

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİSFENOL A’NIN TEREFTALİK ve İZOFTALİK ASİT
KOPOLİESTERİ ile POLİ(2,6-DİMETİL-1,4-FENİLEN
OKSİT)’İN ve KARIŞIMLARININ ÇEŞİTLİ
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Yüksek Kimyager Dolunay ŞAKAR

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 31 Mayıs 2007
Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ferdane KARAMAN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)
Prof.Dr. Oğuz OKAY (İTÜ)
Prof.Dr. Huceste GİZ (İTÜ)
Prof.Dr. İnci SÖNMEZOĞLU(YTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTIMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ÖNSÖZ	xxi
ÖZET	xxii
ABSTRACT	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	5
2.1 Polimerlerin Tarihi	5
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	7
2.3 Moleküller Arası Düzen	9
2.3.1 Amorf Yapı	9
2.3.2 Kristalin Yapı	9
2.4 Polimerlerde Erime ve Camsı Geçiş Sıcaklıkları	10
2.5 Polimerlerde İkinci Dereceden Geçişler	11
2.5.1 Schatzki Krank mili Mekanizması	11
2.5.1.1 Ana Zincir Hareketleri	12
2.5.1.2 Yan Zincir Hareketleri	12
2.5.2 T_g , T_e ve Diğer Geçiş Sıcaklıkları arasındaki İlişki	12
2.6 Polimerlerin Uygulaması	13
2.7 Polimer-Polimer Karışımları	14
2.7.1 Karışım Hazırlama Yöntemleri	15
2.7.1.1 Mekanik Karıştırma	15
2.7.1.2 Bilinen Çözücüde Çözme	15
2.7.1.2.1 Çözücüü Uçurarak	15
2.7.1.2.2 Çözücü Olmayan Bir Sıvıda Çöktürerek	15
2.7.1.2.3 Çözücüü Dondurarak	15
2.7.1.3 Polimerizasyon Sırasında Karışım Hazırlama	16
2.7.2 Polimer-Polimer Karışabilirliğinin ve Faz Diyagramlarının İncelenmesi	16
2.7.2.1 Kalitatif Yöntemler	16
2.7.2.1.1 Optik Berraklık	16
2.7.2.1.2 Optik ve Elektron Mikroskopları ile Karışabilirliğin Belirlenmesi	16
2.7.2.1.3 Camsı Geçiş Sıcaklığı ile Karışabilirliğin Belirlenmesi	17
2.7.2.1.3.1 Dinamik Mekanik Analiz	17
2.7.2.1.3.2 Dielektrik Relaksasyon Ölçümleri	17
2.7.2.1.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	17
2.7.2.2 Kantitatif Yöntemler	17
2.7.2.2.1 Karışma Isıları	17
2.7.2.2.2 Çözücü Buhar Sorpsiyonu	18
2.7.2.2.3 Görünür Işık, Nötron ve X-Işınları Saçılması	18
2.7.2.2.4 Ergime Noktası Düşmesi	18
2.7.2.2.5 Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi	18
2.7.2.2.6 Viskozite	18

3.	POLİMER ÇÖZELTİLERİNİN VE POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ TERMODİNAMİĞİ	19
3.1	Gaz Kromatografisi	19
3.2	Ters Gaz Kromatografisi	19
3.2.1	Polimer Çözeltilerinin Termodinamiği	22
3.2.2	Flory-Huggins Teorisi	23
3.2.3	Hal Denklemi Teorisi	24
3.2.4	Çözünürlük Parametreleri	25
3.2.4.1	Viskozite ve Şişme Deneyleri ile Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması	26
3.2.4.2	Grup Katkıları Yoluyla ile Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması	27
3.2.4.3	Ters Gaz Kromatografisi ile Çözünürlük Parametrelerinin Hesaplanması	27
3.2.5	Polimer-Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi	28
3.3	Polimer-Polimer Karışımlarının Viskozitesi	32
4.	POLİMERLERİN ve POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİ	35
4.1	İletken Polimerlerin Özellikleri	37
4.2	Elektrik İletkenliğine göre Malzemelerin Sınıflandırılması	38
4.3	Direnç ve İletkenlik	39
4.4	Polimerlerde Katkılı Elektriksel İletkenlik	41
4.4.1	Organik Katkılı Polimer ve Polimer-Polimer Karışımlarının Elektriksel İletkenliği	41
4.4.1.1	Dielektrik Polarizasyon	41
4.4.1.2	Molar Polarizasyon	42
4.4.1.3	Dipol Moment	42
4.4.2	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) Katkılı Polimer ve Polimer/Polimer Nanokompozitlerinin Elektriksel İletkenliği ve Mekanik Özellikleri	43
4.4.2.1	Yöntem ve Teknik	44
4.4.2.2	Yüzey Özdirenci	44
4.4.2.3	Hacim Özdirenci	46
4.4.2.4	Polimerlerin Mekanik Özellikleri	47
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	53
5.1	Kullanılan Polimerler	53
5.1.1	Bisfenol A'nın tereftalik ve izoftalik asit kopoliesteri (PAr)	53
5.1.2	Poli(2,6-di metil-1,4-fenilen oksit) (PPO)	54
5.2	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	55
5.2.1	Kullanılan Kimyasallar	55
5.2.2	Kullanılan Cihazlar ve Yapılan Testler	56
5.2.2.1	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	56
5.2.2.2	Termogravimetrik Analiz	56
5.2.2.3	Polarize Işık Mikroskobu	56
5.2.2.4	Taramalı Elektron Mikroskobu ve Atomik Kuvvet Mikroskobu	57
5.2.2.5	Fourier Transform Infrared-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi	57
5.2.2.6	Kurutma Dolabı	57
5.2.2.7	Gaz Kromatografisi	57
5.2.2.7.1	Taşıyıcı Gaz	57
5.2.2.7.2	Örnek Girişi	58
5.2.2.7.3	Kolon	59
5.2.2.7.3.1	Kolon İçini Hazırlama	59
5.2.2.7.4	Dedektör	60

5.2.2.7.4.1	Isıl İletkenlik Dedektörü.....	61
5.2.2.7.5	Kaydedici	62
5.2.2.8	Viskozite Ölçümleri.....	62
5.2.2.8.1	Viskozimetre	62
5.2.2.8.2	Sabit Sıcaklık Banyosu ve Termostat.....	62
5.2.2.9	Katkısız ve Organik Katkılı Polimer ve Polimer-Polimer Karışımlarının Hazırlanması ve Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	62
5.2.2.9.1	Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örneklerin Hazırlanması.....	62
5.2.2.9.1.1	PAr'ın Film Kalınlığının Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisini İncelemek için Örnek Hazırlanması	63
5.2.2.9.1.2	PAr'ın Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örnek Hazırlama	63
5.2.2.9.1.3	PPO'nun Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örnek Hazırlama	63
5.2.2.9.1.4	PAr/PPO:50:50 Karışımının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örnek Hazırlama.....	64
5.2.2.9.2	Katkısız ve Organik Katkılı Polimerlerin ve Karışımlarının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	64
5.2.2.10	PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Elektriksel İletkenlik ve Mekanik Test Ölçümleri	66
5.2.2.10.1	PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması.....	66
5.2.2.10.2	PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	69
5.2.2.10.3	PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Mekanik Test Ölçümleri.....	69
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	71
6.1	PAr-Çözücü Etkileşimlerinin TGK ile İncelenmesi	71
6.2	PPO-Çözücü Etkileşimlerinin TGK ile İncelenmesi	83
6.3	PAr/PPO Karışımlarının Karışabilirliklerinin TGK ile İncelenmesi.....	96
6.4	PAr/PPO Karışımlarının Karışabilirliklerinin Viskozite Yöntemi ile İncelenmesi	157
6.5	PAr, PPO ve PAr/PPO Karışımlarının Organik Katkılı ve Katkısız Elektriksel İletkenliğinin İncelenmesi	160
6.6	PAr/PPO Karışımlarının, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Morfolojik, Isısal, Elektriksel ve Mekanik Karakterizasyonu	170
7.	GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	187
	KAYNAKLAR.....	189
	EKLER	194
	Ek 1 PPO (2) ve PAr (3)'ün 200-260 °C sıcaklıklardaki spesifik hacimleri, v_2 , v_3 , termal genişleme katsayıları, α_2 , α_3 ve karakteristik hacimleri, V_2^* , V_3^*	195
	Ek 2 Çözücülerin 25 °C'de buharlaşma ısısı esas alınarak hesaplanmış çözünürlük parametreleri, δ_1 (Brandrup ve Immergut, 1989).....	195
	Ek 3 Çözücü-polimer-polimer etkileşim parametrelerinin ve polimer-polimer etkileşim parametrelerinin hesaplanması için gerekli olan çözücülere ait s_1 , V_1^* , V_1^0 , P_1^0 , B_{11} ve PAr ve PPO polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	196
	ÖZGEÇMİŞ.....	200

SİMGE LİSTESİ

b	Huggins katsayısı ile ilişkili viskozimetrik parametre
Δb_m	Polimer-polimer karışımının Krigbaum ve Wall'a göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
$\Delta b'_m$	Polimer-polimer karışımının Catsiff ve Hewet'e göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
$\Delta b''_m$	Polimer-polimer karışımının Garcia ve grubuna göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
B_{11}	Çözücünün ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayı
c	Konsantrasyon
d	Yoğunluk
ΔG	Serbest enerji
ΔG^M	Karışım serbest enerjisi
ΔH	Entalpi değişimi
$\Delta \bar{H}_s$	Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları
ΔS	Entropi değişimi
$\Delta \bar{H}_1^\infty$	Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları
$\Delta[\eta]_m$	Polimer-polimer karışımının Garcia ve grubuna göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
E	Polimerin tekrarlanan birimindeki grupların molar çekim sabitlerini,
ϵ	Yalıtkanların dielektrik sabiti
G	Kondüktans
J	Basınç düzeltme faktörü
I	Devreden geçen akım şiddeti
Δk	Polimer-polimer karışımının Jiang ve Han'a göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
k	Boltzman sabiti
k_H	Huggins katsayısı
n	Kırılma indisi
P_i	Kolon giriş basıncı
P_0	Kolon çıkış basıncı

P_1^0	Saf çözücünün buhar basıncı
P^*	Karakteristik basınç
P_{LL}	Lorentz-Lorenz molar dielektrik polarizasyonu
\tilde{P} ,	İndirgenmiş basınç
R ,	İdeal gaz sabiti
R	Direnç
s_i	Karışımdaki i bileşenin, bir segmentinin birim hacmi başına yüzey alanı veya temas yüzeylerinin sayısı (1-çözücü, 2-PPO, 3-PAr)
T	Sıcaklık
T^*	Karakteristik sıcaklık
\tilde{T}	İndirgenmiş sıcaklık
t	Kalınlık
T_e	Ergime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{LL}	T_g üzerinde sıvı-sıvı geçişi
T_a	Yarı kristalin polimerlerde T_e 'nin altındaki sıcaklık
T_d	Polimerin bozunma sıcaklığı
t_A	Hava için kromatografik kolonda alıkonma zamanı
t_R	Çözücü için kromatografik kolonda alıkonma zamanı
V	Polimer filmi boyunca geçen potansiyel
P_V	Vogel dielektrik polarizasyonu
φ	Hacim kesri (1-çözücü, 2-PPO, 3-PAr)
ϕ_i	Segment kesri
χ	Herhangi bir bileşimdeki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi
$\chi_{12}^\infty, \chi_{13}^\infty$	Karışımı oluşturan polimerlerin Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi
$\chi_{1(23)}^\infty$	Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{12}^*	Polimer-çözücü Hal Denklemi etkileşim parametresi
\bar{X}_{12}	Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi
$\chi_{1(23)}^\infty$	Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametresi

χ_{23}	Polimer-polimer etkileşim parametresi
χ'_{23}	Scott-Flory-Huggins yaklaşımına göre polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^A	Prolongo ve grubuna göre segment kesirleri esaslı, çözücüye bağımlı polimer-polimer etkileşim parametresi
$\chi_{23}^{A'}$	Prolongo ve grubuna göre segment kesirleri esaslı, çözücüden bağımsız, polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^T	Prolongo ve grubuna göre çözücüye bağlı polimer-polimer etkileşim parametresi
$\chi_{23}^{T'}$	Prolongo ve grubuna göre çözücü etkilerinden arındırılmış polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^D	Farooque ve Deshpande'ye göre çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^{TH}	Lezcano ve grubu'na göre çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^M	Al-Saigh ve Munk'a göre çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^H	Huang'a göre çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^E	Etxeberria ve grubuna göre çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi
\bar{X}_{13}	Etkin değişim enerji parametresi
V	Elektriksel potansiyel farkı
V^*	Karakteristik hacim
\tilde{V}	İndirgenmiş hacim
\tilde{V}_i	Karışımda i bileşenin indirgenmiş hacmi
\tilde{V}_{ij}	İkili i-j sisteminin indirgenmiş hacmi
V_1^o	Çözücünün molar hacmi
V_2^o	Polimerin molar hacmi
V_g^0	Çözücünün polimer üzerindeki spesifik alıkonma hacmi
$V_{g,b}^0$	Çözücünün polimer-polimer karışımı üzerindeki spesifik alıkonma hacmi
$v_{2,}$	Polimerin spesifik hacmi
v^*	Spesifik çekirdek hacmi

w	Kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi
w_i	Karışımdaki her bir bileşenin ağırlık kesri
Q	Dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi
α	Termal genleşme katsayısı
β	İzotermal bastırılabilme katsayısı
γ	Termal basınç katsayısı
α'	Polimerlerde ikinci dereceden geçiş (T_g geçişi)
α^s	Polimer-polimer karışımının Sun ve grubuna göre viskozimetrik etkileşim kriteri
β'	Polimerlerde ikinci dereceden geçiş
γ'	Polimerlerde ikinci dereceden geçiş
β^{JH}	Jiang ve Han'a göre karışımların viskozimetrik etkileşim parametresi
δ	Çözünürlük parametresi
δ_1	Çözücünün çözünürlük parametresi
δ_2	Polimerin çözünürlük parametresi
σ	Elektriksel iletkenlik
σ_D	Karanlıktaki iletkenlik
σ_0	Karanlıktaki ilk iletkenlik
E_a	Aktivasyon enerjisi
μ	Dipol moment
ρ	Spesifik özdirenç
ρ_s	Yüzey özdirenci
ρ_V	Hacim özdirenci
ϕ_i	Karışımdaki herhangi bir i bileşenin segment kesri
$[\eta]$	İntrinsik viskozite
$(\eta_{sp})/c$	İndirgenmiş viskozite
θ_i	Karışımdaki herhangi bir i bileşenin moleküler yüzey kesri
Γ	Serbest hacim terimi
Ω_1^∞	Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı
s	Uygulanan gerilim
E_t	Elastik modülü (gerilme, çekme veya Young modülü).
ε	Gerinim

KISALTIMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril-butadien-stiren kopolimeri
ASTM	Test ve Malzemeler için Amerikan Standartı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
B	Benzen
CNT	Karbon nanotüp
c-P	Siklo Pentan
c-H	Siklo Hekzan
D	Dekan
DD	Dodekan
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DMM	Dijital Multimetre
DO	1-4, dioksan
DTK	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EB	Etil Benzen
FTIR-ATR	Fourier Transform Infrared-Azaltılmış Kuvvet Spektroskopisi
GK	Gaz Kromatografisi
HDT	Yüksek Isısal Bozulma Sıcaklığı
IBA	iso-Butil Asetat
IAA	iso-Amil Asetat
IPB	iso-Propil Benzen
KB	Klor Benzen
KEY	Kohezif Enerji Yoğunluğu
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
N	Nonan
nPB	n-Propil Benzen
nBA	n-Butil Asetat
O	Oktan
PA	Poliasetilen
PAr	Bisfenol A'nın Tereftalik Asit ve İsoftalik Asit kopoliesteri
PPO	Poli (2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit)
PS	Polistiren
PBT	Poli (butilen tereftalat)
PVC	Poli (vinil klorür)

TBATFB	Tetra n-butil amonyum tetra floro borat
TBAB	Tetra butil amonyum bromür
TEAB	Tetra etil amonyum bromür
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TD	Tridekan
TGA	Termogravimetrik Analiz
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
THF	Tetrahidrofur
UD	Undekan
UV	Ultraviyole

Şekil 2.1	Doğrusal, dallanmış ve ağ yapılı polimerlerin şematik gösterimi [1].....	9
Şekil 2.2	Kristalin, yarı-kristalin ve amorf polimerlerin sıcaklık ile özgül hacimlerdeki değişim.....	10
Şekil 2.3	(a)UCST ve (b)LCST davranışı gösteren polimer-polimer karışımlarının faz diyagramlarının şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.1	Kristalin (A-G bölgesi) ve amorf (A-H bölgesi) polimerin TGK alıkonma diyagramı.....	21
Şekil 4.1	AsF ₅ ile iletkenliği artırılmış poliasetilen, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) ile bilinen materyallerin iletkenliklerinin karşılaştırılması (Kroschwitz, 1988).....	36
Şekil 4.2	Düzenli ve düzensiz yapılı malzemelerde geçiş (a) kovalent, düzenli, (b) kovalent,düzensiz (c) molekülleri düzenli ve (d) molekülleri düzensiz (Seanor,1982).....	38
Şekil 4.3	Malzemelerin iletkenlikleri (Seanor, 1982).....	40
Şekil 4.4	Yüzey özdirenci ölçme düzeneği.....	45
Şekil 4.5	Dairesel elektrot düzeneği.....	46
Şekil 4.6	Hacim özdirenci ölçme düzeneği.....	47
Şekil 4.7	Elastik deformasyonda gerinim türleri: (a) Basit Çekme; (b) Basit Kayma; (c) Eşdeğer Sıkıştırma.....	48
Şekil 4.8	Polimerlerin gerilim-gerinim eğrisine bir örnek (Pişkin, 1987).....	49
Şekil 4.9	Gerilim-gerinim eğrilerinden örnekler.....	51
Şekil 4.10	Poli (vinil klorür)'ün gerilim-gerinim eğrisi.....	51
Şekil 5.1	PAR'ın kimyasal yapısı.....	53
Şekil 5.2	PPO'nun kimyasal yapısı.....	53
Şekil 5.3	Gaz kromatografisi.....	61
Şekil 5.4	Alüminyum/ polimer/ alüminyum örneğinin üstten ve yandan görüntü.....	63
Şekil 5.5	Karanlık iletkenlik ölçümlerinde kullanılan kriyostat sistemi.....	65
Şekil 5.6	Kriyostatın vakum bölgesinde örneğin ve ısıl çiftin bakır blok üzerinde yerleşmesi	65
Şekil 5.7	Kriyostat sistemi.....	66
Şekil 5.8	DSM Micro 5 elektrikli karıştırıcı.....	68
Şekil 5.9	Vogt Labor Press P 200 T press makinası.....	68
Şekil 5.10	Keithley Elektrometre Model 6517A ve Dijital Multimetre (DMM) 2000.....	69
Şekil 5.11	Zwick/Roell Z 25 Zwicki 100N marka Dinamik Mekanik Analiz cihazı.....	70
Şekil 5.12	Köpek kemiği (dogbone) mekanik test ölçüm için örnek kesimi ve bir örnek.....	70

