T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

p-FENİLEN DİAKRİLİK ASİT ESTERLERİ VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ

Goncagül BALASAR ÜNLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2007

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

p-FENİLEN DİAKRİLİK ASİT ESTERLERİ VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ

Goncagül BALASAR ÜNLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 15.01.2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
(Danışman)

Prof.Dr. Mehmet SEZGİN
(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Ahmet OKUDAN
(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

p-FENİLEN DİAKRİLİK ASİT ESTERLERİ VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ

Goncagül BALASAR ÜNLÜ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
2007, 53 Sayfa

Bu çalışmada, tereftalaldehit ve etilasetat kullanılarak Claisen Aldol Kondensasyon reaksiyonuna göre p-fenilen diakrilik asit dietil ester sentezlendi. Elde edilen esterin polimerleşmesi için farklı ve yeni yöntemler denendi. İlk olarak ester etil alkol-su karışımında, süspansiyon halde 250W'lık civa lambası ile ışınlandı. İkinci olarak katı halde bulunan esterin erime noktası üzerinde yaklaşık 100°C sıcaklıkta 250W'lık civa lambası kullanılarak 110 saat civarında polimerleşmesi sağlandı. Üçüncü olarak da katı halde bulunan esterin mikrodalga fırında polimeri elde edildi. Daha sonra asit, ester ve üç farklı metotla elde edilen polimerin adhezyon, korozyon kabiliyetleri ile termal özellikleri incelendi.

Elde edilen ester ve polimerlerin yapıları IR, 'H-NMR ve Elementel Analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Esterleşme, fotopolimerizasyon, korozyon, adhezyon, mikrodalga, termal analiz.

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE SYNTHESIS OF p-PHENYLENE DIACRILIC ACID ESTERS AND POLYMERS

Goncagül BALASAR ÜNLÜ

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisors: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

2007, 53 page

Jury:

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

Prof.Dr. Mehmet SEZGİN

Yrd.Doç.Dr. Ahmet OKUDAN

In this study, the p-phenylene diacrylic acid diethyl ester was synthesized according to Claisen Aldol Condensation reaction by using tereftalaldehyde. New and different methods were tried for the polymerization of the produced ester. Firstly, the above-mentioned ester was irradiated using mercury lamp (250W) in a mixture of ethyl alcohol and water as a suspension. Secondly, the ester was polymerized by irradiating mercury lamp (250W) at about 100 ^{o}C, a temperature above melting point of ester, for 110 hours. Third, polymer of solid-state ester was obtained in microwave oven. Finally, the corrosion and adhesion capabilities of acid, ester and polymers produced with three different methods were examined, and their thermal characteristics were determined.

The structures of the produced ester and polymers were clarified by using the IR, ’H-NMR and Elemental Analysis techniques.

Key Words: Esterification, photopolymerization, corrosion, adhesion, microwave, thermal analysis.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ yönetiminde hazırlanarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmalarım esnasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve her zaman destek olan sayın hocam Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve desteklerini gördüğüm Arş. Gör. İlkay ÖZAYTEKİN ve Arş. Gör. Önder ALICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışması esnasında bana destek veren eşim Hasan ÜNLÜ'ye ve tahsil hayatım boyunca her türlü fedakarlığı gösteren anneme, babama ve bütün kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Goncagül BALASAR ÜNLÜ

Konya–2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET……I

ABSTRACT……..……...II

ÖNSÖZ…….……III

İÇİNDEKİLER……IV

1.GİRİŞ……1

1.1. ESTERLER……..1

1.1.1. Esterleşme ve Ester Hidrolizine Etkiyen Faktörler…….2

1.1.2. Esterlerin Sınıflandırılması…….4

1.1.3. Esterlerin Kullanım Alanları……...6

1.2. POLİMERLER…….... 7

1.2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması……8

1.2.2. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri……...9

1.2.3. Polimerlerin Termal Özellikleri……10

1.2.4. Polimerik Koruyucu Kaplamalar……..13

1.3. POLİESTERLER……...16

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI……..21

2.1. Literatür Özetleri..……....21

2.2. Çalışmanın Amacı……....23

3. MATERYAL VE METOT……24

3.1. Kullanılan Maddeler……....24

3.2. Kullanılan Aletler……....24

4. DENEYSEL KISIM……..25

4.1. *p*-Fenilen Diakrilik Asit Sentezi……...25
4.2. *p*-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Sentezi……...25
4.3. *p*-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin Sentezi……...26
4.3.1. Süspansiyon Halinde Civa Lambası İle Polimer Eldesi [I]……..26
4.3.2. Katı Halde Civa Lambası İle Polimer Eldesi [II]…….……...27
4.3.3. Katı Halde Mikrodalga Etkisi ile Polimer Eldesi [III]……27
4.4. Adhezyon Kabiliyeti……28
4.5. Korozyona Karşı Dayanıklılık.……28
4.6. Molekül Ağırlıkları Tayini……...29

5. TARTIŞMA VE SONUÇ…….31

6. KAYNAKLAR……..38

EKLER…….41

1.GİRİŞ

1.1. ESTERLER

Esterler; genel olarak karboksilli asitlerin asidik bir ortamda alkollerle verdikleri bir kondensasyon reaksiyonu ürünüdür.

Esterler doğada çok bulunurlar. Genellikle hoş kokulu sıvı veya katı bileşikler olmakla beraber, gayet kötü kokulu olanları da vardır. Küçük moleküllü esterler, renksiz, sıvı, kokuları meyve kokularına benzer. Örneğin bütirik asidin etil esteri armut kokusundadır. Yüksek moleküllü olan esterlerin bazıları canlı organizmalarda ve bitkilerde bulunur. Örneğin yağlar ve mumlar birer esterdirler.

Esterleşme reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve soldan sağa olan yönü "esterleşme" sağdan sola olan yönü ise "ester hidroliz" reaksiyonudur.

$$R-COOH + R'-OH \rightleftharpoons R-COOR' + H_2O$$

Esterleşme reaksiyonu denge sabiti $K_e = \dfrac{[R-COOR'][H_2O]}{[R-COOH][R'-OH]}$

Hidroliz reaksiyonu denge sabiti ise, $K_h = 1/K_e$ olur.

K_e denge sabitinin değeri küçük moleküllü esterler için 1–10 arasındadır. Bununla beraber esterleşme reaksiyonlarından ester verimi genellikle düşüktür. Ester verimini artırmak için bazı çarelere başvurulur.

1. Reaksiyon sonunda meydana gelen su ortamdan uzaklaştırılabilir. Bunun için katalizör olarak kullanılabilen derişik sülfürik asit veya fosforik asidin biraz aşırısı alınarak su çekici özelliğinden yararlanılabilir.
2. Kullanılan karboksilik asit veya alkolün fiyatına ve miktarına göre biri diğerine nazaran fazla alınabilir.
3. Kaynama noktaları suya nazaran yüksek olan alkol ve karboksilli asitlerin esterleşmelerinde meydana gelen su damıtmayla uzaklaştırılabilir.

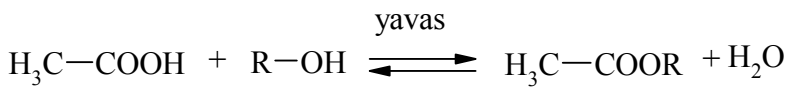
1.1.1. Esterleşme ve Ester Hidrolizine Etkiyen Faktörler

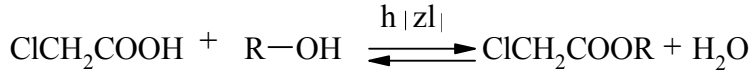
Esterleşme ve ester hidrolizi reaksiyon mekanizmalarında en yavaş basamak karboksilik aside veya estere bir proton bağlanmasıyla meydana gelen katyona alkol veya ester hidrolizi durumunda su molekülünün bağlanmasıdır. Yani reaksiyon hızını belirleyen ve ona hakim olan bu basamaktır. Esterleşme ve ester hidrolizi reaksiyonlarının hızına ve denge sabitine indüktif, rezonans ve sterik etki eder.

İndüktif Etki

Karboksilik asit molekülünde elektronegatif bir atom varsa bu indüktif etkiyle karboksilik asit grubunun merkezi karbon atomunu pozitifleştirir. Böylece alkolün bağlanması daha kolay olur, dolayısıyla reaksiyon hızı artar. Moleküldeki elektronegatif atom (-COOH) grubuna ne kadar yakınsa etki o kadar artar. Kısaca, indüktif etki esterleşme ve hidroliz hızını artırır. Örneğin; klor asetik asit, asetik asitten daha kolay esterleştirilebilir ve bunun esterleri de asetik asit esterlerinden daha kolay hidrolizleşebilir. Bunun sebebi monoklor asetik asitteki merkez karbon atomu klor atomu etkisiyle, asetik asite göre dipol-dipol etkisiyle daha çok pozitifleşmiştir.



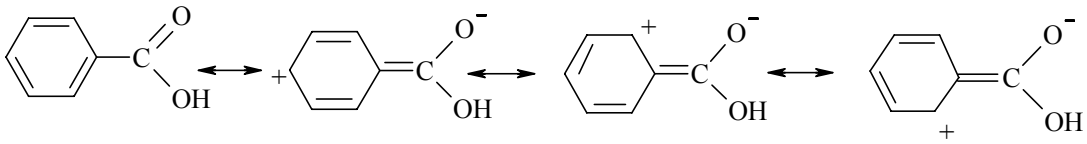




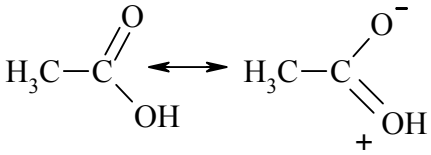
Rezonans Etki

Bunun için molekülünde bir rezonans etkisi bulunan benzoik asit ile rezonans etkisi bulunmayan asetik asitin esterleşme reaksiyonlarını incelenebilir. Her iki bileşiğin rezonans sınır formülleri şöyledir.

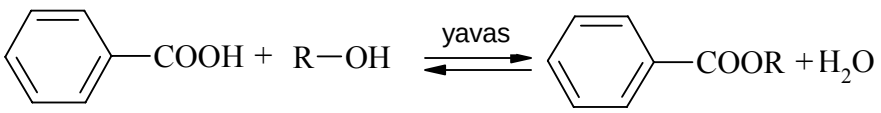
Benzoik asit

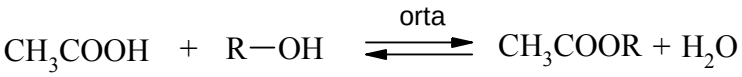


Asetik asit



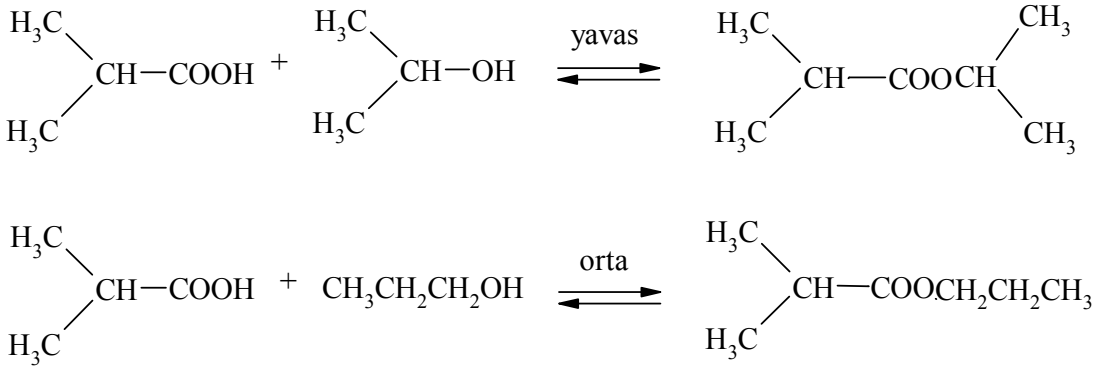
Bu sınır formüllerinde görüldüğü gibi benzoik asitteki karbonil karbonu üzerindeki pozitif yük aromatik halka üzerine dağılmış, yani lokalize olarak kararlılık kazanmıştır. Böylece benzoik asitin karbonil karbonuna nükleofilin bağlanması güçleşir. Asetik asitin rezonans formülünde ise karboksilik asit grubundaki merkez karbon atomu üzerinde pozitif yük bulunur ve buraya nükleofil kolaylıkla bağlanabilir. Burada benzoik asitin esterleştirilmesi asetik aside nazaran daha güçlükle yürüyeceği anlaşılır. Kısaca rezonans etkinin esterleşme ve ester hidrolizi reaksiyonlarının hızını yavaşlattığı söylenebilir.





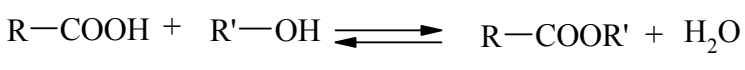
Sterik Etki

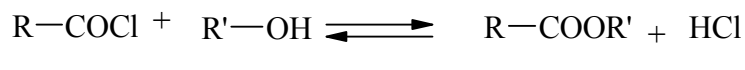
Karboksilik asitin (-COOH) grubuna komşu büyük hacimli gruplar varsa veya alkol molekülü (-OH) çevresinden dallanmışsa, pozitif merkeze bağlanma engellenir ve esterleşme ile hidroliz hızı azalır. Örneğin izo-bütürik asit izopropil alkolün esterleşmesi sterik etkiden dolayı çok yavaştır.



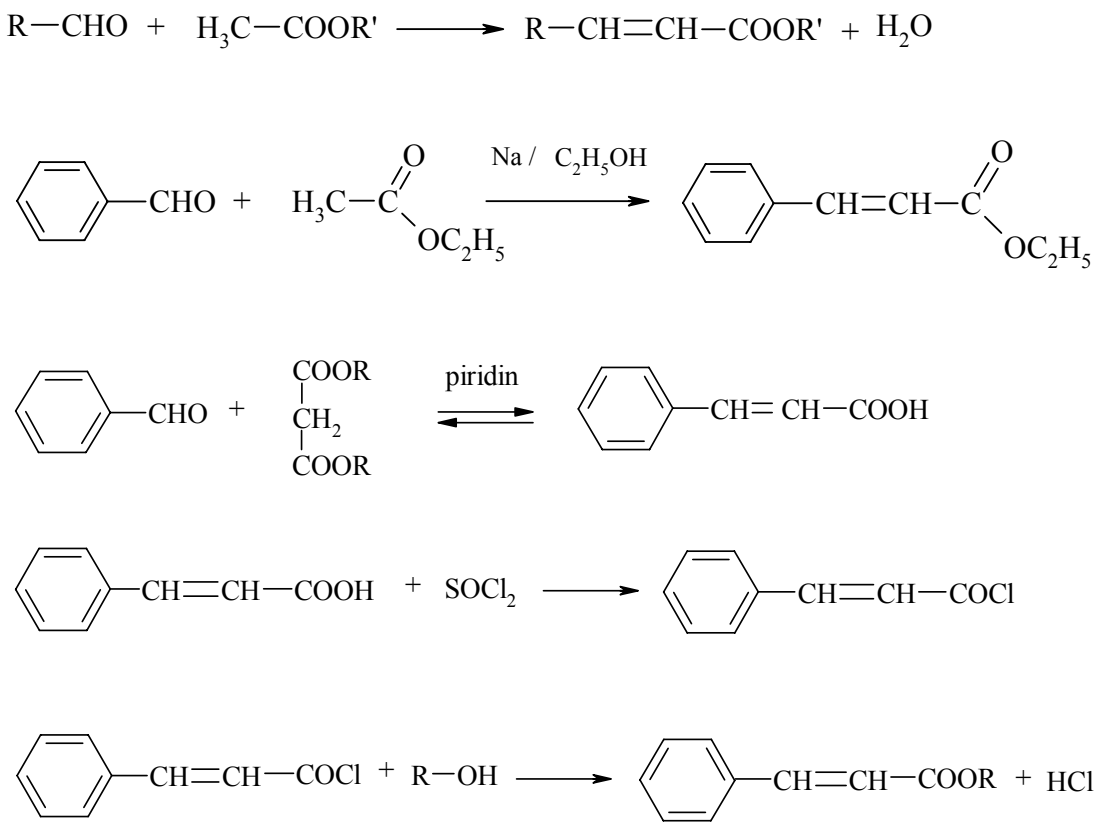
1.1.2. Esterlerin Sınıflandırılması

Esterler organik ve anorganik karakterli olabilir. Organik esterler doymuş veya doymamış olabilirler. Doymuş esterler genellikle doymuş asit, asit klorür veya asit anhidrit ile alkollerin reaksiyonundan elde edilirler.



