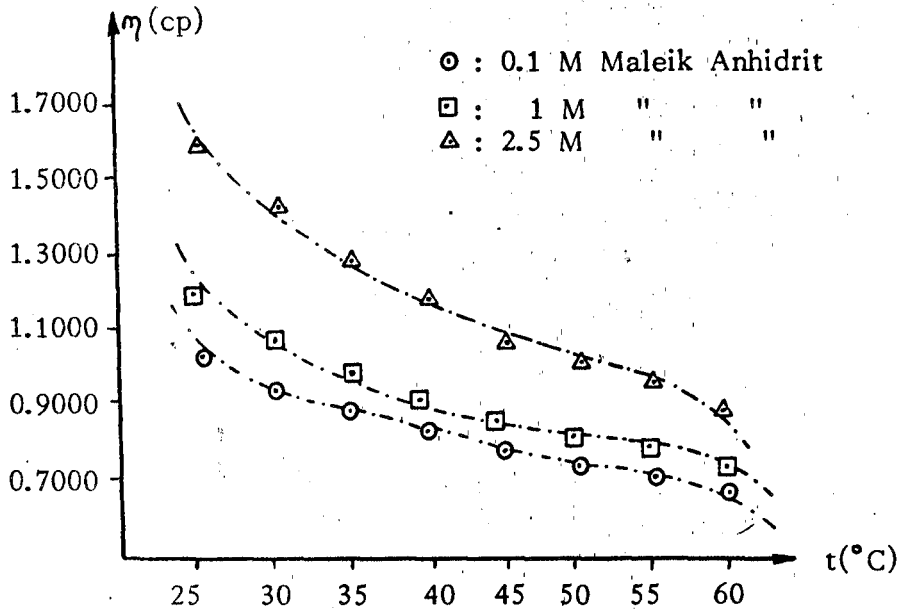
C(M)	$\eta$ (cP)	% R <sup>2</sup>
0.1	$1.4966 - 2.3302 \cdot 10^{-2}t + 1.6113 \cdot 10^{-4}t^2$	99.6
0.3	$1.5625 - 2.5118 \cdot 10^{-2}t + 1.7586 \cdot 10^{-4}t^2$	99.5
0.5	$1.6283 - 2.6292 \cdot 10^{-2}t + 1.8197 \cdot 10^{-4}t^2$	99.6
1.0	$1.8054 - 3.1050 \cdot 10^{-2}t + 2.2189 \cdot 10^{-4}t^2$	99.5
1.5	$2.0405 - 3.6904 \cdot 10^{-2}t + 2.6741 \cdot 10^{-4}t^2$	99.8
2.0	$2.2171 - 3.9773 \cdot 10^{-2}t + 2.8016 \cdot 10^{-4}t^2$	99.7
2.5	$2.5886 - 4.9914 \cdot 10^{-2}t + 3.6434 \cdot 10^{-4}t^2$	99.6

c) Maleik anhidrit + su çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda  $n_D = f(t)$  değişimi.

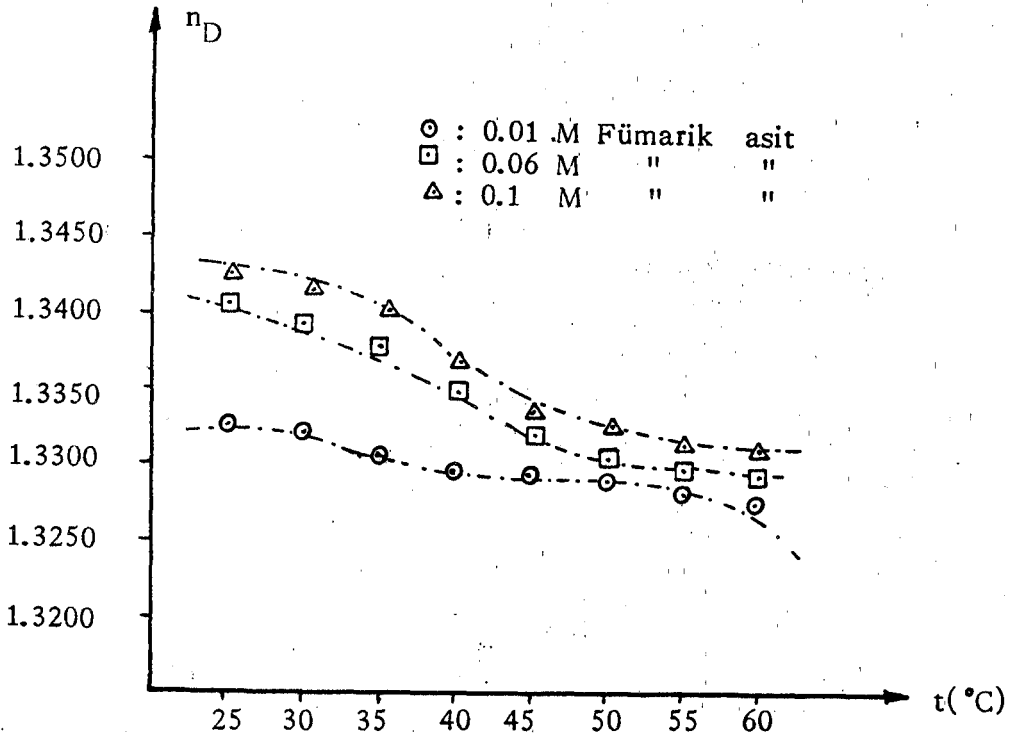
C(M)	$n_D$	% R <sup>2</sup>
0.1	$1.3688 - 1.2197 \cdot 10^{-3}t + 1.1550 \cdot 10^{-5}t^2$	99.6
0.3	$1.3360 + 3.4970 \cdot 10^{-5}t - 1.6939 \cdot 10^{-6}t^2$	99.8
0.5	$1.3380 - 1.7489 \cdot 10^{-4}t - 4.4700 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
1.0	$1.3440 - 2.8080 \cdot 10^{-4}t - 6.5718 \cdot 10^{-6}t^2$	100
1.5	$1.3544 + 1.8961 \cdot 10^{-5}t - 2.3765 \cdot 10^{-6}t^2$	99.7
2.0	$1.3589 + 1.5890 \cdot 10^{-4}t - 4.1528 \cdot 10^{-6}t^2$	99.6
2.5	$1.3670 + 1.5980 \cdot 10^{-5}t - 1.3172 \cdot 10^{-6}t^2$	100

Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan monomer çözeltilerinin yukarıda değindiğimiz üç temel fizikokimyasal özelliklerinin sıcaklıkla değişimi daha önce üzerinde bilgi verdiğimiz yöntemler yardımıyla  $\pm 0.01$  °C sıcaklık duyarlıklı termostat yardımıyla termal dengeye getirilerek gerçekleştirilmiştir. Yukarıda çizelgeler halinde verilen regresyon ifadelerine temel teşkil eden deneysel bulgular yardımıyla önce her monomerin farklı konsantrasyonu için ayrı ayrı  $\rho = f(t)$ ,  $\eta = f(t)$  ve  $n_D = f(t)$  değişim eğrileri çizilmiş ve eğri üzerinde E.K.K.Y. uyarınca birinci dereceden doğrusal ifade elde edilmiş ve bu ifadenin uyumluluk derecesi R<sup>2</sup> ile kontrol edilerek, uyumluluğun yetersiz bulunması durumunda "EKLER" kesiminde verilen 'regresyon program' yardımıyla analizlenerek yüksek dereceli R<sup>2</sup> sağlayacak doğrusal modeller elde edilmiştir. Deneysel bulgulara dayalı bilgileri, belirlenen regresyon ifadeleri özetlediği için ve yazı kapsamını gereksiz olarak genişletmemek amacıyla sıcaklık değişim eğrilerine sınırlı sayıda örnek verilmekle yetinilmektedir.

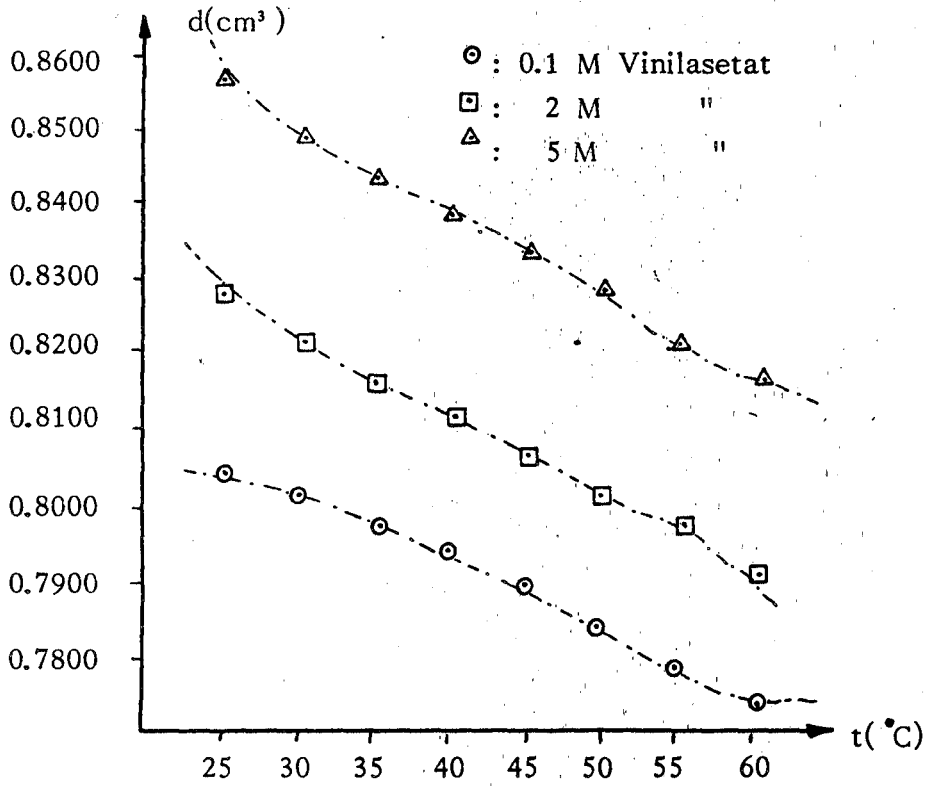




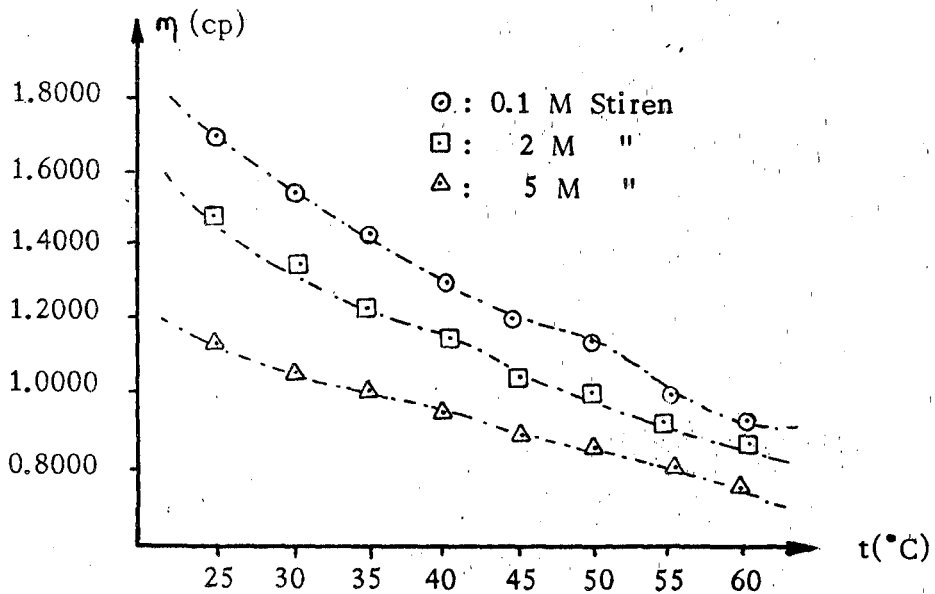
Şekil 3.17. Maleik anhidritin üç ayrı konsantrasyonlu sulu çözeltisinde viskozite katsayısının sıcaklıkla değişimi,  $\eta = f(t)$ .



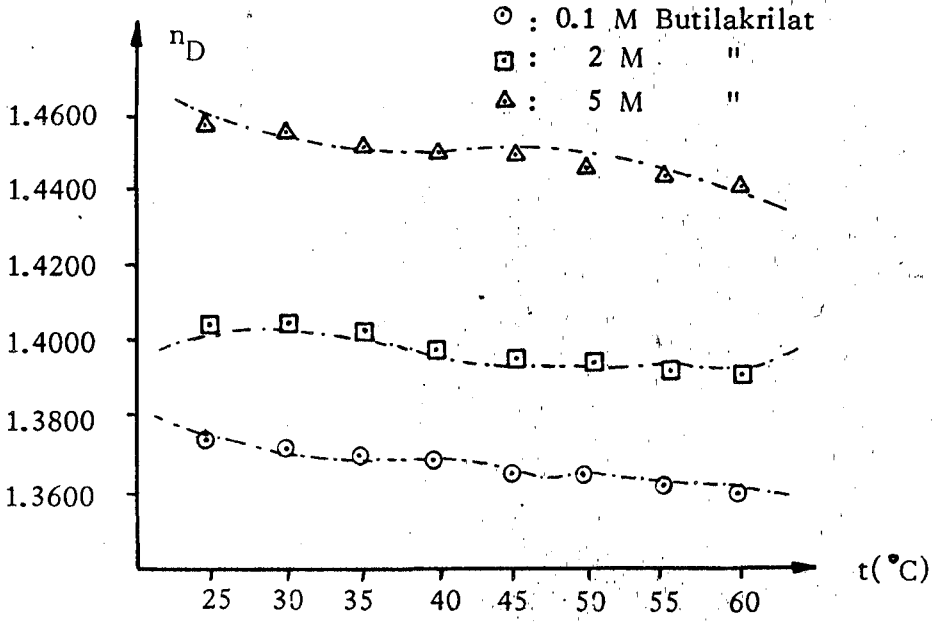
Şekil 3.18. Fümarik asitin üç ayrı konsantrasyonlu sulu çözeltisinde kırma indisinin sıcaklıkla değişimi,  $n_D = f(t)$



Şekil 3.19. Vinilasetatın üç ayrı konsantrasyonlu etil alkollü çözeltisinde yoğunluğun sıcaklıkla değişimi,  $\rho = f(t)$ .



Şekil 3.20. Stirenin üç ayrı konsantrasyonlu etil alkollü çözeltisinde viskozitenin sıcaklıkla değişimi,  $\eta = f(t)$ .



Şekil 3.21. Bütilakrilatın üç ayrı konsantrasyonlu etil alkollü çözeltisinde kırma indisinin sıcaklıkla değişimi,  $n_D = f(t)$ .

Deneysel işlemlerin bu kesimi, aynı monomer çözeltilerin bundan önceki üç temel fizikokimyasal özelliğinin sabit sıcaklıklarda konsantrasyona göre değişimleri şeklinde gerçekleştirilmiştir. Monomer-çözgen ortamında, monomer konsantrasyonunun artmasıyla Eşitlik 2.37 de verilen ve molekül yapının toplam potansiyel enerjisini belirleyen terimlerden özellikle Eşitlik 2.41 de tanımlanan  $V_{hb}$  hidrojen bağ büyüklüğü değişime uğramaktadır (Lyons and Tobolsky, 1972). Bölüm 3.12. de özellikleri anlatılan aygıtlarla gerçekleştirilen ölçümlerle elde edilen değişim regresyon ifadelerinden, en duyarlı fizikokimyasal yöntemin viskozimetrik yöntem olduğu ikinci sırada ise spesifik hacim değişimleri nedeniyle yoğunluk ölçümlerinin yer aldığı gözlenebilmektedir (Williams, 1958). Kırma indislerinin fiziksel etkileşimleri yansıtabilme gücü ise, Eşitlik 2.60 uyarınca, gözlenen mol tartısının değişiminden daha çok moleküler yapıdaki elektronik salınımlara bağımlı olduğundan daha düşüktür (Querishi and Haider, 1967).

Polimerleşme işleminde kullanılan ve yukarıda sıcaklığa göre bazı fizikokimyasal özelliklerinin değişimi incelenen monomerlerin, aşağıdaki çizelgelerde de farklı sıcaklıklarda; konsantrasyon bağımlılıklarını ortaya koyan regresyon ifadeleri bulunmaktadır.