Şekil 6.1	(a) PAr üzerinde O(\times), N(+), D(-), nBA(\blacklozenge), IBA(\blacksquare) ve IAA(Δ)'nın 120-260 °C aralığında alıkonma diyagramı ve (b) PAr'ın ikinci tarama DTK termogramı.....	72
Şekil 6.2	PAr üzerinde (a) UD(\times), DD(+), TD(-); (b) B(\blacklozenge), EB(\square), nPB(\blacktriangle), IPB(\blacksquare)KB(o); (c) c-P(\diamond), c-H(\square), THF(\blacktriangle), DO; (\times)'nun 200-260 °C aralığında alıkonma diyagramı.....	73
Şekil 6.3	PAr'ın 220 °C'de (3.22)'e göre, çözücülere ait δ_1 ve $[(\delta_1^2 / RT) - (\chi_{12}^\infty / V_1)]$ arasında çizilen grafikten polimerin çözünürlük parametresinin bulunmasına bir örnek.....	81
Şekil 6.4	PAr'ın 25 °C'deki çözünürlük parametresinin δ_2 ekstrapolasyonla bulunması.....	81
Şekil 6.5	PAr'ın 25 °C'deki çözünürlük parametresinin δ_2 (3.22)'den bulunması.....	82
Şekil 6.6	(a) PPO üzerinde nBA(\blacklozenge), IBA(\blacksquare) ve IAA(Δ)'nın 60-260 °C aralığında alıkonma diyagramı ve (b) PPO'nun ikinci tarama DTK termogramı.....	84
Şekil 6.7	PPO üzerinde O(\blacksquare), N(\diamond), EB(\square) ve KB(o)'nin 60-260 °C aralığında alıkonma diyagramı.....	85
Şekil 6.8	PPO üzerindeki (a) O(\times), N(+), D(-) (200-260 °C), UD(\diamond), DD(\square), TD(\blacktriangle)(190-260 °C); (b) B(\blacklozenge), EB(\times), nPB(\bullet), IPB(+), ve KB(o); (c) c-P(\blacklozenge), c-H(\square), THF(\blacktriangle), DO(\times)'ın (220-260 °C) sıcaklık aralığındaki alıkonma diyagramı.....	87
Şekil 6.9	PPO'nun 220 °C'de (3.22)'e göre, çözücülere ait δ_1 ve $[(\delta_1^2 / RT) - (\chi_{12}^\infty / V_1)]$ arasında çizilen grafikten polimerin çözünürlük parametresinin bulunmasına bir örnek.....	94
Şekil 6.10	PPO'nun 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 ekstrapolasyonla bulunması.....	95
Şekil 6.11	PPO'nun 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 (3.22)'den bulunması.....	95
Şekil 6.12	(a) PAr/PPO:75/25 üzerinde nBA(\blacklozenge), IBA(\blacksquare) ve IAA(Δ)'nın, (b) IBA'nın; PAr/PPO:75/25 (\blacksquare), PAr (Δ), PPO(\diamond) üzerindeki 60-260 °C aralığında alıkonma diyagramı.....	108
Şekil 6.13	(a) PAr/PPO:50/50 üzerinde nBA(\blacklozenge) ve IBA(\square)'nın, (b) IBA'nın; PAr/PPO:50/50(\blacksquare), PAr(Δ), PPO(\diamond) üzerindeki 120-260 °C aralığında alıkonma diyagramları.....	109
Şekil 6.14	(a) PAr/PPO:25/75 üzerinde nBA(\blacklozenge) ve IBA(\square)'nın, (b) IBA'nın PAr/PPO:25/75(\blacksquare), PAr(Δ), PPO(\diamond) üzerindeki 120-260 °C aralığında alıkonma diyagramları.....	110
Şekil 6.15	Karışımı oluşturan polimerlerin ve karışımlarının (a) İkinci tarama DTK termogramları, (b) TGA termogramları; PAr/PPO: 100/0(1), 0/100(2), 25/75(3), 50/50 (4), 75/25(5).....	111
Şekil 6.16	PAr, PPO ve PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının FTIR-ATR spektrumları.....	113

Şekil 6.17	Çalışılan çözücülerin 220 ve 260 °C'de PAr, PPO, PAr:PPO:75/25, PAr:PPO:50/50 ve PAr:PPO:25/75 üzerindeki $V_g^o - W_{PPO}$ diyagramları (a) ve oluşturulan faz diyagramı (b).....	115
Şekil 6.18	Şekil 6.18 PAr/PPO: 75/25 karışımının (3.30)'dan (a) 220°C'de ve (b) 220-260 °C aralığında χ_{23}^T değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	128
Şekil 6.19	Şekil 6.19 PAr/PPO:75/25 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunmasına örnek grafik (220°C).....	129
Şekil 6.20	PAr/PPO:75/25 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	129
Şekil 6.21	PAr/PPO:75/25 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C).....	132
Şekil 6.22	PAr/PPO:75/25 karışımının (3.31)'e göre χ_{23}^D değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	133
Şekil 6.23	PAr/PPO:75/25 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	133
Şekil 6.24	PAr/PPO:75/25 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunması(◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260°C).....	134
Şekil 6.25	PAr/PPO:75/25 karışımının Al-Saigh ve Munk Grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C).....	137
Şekil 6.26	PAr/PPO:75/25 karışımının Al-Saigh ve Munk Grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260°C).....	138
Şekil 6.27	PAr/PPO:75/25 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C).....	138
Şekil 6.28	PAr/PPO:75/25 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunmasına örnek (◆:220,◇: 230,●:240,x:250,▲:260 °C)..	139
Şekil 6.29	PAr/PPO:50/50 karışımının (3.30)'dan χ_{23}^T değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C).....	141
Şekil 6.30	PAr/PPO:50/50 karışımının (3.30)'dan χ_{23}^T değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	141
Şekil 6.31	PAr/PPO: 50/50 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C).....	142
Şekil 6.32	PAr/PPO: 50/50 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	142
Şekil 6.33	PAr/PPO karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	143

Şekil 6.34	PAr/PPO:50/50 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	143
Şekil 6.35	PAr/PPO:50/50 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	144
Şekil 6.36	PAr/PPO:50/50 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	144
Şekil 6.37	PAr/PPO:50/50 karışımının Al-Saigh ve Munk Grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	145
Şekil 6.38	PAr/PPO:50/50 karışımının Al-Saigh ve Munk grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunması (◆:220, ◇:230, ●:240, x:250, ▲:260 °C).....	145
Şekil 6.39	PAr/PPO: 50/50 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	146
Şekil 6.40	PAr/PPO:50/50 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	146
Şekil 6.41	PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.30)'dan χ_{23}^T değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	148
Şekil 6.42	PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.30)'dan χ_{23}^T değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	148
Şekil 6.43	PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	149
Şekil 6.44	PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	149
Şekil 6.45	PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	150
Şekil 6.46	PAr/PPO:25/75 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	150
Şekil 6.47	PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	151
Şekil 6.48	PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasına örnek grafik (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	151
Şekil 6.49	PAr/PPO: 25/75 karışımının Al-Saigh ve Munk grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	152
Şekil 6.50	PAr/PPO: 25/75 karışımının Al-Saigh ve Munk grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunmasına örnek grafik (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	152
Şekil 6.51	PAr/PPO: 25/75 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35)	

	göre χ_{23}^E değerlerinin bulunmasına bir örnek (220 °C).....	153
Şekil 6.52	PAr/PPO: 25/75 karışımının Etxeberria ve Grubunun metoduna (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C).....	153
Şekil 6.53	PAr/PPO:75/25 karışımının 220 ve 240 °C’de sıvı azotta şoklandıktan sonra alınan DTK termogramları.....	156
Şekil 6.54	PAr/PPO karışımlarının DO’da, 70 °C’de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, PAr/PPO:100/0 (■), 75/25(□), 50/50 (◆), 25/75 (◇), 0/100 (x).....	157
Şekil 6.55	PAr/PPO karışımlarının kloroformda, 30 °C’de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, PAr/PPO:100/0 (■), 80/20 (+), 60/40 (Δ), 50/50 (◇), 40/60 (▲) 20/80 (x) ve 0/100 (◆).....	158
Şekil 6.56	PAr’ın 10 μm kalınlığındaki filminin, farklı sıcaklıklardaki I-V karakteristikleri.....	160
Şekil 6.57	PAr’ın 10, 5 ve 2.5 μm kalınlıklarında al-polimer-al yapısında hazırlanan filmlerinin, E=40 kV.cm ⁻¹ ’de iletkenliğinin Arrhenius grafiği.....	161
Şekil 6.58	PAr’ın film kalınlığının bir fonksiyonu olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, E_a	162
Şekil 6.59	TBATFB’lı ve TBATFB’sız 6 μm kalınlığındaki PAr filmlerinin Arrhenius elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafikleri: (1) 0.25 mol katkı, (2) 0.50 mol katkı, (3) 1.00 mol katkı, (4) 0.00 mol katkı’ lı PAr örnekleri.....	163
Şekil 6.60	PAr/TBATFB filmlerinin katkı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisi değerleri, E_{a1} , ilk sapmadan (1) (190-220 °C) ve E_{a2} , ikinci sapmadan (2) (190-110 °C).....	164
Şekil 6.61	TBATFB’lı ve TBATFB’sız, 6 μm kalınlığındaki PPO filmlerinin karanlık iletkenlik-sıcaklık grafiği: (1) 0.00 mol, (2) 0.25 mol, (3) 0.50 mol TBATFB’lı PPO filmleri.....	165
Şekil 6.62	PPO’nun iletkenlik ölçümlerinden önce (a) ve sonra (b) SEM fotoğrafları.....	166
Şekil 6.63	Katkısız (a) ve 0.50 mol TEAB (b), 0.50 mol TBAB (c), 0.50 TBATFB (d) katkılı PPO filmlerinin karanlık iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	167
Şekil 6.64	PAr (1), PPO (2) ve PAr/PPO:50/50’nin (3) elektrik iletkenliğinin Arrhenius tipi eğrileri.....	169
Şekil 6.65	(1) 0.25 mol, (2) 0.50 mol ve (3) 0.75 mol TBATFB katkılı PAr/PPO:50/50’nin elektik iletkenliğinin Arrhenius tipi eğrileri.....	169
Şekil 6.66	Nanocyl 7000 seri çok duvarlı karbon nanotüpün TEM fotoğrafı [9].....	171
Şekil 6.67	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set 1) ışık mikroskobu fotoğrafları.....	171
Şekil 6.68	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set I) SEM fotoğrafları.....	172
Şekil 6.69	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set I ve Set II) MWCNT konsantrasyonuna karşı spesifik öz direnç grafiği.....	173
Şekil 6.70	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set II)’nin TGA termogramı.....	174

Şekil 6.71	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set II) AFM fotoğrafları (yk:yükseklik kontrastı, fk:faz kontrastı).....	175
Şekil 6.72	Set I, Set II ve Set III'ün MWCNT konsantrasyonuna karşı spesifik öz direnç grafiği.....	176
Şekil 6.73	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) AFM fotoğrafları.....	177
Şekil 6.74	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) gerilim-gerinim eğrileri.....	178
Şekil 6.75	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) E_t , ϵ_B , ϵ_M , s_B ve s_M değerlerinin MWCNT konsantrasyonu ile değişimi.....	179
Şekil 6.76	PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) kompozitlerinin spesifik öz direnciyle PPO konsantrasyonu değişimi garfği.....	180
Şekil 6.77	Çözücü uçurularak hazırlanan PAr:PPO:75/25, 50/50, 25/75 kompozitlerinin ve ergitilerek hazırlanan PAr/PPO:95/5, 90/10 (Set 1b) kompozitlerinin TGA termogramları.....	181
Şekil 6.78	(a) PAr/PPO (Set IVb) ve (b) PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) nanokompozitlerinin TGA termogramları.....	182
Şekil 6.79	PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin (Set IVbc) AFM fotoğrafları.....	184
Şekil 6.80	PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin (Set IVbc) gerilim-gerinim eğrisi.....	185

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Bazı önemli polimerlerin ilk kez üretildikleri yıllar.....6
Çizelge 5.1	PAr'ın özellikleri.....54
Çizelge 5.2	PPO'nun özellikleri.....54
Çizelge 5.3	PAr/PPO kompozitlerinin ve PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT nanaokompozitlerinin hazırlanma şartlar.....67
Çizelge 6.1	O, N, D, nBA, IBA ve IAA'nın 120-260 ⁰ C sıcaklık aralığında, PAr üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3 / gr)$71
Çizelge 6.2	UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'nin PAr üzerinde 200-260 ⁰ C aralığında PAr üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3 / gr)$73
Çizelge 6.3	Çalışılan çözücülerin PAr üzerindeki 200-260 ⁰ C aralığında sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞74
Çizelge 6.4	Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ ve literatürden hesaplanan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vL} (kcal / mol)$ (Reid vd., 1977).....76
Çizelge 6.5	Çalışılan çözücülerin PAr üzerindeki 200-260 ⁰ C sıcaklık aralığında Flory-Huggins polimer- çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞77
Çizelge 6.6	PAr'ın çalışılan çözücülerdeki hal denklemleri etkileşim parametreleri, χ_{12}^*77
Çizelge 6.7	PAr'ın çeşitli çözücülerdeki etkin değişim enerji parametreleri, $\bar{X}_{12} (j / cm^3)$79
Çizelge 6.8	PAr'ın, (3.22)'e göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan çözünürlük parametreleri, $\delta_2 (cal/cm^3)^{1/2}$80
Çizelge 6.9	nBA, IBA ve IAA'nın 60-260 ⁰ C aralığında PPO üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_{g,b}^o (cm^3 / gr)$83
Çizelge 6.10	O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'in 220-260 ⁰ C aralığında PPO üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3 / gr)$86
Çizelge 6.11	Çalışılan çözücülerin PPO üzerindeki 220-260 ⁰ C aralığında sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞88
Çizelge 6.12	Çalışılan çözücülerin PPO kolonundan bulunan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ ve literatürden (Reid v.d., 1977) hesaplanan molar) buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vL}$

	(kcal/mol).....	89
Çizelge 6.13	PPO'nun çalışılan çözücülerle Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}	90
Çizelge 6.14	PPO'nun çalışılan çözücülerle hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	91
Çizelge 6.15	PPO'in çalışılan çözücülerle etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} (j/cm ³)......	92
Çizelge 6.16	PPO'nun, (3.22)'ye göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan, çözünürlük parametreleri, δ_2 (cal/cm ³) ^{1/2}	93
Çizelge 6.17	PPO'nun, çeşitli yöntemlere göre bulunan çözünürlük parametreleri, δ_2	94
Çizelge 6.18	nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'nin 220-260°C sıcaklık aralığında PAr/PPO: 75/25 kolon üzerindeki alıkonma sürelerinden (3.1)'den hesaplanan spesifik alıkonma hacimlerinin, $V_{g,b}^0$ bulunmasında kullanılan deneysel veriler.....	96
Çizelge 6.19	nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'nin 220-260 °C sıcaklık aralığında PAr/PPO: 50/50 kolon üzerindeki alıkonma sürelerinden (3.1)'den hesaplanan spesifik alıkonma hacimlerinin, $V_{g,b}^0$ bulunmasında kullanılan deneysel veriler.....	100
Çizelge 6.20	nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'nin 220-260 °C sıcaklık aralığında PAr/PPO: 25/75 kolon üzerindeki alıkonma sürelerinden (3.1)'den hesaplanan spesifik alıkonma hacimlerinin, $V_{g,b}^0$ bulunmasında kullanılan deneysel veriler.....	104
Çizelge 6.21	PAr/PPO 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 olan polimer karışımlarının T_g , geçiş bölgesindeki ısı kapasitesi, Δc_p (J/gK) (DTK) ve termal bozunma başlangıç sıcaklığı, T_d (TGA) ve % 10' unun bozunduğu sıcaklık, T (°C) ve % 10' unun bozunduğu sıcaklık, T(°C).....	112
Çizelge 6.22	PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımları üzerinde nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'in 220-260 °C aralığında spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 (cm ³ / gr) ve Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{1(23)}^{\infty}$	117
Çizelge 6.23	PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260 °C sıcaklık aralığında Scott-Flory-Huggins yaklaşımına göre hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ'_{23} ve χ_{23}	120
Çizelge 6.24	PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260 °C aralığında Flory- Huggins yaklaşımında segment kesirlerine göre hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^A ve χ_{23}^A	122
Çizelge 6.25	PAr/PPO: 75/25 karışımının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260 °C'da polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^T ve χ_{23}^{TH} için x ve y eksenini terimlerinin	

	değerleri.....	125
Çizelge 6.26	PAr/PPO:75/25 karışımının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260 °C'da Farooque – Deshpande (Eşitlik 3.31) ve Huang yaklaşımlarına (Eşitlik 3.34) göre polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^D ve χ_{23}^H için x ve y eksenli terimlerinin değerleri.....	130
Çizelge 6.27	PAr/PPO:75/25 karışımının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260 °C'da Al-Saigh ve Munk (Eşitlik 3.33) ve Etxeberria (Eşitlik 3.35) yöntemlerine göre hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^M ve χ_{23}^E bulunmasında kullanılan terimlerin değerleri.....	135
Çizelge 6.28	PAr/PPO:75/25 karışımının çeşitli gupların geliştirdiği yöntemlere göre 220-260 °C'da çizilen grafiklerin kesim noktası değerleri ve bu verilerden hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^T , χ_{23}^{TH} , χ_{23}^D , χ_{23}^H , χ_{23}^M ve χ_{23}^E	140
Çizelge 6.29	PAr/PPO karışımının çeşitli gupların geliştirdiği yöntemlere göre 220-260 °C sıcaklık aralığında çizilen doğruların kesim noktaları ve bu bulunan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^T , χ_{23}^{TH} , χ_{23}^D , χ_{23}^H , χ_{23}^M ve χ_{23}^E	147
Çizelge 6.30	PAr/PPO:25/75 karışımının 220-260 °C sıcaklık aralığında çeşitli gupların geliştirdiği yöntemlere göre çizilen doğruların kesim noktası değerleri ve bulunan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^T , χ_{23}^{TH} , χ_{23}^D , χ_{23}^H , χ_{23}^M ve χ_{23}^E	154
Çizelge 6.31	PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının 220 ve 240 °C'lerde sıvı azotta şoklanarak alınan birinci tarama DTK sonuçları.....	155
Çizelge 6.32	PAr/PPO:100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 karışımlarının DO'da 70 °C'de deneysel viskozite değerleri.....	157
Çizelge 6.33	PAr/PPO:100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100 karışımlarının kloroformda 30 °C'de deneysel viskozite değerleri.....	158
Çizelge 6.34	PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının DO'da 70 °C'deki viskozite değerlerinden bulunan karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'$), Garcia vd. ($\Delta b''$ ve $\Delta[\eta]$), Sun vd. (α^S), Jiang vd. (Δk).....	159
Çizelge 6.35	PAr/PPO:80/20, 60/40, 50/50, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroformda 30 °C'deki viskozite değerlerinden bulunan, karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'$), Garcia vd. ($\Delta b''$ ve $\Delta[\eta]$), Sun vd. (α^S), Jiang vd. (Δk).....	159
Çizelge 6.36	PAr'ın T_g ve E_a 'sı üzerine TBATFB konsantrasyonunun etkisi.....	164
Çizelge 6.37	Katkısız ve 0.5 mol TBATFB, 0.5 mol TEAB, 0.5 mol TBAB katkılı PPO'nun T_g 'leri üzerine katkı türünün etkisi ve aktivasyon enerjileri, ΔE_{a1}	

	ve ΔE_{a_2} (eV).....	168
Çizelge 6.38	PAr/MWCNT (Set I) nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik sonuçları (Y:Yüzey özdirenci, H:Hacim özdirenci).....	170
Çizelge 6.39	PAr/MWCNT (Set II) nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik sonuçları (Y: yüzey özdirenci, H:hacim özdirenci).....	173
Çizelge 6.40	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set II) T_g (°C), Δc_p (J/gK), T (°C) ağ.%10 kayıp ve bozunma sıcaklığı, T_d (°C).....	174
Çizelge 6.41	PAr/MWCNT nanokompozitlerin (Set III) elektriksel iletkenlik değerleri(Y: yüzey özdirenci, H:hacim özdirenci).....	176
Çizelge 6.42	PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) nanokompozitlerinin gerilme modülü, E_t , kopmada ve maksimumda uzama, ϵ_B ve ϵ_M , kopmada ve maksimumda gerilme kuvvetleri, s_B ve s_M	178
Çizelge 6.43	PAr/PPO ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerin (Set IV) elektriksel iletkenlik değerleri (Y:yüzey özdirenci,H:Hacim özdirenci).....	180
Çizelge 6.44	PAr/PPO (Set 1b), PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) nanokompozitlerinin T_g (°C), Δc_p (J/gK), T (°C) ağ.%10 kayıp ve bozunma sıcaklığı, T_d (°C).....	181
Çizelge 6.45	PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin (Set IVbc) DMA sonuçları.....	185