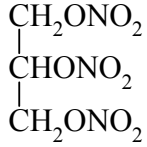


Doymamış esterler ise; genel olarak aldehit veya ketonların asitler veya esterler ile kondensasyonu sonucu elde edilirler.



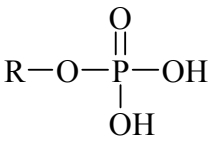
İnorganik esterler, alkollerin mineral asitleri (HNO_3, H_2SO_4 gibi) ya da mineral asidi halojenürleri ($SOCl_2$ gibi) ile verdikleri bileşiklerdir.

Nitrat esterleri, $RONO_2$, (örneğin nitrogliserin ve PETN) patlayıcıdır. Patlama sırasında hızlı bir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi olur ve büyük hacimli ürünler (N_2, CO_2, H_2O, O_2) oluşur. Organik nitratlar ve nitriller, RONO, bazı kalp hastalıklarının tedavisinde damar genişletici bileşikler (vasadilatörler) olarak kullanılır.



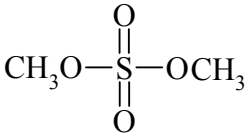
gliseril trinitrat
(nitrogliserin)

Fosfat esterleri; fosforik asit ve anhidritlerinin fosfat esterleri biyokimyada çok önemlidir. Canlılarda meydana gelen yerdeğiştirme tepkimelerinde, ayrılan grup genellikle difosfat grubudur.



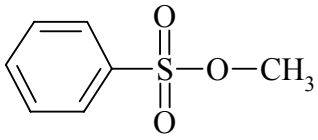
alkil fosfat

Sülfatlar: derişik sülfürik asidin alkollerle tepkimesi mono alkil ve dialkil sülfat esterlerinin oluşmasına yol açar.



dimetilsülfat

Sülfonatlar; genel formülleri RSO_2OR olan inorganik esterlerdir. Sülfonatta alkil ya da aril grubu doğrudan doğruya kükürt atomuna bağlanmıştır.



metil benzen sülfonat

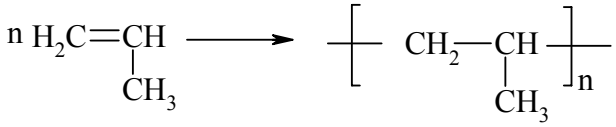
1.1.3. Esterlerin Kullanım Alanları

Esterlerin geniş bir kullanım alanları vardır. Hayatımızın hemen hemen her alanında esterlere rastlamak mümkündür. Örneğin, etil asetat; matbaa kimyasalları, ambalaj ve ilaç alanları, kafeini kahveden ayırmak için, metil salisilat; antasitler ve antidiyaneik ilaçlar gibi gastro–intestinal ilaçlarda özelliklede sporcuların doping riski olmadan aldıkları ilaçların yapısında, vinil asetat; kozmetik sanayinde; polivinil asetat; metal sektöründe, balmumu; petek yapımında, kozmetikte, boya ve cila yapımında, dişçilik gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Polyesterin bazıları elyaf, yine PET (polietilen tereftalat) plastik kap vb. olarak kullanılır.

1.2. POLİMERLER

Polimerler monomerlerin çeşitli şekillerde bir araya gelmesiyle oluşan makro moleküllü maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleriyle kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere 'monomer' denir. Monomerler, basitçe çift bağlı, üç bağlı veya çift fonksiyonlu moleküllerdir. Örneğin; $CH_2=CH_2$, CH_3-C≡CH, CH_2=CHCl, $HOCH_2CH_2OH$, $HOCH_2COOH$ molekülleri aynı zamanda monomer olarak adlandırılır.



propilen(monomer) polipropilen (polimer)

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak, gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5,000–250,000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur (Baysal, 1981).

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19.yy'ın ortalarına doğru rastlar. 1839 yılında Goodyear kauçuğu kükürtle vulkanize ederek Ebonit' i elde etmiştir. 1846 yılında Schönbein selüloz ile nitrik asitin reaksiyonundan nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuşlardır. Böyle maddelere bugün için yarı sentetik maddeler denilmektedir. 1907 yılında Bakeland fenol-formaldehitten % 100 sentetik olan Bakalit'i elde etmiştir. 1926 yılında Alman kimyacısı Ştaudinger selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu ileri sürmüştür. Yine 1929 yılında Almanya'da polistiren elde edilmiştir. Amerika'da Carothers ve arkadaşları poliadisyon ve polikondensasyon reaksiyonlarını başararak çeşitli polimeleri elde etmişlerdir. Böylece Staudinger ve Carothers bugünkü polimer kimyasının temelini atmış oldular. Plastik maddelerin günlük hayatımızda büyük ölçüde girişi ise 1950' li yıllardan sonra başlamıştır (Kurbanova, 1995).

Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Günümüzde çeşitli eşya yapımında, biyotıp alanında, yapay organ yapımında, uzay teknolojisinde, tarımsal vb. alanlarda kullanılmaktadır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının sebebi, yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından ileri gelen yüksek viskozite, elastik ve plastik özellikleri ve yapısal özeliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasıdır. Yine istenilen fonksiyonlara sahip polimerlerde uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir. Polimerlerin mol kütlesi çok büyük sayılarla ifade edilir. Ayrıca, mol kütlesini ifade eden bu sayı bir polimer örneğindeki tüm zincirlerin kütlesini değil, birbirinden farklı büyüklükteki zincirlerin ortalama mol kütlelerini ifade eder (Hazer, 1993).

Polimer moleküllerinin büyük ve karmaşık oluşu son derece değişik ve üstün özellikler göstermelerine yol açar. Doğal polimerlerin yapıları son yıllarda fiziksel ve kimyasal analiz yöntemlerinin geliştirilmesiyle aydınlatılmıştır.

Polimerler hem amorf hem de kristal bir yapı gösterirler. Polimerlerin çoğu kristal bir katı düzenindeki katı ile viskozitesi çok yüksek sıvı halinin amorf karışımından oluşur. Bir polimerin kristallenme derecesi; moleküldeki yapı birimlerinin kristal düzene kolayca girebilmesi ve polimer zinciri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır.

Tabiattaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşmuş büyük moleküllü bileşiklere doğal polimerler denir. Bunlar biyopolimerler diye de adlandırılırlar. Yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetlerin yürütülmesinde rol oynayan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA), enzimler, selüloz, nişasta ve doğal kauçuk bunlara örnektir.

1.2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için geniş bir sınıflandırılmaları yapılmaktadır. Polimerler kimyasal bileşenlerine göre organik ve inorganik polimerler diye ikiye ayrılırlar.

Organik polimerler, zincir yapısına göre karbon zincirli ve heterozincirli olmak üzere ikiye ayrılır.

Karbon zincirli polimerlerin temelini, C atomları oluşturur ve bu polimerler yüksek moleküllü doymuş, doymamış ve aromatik hidrokarbonlara aittir.

Heterozincirli polimerlerin, temel zincirinde ise C ve H atomlarının yanında N, O, S, P, F, Cl gibi hetereatomlar da bulunur.

İnorganik polimerler de C yerine 4A-6A grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P homo veya heterozincirli yapılar oluşturur. Doğal ve sentetik zeolitler tipik inorganik polimerlere örnek verilebilir.

Polimerler ısısal davranışlarına göre, başka bir ifadeyle ısıya ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grupta incelenirler. 1) Termoplastikler, 2) Termosetler.

Termoplastikler, düz zincirli polimerlerdir. Isı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillenebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözülebilir ve böylece ‘’çözücü döküm’’ gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Polistiren buna örnek verilebilir.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Isıtıldıklarında şekil değiştirmezler, yumuşamazlar. Fenol formaldehit reçinesi tipik termoset bir polimerdir.

1.2.2. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polimerler büyük moleküllü maddeler oldukları için fiziksel ve kimyasal özellikleri monomerlerine göre oldukça farklıdır. Örneğin; polimerlerin çözünme şekilleri küçük moleküllü bileşiklerden tamamen farklıdır. Öyle ki çözücü molekülleri polimer molekülünden çok küçük olduğu için onlar önce polimerin içine diffüziye olurlar. Bu sebeple polimer şişer, polimerin hacmi 1000 kat daha artar. Bunun neticesinde makromoleküller arasında olan bağ kuvvetleri zayıflar ve makromoleküller birbirinden ayrılarak çözeltiye geçerler.

Bir sistem için uygun çözücünün seçiminde polarite, farklı aktif taneciklere göre solvasyon gücü, çözücü ve başlatıcı arasındaki özel etkileşimler ayrıca monomer, başlatıcı ve polimer sisteminin erime noktası, saflaştırma kolaylığı ve homojenliği gibi etkenler önemlidir (Beşergil, 2002).

Polimerler yüksek moleküllü maddeler olduğu için uçucu değillerdir. Genelde katı maddelerdir. Küçük moleküllü maddeler katı, sıvı veya gaz halinde olabilir. Bunların katıları genelde kristal yapılıdır. Polimerler ise genelde amorf ve yarı kristal yapıdadır. %100 kristal halde polimerlere çok nadir rastlanır.

Polimer zincirlerinin uzunluğu hep aynı olmadığı ve tamamen kristal olmadığı için sabit bir erime noktaları yoktur. Polimerler önce yumuşarlar (camsı geçiş hali) sonra geniş bir aralıkta erirler. Oysa küçük moleküllü kristal katıların sabit bir erime noktaları vardır.

Polimerlerin kimyasal reaksiyonları küçük moleküllü maddelere benzer ise de, genel olarak yavaş reaksiyon verirler.

Polimerler yüksek molekül ağırlıklarına sahip oldukları için yüksek viskozite, elastikiyet, kolay şekil alabilme, kaplanabilme özelliklerini gösterirler.

1.2.3. Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içerisindeki bazı bölgelerde düzenli bir şekilde istiflenebilirler(kristal bölgeler). Kristal bölgeler polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde paketlenerek tam bir kristal yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundururlar (yarı kristal). Yarı kristal polimerlerin genel örgüsü amorf faz içinde gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir. Bu polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir (Bağda, 1976).

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıkta sert ve kırılgandırlar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri kesin sıcaklık değerleri yoktur,

geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar (Andy, 2000).

Yarı kristal polimerler de, amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılgandırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler (Baysal, 1994).

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler.

Polimerler üretim işlemleri sırasında ısıtma ve soğutmanın termal etkilerini gerilim ve benzeri kuvvetlerin mekanik etkilerini açığa vururlar ve bu özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli katkı maddeleri ilave edilir. Isıl işlemler neticesinde polimerin esas termal özellikleri ve mekanik özellikleri büyük oranda değişikliğe uğrar. Termal analiz işlemleri ile polimerin yapısındaki küçük farklılıklar bile rahatlıkla görülebilir. Diğer tekniklerde bu gibi önemli detaylar bulunamayabilir. Ürünlerin kalite kontrolünde ve kabul kararlarında bunlar etkili rol oynar. Polimerlerin termal bozunması, polimerlerin ısıya karşı dayanımın bir göstergesi olarak düşünülebilir. Termal ayrışmayla birlikte polimer kendisine has özelliklerini kaybeder ve bozunur. Örneğin, polimerimiz bir elektrik yalıtkanı ise yalıtma özelliği azalır. Bir polimere yapılacak işlemlerde üst sıcaklık limiti polimerin bozunma sıcaklığına göre belirlenir. Bu değer ortam şartlarına (hava, azot, vb) göre değişiklik gösterir, bu nedenle ortam şartları ile polimerin bozunması arasında bir ilişki vardır. Bu tip ölçümler için TGA yöntemi etkilidir (Erdoğan, 1997).

Polimerlerin ısısal özellikleri termal analizleri yapılarak belirlenir. Termal analiz; maddelerin veya karışımların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ısı ve/veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenmesini sağlayan bir dizi tekniği içerir. Numune daha önceden belirlenmiş sıcaklıklarda ısıtılabilir, soğutulabilir veya izotermal bölmelerde ısı kontrollü işlemlere tabi tutulur. Bilgisayarla kontrol, veri toplama ve değerlendirme yapılır.

Termal analiz bazı fizikokimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak veya sabit sıcaklıkta veya sabit ısıtma oranında zamanın bir fonksiyonu olarak bulunmasını sağlamak için düşünülmüş bir analitik tekniktir. Şöyle ki, sabit ısıtma oranında örneğin ısıl kapasitesindeki değişimin ölçülmesi, sabit sıcaklıkta zamana göre kütlede meydana gelen değişimin veya sabit ısıtma oranında zamana göre kütlede meydana gelen değişimin ölçülmesi termal analiz metotlarıdır.

Termal analiz çeşitli özelliklerin veya kimyasal dayanımların ısıya dayalı olarak ölçülmesi amacıyla geliştirilen enstrümental analiz tekniklerine dayanır.

Termal analiz metodu 4 grup altında toplanabilir.

- Kütlede meydana gelen değişimlerle ilgili metotlar
- Enerjide meydana gelen değişimlerle ilgili metotlar
- Uçucu ürünlerin geliştirilmesi ile ilgili metotlar
- Boyutsal değişimlerle ilgili metotlar

Kütlede meydana gelen değişimlerle ilgili metotlar statik ve dinamik metot olmak üzere iki gruba ayrılır.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu metot dinamik metotlar grubuna dâhildir. Kontrollü şartlarda maddenin sıcaklığını değiştirilmesiyle ağırlığında meydana gelen değişimin ölçülmesine ‘termogravimetri’ denir. Bir termogravimetri deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılıklarının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ağırlık kaybı incelenecekse buna Dinamik Termogravimetri, sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaybı incelenecekse buna da İzotermal Termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonucunca bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin temel bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklüklerde hesaplanabilir. Termogravimetri, örnek materyali ısıtma veya soğutma prosesi sırasında sürekli olarak tartan bir sistemdir, hangi sıcaklık aralığında ağırlık

değişiminin meydana geldiğini ve değişim miktarını gösterebilir. Dehitratasyon, dekompozisyon, oksidasyon, buharlaşma ve adsorpsiyon gibi reaksiyonları takip etmek mümkündür. Ayrıca reaksiyon derecesinin analizinde de etkilidir. Termogravimetrik analiz yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TGA ile incelenemez.

1.2.4. Polimerik Koruyucu Kaplamalar(Korozyona Karşı Dayanıklılık)

Genel olarak koruyucu kaplamalar, öncelikle film yapıcı özelliğe sahiptirler. Bunun yanı sıra solvent pigment vb. ihtiva eder. Film teşkil edici kompenentin molekül ağırlığına göre, bu tür kaplamalar küçük ve büyük molekül ağırlıklı olarak iki kısma ayırmak mümkündür. Bundan küçük molekül ağırlıkları yapışma kabiliyeti üstün olan ve kolay tatbik edilen; ancak kimyasal dirençleri az ve iyonlara karşı genellikle geçirgendirler. Büyük molekül ağırlıklar daha üstün mekanik kimyasal mukavemetlerine karşılık, çeşitli uygulama güçlükleri gösterirler. Genellikle küçük molekül ağırlıklılar primer olarak önce bunun üstüne ise büyük molekül ağırlıklar uygulanır (Ramis, 2002).

Polimerik kaplamalar hafif ve ucuz olması, iyi termal ve elektriksel izolasyon sağlaması, kolay tatbik edilmesi, genellikle asit ve tuzlara mukavim olması ayrıca çevredeki oksijen konsantrasyonu, pH, safsızlık, vb. gibi değişmelere hassas bulunmaması gibi nedenlerle bazı üstünlükler gösterir. Polimerik kaplamaları bir diğer üstünlükleri de bazı özel şartlarda ve yüklemelerde gözlenen çevresel gerilim çatlamasının dışında elektrokimyasal anlamda korozyona uğramamasıdır. Bunların yanında sıcaklığın mekanik dayanıklılık açısından bazı limitleyici dezavantajları da vardır.

Koruyucu polimerik bir kaplamada öncelikle koruyacağı metal yüzeyinde hareketsiz katı bir tabaka teşkil etmesi istenir. Minimum film yapma kapasitesi

(5.000) molekül ağırlığı civarında başladığına göre kullanılacak polimerin molekül ağırlığının en az bu değerde olması gerekecektir (Nemli, 2004).

Polimerik koruyucu kaplamalarda ayrıca korrozif çevrenin fiziksel kimyasal etkilerine karşı uygun bir mukavemette aranır. Polimerik bir kaplamanın çalışma şartlarında uygun sertliği esneklik ve aşınma direnci yumuşama sıcaklığının olması, iyon geçirgenliğinin bulunmaması, çözücü ve kimyasal tesirlere belli bir mukavemet göstermesi istenir.