Çizelge 3.23. Fümarik asit + su çözeltisinde; yoğunluk viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda  $t$ ,  $C(M)$  konsantrasyonun fonksiyonu olarak değişimi.

a) Fümarik asit + su çözeltisinde farklı sıcaklıklarda  $\rho = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% R <sup>2</sup>
25	$0.9976 + 7.1637 \cdot 10^{-2}C + 4.0845 \cdot 10^{-2}C^2$	99.7
30	$0.9957 + 7.5398 \cdot 10^{-2}C - 1.4687 \cdot 10^{-1}C^2$	99.8
35	$0.9942 + 5.6165 \cdot 10^{-2}C - 1.9709 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6
40	$0.9922 + 3.8104 \cdot 10^{-2}C - 7.8167 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6
45	$0.9895 + 5.1075 \cdot 10^{-2}C - 1.9574 \cdot 10^{-1}C^2$	100
50	$0.9874 + 3.3167 \cdot 10^{-2}C + 3.5641 \cdot 10^{-3}C^2$	99.5
55	$0.9850 + 4.3879 \cdot 10^{-2}C - 1.3807 \cdot 10^{-1}C^2$	99.5
60	$0.9832 + 1.3895 \cdot 10^{-2}C + 9.4228 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6

b) Fümarik asit + su karışımlarında farklı sıcaklıklarda  $\eta = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$\eta$ (cP)	% R <sup>2</sup>
25	$1.0080 + 1.6375 \cdot 10^{-1}C + 1.1580 \cdot 10^{-1}C^2$	99.7
30	$9.1979 \cdot 10^{-1} + 3.4834 \cdot 10^{-1}C - 1.8804 C^2$	99.6
35	$8.7600 \cdot 10^{-1} - 8.7192 \cdot 10^{-1}C + 1.4615 \cdot 10^{-1} C^2$	99.6
40	$7.9861 \cdot 10^{-1} + 1.2476 \cdot 10^{-1} C - 1.4991 \cdot 10^{-1} C^2$	99.9
45	$7.6604 \cdot 10^{-1} + 2.2440 \cdot 10^{-1}C - 1.1794 C^2$	99.7
50	$7.2839 \cdot 10^{-1} + 1.8293 \cdot 10^{-1}C - 8.8587 \cdot 10^{-1}C^2$	99.6
55	$6.9493 \cdot 10^{-1} + 2.5989 \cdot 10^{-1}C - 1.5822 C^2$	99.5
60	$6.6845 \cdot 10^{-1} + 1.6082 \cdot 10^{-1}C - 9.5461 \cdot 10^{-1}C^2$	99.9

c) Fümarik asit + su çözeltisinde farklı sıcaklıklardaki  $n_D = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$n_D$	% R <sup>2</sup>
25	$1.3291 + 3.9582 \cdot 10^{-1}C - 3.4187 C^2$	99.6
30	$1.3300 + 2.8329 \cdot 10^{-1}C - 2.4739 C^2$	99.7
35	$1.3297 + 1.9842 \cdot 10^{-1}C - 1.6478 C^2$	99.8
40	$1.3296 + 1.1287 \cdot 10^{-1}C - 8.6340 \cdot 10^{-1}C^2$	99.8
45	$1.3288 + 6.0961 \cdot 10^{-2}C - 2.8108 \cdot 10^{-1}C^2$	99.7
50	$1.3286 + 4.1088 \cdot 10^{-2}C + 1.3137 \cdot 10^{-1}C^2$	99.8

Çizelge 3.24. Stiren + etil alkol çözeltisinde; yoğunluk, viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda  $t$ ,  $C(M)$  konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi.

a) Stiren + etil alkol çözeltisinde farklı sıcaklıklarda,  $\rho = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$\rho (g/cm^3)$	% R <sup>2</sup>
25	$0.8053 + 1.1094 \cdot 10^{-2}C - 6.1990 \cdot 10^{-5}C^2$	99.8
30	$0.7996 + 1.2616 \cdot 10^{-2}C - 3.3911 \cdot 10^{-4}C^2$	99.6
35	$0.7957 + 1.3444 \cdot 10^{-2}C - 5.0354 \cdot 10^{-4}C^2$	99.5
40	$0.7902 + 1.2512 \cdot 10^{-2}C - 2.8639 \cdot 10^{-4}C^2$	99.8
45	$0.7861 + 1.2283 \cdot 10^{-2}C - 3.1676 \cdot 10^{-4}C^2$	100
50	$0.7835 + 1.1074 \cdot 10^{-2}C - 1.3719 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7
55	$0.7777 + 1.1594 \cdot 10^{-2}C - 1.7280 \cdot 10^{-4}C^2$	99.5
60	$0.7739 + 1.0747 \cdot 10^{-2}C - 8.4735 \cdot 10^{-5}C^2$	99.8

b) Stiren + etil alkol çözeltisinde farklı sıcaklıklarda  $\eta = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$\eta (cP)$	% R <sup>2</sup>
25	$1.7093 - 1.2163 \cdot 10^{-1}C - 5.6984 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7
30	$1.5447 - 7.6967 \cdot 10^{-2}C - 1.1135 \cdot 10^{-2}C^2$	99.7
35	$1.4119 - 6.4749 \cdot 10^{-2}C - 9.9806 \cdot 10^{-3}C^2$	99.8
40	$1.3022 - 5.7753 \cdot 10^{-2}C - 8.5239 \cdot 10^{-3}C^2$	99.5
45	$1.2049 - 5.1224 \cdot 10^{-2}C - 7.2505 \cdot 10^{-3}C^2$	99.8
50	$1.1205 - 4.7534 \cdot 10^{-2}C - 5.6614 \cdot 10^{-3}C^2$	100
55	$9.9530 \cdot 10^{-1} + 1.2033 \cdot 10^{-2}C - 1.6626 \cdot 10^{-2}C^2$	99.8
60	$9.3637 \cdot 10^{-1} + 5.3771 \cdot 10^{-3}C - 1.2351 \cdot 10^{-2}C^2$	99.7

c) Stiren + etil alkol çözeltisinde farklı sıcaklıklarda  $\rho = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$n_D$	% R <sup>2</sup>
25	$1.3664 + 2.1378 \cdot 10^{-2}C - 2.1349 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7
30	$1.3654 + 2.1759 \cdot 10^{-2}C - 3.3332 \cdot 10^{-4}C^2$	99.8
35	$1.3635 + 2.2074 \cdot 10^{-2}C - 4.3381 \cdot 10^{-4}C^2$	99.6
40	$1.3607 + 2.3391 \cdot 10^{-2}C - 6.5933 \cdot 10^{-4}C^2$	99.5
45	$1.3596 + 2.1821 \cdot 10^{-2}C - 3.9211 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7
50	$1.3577 + 2.2506 \cdot 10^{-2}C - 7.1563 \cdot 10^{-4}C^2$	99.8
55	$1.3546 + 2.0100 \cdot 10^{-2}C - 4.8192 \cdot 10^{-5}C^2$	99.6
60	$1.3552 + 2.0981 \cdot 10^{-2}C - 3.2685 \cdot 10^{-4}C^2$	100

Çizelge 3.25. Bütilakrilat + etil alkol çözeltisinde; yoğunluk, viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda  $t$ ,  $C(M)$  konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi.

a) Bütilakrilat + etil alkol çözeltisinde farklı sıcaklıklarda,  $\rho = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% R <sup>2</sup>
25	$0.8045 + 9.5051 \cdot 10^{-3}C + 3.7715 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7
30	$0.8015 + 9.5547 \cdot 10^{-3}C + 2.7107 \cdot 10^{-4}C^2$	99.6
35	$0.7992 + 1.0009 \cdot 10^{-2}C + 4.2122 \cdot 10^{-5}C^2$	99.8
40	$0.7948 + 8.9665 \cdot 10^{-3}C + 1.9924 \cdot 10^{-4}C^2$	100
45	$0.7852 + 1.3173 \cdot 10^{-2}C - 5.1706 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7
50	$0.7925 + 2.7402 \cdot 10^{-3}C + 1.0527 \cdot 10^{-3}C^2$	99.5
55	$0.7791 + 1.0673 \cdot 10^{-3}C - 1.3311 \cdot 10^{-4}C^2$	99.5
60	$0.7761 - 8.4369 \cdot 10^{-3}C + 2.2053 \cdot 10^{-4}C^2$	99.6

b) Bütilakrilat + etil alkol çözeltisinde farklı sıcaklıklarda  $\eta = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$\eta$ (cP)	% R <sup>2</sup>
25	$1.7350 - 1.5117 \cdot 10^{-1}C + 6.4659 \cdot 10^{-3}C^2$	100
30	$1.5759 - 1.2855 \cdot 10^{-1}C + 5.3093 \cdot 10^{-3}C^2$	99.7
35	$1.4374 - 1.0782 \cdot 10^{-1}C + 4.2066 \cdot 10^{-3}C^2$	99.6
40	$1.3219 - 9.3486 \cdot 10^{-2}C + 3.7864 \cdot 10^{-3}C^2$	99.5
45	$1.2734 - 1.2012 \cdot 10^{-2}C + 9.4537 \cdot 10^{-3}C^2$	99.7
50	$1.1343 - 7.0250 \cdot 10^{-2}C + 2.8124 \cdot 10^{-3}C^2$	99.6
55	$1.0601 - 6.1106 \cdot 10^{-2}C + 2.3736 \cdot 10^{-3}C^2$	99.7
60	$0.9937 - 6.9104 \cdot 10^{-2}C + 5.6233 \cdot 10^{-3}C^2$	99.8

c) Bütilakrilat + etil alkol çözeltisinde değişik sıcaklıklarda  $n_D = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$n_D$	% R <sup>2</sup>
25	$1.3764 + 5.2612 \cdot 10^{-3}C + 6.9275 \cdot 10^{-5}C^2$	99.6
30	$1.3692 + 5.6875 \cdot 10^{-3}C + 1.5262 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7
35	$1.3675 + 5.7564 \cdot 10^{-3}C + 1.3343 \cdot 10^{-4}C^2$	99.8
40	$1.3653 + 5.9974 \cdot 10^{-3}C + 9.9444 \cdot 10^{-5}C^2$	99.6
45	$1.3639 + 5.5118 \cdot 10^{-3}C + 1.5751 \cdot 10^{-4}C^2$	99.6
50	$1.3603 + 5.4253 \cdot 10^{-3}C + 2.4289 \cdot 10^{-4}C^2$	99.8
55	$1.3600 + 5.8369 \cdot 10^{-3}C + 7.9362 \cdot 10^{-5}C^2$	99.9
60	$1.3577 + 6.1608 \cdot 10^{-3}C + 3.4003 \cdot 10^{-5}C^2$	99.5

Çizelge 3.26. Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde; yoğunluk, viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda  $t$ ,  $C(M)$  konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi.

a) Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde farklı sıcaklıklarda,  $\rho = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% R <sup>2</sup>
25	$0.8037 + 1.2880 \cdot 10^{-2}C - 5.5440 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7
30	$0.8009 + 1.0009 \cdot 10^{-2}C - 1.2503 \cdot 10^{-4}C^2$	99.8
35	$0.7977 + 9.0843 \cdot 10^{-3}C + 2.4290 \cdot 10^{-5}C^2$	99.6
40	$0.7929 + 8.5127 \cdot 10^{-3}C + 1.3210 \cdot 10^{-4}C^2$	99.5
45	$0.7877 + 8.9270 \cdot 10^{-3}C + 1.6635 \cdot 10^{-5}C^2$	100
50	$0.7580 + 8.4027 \cdot 10^{-3}C + 1.8890 \cdot 10^{-5}C^2$	99.8
55	$0.7772 + 1.0098 \cdot 10^{-2}C - 2.6384 \cdot 10^{-4}C^2$	99.9
60	$0.7732 + 9.0921 \cdot 10^{-3}C - 9.7456 \cdot 10^{-5}C^2$	99.6

b) Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde farklı sıcaklıklarda,  $\eta = f(C)$  değişimi

$t(^{\circ}C)$	$\eta$ (cP)	% R <sup>2</sup>
25	$1.6954 - 2.1890 \cdot 10^{-1}C - 1.4297 \cdot 10^{-2}C^2$	99.7
30	$1.5422 - 1.8703 \cdot 10^{-1}C + 1.1572 \cdot 10^{-2}C^2$	99.5
35	$1.4144 - 1.6147 \cdot 10^{-1}C + 9.7912 \cdot 10^{-3}C^2$	99.6
40	$1.3647 - 1.5989 \cdot 10^{-1}C + 9.4344 \cdot 10^{-3}C^2$	99.8
45	$1.2037 - 1.2455 \cdot 10^{-1}C + 8.0583 \cdot 10^{-3}C^2$	100
50	$1.1203 - 1.1120 \cdot 10^{-1}C + 7.4538 \cdot 10^{-3}C^2$	99.8
55	$1.0401 - 9.3097 \cdot 10^{-2}C + 5.9239 \cdot 10^{-3}C^2$	99.7
60	$0.9676 - 7.2388 \cdot 10^{-2}C + 3.6120 \cdot 10^{-3}C^2$	99.5

c) Vinilasetat + etil alkol çözeltisinde farklı sıcaklıklarda,  $n_D = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$n_D$	% R <sup>2</sup>
25	$1.3704 + 9.4589 \cdot 10^{-4}C + 2.0930 \cdot 10^{-6}C^2$	99.6
30	$1.3691 + 9.9018 \cdot 10^{-4}C + 2.1030 \cdot 10^{-6}C^2$	99.5
35	$1.3680 + 1.3923 \cdot 10^{-3}C + 6.2532 \cdot 10^{-5}C^2$	99.8
40	$1.3661 + 1.2710 \cdot 10^{-3}C + 8.0140 \cdot 10^{-5}C^2$	99.7
45	$1.3635 + 1.2895 \cdot 10^{-3}C + 1.4937 \cdot 10^{-4}C^2$	99.8
50	$1.3633 + 1.3485 \cdot 10^{-3}C + 1.5466 \cdot 10^{-4}C^2$	99.9
55	$1.3589 + 1.2684 \cdot 10^{-3}C + 1.7786 \cdot 10^{-4}C^2$	99.6
60	$1.3575 + 7.7176 \cdot 10^{-4}C + 3.4660 \cdot 10^{-4}C^2$	99.7

Çizelge 3.27. Maleik anhidrit + su çözeltisinde; yoğunluk, viskozite ve kırma indisleri büyüklüklerinin farklı sıcaklıklarda  $t$ ,  $C(M)$  konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi.

a) Maleik anhidrit+su çözeltilerinde farklı sıcaklıklar için  $\rho = f(C)$  değişimi.

$t(^{\circ}C)$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% R <sup>2</sup>
35	$1.0087 + 5.3785 \cdot 10^{-3}C + 1.1334 \cdot 10^{-2}C^2$	99.8
40	$1.0052 + 3.6513 \cdot 10^{-3}C + 1.1690 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6
45	$1.0028 + 4.0899 \cdot 10^{-3}C + 1.1333 \cdot 10^{-2}C^2$	99.7
50	$1.0002 + 4.4932 \cdot 10^{-3}C + 1.1037 \cdot 10^{-2}C^2$	99.5
55	$9.9731 \cdot 10^{-1} + 4.8813 \cdot 10^{-3}C + 1.0708 \cdot 10^{-2}C^2$	99.5
60	$9.9444 \cdot 10^{-1} + 4.2337 \cdot 10^{-3}C + 1.0946 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6

b) Maleik anhidrit+su çözeltilerinde farklı sıcaklıklar için  $\eta = f(C)$  değişimi.

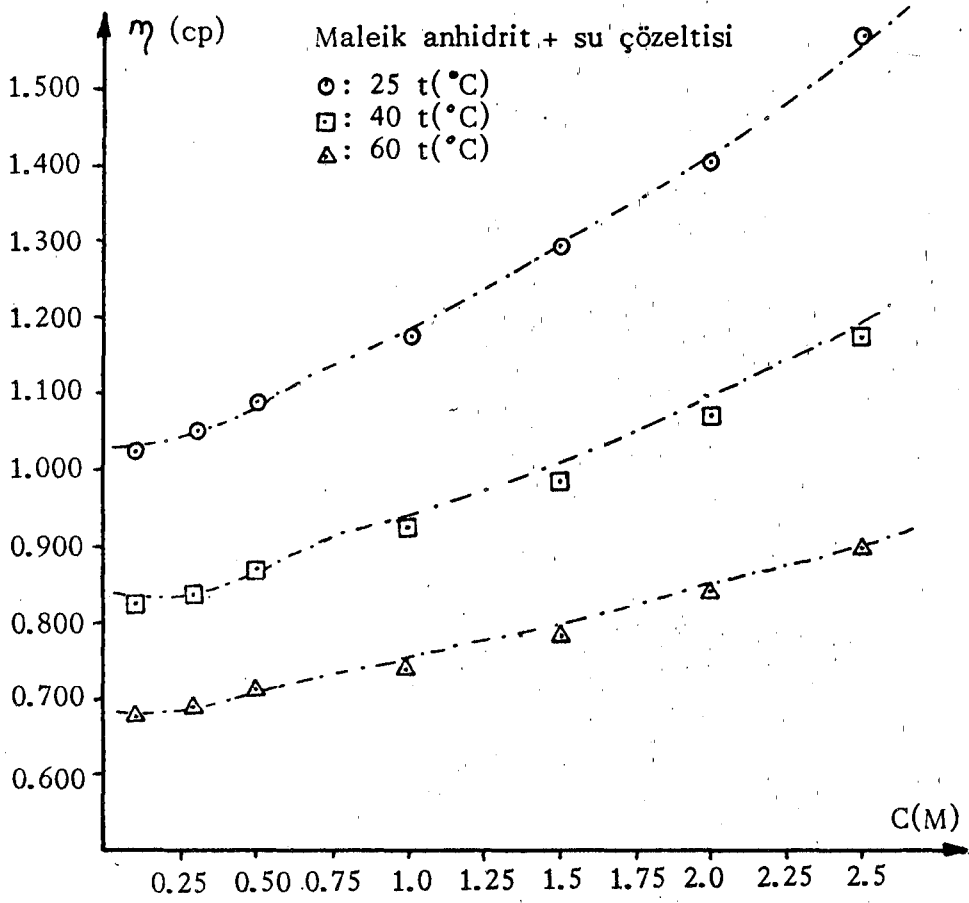
$t(^{\circ}C)$	$\eta$ (cP)	% R <sup>2</sup>
25	$1.0498 + 2.5836 \cdot 10^{-2}C + 7.5582 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6
30	$9.5153 \cdot 10^{-1} + 3.6333 \cdot 10^{-2}C + 6.2739 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6
35	$8.9388 \cdot 10^{-1} + 2.2437 \cdot 10^{-2}C + 5.5198 \cdot 10^{-2}C^2$	99.7
40	$8.3762 \cdot 10^{-1} + 2.0242 \cdot 10^{-2}C + 4.7235 \cdot 10^{-2}C^2$	99.8
45	$7.8869 \cdot 10^{-1} + 2.0141 \cdot 10^{-2}C + 4.1396 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6
50	$7.5060 \cdot 10^{-1} + 1.4129 \cdot 10^{-2}C + 3.7106 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6
55	$7.1777 \cdot 10^{-1} + 2.2297 \cdot 10^{-2}C + 3.9597 \cdot 10^{-2}C^2$	99.5
60	$6.8445 \cdot 10^{-1} + 1.7390 \cdot 10^{-2}C + 2.7109 \cdot 10^{-2}C^2$	99.6

c) Maleik anhidrit + su çözeltilerinde değişik sıcaklıklarda  $n_D = f(C)$  değişimi.