ÖNSÖZ

Bu tezin yönetimini üstlenen, beni yönlendiren, beraber çalıştığımız süre boyunca ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışma yapmanın disiplin ve heyecanını yaşatan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ferdane KARAMAN'a bu çalışmamın her aşamasında bana bilgi ve becerisiyle destek olan ve her konuda desteğini esirgemeyen hocam Sayın Doç.Dr. Özlem CANKURTARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, (23-01-02-06) nolu projeye maddi destek sağlayarak bu tezin hazırlanmasını mümkün kılan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne çok teşekkürlerimi sunarım.

Polimerlerimin elektriksel iletkenlik ölçümlerinde bana her türlü desteği sağlayan, bu konudaki bilgi ve becerisini benimle içtenlikle paylaşan hocam Sayın Yard.Doç.Dr.Merih Serin SAVACI'ya, bu çalışma için laboratuvar olanaklarını bize sunan TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) yönetimine, GPC ve DTK ölçümlerinde laboratuvar olanaklarından yararlandığım hocalarım Sayın Prof.Dr.Gürkan HIZAL ve Prof.Dr.Ümit TUNCA'ya, ölçümleri almamda yardımını esirgemeyen arkadaşım Dr.Tuba ERDOĞAN BEDRİ'ye ve SEM ölçümlerimi almada yardımcı olan Sayın Polat TOPUZ'a çok teşekkür ederim.

Nanokompozit polimerlerimin hazırlanması ve karakterizasyonu konulu çalışmama burs sağlayan ve bu konuda her türlü laboratuvar olanağı ve teknik destek sağlayan Sayın Prof.Dr. Brigitte VOIT'e ve Leibniz Polimer Araştırma Enstitüsü (IPF, Dresden, Almanya) yönetimine, çalışmamın başından sonuna yöneten, bana engin fikirleriyle yön veren Sayın Dr.Jürgen PIONTECK, Dr.Petra PÖTSCHKE'ye, deneysel çalışmalarımda bana her türlü desteği sağlayan PhD. Sven PEGEL'e, Dr. Helfried KUNATH ve Monika HENZE'ye, elektriksel iletkenlik ölçümlerimde yardımlarını esirgemeyen Tobias WILLMOW'a, maddelerimin termal karakterizasyon ölçümlerini yapan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Kertsin ARNOLD ve Liane HAUSSLER'e ve nanokompozit materyallerimin mekanik test ölçümlerinde bana yardımcı olan Sayın Holger SCHEIBNER'e burada sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu çalışmamda bana poli(2,6-di metil-1,4- fenilen oksit)'i sağlayan hocam Sayın Prof.Dr. Ayşe Zehra Aroğuz'a çok teşekkür ediyorum.

Polimerlerimin DTK termogramlarını almamda ve ayrıca her konuda desteğini esirgemeyen hocam Sayın Doç.Dr.Ayfer SARAÇ'a ve polarizasyon mikroskobu ölçümlerimi almamda bana her türlü desteği sağlayan hocam Sayın Doç.Dr.Belkıs BİLGİN ERAN'a ve bu konuda yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Hale OCAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen başta grup arkadaşım Araş.Gör. Fatih ÇAKAR'a ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

VE, hayatım boyunca benden hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni her türlü konuda destekleyen canım ailem; babam Mehmet ŞAKAR ve annem Türkan ŞAKAR'a, ablam İlkay KIRNAP ve eniştem Mehmet Ali KIRNAP'a, ablam Sonay KAPUBAĞLI ve eniştem Süleyman KAPUBAĞLI'ya, tezimin her aşamasında her türlü sıkıntıyı benimle yaşayan canım kardeşim Menekşe'me, moral kaynaklarım yeğenlerim Özden'im ve Ali Efe'me içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Dolunay ŞAKAR

Mayıs, 2007

ÖZET

Önce, bisfenol-A'nın eşit orandaki tereftalik ve izoftalik asit kopoliesterinin (PAr), poli(2,6-dimetil-1,4 fenilen oksit) (PPO) ve onların çözücüsü uçurularak hazırlanmış 25/75, 50/50 ve 75/25 oranlarındaki karışımları üzerinde, n-butil asetat, isobutil asetat, isoamil asetat, oktan, nonan, dekan, undekan, dodekan, tridekan, c-pentan, c-hekzan, tetrahidrofuran, 1,4-dioksan, benzen, etil benzen, n-propil benzen, isopropil benzen ve kloro benzenin ters gaz kromatografi (TGK) tekniği ile alıkonma zamanları, geniş bir sıcaklık aralığında ölçülerek, alıkonma diyagramları çizildi. Alıkonma diyagramlarından, karışımların ve bileşenlerinin ikinci dereceden termal geçiş noktaları tayin edildi. PAr, PPO ve karışımlarının 220°C ile 260°C sıcaklık aralığındaki termodinamik polimer-çözücü etkileşim parametreleri ve polimerlerin çözünürlük parametreleri belirlendi. Çalışılan sıcaklık aralığında, karışımların polimer-polimer etkileşim parametreleri bulundu. Çeşitli araştırmacılar tarafından önerilen yöntemler kullanılarak elde edilen çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametreleri negatif olduğu için, karışımlardaki polimerlerin çalışılan sıcaklık aralığında karışabilir olduğu sonucuna varıldı.

Çözücüsü uçurularak, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklardan şoklamayla soğutulmuş hazırlanmış örneklerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) termogramlarından, karışımların oda sıcaklığında karışmadığı fakat 220°C ve 240 °C' de karışabilir olduğu sonucuna varıldı. Karışımların viskozite ölçümlerinden bulunan parametreler, polimerlerin oda sıcaklığında karışmadığını fakat 70 °C de karışabilirliğe yaklaştığını düşündürdü. Ancak, polarize ışık mikroskopunda 260 °C den oda sıcaklığına kadar karışımlarda bir faz ayrılması gözlenemedi. Fourier transform infrared-azaltılmış toplam yansıma (FTIR-ATR) spektrumlarında, PAr' ın 1721 cm⁻¹ deki karbonil pikinin, karışımlardaki PPO oranı arttıkça daha yüksek dalga sayılarına kayması, karışımdaki polimerler arasında spesifik bir çekim etkileşimi bulunduğunda şeklinde yorumlandı.

Birkaç organik katkı (dopant) ile çeşitli oranlarda, çözücüsü uçurularak hazırlanan PAr, PPO ve bunların eşmolarlı karışımının filmlerinin elektriksel iletkenlikleri karanlığa ve yüksek vakumda geniş bir sıcaklık aralığında ölçüldü. Katkısız karışımın iletkenliği oda sıcaklığındaki 8.0.10⁻¹⁵ S/cm den, 240°C de 3.0.10⁻¹³ S/cm'e arttı, katkılanarlarda ise 3.5.10⁻¹¹ S/cm' e kadar arttı.

Ergiterek karıştırma ile çeşitli oranlardaki ikili PAr/çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve üçlü PAr/PPO/MWCNT karışımlarından hazırlanan nanokompozitlerin morfolojisi, ışık, taramalı elektron ve atomik kuvvet mikroskobu ile resimlendi. Nanokompozitlerin oda sıcaklığındaki yüzey ve hacim dirençleri ölçülerek elektrik iletkenlikleri tayin edildi. MWCNT ilavesiyle PAr' ın iletkenliği 10⁻² S/cm'e PAr/PPO karışımlarınıninki ise 10⁻⁴ S/cm'e kadar arttırıldı. Nanokompozitlerin mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz ile ölçüldü. PAr'ın mekanik dayanımını MWCNT ile artarken PPO ile azaldı. PPO ve MWCNT ilavesiyle üçlü kompozitlerin bozunma sıcaklığı düşmesine rağmen 460°C' den daha yüksek kaldılar.

Anahtar Kelimeler: ters gaz kromatografi, bisfenol A'nın asit kopoliesteri, Ardel™ D-100, poli (2,6-dimetil-1,4 fenilen oksit), PPO, polimer-polimer etkileşim parametresi, elektriksel iletkenlik

ABSTRACT

At first, the retention diagrams of n-butyl acetate, isobutyl acetate, isoamyl acetate, octane, nonane, decane, undecane, dodecane, tridecane, c-pentane, c-hexane, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, benzene, ethyl benzene, n-propyl benzene, isopropyl benzene and chlorobenzene on a copolyester of bisphenol-A with terephthalic and isophthalic acids in equal ratio (PAr), poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide) (PPO) and their mixtures in compositions of 25/75, 50/50, 75/25 prepared by solvent casting were drawn by measuring their retention times in a wide temperature range by inverse gas chromatography (IGC) technique. The second order thermal transition points of the mixtures and their components were determined from their retention diagrams. The thermodynamic polymer-solvent interaction parameters of PAr, PPO and their mixtures with the studied solvents and solubility parameters of the polymers were determined at temperatures between 220 °C and 260 °C. The polymer-polymer interaction parameters of the mixtures were found at studied temperature range. It was concluded that the polymers in the mixtures were miscible at studied temperature range since their solvent independent polymer-polymer interaction parameters obtained by means of the methods proposed by various researchers.

It was concluded that the mixtures were immiscible at room temperature but miscible at 220 °C and 240 °C from the differential scanning calorimetry thermograms of the samples prepared by solvent casting at room temperature and quenched from high temperatures. The parameters obtained from the viscosity measurements of the mixtures were suggested that the polymers were immiscible at 30 °C but they come near to miscibility at 70 °C. However, a phase separation could not be observed in the mixtures on the polarized light microscopy from 260 °C to room temperature. A shifting of the carbonyl peak of PAr on the Fourier transform infrared spectroscopy-attenuated total reflection spectra from 1721 cm^{-1} to higher wave numbers by increasing ratio of PPO in the mixtures was interpreted as existence of a favorable specific interaction between polymers.

The electrical conductivity of solvent cast films of PAr, PPO and their equimolar mixture doped in various ratios with a few organic dopants were measured at dark and high vacuum in a wide temperature range. The conductivity of the mixture increased from $8.0 \cdot 10^{-15}$ S/cm at room temperature to $3.0 \cdot 10^{-13}$ S/cm at 240°C in the case of undoped sample while it increased up to $3.5 \cdot 10^{-11}$ S/cm in the case of doped ones.

The morphologies of the nanocomposites prepared in various ratios by melt mixing of binary mixtures of PAr/Multiwalled carbon nanotube (MWCNT) and ternary mixtures of PAr/PPO/MWCNT were represented by means of light, scanning electron and atomic force microscopies. The electrical conductivities of the nanocomposites were determined by measuring their surface and volume resistances at room temperature. By introduction of MWCNT, the conductivity of PAr was increased 10^{-2} S/cm while those of PAr/PPO mixtures were increased up to 10^{-4} S/cm. The mechanical properties of the nanocomposites were measured by dynamic mechanical analysis. The mechanical strength of PAr was increased by MWCNT however decreased by PPO. The decomposition temperatures of the ternary mixtures were higher than 460 °C although they decreased by introduction of PPO and MWCNT.

Keywords: inverse gas chromatography, a copolyester of bisphenol-A, Ardel™ D-100, poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide), PPO, polymer-polymer interaction parameter, electrical conductivity.

1. GİRİŞ

İki veya daha fazla polimerin ya yüksek sıcaklıkta ergitilerek karıştırılmasıyla ya ortak çözücülerinde çözülüp çözücüsünün uçurulmasıyla ya da birinin veya daha fazlasının polimerleşmeleri esnasında karışımlarıyla elde edilen yeni materyale karışım (blend) denir. Karıştırma yöntemlerinden biri kullanılarak hazırlanan polimer-polimer karışımları, ilgili kinetik, termodinamik ve diğer fizikokimyasal bağıntıların geçerliliğini araştırmak ve istenilen özellikte ve fiyatta yeni polimerik malzemeler üretmek amacı ile incelenmektedir (Olabisi, 1979).

Karışabilir polimerler az sayıdadır. Genel görüş, bu durumun polimerlerin yüksek molekül ağırlıkları nedeni ile karışma entropisinin az olmasına bağlı olduğudur. Walsh ve arkadaşları, polimerlerin yapısındaki kimyasal gruplar birbirini çekecek yönde etkileşirse, karışma entalpisi negatif değerler alacağından, karışmanın mümkün olacağını ileri sürmüşlerdir (Walsh, 1985). Karışabilirlik çalışmalarında, karışma şartları gibi faktörlerin de önemli olduğu gözlenmiştir.

Karışabilirliğin tayin edilmesi için çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar iki ayrı sınıfta toplanarak incelenebilir. Birincisi, bir yöntemle, karışımın bileşenlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının, T_g karışımdaki değerinin saf haldekine göre değişip değişmediğini tayin etmektir. Bileşenler karışımda da kendi T_g 'lerini gösteriyorsa karışmadıkları sonucuna varılır.

İkincisinde ise bir yöntemle termodinamik polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23} tayin edilir. Bu parametrenin negatif değerlerinin karışabilirliği, pozitif değerlerinin ise tersine karışamamayı gösterdiği kabul edilir. Bu yöntemler, karışımdaki bir bileşenin kimyasal potansiyelinin saf haldekine göre değişiminden türetilen bağıntılara dayanır. Bunlar, ışık saçılması, nötron saçılması, buhar sorpsiyonu, viskozite ve ters gaz kromatografisi gibi yöntemlerdir.

Bu çalışmada, bir endüstri polimeri olan ve üstün özelliklere sahip bisfenol A'nın tereftalik ve izoftalik asit kopoliesteri (50/50) (PAr) ile poli(2,6-dimetil-1,4 fenilen oksit) (PPO)'in ağırlıkça 25/75, 50/50 ve 75/25 bileşiminde hazırlanan PAr/PPO karışımlarının karışabilirlikleri ters gaz kromatografisi (TGK), diferansiyel taramalı kalorimetri (DTK), viskozimetri, polarize ışık mikroskobu ve Fourier transform infrared-azaltılmış toplam yansıma (FTIR-ATR) spektrofotometrisi ile incelendi. Ayrıca, bazı organik katkılar ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) katılarak elektrik iletkenlikleri arttırılan kompozitler hazırlanarak karakterize edildiler.

TGK olarak bilinen gaz-sıvı kromatografisinin moleküler çözücü tekniği, polimerler dahil birçok sistemin fizikokimyasal özelliklerini geniş bir alanda araştırmak için kullanılır. Bu teknik hızlı sonuç alınması ve uygun olması nedeniyle derişik polimer çözeltilerinin termodinamik verilerinin sağlanmasında sıkça kullanılmaktadır (Braun ve Guillet, 1976). Ölçümler sonsuz seyreltiklikte yapıldığından, kullanılan çözücü eser miktardadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki doğru koşullar altında kaydedilen ölçümler termodinamik denge bilgilerini tam olarak verebilmektedir. Küçük çözücü moleküllerinin, bir polimerin içine girme hızı yapılarına göre geniş ölçüde farklılıklar gösterir. Bu nedenle, TGK camsı geçiş ve diğer termal geçiş sıcaklıklarının incelenmesi için kullanılabilir. Bu çalışmada incelenen polimerlerin ve karışımlarının ikinci dereceden geçişleri de alıkonma diyagramlarından tayin edildi.

T_g 'nin oldukça üstündeki sıcaklıklarda hareketli ve durgun fazlar arasında bir denge mevcuttur. Bu şartlarda, kolondaki çözücünün alıkonma hacmi dağılım katsayısının duyarlı bir ölçüsü haline gelir. Böylece kolondaki tek bir polimerin veya polimer karışımının alıkonma hacminin ölçülmesi, polimer-çözücü, polimer-polimer-çözücü ve polimer-polimer etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına bağlılığı hakkında sağlıklı bilgiler verir.

Bu çalışmada incelenen, bir aromatik kopoliester olan PAr yüksek ısıl bozulma sıcaklığı (HDT), mükemmel mekanik özellikleri ve elektriksel direnç yanında aleve ve ultra viyole (UV) ışığa dayanıklılık gösteren bir endüstri termoplastiğidir. PAr'ın polieterimid (Çakar vd., 2007) ve poli (butilen tereftalat) (PBT) ile karışabilir, polistiren (PS) ve sıvı kristalin polimer ile karışamaz karışımları ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Utracki, 2002). PPO ise yüksek ısı direnci ve iyi boyutsal kararlılık göstermesine rağmen, kırılma ve zor işlenebilme gibi özelliklerinden dolayı kullanım alanı kısıtlıdır (Li vd., 1991). Kendisi tek başına üstün mekanik özelliklere sahip olmasa da yapılan karışımlarında, polimere kazandırdığı özellikler dikkate değer ölçüde olduğundan sanayide kullanılmaktadır. PPO'nun literatürde, PS ile (Maconnachie vd, 1984; Dipaola-Baranyi vd., 1985; Tucker vd, 1988; Hsieh ve Peiffer, 1992; Alger, 1997; Kim vd., 1997), darbe dayanımlı PS ve brom sonlu PS (Kambour vd, 1983; Aroğuz ve Baysal, 2000; Wang vd., 2002) gibi PS türevleri ile yaptığı uyumlu karışımlarıyla ilgili bir çok çalışma yer almaktadır. Literatürde PPO'nun çözücü etkileşimleriyle ilgili çalışma (Davydova ve Yampolskii, 1991) bulunurken, PAr'ın çözücü etkileşimlerinin incelendiği bir çalışmaya ise rastlanılmamıştır. Bu çalışmada, önce PPO-çözücü ve PAr-

çözücü etkileşimleri, karışımlarının inceleneceği gaz kromatografisi cihazında birden fazla çözücü serisi ile çalışıp tayin edildi.