Polimerik kaplamanın koruyuculuk fonksiyonunu iyi yapabilmesi, metal yüzeyine iyice yapışmasına da bağlıdır. Bu ise gerek metal yüzeyinin durumu ve gerekse kaplamada kullanılan polimerin fonksiyonel gruplar ihtiva edip etmemesine çok yakından ilgilidir. Metale uygulanan polimerik kaplamanın metalinkine yakın bir ısıl genleşme katsayısı değeri olmalıdır. Son olarak ise seçilecek polimerik kaplamanın ucuz olması istenir (Vitali, 1973). Uygun bir kaplamayı seçişte, aşağıda belirtilen basamaklardan geçirilmesi gerekir.

- Laboratuar denemeleri
- İşletmede ve bir pilot plant' ta örnekle yapılan deneme
- Çalışmakta olan ekipmanlarla işlemede deneme yapmak ve belli sürede değişmeleri izlemek.

Ancak bu kademelerden sonra polimerik koruyucu kaplama ile ilgili çalışmalar tam güvenilir olacaktır.

Kaplamaların gerek korrozif çevreye ve gerekse ısıya mukavemetleri ve diğer uygun fiziksel özelliklerinin bulunması, öncelikle kullanılan polimerin cinsine ve yapısına, ayrıca içinde bulunan yabancı dolgu maddesi, plastikleştirici, pigment, vs.' nin mevcudiyetine bağlıdır. Genellikle içinde çapraz bağlı molekülleri bulunan kaplamaların geçirgenliğe engel olduğu bulunmuştur. Dolgu maddeleri, ekseriyetle su geçirgenliğini azaltmaktadır. Ancak bu arada dolgu maddesinin miktarı da önemlidir. Örneğin (WHU) tipi Neoprene kaplamanın kaynar suya olan geçirgenliği, karbon dolgu maddesi miktarı iki katına çıkartıldığında üç kat azalmaktadır. Ancak karbon miktarı çok artarsa geçirgenlik çok artmaktadır. Bir diğer örnek ise, cam elyaf takviyeli poliester kaplamalardır. Eğer cam elyafların yüzeylerinde poliestere yapışmayı sağlayan (silan, vs.) bazı yapıştırıcılar mevcutsa, su geçirgenliği normal poliestere göre çok azalmaktadır. Ancak bu yapıştırıcı ortamın bulunmaması halinde

ise, alkali metallerin cam yüzeyinde ekstraksiyonu ile birlikte, cam elyafları boyunca fevkalade hızlanan bir geçirgenlik oluşmaktadır. Kaplama maddesine konulan pigment veya diğer dolgu maddeleri, genellikle iyonik geçirgenliği arttırmaktadırlar. Örneğin; kollaidal silikaya dolgu maddesi olarak ihtiva eden poliester bir kaplama hipoklorit ağartıcı çözeltisini depolamada kullanılmaz. Bu madde tarafından bozunur (Nemli, 2004).

Karboksil veya hidroksil gibi fonksiyonel grupları bulunan polimerlerin, metale hidrojen veya kimyasal bir bağla bağlandığı ve iyi bir yapışma temin ettiği bilinmektedir. Ancak; bu yapışmayı etkileyen faktörlerin en önemlilerinden biri de hiç şüphesiz metal yüzeyinin durumudur. Her kaplama üzerine tatbik edildiği yüzeyin durumunu yansıtır. Metal yüzeyinin nem, yağ, pas-kir veya herhangi bir safsızlık ihtiva etmemesi bu bakımdan gereklidir. Verilen tipik bir kaplama misalinde, kaplama maddesine %15–20; kaplama tatbikatına % 30–60 masraf ayrılırken, metal yüzeyinin hazırlanması ve gerekli temizliği toplam masrafın % 20-50' sinin aldığı görülmektedir. Eğer kaplamanın yapılacağı yüzeyde kir, pas varsa ve gerekli yüzey hazırlığı yapılmadan kaplama tatbik edilirse, kaplama bozulabilir (Memmedov, 1981).

Polimerik koruyucu kaplamalar fiziksel durumları ve uygulama şekillerine göre farklı şekillerde yapılabilir.

Çözelti halinde polimer uygun yüzeye püskürtülerek, daldırma suretiyle veya elektrostatik püskürtme yoluyla yapılabilir. Bu işlem esnasında çözeltiden çözücü uzaklaştırılır ve polimerik kaplama yüzeyde oluşur. Ayrıca ek kimyasal reaksi-yonlarla da elde edilebilir.

Ayrıca solventsiz yüzde yüz polimerden kaplamalar yapılabilir. Bunun için;

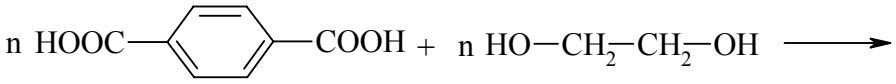
- Ergimiş polimere metal objenin daldırılması ile
- Ekstrizyon ile
- Daha önceden hazırlanmış olan polimer plakanın metale yapıştırılması ile
- Toz halindeki polimerlerden uygulanabilir.

1.3. POLİESTERLER

Poliesterler, dikarboksil ve dihidroksil gruplu veya ikisini bir taşıyan molekülün esterleşmesi sonucu oluşurlar. Poliesterler genel olarak doymuş ve doymamış poliesterler olarak iki ana grupta incelenirler.

Doymuş poliesterler, di ve poli fonksiyonel doymuş, yani C=C bağı içermeyen asit ve alkollerden meydana gelir. Genel olarak uzun zincirlerden meydana gelip termoplastik karakter gösterirler(Andriyanov, 1976).

Doymamış poliesterlerde; poliesterin bileşimine giren asitlerde doymamışlık varsa bu doymamışlık ürüne de geçer ve doymamış poliesterler oluşur. Bu tip poliesterler termoplastik özellik gösterirler. Yüksek sıcaklıkta (150- 160°C) akışkan sıvı düşük sıcaklıklarda kırılgan katıdırlar. Doymamış poliesterler, genel olarak doymuş, doymamış dibazik asit ve glikolden oluşur. Bu doymamış dibazik asit genellikle maleik anhidrittir fakat fumarik asitte kullanılır. Doymuş dibazik asit ise genellikle ftalik anhitrittir. Ftalik anhidritin kullanıldığı reçinelere ortoftalik veya genel amaçlı tip denir. Özel reçineler izoftalik ve/veya tereftalik asit (reçineye yüksek sertlik sağlar) veya adipik asit (reçineye yüksek esneklik sağlar) vs. içerir. Tipik glikoller etilen glikol, dietilenglikol ve propilen glikoldür. Neopentil glikol ve 2-metil 1,3-propandiol özel glikollerdendir. Doymuş dibazik asitlerin doymamışlara oranı kürleşmiş reçine sisteminin son özelliklerinin kontrolünde önemli bir faktördür. Poliester polimerindeki ve sıvı monomerdeki doymamışlık derecesi hem çapraz bağlanmış ağın fiziksel karakteristiği ve kompleksliliği hem de sertlik, esneklik, ısı dayanımı ve alev dayanımı gibi diğer özellikleri hakkında bilgi verir. Diğer özellikler glikollerin ve doymuş dibazik asitlerin poliester polimerinin yapısına yerleşmesi ile modifiye edilebilir (Nemli, 2004).

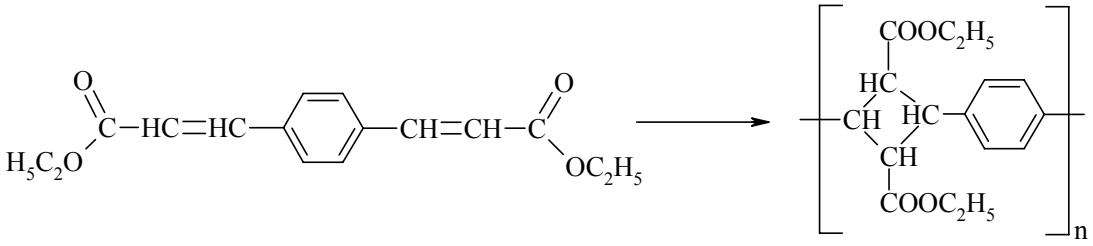


tereftalik asit etilen glikol



polietilentereftalat (PET)

Genellikle doğrudan polikondensasyon ile elde edilen doymamış poliesterler düşük molekül ağırlığında, yüksek viskozitede sıvılar olup, genellikle stirende, bazı özel hallerde ise akril asidi t-bütil esterinde veya diallil ftalat da çözündükten sonra sertleşme reaksiyonuna getirilirler. Sertleşme veya kenetlenme reaksiyonu adı verilen reaksiyonda, doymamış poliesterlerin yapısındaki π bağları, çözücü olarak kullanılan bileşiklerin π bağları ile radikaller veya yüksek enerjili ışınlar ile reaksiyona getirilirler.



Bu reaksiyonlar neticesinde sert, saydam bir polimer elde edilir. Sertleşme reaksiyonları, reaksiyonun yapıldığı sıcaklığa göre ikiye ayrılır. Soğuk sertleşme reaksiyonları genellikle 20°C dolaylarında başlatılır. Bu reaksiyonlarda genellikle, ortama başlatıcı yanında (genellikle bir peroksit) hızlandırıcılar (genellikle Co^{+2} tuzları) katılır. Sıcak sertleşme reaksiyonunda ise, yine bir radikal ile başlatılan polimerizasyon, 40°C ile 150°C arasında yapılır. Genellikle polimerizasyon reaksiyonu bir kere başladıktan sonra, reaksiyon ısısı nedeniyle, ortamın ısıtılmasına gerek yoktur. Elde edilen serleşmiş poliesterlerin mekanik özellikleri polimer boyunca oluşan kenetlenme sayısına ve iki polimeri birbirine kenetleyen zincirlerin boylarına bağlıdır (Bağda, 1976).

Poliester kaplamalar, bileşimi, molekül ağırlığı, yapı şekli ve çeşidi bakımından değişiklik gösteren birçok polimer sınıfından oluşmaktadır. Bu kaplamalar oldukça elastik bir yapıya ve uzun bir depolama süresine sahiptir. Bunların şok direnci ve işlenme kabiliyetleri yüksektir. Yüzey kaplamaları için hazırlanan poliesterlerin molekül ağırlığı 1000 – 10000 arasında değişmektedir. Poliester kaplamaların dallanma derecesi son kullanımdaki yüzey kaplama malzemesinin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Dallanma derecesi yüksek olan poliester kaplamaların kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı direnci oldukça yüksektir. Ancak bu tip kaplamalar kavanoz ve şişe gibi ısıtılıp şekil verilmesi istenilen kullanım alanları için uygun değildir. Ayrıca poliester esaslı kaplamaların sertlik ve esneklik performansı ham madde özellikleri ve seçimi ile çok yakından ilgilidir. Örneğin neopentil glikol (NPG) veya etilen glikol yerine 1,5-pentanediol (PD) veya 1,6-hexanediol (HD) kullanımı esnekliği arttırıcı yönde etki yapmaktadır. Suda çözünen poliester tutkalları hidroksil esaslı poliester tutkallara göre daha fazla karboksil grubu içermektedir. Düşük asit değerli kaplamalar suda çözünebilir veya suda dağılabilir. Yüksek asitliğe sahip olanların ise kimyasal dayanımı düşüktür. Su poliester kaplamalar için zayıf bir solventtir. Bu nedenle bütoksi etanol gibi solventler formülasyona katılabilmektedir. Bu da madde çözünürlüğünü iyileştirmekte, viskoziteyi azaltmakta, yapıyı kuvvetlendirmekte ve akışkanlığı iyileştirmektedir (Nemli, 2004).

Poliester kaplamaları depolanabilme özellikleri ve hızlı bir şekilde sertleşmesi seri üretim için gerekli avantajlardandır. Bu ürünler genelde dayanıklılık, kimyasal direnç ve yüksek kalitenin arandığı kullanım alanlarında değerlendirilmektedir. Bu tip kaplamaların karşılaştığı en önemli problem, tasarlanan uygulamalar için doğru üretim formülasyonunun seçilmesidir.

Poliester kaplama üreticileri çevreye daha az zararlı çalışma sistemleri üzerinde çalışmaktadırlar. Günümüzde bu amaç için katı madde oranı yüksek ve su esaslı poliesterlerin kullanımı daha çok tercih edilmektedir. Bununla birlikte bu işlemlerde hâlâ bazı problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu problemler, yüksek katılıktaki sistemlerde akışkanlık kontrolü, hem toz hem de sıvı esaslı sistemlerde kaplama görünüşü, su esaslı sistemlerde atığın yok edilmesidir. Üreticiler bu problemlerin çözümü için çaba sarf etmektedirler.

Poliester tozlar solvent esaslı kaplamalara göre teknik, ekonomik ve çevresel faktörleri kapsayan bazı avantajlara sahiptir.

—Solvent olmayışı patlama ve yangın olasılığını önemli ölçüde azaltır. Çünkü toz sistemlerin ateşleme enerjisi solvent sisteme göre minimumdur.

—Isıtma sırasında koku, toksit gaz çıkışı büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır.

—Depolama süreleri daha uzundur.

—Tozlarda çökme probleminin olmaması daha iyi bir üretim imkânı sağlamaktadır.

—Dış uygulamalar için direnci yüksek, sağlam ve kaliteli kaplamalar üretilebilir.

—Temizlik işlemleri hava kullanılarak yapılır ve pahalı solventlere ihtiyaç yoktur.

Toz reçineler günümüzde pazarda hızla büyüyen alternatif bir ürün haline gelmiştir. Termoplastik tozlar genellikle yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler olup su ile eriyerek akışkan hale gelirler. Bu kaplamalar yüksek kimyasal direnç istenen endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Doymamış poliester reçineler ile ya da direkt döküm yapılarak çeşitli malzemeler üretilebilir ya da mekanik özelliklerini artırmak amacıyla değişik lifli malzemelerle birlikte kullanılabilir. Poliester reçineye mukavemet kazandırmak için kullanılan takviye edici lifli malzemeler; asbest, keten, pamuk, sentetik elyaf, cam elyaf ve aramid elyaf olabilir. Ayrıca poliestere kuvars, kum, çakıl, kalsit, talk boya, kaolin ve pigment gibi çeşitli dolgu maddeler ilave edilerek düşük maliyetli, değişik özelliklere sahip ve değişik renkte malzemeler üretilebilir. Kullanıldığı yere ve isteğe göre modifikasyonlar yaparak istediğimiz ürünleri elde etmemiz mümkündür. Poliesterleri şekillendirmek ise bir kalıpla mümkün olabilmektedir, bunun için birçok uygulama şekli bulunmaktadır. Bunların başlıcaları; el ile uygulama, püskürtme, reçine transfer kaplama ve presleme yöntemleridir.

Kimyasal yapı özelliklerine göre poliesterler aşağıdaki gibi sınıflandırılır ve kullanılacakları yere göre üretilirler.

—Standart reçineler

—Isıya dayanıklı reçineler

—Mekanik mukavemetleri yüksek olan reçineler

—Işık geçirgenliği yüksek olan reçineler

—Esnek karakterli reçineler

—Yanmaya dayanıklı reçineler

—Korozyona dayanıklı reçineler

Sıvı poliesterler, sertleştikten sonra sert bir malzemedir ve mekanik özellikler kazanmıştır. Poliesterlerin mekanik özelliklerini daha iyi anlatabilmek için, metallerle mukayese etmemiz gerekir. Diğer termosetler gibi poliesterlerin de metallere göre, mekanik mukavemet değerleri açısından metallerden daha zayıf görünüyor ise de, ağırlık oranları kıyaslandığında çelikten bile daha dayanıklı olduğu görülür.

Poliesterler, reklamcılıktan, uzay teknolojisine, düğmeden, otomotiv sektörüne, sağlık araçlarından, mobilyacılığa, elektronikten her türlü yapı malzemesine kadar çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Poliester kaplamalar katlama, eğilme ve bükülmenin önemli olduğu yerlerde, fırın ve buzdolabı gibi aletlerin kaplanmasında kullanılabilirler. Doymamış poliesterler cila olarak kullanıldıkları gibi, cam elyafı ile takviyeli maddelerin elde edilmesinde de büyük oranda kullanılırlar. Özellikle kayık, yelkenli, motor, bot gibi ufak deniz araçları doymamış poliester/cam elyafı sistemlerinden yapılmaktadırlar (Bağda, 1976).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Hasegawa ve ark. (1968) 'Four-Center Type Photopolymerization in The Solid State: Polimerization of p-Phenylene Diacrylic Acid, Esters, and Amide' isimli çalışmalarında benzen 1,4- diakrilik asit dietil esterin polimeri sentezlenmiştir. Benzen 1,4-diakrilik asit dietil ester alkol-su çözeltisinde süspansiyon halinde dağıtılmış 0–5 °C de 100 W' lık daldırma tipli yüksek basınçlı civa lambası ile 7 saat ışınlanarak elde edilmiştir. X-ray, NMR, IR gibi spektrum değerleri incelenmiştir.