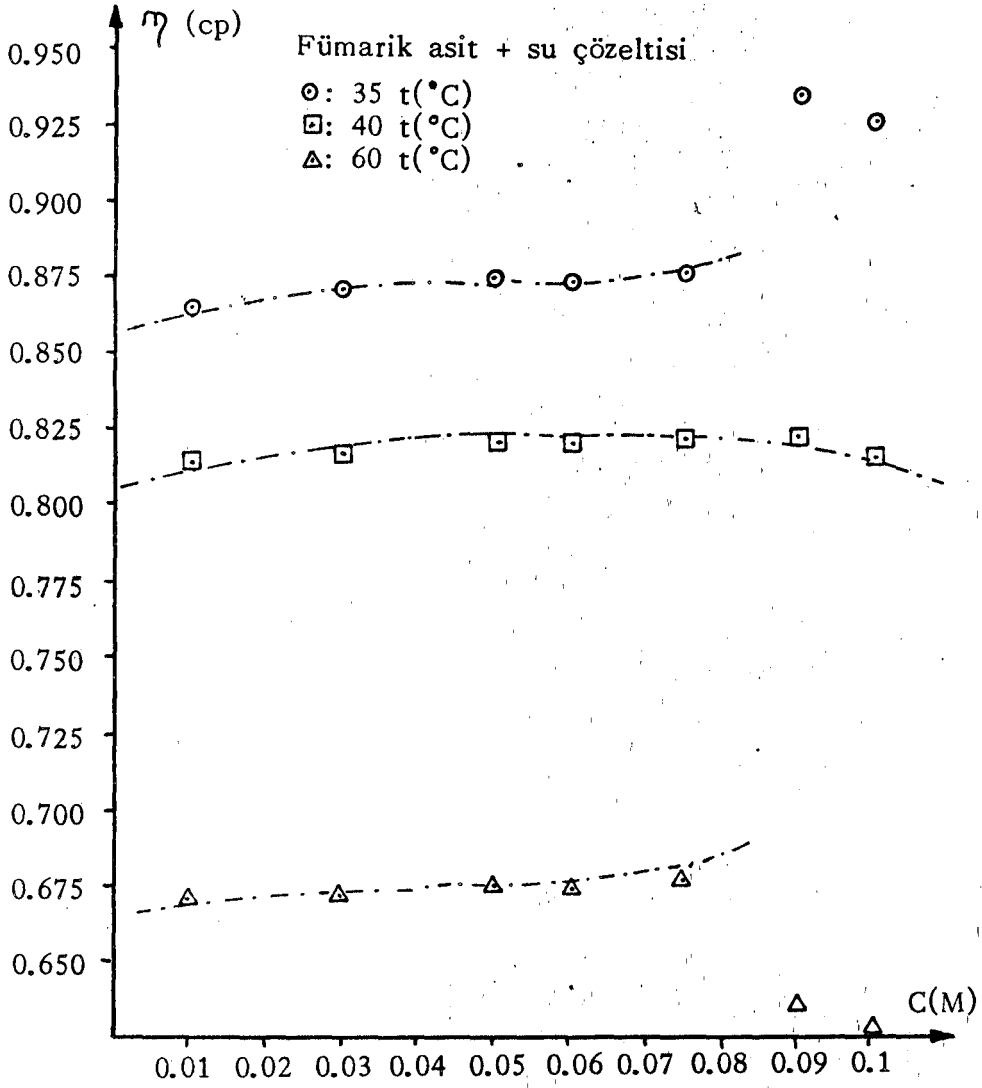
$t(^{\circ}C)$	$n_D$	% R <sup>2</sup>
25	$1.3421 + 5.9604 \cdot 10^{-4}C + 4.0548 \cdot 10^{-3}C^2$	99.7
30	$1.3392 + 4.0824 \cdot 10^{-4}C + 2.8985 \cdot 10^{-3}C^2$	99.8
35	$1.3382 + 1.4405 \cdot 10^{-3}C + 4.2282 \cdot 10^{-3}C^2$	99.7
40	$1.3371 + 1.6797 \cdot 10^{-3}C + 4.1478 \cdot 10^{-3}C^2$	99.6
45	$1.3363 + 1.9273 \cdot 10^{-3}C + 4.0952 \cdot 10^{-3}C^2$	99.7
50	$1.3358 + 1.7535 \cdot 10^{-3}C + 4.1122 \cdot 10^{-3}C^2$	99.8
55	$1.3342 + 1.6779 \cdot 10^{-3}C + 4.3382 \cdot 10^{-3}C^2$	99.6
60	$1.3334 + 1.4792 \cdot 10^{-3}C + 4.4860 \cdot 10^{-3}C^2$	99.6



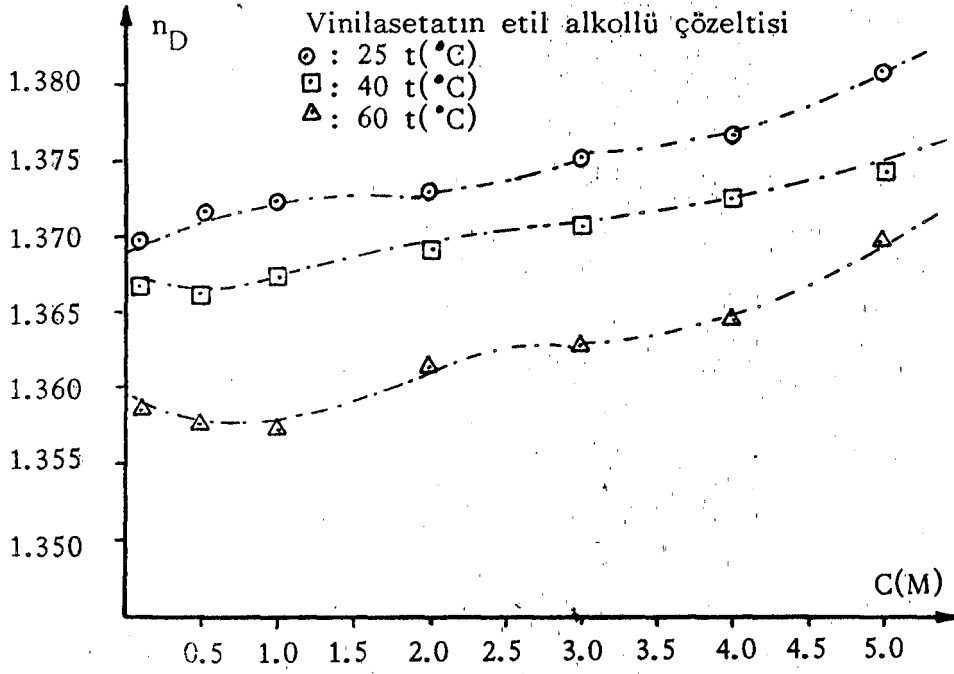
Aşağıdaki şekiller son çizelgelerde yer alan regresyon modellerine temel teşkil eden deneysel verilerin değişim eğrilerinden bir kaç örneği teşkil etmektedir.



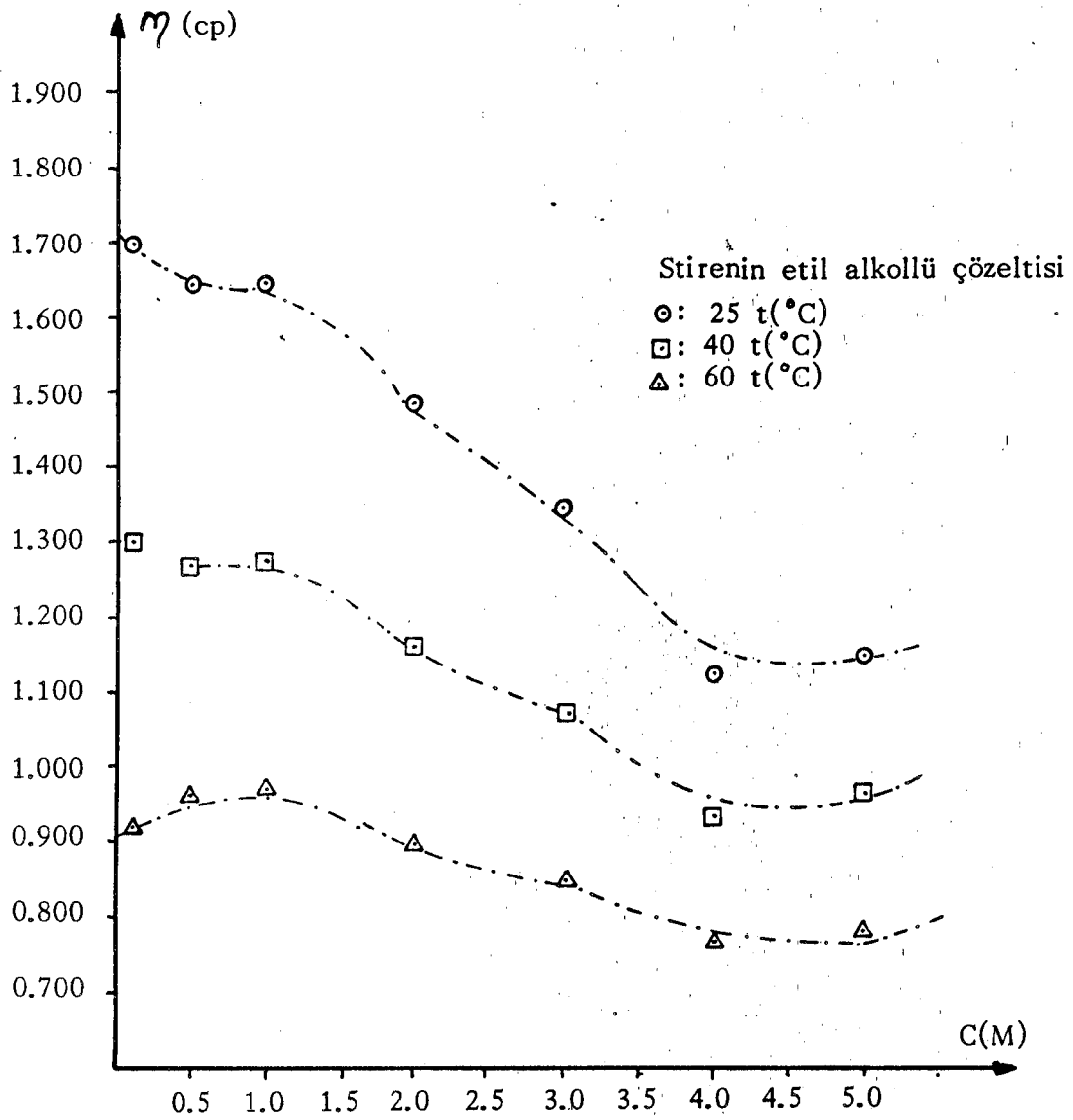
Şekil 3.22. Maleik anhidritin üç ayrı sıcaklıkta sulu çözeltisinde viskozite katsayısının konsantrasyonla değişimi.



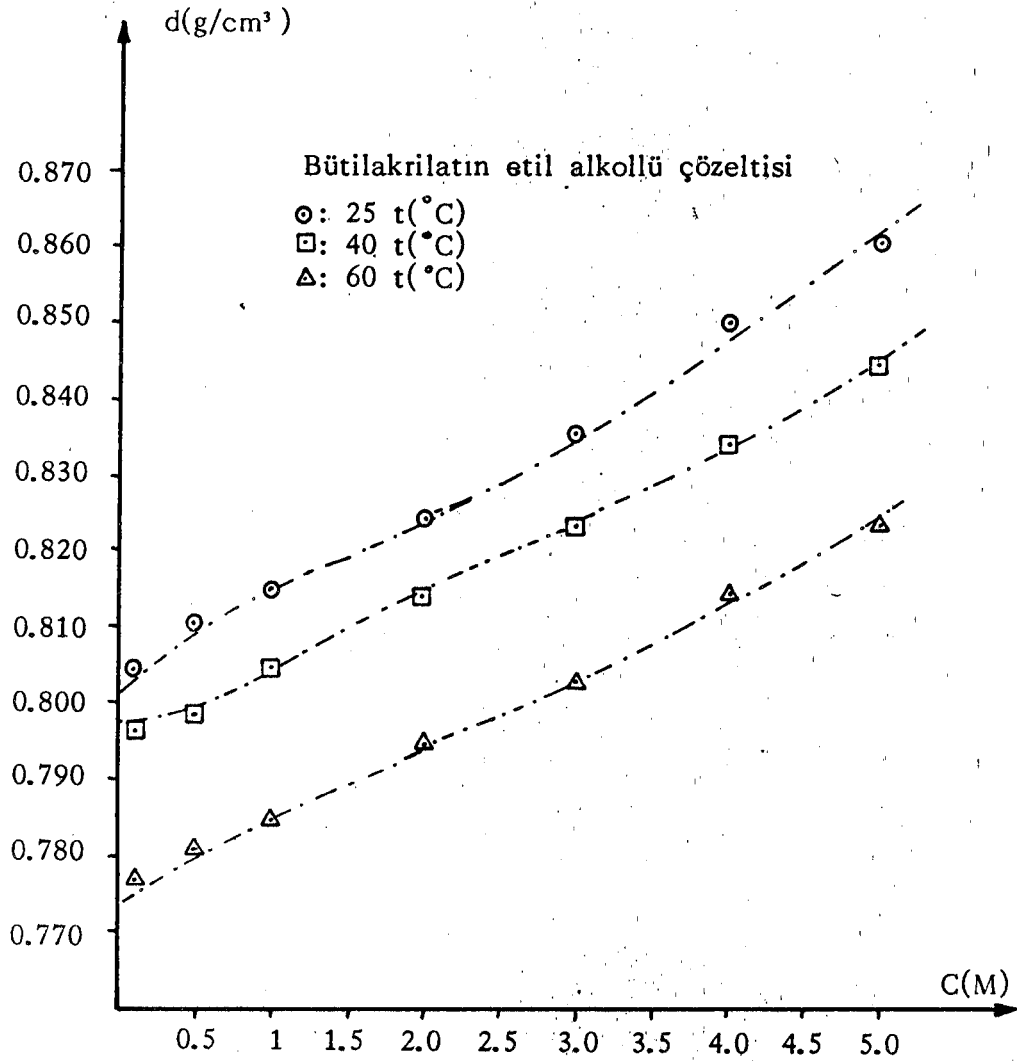
Şekil 3.23. Fümarik asitin üç ayrı sıcaklıkta sulu çözeltisinde vîtozite katsayısının konsantrasyonla değişimi.



Şekil 3.24. Vinilasetatın üç ayrı sıcaklıkta etil alkollü çözeltisinde kırma indisinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 3.25 Stirenin üç ayrı sıcaklıkta etil alkollü çözeltisinde viskozitenin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 3.26. Bütülaakrilitaın üç ayrı sıcaklıkta etil alkollü çözetisinde yoğunluğun konsantrasyonla değişimi.

Monomer çözeltilerinin viskozite katsayısı ölçümlerinden, aşağıdaki eşitliğe uygun olarak değişik konsantrasyonlar için  $\Delta H^\ddagger$  akışkanlık aktivasyon entalpisi,  $\Delta S^\ddagger$  akışkanlık aktivasyon entropisi ve Eşitlik 2.140 da verilen temel termodinamik eşitlik uyarınca da  $\Delta F^\ddagger$  akışkanlık aktivasyon serbest enerjisi hesaplanabilmektedir.

$$\eta = \frac{hN}{V} \exp(-\Delta S^\ddagger/R) \exp(\Delta H^\ddagger/RT) \quad (3.1)$$

Bağıntı uyarınca, fiziksel etkileşim kuvvetlerinin yüksekliği oranında moleköl- sel düzenlilik artmakta, mutlak entopi düşmekte ancak akışkanlığın sağlanabil-

mesi için entalpide de yükselme gözlenmektedir. Bağlıdan izlenebileceği gibi,  $\eta$  çözelti viskozitesi molekül sel etkileşim türü ve şiddeti ile diğer taraftan molekül sel konformasyon dolayısıyla molar hacim  $\bar{V}$  büyüklüklerine göre değişen fizikokimyasal büyüklüktür.

Monomer çözeltilerde kinetik hareketler çözeltinin akışkanlığı dolayısıyla reaksiyon kinetiği parametrelerinde oldukça önem kazanmaktadır. Eşitlik 2.139 ve 2.140 uyarınca, reaksiyonun gerçekleşme olasılığı dolayısıyla hız sabiti büyüklüğü diğer taraftan birim hacimde zaman birimindeki çarpışma sayısı ve belli bir aktivasyon enerji üzerinde çarpışma yaparak reaksiyon verme olasılığı; reaksiyon ortamının viskozite katsayısına ve yukarıdaki termodinamik parametrelere çok yakından bağlıdır (Cogswell and McGowan, 1972).

Monomer çözeltilerinde, Eşitlik 3.1 uyarınca  $\eta$  viskozite büyüklükleri kullanılarak değişik konsantrasyonlarda molekül sel taneciklerin kinetik hareketlerini karakterize edecek termodinamik büyüklükler aşağıda görülmektedir.

Çizelge 3.28. Monomer çözeltilerinde farklı konsantrasyonlar için akışkanlığı karakterize eden termodinamik büyüklükler.  $N_1$  monomerin çözeltideki mol kesrini simgelemektedir.

a) Fümarik asit + su çözeltisine ilişkin termodinamik büyüklükler.

$C(M)$	$N_1$	$\bar{V}(cm^3)$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol-K <sup>o</sup> )	$\Delta F^\ddagger$ (kcal/mol)
0.1	0.010	18.048	2.28	-9.07	4.9842
0.3	0.030	18.062	2.29	-9.06	4.9096
0.5	0.050	18.067	2.30	-9.05	4.9982
1.0	0.060	18.068	2.29	-9.06	4.9096
1.5	0.075	18.070	2.29	-9.74	5.1939
2.0	0.090	18.080	2.08	-9.93	5.0406
2.5	0.100	18.087	1.96	-10.10	4.9713

b) stiren + etil alkol çözeltisine ilişkin termodinamik büyüklükler.

C(M)	$N_1$	$\bar{V}(\text{cm}^3)$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol-K)	$\Delta F^\ddagger$ (kcal/mol)
0.1	0.0058	57.476	3.47	-8.49	6.0012
0.5	0.0283	58.833	3.04	-9.89	5.9887
1.0	0.0550	60.302	3.01	-10.03	6.0004
2.0	0.1043	63.227	2.86	-10.43	5.9697
3.0	0.1487	65.718	2.64	-11.04	5.9315
4.0	0.1890	66.302	2.24	-12.06	5.8356
5.0	0.2255	69.271	2.28	-12.09	5.8846

c) Bütilakrilat + etil alkol çözeltisine ilişkin termodinamik büyüklükler.

C(M)	$N_1$	$\bar{V}(\text{cm}^3)$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol-K)	$\Delta F^\ddagger$ (kcal/mol)
0.1	0.0058	57.589	3.10	-9.69	5.9939
0.5	0.0283	58.311	3.08	-9.72	5.9876
1.0	0.0550	59.049	2.90	-10.23	6.0108
2.0	0.1043	60.617	2.53	-11.21	5.9579
3.0	0.1487	62.124	2.29	-11.83	5.9347
4.0	0.2890	63.635	2.04	-12.53	5.9169
5.0	0.2255	64.349	1.75	-13.31	5.8875

d) Vinilasetat + etil alkol çözeltisine ilişkin termodinamik büyüklükler.

C(M)	$N_1$	$\bar{V}(\text{cm}^3)$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol-K)	$\Delta F^\ddagger$ (kcal/mol)
0.1	0.0058	57.589	3.10	-9.69	5.9890
0.5	0.0283	58.311	3.08	-9.72	5.9780
1.0	0.0550	59.049	2.90	-10.23	5.9500
2.0	0.1043	60.617	2.53	-11.21	5.8722
3.0	0.1487	62.124	2.29	-11.83	5.8171
4.0	0.1890	63.635	2.04	-12.53	5.7758
5.0	0.2255	64.349	1.75	-13.31	5.7183

e) Maleik anhidrit + etil alkol çözeltisine ilişkin termodinamik büyüklükleri.

C(M)	$N_1$	$\bar{V}(\text{cm}^3)$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (kcal/mol-K <sup>0</sup> )	$\Delta F^\ddagger$ (kcal/mol)
0.1	0.0018	18.218	2.32	-8.99	5.0003
0.3	0.0054	18.397	2.38	-8.86	5.0216
0.5	0.0089	18.623	2.46	-8.68	5.0479
1.0	0.0177	19.103	2.61	-8.37	5.1055
1.5	0.0263	19.582	2.81	-7.95	5.1802
2.0	0.0348	20.005	2.93	-7.75	5.2406
2.5	0.0431	20.559	3.16	-7.24	5.3186

Monomer çözeltileriyle ilgili olarak, bu kesimde verdiğimiz regresyon ifadelerinde ve son çizelge değerlerinden anlaşılmaktadır ki, birbirine kıyasla aynı mertebede olmasa bile her biri belirli oranda ideal sistem olmaktan uzaktır. Bu nedendir ki regresyon ifadeleri ideal sistem için öngörülen temel fizikokimyasal ifadelerden farklılıklar göstermektedir.