TGK ile polimer-polimer karışabilirliğinin incelenmesinde, karışımların bileşimlerine göre, ölçülen spesifik alıkonma hacimlerinin, katkı kuralından, $V_{g,b}^o = w_2 V_{g,2}^o + w_3 V_{g,3}^o$ bulunan spesifik hacimleri ile karşılaştırılmasının karışabilirlik hakkında kalitatif bilgi verebileceği ileri sürülmüştür; eğer ölçülen değer hesaplanan değerden düşük ise polimerlerin karışabildiği, yüksek ise karışamadığı ileri sürülmüştür (Dipaola-Baranyi ve Degré, 1981). Su ve Fried (Su ve Fried, 1989), karışabilir bileşimlerde negatif, karışamayanlarda pozitif sapma saptadıklarını rapor etmişlerdir. Aynı şekilde, Lezcano ve grubu da (Lezcano vd, 1995) karışabilir bölgede negatif sapma gözlemişlerdir. Ancak, Etxeberria ve grubu (Benabdelghani vd, 2006), yukarıdaki üç araştırma grubunun ortaya koyduğu iddiayı desteklemeyen bir sonuca ulaşmışlardır yani karışabilir bileşimler için negatif, karışamayanlar için pozitif sapma saptayamamışlardır. Bu çalışmada da PAr/PPO karışımlarının ölçülen spesifik alıkonma hacimleri, katkı kuralından hesaplananla karşılaştırıldı ve pozitif sapmanın polimerlerin karışamadığına işaret etmediği sonucuna varıldı yani sonuçlar Etxeberria ve grubu'nu destekledi.

Öte yandan, TGK ile tayin edilen χ_{23} parametrelerinin, bu sistemi incelemek için kullanılan çözücülere bağlı olduğu görülmüştür (Mandal vd., 1989). Çözücüden bağımsız χ_{23} parametresinin bulunması için literatürde, Al-Saigh ve Munk (1984), Prolongo ve grubu (1989), Farooque ve Deshpande (1992), Scott-Flory-Huggins (1994), Huang (2003) ve Etxeberria ve grubu (2006) tarafından çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bu çalışmada incelenen PAr/PPO karışımlarının χ_{23} parametrelerinin de kullanılan çözücüye bağlı olarak değiştiği görüldüğünden, yukarıda önerilen yöntemlerle çözücüden bağımsız χ_{23} parametreleri elde edildi.

Daha sonra TGK sonuçlarının doğruluğunu araştırmak için PAr/PPO karışımlarının ve bileşenlerinin DTK termogramları alındı, viskoziteleri ölçüldü ve karışılabilirlik kriterleri olan parametreler bulundu, FTIR-ATR spektrofotometre ile spektrumları alındı; polarize ışık mikroskobu ile morfolojileri gözlemlendi.

Bilindiği gibi malzemelerin üzerinde biriken statik elektrik büyük felakete sebep olabildiğinden, son yıllarda statik elektrik çevre kirletici olarak kabul edilmiş ve statik elektrik biriktirmeyen malzemeler tercih edilmeye başlanmıştır (Skotheim vd., 1998). Bu amaçla metal tozları, karbon siyahı, vb. gibi iletken tanecikler polimer kompozitlere katılıyordu. Son

yıllarda ise polimerik malzemelere karbon nano tüp katılması ile daha uygun malzemeler üretilmektedir (Sandler vd., 2003; Martin, vd., 2004). Bu nedenle, bu çalışmada PAr, PPO ve PAr /PPO: 50/50 karışımının önce çeşitli organik katkılarla elektriksel iletkenliği  l ld  ve SEM ile morfolojileri gözlendi. Çalışmanın son aşamasında ise ergiterek çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT) katılmış PAr ve PAr/PPO karışımlarının nanokompozitleri hazırlandı. Hazırlanan nanokompozitlerin oda sıcaklığındaki yüzey ve hacim dirençleri  l lerek elektriksel iletkenlikleri belirlendi; ışık, AFM ve SEM mikroskoplarıyla morfolojileri resimlendi; DTK ve TGA ile ısısızal özellikleri tayin edildi ve DMA ile gerilim-gerinim davranışları  l lerek mekanik özellikleri tayin edildi.

2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Türk Dil Kurumu Sözlüğünde polimer; tekrarlanan küçük ve basit yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise "poli + meros (çok + parçalı)" olarak Greekçe'den gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Sonuçta polimerler birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluştuğundan makro moleküldürler (Baysal, 1994).

2.1 Polimerlerin Tarihi

Polimerik ürünlerden biri olup, bugünde çok kullanılan maddelerden olan kauçuğun kullanımı 5000 yıl öncesine dayanır. 1770'de kauçuk anlamına gelen "rubber" kelimesi; ilk defa Priestley tarafından, doğal kauçuğun kurşun kalem yazılarını silmesi üzerine 'to rub out'tan türetilerek silici anlamında kullanıldı (Hazar, 1993).

Başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içerir. 1849 yılında Charles Goodyear, kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etti. Goodyear'ın bu buluşu halen üretilmektedir.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt'ın, pamuk selülozunu nitrik asit ve kafuru etkileştirerek hazırladığı yarı sentetik polimer olan selüloiddir. 1891'de Chardonnet, selüloz nitratin, elyaf endüstrisine (chardonnet ipeği) girmesini sağladı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland, 1907'de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin (bakalit) üretimini başardı. Alman bilim adamı Hermann Staudinger'in 1924'de ise makromolekül hipotezini ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmış ve makromoleküler kimya alanındaki keşifleri kendisine 1953 yılında Nobel ödülünü kazandırmıştır. 1924'de selüloz asetat elyaf (suni ipek), 1927'de polivinil klorür üretimi ile 1929'da Carothers tarafından ilk kondenzasyon polimerizasyonu gerçekleşti. 1930'da Almanya'da, 1937'de Amerika'da polistiren, 1931'de polimetil metakrilat, 1936'da polivinil asetat üretimlerine geçildi. Özellikle II. Dünya savaşında stiren-bütadien kopolimeri polimer teknolojisinin önemli ürünleri olmuşlardır. 1931 de yine ilk sentetik kauçuk olan neopren üretimi başlamıştır. 1936 da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937 de poliüretan, 1938 de Teflon ticari ismi ile anılan politetrafloroetilen, 1939 da melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940 da bütül kauçuğu ve silikonların hammaddesi olan silanlar, 1941 de polietilen, polietilen teraftalat, 1942 de doymamış poliesterler ve Orlon ticari isimli poliakrilonitril fiber üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu yıllarda Mayer ve Mark (1928), selüloz ve kauçuktaki kristal boyutlarını ölçtü; Kuhn, Guth ve Mark, (1930-1934) polimer zincir dağılımının matematik dağılımını buldular. Bunlara ilave olarak polimer hipotezinin gelişimine; 1940'larda Debye polimer çözeltilerinde ışık saçılması ile, Flory polimer çözeltilerinde viskozite deneyleri ile, Harkins emülsiyon polimerleşmesi ile katkıda bulundular. 1943'te silikon sentezi gerçekleştirildi ve bu konuda günümüze kadar pek çok bilimsel çalışma yapıldı.

Max-Planck Enstitüsü araştırmacılarından Karl Ziegler 1950'lerde koordinasyon polimerizasyonunu, Natta polimerde taktisiteyi, Szwarc yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerizasyonu keşfetmişlerdir. Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Karl Ziegler ve Giulio Natta stereospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır. 1954 de polikarbonat ve 1956 da polifenil oksit sentezlenmiştir. Son yıllarda yüksek ısı ve mekanik dayanıklığa sahip poliimid, poli (arilsülfon), poli (arilamid), poli (fenilsülfid), poli (butil tereftalat), poli (eterketon), polifenil ve poliarilat gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. Moore ise 1960'da jel geçirgenlik kromatografisi ile molekül ağırlığı dağılımının belirlenmesini keşfetmiştir. Günümüzde polimer bilimi süratli şekilde gelişmeye devam etmektedir [1]. Çizelge 2.1'de bazı önemli polimerlerin ilk kez üretildikleri yıllar verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı önemli polimerlerin ilk kez üretildikleri yıllar

Yıl	Polimer	Yıl	Polimer
1930	Stiren-butadien kauçuk	1943	Silikon
1936	Poli(vinil klorür)	1944	Poli(etilen tereftalat)
1936	Polikloropren (neopren)	1947	Epoksi
1936	Poli(metil metakrilat)	1948	ABS reçine
1936	Poli(vinil asetat)	1955	Polietilen
1937	Polistiren	1956	Polioksimetilen
1938	Poli(tetraflor etilen)	1957	Polipropilen
1939	Nylon 6,6	1957	Polikarbonat
1942	Doymamış poliester	1964	İonomer reçine
1943	Polietilen(dallanmış)	1965	Poliimid
1943	Poli (isobutilen)	1970	Termoplastik elastomer
1943	Naylon 6	1974	Aromatik poliamid

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için, amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makro molekül)
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termoset)
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristalin, amorf polimerler)
- Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığına ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemiş ise, oligomer olarak adlandırılır.

Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla gelen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makro moleküllerdir.

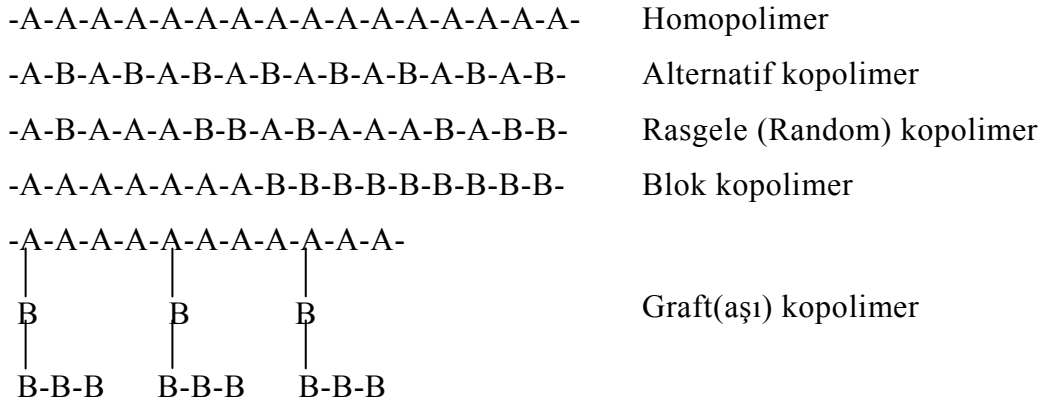
Polimerik malzemelerin geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

Anorganik polimerlerde esas zincir karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler.

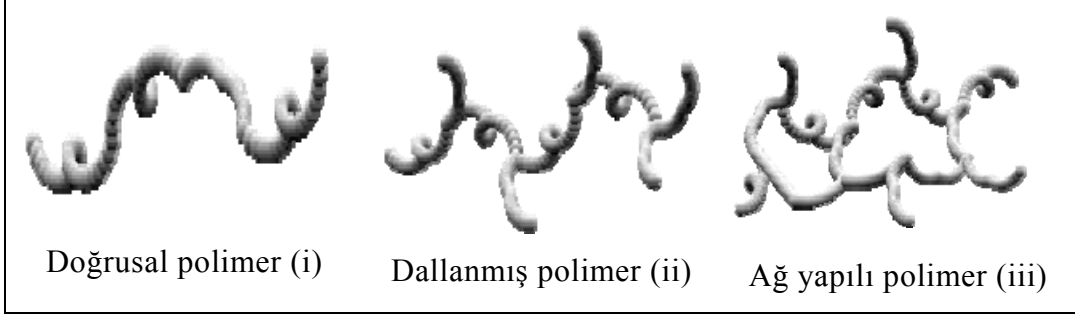
Uzun zincirler halinde bulunan doğrusal ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ

içeren sistemler ise termosetting olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur.

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Örneğin, A ve B monomerinin oluşturabileceği kopolimer türleri aşağıda şematik olarak verilmiştir. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rasgele (random) kopolimeri oluştururlar. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma şeklinde ikinci polimer bloklarını içerir.



Ayrıca polimerler Şekil 2.1'de görülen doğrusal, dallanmış ve ağ yapılı olarak da tanımlanırlar. Doğrusal polimerde hiçbir dallanma yoktur (i). Aşı kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (ii). Ağ yapılı polimerler, iki fonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağ yapılı polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerler olarak da bilinirler (iii). Çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle kalıpla şekillendirilemezler (Baysal, 1994)



Şekil 2.1 Doğrusal, dallanmış ve ağ yapılı polimerlerin şematik gösterimi [1]

2.3 Moleküller Arası Düzen

Katı haldeki bir polimer amorf, kristalin veya yarı kristalin halinde bulunabilir.

2.3.1 Amorf Yapı

Amorf bir polimer bir spagetti demetine veya daha iyisi canlı bir solucan yığına benzetilebilir. Yapı içinde polimer molekülleri veya segmentleri sürekli hareket halindedir. Zincirler bir konformasyondan öbürüne gelişigüzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Bu tür gelişigüzel polimerlerde segmental Brownian hareketler çok önemlidir. Sıcaklık arttıkça hareketlilik artar. Polimer türüne göre belli bir sıcaklığın altındaki bu sıcaklık T_g 'dir. Polimer segmentlerinden, biri diğerini geçecek yeterli enerjiye sahip değildir. Yapı donmuş gibi, camsı ve kırılmandır. Böyle bir madde gerilim altında tutulursa çok az bir gerinim gösterir. Bu da atomlar arası bağların gerilmesi ve bağ açılarının değişmesi sonucudur. T_g 'nin üzerinde ise Brownian hareketler artmış, yapı kauçuğumsu bir hal almıştır. Bu durumda dış kuvvetlerin etkisiyle tersinmez şekil bozuklukları da gözlenebilir (Pişkin, 1987).

2.3.2 Kristalin Yapı

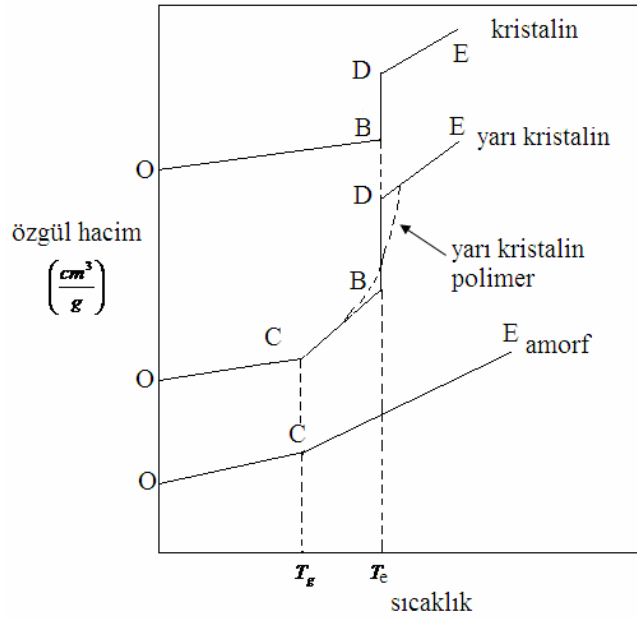
Düşük moleküllü bileşiklerde olduğu gibi, polimerlerde de kristalin birimler (hücreler) vardır. Kristalin polimerlerde bu birimde atomlar belirli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmişlerdir. Polimerin kristallenebilme özelliğine bağlı olarak bu birim elemanlar daha büyük, çeşitli biçimlerde yapısal şekiller oluşturmak üzere bir araya gelir ve sonuçta polimerin morfolojisini belirlerler.

Polimerlerde makroskopik yapının tek bir birim hücreden oluştuğu kristalin yapılara 'tek kristal' adı verilir. Ancak elektron mikroskopu ile görülebilecek kadar küçük olarak üretilebilen tek kristal polimerlerde kristal oranı %100 'e yakındır. Polimerler katı halde iken, genellikle kristalin yapı yerine amorf ve kristalin karışımı bir yapı gösterir (Pişkin, 1987).

2.4 Polimerlerde Ergime ve Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rasgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinden farklı iki mekanizma ile sertleşirler. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Polimerik bir maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu belirleyen faktörlerden biri ergime sıcaklığı, T_e diğeri T_g sıcaklıklarıdır (Baysal, 1994).

Düşük sıcaklıkta, bütün polimerler sert ve katı iken, sıcaklık yükseldikçe, termik enerji kazanarak, zincirler serbestçe hareket etmeye başlarlar ve sonunda viskoz bir sıvıya dönüşürler. Polimerin yapısına göre, katı halden sıvı hale geçiş değişik olur. Şekil 2.2'de amorf, yarı kristal ve kristalin maddeler için tipik sıcaklık-ölgül hacim ilişkileri verilmiştir.



Şekil 2.2 Amorf, yarı kristalin ve kristalin maddelerin sıcaklık ile ölgül hacimlerdeki değişim (Saçak,2002) [1]

Şekil 2.2'de OCE doğrusu amorf maddenin davranışını gösteriyor. T_g altındaki sıcaklıklarda amorf maddeler ısıtıldıklarında ölgül hacim belli bir hızla artar. T_g (C noktası) üzerinde ölgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık-ölgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısıısının büyüklüğü değişmiştir (ikincil geçiş).

Kullanımdaki polimerler genelde yarı-kristalindir ve örgülerinde kristal bölgeler yanında amorf bölgelerde bulunur. Bu OCBDE eğrisi yarı kristalin (kristalin ve amorf karışımı) polimeri gösteriyor. Yarı kristalin polimer ısıtılınca camsı geçiş noktası C (T_g), ergime noktası B (T_e) noktasından geçer. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi yarı kristalin madde CBDE eğrisi boyunca ısıtmaya devam edilince, polimer maddenin sıcaklığının yanı sıra özgül hacimde değişirken, T_e noktasında sıcaklık sabit kalır, sadece maddenin özgül hacmi değişmektedir.