Hasegawa ve ark. (1969) 'Four-Center Type Photopolymerization in The Solid State: III. Polimerization of Phenylene Diacrylic Acid and its Derivatives' isimli çalışmalarında p- ve m-PDA esterleri ve amitleri hazırlanarak fotopolimerleşmeye karşı ilgileri incelenmiştir. Monomerlerin ışık veya UV ile ışınlanmayla esas zincirde siklo bütan halkaları olan lineer büyük polimerler halinde polimerleşeceği bulunmuştur. Polimerizasyon monomerin, etil alkol-suda dağıtılıp oda sıcaklığında 500 W'lık Ksenon lamba ile 50 saat ışınlanmasıyla gerçekleşmiştir. X-ray, NMR, IR gibi spektrum değerleri incelenmiştir.

Karataş (1980) ; yapmış olduğu 'Benzen 1,4-Diakrilik Asit Eserlerinin Yeni Bir Yöntemle Sentezi ve Spektroskopik İncelenmeleri' isimli tezinde benzen 1,4-diakrilik asit metil, etil, propil, ve bütil esterinin sentezi yeni bir metotla yapılmış ve yapıları aydınlatılmıştır.

Hasegawa ve ark. (1973) 'Four-Center Type Photopolymerization in the Crystalline State. IV. Kinetic and Structural Study of the Polimerization of p-Phenylene Diacrylic Acid Diethyl Ester' isimli çalışmalarında polimerlerin yapısı ve kinetiği hakkında yeterli bilgi verilmiştir. X-ray, NMR, IR gibi spektrum değerleri incelenmiştir.

Nakamura ve ark. (1985) ‘Thermal Behavior of Poly (*p*-Phenylene Diacrylic Acid Diethyl Ester)’ isimli çalışmalarında polimerin termal davranışları incelenmiş, termal davranışları DTA eğrileri ile açıklanmıştır.

Li ve ark. (1997) ‘ Characterization of Oligomers by Liquid İonization Mass Spectrometry. Photopolimerization Process of p-Phenylene Diacrylic Acid Diethyl Ester Crystal’ isimli çalışmalarında *p*-fenilen diakrilik asit dietil esterin polimeri sentezlenmiş, polimerin yapısı sıvı iyonlaştırıcı kütle spektrometresi ile açıklanmıştır.

Shirai ve ark. (1985) ‘Cation Binding Properties of Polyesters With Photodimerizable Groups and Oxyethylene Units’ isimli çalışmalarında oksietilen ve ışık ile dimerleşebilen grupların bulunduğu polimerler hazırlanmış ve çeşitli katyonların polimere bağlanma hızları karşılaştırılmıştır.

Mallon ve ark. (1997) ‘Enhancement of Solid-State Polymerization With Microwave Energy’ isimli çalışmalarında PET ve Naylon 66’ nın katı halde mikrodalga enerjisi ile polimerinin sentezi açıklanmıştır.

Wiley R. ve Habson P. (1946) ‘Decarboxylation of p-Formlycinnamic Acids to p-Formylstyrene and 1-İndanone’ isimli çalışmalarında *p*-fenilen diakrilik asitin sentezi açıklanmıştır.

2.2. Çalışmanın Amacı

Yapılan çalışmada *p*-fenilen diakrilik asit esterleri ve polimerlerinin sentezi amaçlanmıştır. *p*-Fenilen diakrilik asit dietil esteri, Claisen Aldol Ester Reaksiyonuna göre sentezlenmiştir. Esterin polimerleşmesi için literatüre uygun çalışılmış ancak belirtilen özellikteki civa lambası temin edilememesi dolayısıyla beklenilen başarı sağlanamamıştır. Bu yüzden mevcut civa lambaları ile çalışma yapılmış ve benzer iki metotla esterin polimerleştirilmesi yapılmıştır. Ayrıca mikrodalga fırını vasıtasıyla da polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da elde edilen esterin, polimerlerinin ve *p*-fenilen diakrilik asitin kaplama özellikleri ve polimerlerin termal özellikleri incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerden; tereftaldehit, etil asetat, bileşikleri ve sodyum metali Merck firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan çıkış maddeleri ve çözücüler saflaştırılarak kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

FT-Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer Model 1605 (S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

^{1}H-NMR Spektrometresi: Bruker Avance DPX-400 MHz (TÜBİTAK-Enstrümental Analiz Laboratuarı-Beşevler/ ANKARA)

Elementel Analiz Spektrometresi: Leco CHNS 932 (TÜBİTAK-Enstrümental Analiz Laboratuarı-Beşevler/ ANKARA)

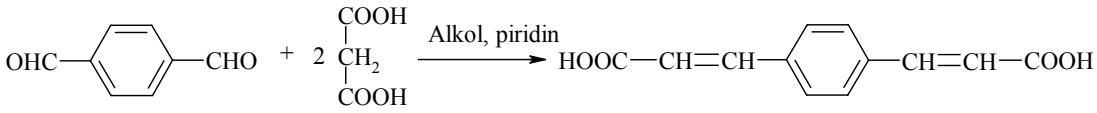
Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA): (Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü - ELAZIĞ)

Mikrodalga Fırın: Samsung M1733N (S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA)

Civa Lambası: Philips 250 W'lık Yüksek Basınçlı Civa Lambası

4. DENEYSEL KISIM

4.1. *p*-Fenilen Diakrilik Asit Sentezi

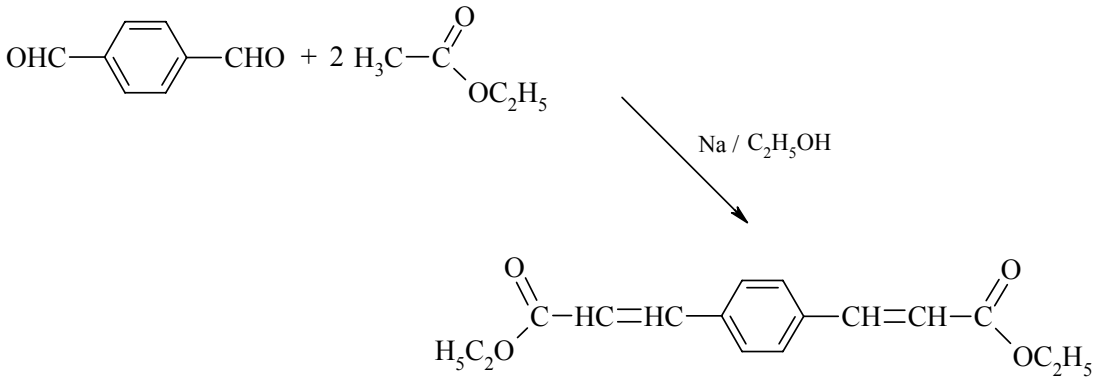


Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi (Wiley, 1949).

100 ml'lik bir balona 1.34 g tereftalaldehit, 2.08 g malonik asit, 12 ml etanol ve 1 ml piridin konularak buhar banyosu üzerinde 1 gece ısıtılır. Sonra 1 N'lik HCl ile metil kırmızısı indikatörlüğünde titre edilir. Daha sonra $CHCl_3$ ile ekstraksiyon yapılarak p-HO-C_6H_4-CH=CH-COOH ayrılır. Üst sulu fazda oluşan p-Fenilen diakrilik asit süzülerek ayrılır ve Benzen-Etanol (1:1) karışımında kristallendirilir.

Verim : % 80 E.N : 315°C (bozunma) , (Lit: 300-320° C bozulma)

4.2. *p*-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Sentezi



Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi (Karataş, 1980).

2 boyunlu 100 ml'lik bir balona; 10 ml kadar kuru ksilen ve 0,9 g temiz sodyum metali konularak bir geri soğutucu takılır. Balon 100°C ye kadar ısıtılarak sodyum metali eritilir ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak saçma tanesi haline getirilir. Sonra balonun sıcaklığı 50–60°C civarına düşürülerek ksilen mümkün olduğu kadar boşaltılır ve 1–2 ml kuru etil alkol karıştırılmış 14,7 ml (0.15 mol) etil asetat katılır. Balon hemen 0°C'ye soğutularak 20 mg pikrik asit karıştırılmış 2.01 g

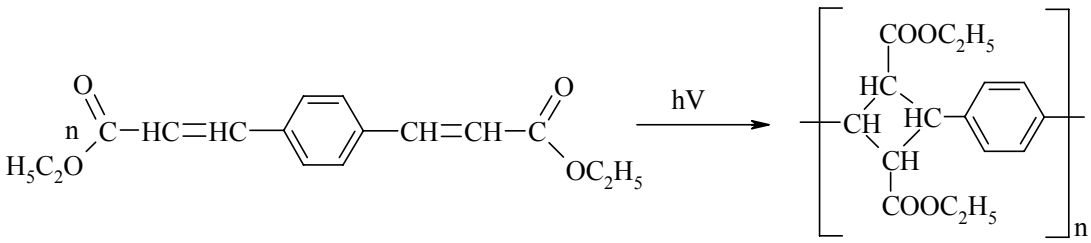
(0.015 mol) tereftalaldehit bir huni yardımıyla yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyonun başlamasıyla karışım koyu kırmızı bir renk alır ve karıştırma işlemine 1 saat kadar devam edilir. Bu esnada reaksiyon kabı buz banyosunda tutularak sıcaklığı 0–5°C arasında muhafaza edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, 3 ml buzlu asetik asit ve ardından 15 ml kadar su katılır. Oluşan ester fazı üsttedir ve sulu çözeltiden ayırma hunisi ile ayrılır. Sulu kısım etil asetat ile ekstraksiyon yapılarak organik faz ester çözeltisine ilave edilir. Sonra 9 ml 3 N'lik HCl ile iki defa yıkanır ve ayrılan organik faz susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutulur. Daha sonra düşük basınçta destilasyon yapılarak etil asetat ve diğer çözücüler uzaklaştırılır. Balonda katılaşan, *p*-fenilen diakrilik asit dietil esteri etil alkolden tekrar kristallendirilir.

Verim: % 80,8 E.N: 93–95 °C (Lit: 93–94° C)

4.3. *p*-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin Sentezi

p-Fenilen diakrilik asit dietil esterinin, literatüre benzer olarak 250 W'lık civa lambası ile süspansiyon ve katı halde, ayrıca mikrodalga fırınında polimerleşmesi gerçekleştirildi.

4.3.1. Süspansiyon Halinde Civa Lambası İle Polimer Eldesi [I]

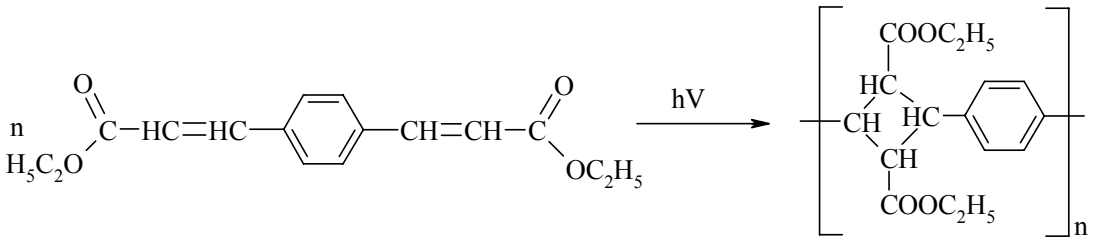


Bu polimerin sentezi literatüre göre gerçekleştirildi (Hasegawa, 1969).

1 g *p*-Fenilen diakrilik asit dietil ester alınıp 600 ml'lik beher içerisinde 50 ml Etil alkol–su karışımında (1/19) karışımında karıştırıcı yardımıyla dağıtılır. 80°C civarında 250 W'lık yüksek basınçlı civa lambası ile 24 saat ışınlanır. Çözelti azaldığı zaman etil alkol–su karışımı ilave edilir. 24 saatin sonunda çözelti tamamen buharlaştığı zaman oluşan polimer sıcak etil alkol ile beherden süspansiyon halinde alınır, süzülür ve kurutulur.

Verim: %27 E.N: 323°C (Lit: 347°C)

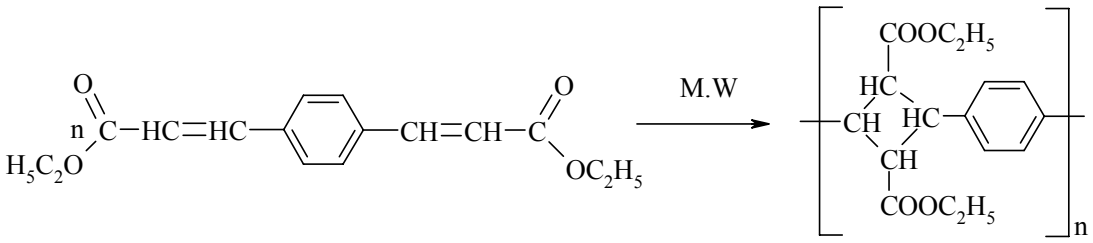
4.3.2. Katı Halde Civa Lambası İle Polimer Eldesi [II]



3 g *p*-Fenilen diakrilik asit dietil ester alınıp 600 ml'lik behere konulur. 250 W'lık yüksek basınçlı civa lambası beherin içine bir spor yardımıyla daldırılır. Isıtıcı yardımıyla 100°C civarında eritilen madde 250 W'lık yüksek basınçlı civa lambası ile 110 saat civarında ışınlanır. Oluşan polimer sıcak etil alkol ile beherden süspansiyon halinde alınır, süzülür ve kurutulur.

Verim: % 73 E.N: 330 °C

4.3.3. Katı Halde Mikrodalga Etkisi İle Polimer Eldesi [III]



100 ml'lik bir behere 1 g *p*-Fenilen diakrilik asit dietil ester alınarak mikrodalga fırınına yerleştirilir. 800 W'da 5'er dakikalık sürelerle 5 saat mikrodalga fırında ışınlanır. Oluşan polimerler sıcak etil alkol ile beherden süspansiyon halinde alınır, süzülür ve kurutulur.

Verim: % 10,6 E.N: 320–330°C

4.4. Adhezyon Kabiliyeti

p-Fenilen diakrilik asit dietil ester ile onun üç farklı metotla elde edilen polimerlerinin ve *p*-fenilen diakrilik asitin metaller üzerine adhezyon kabiliyeti tayin edilmiştir. Bu amaçla ester, polimerlerin ve *p*-fenilen diakrilik asitin kloroformda % 4'lük çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin her birinden metal üzerinde ince tabakalar oluşturulmuştur. Bir müddet oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 60°C de 1–2 saat süreyle etüvde kurutuldu. Kurutulan metal üzerindeki tabakaların adhezyon kabiliyeti çerçevelere bölünme metodu ile tayin edildi. İnce tabakalar oluşturan ester, polimerleri ve *p*-fenilen diakrilik asitin önce keskin bir aletle eşit ve küçük parçalara bölündü. Sonra bunların üzerine yapışkanlığı kuvvetli bir bant yapıştırıldı ve bir müddet sonra bant kuvvetle çekilerek plakadan ayrıldı. Bu işlem sonucu plaka üzerinde kalan ve ayrılan kısımların sayısından % adhezyon kabiliyeti bulundu. Elde edilen sonuçlar Tartışma ve Sonuç kısmında açıklanmış ve Tablo 5.1. de verilmiştir.

4.5. Korozyona Karşı Dayanıklılık

p-Fenilen dietil akrilat ile polimerlerinin ve *p*-fenilen diakrilik asitin kaplama özelliklerinden korozyona karşı dayanıklılıkları değişik şartlarda (%3 NaCl, %30 NaOH, % 10 HCl, H_2O) araştırıldı. *p*-Fenilen diakrilik asit dietil ester ile polimerlerinin ve *p*-fenilen diakrilik asitin kloroformda % 4'lük çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler içerisine metal levhalar daldırılarak bütün yüzeyleri ince tabakalar halinde kaplandı. % 30'luk NaOH, %10'luk HCl, % 3 'lük NaCl ve H_2O çözeltileri içersinde ve atmosfere karşı 6–7 gün süreyle bekletilerek maddelerin yüzeyinin bozunma durumuna göre gözlendi. Elde edilen sonuçlar Tartışma ve Sonuç kısmında açıklanmış ve Tablo 5.1. de verilmiştir.

4.6. Molekül Ağırlıkları Tayini

Elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlığı tayini, 30°C ‘de sabit sıcaklıkta viskozimetrik metotla yapıldı. Bunun için Oswald viskozimetresi kullanıldı.