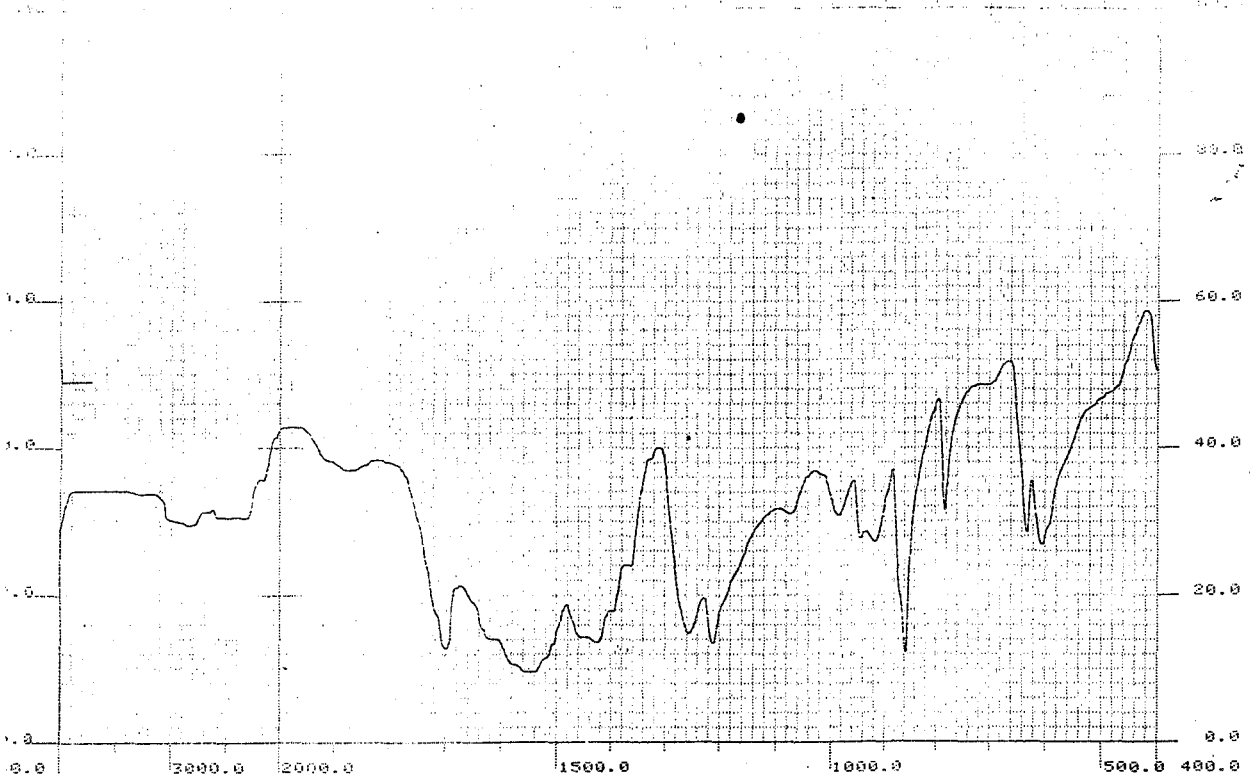
Polimerleşme ortamındaki monomerlerin fiziksel etkileşimler yaptığını gözlemek üzere, 25 °C ta aynı monomer çözeltilerinin farklı konsantrasyonlardaki I.R. spektrumları ve U.V + görünür bölge spektrumları alınmıştır. Monomerlerden Fumarik asit, maleik anhidrit, bütillakrilat ve vinilasetat monomerlerinin molekül yapılarında karakteristik gerilme titreşimine sahip  $-C=O$  karbonil grubu mevcuttur. Maleik anhidrit ile fumarik asit birbirinin izomeri olarak sulu ortamda asit özelliği göstermeleri nedeniyle alkole oranla suda daha fazla çözünmeleri doğaldır. Ne var ki çözügen etkisini homojenleştirmek ve diğer taraftan özel polimer plakalara absorbe ettirilerek ölçülebilmesi dışında, sulu çözeltinin tuz bileşimli hücrelerde I.R. absorpsiyon spektrumlarını almak olarak dışı olduğu için, deneysel işlemlerin bu kesiminde çözügen olarak etil alkol kullanılmıştır. Stiren molekülünde ise  $-CH=CH_2$  vinil grubunun gerilme titreşimi karakteristik I.R. spektrumu olarak kabul edilebilmiştir.

Monomerlerin saf halleri ile diğer fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hazırlanmış çözeltilerinin tümüne ek olarak fumarik asit ile maleik anhidrit monomerlerinin  $10^{-4} M \leq C \leq 10^{-3} M$  konsantrasyon aralığındaki etil alkollü çözeltilerinin yukarıda değindiğimiz kimyasal gruplarının gerilme titreşim maksimum absorpsiyon dalga sayılarında ve absorpsiyon spektrum pik alanlarında farklılıklar gözlenmiştir. Şekil 3.27 ve Şekil 3.28 maleik



anhidrit ve fümarik asit moleküllerinin saf katı hallerine ilişkin  $400 \text{ cm}^{-1} \leq \bar{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$  aralıŐında elde edilmiş I.R. spektrumlarını göstermektedir.

Monomer  zeltilerinin, I.R. spektrofotometresiyle aynı  zgen ortamında farklı konsantrasyonları için belirlenen  $\bar{\nu}$  dalga sayısı büyüklükleri aŐaŐıda özetlenmiştir. Daha  nceki deneysel kesim için hazırlanmış monomer  zeltilerine ek olarak fümarik asit ve maleik anhidritin saf katı örneklere dışında ayrıca  $C = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  ve  $10^{-3} \text{ M}$  konsantrasyonlarda hazırlanmış etil alkollü  zeltileri kullanılmıştır. Tüm  $-C=O$  gruplu monomerlerin aynı seyreltik konsantrasyonu  $C = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  da hazırlanarak  $P_{rs}$  baŐ mertebeleri ile  $\bar{\nu}$  dalga sayısı ilişkisi araŐtırılabilmifitir.



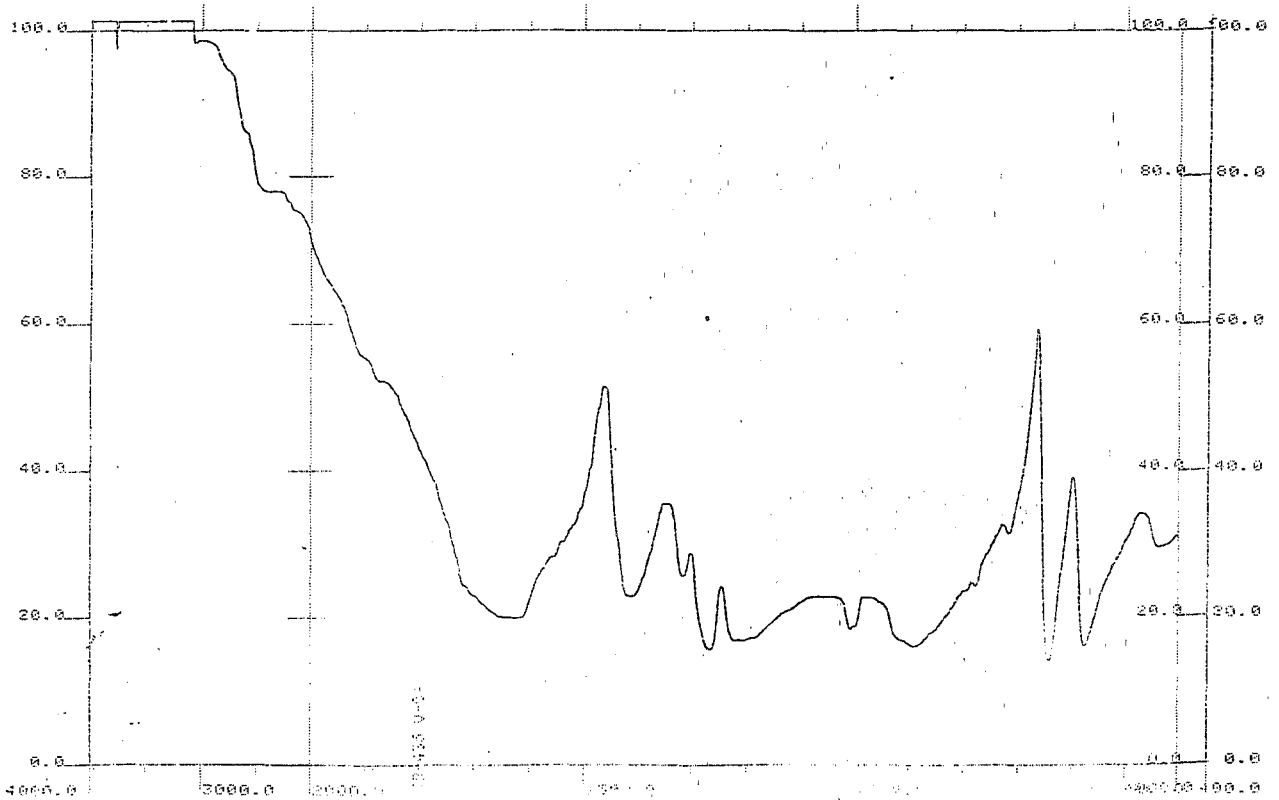
Şekil 3.27. Katı fazdaki maleik anhidritin KBr ile hazırlanan  rneŐinden alınan I.R. spektrumu. İrdedeğimiz  $-C=O$  baŐ gerilme titreşimi dışında  $C-O-C$ ,  $C=C$  ve  $C-H$  gibi atomik grupların simetrik gerilme-titreşim dalga sayıları sırasıyla  $1250-1270 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1530-1560 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2900 \text{ cm}^{-1}$  deŐerlerinde gözlenmiştir.

- 1) Fümârik asit molekülündeki - C = O grubuyla ilgili karakteristik  $\bar{\nu}$  gerilme-titreşim dalga sayıları:

Saf katı fümârik asit	$\bar{\nu} = 1610 \text{ cm}^{-1}$
$1 \times 10^{-4} \text{ M}$ fümârik asitin etil alkollü çözeltisi	$\bar{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$
$5 \times 10^{-4} \text{ M}$ " " " " " "	$\bar{\nu} = 1690 \text{ cm}^{-1}$
$1 \times 10^{-3} \text{ M}$ " " " " " "	$\bar{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$

- 2) Maleik anhidrit molekülündeki - C = O grubuyla ilgili karakteristik  $\bar{\nu}$  gerilme-titreşim dalga sayıları:

Saf katı maleik anhidrit	$\bar{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$
$1 \times 10^{-4} \text{ M}$ maleik anhidritin etil alkollü çözeltisi	$\bar{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$
$5 \times 10^{-4} \text{ M}$ " " " " " "	$\bar{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$
$1 \times 10^{-3} \text{ M}$ " " " " " "	$\bar{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$



Şekil 3.28. Katı fazdaki fümârik asitin KBr ile hazırlanan örneğinden alınan I.R. spektrumu. İrdelediğimiz - C = O bağı gerilme-titreşimi dışında C - H, C = C bağlarına ilişkin karakteristik dalga sayıları sırasıyla  $2700 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1490 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.

- 3) Vinilasetat molekülündeki - C = O grubuyla ilgili karakteristik  $\bar{\nu}$  gerilme titreşim dalga sayıları:

Saf sıvı vinilasetat	$\bar{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$
$1 \times 10^{-4}$ M vinilasetatın etil alkol çözeltisi	$\bar{\nu} = 1762 \text{ cm}^{-1}$
0.1 M " " " "	$\bar{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$
0.5 M " " " "	$\bar{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$
2.0 M " " " "	$\bar{\nu} = 1742 \text{ cm}^{-1}$

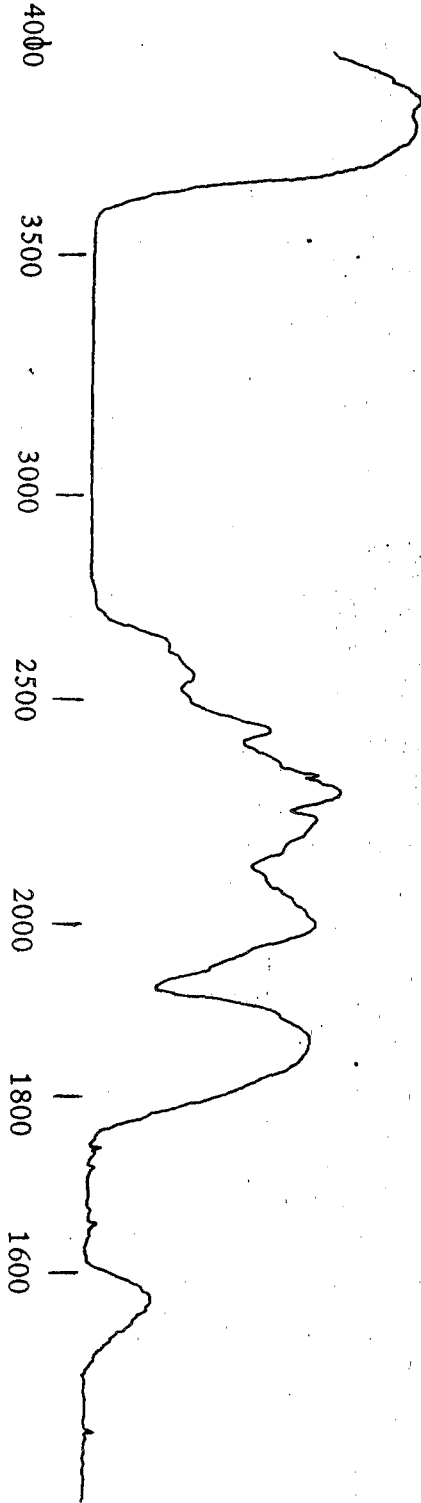
- 4) Bütilakrilat molekülündeki - C = O grubuyla ilgili karakteristik  $\bar{\nu}$  gerilme titreşim dalga sayıları:

Saf sıvı bütilakrilat	$\bar{\nu} = 1755 \text{ cm}^{-1}$
$1 \times 10^{-4}$ M bütilakrilatın etil alkollü çözeltisi	$\bar{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$
0.1 M " " " "	$\bar{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$
0.5 M " " " "	$\bar{\nu} = 1738 \text{ cm}^{-1}$
2.0 M " " " "	$\bar{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$

- 5) Stiren molekülündeki - C = C - grubuyla ilgili karakteristik  $\bar{\nu}$  gerilme titreşim dalga sayıları:

Saf sıvı stiren	$\bar{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$
0.1 M stirenin etil alkol çözeltisi	$\bar{\nu} = 1560 \text{ cm}^{-1}$
0.5 M " " " "	$\bar{\nu} = 1570 \text{ cm}^{-1}$
2.0 M " " " "	$\bar{\nu} = 1585 \text{ cm}^{-1}$

Perkin Elmer-782 model I.R. spektrofotometresiyle karakteristlik spektrum piklerinin yer aldığı dalga sayısı aralığı digital olarak takip edilebilmekte ve tarama işlemi programlanarak tekrarlanabilmekte ve  $\Delta \bar{\nu} = \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$  duyarlılığı ile okuma yapılabilmektedir. Şekil 3.29, 5 M bütilakrilatın etil alkollü çözeltisine ait programlanmış dalga sayısı aralığına ait spektrum piklerini göstermektedir.



Şekil 3.29. 5 M bütülaakrilatın etil alkollü çözeltisine ait  $1400 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında seçilmiş absorpsiyon spektrum pikleri.

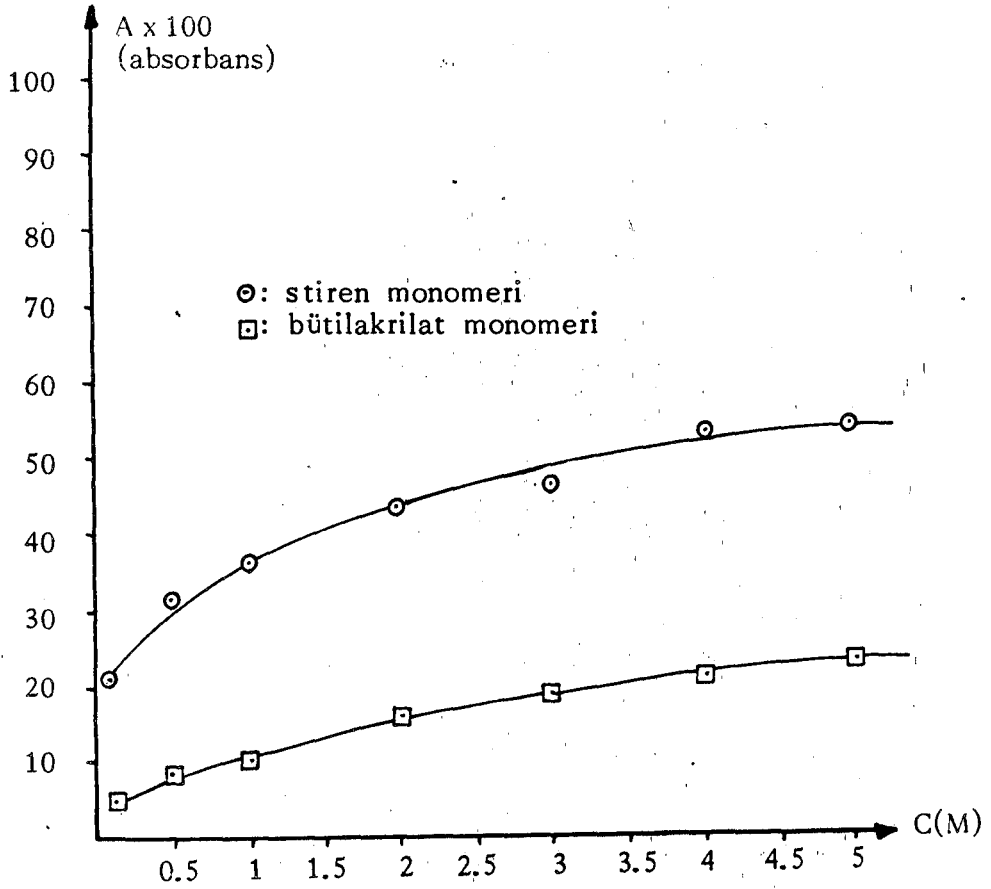
Deneysel olarak üzerinden farklı fizikokimyasal ölçümler yapılan monomer çözeltilerin bu kesimde U.V. + Görünür bölgedeki uyarılma enerjilerine paralel olarak maksimum absorpsiyon dalgaboylarında ( $\lambda_{max}$ ), Yüzde absorpsiyon % A büyüklüklerinin, çözelti konsantrasyonuna göre değişim eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrileri oluşturan deneysel veriler MİNİTAB II adıyla bilinen FORTRAN IV diliyle yazılmış Ege Üniv. Bilgisayar Enstitüsü'ndeki hazır programla Eşitlik 2.145 deki modele uyumlu olarak elde edilen doğrusal model ifadeleri aşağıdaki çizelgede görülmektedir. Bu program sonuçları istatistikteki Student-t testi uyarınca düzeltilmiş % R<sup>2</sup> büyüklüklerini içermektedir.