OBDE eğrisi kristalin polimerin davranışına aittir. Burada polimer tamamen kristal halinde olup, bütün zincirler üç boyutlu düzgün sıralanma gösterirler. Bu tür polimerde camsı geçiş yoktur. Kristalin polimer, ısıtılınca OBDE eğrisini izler. T_e sıcaklığında ergime görülür ve viskoz bir sıvı elde edilir. Kristalin polimerde kristaller mükemmel olmayıp, her boyda zincirler ve kristaller vardır. Bu yüzden T_e genellikle bir tek sıcaklık değil bir sıcaklık aralığıdır (Saçak, 2002).

2.5 Polimerlerde İkinci Dereceden Geçişler

Bir polimerin sıcaklığı azaltılmaya devam edilirse, polimer belki de birkaç tane ikinci dereceden geçiş gösterebilir ve bunlardan baskın olanlar tümüyle değişmeden kalan geçişlerdir. Genel olarak T_g , α' geçişi olup, birbirini izleyen daha düşük sıcaklıklardaki geçişler ise β' , γ' , geçişleri olarak adlandırılır. T_g altında camsı durumdaki bu geçişlerden en az üç tanesi; $(0.5-0.8)T_g$, $(0.35-0.5) T_g$ ve 4-40 K gibi daha düşük sıcaklıklarda görülür (Van Krevelen, 2000).

Bu geçişlere neden olan durum ya bir eksen etrafında polimere bağlı yan grupların dönmesi ya ana zincirde 3-5 metil grubunun ard arda sıralanması ya da ana zincirdeki heteroatomların hareketleridir. Schatzki, polimerlerin T_g ’nın hemen altında meydana gelen krankmili etkisini ortaya koymuştur.

2.5.1 Schatzki Krank Mili Mekanizması

Polimerlerde baskın geçiştir ve sık sık T_g ile karıştırılır ve ikinci T_g olarak düşünülür. Polimerlerdeki bu geçişlerin alıkonma diyagramlarına etkileri henüz tam belli değildir (Keinath, 1987).

2.5.1.1 Ana Zincir Hareketleri

Camsı haldeki geçişler için iki önemli mekanizma ortaya çıkarılmıştır. Polietilen gibi karbon temelli polimerlerin ana zincir hareketlerinde Schatzki krank mili mekanizmasının önemli rol oynadığı düşünülmüştür. Bu mekanizmaya göre ana zincir üzerindeki birinci-ikinci ve yedinci-sekizinci karbon atomları aynı hizaya geldiğinde doğrusal bir eksen oluşturur. Yeterince serbest hacim varsa aradaki dört karbon ünitesi bağımsız olarak bir dönme hareketi yapar. Bu hareketin olabilmesi için en az dört karbon ünitesi olmalıdır. Bu dönme hareketine “Schatzki krank mili hareketi” denir.

2.5.1.2 Yan Zincir Hareketleri

Bazı polimerler yan zincirinde önemli gruplara sahiptirler ve bu gruplarda kendilerine ait hareketlere sahiptirler.

Ana zincir ile yan zincir hareketleri arasındaki fark polimere verdikleri dayanıklılıktadır. Malzeme darbeye maruz kaldığında düşük sıcaklık ana zincir hareketleri, eşdeğer yan zincir hareketlerinden çok daha iyi enerji absorblar. Bu şartlar altında ana zincir hareketleri enerji absorbladığından, ana zincir kopmalarını engellerler (Sperling, 1986).

2.5.2 T_g, T_e ve Diğer Geçiş Sıcaklıkları Arasındaki İlişki

Boyer, 1973 -1985 yılları arasındaki çalışmalarında, T_g ve T_e 'nin diğer geçiş sıcaklıkları ile arasındaki ilişkiyi tartışmıştır. Aşağıda Boyer'in ulaştığı sonuçlar verilmiştir.

1) Boyer'in yönteminde yerel relaksasyon modu, $T(< T_g)$

Bu geçiş polimer zincirinin çok kısa bir bölümünü içerir. Bu genellikle, β – geçişi olarak adlandırılır ve genel kural

$$T(< T_g) \approx 0.75T_g \quad (2.1)$$

Bu geçiş amorf ve yarı kristalin polimerlerde görülmüştür. Boyer'in ilişkilendirmesi yaklaşık olarak doğru fakat yüksek T_g 'li tümüyle amorf polimerler için başarısızdır. Yarı kristalin polimerler için aşağıdaki eşitlik önerilmiştir:

$$T_\beta \approx 0.8T_g - 40 \approx 0.5T_e - 25 \quad (2.2)$$

Kristallenemeyen camsı polimerler için Eşitlik (2.3) önerilmiştir;

$$T_{\beta} + T_g \approx 635 \quad (2.3)$$

2) T_g üzerinde sıvı-sıvı geçişi: T_{LL}

Bu geçiş vulkanize olmamış amorf polimerler ve kopolimerlerde görüldü. $T_{LL} \approx 1.2T_g$ 'dir.

3) Yarı kristalin polimerlerde ikinci camı geçiş:

Yarı kristalin polimerler iki camı geçişe sahip olabilir. Biri daha düşük camı geçiş ($T_g(L)$) ve diğeri ise daha yüksek camı geçiş ($T_g(U)$)'dır. Önerilen bazı yaklaşık bağıntılar şunlardır:

$$T_g(U) \approx (1.2 \pm 0.1)T_g(L) \quad (2.4)$$

$$T_g(L) \approx (0.575 \pm 0.075)T_e \quad (2.5)$$

$$T_g(U) \approx (0.7 \pm 0.1)T_e \quad (2.6)$$

4) Ergime noktası öncesi geçiş: T_a

Bazı yarı kristalin polimerler yalnızca T_e 'nin altında bir pik gösterirler, bu T_a sıcaklığıdır; (Van Krevelen, 2000).

$$T_a \approx 0.9T_e \quad (2.7)$$

2.6 Polimerlerin Uygulaması

Dünya petrokimya sektörünün imkan ve kapasitelerine dayalı olarak plastik sanayii içerisinde gelişen ileri plastik ve polimerik malzemeler çağdaş teknolojilerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Tüketim plastikleri olarak bilinen ve yaygın olarak 1930'lu yıllardan beri kullanılan polietilen, polistiren ve polivinil klorür gibi malzemelerin yanı sıra "Mühendislik Plastikleri" olarak tanımlanan asetaller (polioksimetilen), akrilonitril-butadien-stiren, polikarbonatlar, polifenilen eterler ve oksitler, poliamidler, termoplastik poliesterler gibi malzemeler bulunmaktadır. Ayrıca polipropilen gibi plastikler de elektronik, ısı, medikal ve kimyasal ortamlardaki yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. Yüksek performanslı mühendislik polimerleri olarak polifenilen sülfidler, polieterketonlar, polisulfonlar, sıvı kristal polimerler ve poliarilatlar bulunmaktadır [2].

Poliarilatlar bisfenol-A'nın isoftalik/tereftalik asitlerden oluşan aromatik amorf yapılı termoplastik poliesterdir. Sertliği, ışık geçirgenliği, UV ışınlarına ve yüksek ısıya dayanıklılığı nedeniyle endüstride bir çok alanda kullanım alanı bulmaktadır. Poliarilatların mekanik özellikleri polikarbonatın mekanik özelliklerine göre daha iyidir. Ayrıca güneş

panellerinde, aydınlatmada, yangın miğferlerinde ve elektriksel bağlantılarda uygulama alanı bulmaktadırlar (Sheu, 1994) [3].

2.7 Polimer-Polimer Karışımları

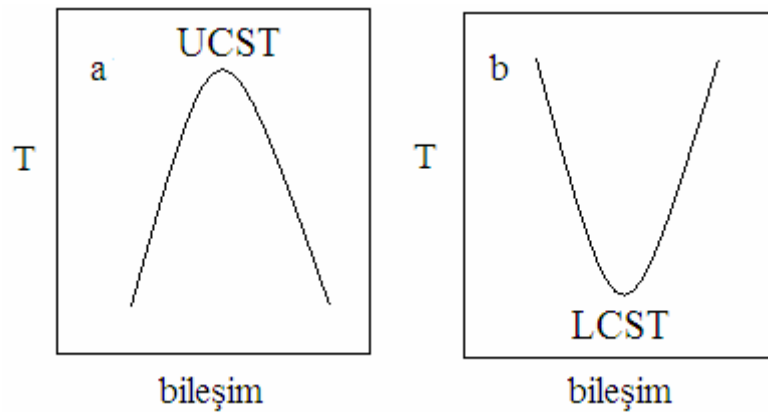
Polimer-polimer karışımları polimerik malzemenin sertliğini, esnekliğini, fiyatını istenen değerlere getirmek üzere hazırlanır (Walsh ve Rostami, 1985). İki polimerin karışmasına ait ΔG_M karışma serbest enerjisi sıfır veya negatif ise iki polimer karışabilir; pozitif ise karışamaz. Polimer-polimer karışımlarının karışabilir veya karışamaz olduğuna karar vermek için;

a) Herhangi bir metotla karışımın, tek fazlı olup olmadığı araştırılır ve tek fazlı ise karışabilir, iki fazlı ise karışamaz denilir.

b) Herhangi bir metotla T_g araştırılır. Tek T_g gösteriyorsa karışabilir, iki T_g gösteriyorsa karışamaz denilir.

c) Herhangi bir metotla χ_{23} parametresinin büyüklüğüne bakılarak karar verilir. Polimer-polimer karışımlarında $\chi_{23} \leq 0$ olması halinde o iki polimer karışabilir denilir.

Polimer-polimer karışımları bazı sistemlerde her oranda karışıp, tek fazlı, bazı sistemlerde kısmen karışıp sıcaklığa bağlı olarak tek veya iki fazlı sistem özelliği de gösterebilir. Düşük molekül ağırlıklı polimerler genellikle üst kritik çözünme sıcaklığı (UCST) gösteren bir faz diyagramı, aralarında spesifik çekim kuvvetleri olan polimerler genellikle düşük kritik çözünme sıcaklığı (LCST) gösteren bir faz diyagramı, bazıları ise hem UCST, hem de LCST davranışı gösteren faz diyagramı sergilerler (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 (a)UCST ve (b)LCST davranışı gösteren polimer-polimer karışımlarının faz diyagramlarının şematik gösterimi

2.7.1 Karışım Hazırlama Yöntemleri

Karışım hazırlama şekli, hem özellikleri hem de ekonomisi açısından önemlidir. Homojen polimer karışımları yapmak için mekanik karıştırma, bilinen ortak bir çözücüde çözme ve polimerizasyon sırasında karışım elde etme üzere üç ana yol vardır.

2.7.1.1 Mekanik Karıştırma

Basit ve hızlı bir yöntemdir. Bu nedenle ticari polimerlerde tercih edilir. Üstünlüğü içine çözücü gibi bir yabancı madde girmeden karışımın hazırlanabilmesidir. Bu yöntemde, polimerler T_g sıcaklıklarının üstündeki sıcaklıkta, karıştırıcı (extruder veya mixer) içinde kapalı sistemde sürekli vidalar arasında karıştırılması esasına dayanır.

2.7.1.2 Bilinen Çözücüde Çözme

Üç şekilde yapılabilir.

2.7.1.2.1 Çözücüyü Uçurarak

Akademik çalışmalarda homojen karışımlar hazırlamak için en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde polimerler, iki polimerin de çözündüğü uygun bir çözücüde çözülür ve daha sonra çözücü sistemden uzaklaştırılır. Ancak, termodinamik açıdan karışabilir olan polimerlerin bile çözücünün buharlaştırılması ile iki fazlı karışımlar oluşturma olasılığı vardır.

2.7.1.2.2 Çözücü Olmayan Bir Sıvıda Çöktürerek

Polimerin bilinen bir çözücüsündeki çözeltisinden çözücü olmayan bir sıvıya dökülerek birlikte çöktürülmesi de karışım hazırlamak için uygun bir yoldur. Bu yöntem ortak çözücüleri yüksek kaynama noktalı olan karışımlar için uygundur. Ancak çok ince toz haline gelen örneklerin, deneylerden önce pres edilmesi gerekir. Bu sıcak presleme faz ayrılmasına neden olabilir.

2.7.1.2.3 Çözücüyü Dondurarak

İki polimerin bir çözeltisi aniden çok düşük sıcaklıklara soğutulur ve çözelti donar. Çözücü temiz bir şekilde süblimasyonla uzaklaştırılırsa oluşan polimer karışımı çözücünden bağımsızdır. Eğer polimerler termodinamik açıdan karışabilir ise, çözücü herhangi bir faz ayrılmasına neden olamaz.

2.7.1.3 Polimerizasyon Sırasında Karışım Hazırlama

Bu metotta bir polimer, ikinci polimerin monomerinde çözülür ve sonra monomer polimerleştirilir. İki fazlı karışımların hazırlanmasında kullanıldığı gibi homojen karışımların hazırlanmasında da kullanılır. Polimerlerin T_g 'leri yüksek ve termal kararlılığı düşük ise tercih edilir. Isıtma ile faz ayrılması gösteren karışımların hazırlanmasında dezavantaj sağlar.

2.7.2 Polimer-Polimer Karışabilirliğinin ve Faz Diyagramlarının İncelenmesi

2.7.2.1 Kalitatif Yöntemler

2.7.2.1.1 Optik Berraklık

Çıplak gözle görülen optik berraklık genellikle iki polimerin karışabilir olduğunu gösteren ilk delildir. Ancak tek başına homojenliği göstermez.

Polimer-polimer karışımını oluşturan bileşenlerin kırılma indisleri birbirine yakınsa, karışımların bileşenleri birbirinden tamamen ayrı fazlar halinde bulunuyorsa veya ışığın dalga boyundan daha küçük parçacıklar halinde iki ayrı faz yapısı varsa, polimerler karışamaz olduğu halde karışım berrak görülebilir.

İki yüksek molekül ağırlıklı polimerin berrak, homojen bir karışımı ısıtıldığında faz ayrılabilir ve bulanık hale gelir. Bu yüzden ışığı geçirmez ve ışığın saçılma şiddeti artar. Polimer örneğinden geçen ışığın veya saçılan ışığın şiddeti ölçülerek karışımın bulutlanma noktası belirlenebilir. Çeşitli bileşenlerin bulutlanma noktaları bu şekilde bulunarak bir bulutlanma noktası diyagramı çizilebilir. X-ışınları veya nötron ışınları ile faz ayrılması daha erken gözlenebilir.

Mobilitesi yüksek (kauçuksu) polimer karışımları için direkt olarak uygulanabilir. Mobilitesi düşük polimer karışımları için ise bir çözücüde çözülmüş örneklerdeki ölçümlerin sıfır çözücü konsantrasyonuna ekstrapole edilmesi önerilmektedir.

2.7.2.1.2 Optik ve Elektron Mikroskopları ile Karışabilirliğin Belirlenmesi

Faz kontras mikroskobu, benzer kırılma indisleri olan materyaller için yüksek ayırma gücüne sahip olduğundan geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu mikroskopta örnekten geçen ışın ayırıcı prizma yardımıyla iki kısma ayrılır. Bu ışınlar bir interferometrede yeniden birleştirilir ve bileşenlerin faz farklarına bağlı olarak girişim yaparlar. Homojen karışımlar tek renk, iki fazlı karışım iki farklı renk gösterirler. Bu tekniğin avantajı elektron mikroskobunda problem olan kirliliğe bağlı yapay görüntülerin olmamasıdır.

2.7.2.1.3 Camsı Geçiş Sıcaklığı ile Karışabilirliğin Belirlenmesi

Tek bir faz gibi davranan karışabilir karışım, tek T_g gösterir ve genellikle, bu karışımı oluşturan polimerlerin T_g 'lerinin arasındadır. T_g 'yi tayin etmek için çeşitli yöntemler vardır.

2.7.2.1.3.1 Dinamik Mekanik Analiz

Polimerlerin ve karışımlarının dinamik mekanik özelliklerinin değişiminden, T_g tayinine dayanır. Karışabilir karışımlar için tek T_g , karışmayanlar için iki T_g gözlenir.

2.7.2.1.3.2 Dielektrik Relaksasyon Ölçümleri

Dinamik mekanik ölçümlere benzer, ancak karışımın dipol elektriksel özelliklerine dayanır. Daimi dipol momenti olmayan polimer karışımlarına uygulanamaz.

2.7.2.1.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Diferansiyel Termal Analiz

Polimer ve karışımlarının ısısal özelliklerindeki değişimden, ikinci dereceden bir geçiş olan T_g tayinine dayanır. DTK ve DTA termogramları birbirine çok benzer. Karışabilir karışımlar için bileşenlerin T_g 'lerinin ortasında kalan tek bir T_g , karışmayanlar için ise her bir bileşeninkine karşılık gelen iki T_g gözlenir.

2.7.2.2 Kantitatif Yöntemler

Karışımın kimyasal potansiyelinde meydana gelen değişime ilişkin bir bağıntı kullanılarak etkileşim parametrelerinin ölçülmesi esasına dayanır. Polimer-polimer etkileşim parametresi, $\chi_{23} \leq 0$ ise karışabilir, $\chi_{23} \geq 0$ ise karışamaz denir. İki polimer arasındaki etkileşimin ölçülmesi için birkaç farklı yöntem vardır.

2.7.2.2.1 Karışma Isıları

İki polimerin karışma ısılarının direkt olarak ölçülmesi mümkün değildir. Bu nedenle Hess Kanunlarından yararlanılır. Saf polimerlerin ve karışımlarının çözünme ısılarını bir çözücüde ölçmek gerekir. Bazı araştırmacılar ise polimerlere benzer yapıdaki küçük molekülü maddelerin karışma ısılarını ölçmekte ve polimerlerde de etkileşen gruplar aynı olduğundan, karışma ısılarının aynı olduğunu varsaymaktadır. Her iki deneyin de hatalı sonuçlara götürebilecek tarafları vardır. Bu karışma ısıları çeşitli teorilerde verilen eşitliklerde yerine konularak polimer-polimer etkileşimine ait χ_{23} parametresi hesaplanır.

2.7.2.2.2 Çözücü Buhar Sorpsiyonu

Polimerin veya polimer karışımlarının filmleri tarafından çözücü buharlarının adsorpsiyonunun ölçülmesi karışımdaki etkileşimler hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir. Bu metodun zorluğu zamanın çok uzun olmasıdır. Bu süre içinde özellikle yüksek sıcaklıklarda sıcaklığı sabit tutmak zordur. Çözücünün buhar sorpsiyonları çeşitli teorilerde verilen eşitliklerde yerine konularak χ_{23} parametresi hesaplanır.

2.7.2.2.3 Görünür Işık, Nötron ve X-Işımları Saçılması

Kullanılan ışına göre, verilen eşitliklerden biri kullanılarak çözeltilinin ikinci virial katsayısı bulunarak χ_{23} hesaplanabilir.

2.7.2.2.4 Ergime Noktası Düşmesi

Polimer karışımlarındaki kristalin polimerin ergime noktasının saf haldekine göre düşmesi, karışımdaki moleküllerarası potansiyel enerjinin ölçümü olarak, χ_{23} ölçmek için kullanılabilir. Ancak bu metotta sadece ergime noktasındaki etkileşim parametresi ölçülebilir ve bileşenlerden birinin kristallenebilen polimer olması gerekir.