Şekil 4.1. Oswald Viskozimetresi

Viskozimetre önce kromik asit çözeltisi, sonra saf su ve daha sonrada alkolle yıkandı ve kurutuldu. Çözücü olarak kullanılan kloroform, (3) numaralı borudan verildi ve sabit sıcaklıkta 10–15 dakika beklendi. Kloroform (2) numaralı boru içinde ölçü çizgisinden 1 cm yukarı kadar çekildi ve kronometre ile iki çizgi arasında akma müddeti ölçüldü. Aynı işlem 4–5 defa tekrarlanarak saf kloroformun viskozimetrik ortalama akış süresi (t_o) kaydedildi. Viskozimetre boşaltılıp yine temizlendi ve kurutuldu. *p*-Fenilen diakrilik asit dietil ester polimerlerinin kloroformda % 1’lik çözeltileri hazırlandı. Çözelti saf kloroform ile aynı hacimde alınarak, viskozimetreden akış süresi (t) tayin edildi.

Nisbi viskozite (η) = t / t_o

Formülü kullanılarak nisbi viskozitesi tayin edildi. Molekül ağırlığını tayin etmek için Mark- Hauwink denklemi kullanıldı.

$$[\eta] = K.M^{\alpha}$$

$$\text{Log } [\eta] = \log K + \alpha \log M$$

η : Karekteristik viskozite,

M: Poliesterlerin ortalama molekül ağırlığı, g/mol,

K: Sabit, nisbi viskozite değerine karşılık olarak tesbit edilir,

α : Sabit, nisbi viskozite değerine bağlı olarak tesbit edilir.

Sentezlenen polimerlerin literatürde K ve α sabitleri olmadığı için polimere yakın görülen polietil akrilatın 30°'de kloroform çözeltisindeki K ve α sabitleri kullanılmıştır.

Yapılan tayinde Polimer [I] çözeltisinin *t* akma süresi 10,5; Polimer [II] ve Polimer [III] çözeltilerinin *t* değeri 11 sn olarak ölçülmüştür. Çözücü olarak kullanılan kloroformun *t* akma süresi ise 9 sn olarak ölçülmüştür. Bu değerler Mark-Hauwink eşitliğinde yerine konulduğunda,

Polimer [I]'in molekül ağırlığı 9602 g/mol olarak bulunmuştur.

$$\text{Nisbi viskozite } (\eta) = t / t_o$$

$$(\eta) = 10,5/9 = 1,17$$

Poliesterin kloroformdaki çözeltisi için 30°C'deki K ve α sabitleri;

$$K = 3,14.10^{-4} \text{ ve } \alpha = 0,68\text{'dir.}$$

Nisbi viskoziteye karşılık gelen değerler ise; 0,1604 ve 0,1648'dır.

$$[\eta] = 0,1604 - \frac{0,1604 - 0,1648}{5}$$

$$[\eta] = 0,1613$$

değeri denklemde yerine yazılır;

$$[\eta] = K.M^{\alpha}$$

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$$

$$\log [0,1613] = \log 3,14.10^{-4} + 0,68 \log M$$

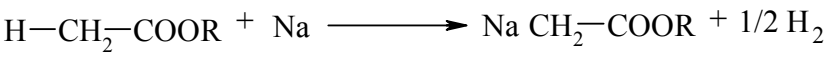
$$M = 9602 \text{ g/ mol bulunur.}$$

Polimer [II] ve Polimer [III]'ün molekül ağırlığı aynı şekilde hesaplandığında 13794 g/mol olarak bulunmuştur.

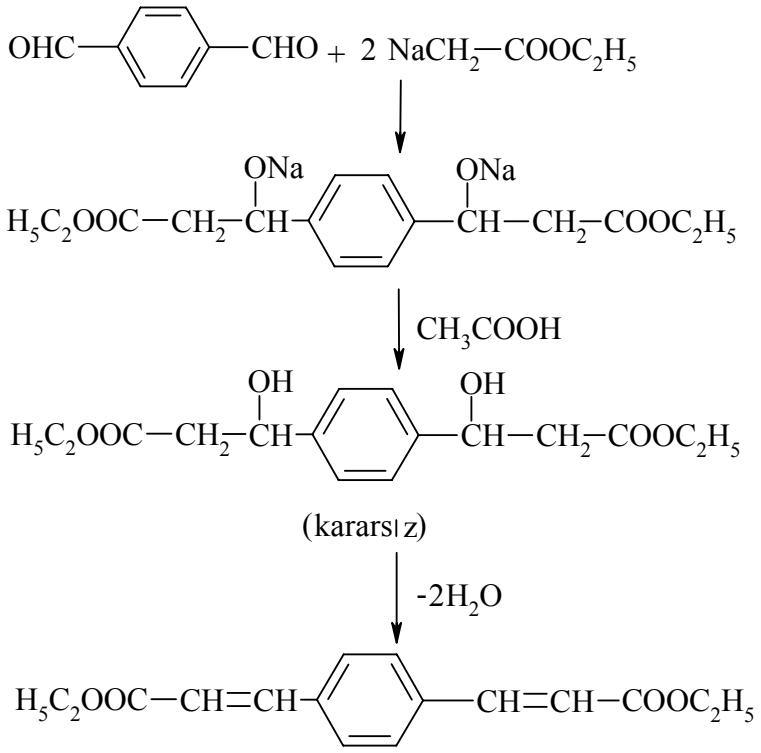
4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada ilk olarak çıkış maddesi olan, p-fenilen diakrilik asit dietil esteri, literatürde belirtildiği gibi Claisen Aldol Reaksiyonuna göre sentezlenmiştir. (Karataş, 1980).

Bilindiği gibi, Claisen Aldol Kondensasyonu karbonil bileşiklerinin monoesterlerle verdiği bir çeşit aldol reaksiyonudur. Esterlerin α-karbonunun hidrojenleri karboalkoksi -COOR grupları tarafından gevşetilmiştir ve Na, $NaNH_2$, R-ONa gibi güçlü bazlarla alınabilirler.



Esterlerden meydana gelen bu karbonyon nükleofil olarak etkir ve karbonile katılır. Bunun asitlendirilmesiyle doymamış esterler oluşur. (Reaksiyon I)

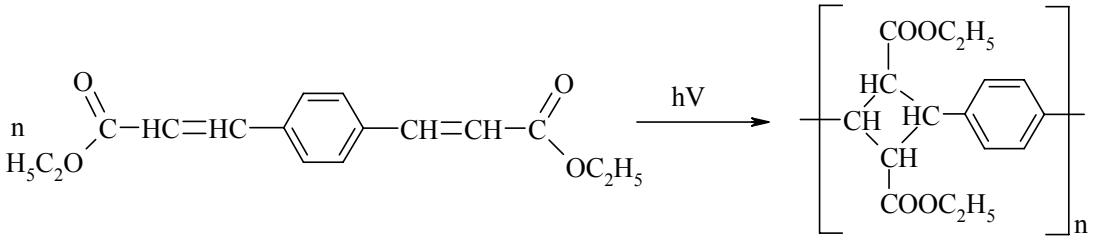


Reaksiyon I

Bu yolla sentezlenen doymamış esterlerin polimerleşmesini engellemek için reaksiyon ortamına pikrik asit ilave edildi. Elde edilen etil esterinin literatüre uygunluğu IR, 'H-NMR ve Elementel Analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı

p-Fenilen diakrilik asit dietil esterin literatürde polimerleşmesi 100 W'lık ve 450 W'lık civa lambası ve 500 W'lık xenon lamba ile yapılmıştır (Hasehawa ve ark. 1964, Suzuki ve ark 1969). Bu çalışmada ise 250 W'lık civa lambası kullanılarak benzer iki metotla esterin polimerleşmesi sağlandı. Esterin süspansiyon halindeki polimerleştirilmesi düşük bir verimle (%27) elde edildi. Katı halde yapılan polimerleştirilmesinde ise daha yüksek bir verimle (%73) gerçekleştirildi. Bunun sebebinin, süspansiyon halinde polimerleştirilirken civa lambasının etkisiyle muhtemelen ortamdaki su ve etilalkolde oluşabilecek radikallerin polimerleşmeyi engellediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca 2450 Mhz ve 800 W özelliklerindeki mikrodalga fırını vasıtasıyla da Reaksiyon II'deki gibi polimerleşme sağlandı. Civa lambası ile 110 saat gibi uzun bir sürede polimerleşme olurken, mikrodalga fırını ile 5 saat gibi kısa bir sürede polimerleşme gerçekleştirildi.

Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları, büyüklükçe ayırma kromatografisi olarak bilinen ve molekülleri tanecik büyüklüğüne göre ayrıştıran Jel Geçirgenlik Kromatografisi [GPC] ile tayin edildi. Buna göre Polimer[I]'in ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 3352; Polimer[II]'nin 4839 ve Polimer[III]'ün 4851 g/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca bu polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları viskozimetrik metot ile de tayin edildi. Buna göre, Polimer [I]'in molekül ağırlığı 9602 g/mol, Polimer [II] ve Polimer [III]'ün molekül ağırlığı 13794 g/mol olarak bulundu. Bu değerlerden de görüldüğü gibi özellikle katı halde civa lambası ile mikrodalga fırınında elde edilen polimerlerin yaklaşık aynı olduğu anlaşılmaktadır. GPC ve viskozimetrik metot arasındaki bu molekül ağırlıkları farkı muhtemelen polimerlerin kullanılan çözücüde iyi çözünmemelerinden kaynaklanmaktadır.



Reaksiyon II

Farklı metotlarla sentezlenen polimerlerin, sentezlen, p-fenilen dietilakrilatın ve p-fenilen diakrilik asitin adhezyon kabiliyetleri incelenmiştir. Bu amaçla ester, polimerlerinin ve p-fenilen diakrilik asitin kloroformda % 4'lük çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin her birinden metal üzerinde ince tabakalar oluşturuldu. Bir müddet oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 70°C de 1–2 saat süreyle etüvde kurutuldu. Kurutulan metal üzerindeki tabakaların adhezyon kabiliyeti çerçevelere bölünme metodu ile tayin edildi. İnce tabakalar oluşturan asit, ester ve polimerlerin kaplamaları önce keskin bir aletle eşit ve küçük parçalara bölündü. Sonra bunların üzerine yapışkanlığı kuvvetli bir bant yapıştırıldı ve bir müddet sonra bant kuvvetle çekilerek plakadan ayrıldı. Bu işlem sonucu polimer kaplı plakalar üzerinde hemen hemen hiç madde kalmadığı, ester kaplı plakalar üzerinde çok az madde kaldığı, dolayısıyla ester ve poliesterlerinin adhezyon özelliğinin çok zayıf olduğu sonucuna varıldı. p-Fenilen diakrilik asitin adhezyon kabiliyeti de aynı şekilde incelendiğinde, bunun adhezyon kabiliyetinin % 62 oranında olduğu gözlemlenmiştir.

p-Fenilen diakrilik asitin adhezyon kabiliyetinin ester ve polimerlerine göre oldukça yüksek olmasının sebebi, yapısındaki düzlemsel [-CH=CH-] grubunun π elektronlarının yanında, asidik [-COOH] grubunun metal yüzeyi ile daha iyi etkileşmesindendir. Aynı şekilde esterdeki bir miktar adhezyon özelliği de, yapısında bulunan [-CH=CH-] grubunun π elektronlarının metal yüzeyi kısmen etkileşmesindendir. Ayrıca esterde etoksi grubunun bağlı olduğu karbon sp^3 hibritleşmesi yaptığından dolayı, bağlı olan etil grubunda dönmeler gerçekleşmektedir bu durumda da esterin metal yüzeyini kaplaması zorlaşmaktadır. Sentezlenen poliesterlerde çift bağın birbirlerine katılmalarından dolayı siklobütan halkaları oluşturmaları adhezyon özelliklerini tamamen yitirmelerine neden olmuştur. Çünkü siklobütan halkalarındaki karbonlarda sp^3 hibritleşmesi yapmıştır ve düzlemsellikleri kaybolmuştur. Bu yüzden metal yüzeyi ile etkileşimleri oldukça zorlaşmıştır.

Bileşiklerin korozyon özelliğini incelemek için metal yüzeyleri kaplandı ve su, %3'lük NaCl , %10'luk HCl , %30'luk NaOH çözeltileri içerisinde 7 gün bekletildi. p-Fenilen diakrilik asit dietil ester ve polimerlerinin korozyona karşı dayanıklılıklarının olmadığı ve hemen bozuldukları, ancak suya karşı biraz daha

dayanıklı oldukları gözlemlendi. p-Fenilen diakrilik asittin ise su, % 3'lük NaCl ve % 10'luk HCl çözeltilerinde 3 gün sonra bozulma, % 30'luk NaOH çözeltisinde ise ancak 1 gün dayanıklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 5.1.de verilmiştir.

Sentezlenen Bileşikler	Adhezyon Kabiliyeti %	Korozyona Karşı Dayanıklılık			
		% 3'lük NaCl	%30'luk NaOH	% 10'luk HCl	H_2O
p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester	2	1 gün	1 gün	1 gün	3 gün
Polimer I	2	1 gün	1 gün	1 gün	3 gün
Polimer II	2	1 gün	1 gün	1 gün	3 gün
Polimer III	2	1 gün	1 gün	1 gün	3 gün
p-Fenilen Diakrilik Asit	62	3 gün	1 gün	3 gün	3 gün

Tablo. 5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Adhezyon ve Korozyona Karşı dayanıklılıkları

Farklı metotlarla elde edilen polimerlerin termal dayanıklıkları TGA analiz sonuçlarına göre tayin edilmiştir.

Termogravimetrik analiz metodu ile sıcaklığın 10°C/dk hızla arttırmak suretiyle yapılan analizlerde polimerlerin termal özellikleri TGA eğrilerinin değerleri ile açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.2. de verilmiştir.

Tablo. 5.2. Sentezlenen Polimerlerin TGA Analiz Sonuçları

Polimer III Sıcaklık (°C)	0	10	30	42	55
Kütle Kaybı (%)	100	300	350	400	500
Polimer I Kütle Kaybı (%)	0	2	10	20	25
Polimer II Kütle Kaybı (%)	0	7	34	42	52

Tablo 5.2. deki TGA sonuçlarına göre; poliesterlerde 350° C'ye kadar önemli bir kütle kaybının olmadığı, bu sıcaklıktan itibaren ise kütle kaybında artış görülmektedir. 500°C'de polimerlerin kütle kaybının fazla olmamasından dolayı, polimerlerin bu sıcaklık civarında sıcaklığa dayanıklı olduğu sonucuna varılmaktadır.

Polimer II'nin 500°C'deki kütle kaybı % 52 olarak bulunmuştur. Monomerin Ma'sı 274 g/mol'dür. Polimerde bulunan iki tane – $COOC_2H_5$ grubunun Ma'sı 146 g/mol'dür. Bu iki grup monomerin mol ağırlığı olarak % 53'ünü oluşturmaktadır. Bu sonucun da 500 °C de ayrılan kısımların bu iki grubun [-$COOC_2H_5$] olduğunu göstermektedir.

Sentezlediğimiz p-fenilen diakrilik asit dietil esterin IR pikleri; aromatik H titreşim piki 3000 cm^{-1}, C=O titreşim piki 1705 cm^{-1}, C=C titreşim piki 1634 cm^{-1}, C-O titreşim piki 1182 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.

Farklı metotlarla sentezlenen polimerlerin; IR değerleri incelendiğinde, esterin alifatik C=C çift bağına karşılık gelen 1640 cm^{-1} deki gerilme ve 1000 cm^{-1} civarındaki titreşim piklerinin kaybolması ve bu grubun bozularak siklobütan halkasına dönüştüğünü gösterir. Buna bağlı olarak 2980 cm^{-1} civarındaki alifatik C-H piki şiddetinin arttığı görülmektedir. Elde edilen bileşiklerin IR değerleri Tablo 5.3. de verilmiştir

Tablo. 5.3. Sentezlenen Bileşiklerin IR Değerleri (cm^{-1})

Sentezlenen Bileşikler	$\nu\ (CH)_{arom.}$	$\nu\ (CH)_{alif.}$	C=O	$C=C_{(alif.)}$
p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester	3000	2990	1705	1634
Polimer I	3002	2984	1749	—
Polimer II	3005	2973	1724	—
Polimer III	3010	2982	1732	—

Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları da polimerleşme reaksiyonlarını desteklemektedir. Elementel analiz sonuçları Tablo 5.4. de verilmiştir

Tablo. 5.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen Bileşikler	Hesaplanan (Bulunan) %	
	C	H
p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester	70.07 (69.46)	6.56 (6.27)
Polimer I	70.07 (68.74)	6.56 (6.05)
Polimer II	70.07 (68.60)	6.56 (5.82)
Polimer III	70.07 (68.56)	6.56 (6.21)

Sentezlenen bileşiklerin Tablo 5.5. de verilen bileşiklerin 'HNMR değerleri incelendiğinde, pikler genel olarak beklenen değerlerdedir. p-Fenilen diakrilik asit dietil esterinde ki -CH=CH- grubuna ait protonların çevrelerinin farklı olması dolayısıyla 6,47–6,51 (d,2H) ppm ve 7,66–7,71 (d,4H) ppm'de görülmektedir. Esterin polimerleşmesi ile elde edilen polimerlerde bu piklerin kaybolması ve 1–1,5 ppm civarında piklerin ortaya çıkması siklobütan halkasının oluştuğunu, dolayısıyla polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir (Hasegawa,1968).