Çizelge 3.29 Monomer çözeltilerinin 25 °C sıcaklıkta % A = f(C) değişim doğrusal model ifadeleri.

Monomer	% A = f(C) doğrusal ifadesi	Düzeltilmiş % R <sup>2</sup>
Bütülaakrilat-etil alkol	$0.052 + 0.0375 C + 0.12 \times 10^{-4} C^2$	% 99.7
Maleik anhidrit-su	$0.425 + 0.0305 C + 0.11 \times 10^{-4} C^2$	% 99.6
Fümarik asit-su	$0.169 + 3.391 C + 0.16 \times 10^{-4} C^2$	% 99.4
Vinilasetat-etil alkol	$0.077 + 0.003 C + 0.13 \times 10^{-4} C^2$	% 99.8
Stiren-etil alkol	$0.273 + 0.062 C + 0.12 \times 10^{-5} C^2$	% 99.9

Çizelgede verilen doğrusal denklemlerin elde edilmesine temel teşkil eden deneysel verilerin, Eşitlik 2.73 ün öngördüğü doğrusallıktan sapma göstererek Lambert-Beer Yasasının yetersiz olduğunu belirtmesine örnek olmak üzere iki monomer çözeltisinin bu yöndeki özellikleri Şekil 3.30 da izlenebilmektedir.

5 ayrı monomer çözeltisinin polimerleşme ortamındaki değişik türdeki ve büyüklükteki fiziksel etkileşimleri, duyarlılıkları birbirinden farklı yoğunluk, viskozite, kırma indisi, I.R. ve U.V. + Görünür Bölge Spektrumları yardımıyla bu kesimde verilen değişik sonuçlarla görülmektedir. Monomerlerin moleküler yapılarıyla ilgili olarak, 2. Bölümde açıkladığımız ve bu bölümde hesapladığımız  $P_{rs}$  bağ mertebeleri Eşitlik 2.28 uyarınca I.R. absorpsiyon spektrumlarının dalgasayısı,  $E_{tranz.}$  enerjileri ise Eşitlik 2.36 uyarınca birinci dereceden elektronik uyarılmayı gerçekleştiren elektromanyetik dalganın  $\lambda_{max.}$  dalgaboyu ile ilişkili bulunmaktadır. Çözgen-çözünen ve çözünen-çözünen etkileşmelerini minimuma indirmek üzere monomer çözeltileri seyreltik ve  $10^{-4}$  M konsantrasyonda etil alkol çözgeni kullanarak (Fümarik asit ve maleik anhidrit belirtilen konsantrasyonda etil alkolde çözünebilmektedir.) hazırlanmış ve



Şekil 3.30. Stiren-etil alkol ve bütülaakrilat-etil alkol çözeltilerinde iki monomerin U.V. + Görünür bölgedeki uyarılma enerjilerine karşı gelen maksimum absorpsiyon dalgaboyunda % A = f(C) değişim eğrileri.

I.R. bölgede - C = O grubunun gerilme titreşim dalgasayıları  $\bar{\nu}_{C=O}$  ve U.V. + Görünür bölgedeki elektronik uyarılma dalgaboyları ölçülmüştür.

$\bar{\nu} = f(P_{rs})$  ve monomerlerin tümüne ilişkin  $\lambda_{max.} = f(E_{tranz.})$  değişimleri aşağıdaki şekillerde görülmektedir.  $\lambda_{max.}$  büyüklükleri; her monomer için 25 °C sıcaklıkta aygıtın tüm dalgaboyu aralığı taranarak absorpsiyonun maksimum gösterdiği  $\lambda$  değeri olarak karakterize edilmiştir.

### 3.4. Monomerlerin Değişik Deneysel Koşullarda Oluşturdukları Homopolimer ve Kopolimer Reaksiyonlar.

Deneysel çalışmamızın bu aşamasında, Şekil 3.3. de verilen reaksiyon düzeneği (reaktör) kullanılmıştır. Bölüm 3.1.2. de anlatılan deneysel işlem ve ilkelere uyarak, reaktörden maksimum düzeyde verim alınma yönüne gidilmiştir. Reaksiyon boyunca soğutma sistemi ve termostat ikilisi, polimerleşme ısısına bağımlı olarak otomatik kontrol altında tutulmuş ve böylece reaktördeki emülsiyon polimerleşme ortamında termal dengenin ve monomer aktivite katsayılarının reaksiyon boyunca korunabilmesi sağlanmıştır (Thomas, 1948).

Gerek homopolimer ve gerekse kopolimer eldesinde, reaksiyon ortamındaki molekül sel taneciklerin difüzyon hızlarını arttırmak üzere, monomerlerin birbiri içinde homojen karışmasını sağlayıcı emülgatörler reaksiyon başlangıcında polimerizasyon reaktörüne monomer veya monomerlerle karıştırılarak birlikte konmuştur. Polimerleşme reaksiyon ısısının, reaksiyon ortamında sıcaklığı süratle arttırma olasılığı, Aktivatör ilave beslenme mezürü yardımıyla, peroksidisülfatın reaksiyon ortamına akış hızı kontrol edilerek ortadan kaldırılmıştır (Wenzel, 1972).

Vinilasetat, bütalakrilat ve stirenin günümüze kadar uzanan ve değişik koşullar altındaki reaksiyon türleri uyarınca elde edilmiş homopolimerleri bilinmektedir. Bu çalışmamızda ise, fiziksel koşullar ile polimerleşme reaksiyon türü aynı tutularak, monomerlerin kendi aralarında ortaya koydukları homopolimerleşme olayı ile özellikle fümariik asit ve maleik anhidrit monomerleriyle ayrı ayrı meydana getirdikleri kopolimerleşme olayları kıyaslanmıştır.

Her monomerle ilgili polimerleşme reaksiyonu değişik sıcaklıklarda denenerek, polimerleşme ortamına ait  $d\eta/dt$  oranı dolayısıyla reaksiyon hızları karşılaştırılarak, reaksiyonun aktivasyon enerjisine de bağımlı olarak polimerleşmeyi en yüksek hızla sürükleyen sıcaklık belirlenmiştir. Tez kapsamında irdelenen sonuçlar, tekrarlanan işlemlerden sonra, belirlenen ideal reaksiyon sıcaklıklarına karşı gelen polimerleşme reaksiyonuna aittir.

Vinilasetat, bütalakrilat ve stiren monomerlerinden hareket edilerek  $K_2S_2O_8$  başlatıcısı (aktivatör) ile etil alkollü ortamda E-29 veya E-25 emülgatörü kullanılarak elde edilen homopolimerlerin en ideal reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon kinetiğinde kullanılan ve Eşitlik 2.139'un geçerli olduğu böl-

gede hesaplanan aktivasyon enerji değerleri aşağıda izelge halinde sunulmaktadır. Çizelgede ayrıca homopolimerlerin oluşması için belirlenen minimal aktivatör miktarları da yer almaktadır.

Polivinilasetat, polibtilakrilat ve polistiren homopolimerlerinin elde edilmesinde reaktörün reaksiyon hacmi, monomerlerin mol kütlesi, reaksiyon hızı ve reaksiyon ısısı gibi parametreler göz önüne alınarak,  $K_2S_2O_8$  (PK-80) başlatıcı miktarı 0.5 g-0.8 g arasında tutulmuş olup reaksiyon ortamındaki monomerlerin mol kütleleri de gözetilerek 125 g-200 g ve iyonik olmayan nitelikli olan (non-ionic) emülgatör miktarı da mol sayısı miktarına göre monomerin % 25-35'i oranında tutulmuştur. rnek olabilmesi amacıyla, polivinilasetat homopolimerinin oluşumunda gerçekleştirilen en hızlı reaksiyonun komponentleri yönünden bileşimi aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir.

Vinilasetat monomer miktarı	:	135 g
Emülgatör miktarı	:	40 g
$K_2S_2O_8$	"	0.6 g
Su	"	10 g

Reaksiyon başlatmadaki kütlesel tartımlar eklemeli olarak elektronik teraziyle sratlı şekilde yapılmıştır.

Maleik anhidrit ve fümarik asit monomerlerinin kendi arasında benzer fiziksel koşullar altında homopolimer reaksiyonları gerçekleştirilmiş ancak maleik anhidrit monomeriyle yürütülen reaksiyonda vinilasetat ile aynı mol sayısına karşılık gelmek üzere PK-80 aktivatrnden  $2 \times 0.6$  g fümarik asit monomerinin reaksiyona girebilmesini sağlamak üzere de aynı mol sayısı için gerekli PK-80 miktarının ise  $3.5 \times 0.6$  g olması gerektiği görülmüştür. Reaksiyonun başlayabilmesi için, monomerlerin radikal hale getirilmesinde, PK-80 aktivatörünün her iki monomer için en az yukarıda belirtilen miktarlarda reaksiyon ortamına katılma zorunluğunun olduğu bir dizi deney sonunda görülmüştür. Aksi durumda sıcaklık arttırılırsa bile polimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmediği anlaşılmıştır.

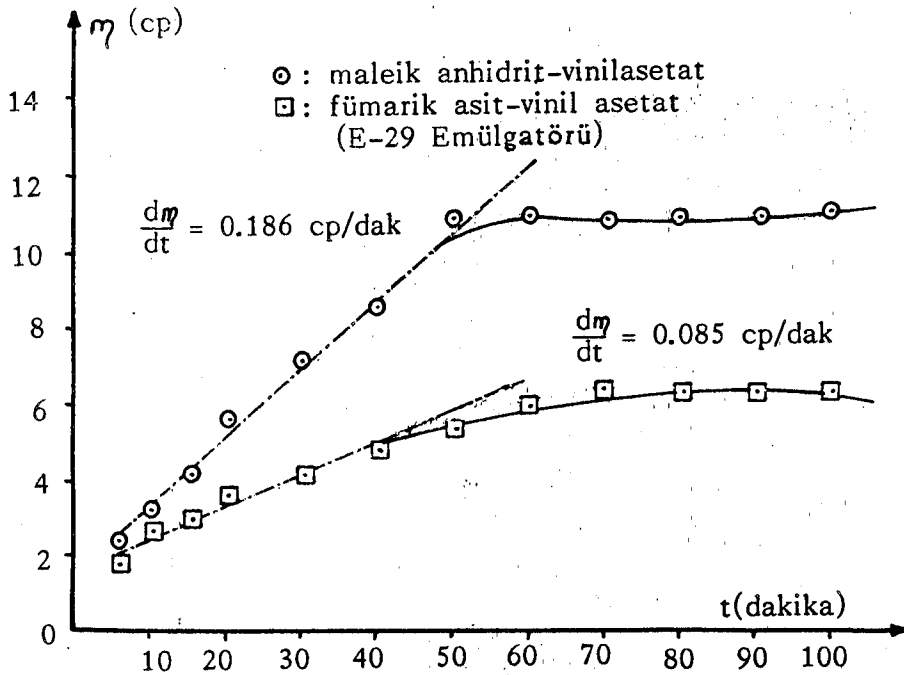
Monomerlerin gerek homopolimer ve gerekse kopolimer reaksiyonları için aşağıdaki çizelgede yer alan bilgilere benzer şekilde, 3 monomerin fümarik asit ve maleik asite verdiği reaksiyon hızını maksimum yapan sıcaklıklar da araştırılmış olup, gerek homopolimer reaksiyonlarda ve gerekse kopolimer reaksiyonlarda, söz konusu sabit sıcaklıklarda ve reaksiyon mert-



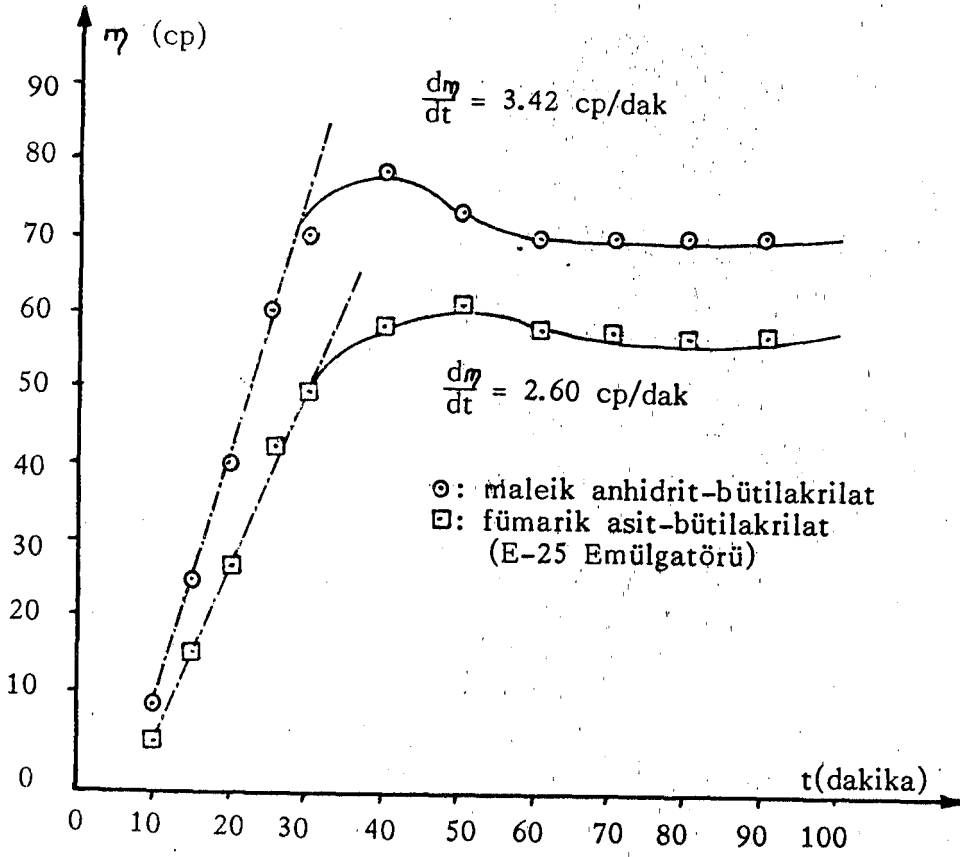
Çizelge 3.30. Beş ayrı monomerin  $K_2S_2O_8$  yardımıyla radikal türdeki homopolimerleşme reaksiyonlarında elde edilen Arrhenius bölgesindeki E aktivasyon enerjisi, reaksiyonun hızını arttırmadaki maksimal sıcaklık ve reaksiyon için gerekli minimal başlatıcı miktarları. Homojenleştirici olarak tümü için 25 gram E-25 emülgatörü kullanılmıştır.

Monomer (mol sayısı)	Maksimum hız hız sıcaklığı ( $T^\circ K$ )	$K_2S_2O_8$ (g)	$E = -RT^2 \frac{d \ln k_p}{dT}$
Vinilasetat (1.404 mol)	273.15 + 76.2	0.6	5.2 $\pm$ 0.1 kcal/mol
Stiren (1.401 mol)	273.15 + 70.2	0.6	3.7 $\pm$ 0.1 kcal/mol
Bütilakrilat (1.396 mol)	273.15 + 80.2	0.6	5.7 $\pm$ 0.2 kcal/mol
Maleik anhidrit (1.398 mol)	273.15 + 90.4	2 x 0.6	5.3 $\pm$ 0.2 kcal/mol
Fümarik asit (1.397 mol)	273.15 + 91.2	3.5 x 0.6	7.0 $\pm$ 0.2 kcal/mol

besinin korunduğu bölgelerde zamana göre monomer konsantrasyonundaki azalma miktarları  $-d[M]/dt = d\eta/dt$  polimerleşme nedeniyle viskozitedeki artma miktarlarına eşit kabul edilerek belirlenebilmiştir. Bu işlemlere örnek olarak Brookfield döner viskozimetresiyle ölçülen viskozite değerlerine göre  $\eta = f(t)$  değişimi eğrilerinden herhangi dördü aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



Şekil 3.33. Maleik anhidrit ve fümarik asitin E-29 iyonik olmayan emülgatörü beraberinde vinilasetat monomerleri ile verdiği kopofim-rlere ait  $\eta = f(t)$  değişimi.  $T = 273.15 + 80.10^\circ K$



Şekil 3.34. Maleik anhidrit ve fümarik asitin E-25 iyonik olmayan emülgatörü beraberinde bütilakrilat monomerleri ile verdiği kopolimer  $\eta = f(t)$  değişimi.  $T = 273.15 + 84.6 \text{ } ^\circ\text{K}$ .

Homopolimer ve kopolimerleşme işlemlerinde,  $t$  süresine göre polimer zincirinin büyümesi ve dolayısıyla mol tartısının artması sonucu ortamın viskozite katsayında da artışlar gözlenmiştir. Reaksiyon kinetiği kapsamında reaksiyon hız ifadelerinin belirlenmesi işlemine paralel olarak bu çalışmamızda ayrıca  $t$  zamanına göre polimerleşmenin hangi viskozite dolayısıyla hangi polimerleşme noktasına ulaştığını belirleyebilmek üzere,  $\eta = f(t)$  regresyon ifadeleri türetilmiştir. Çizelge 3.31 de gerçekleştirilen kopolimerleşme reaksiyonlarıyla ilgili örnek  $\eta = f(t)$  regresyon ifadeleri elde edilmiştir.

Homopolimer ve kopolimer reaksiyonları için deneysel irdelemeler sonucu belirlenen ve aşağıdaki çizelgelerde verilen sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonların Şekil 3.33 ve 3.34 de görüldüğü şekilde hesaplanan  $d\eta/dt$  hız oranları ve ürün olarak elde edilen tüm polimerlerin emülgatör ve diğer saf-sızlıklardan kurtarılarak Bölüm 3.1.2. de anlatılan osmometrik yöntem uyarınca ve Eşitlik 2.121. kullanılarak elde edilen sayı ortalamalı mol tartıları  $\bar{M}_n$ , polimerin türüne göre oldukça farklı dağılımlar göstermiştir.

Çizelge 3.31. Kopolimerleşme reaksiyonlarında polimerleşme hızını belirleyici  $\eta = f(t)$  regresyon ifadeleri, t süresi dakika olarak alınmıştır.