2.7.2.2.5 Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi

Polimer-Polimer Karışımlarının Termodinamiği başlığı altında Bölüm 3'de ayrıntıları ile açıklanacaktır.

2.7.2.2.6 Viskozite

Karışımların intrinsik viskoziteleri ölçülerek polimerlerin etkileşimleri hakkında fikir edinilebilir. Bu metotta, karışımın viskozitesinin, eğer bileşenler arasında hiçbir etkileşim yoksa, iki bileşeninkinin viskozitelerinin arasında, eğer etkileşim varsa iki bileşenin viskozitelerinin ortalama değerinden daha yüksek olması gerekir. Bölüm 3'de ayrıntıları ile açıklanacaktır.

3. POLİMER ÇÖZELTİLERİNİN ve POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ TERMODİNAĞI

3.1 Gaz Kromatografisi

Kromatografi, bir karışımdaki maddelerin biri sabit diğeri hareketli olan iki faz arasında farklı hızda hareket etmesinden yararlanan bir ayırma yöntemidir. Sabit faza durucu faz denir ve bir destek katısı üzerine kaplanır. Hareketli faz ise karışımı durucu fazın üzerinden detektöre kadar taşıyan fazdır. Hareketli (mobil) faz sıvı ya da gaz, durucu faz katı ya da sıvı halde bulunabilir. Kromatografi yöntemi ile çok az miktarda örnek ile kantitatif ve kalitatif analiz yapılabilir. Bu yöntemin esası, karışımı oluşturan maddelerin biri sabit diğeri hareketli iki faz sistemi arasında hareket ederken farklı derecelerde adsorpsiyon, dağılma ve iyon değişimine uğrayarak ayrılmalarına dayanır.

Gaz kromatografisi (GK) düşük molekül ağırlıklı karışımların bileşenlerini incelemede başarılıdır. Ancak yüksek molekül ağırlıklı maddeler bu yöntemle araştırılmaz.

GK yöntemi ile gaz, sıvı veya kolay uçucu katı madde karışımlarının analizleri yapılır. Uçucu bir madde karışımını oluşturan bileşenlerin birbirinden ayrılıp tayin edilmesi amacıyla karışım, inert bir taşıyıcı gaz içine buharlaştırılır. Buharlaşan örnek kolondan geçerken hareketli faz ile sabit faz arasında bir dağılıma uğramaktadır. Buhar fazındaki maddeler durucu faz içinde veya yüzeyinde farklı sürelerde tutunurlar ve kolonun diğer ucundan farklı zamanlarda çıkarlar. Taşıyıcı gaz yapısında yer alan değişimler kolon çıkışındaki dedektör tarafından tespit edilerek bir sinyale dönüştürülür ve kaydediciye aktarılır. Kaydediciden alınan kromatogram bir veya birden çok pikten oluşur (Littlewood, 1970; Vilcu ve Leca, 1990).

3.2 Ters Gaz Kromatografisi

Polimerler, uçucu olmayan özellikleri dikkate alındığında gaz kromatografisi ile analiz edilemezler. Fakat bu özellik onları rahatlıkla sabit faz konumuna sokmaktadır. Kromatografik analiz, başarılı bir şekilde birçok polimerik sabit fazı, gaz ve sıvı maddelerin kompleks karışımlarının ayrılmasında kullanılmaktadır.

Normal gaz kromatografisi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri; bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır. TGK'da ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır (Guillet, 1973; Gray,1977).

Normal gaz ve ters gaz kromatografisi arasında teknik açıdan bir fark yoktur. TGK deneyinde polimer durgun faz olarak kromatografik kolona doldurulur. Düşük molekül ağırlıklı çözücü, kolon boyunca akan He gibi bir taşıyıcı gaz içine enjekte edilir. Çözücü, polimer tarafından absorblanma eğilimindedir ve polimere olan ilgilerine göre kolonu farklı zamanlarda terkederler. Fakat doğru termodinamik veriler elde edebilmek için standart ekipmanlar kullanılır. Kolon sıcaklığı, basıncı ve taşıyıcı gazın akış hızı oldukça yüksek doğrulukta kontrol edilir.

a) Kolon sıcaklığı tüm kolon boyunca deney süresi içinde $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'den düşük bir değişimle sabit tutulur. Piyasadaki kromatografların termostatları sıcaklığı $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ içersinde tutabilir (Conder ve Young, 1979).

b) Gaz bastırılabilme faktörünün hesaplanması için kolon giriş (P_i) ve çıkışındaki (P_0) basıncın tam olarak bilinmesine ihtiyaç vardır. Kolon girişine bir hassas manometre konulur. Kolon çıkışı atmosfer basıncında olmasına rağmen dedektör, akış ölçer veya bağlantı tüpü akışa direnç gösterdiği zaman küçük bir düzeltme yapılır. 13-20 ml/dak arasında değişen akış hızları için P_i/P_0 oranı kontrol edilir ve en azından % 0.4 hassasiyetle ölçülür.

c) Sabun köpüğü akış ölçeri taşıyıcı gazın akış hızı ölçümünde % 1'lik bir duyarlık sağlar. Girişte basınç regülatöründen hemen sonra yerleştirilmesi duyarlılığı $\pm \% 0,5$ 'e kadar yükseltir. Akış ölçerin maksimum $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ duyarlıkta termostatlaşması akış hızı ölçümündeki doğruluk derecesini artırır.

TGK yönteminin, çözücü-polimer etkileşimlerini incelemeye diğer yöntemlere göre avantajları şunlardır:

- Deneylerin süresi daha kısadır
- Kullanılan polimer miktarı çok azdır.
- Kullanılan çözücü miktarı da eser miktardadır.

Eser miktarda çözücü ve ≈ 0.3 g polimer ile bunların termodinamik etkileşimleri hakkında kantitatif sonuçlar elde edilebilir.

TGK yöntemiyle, polimer-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. Bu ilgi düşük molekül ağırlıklı maddenin kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi V_g yardımıyla

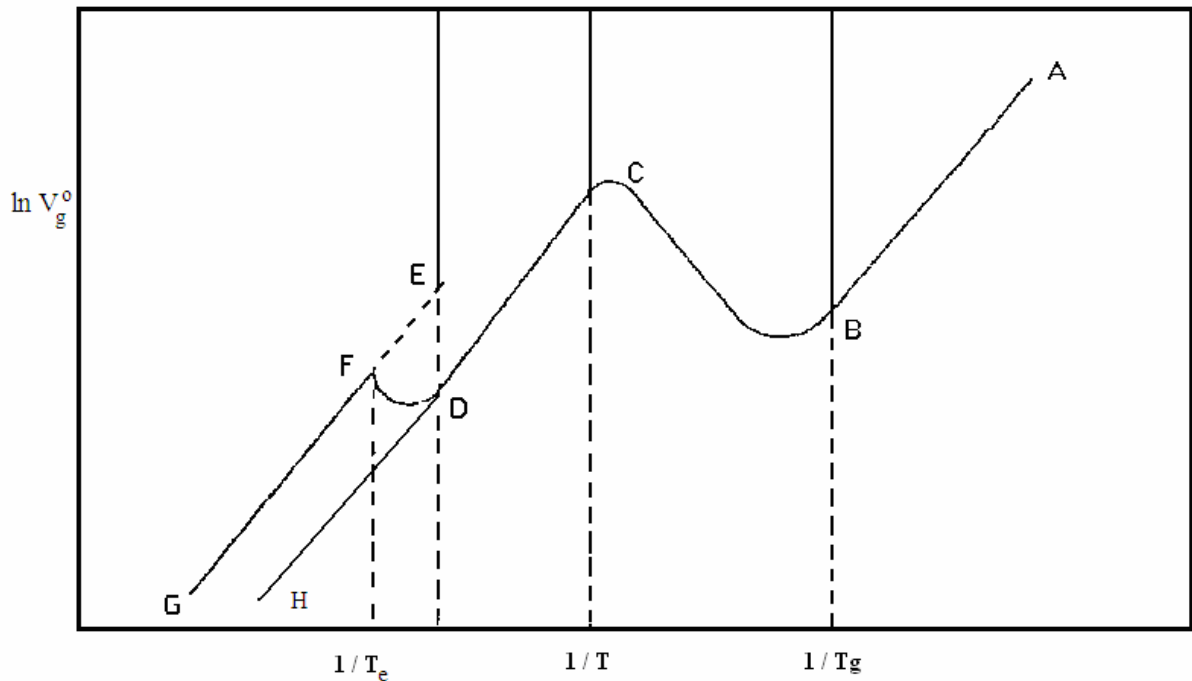
hesaplanır. Sıfır kolon basıncında düzeltilmiş alıkonma hacmi ise spesifik alıkonma hacmidir ve V_g^0 ile gösterilir (Bolvari vd, 1989).

Çözücülerin kolonda alıkonma zamanlarından, 0°C 'ye düzeltilmiş alıkonma hacmi (spesifik alıkonma hacmi), V_g^0 hesaplanabilir (Bolvari vd., 1989).

$$V_g^0 = Q(t_R - t_A)J273.2/(Tw) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte, Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , ve t_A sırasıyla çözücü ve havanın alıkonma zamanı; J , basınç düzeltme faktörü ($J = (3/2) \left[\frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \right]$); w , kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi ve T , taşıyıcı gazın akış hızının ölçüldüğü sıcaklıktır.

TGK yönteminden elde edilen spesifik alıkonma hacminin logaritması mutlak sıcaklığın tersine karşı çizilirse elde edilen grafik alıkonma diyagramı olarak bilinir. Polimerin, bu sıcaklık aralığında, bir faz geçişi söz konusu değilse alıkonma diyagramı düz bir çizgi halindedir (Braun ve Guillet, 1976)



Şekil 3.1 Kristalin (A-G bölgesi) ve amorf (A-H bölgesi) polimerin TGK alıkonma diyagramı

Faz geçişlerinin olduğu sıcaklık aralığında ise Şekil 3.1' deki gibi bir alıkonma diyagramı elde edilir. T_g bölgesinde (ABCD) grafik eğik Z şeklindedir.; polimer kristalin bir yapıya sahip ise ayrıca kristallerin ergime bölgesiyle karşılaşılır (DFG bölgesi). AB bölgesinde alıkonma, yüzey adsorpsiyonu ile gerçekleşir. Çözücü moleküller polimer fazın içine nüfuz edemez. Bu sıcaklık bölgesinden polimerin yüzey özellikleri hakkında bilgi elde edilir. B noktasıyla gösterilen doğrusallıktan sapma, polimerin T_g sıcaklığını gösterir. BC bölgesinde, çözücü moleküllerinin polimer ile dengede olmayan bir adsorpsiyonu söz konusudur. C noktasında denge şartlarına ulaşılır. Polimerin ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda (CD bölgesi) denge sağlanmıştır. Çözücü polimerin yüzeyinde adsorplanırken bir kısmı da polimerde çözünür. F noktası tüm ergime noktasına karşılık gelir. Ergime noktasının üstündeki sıcaklıklarda (FG bölgesi) tamamen sıvı hale gelmiş polimerin kütle sorpsiyonunun olduğu görülür. EFG bölgesi, polimerin tümüyle amorf olduğunda sahip olması beklenen alıkonma hacimlerine karşılık gelir.

Polimer ile çözücünün çözünürlük termodinamiği, amorf yapıya ise, CD bölgesinde, kristalin yapıya ise FG bölgesinde incelenir. Amorf yapıya polimerin çoğunda denge halindeki kütle sorpsiyonuna T_g 'nin 40 veya 50 derece üstündeki sıcaklıklarda erişilir.

3.2.1 Polimer Çözeltilerinin Termodinamiği

TGK yöntemiyle çözücü-polimer etkileşimini incelemek için gaz-sıvı veya gaz-katı kromatografisi kullanılır. Birinci yöntemde polimer uygun bir sıcaklıkta kolonda sıvı hale getirilir ve üzerinden çözücü buharı geçirilir. Gaz-sıvı kromatografisiyle elde edilen sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ ve Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^∞ çözücü-polimer etkileşimlerini açıklamaya yeterlidir. İkinci yöntemde polimerin yüzey özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

Gaz-sıvı kromatografisinde, enjekte edilen çözücü molekülleri polimerik sabit faz içinde sonsuz seyreltiklikte çözünürler. Bu yüzden polimerin hacim kesri, $\phi_2 = 1$ 'e yaklaşır ($\phi_2 \rightarrow 1$) ve bu konsantrasyonda, çözünmeye ait termodinamik özelliklerin eldesi mümkündür. Ω_1^∞ ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik verilmiştir (Patterson, 1971):

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \left(273.2R / V_g^0 P_1^0 M_1 \right) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0) / RT \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte, R , ideal gaz sabiti, T , kolon sıcaklığı, P_1^0 , çözücünün sırasıyla buhar basıncı, M_1 , molekül ağırlığı, B_{11} , ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayısı, V_1^0 , molar hacmidir.

Spesifik alıkonma hacminin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerde, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistem dengeye ulaşmış olarak düşünülebilir. Bu yüzden bu doğrusal eğrilerinin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$ hesaplanabilir.

$$\Delta\bar{H}_s = -R \frac{\partial(\ln V_g^0)}{\partial(1/T)} \quad (3.3)$$

Ayrıca çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ da çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının logaritmasıyla mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden de aynı şekilde eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (3.4)$$

bağıntısıyla bulunabilir.

Çözücülerin molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ bu sıcaklık aralığında;

$$\Delta\bar{H}_v = \Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_s \quad (3.5)$$

bağıntısı ile bulunabilir.

3.2.2 Flory - Huggins Teorisi

Polimerlerin çözücülere karşı davranışları karakteristiktir ve düşük molekül ağırlıklı maddelerinkinden farklıdır. Sistemin termodinamik davranışı bazı modellerle tarif edildiğinde, TGK verileri modelin parametrelerini hesaplamak için kullanılabilir.

$\varphi_2 \rightarrow 1$ limit durumunda Flory-Huggins teorisine göre Flory-Huggins etkileşim parametresi χ ve V_g^0 arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde formüle edilebilir.

$$\lim_{\varphi_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^\infty = \ln\left(273.2Rv_2/V_g^0 P_1^0 V_1^0\right) - 1 - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (3.6)$$

Burada v_2 polimerin spesifik hacmidir.

χ 'ın konsantrasyona oldukça bağımlı olduğu bazı sistemler için χ 'ın gerçek tanımı terk edilmekte ve χ 'ın ϕ_2 ile ilişkisi olan yeni bağıntılar türetilmektedir. Flory-Huggins teorisi polimer çözeltilerinin birçok özelliğinin belirlenmesi için anlaşılabilir ve açık bir model olma özelliğini hala korumaktadır. Son zamanlarda önerilen ve kantitatif açıdan daha başarılı olan teoriler bu model kadar basit değildirler.

3.2.3 Hal Denklemi Teorisi

Basit Flory-Huggins teorisi zincir moleküllerinin karışmasına bağlı olarak χ 'ın konsantrasyon bağımlılığını, karışımdaki negatif hacim değişikliklerini, düşük kritik çözünme sıcaklıklarının oluşumunu açıklayamaz (Gray, 1977).

Prigogine grubunun çalışmalarına dayanan yeni çözeltili teorileri, Flory ve Patterson tarafından polimer çözeltilerine başarıyla uygulanmıştır. Bu teoriler, bütün moleküllerin sıvı durumda bir serbest hacimleri olduğu ve polimer zincirleri ile çözücü moleküllerinin serbest hacimleri arasında büyük bir fark olduğunu varsayar. Daha küçük çözücü molekülleri polimer moleküllerinden çok daha genişlemiş durumdadırlar. Bu yüzden çözücülerin daha büyük serbest hacimleri vardır. Serbest hacim teorilerinin temel varsayımı, bütün sıvıların, amorf polimerlerin ve bunların karışımlarının, sadece indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan indirgenmiş haller eşitliğine uymasındır. Bu indirgenmiş parametreler, gerçek P , V , T 'nin, P^* , V^* , T^* karakteristik karşılıklarına oranlarıdır.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad ; \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad ; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (3.7)$$

İndirgenme parametreleri, termal genişleme katsayılarından (α) ve izotermal bastırabilme katsayılarından (β) hesaplanabilir.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial V}{V} \left(\frac{1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (3.8)$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (3.9)$$

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta} \quad ; \quad \gamma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_v \quad (3.10)$$

Bu indirgenmiş parametreler ile α arasında şu bağıntılar verilmektedir;

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1) = (\alpha T/3)/(1 + \alpha T) \quad (3.11)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = (\tilde{V}^{1/3} - 1)/(\tilde{V}^{4/3}) \quad (3.12)$$

$\varphi_2 \rightarrow 1$ limit durumunda serbest hacim teorisine göre etkileşim parametresi χ ve V_g^0 arasındaki ilişki ise (3.13) eşitliği ile verilir.

$$\lim_{\varphi_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^* = \text{Ln} \left(\frac{273.2 R v_2^*}{V_g^0 V_1^* P_1^0} \right) - 1 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^o) \quad (3.13)$$

Burada, V_1^* çözücünün karakteristik molar hacmi, v_2^* ise polimerin karakteristik spesifik hacmidir. Eğer (3.6) ve (3.13) eşitliklerinin farkı alınırsa

$$\chi_{12}^* - \chi_{12}^\infty \cong \text{Ln}(\tilde{V}_1/\tilde{V}_2) \quad (3.14)$$

bulunur. İki parametre arasındaki farkın sabit olmadığı, çözücünün indirgenmiş hacmi arttıkça farkın artacağı görülür. Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi, \bar{X}_{12} ile χ_{12}^* arasında ise aşağıdaki eşitlik mevcuttur.

$$RT\chi_{12}^* = P_1^* V_1^* \left[\left(3\tilde{T}_1 \text{Ln} \frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}_2^{1/3} - 1} + \tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}_2^{-1} \right) + \tilde{V}_2^{-1} (\bar{X}_{12}/P_1^*) \right] \quad (3.15)$$

P_1^* , basınçla biraz değişmesine rağmen, sıfır basınçtaki limit değerinde şu eşitlikle tanımlanır;

$$P_1^* = (\partial P_1 / \partial T)_V T \tilde{V}_1^2 \quad (3.16)$$

ise (3.16) eşitliği

$$P_1^* = \gamma T \tilde{V}_1^2 \quad (3.17)$$

şeklini alır.

3.2.4 Çözünürlük Parametreleri

Termokimyasal olarak, karışma serbest enerjisi sıfırdan küçük ise çözünme olur. Serbest enerji;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.18)$$

eşitliğiyle verilir. Burada

ΔH = Entalpi değişimi,

ΔS = Entropi değişimi

T = Deney sıcaklığı (K) dır.