Tablo.5.5. Sentezlenen Bileşiklerin 'HNMR Değerleri, δ(ppm)

Sentezlenen Bileşikler	-C-$H_{(arom.)}$	-C-$H_{(benzilik)}$	-$CH_{(karbonil)}$	-$CH_{2(alif.)}$	-CH_3	Siklobütan halkası
p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester	7,55 (s, 4H)	6,47-6,51 (d, 2H)	7,66-7,71 (d, 4H)	4,27-4,32 (m, 4H)	1,36-1,40 (t, 6H)	—
Polimer I	7,60 (s, 4H)	—	—	3,65-3,75 (m, 4H)	1,25 (t, 6H)	1,22-1,28 (m, 4H)
Polimer II	7,30 (s, 4H)	—	—	3,70-3,76 (m, 4H)	1,28 (t, 6H)	1,12-1,55 (m, 4H)
Polimer III	7,30 (s, 4H)	—	—	3,70-3,80 (m, 4H)	1,30 (t, 6H)	1,15-1,55 (m, 4H)

s; singlet, d; dublet, t; triplet, m; multiplet

Sonuç olarak; literatüre uygun sentezlediğimiz ester ve yine literatürden yola çıkılarak iki farklı yolla ve mikrodalga fırınında sentezlediğimiz polimerlerin IR, 'HNMR ve Elementel Analiz sonuçlarının literatür bilgileri ile uyum halinde olması polimer sentezlerinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca elde edilen maddelerin bazı fizikomekanik özellikleri incelenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Andriyanov, K.A. 1976, Polimerlerin Sentezi ve Modifikasyonu, Navka, 127–132, Moskova.

Andy, P., Garcia-Martinez, J., Lee, G., Gonzalez, H., Jones, C.W., J. Catal, 2000 192–215.

Bağda, E. 1976, Polimer Kimyası, Institut Für Grezflachen Und Biover, Fahrenstechnik, Stuttgart.

Baysal, B. 1994, ODTÜ, Polimer Kimyası (Genişletilmiş 2. Baskı), Ankara.

Beşergil, B. 2002, Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.

Erdoğan, B.,1997 ”Termal Yöntemler” (Çeviri) Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü - Ankara

Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., 1990, ’’Organic Chemistry’’ Cole Publishing Company, California.

Hazer, B. 1993, Polimer Teknolojisi, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon.

Hasegawa, M., Suzuki, F., Nakanishi, H., Suzuki,Y., (1968), ‘’Four- Center Type Photopolimerization in the Solid State : Polimerization of *p*-Phenylene Diacrilic Acid , Esters, and Amide’’, Polymer Letters, **6**, 293–297.

Karataş, İ. 1980 “Benzen 1,4-Diakrilik Asit Eserlerinin Yeni Bir Yöntemle Sentezi ve Spektroskopik İncelenmeleri”, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Fakültesi, Elazığ.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ., Kara, H. 1995, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, No:15, Konya.

Li, Y., Kaneko,T., Nakamura, S., Tsuchiya, M., 1997, ‘’Characterization of Oligomers by Liquid İonization Mass Spectrometry. Photopolimerization Process of p-Phenylene Diacrylic Acid Diethyl Ester Crystal’’, Analytical Sciences, **13**, 273–278.

Mallon, F., Ray, H., 1997, ‘’Enhancement of Solid-State Polymerization With Microwave Energy’’. J. Polym. Sci.,.**69**, 1203-1212.

Memmedov, F. A., Zeynelova, Z. 1981, Plastik Kütleler Teknolojisi, Bakü.

Nakamura, S., Nakamura, K., Seagusa, Y., 1985, "Thermal Behavior of Poly(*p*-Phenylene Diacrylic Acid Diethyl Ester'', Thermochimica Acta, **93**, 9-12.

Nakanishi, H., Nakanishi, F., Suzuki, Y., Hasegawa, M., (1973) '' Four- Center Type Photopolimerization in the Crystalline State. IV. Kinetic and Structural Study of the Polimerization of *p*- Phenylenediacrylic Acid Diethyl Ester'', J. Polym. Sci., **11**, 2501–2518.

Nemli, G., Öztürk, İ., Aydın, A. 2004, "Poliester Tutkalları" Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.

Ramis , X., Cadenato, A., Morancho, J.M., and Salla, J.M. 2002, Curing of a termosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC. Barcelona , Spain.

Satılmış, B. 2001, Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas.

Shirai, M., Tanaka, M., 1985, "Cation Binding Properties of Polyesters With Photodimerizable Groups and Oxyethylene Units", Polym. J. **21**, 999–1003.

Suzuki, F., Suzuki, Y., Nakanishi, H., Hasegawa, M., 1969, "Four-Center Type Photopolimerization in the Solid State : Polimerization of *p*-Phenylene Diacrilic Acid and its Derivatives", J. Polym. Sci., Part A-1,.**7**, 2319–2331.

Tüzün, C., 1996, "Organik Kimya", 7. Baskı, s. 563, Palme Yayıncılık, Ankara.

Tüzün, C., 1999, "Organik Reaksiyon Mekanizmaları", 3. Baskı, s. 331, Palme Yayıncılık, Ankara.

Tüzün, C., 1978, '' Denel Organik Kimya'', A.Ü. Fen Fakültesi Organik Kimya Araştırma Enstitüsü - Ankara.

Vitali, M., Akovalı, G. 1973.''Korozyona Mukavim Polimerik Koruyucu Kaplamalar'', ODTÜ - Kimya Bölümü, Ankara.

Willey, R.C., Habson, P.H.,1946, 'Decarboxylation of p-Formylcinnamic Acids to p-Formylstyrene and 1-İndanone' J. Am.Chem.Soc.,**71**, 2429-2431

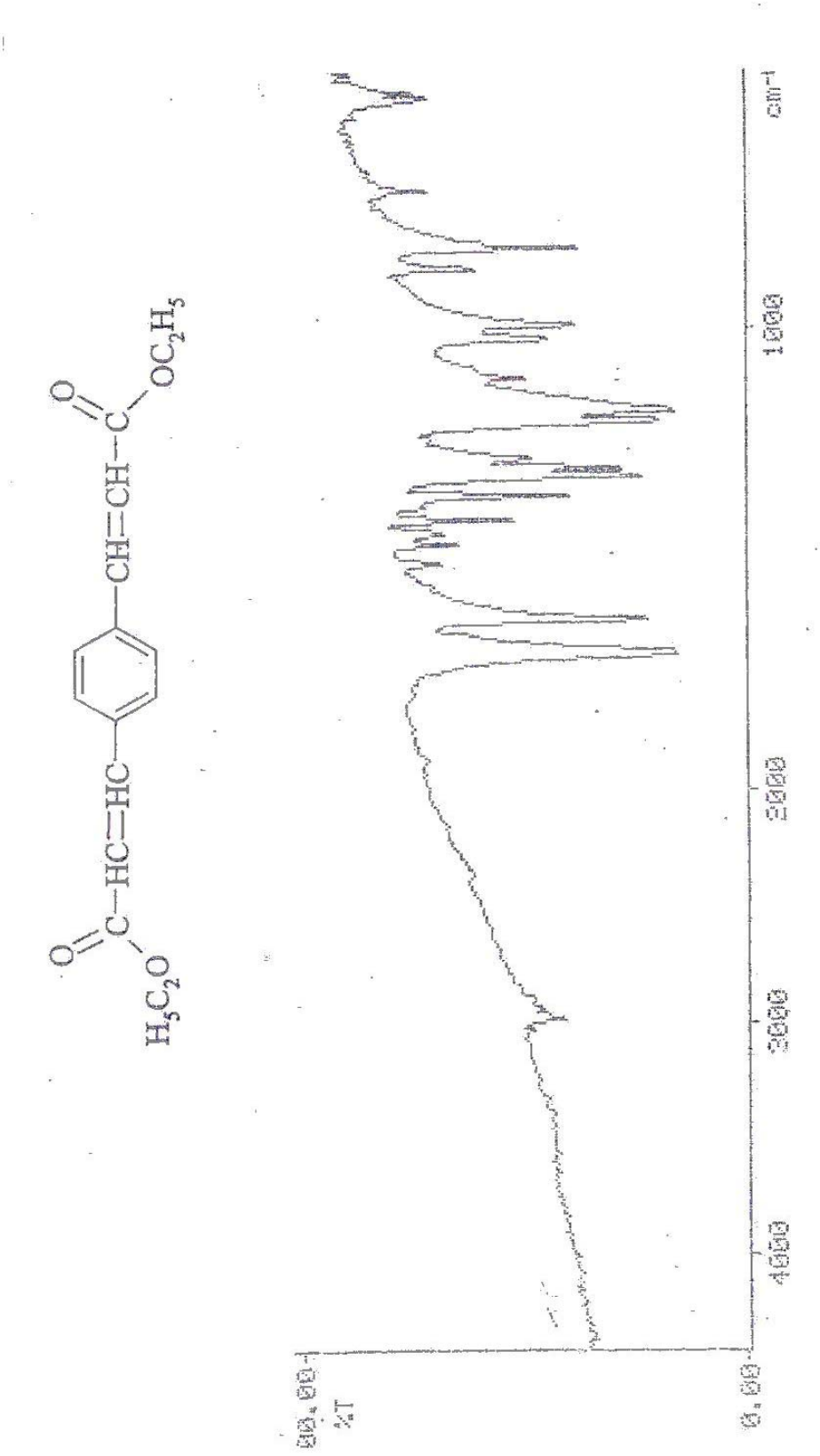
ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Karaman'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Karaman'da tamamladım. Lisans öğrenimimi ise Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde 2001 yılında tamamladım. Aynı yıl yüksek lisans öğrenimim için Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalına kayıt yaptırdım.

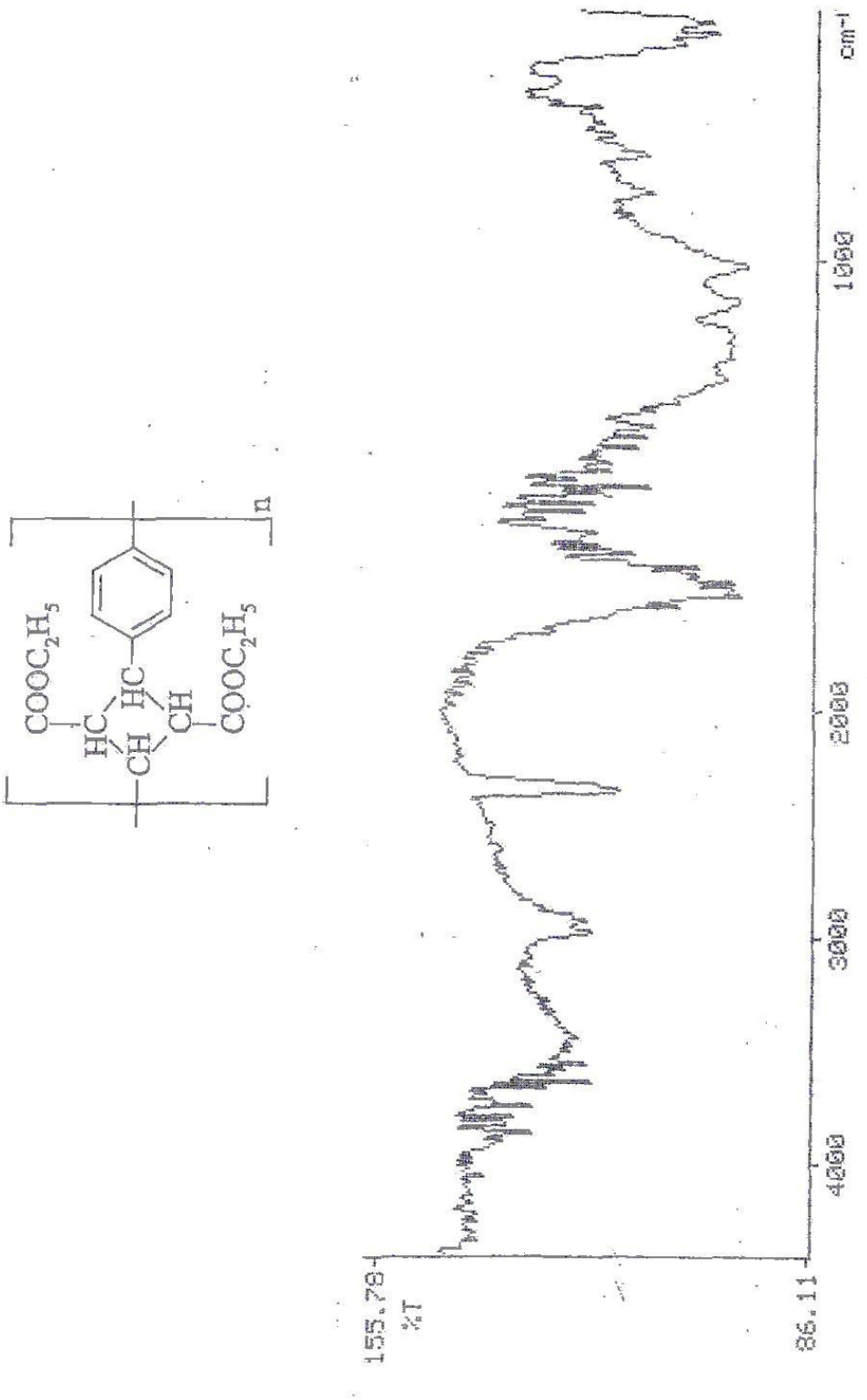
2002 yılında Karaman'da sınıf öğretmeni olarak göreve başladım. Halen Karaman'da bu görevime devam etmekteyim.