Kopolimerleşme reaksiyonu türü	Zamana göre polimerleşme miktarına bağımlı olarak viskozite artışı $\eta = f(t)$
1) Maleik anhidrit + stiren E-25 emülgatörü (78.5 °C)	$\eta = -1.767 + 5.699 \times 10^{-1} t - 8.467 \times 10^{-3} t^2$
2) Maleik anhidrit - vinilasetat E-25 emülgatörü (80.1 °C)	$\eta = 23.901 - 2.410 t + 7.160 \times 10^{-2} t^2$
3) Maleik anhidrit - bütilakrilat E-29 emülgatörü (84.6 °C)	$\eta = -2.134 + 6.899 \times 10^{-1} t - 8.287 \times 10^{-3} t^2$
4) Maleik anhidrit - bütilakrilat E-25 emülgatörü (84.6 °C)	$\eta = 49.581 + 8.389 \times 10^{-4} t + 6.648 \times 10^{-3} t^2$
5) Maleik anhidrit - stiren E-29 emülgatörü (78.5 °C)	$\eta = 12.199 - 9.297 \times 10^{-1} t + 2.495 \times 10^{-2} t^2$
6) Maleik anhidrit - vinilasetat E-29 emülgatörü (80.1 °C)	$\eta = 5.685 - 1.999 \times 10^{-1} t + 6.232 \times 10^{-3} t^2$
7) Fümarik asit - stiren E-25 emülgatörü (78.5 °C)	$\eta = -10.186 + 1.515 t - 5.527 \times 10^{-3} t^2$
8) Fümarik asit - stiren E-29 emülgatörü (78.5 °C)	$\eta = 4.806 - 5.997 \times 10^{-2} t + 3.147 \times 10^{-3} t^2$
9) Fümarik asit - vinilasetat E-25 emülgatörü (80.1 °C)	$\eta = 2.297 + 8.461 \times 10^{-2} t - 6.414 \times 10^{-3} t^2$
10) Fümarik asit - bütilakrilat E-25 emülgatörü (84.6 °C)	$\eta = 5.143 + 1.120 \times 10^{-3} t - 6.414 \times 10^{-3} t^2$
11) Fümarik asit - vinilasetat E-29 emülgatörü (80.1 °C)	$\eta = 2.111 + 7.487 \times 10^{-2} t - 1.853 \times 10^{-4} t^2$
12) Fümarik asit - bütilakrilat E-29 emülgatörü (84.6 °C)	$\eta = 0.2689 + 5.799 \times 10^{-1} t - 6.818 \times 10^{-3} t^2$

Polimerleşme reaksiyonu devam ederken belirli periyodik sürelerde ve polimerleşme olayı son bulduğunda Şekil 3.2 de görülen Ultra-X-elektronik modeli kuru madde belirleme aygıtıyla, ortamdaki kuru katı maddenin dolaşısıyla polimerleşmenin ağırlıkça yüzdesi belirlenebilmiştir. Homopolimerleşme ve kopolimerleşme reaksiyonlarında Şekil 3.33 ve 3.34'de verilen örneklerle benzer biçimde elde edilen karşılaştırılabilir hızlar  $d\eta/dt$ , osmometrik olarak ölçülen mol tartıları ve polimerleşme reaksiyonu dengeye ulaştığındaki kuru madde yüzdesi (ağırlıkça polimerleşme yüzdesi) aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Kopolimerleşme reaksiyonlarına ait E aktivasyon enerjileri, homopolimerleşmeye kıyasla daha büyük olup  $7.4 \leq E \leq 13.6$  kcal/mol aralığında elde edilmiştir.

Çizelge 3.32. Polimerleşme reaksiyonlarında elde edilen polimerlerle ilgili değişik fizikokimyasal karakteristikler.

Polimerleşme türü	Reaksiyon hızıyla orantılı $d\eta/dt$ (cp/dak)	Kuru madde % miktarı	Mol tartısı (g) $\bar{M}_n$
Vinilasetat homopol. (E-25)	6.31	58.20	29000 $\bar{\pm}$ 200
Bütilakrilat homopol. (E-25)	5.85	57.15	29500 $\bar{\pm}$ 250
Stiren homopol. (E-25)	8.95	59.05	> 30.000
Maleik anhidrit+stiren (E-25)	3.95	46.17	27250 $\bar{\pm}$ 225
Maleik anhidrit+vinilasetat (E-25)	3.72	47.05	22500 $\bar{\pm}$ 200
Maleik anhidrit-bütilakrilat (E-29)	3.69	47.30	20050 $\bar{\pm}$ 250
Maleik anhidrit-bütilakrilat (E-25)	3.42	46.90	21150 $\bar{\pm}$ 250
Maleik anhidrit-stiren (E-29)	3.86	46.05	26125 $\bar{\pm}$ 200
Maleik anhidrit-vinilasetat (E-29)	0.186	45.99	20150 $\bar{\pm}$ 250
Fümarik asit - stiren (E-25)	0.075	47.10	16120 $\bar{\pm}$ 200
Fümarik asit-stiren (E-29)	0.175	47.12	16150 $\bar{\pm}$ 200
Fümarik asit-vinilasetat (E-25)	0.125	46.92	15100 $\bar{\pm}$ 150
Fümarik asit-bütilakrilat (E-25)	2.60	46.60	14250 $\bar{\pm}$ 125
Fümarik asit-vinilasetat (E-29)	0.085	45.80	14900 $\bar{\pm}$ 150
Fümarik asit-bütilakrilat (E-29)	1.90	45.70	14250 $\bar{\pm}$ 150
Maleik anhidrit homopol. (E-25)	0.375	39.25	11250 $\bar{\pm}$ 150
Fümarik asit homopol. (E-25)	0.095	37.25	10800 $\bar{\pm}$ 150

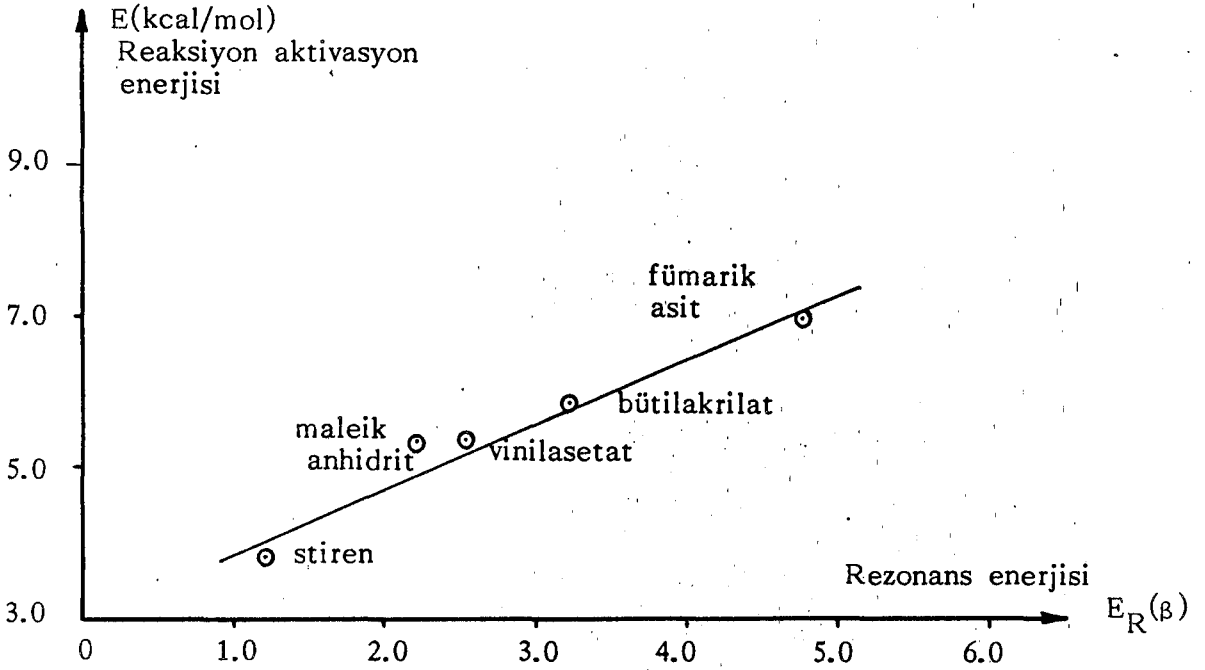
Polimerleşme reaksiyonlarıyla ilgili deneysel sonuçlarda Çizelge 3.30 ve 3.31 de belirtilen sıcaklık değerleri geçerlidir. Mol tartısı tayinleri ise 25  $\bar{\pm}$  0.1 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

#### 4. TARTIŞMA

Monomer moleküllerinin H.M.O. yöntemleri uyarınca yapılan analizleri göstermiştir ki, monomerler, aynı kimyasal atomik grubu içerse bile ya da iki monomer molekülü birbirinin izomeri de olsa, M.O. dalga fonksiyonlarının matematiksel ifadeleri dolayısıyla kimyasal bağ enerjileri, elektronik konfigürasyonları, elektronik yük dağılımları ve bağ mertebeleri birbirinden oldukça farklı bulunabilmektedir. Maleik asit ile Fümarik asit kimyasal olarak birbirinin izomeri olduğu halde, kimyasal anlamda kararsızlık dereceleri irdelenirse molekül sel simetri elemanlarının azlığı nedeniyle Eşitlik-2.37 gereği maleik asitin konformasyonel potansiyel enerjisinin daha yüksek dolayısıyla kararsızlığının fazla olduğu anlaşılmaktadır. Cis-izomer yapısını benimsemiş dikarboksilli asit yapısındaki maleik asitin, 1 mol su kaybetmesiyle ortaya çıkan maleik anhidritin kimyasal kararsızlığının ise,  $E_R$  rezonans enerjilerinin karşılaştırılması sonucu daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Nitekim maleik anhidritin ve fümarik asitin kimyasal kararsızlıkları üzerinde etkili olan  $E_R$  büyüklükleri sırasıyla 2.254 $\beta$  ve 4.826 $\beta$  şeklinde belirlenmiştir. Bu büyüklükler göstermektedir ki, fümarik asit molekülü bulunduğu molekül sel yapı çerçevesinde, gerek elektronik ve gerekse konformasyonel yapısı (trans izomeri) gereği oldukça kararludur ve yeni kimyasal bir reaksiyona girme isteği oldukça düşüktür. Diğer taraftan Eşitlik 2.67 uyarınca net elektronik yük yoğunlukları ve bunların simetri merkezi durumundaki atoma oranla uzaklıkları göz önüne alınarak  $\mu$  dipolmomenti büyüklükleri karşılaştırıldığında, fiziksel olarak dipolmoment  $\mu$  değerinin vektörel nitelikte olması ve fümarik asit molekülünün simetri merkezi elemanına sahip olması nedeniyle dipolmomenti değerinin sıfıra oldukça yakın olduğu yapılan molekül sel analiz hesaplarıyla anlaşılmıştır. Bu nedenle fümarik asitin kimyasal reaktivitesinin, yukarıda rezonans enerjilerinin karşılaştırılmasıyla varılan sonucu destekler biçimde daha düşük düzeyde olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çünkü rezonans enerjisi yanında, sistemin elektronik ve geometrik yapısını özetleyen dipolmoment büyüklüğü de molekül sel kararlılık için önemli bir kıstas durumdadır (Riande, 1977).

Stiren, vinilasetat ve bütillakrilat monomerlerinin polimerleşme reaksiyonlarındaki etkinlikleri de molekül sel yapılarıyla ilgili olarak gerçekleştirdiğimiz H.M.O. analiz sonuçlarıyla tahmin edilebilmiş ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldıklarında, teori ve deneysel sonuçların paralellik içinde oldukları görülmüştür. Nitekim rezonans enerjisinin büyüklüğü oranında, monomerin

kendi molekülleriyle n. mertebeden homopolimer verme eğiliminin düşük olması dolayısıyla reaksiyonun başlangıç kazanabilmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin o oranda yüksek olması gerektiği düşünülerek (Tatsumoto et al., 1972) beş monomeri içeren aşağıdaki fonksiyonel değişim elde edilmiştir.

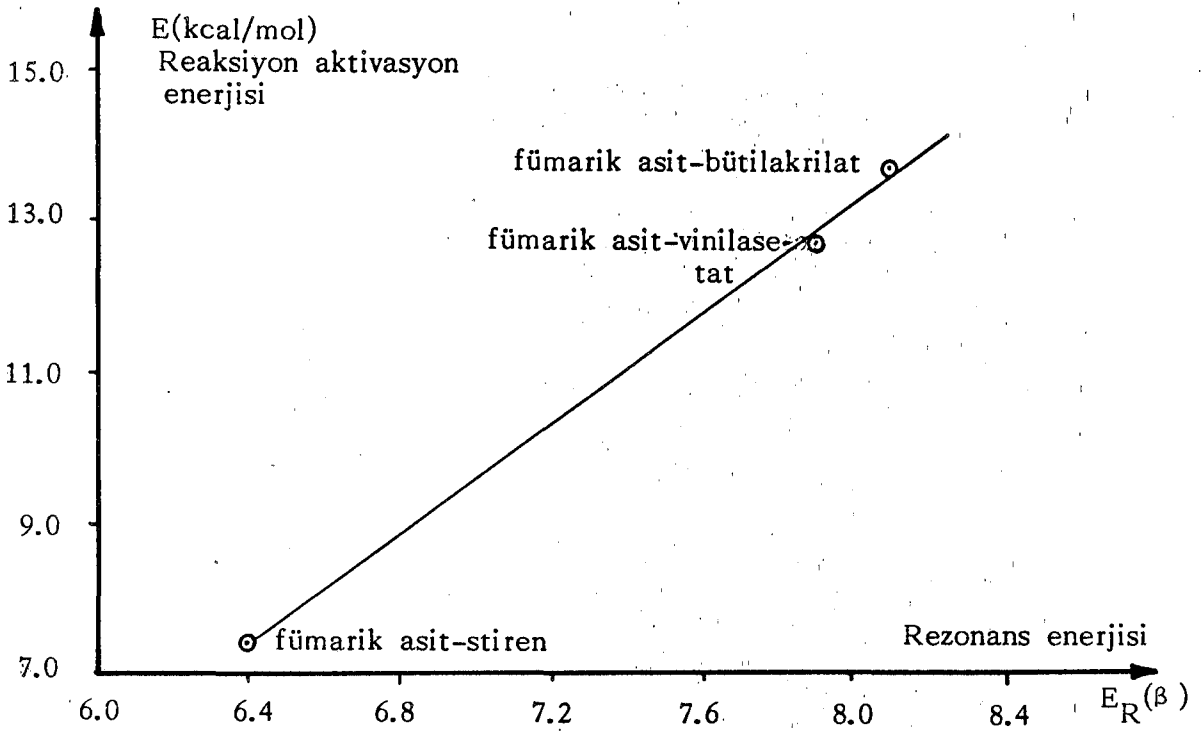


Şekil 4.1. Monomerlerin homopolimer reaksiyonlarıyla ilgili olarak, Arrhenius bölgesinde elde edilen deneysel E aktivasyon enerjileri ile, H.M.O. analizi sonucunda belirlenen  $E_R$  rezonans enerjileri arasındaki değişim eğrisi,  $E = f(E_R)$ .

Genel olarak fizikokimyasal özelliklerini incelediğimiz 5 ayrı monomerin öncelikle homopolimer vermelerindeki ilk adım dolayısıyla dimer yapıları daha sonra ayrıca stiren, vinilasetat ve bütilakrilat monomerlerinin fümarik asit monomerleri karşısında verebildikleri -AB- görünümündeki kopolimer birimleriyle ilgili H.M.O. analizleri yapılmış ve polimerleşme zinciri devam ettikçe, monomer basamağına oranla  $E_R$  rezonans enerji değerlerinin arttığı dolayısıyla kararsızlığın azalacağı ve belli zincir uzunluğundan sonra da reaksiyonun duracağı anlaşılmıştır. Bölüm 3.2.1. ve 3.2.2. de verilen sonuçlardan izlenebileceği gibi örneğin vinilasetat monomeri için  $E_R = 2.550\beta$  iken, vinilasetat dimeri -AA- için  $E_R = 5.762\beta$  olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde fümarik asitin monomer yapısına ait  $E_R = 4.826\beta$  iken, -AA- dimerine ait rezonans enerjisi ise  $E_R = 9.764\beta$  olarak hesaplanmıştır. Bu durum, vinilasetat

molekülünün dimer yapıda monomer yapıya oranla kimyasal kararlılığının daha arttığı ya da kimyasal reaktivitesinin monomer yapısına oranla azaldığını göstermektedir. Tüm monomerler için aynı yönde eğilim geçerli olmaktadır. Bu sonuçlar Şekil 2.5 de gözlemlendiği gibi, "Elektronik enerji düzeyleri polimer zincirinin uzamasıyla, birbirine yaklaşmaktadır." şeklindeki ilkeye tamamen uygun düşmektedir.

Deneysel olarak, fümariik asit ile diğer üç monomerin daha önce belirtilen fiziksel ortamlardaki ideal reaksiyon sıcaklığı civarında, 4 °C'lik artışlarla en az üç farklı sıcaklık noktasındaki  $k_p$  kopolimerleşme hız sabitleri kullanılarak, doğrusal değişim bölgesinde  $E = -RT^2(d \ln k_p / dT)$  ifadesine göre  $E$  aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Bu enerji büyüklükleriyle, -AB- yapısındaki, fümariik asit-diğer monomer zincir birimi için hesaplanan  $E_R$  rezonans enerjisi arasındaki ilgi de teoriyle deneyi uyumlu kılan doğrusal değişim yapısıyla elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Fümariik asit-diğer monomer yapısındaki zincir biriminin  $E_R$  rezonans enerjileriyle, üç ayrı kopolimer reaksiyonun  $E$  aktivasyon enerjisi arasındaki değişim.

Monomer moleküllerinden bütülaakrilat, vinilasetat, maleik anhidrit ve fümariik asit molekülleri incelendiğinde, - C = O karbonil gurubunun ortak fonksiyonel grup olduğu ve klasik organik kimya görüşünün aksine bu atomik grubun bağ mertebesi  $P_{rs}$  dolayısıyla bağ uzunluğu ve bağ enerjilerinin monomerlerin herbirinde farklı olması nedeniyle, Eşitlik-2.66 uyarınca elektronik bağ + elektromanyetik dalga etkileşimi anında ortaya çıkacak  $\Delta\mu$  dipolmomenti farkı aynı - C = O grubu için değişik monomerlerde farklılıklar göstermekte ve I.R. spektrofotometresinde gözlenebilen gerilme-titreşim dalgasayısı değerlerinde de Bölüm 2.3.3. de anlatılan spektroskopik ilkeler uyarınca kaymalar ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan Şekil 2.9. da görülen spektrumlarda da, sönüm katsayısı dolayısıyla tüm spektroskopik yöntemlerde geçerli olmak üzere temel-uyarılmış hal arasındaki geçiş olasılığına bağımlı olarak değişimler ortaya çıkmaktadır. Şekil 3.27 ve Şekil 3.28 ile bunlara ait açıklamalar bu beklentimizi ve yorumumuzu doğrulamaktadır.