Sıvı halde, küçük molekül ağırlıklı bir çok organik madde çiftleri oda sıcaklığında her oranda birbirleri ile karışabilirler. Polar olmayan sıvıların çözünlükleri, bileşenin kohezif enerji yoğunluklarının (KEY) karşılaştırılması ile incelenebilir (Baysal, 1994). KEY değeri, bir birim hacimdeki sıvının buharlaşma enerjisi olarak tanımlanır.

$$\delta^2 = K.E.Y = \frac{\Delta E_v}{V_1} = \frac{\Delta H_v - RT}{V_1} \quad (3.19)$$

ΔE_v = Molar buharlaşma enerjisi,

ΔH_v = Molar buharlaşma entalpisi,

V_1 = Sıvının molar hacmidir.

δ = Çözünlük parametresi

KEY sıvı moleküllerini birbirinden ayırmak için aşılması gereken moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür.

KEY değerleri birbirine eşit, polar olmayan iki sıvı karıştırıldığında, genellikle karışma ısısı sıfır olur; elde edilen çözelti Raoult kanununa uyar. KEY'i yüksek olan bir sıvı, KEY'i düşük bir sıvı ile karıştırılırsa, genellikle karışma ısısı endotermik olup, Raoult kanunundan pozitif sapmalar gözlenir.

Polar sıvıların çözünlük davranışlarını sadece KEY kavramı ile açıklama olanağı yoktur. Polar sıvı çiftlerinin karışması genellikle ekzotermik bir olay olup, Raoult kanunundan negatif bir sapma söz konusudur. Çözünlük parametreleri viskozite ve şişme deneyleriyle, grup katkılarıyla ve TGK ile bulunabilir.

3.2.4.1 Viskozite ve şişme Deneyleri ile Çözünlük Parametresinin Bulunması

Bir polimer küçük molekülü bir sıvıda çözüdüğü zaman, polimer zinciri katı ve amorf halde işgal ettiği hacimden genellikle daha geniş bir hacim kaplar, dolayısıyla çözeltilin viskozitesi de artar. Polimer ile çözücü aynı δ değerine sahip olduğu zaman polimer zinciri maksimum hacme ulaşacak dolayısıyla çözeltilin viskozitesi de maksimum olacaktır (Rodrigues, 1970).

Bir polimerin çeşitli çözücülerdeki aynı konsantrasyonlu çözeltilerinin viskoziteleri ölçülerek polimerin çözünlük parametresi, δ_2 tayin edilebilir. Yani viskozitesi en yüksek olan

çözültinin çözücüsünün çözünürlük parametresi, δ_1 polimerin çözünürlük parametresi, δ_2 olarak alınır.

Polimer çapraz bağlı ise, çözücülerinde çözünemediğinden, maksimum şişmenin gözlemlendiği çözücünün δ_1 değeri, polimerin δ_2 değeri olarak kabul edilerek çözünürlük parametresi tayin edilebilir.

3.2.4.2 Grup Katkıları ile Çözünürlük Parametresinin Hesaplanması

Bu yöntem sadece güçlü polimer-çözücü etkileşimleri olmadığı zaman yararlıdır ve ancak yaklaşık sonuçlar bulunabilir. Buna göre δ_2

$$\delta_2 = \frac{d \cdot \sum E}{M} \quad (3.20)$$

ifadesiyle verilir (Billmeyer, 1976). Burada,

E = Polimerin tekrarlanan birimindeki grupların molar çekim sabitlerini,

M = Tekrarlanan birimin molekül ağırlığını,

d = Polimerin yoğunluğunu gösterir.

3.2.4.3 Ters Gaz Kromatografisi ile Çözünürlük Parametresinin Bulunması

Hildebrand - Scatchard ve Flory teorisinin birleştirilmesi ile,

$$\chi_{12}^{\infty} = \frac{V_1}{R \cdot T} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.21)$$

elde edilir. Burada,

χ_{12}^{∞} = Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi

V_1^o = Çözücünün molar hacmi,

δ_1 = Çözücünün çözünürlük parametresi,

δ_2 = Polimerin çözünürlük parametresidir.

Parantez içindeki terim açılıp yeniden düzenlenirse,

$$\left[\left(\frac{\delta_1^2}{RT} \right) - \left(\frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1^o} \right) \right] = \left[\left(\frac{2\delta_2}{RT} \right) \delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{RT} \right) \right] \quad (3.22)$$

eşitliği elde edilir.

$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ ile δ_1 arasında çizilen doğrunun hem eğiminden hem de kesim noktasından polimerin çözünlülük parametresi δ_2 , bulunabilir.

3.2.5 Polimer-Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi

Kuru polimer-polimer karışımlarında direkt ölçümlerle χ_{23} 'ün belirlenmesi her zaman mümkün değildir ve χ_{23} genellikle polimer (2) + polimer (3) + çözücü (1) üçlü karışımlarındaki çözücü aktivitesi ölçümlerinden elde edilir. Karışımın bileşenlerini oluşturan polimerlerin her biri ile hazırlanmış kolonlarla yapılan TGK ölçümleri sonucunda, (3.1) ve (3.6) eşitlikleri kullanılarak, TGK yöntemiyle karışımı oluşturan polimerlerin χ_{12}^∞ ve χ_{13}^∞ etkileşim parametreleri elde edilir. Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{1(23)}^\infty$, polimer-polimer karışımları ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak (3.23)'den bulunur.

$$\chi_{1(23)}^\infty = Ln(273.2R(w_2v_2 + w_3v_3)/V_g^0 P_1^0 V_1^0) - (1 - V_1^0/V_2^0)\phi_2 - (1 - V_1^0/V_3^0)\phi_3 - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (3.23)$$

Burada w_2 ve w_3 karışımdaki her bir polimerin ağırlık kesri, ϕ_2 ve ϕ_3 karışımdaki her bir polimerin hacim kesri olup karışımdaki i bileşeni için $\phi_i = (w_i/d_i)/\sum_i (w_i/d_i)$ olarak tanımlanır ve d_i i bileşenin yoğunluğudur.

Scott-Flory-Huggins yaklaşımına göre (Scott, 1949; Deshpande vd., 1974), polimer-polimer etkileşim parametresi genellikle polimer(2)+polimer(3)+çözücü(1) üçlü sistemlerdeki ölçümlerden elde edilir:

$$\chi_{1(23)}^\infty = \phi_2 \chi_{12}^\infty + \phi_3 \chi_{13}^\infty - \phi_2 \phi_3 \chi_{23}' \quad (3.24)$$

Burada $\chi_{23}' = \chi_{23} \left(\frac{V_1^o}{V_2^o}\right)$ olup, V_1^o çözücünün, V_2^o ise polimerin molar hacmidir.

TGK ölçümlerinden bulunmuş polimer-polimer etkileşim parametresi üzerine çözücünün etkisini minimuma indirmek için Prolongo ve grubu (Prolongo vd, 1989) tarafından serbest hacim teorilerinden olan, hal denklemi (equation-of-state) teorisi esas alınarak bir yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşım yardımıyla “çözücüden bağımsız” χ_{23}^T etkileşim parametresi hesaplanmıştır. χ_{23}' , (3.23) ve (3.24) eşitlikleri yardımıyla hesaplandığında bu miktarın büyüklüğünün kullanılan çözücüye (bileşen 1) bağlı olduğu görülmüştür. Hal denklemi teorisi

kullanıldığında, Flory-Huggins teorisindeki molar veya spesifik hacimler yerine bunlara karşılık gelen sert-çekirdek hacimleri ve hacim kesirleri, φ_i yerine segment kesirleri, ϕ_i kullanılır.

$$\phi_i = \frac{w_i v_i^*}{\sum w_i v_i^*} \quad (3.25)$$

Bu eşitlikte v_i^* , ve w_i , i bileşenin sırasıyla karakteristik spesifik hacmi ve ağırlık kesridir. Flory'nin hal denklemi teorisiyle uyumlu olarak, Gibbs karışma fonksiyonunun, ΔG^M karışimsal olmayan (non-combinatorial) kısmı ikili bileşenlerin bir toplamı değildir. Tüm terimler üçlü sistemin özelliklerine bağlıdır çünkü ΔG^M üçlü sistemin indirgenmiş sıcaklığına bağlıdır.

Flory'nin hal denklemi teorisine göre yazılan, bir üçlü polimer(2)+polimer(3)+çözücü(1) sistemi için Gibbs karışma fonksiyonunun ΔG^M karışimsal olmayan (non-combinatorial) kısmı için bir ifade türetilerek, çözücünün artık kimyasal potansiyeli, $\chi_{1(23)}^\infty$, Prolongo ve grubu (Prolongo vd, 1989) tarafından ikili etkileşim parametrelerinin bir katkı kombinasyonu olarak elde edilmiştir. TGK koşullarında, $\phi \rightarrow 0$,

$$\chi_{1(23)}^\infty = (\chi_{12} \tilde{V}_{12} \theta_2 / \tilde{V}_{23}) + (\chi_{13} \tilde{V}_{13} \theta_3 / \tilde{V}_{23}) - (\chi_{23}^T \phi_2 \phi_3 s_1 / s_3) + \Gamma \quad (3.26)$$

burada Γ serbest hacim terimi, \tilde{V}_i ve \tilde{V}_{ij} sırasıyla i bileşenin ve ikili i-j sisteminin indirgenmiş hacmi ve θ_i moleküler yüzey kesridir ve şu eşitlikle tanımlanır:

$$\theta_i = \frac{w_i^* v_i^* s_i}{\sum w_i^* v_i^* s_i} \quad (3.27)$$

s_i , i bileşenin bir segmentinin birim hacmi başına yüzey alanı veya temas yüzeylerinin sayısıdır. Tüm etkileşim parametreleri, χ (3.26)'daki, hacim kesirleri yerine segment kesirleri olarak tanımlandı ve V_i^* i bileşenin indirgenmiş molar hacmi olmak üzere

$$\chi_{23}^T = \chi_{23}^T \left(\frac{V_1^*}{V_2^*} \right) \quad (3.28)$$

olarak tanımlanan χ_{23}^T , toplanırlık yaklaşımı (3.24)'den elde edilmiş χ_{23} 'den daha güvenilirdir.

Segment kesirlerine göre yazılmış toplanırlık eşitliği (3.29) ile (3.26) karşılaştırıldığında (3.30) elde edilir.

$$\chi_{1(23)}^{\infty} = \phi_2 \chi_{12}^{\infty} + \phi_3 \chi_{13}^{\infty} - \phi_2 \phi_3 \chi_{23}^{\prime A} \quad (3.29)$$

burada $\chi_{23}^{\prime A} = \chi_{23}^A \left(\frac{V_1^*}{V_2^*} \right)$ dır ve (3.30) eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{\chi_{23}^A}{V_2^* s_1} = \frac{\chi_{23}^T}{V_2^* s_3} + \left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^* s_1} \right) \left[\frac{(s_3 - s_2)}{(\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3)} \right] \quad (3.30)$$

Bu eşitlikte, s_1 , çözücü molekülünün bir segmentinin birim hacmi başına yüzey alanı olup $3/[(3/4)(V_1^*/\pi NA)]^{1/3}$ eşitliği ile ifade edilir. Çalışılan çözücülerin her bir sıcaklıkta, (3.30)'da

hesaplanan $\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^* s_1} \right)$ değerlerine karşılık $\left(\frac{\chi_{23}^A}{V_2^* s_1} \right)$ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun

kesim noktasından her bir sıcaklık için bir tane, çözücüden bağımsız χ_{23}^T hesaplanır. Fakat tüm bileşenlerin hal denklemi parametrelerine ait bilgilerinin bilinmesi şartı bu yöntemin şimdiye kadar sadece birkaç sisteme uygulanmış olmasının nedenini açıklamaktadır (Prolongo vd., 1989; Irarte vd., 1992; Lezcano vd., 1992; Farooque ve Deshpande, 1992)

TGK ölçümlerinden elde edilen verilerle hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametresinin çözücüye bağıllığını gidermek için yukarıda anlatılandan başka yaklaşımlar da önerilmiştir (El-Hibri vd., 1988; Prolongo vd., 1989; Munk vd, 1990).

Deshpande ve arkadaşları, Su ve Patterson'un (Deshpande vd., 1974) türettiği temel TGK eşitliğinin yeniden düzenlenmesiyle bir başka basitleştirilmiş yöntem önerdiler (Farooque ve Deshpande, 1992). Farooque ve Deshpande'ye göre çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^D (3.31)'e göre çalışılan çözücülerle her bir sıcaklıkta hesaplanan $(\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0$ ile $(\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından bulunur.

$$\left(\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty} \right) / V_1^0 = \left(\phi_2 \left(\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty} \right) / V_1^0 \right) - \frac{\chi_{23}^D}{V_2^0} \phi_2 \phi_3 \quad (3.31)$$

Lezcano ve grubu (3.29) ve (3.30)'dan başlayıp bazı ihmaller yaparak (3.32)'yi türetmişlerdir (Lezcano vd., 1994).

$$\left(\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty} \right) / s_1 V_1^* = \left(\phi_2 \left(\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty} \right) / s_1 V_1^* \right) - \frac{\chi_{23}^{TH}}{V_2^*} \phi_2 \phi_3 \left(\frac{1}{s_3} \right) \quad (3.32)$$

Lezcano ve grubu'na göre çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^{TH} (3.32)'de çalışılan çözücülerle her bir sıcaklıkta hesaplanan, $(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/s_1 V_1^*$ ile $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/s_1 V_1^*$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından bulunabilir.

Al-Saigh ve Munk (Al-Saigh ve Munk, 1984), aynı akış hızı, sıcaklık ve giriş-çıkış basıncı gibi deneysel şartlarda yapılan TGK ölçümlerinin kullanılması χ_{23} 'ün belirlenmesini oldukça basitleştireceğini ve böylece, χ_{23} 'ün yalnızca karışımı oluşturan polimerlerin ve bunların karışımlarının spesifik hacimlerine ve spesifik alıkonma hacimlerine bağlı olacağını ileri sürmüşlerdir. Al-Saigh ve Munk, (3.31)'i yeniden düzenleyerek aşağıdaki eşitliği önerdiler.

$$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^o}{v_b V_{g,3}^o} \right) \right] = \varphi_2 \left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^o}{v_3 V_{g,3}^o} \right) \right] + \frac{\chi_{23}^M}{V_2^o} \varphi_2 \varphi_3 \quad (3.33)$$

Al-Saigh ve Munk'a göre çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^M (3.30)'e göre çalışılan çözücülerle, her bir sıcaklıkta hesaplanan, $\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^o}{v_b V_{g,3}^o} \right) \right]$ ile

$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^o}{v_3 V_{g,3}^o} \right) \right]$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından bulunur.

Son yıllarda, Huang (Huang, 2003) (3.24)'e bir alternatif düzenleme getirerek (3.34)'ü önermiştir.

$$(\chi_{1(23)}^\infty)/V_1^o = \left[\frac{\varphi_2 \chi_{12}^\infty + \varphi_3 \chi_{13}^\infty}{V_1^o} \right] - \frac{\chi_{23}^H}{V_2^o} \varphi_2 \varphi_3 \quad (3.34)$$

Huang'a göre çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^H (3.34)'e göre çalışılan çözücülerle her bir sıcaklıkta hesaplanan, $(\chi_{1(23)}^\infty)/V_1^o$ ile $(\varphi_2 \chi_{12}^\infty + \varphi_3 \chi_{13}^\infty)/V_1^o$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından bulunur.

Etxeberria ve grubu (Benabdelghani vd., 2006), spesifik hacim ve spesifik alıkonma hacimleri gibi ölçülmüş deneysel veriler kullanılarak, (3.31)'i, (3.33)'e dönüştürerek yeni bir eşitlik önerdiler.

$$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^o}{v_b} \right) \right] = \left(\frac{1}{V_1^o} \right) \left[\varphi_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^o}{v_2} \right) + \varphi_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^o}{v_3} \right) \right] + \frac{\chi_{23}^E}{V_2^o} \varphi_2 \varphi_3 \quad (3.35)$$

Ettxeberria ve grubuna göre çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^E

3.34)'e göre çalışılan çözücülerle her bir sıcaklıkta hesaplanan $\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^o}{v_b} \right) \right]$ ile

$\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \left[\varphi_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^o}{v_2} \right) + \varphi_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^o}{v_3} \right) \right]$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından

bulunur.

3.3 Polimer-Polimer Karışımlarının Viskozitesi

Polimer-polimer karışımlarının termodinamiğinin belirlenmesi için viskozite basit, çabuk ve ucuz bir yöntemdir. Bu yöntemle polimer-polimer karışımlarının uyumluluğuna ait ilk çalışmalar Krigbaum ve Wall tarafından 1950'li yıllarda başlamıştır (Krigbaum ve Wall, 1950). Viskozite tekniği polimer-polimer karışabilirliğini belirlemek için giderek daha fazla kullanılmaktadır (Wanchoo ve Sharma, 2003, Lewandowska, 2005; Aroğuz ve Kışmir, 2007).

Viskozimetrik yöntemde, polimer-polimer-çözücü üçlü sisteminde iki polimerin uyumluluğuna, hesaplanan ideal etkileşim parametreleri ile deneysel olarak bulunanların karşılaştırılması ile karar verilir. A ve B polimerlerini ve bunların ortak çözücüsünü içeren üçlü sistemlerin, karışımdaki polimerlerin sabit ağırlık oranındaki karışımın Huggins eşitliği aşağıdaki şekilde yazılır (Huggins, 1942):

$$(\eta_{sp})_m / c_m = [\eta]_m + b_m c_m \quad (3.36)$$

burada c , konsantrasyon; $(\eta_{sp})/c$, indirgenmiş viskozite; $[\eta]$, intrinsik viskozite ve b , ise polimer segmentleri arasındaki ilişkiyi yansıtan Huggins katsayısı, k ile ilişkili olup $b = k[\eta]^2$ ve "m" alt indisi ise karışımı ifade eder. A ve B polimerlerinin karışabilirliği ideal ve deneysel b_m ve $[\eta]_m$ değerlerinin karşılaştırılmasıyla tahmin edilir. Bir polimer-çözücü ikili veya polimer-polimer-çözücü üçlü sistemi için b_m^{den} (3.36)'nın eğiminden ve $[\eta]_m^{den}$ kesim noktasından belirlenir. Eğer $\Delta b_m = b_m^{den} - b_m^{id} > 0$ ise karışımdaki polimerler karışabilir ve polimerler arasında çekici moleküler etkileşimler etkilidir, eğer $\Delta b_m = b_m^{den} - b_m^{id} < 0$ ise karışımdaki polimerler karışamaz ve itici moleküler etkileşimler etkilidir, $\Delta b_m = 0$ ise, polimerler arasında ne çekici ne de itici moleküler etkileşimler mevcuttur.

Krigbaum ve Wall (Krigbaum ve Wall, 1950) etkileşim parametresinin ideal değerini şöyle tanımladılar; b_m^{id}

$$b_m^{id} = b_A w_A^2 + b_B w_B^2 + 2b_{AB}^{id} w_A w_B \quad (3.37)$$

ve b_{AB}^{id} geometrik ortalama;

$$b_{AB}^{id} = b_A^{1/2} b_B^{1/2} \quad (3.38)$$

olarak tanımlandı.