EKLER

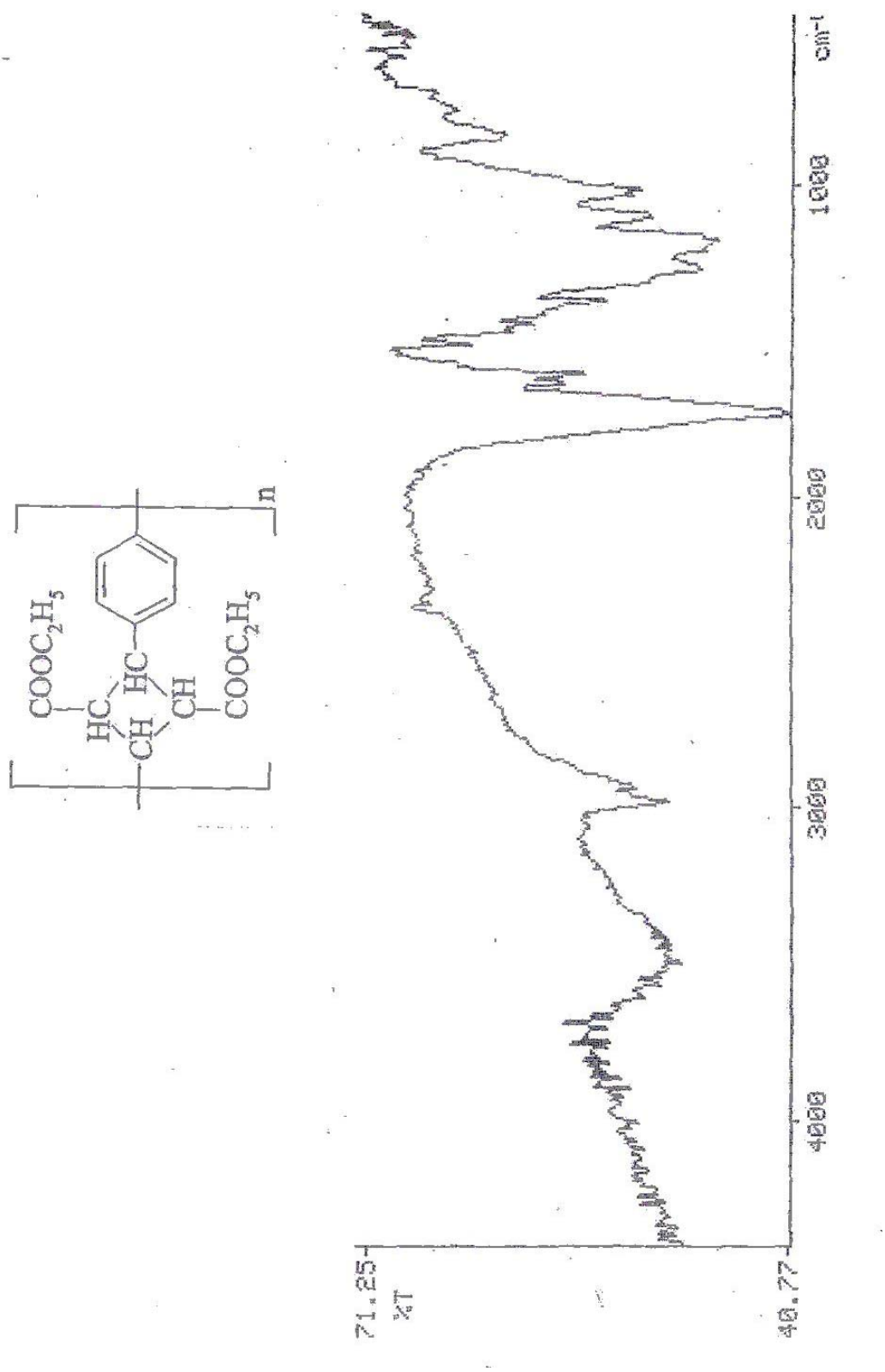
- IR SPEKTRUMLARI
- 'H NMR SPEKTRUM DEĞERLERİ
- TGA EĞRİLERİ



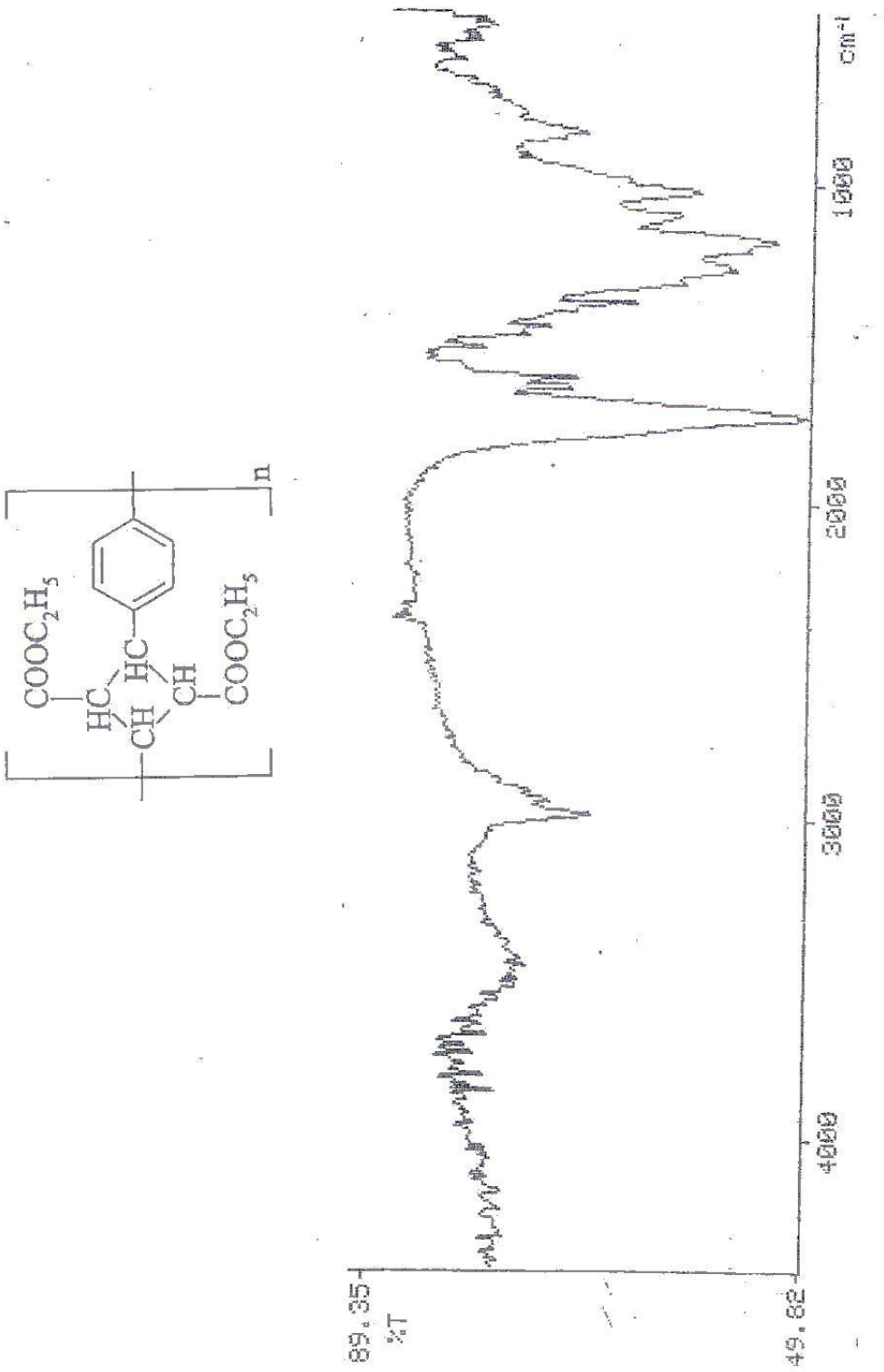
Şekil 1. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Esterinin IR Spektrumu



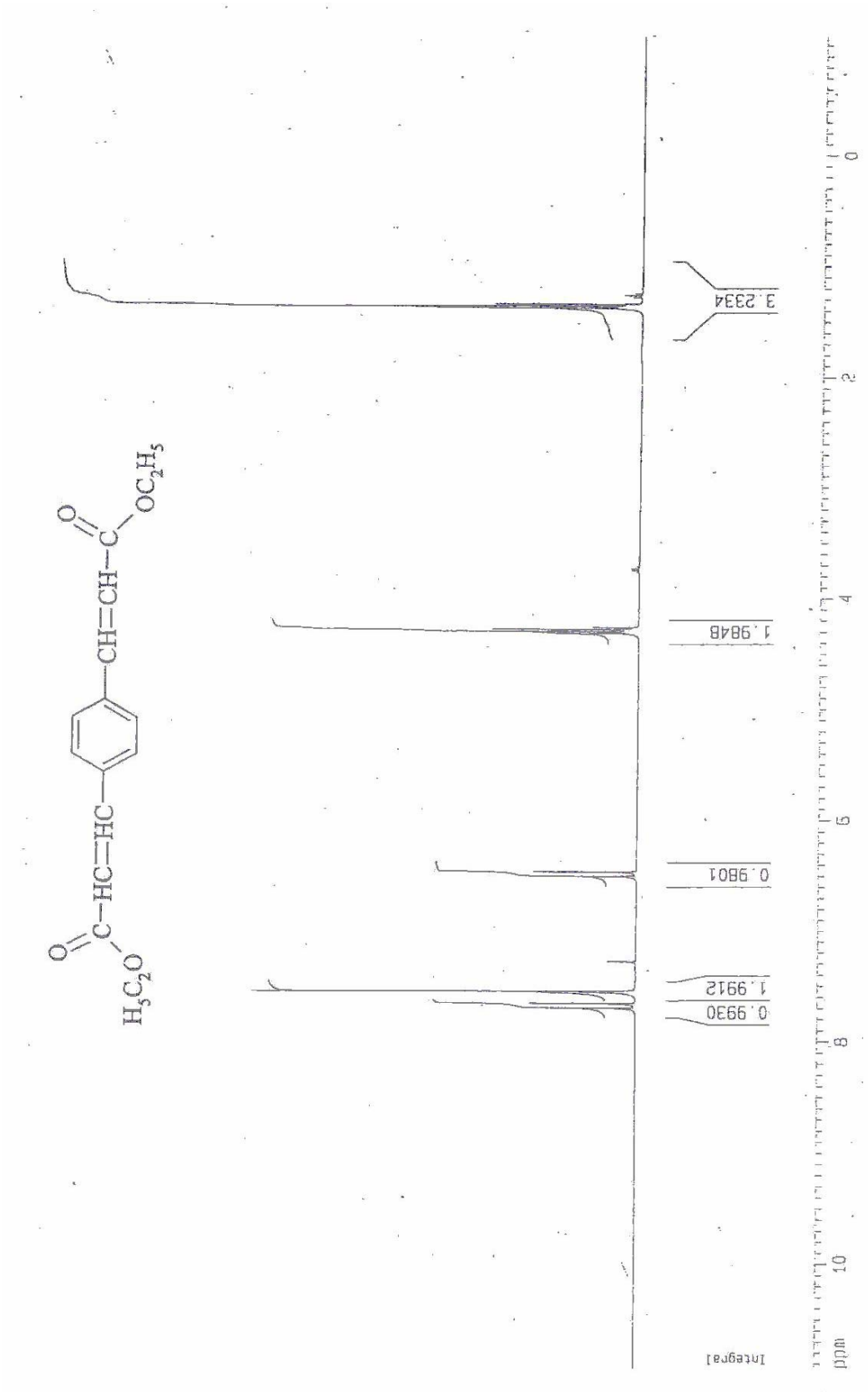
Şekil 2. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin [I] IR Spektrumu



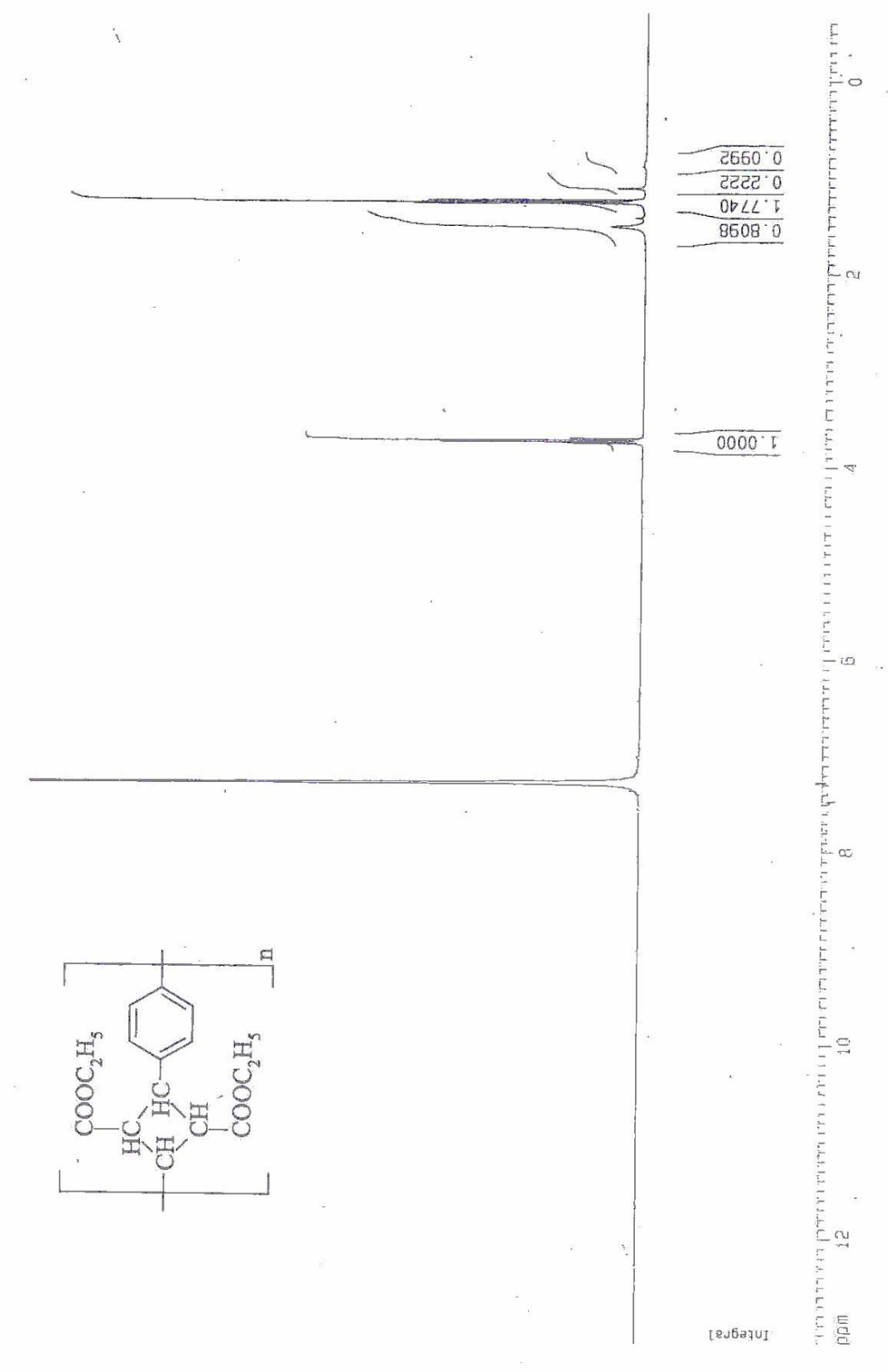
Şekil 3. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin [II] IR Spektrumu



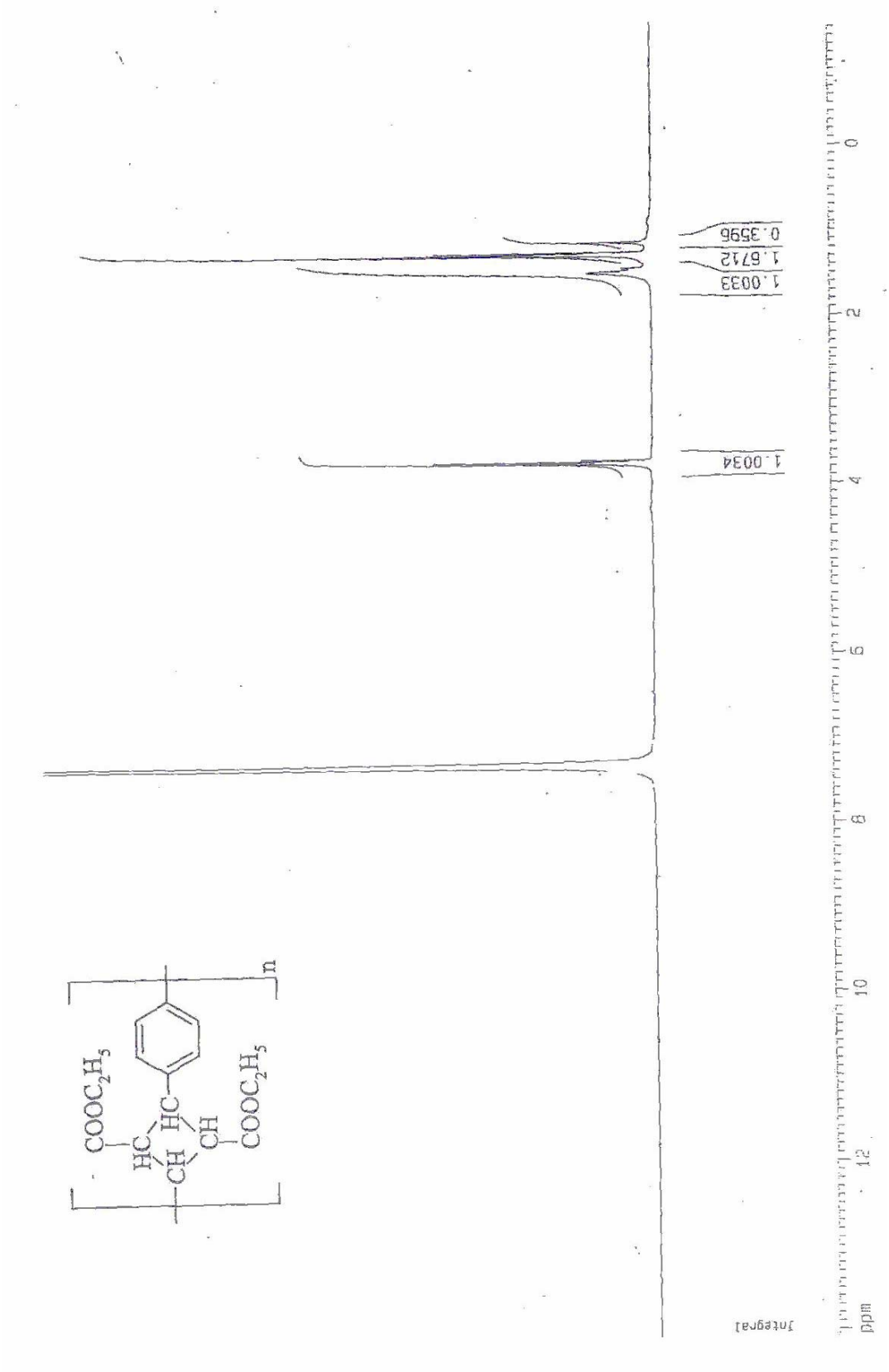
Şekil 4. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin [III] IR Spektrumu