Monomerlerin birinci dereceden elektronik uyarılma enerjileri; kuantum kimyası ilkeleri uyarınca Eşitlik 2.36 da verilen tanıma göre, elektron içeren en yüksek enerji düzeyli M.O.'den, elektron içermeyen en düşük enerji düzeyli antibağ M.O.'e bir elektronun geçebilmesi için verilmesi gereken enerji olarak tanımladığımızdan, birbirine kimyasal yönden yakın olan moleküllerde bile M.O. enerji düzeyleri farklı olduğundan, elektronik uyarılmaların farklı dalgaboylarındaki U.V.+görünür bölgede gerçekleşmesi doğaldır (Farrel, 1985). İncelediğimiz monomerlerde, oksijen değişik türden kimyasal bağları yanında, n-tipi elektron çiftlerinin de içeriilmesi nedeniyle, elektronik uyarılmalar  $n \rightarrow \pi^*$  şeklinde gerçekleşmiş bu nedenle deneysel olarak dalgaboyları oldukça yüksek değerlerde bulunmuştur.

Monomer moleküllerinin çözelti ortamındaki fiziksel kuvvetlerden etkilene derecesini minimuma indirmek üzere, çok seyreltik konsantrasyonlardaki çözeltileriyle Şekil 3.31 ve 3.32 deki değişim eğrilerinde gözlendiği gibi, I.R. spektrofotometrik ölçümlerde  $\nu = f(P_{rs})$  ve U.V.+görünür bölge ölçümlerinde de  $\lambda_{max.} = f(E_{tranz.})$  fonksiyonel ilişkisinin varlığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar; kuantum kimyası ilkelerinin, klasik mekaniğe oranla molekölün temel mikroskopik özelliklerini daha iyi açıklayabilmesinin göstergesidir.

Monomerlerin H.M.O. yöntemi uyarınca değişik ve benzer atomik gruplarının farklı  $ED_r$  dolayısıyla  $q_r$  büyüklüklerine sahip oldukları Bölüm 3.2.1. ve 3.2.2. de yer alan çizelgelerden gözlenmektedir. Örneğin maleik anhidrit için Çizelge 3.3 de temel elektronik durumda moleköl modeline göre 4. ve 7.



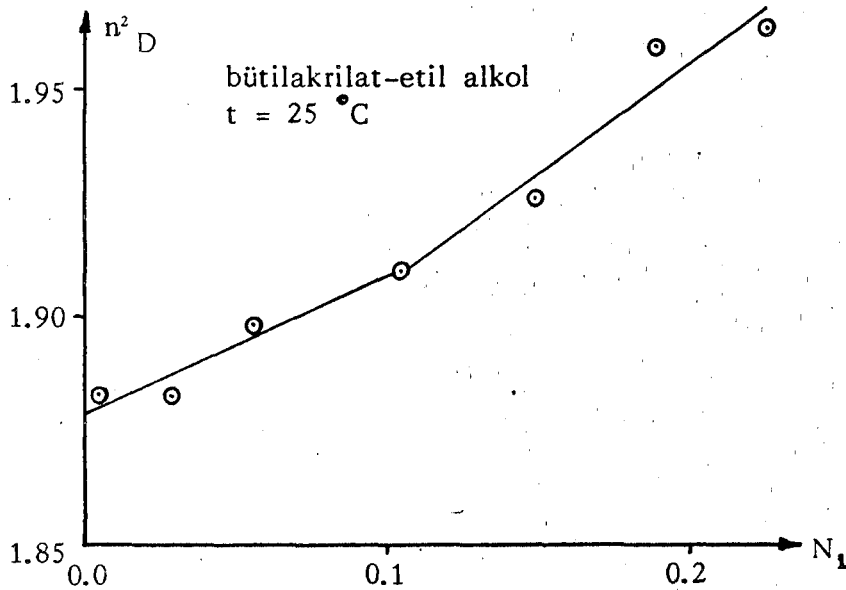
atomlar - C = O gruplarındaki oksijen atomlarına karşı gelmekte ve  $q_r$  değerleri birbirine eşit ve  $-0.2191(e)$  büyüklüğünde bulunmuştur. Esasen maleik anhidrit sulu çözelti ortamında belirli bir fiziksel denge sabitine bağımlı olarak kısmen maleik aside dönüşebilmektedir. Fakat anhidrit yapısını koruyan moleküllerin, çözelti içinde kısmen pozitif yüklü diğer molekül gruplarıyla etkileşim yapan kesimleri yukarıda sözünü ettiğimiz oksijen atomik gruplarıyla mümkün olabilmektedir. Diğer taraftan, örneğin vinilasetat molekülündeki 5. atom da yukarıda sözü edilen - C = O grubundaki oksijen atomuna karşı gelmektedir. Vinilasetattaki O atomunun Çizelge 3.7 de verilen  $ED_r$  büyüklüğünden hareket edilerek  $q_r$  net elektronik yük büyüklüğü hesaplanırsa  $-0.2449(e)$  elektron yükü biriminde hesaplanabilmektedir. Bu iki büyüklük karşılaştırılırsa, çözelti içinde aynı pozitif grupla etkileşme şansı, Eşitlik 2.68 uyarınca maleik anhidrite oranla vinilasetatta daha yüksek olması gerektiği anlaşılmaktadır (Miller, 1957). Daha geniş anlamıyla, moleküller arasındaki etkileşimler benzer atomik gruplar vasıtasıyla gerçekleşse bile,  $q_r$  değerlerindeki farklılıklar ve çok sayıdaki atomik grup benzer fiziksel etkileşimlerle devreye girerek, toplam fiziksel etkileşimin derecesini değiştirebilmektedir. Ancak  $q_r$  büyüklüğü, etkileşim kuvveti için gerekli parametre olmakla birlikte, dipolmomenti belirleyici ve Çizelge 2.3 de yer alan küresellikten sapmayı derecelendiren geometrik parametreler de oldukça önemlidir (Deally and Vu, 1978; Umstaetter, 1952).

Monomerlerin çözelti içindeki fiziksel etkileşimlerine bağımlı olarak gösterdiği termodinamiksel davranışlar, moleküllerin sahip olduğu temel fizikokimyasal özelliklerini de tedirgin (pertürbe) etmektedir. Nitekim çözeltide monomer konsantrasyonu arttıkça, fiziksel etkileşimler gerek nitel ve gerekse nicel olarak artmakta ve çözeltide yeni bir termodinamik dengenin kurulmasına neden olmaktadır (Nakajima et al., 1966). Böyle bir ortamda, aynı monomerin incelenen atomik grubuna ilişkin gerilme-titreşim dalgasayısı, konsantrasyonla etkilenecek birkaç  $cm^{-1}$  mertebesinde kayma yapabilmektedir. Diğer taraftan Lambert-Beer yasası uyarınca elektronik uyarılma maksimum dalgaboylarında,  $\% A = f(C)$  değişim ifadeleri Çizelge 3.29'da görüldüğü gibi doğrusallıktan sapma göstermekte ve C ye göre polinomial yapıyı almaktadır. Aynı fonksiyonel değişimler, Şekil 3.30 da görüldüğü gibi belirli bir konsantrasyon değerinden sonra eğrisel yapıya dönüşmektedir.

Monomer çözeltilerinde, çözücü-çözünen arasındaki etkileşimlerin varlığı; spektroskopik yöntemler dışında yoğunluk, viskozite ve kırma indisi ölç-

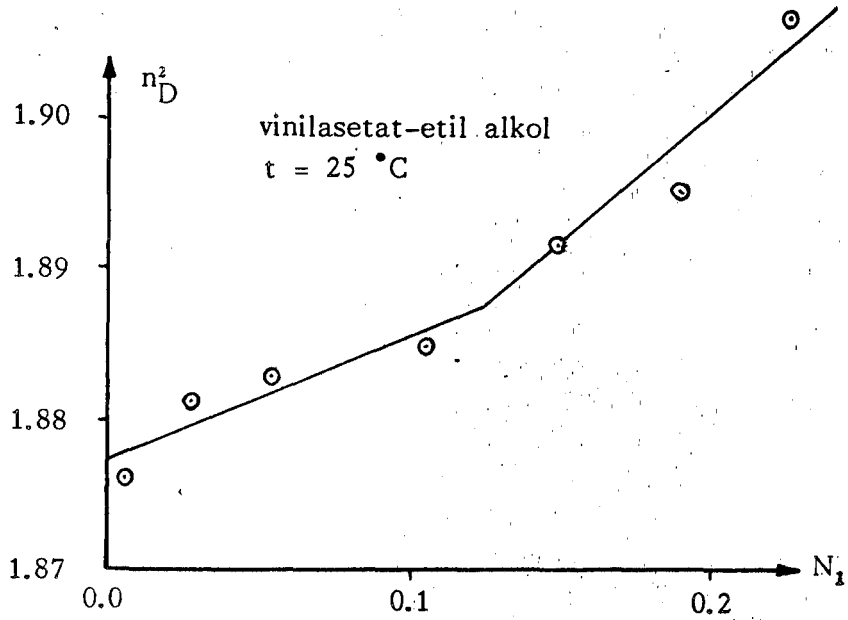
çümleri yardımıyla da doğrulanabilmektedir. Bölüm 3.3 deki çizelgelerde verilen sonuçlardan görüldüğü gibi, çözeltilerde ortaya çıkan fiziksel etkileşim kuvvetleri her üç temel fizikokimyasal yöntemle de incelenebilmektedir. Ne var ki aynı monomer çözeltisinin ortaya koyduğu fiziksel etkileşim kuvvetlerinde, yöntemlerin duyarlılığı aynı değildir. Fiziksel etkileşimlerin bazı türleri de, molekülsel yapıdaki elektronik yük yoğunluğuna da bağımlı olarak, çözünenin belirli mol kesri  $N_1$  değerinden sonra deneysel olarak gözlenebilmektedir (Lawrance, 1972).

Aşağıdaki şekiller,  $n_D^2$  kırma indisi yöntemiyle fiziksel etkileşimlerin ortaya çıkabildiği  $N_1$  değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.3. Bütalakrilat-etil alkol arasındaki fiziksel etkileşimin  $n_D^2 = f(N_1)$  değişim eğrisinden gözlenmesi.

Şekil 4.3. ve Şekil 4.4; fiziksel etkileşimlerin  $n_D^2$  ekseninde net olarak gözlenebilmesini sağlamak üzere ayrı şekiller halinde verilmiştir. Etil alkol çözüneni aynı kalmak kaydıyla 25 °C da bütalakrilat monomerinin molekülsel etkileşimi, vinilasetatın etkileşimine oranla daha düşük  $N_1$  mol kesrinde nitelik değiştirebilmektedir. Yazım hacmini genişletmemek amacıyla vermediğimiz ve aynı sıcaklıkta stiren-etil alkol çözelti sistemi için elde ettiğimiz  $n_D^2 = f(N_1)$  değişim eğrisinde,  $N_1$  mol kesrinin tüm değişim aralığındaki fiziksel etkileşim tabiatının aynı kalması nedeniyle doğrusal yapı korunmuştur.



Şekil 4.4. Vinilasetat-etil alkol arasındaki fiziksel etkileşmenin  $n_D^2 = f(N_1)$  değişim eğrisinden gözlenmesi.

Diğer taraftan stiren-etil alkol sistemindeki  $n_D^2 = f(N_1)$  değişiminin eğimi diğer iki sisteme oranla düşüktür. Bunun nedeni de stiren monomerinde, diğer iki monomere oranla etil alkol çözgeniyle Eşitlik 2.68 e uygun olarak dipol-dipol etkileşimi veya belirli konsantrasyondan sonra hidrojen bağı verme özelliğinin olmamasıdır. Çünkü stiren molekülündeki atomik grupların  $q_r$  değerleri, bünyelerinde elektron çifti içermemesi nedeniyle çok yüksek değildir. Böylece molekül dönme ve öteleme hareket serbestlik dereceleri kısıtlanmamıştır (Fury and Jonas, 1976).

Bölüm 3.3. de, monomer çözeltilerinin genel fizikokimyasal özellikleriyle ilgili olarak  $\eta = f(C)$ ,  $\rho = f(C)$  ve  $n_D = f(C)$  fonksiyonel değişim doğrusal regresyon ifadeleri incelendiğinde, tümünün ideal çözelti değil, birbirinden farklı termodinamiksel parametrele sahip gerçek çözeltiler olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen doğrusal regresyon modelleri, genellikle ikinci dereceden polinomial ifadeler olup uyumluluk derecelerini belirleyen  $R^2$  regresyon katsayıları da oldukça yüksek ve tatmin edicidir. Aynı fizikokimyasal büyüklüklerin sıcaklığa bağımlı deneysel sonuçlarına dayalı olarak elde edilen ifadeleri de  $t^\circ$  sıcaklığına göre ikinci dereceden polinomlar şeklindedir. C konsantrasyon değişkeninde olduğu gibi,  $t^\circ$  sıcaklık değişkeni ile de molekül sisteme ait toplam dalga fonksiyonu tedirgin edilebilmekte ve elektronik temel durum yeni konfigürasyona geçerek monomer çözeltisinin niteliğini değiştirebilmektedir. Böylece monomerler arasındaki en küçük süstitüent farkı bile, çözeltinin oluşumu ile ilgili  $\Delta F^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  ve  $\Delta S^\ddagger$  temel termodinamik parametrelerde etkili olabilmektedir (Johnson, 1973). Nitekim Bölüm 3.3

deki çizelge ve örnek olarak verilen bazı şekiller, çözelti sisteminin fiziko-kimyasal özellikleri üzerinde monomer, çözügen, sıcaklık ve konsantrasyon gibi temel değişkenlerin çok önemli olduğunu ve bu fazla sayıdaki değişkenin, her çözelti sistemini birbirinden farklı niteliğe sokabildiğini göstermektedir (Lawrance, 1972).

Çözelti termodinamiğini incelemeye, duyarlılık bakımından temel fiziko-kimyasal özelliklerin başında viskozimetrik ölçümler gelmektedir. Moleküler sistemlerin çözelti ortamlarındaki öteleme hareketlerinin niteliğini belirleyen bu tür ölçümlerle, reaksiyon hızının büyüklüğü üzerinde de fikir yürütülebilmektedir (Raymond, 1968). Şekil 3.28 de verilen değişik monomer çözeltilerin, akışkanlıklarıyla ilgili termodinamik parametrelere bakıldığında, Eşitlik 3.1 uyarınca C konsantrasyon büyüklüğünün molar hacim  $\bar{V}$  yanında, üç ayrı termodinamik büyüklüğü de etkilediği görülmektedir.  $\Delta H^\ddagger$  daha doğrusu  $\Delta F^\ddagger$  parametrelerinin büyüklüğü ölçüsünde, akışkanın viskozitesi artış göstermekte diğer bir anlatımla moleküldeki fiziksel etkileşimler önemli duruma geçerek gözlenir mol hacim artmaktadır. Bu sonuç moleküler taneciklerin çözelti içindeki öteleme hareketlerini azaltarak, Eşitlik 2.139 ve 2.141 uyarınca reaksiyon hızını düşürücü etkisi yapmaktadır (Westmeier, 1976). İlgili çizelge kontrol edildiğinde aynı etil alkol çözügeninde vinilasetat ve bütilakrilat moleküllerinde etkileşim yapmada etkili oksijen atomlarının bağ yapısı çok yakın olduğu için, akışkanlık aktivasyon seberst enerji büyüklüğü  $\Delta F^\ddagger$  de iki molekül için birbirine çok yakın bulunmuştur. Bu sonuçlar göstermektedir ki, polimer sistemlerde elektronik konfigürasyon, M.O. dalga fonksiyonları ve geometrik konformasyon fizikokimyasal özellikleri belirleyici temel etmenlerdir (Radriguez, 1983; Lohse and Batzer, 1979).

Monomerlerin polimerleşme reaksiyon türleri aynı kalsa bile sıcaklık, konsantrasyon ve çözügene bağımlı olarak, gerek reaksiyon hız sabiti  $k_p$  ve gerekse ürün durumundaki polimerin mol tartısında gözlenen geniş dağılım aralığının temel nedeni ortamdaki fiziksel etkileşimlerdeki nitel ve nicel değişikliklerin zenginliğidir (Campbell and Anand, 1972). Diğer bir anlatımla, polimerleşme reaksiyonlarının tekrar edilebilirlik özellikleri (reproducibility) düşüktür (Hölscher, 1969).

Çalışmamızda homopolimerleşme ve kopolimerleşme reaksiyonları; radikal türü polimerleşmeye uygun olarak farklı peroksidisülfat miktarları ile geniş sıcaklık bölgesinde tetrarlanarak en uygun koşullar araştırılmıştır (Otto, 1987). Polimerleşme reaksiyon aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde; döner

viskozimetre ölçümlerinin duyarlılığı ölçüsündeki sıcaklık farkları gözetilerek, anlamsız şekilde reaktördeki buhar fazının monomerce zenginleştirilerek reaksiyon hızını yanıtıcı etkisi önlenmiştir. Gerek aktivatör ve gerekse sıcaklık artışı, belirli bir düzeye kadar reaksiyon hızını arttırmış fakat daha sonra temel reaksiyon kinetiği ve reaksiyon ortamındaki faz dengeleri nedeniyle duraklama söz konusu olmuştur (Özdemir and Pulat, 1983; Worsfold and Bywater, 1957).

Eş fiziksel çözelti ortamlarında, homopolimer reaksiyon aktivasyon enerjileri daha düşük olmakla birlikte kullandığımız emülgatörün reaksiyon ortamında negatif işaretli solvasyon enerjisine sahip olması, kopolimerleşme reaksiyonlarına ait aktivasyon enerjilerini de belli ölçüde değiştirmiştir (Schildknecht, 1958; Nakajima and Sakurada, 1977). Ne var ki ön deneyler sonucu kolloidal kimyası ilkeleri uyarınca belirlediğimiz non-iyonik nitelikli emülgatörlerde etilen oksit grubu sayısı değiştikçe, monomerlerle verdiği solvasyon enerjisi de farklılık gösterebilmiş dolayısıyla reaksiyon aktivasyon enerjisi de o oranda düşürülebilmıştır.

Elde ettiğimiz kopolimerlerin çözelti ortamından kurtarılarak alışılagelmiş yöntemlerle yapılan uç grup analizi ve I.R. spektrumları sonucu, maleik anhidritin çözeltideki izomerleşme dengesine rağmen, istatistiksel olarak fumarik asite oranla daha fazla polimerleşmeye katılım gösterdiği anlaşılmıştır. Bu oran, kopolimerdeki diğer monomere de bağlı olmak kaydıyla, maleik anhidritte mol sayısı cinsinden 1/13 ile 1/17 arasında değişirken, fumarik asitte 1/18 ile 1/21 aralığında tespit edilmiştir. Bulunan bu sonuçlar, monomerlerle ilgili belirlediğimiz molekül analiz sonuçlarıyla uyumludur. Zaten maleik anhidritin polimer kimyası deyimiyle  $r_1$  reaktiflik parametresi, değişik ortamlarda fumarik asitinkine oranla daha yüksektir (Hölscher, 1969). Ortaya çıkan kopolimerler, muhtemelen rastgele kopolimerlerdir. Kesin zincir düzeni ve konformasyonu ancak ışık saçılımı ya da X-ışınları difraksiyonu yöntemiyle aydınlatılabilir.