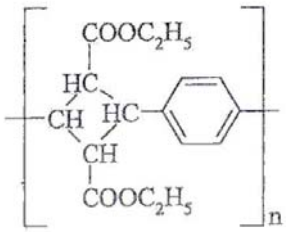
Şekil 5. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Esterin 'H NMR Spektrum Değerleri

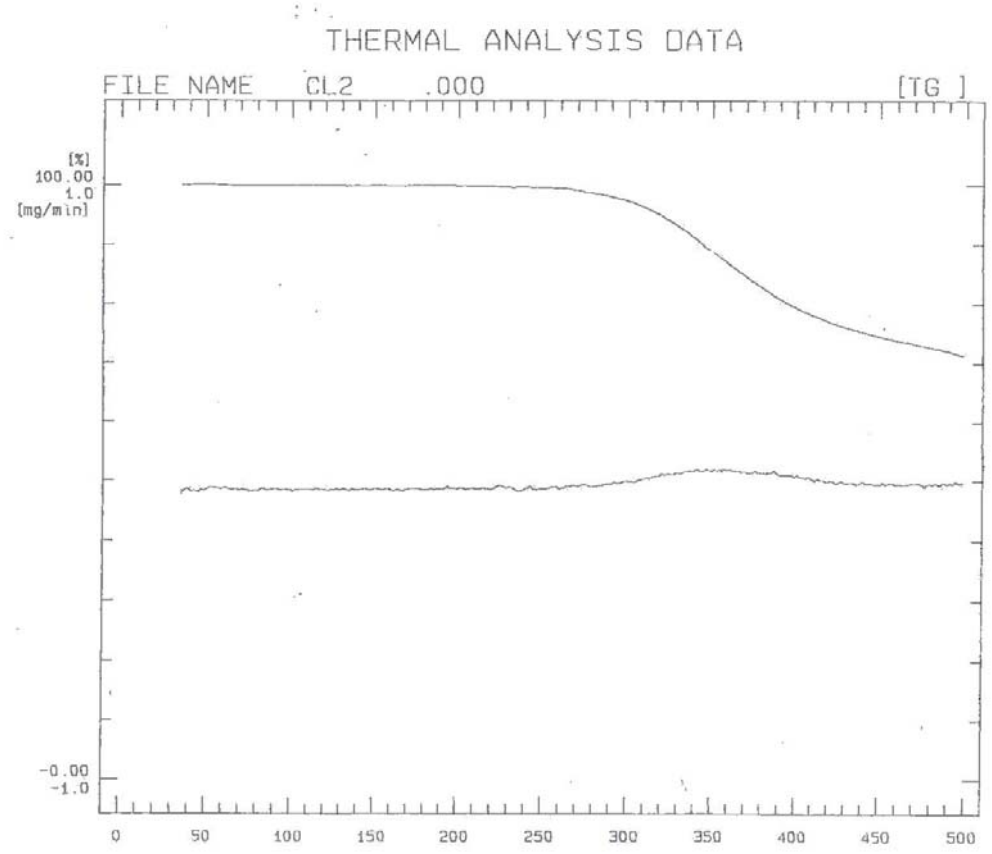


Şekil 6. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin [II] 'H NMR Spektrum Değerleri

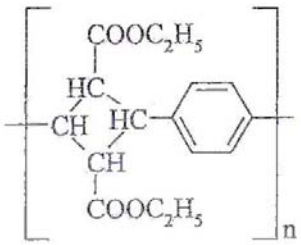


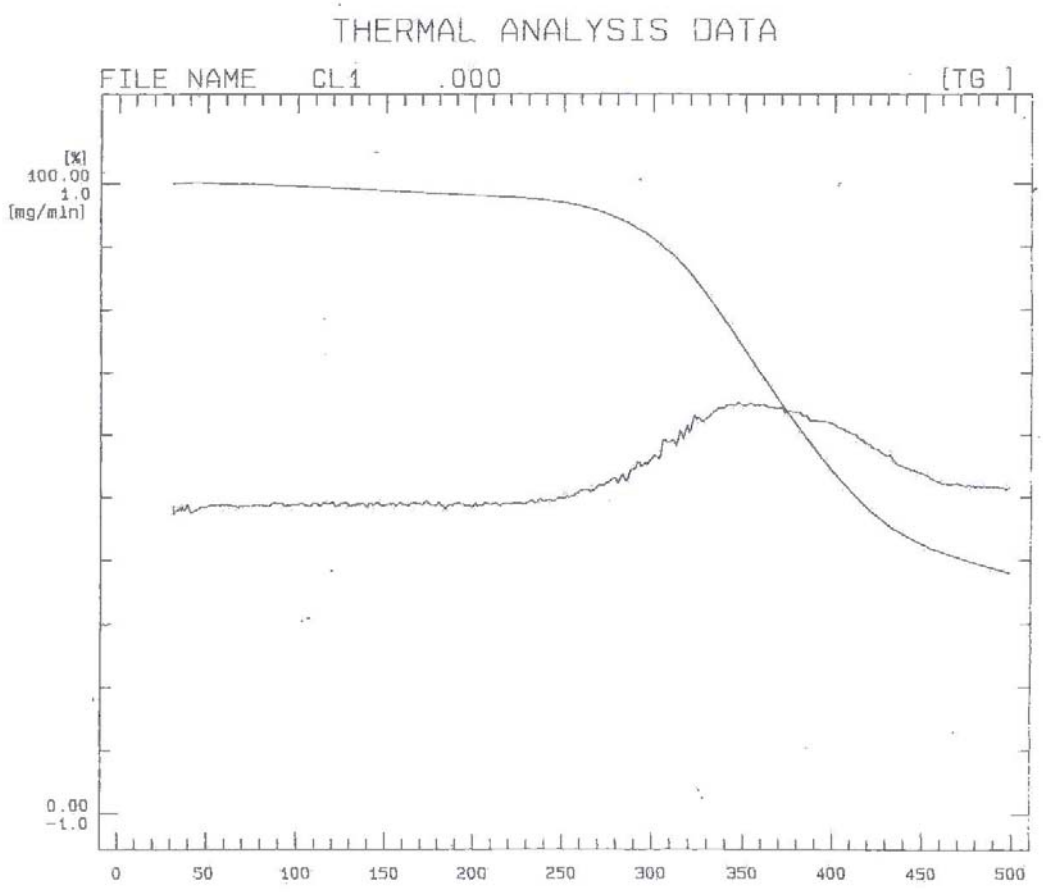
Şekil 7. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin [III] 'H NMR Spektrum Değerleri



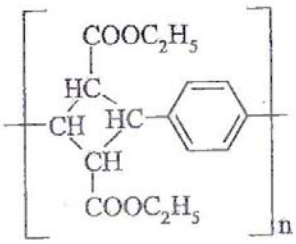


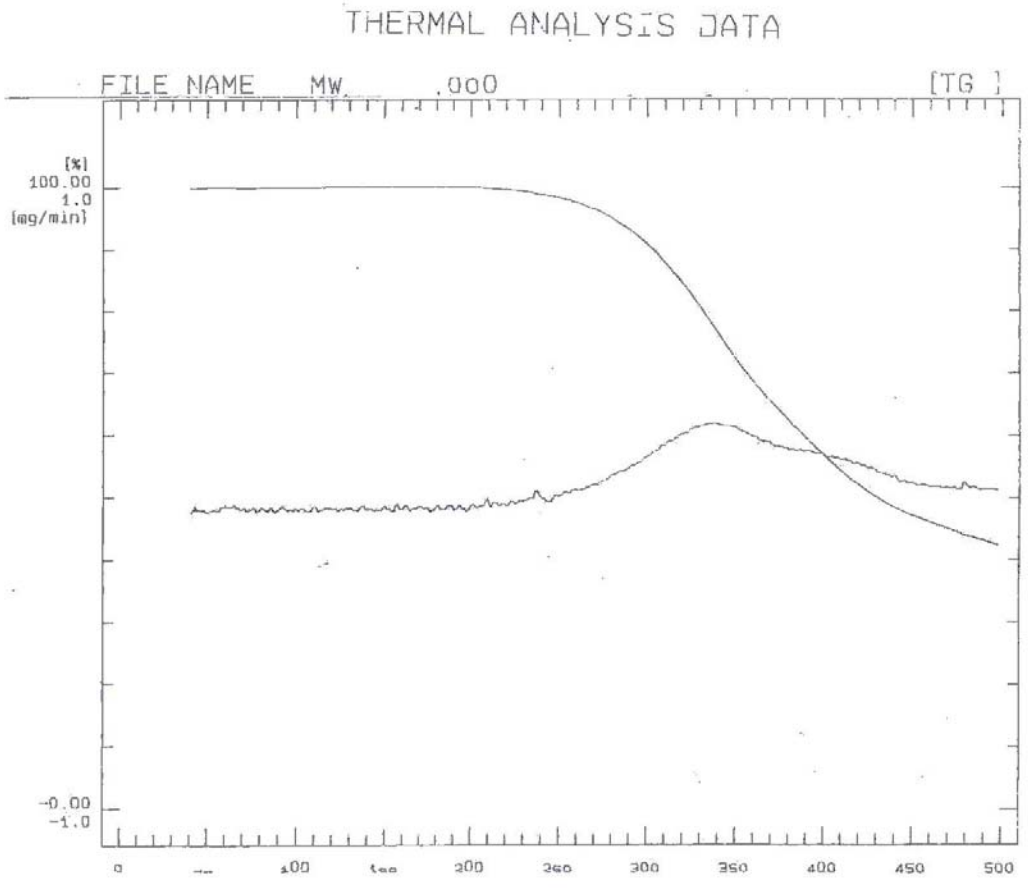
Şekil 8. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin [I] TGA Eğrisi





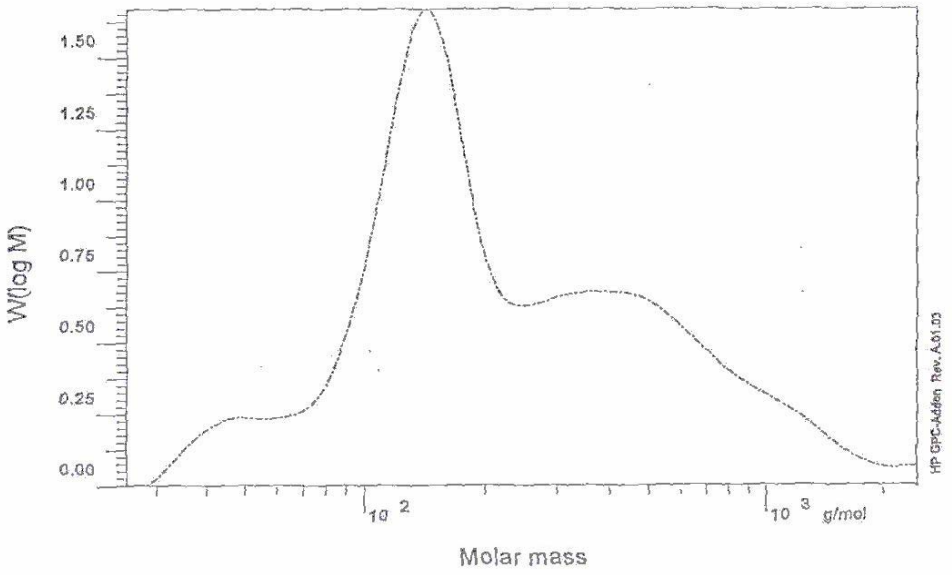
Şekil 9. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin [II] TGA Eğrisi





Şekil 10. p-Fenilen Diakrilik Asit Dietil Ester Polimerinin [III] TGA Eğrisi

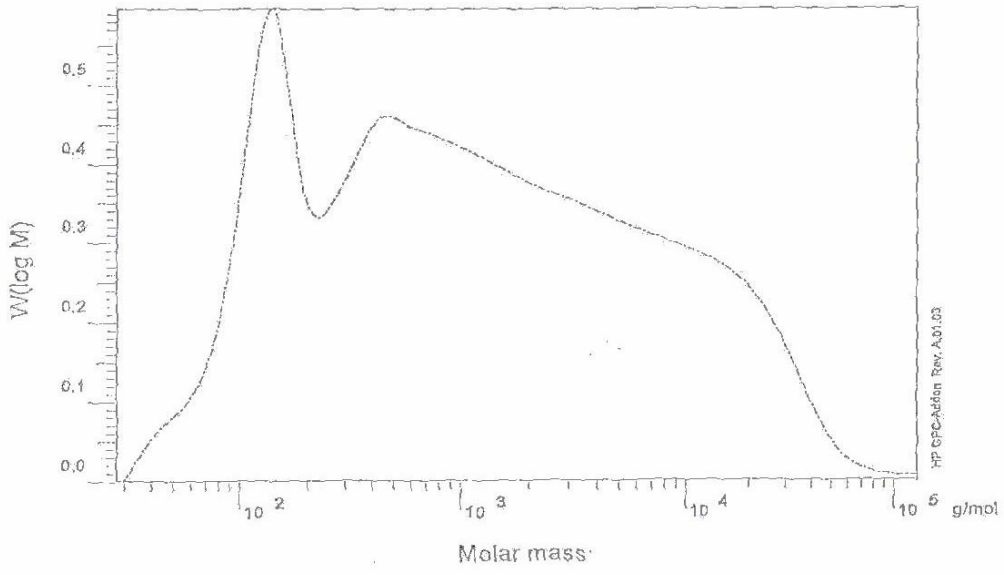
Süspansiyon halinde Civa lambası ile sentezlenen Polimer[I]'in GPC grafiği



rid1A

Mn :	1.6013e2	g/mol
Mw :	3.3528e2	g/mol

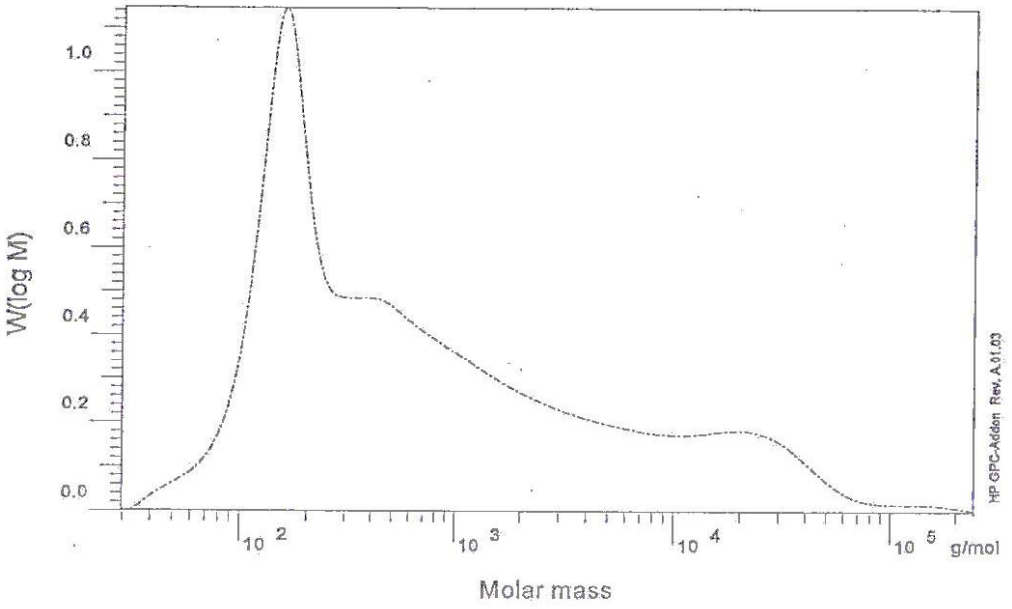
Katı halde Civa lambası ile sentezlenen Polimer[II]'nin GPC grafiği



rid1A

Mn :	3.5257e2	g/mol
Mw :	4.8513e3	g/mol

Katı halde ve Mikrodalga fırınında sentezlenen Polimer[III]'ün GPC grafiği



rid1A

Mn :	2.8758e2	g/mol
Mw :	4.8394e3	g/mol