Mol tartısı tayinleri özellikle yöntemin ve aygıtın duyarlılığı ölçüsünde  $M_n \leq 30.000$  g sınıрыyla gerçekleştirilmiş ve tümü için tekrarlanarak standart hata sınırları belirlenebilmiştir. Çizelge 3.32 irdelendiğinde genel olarak mol tartıları ile monomerlerin kimyasal kararlılıkları arasında negatif bir korelasyon saptanabilmiştir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akova, G., 1988; Dünyada ve Bizde Polimer, Plastik ve Kauçuk, 1, 1-3.
- Allein, P.E.M. and Patrick, C.R., 1974, Kinetics Mechanism of Polymerizations, John Wiley, New-York, 380 p.
- Apostolopoulos, M., Morcellet, M. and Locheux, C., 1982, Polymer-Solvent Interactions in Mixed Solvents, Makromol. Chem., 183, 1293-1301.
- Asbrink, J.L., Fridh, C. and Lindholm, E., 1977, HAM/3, Semi-Empirical M.O. Theory I, Chemical Physics Letters, 3,2, 25-31.
- Asbrinks, L. Fridh, C. and Lindholm, E., 1978, Electronic Structure of TCNQ, International Journal of Quantum Chemistry, Vol.XIII, 331-347.
- Baker, İ., Baysal, B. ve Erman, B., 1986, Polimer İstatistiğinde Zincir -Çözücü Etkileşmesi, Kimyasal Fizik Simpozyumu, 1-2 mayıs, Boğaziçi Üniv., İstanbul, 48-51.
- Banwell, C.N., 1983, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Mc Graw-Hill Book Company, London, 388 p.
- Baysal, B., 1981, Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 366 s.
- Bedeaux, D., Kapral, R. and Mazur, P., 1977, The Effective Shear Viscosity of a Uniform Suspension of Spheres, Physica, 88A, 88-121.
- Bellamy, J.L., 1966, The Infrared Spectra of Complex Molecules, John-Wiley and Sons Inc., New-York, 423 p.
- Bergmann, E.D. et Fischer, E., 1950, Fulvène et Ethylènes Thermochromes, Deuxième Partie, Bull. Soc. Chimiques, 1, 1084-1091.
- Bixon, M., 1977, The Intrinsic Viscosity of Dilute Polymer Solutions, Journal Chem. Physics, 66, 12, 5500-5508.
- Brown, C.P. and Mathieson, A.R., 1958, The Kinetics of Catalytic Polymerisation, Polymerisation of  $\alpha$ -Methylstyrene Catalysed by the Chloroacetic Acids, Journal Chem. Soc., 3345-3454.
- Caffery, M.E., 1970, Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry, Mc Graw-Hill Book Company, Chap. 2, 25-43 p.
- Campbell, A.N. and Anad, S.C., 1972, Densities, Excess Volumes, Surface Tensions, Viscosities and Dielectric Constants, Canadian Journal Of Chemistry, 50, 8, 1109-1114.
- Cavallito, V.J., 1973, Structure-Activity, Pergamon Press, New-York, 327 p.
- Cebe, M., 1981, Kolloidal Sistemlerin Fizikokimyasal Analizi, Ege Üniv. Kimya Fak. Yayını, 22, 209 s.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cebe, M. and Altınata, A., 1983, Determination of Intermoleculare Interactions in Solutions by Measurements of Refractive Indices, E.Ü. Faculty of Science Journal, Series A, VI, 1, 77-86 p.
- Christensen, R.M., 1978, A Note On Entropy Effects in Polymeric Fluids, Journal of Newtonien Fluid Mechanics, 3, 197-201.
- Clark, R.J.H. and Hester, R.E., 1985, Advances In Infrared and Raman Spectroscopy, John Wiley and Sons, New-York, 360 p.
- Cogswell, F.N. and Mc Gowan, J.C., 1972, The Effects of Pressure and Temperature Upon the Viscosities of Liquids With Special Reference to Polymeric Liquids, Br. Polymer Journal, 4, 183-198.
- Coulson, C.A., 1949, Liaisons Localisées Et Non Localisées, Journal. Chimic Physique, 46, 198-211.
- Daudel, R., Pullman, A. and Salem, R., 1981, Quantum Theory of Chemical Reactions, Reidel Company, Boston, 325 p.
- Daudey, J.P., 1972, Detailed Recommandation and Analysis of The Program PCILO, Laboratoire de Chimie Quantique, L'Institut de Biologie Physico-Chimique, L'Université de Paris VI, 41 p.
- Demirayak, Ş. and Öğretir, C., 1986, Benzimidazole Studies V. Synthesis and Proton-Gain, Proton-Loss Behaviours of Some Diimidazoles and Their Hammett Relationships, Chim. Acta Turc., 14, 285-298.
- Deschamps, P., 1969, Les Méthodes Mathématiques En Chimie, masson, Paris, 427 p.
- Diner, S., Malrieu, J.P. and Claverie, P., 1969, The Perturbation Calculations of The Ground State Energy, Theoret. Chim. Acta., 13, 1, 1-17 p.
- Diner, S., Malrieu, J. and Gilbert, M., 1969, Energy Up To The Third Order In The Zero-Differential Overlap Approximation, Theoret. Chim. Acta. 15, 100-110 p.
- Deally, J.M. and Vu, T.K.P., 1978, The Weissenberg Effect in Molten Polymers, 3, 2, 127-140.
- Doggett, G., 1972, The International Encyclopedia Of Physical Chemistry and Chemical Physics, Pergamon Press, New-York, 172 p.
- Dostoli, F.R., 1969, On Comparison Of Interaction Of A Bitter-Sensitive Protein From Porcine Tongues With Human Taste Thresholds, Nature, 223, 524-525.
- Dyer, J.R., 1969, Applications Of Absorption Spectroscopy Of Organic Compounds, Prentice Hall, 147 p.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Elias, H.G., 1968, Die Structur Vernetzter Polymerer, *Chimia*, 22, 101-112.
- Elias, H.G., Bareis, R. and Watterson, J.G., 1973, Mittelwerte des Moleculargewichtes und Anderer Eigenschaften, *Adv. Polymer Sci.* 11, 111-119.
- Elias, H.G., 1975, Polymolecularity and Polydispersity In Molecular Weight Determinations, *Pure Appl. Chem.*, 43, 2, 115-121.
- Ewing, G.W., 1975, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Mc Graw Hill Book Company, New-York, 529 p.
- Farrell, J.J., 1985, The Absorbsiun Spectra Of A Series Conjugated Dyes, *J. Chem, Education* 62, 4, 351-352.
- Farrington, D., Williams, J.W. and Bender, P., 1970, *Experimental Physical Chemistry*, Mc Graw-Hill, London, 655 p.
- Ferguson, N.L., 1969, *The Modern Structural Theory of Organic Chemistry*, Prentice Hall, New-Delhi, 600 p.
- Frost, A.A. et Pearson, R.G., 1953, *Kinetics and Machanism*, John Wiley et Sons, 382 p.
- Fury, M. and Jonas, J., 1976, Molecular Reorientation and Shear Viscosity in Dense Liquides, *J. Chem. Phys.*, 65, 6, 2207-2210.
- Garmon, R.G., 1975, End Group Determinations, *Techn. Methods Polym. Eval.* 4, 1, 31 p.
- Gennes, P.G., 1977, Origin of Internal Viscosities In Dilute Polymer Solutions, *Journal Chem. Phys.*, 66, 12, 5825-5826.
- Gimblett, F.G.R., 1973, *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworths, London, 28 p.
- Goldammer, E.V. and Hertz, H.G., 1970, Molecular Motion and Structure Of Aqueous Mixtures With Nonelectrolytes As Studied by Nuclear Magnetic Relaxation Methods, *Journal Of Physical Chemistry*, 74, 21, 3734-3755.
- Hameka, F.H., 1981, *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons, New-York, 386 p.
- Handbook of Chemistry and physics.*, 1975, CRC Press, Ohio, 55<sup>th</sup> Press.
- Hölscher, F., 1969, *Dispersionen Synthetischer Hochpolymerer*, Springer-Verlag, Heidelberg, 182 p.
- Johnson, C.D., 1973, *The Hammett Equation*, cambridge Universty Press, London, 191 p.
- Johnson, L.N., 1966, The Crystal Structure Of N-Acetyl- $\alpha$ -D-Glucosamine, *Acta Cryst.*, 21, 6, 885-891.
- Joly, M., 1963, *Viscosimétrie des Solutions Macromoléculaires et Micellaires Diluées Dans Technique de Laboratoire*, Vol.I, Massan, Paris, 83 p.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jordan, F., Gilbert, M. and Pincelli, U., 1969, Stability Of the Perturbation Energies With Respect to Bond Hybridization and Polarity, *Theoret. Chim. Acta*, 15, 211-219.
- Josien, M.L., 1966, Les Fondements Théorique des Recherches Sur les Actions Intermoléculaire, CNRS, Paris, 335 p.
- Julg, A., 1967, *Chimie Quantique*, Dunod, Paris, 444 p.
- Kauzmann, W., 1957, *Quantum Chemistry*, Acedemic Press Inc., New-York, 744 p.
- Kier, L.B., 1971, *Molecular Orbital Theory in Drug Research*, Academic Press, New-York, 258 p.
- Kier, L.B., 1970, *Molecular Orbital Studies in Chemical Pharmacology*, Springer-Verlag, Heidelberg, 290 p.
- Koçak, O. et Cebe, M., 1978, La Detérmination de La Durée de Relaxation et de Diversés Paramètres Thermodynamiques, *Chim. Acta Turc.*, 6, 3, 209-220.
- Kolditz, L., 1977, *Physikalische Methoden in der Chemie*, VEB Deutscher Verlag, Berlin, 326 p.
- Kruyt, H.R. and Overbeek, J.T., 1961, *Initiation a La Chimie Physique*, Chimie Colloidale, Masson, Paris, 236 p.
- Lawrance, L.C., 1972, The Local Viscosity Of Concentrated Poly- $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate Solutions as Measured by the Rotational Diffusion, *Chemica Scripta*, 2, 38-40.
- Lehrle, R.S., 1961, Ebulliometry to Polymer Solutions, *Progr. in High Polymers*, 1, 37-43 p.
- Levison, K.A. and Perkin, P.G., 1969, Inclusion Of 3d Orbitals in Calculations Involving Second Row Atoms, *Theoret. Chim. Acta(Berl.)*, 14, 206-211.
- Lohse, F. and Batzer, H., 1979, *Macromolecular Chemistry*, John Wiley and Sons, 927 p.
- Lumbroso, H., Pacault, A. et Pullman, B., 1949, Structure Electronique de Quelques Fulvénes, *Bull. Soc. Chimique*, 16, 34-36.
- Lyons, P.F. and Tobolsky, A.V., 1972 Suitability of Equation for Viscosity Correlation, *Polymer Letters*, 10, 455-450.
- Malrieu, J.P., Clacerie, P. and Diner, S., 1969, The Perturbation Calculation to  $\pi$ -Electron System, *Theoret. Chim. Acta*, 13, 18-45.
- Margenau, H. and Kestner, N.R., 1971, *Theory Of Intermolecular Forces*, Pergamon Press, New-York, 400 p.
- Mc Aloon, B.J. and Perkins, P.G., 1972, An SCF Study Of  $P_4O_6$  and  $P_4O_{10}$ , *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 24, 102-106.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Murrel, J.N., Kettle, S.F.A. and Tedder, J.M., 1978, John Wiley and Sons, New-York, 310 p.
- Nakajima, A., Fujimara, H., Hanada, F., 1966, Phose Relationships and Thermodynamic Interactions in Linear Polyethylene-Diluent Systems, 4, 507-518.
- Nakajima, A., Tanaka, S. and Hayaski, T., 1971, Chain Conformation of Polypeptide Copolymers, U.S.-Japan Seminar on Statutical Mechanics and Spectroscopy of Polymers, Massachusett, 2-6 August, 25-35 p.
- Nakajima, A. and Sakurada, I., 1977, Temperature Coefficient Of The Unperturbed Dimensions Of Polybutylmethocrylate, Polymer Letters, 15, 555-558.
- Nakamoto, K., 1963, infrared Spectra of Inorganic and Goordination Compounds, John, Wiley and Sons, New-York, 328 p.
- Otto, A.N., 1987, Römpps Chemic Lexikon, Keller Co., Stuttgart, 4083 p.
- Özdemir, E. and Pulat, E., 1983, Cationic Polymerization Of  $\alpha$ -Methyl Styrene Catalysed by Sulphuric Acid (1), Communication de la Faculté des Science de L'Université d'Ankara, Serie B, 60-67.
- Pacault, A., 1963, Thermodyno-mique Statistique, Masson, Paris, 358 p.
- Pannetier, G., 1962, Atomistique et Liaison Chimiques, Masson, Paris, 290 p.
- Pantoloni, D. and Dessen, P., 1968, Absorbance de  $\beta$ -Lactoglobuline-B en Solution Aqueuse a Différents pH, J. Chim. Phys., 65, 196-211.
- Pauling, L., and Wilson, E.B., 1935, Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill Book Company Inc., London, 320 p.
- Pauling, L., 1967, The Chemical Bond, Cornell Univ. Press, New-York, 267 p.
- Peebles, L.H., 1971, Molecular Weight Distributions in Polymers, Interscience, New-York, 275 p.
- Perahia, D., 1971, Etude Conformationnelle Théorique des Residus Amino-Acides Polaires, Thèse de Docteur Ingenieur, L'Université de Paris VII, III p.
- Pişkin, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, İstanbul, 199 s.
- Pullman, A., Berthier, G. et Pullman, B., 1948, Configuration Electronique Des Dérivés Quinodiméthaniques des Hydracarbures Aromatiques et des Biradicaux Correspondants, Soc. Chimique, 5. Série, 15, 450-463.
- Pullman, A., Berthier, G. et Pullman, B., 1960, Compléments Théorique Sur La Structure des Fulvéne en Relation avec Leur Moments Dipolaires et Leurs Spectres d'Absorption, Soc. Chim., 5, 17, 1097-1103.
- Pullman, B. et Pullman, A., 1952, Les Théories Eléctronique de la Chimie Organique, Masson, Paris, 643 p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Radom, L., Hehre, W.J. and Pople, J.A., 1971, Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure Of Organic Compounds, J. Am. Chem. Soc., 93, 2, 289-300.
- Radriguez, F., 1983, Principles Of Polymer Systems, Mc Graw Hill Book Company, London, 575 p.
- Raymond, H.E., 1968, The Reaction Rate Theory of Viscosity and Some Of Its Applications, J. Applied Physics, 9, 252-268.
- Riande, E., 1977, configurational Properties of Aromatic Polyesters, Journal of Polymer Science, 15, 1397-1407.
- Sadron, C., 1953, Méthodes Of Dekermining the Form and Dimension of Particules in Solution, Progress in Biophysics, 3, 237 p.
- Salem, L., 1966, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, W.A. Benjamin Inc., New-York, 576 p.
- Sandorfy, C., Vroelant, C. et Daudel, R., 1950, Comparasion des Méthodes Statiques et des Méthodes Dynamiques Pour La Prévision des Propriétés Chimiques des Molécules a Partir de Leurs Diagrammes Moléculaires, Bull. Soc. Chim., 5, 17, 304-311 p.
- Schildknecht, C.E., 1958, Advences in Ionic Polymerization of Vinly-Type Monomers, Endustrial and Engineering Chemistry, 50, 1, 108-114 p.
- Shoemaker, D.P. and Garland, C.W., 1962, Experiments in Physical Chemistry, Mc Graw Hill, New-York, 471 p.
- Silvestern, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, C.T., 1981, Spectrometric Identification Of Organic Compounds, John Wiley and Sons, New York, 442 p.
- Stevenson, D.P., and Hipple, J.A., 1942, Ionisation and Dissociation by Electron Impact, J. Am. Chem. Soc., 64, 1988 p.
- Stoddart, J.F., 1971, Stereochemistry of Carbohydrates, John Wiley and Sons, New-York, 249 p.
- Suckling, K.E. and Suckling C.J., 1980, The Molecular Approach to Biological Systems, Combridge University Press, London, 381 p.
- Tanford, C., 1967, Physical Chemistry Of Makromolecules, John Wiley and Sons Inc., London,
- Tatsumoto, N., Takayuki, S. and Tatsuya, Y., 1972, A Kinetic Study Of The Monomer-Dimer Reaction in Propionic Acid by Means Of Ultrasonic Absorption Measurements, Bulletin Of The Chem. Soc. Of Japan, 45, 10, 3096-3100.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Technical Information., 1982, Perkin-Elmer Limited, Infrared Spectrophotometers Operation's Manual, Beaconsfield, England, 120 p.
- Technische Hinweise., 1981, Osmometer für Chemie, TICO, 6070 Langen/  
Frankfurt, West Germany,
- Thomas, L.H., 1948, Viscosity and Molecular Association, Journal Chemical Society, 1345-1354.
- Tonnelat, J., 1973, Propriétés Hydrodynamiques et Optiques des Macromolécules Biologiques Solution, Vol. 2, Masson Paris, 365 p.
- Travaux Pratiques., 1972, Notice de Travaux Pratiques de Chimie Physique, Institute Chimie Physique, Université Paris VI, Paris, 88 p.
- Umstaetter, H., 1952, Viscosimetrie, Springer-Verlag, 152 p.
- Vij, J.K., Scaife, W.G. and Caldervood, J.H., 1978, The Pressure and Temperature Dependence Of The Statistic Permittivity and Density Of Heptanol Isomers, J. Appl. Phys., 11, 545-559 p.
- Volkenstein, M.V., 1963, Configurational Statistics Of Polymer Chains, Interscience-Wiley, New-York, 325 p.
- Wenzel, F., 1972, Polycrly Verbindungen, Ullmans, Verlag, 19, 1-31.
- Westmeier, S., 1976, Viskositaetsverhalten Binaerer Flüssiger Gemische, Z. Phys. Chemie, 257, 950-958.
- Williams, M.L., 1958, Free Volume Approach to Polystyrene Melt Viscosity, J. App. Phys. 29, 10, 1395-1398.
- Worsfold, D.J. and Bywater, S., 1957, Anionic Polymerization of  $\alpha$ -Methylstyrene, Journal of Polymer Science, XXVI, 299-304.
- Yang, J.T., 1961, The Viscosity of Macromolecules in Relation to Molecular Conformation., Adv. in Prot. Chem., 16, 323-329.
- Youmans, L.H., 1973, Statistics for Chemistry, Bell and Howell Company, Ohio, 176 p.
- Yüan, C.J., 1963, Determination Of Molecular Weights Of High Polymers, Manson, Jerusalem, 156 p.
- Querishi, T.M. and Haider, Z., 1967, Comparative Measurements of The Temperature Derivatives of Viscosity, Density and Refractive Index of Liquids and Solutions, Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research, 104, 231-269 p.
- Zimm, B.H. and Crothers, D.M., 1962, Simplified Rotating Cylinder Viscosimeter for DNA, Proc. National. Ac. Sci., 48, 905 p.