Catsiff ve Hewett (Catsiff ve Hewett, 1962), etkileşim parametresi b_{AB}^{id} 'yi aritmetik ortalama olarak tanımladılar: $b_{AB}^{id'}$

$$b_{AB}^{id'} = (b_A + b_B) / 2 \quad (3.39)$$

Catsiff ve Hewett (3.37)'de geometrik ortalama yerine aritmetik ortalama değerlerini kullanarak $b_m^{id'}$ 'yi tanımladılar. Burada; viskozimetrik etkileşim parametresi

$\Delta b_m' = b_m^{den'} - b_m^{id'} > 0$ ise karışımdaki polimerler karışabilir, $\Delta b_m' = b_m^{den'} - b_m^{id'} < 0$ ise karışamaz.

Diğer yandan, Garcia ve arkadaşları (Garcia vd, 1999) Krigbaum and Wall tarafından matematik olarak türetilen (3.37)'ye alternatif olarak ideal etkileşim parametresini $b_m^{id''}$ şöyle tanımladılar:

$$b_m^{id''} = b_A w_A^2 + b_B w_B^2 \quad (3.40)$$

burada $b_m^{id''}$ değeri $\Delta b_m'' = b_m^{den} - b_m^{id''}$ eşitliğinde yerine konularak karışımın viskozimetrik etkileşim parametresi, $\Delta b_m''$ tanımlanır.

Garcia ve arkadaşları deneysel ve ideal $[\eta]_m$ değerleri arasındaki farktan kaynaklanan bir başka yeni parametre önerdiler. Eğer $\Delta[\eta]_m = ([\eta]_m^{den} - [\eta]_m^{id}) < 0$ ise system karışabilir, ve $\Delta[\eta]_m = ([\eta]_m^{den} - [\eta]_m^{id}) > 0$ ise sistem karışamaz. $[\eta]_m^{id}$ ise şu eşitlikle tanımlanır:

$$[\eta]_m^{id} = [\eta]_A w_A + [\eta]_B w_B \quad (3.41)$$

$[\eta]_A$ ve $[\eta]_B$ A ve B polimerlerinin intrinsik viskoziteleridir.

Sun ve arkadaşları (Sun vd, 1992), polimer-polimer karışımları için bir başka viskozimetrik etkileşim parametresi, α^S önerdiler:

$$\alpha^S = K_m - \frac{k_A w_A^2 [\eta]_A^2 + 2(k_A k_B)^{1/2} w_A w_B [\eta]_A [\eta]_B + k_B w_B^2 [\eta]_B^2}{(w_A [\eta]_A + w_B [\eta]_B)^2} \quad (3.42)$$

Bu eşitlikte

$$K_m = \frac{k_A w_A^2 [\eta]_A^2 + 2k_{AB} w_A w_B [\eta]_A [\eta]_B + k_B w_B^2 [\eta]_B^2}{(w_A [\eta]_A + w_B [\eta]_B)^2} \quad (3.43)$$

ve Huggins sabitleri

$$k_A = b_A / [\eta]_A^2; \quad k_B = b_B / [\eta]_B^2; \quad k_{AB} = b_m / [\eta]_m^2 \quad (3.44)$$

α^S polimerlerin karışabilirliği hakkında fikir verir. $\alpha^S > 0$ ise polimerler arasında çekici intermoleküler kuvvetler etkilidir ve karışabilirler, $\alpha^S < 0$ ise polimerler arasında itici intermoleküler kuvvetler etkilidir ve karışamazlar.

Jiang ve Han (Jiang ve Han, 1998), α^S parametresini düzenleyerek β^{JH} parametresini önerdiler:

$$\beta^{JH} = \frac{2\Delta k w_A w_B [\eta]_A [\eta]_B}{(w_A [\eta]_A + w_B [\eta]_B)^2} \quad (3.45)$$

burada

$$\Delta k = k_{AB} - \sqrt{k_A k_B} \quad (3.46)$$

$\beta^{JH} > 0$ (yada $\Delta k > 0$) polimerler karışabilir, $\beta^{JH} < 0$ (yada $\Delta k < 0$) ise polimerler karışamaz.

4. POLİMERLERİN ve POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİ

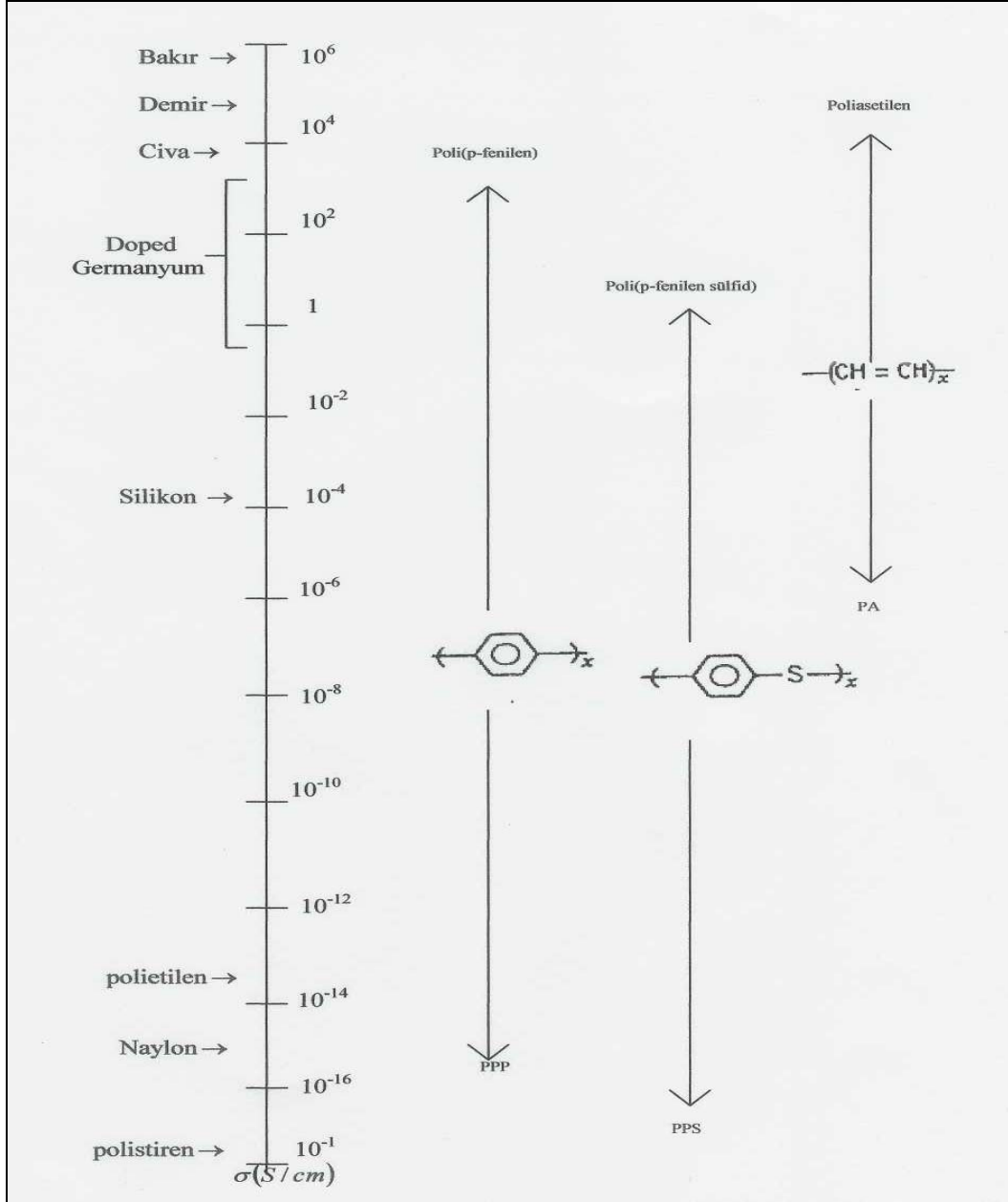
Polimerler sahip oldukları π elektronlarından dolayı alçak enerjili optik geçiş, alçak iyonlaşma potansiyelleri ve yüksek elektron eğilimleri gibi alışılmamış elektronik özellikler gösterirler. Yük-transfer ajanları (katkılar) polimerin oksitlenmesini ve indirgenmesini etkiler ve bu şekilde yalıtkan bir polimer, bazı durumlarda, metalik iletkenliğe yakın olacak şekilde iletken bir polimere dönüştürür. İletken polimerler, önemli bir araştırma alanı ve ticari uygulamalar için iyi bir potansiyel taşımaktadır.

İletken polimer araştırmalarının ilk aşamalarında anahtar gelişme, yüksek kaliteli poliasetilen (PA) filmlerin donör veya akseptör elektronlarıyla katkılanması sonucunda iletkenlik seviyelerinin ~ 1000 S/cm'e, yani bazı metallerin iletkenlik seviyelerine yaklaştığının keşfedilmesiydi. Katkılanmış PA'nın iletkenliği, organik bir sistemin yüksek iletkenlik değerleriyle karşılaştırılabilecek düzeydedir. Bu karşılaştırma, yüksek derecede düzensizlik içeren PA ve diğer bir çok polimer için yüksek iletkenliğin imkansız olmadığını göstermesi nedeniyle önemlidir. Bu çalışmaların önemli amacı, yarı iletkenler veya metallerin elektronik özellikleri ile polimerlerin işlenebilirliği ve diğer çekici özelliklerinin bir araya getirilebilmesidir.

PA üzerine yapılan hem teorik hem de deneysel çalışmalar çok yararlı bilgiler elde edilmesini sağlamıştır. PA'nın iyot ile katkılanarak yükseltgenmesi sonucu iletkenliği 10^8 kat arttırılmıştır. Bu katkılanmış PA ilk bilinen iletken organik polimerdir (Chiang vd., 1978). Alan J. Heeger, Alan G MacDiarmid, ve Hideki Shirakawa yaptıkları bu çalışma ile Kimya dalında Nobel Barış Ödülü almışlardır [4]. Bu çalışmalar şarj edilebilir bataryalarda elektrot olarak iletken polimerlerin kullanımının gördüğü ticari ilgi nedeniyle genişletilmiştir. PA üzerine teorik ve deneysel çalışmalar büyümektedir. Geçen yirmi, otuz yıllık sürede pek çok yararlı teorik çalışmalar polienler (PA deki oligomerler) üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Katkılanmayla elektrik iletkenliği konusunda, 1979'da diğer bir keşifle önemli bir ilerleme kaydedildi [5]. Bu keşif poli(p-fenilen)'in de katkılamayla yüksek iletkenliğe sahip olabilmesiydi. Bu da gösterdi ki PA tek değildi ve bu, poli(p-fenilen sülfid), polipirol içeren poliaromatik temelli yeni iletken polimerlerin sentezlenmesine yol açtı. Şekil 4.1'de PA, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) ile diğer materyallerin iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Katkılanmış poli(p-fenilen) ve katkılanmış PA deneysel davranışı arasındaki benzerlik katkılama ve iletme teorilerinin genelleştirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Diğer önemli bir gelişme de iletken polimer çözeltilerinin keşfedilmesiydi. İlk sistem AsF_5 (kuvvetli bir oksitleyici) ile katkılanmış ve AsF_3 çözeltisinde çözülmüş poli(p-fenilen sülfid) idi. Gelecekte iletken polimerlerin üretilmesi ve şekillendirilmesi gerektiğinden kompozit ve karışımlar (blendler) da araştırılmaya başlandı.



Şekil 4.1 AsF_5 ile iletkenliği artırılmış poliasetilen, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) ile bilinen materyallerin iletkenliklerinin karşılaştırılması (Kroschwitz, 1988)

PA için hala anlaşılmamış pek çok konu olmasına rağmen, katkılanmış polimerlerin elektronik yapılarının teorik olarak anlaşılmasında çok önemli aşamalar kaydedilmiştir. Çeşitli konjuge polimerlerin, iyonizasyon potansiyeli, optik spektra ve fotoemiyon spektrası gibi çeşitli özelliklerini tahmin edebilmek için farklı teorik tekniklere başvurulmaktadır.

İyonizasyon potansiyeli özellikle önemlidir, çünkü bu, belli bir akseptör elektronun polimer zincirini iyonize edip etmediğini belirler. Katkılanmış polimerler üzerine yapılan teorik çalışmaların çoğu, polimer zincirlerindeki yüklü kusurlar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu kusurlar elektronik yapıda ve ana zincir geometrisinde son derece önemli değişiklikler yaratırlar. Teorik çalışmaların çoğu PA üzerine yoğunlaşmış olmasına rağmen, diğer polimer bileşiklerindeki yüklü kusurlarla ilgili çalışmalar da artmaya başlamıştır (Kroschwitz, 1988).

4.1 İletken Polimerlerin Özellikleri

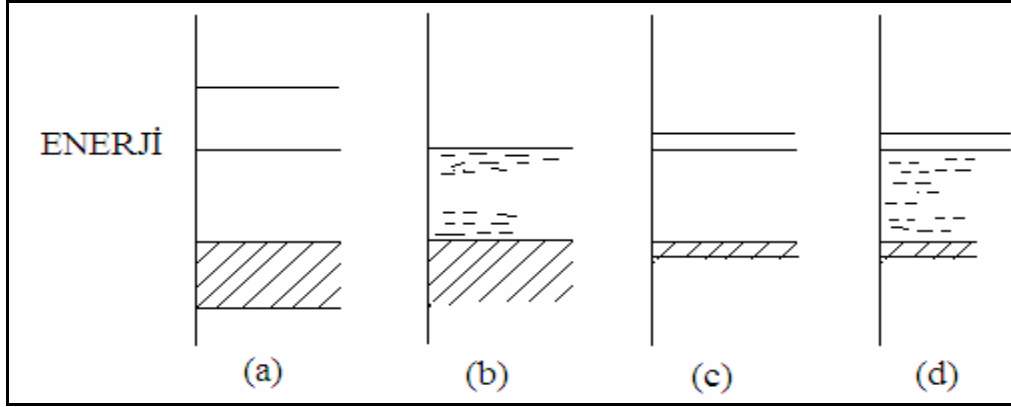
Polimer malzemeler, bölgesel yapılarında değişikliklerin yapılabilmesi ve sentezlenebilmesi nedeniyle eşsizdir. Bu malzemeler, amorf veya yarı kristalin yapıda bulunabilirler.

Birçok plastik elektriksel olarak yalıtıcıdır, çünkü değerlik elektronlarının tamamı kovalent bağları kurmakla görevlidir. Polimer zincirleri arasındaki etkileşim zayıftır. Polimer zincirleri farklı şekillerde yer alabilir ve mekanik olarak zincirlerin şekilleri değiştirilebilir. Yalnız, polimer zincirleri ile kimyasal birimler tek bir uzaysal düzene sahip değildir. Polimerler, bir çok malzeme gibi bir tek molekül ağırlığına da sahip değildirler ve bir dağılımın ortalaması olan ortalama molekül ağırlıklarına sahiptirler.

Düzenli bir yapıda, kovalent ve iyonik bağlara sahip malzemelere karşın polimerler, zayıf bağlara ve düzensiz yapıya sahip malzemelerdir. Düzenli, güçlü bağlara sahip malzemelerden (silisyum ve elmadaki karbon); zayıf, düzensiz yapıya sahip malzemelere ve zayıf bağlara sahip uzun zincirli polimerlere kadar olan bütün malzemelerin elektriksel özellikleri araştırılabilir.

Polimerlerin yapısı üç bölümden oluşmaktadır (Seanor,1976). Birinci bölüm, temel kimyasal bileşimin olduğu bölümdür. Polimerlerin değişmeyen kısmı olan monomerler, polimerlerin hareketlerine karar verir. Polimer yapısının ikinci bölümü, monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümü polimerleşme olarak adlandırılır. Polimer yapısının üçüncü ve son bölümü, büyük boyutlu, uzun polimer zincirleri çok sayıda aynı atom veya gruplardan oluşan tekrarlanan birimlerden meydana gelir. Makromoleküllerin içinde bulunan böyle tekrarlanan gruplara monomerik birimler denir.

Kovalent bağa ve hareketli atomlara sahip silisyumun bant yapısı, izinli elektron enerji seviyesi ile tanımlanır. Enerji seviyeleri geniştir, çünkü atomlar arası etkileşimler güçlüdür ve atomlar düzenli bir aralığa sahiptirler (Şekil 4.2 (a)).



Şekil 4.2 Düzenli ve düzensiz yapı malzemelerde geçiş (a) kovalent, düzenli, (b) kovalent, düzensiz (c) molekülleri düzenli ve (d) molekülleri düzensiz (Seanor,1982)

Düzensiz yapıdaki kovalent bağlı malzemelerin iletkenlik bandında, izinli enerji seviyeleri vardır ve yük taşınımı izinli enerji seviyelerinde oluşmaktadır (Şekil 4.2(b)).

Moleküler kristallerde, örneğin antrasinde, moleküller arası etkileşimler güçlüdür. Gerçekte orbitallerin karışık bir durumda olduğu ve bağların oluşumu düşünüldüğünde yeni bir bant yapısı tanımlanmıştır. Bu bant yapısında moleküller arası uzaklıklar büyük ve kristalin enerji bantları birbirine yakındır (Şekil 4.2(c)).

Son olarak (Şekil 4.2(d))'de, düzensiz yapıdaki moleküler malzemeler veya polimerler bir bant yapısına sahip olmayabilirler. Birçok izinli dipol seviyelerinin düzensizce birleşmesiyle moleküler seviyeler ve moleküler iyon seviyeleri oluşabilir. Böylelikle birçok geçiş, düzensiz moleküler malzemeler için eşsiz bir özelliktir. Polimerler için bazı özelliklerin tanımlanması, moleküler iyon seviyelerinin ve farklı polarizasyon bölgelerinin varlığı nedeniyle zordur. Serbest yükler, moleküler iyon olarak kalabilir, polar bölgede kalabilir veya enerji seviyelerinin ortasındaki bölgenin polarizasyonu nedeniyle bu bölgede de kalabilirler.

Bütün bu bilgilere ek olarak sayısal bilgi de verilebilir; 10^6 molekül ağırlıklı bir polimer, 1 cm^3 'de 10^{18} sonlu gruba sahiptir. 10^{-17} S/cm iletkenlikte ve $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ mobiliteye sahip bir polimer, 1 cm^3 'de yalnızca 10^8 hareket eden serbest yüke sahip olur (Seanor,1982).

4.2 Elektrik İletkenliğine göre Malzemelerin Sınıflandırılması

Malzemeler elektrostatik boşaltma (elektrostatik discharge (ESD)) sorunlarından dolayı elektriksel direnç ve dayanıklılık özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Yüzey direnci $10^5 \Omega/\text{alan}$ 'dan düşük malzemeler iletken malzeme olarak tanımlanırlar. Düşük elektriksel dirençle, elektronlar yüzeyde kolayca hareket ederler. Yükler toprağa geçer veya diğer iletken malzemeye geçerek elektriği iletir. Statik dağıtıcı (dissipative) malzemeler ise $10^5 \Omega/\text{alan}$

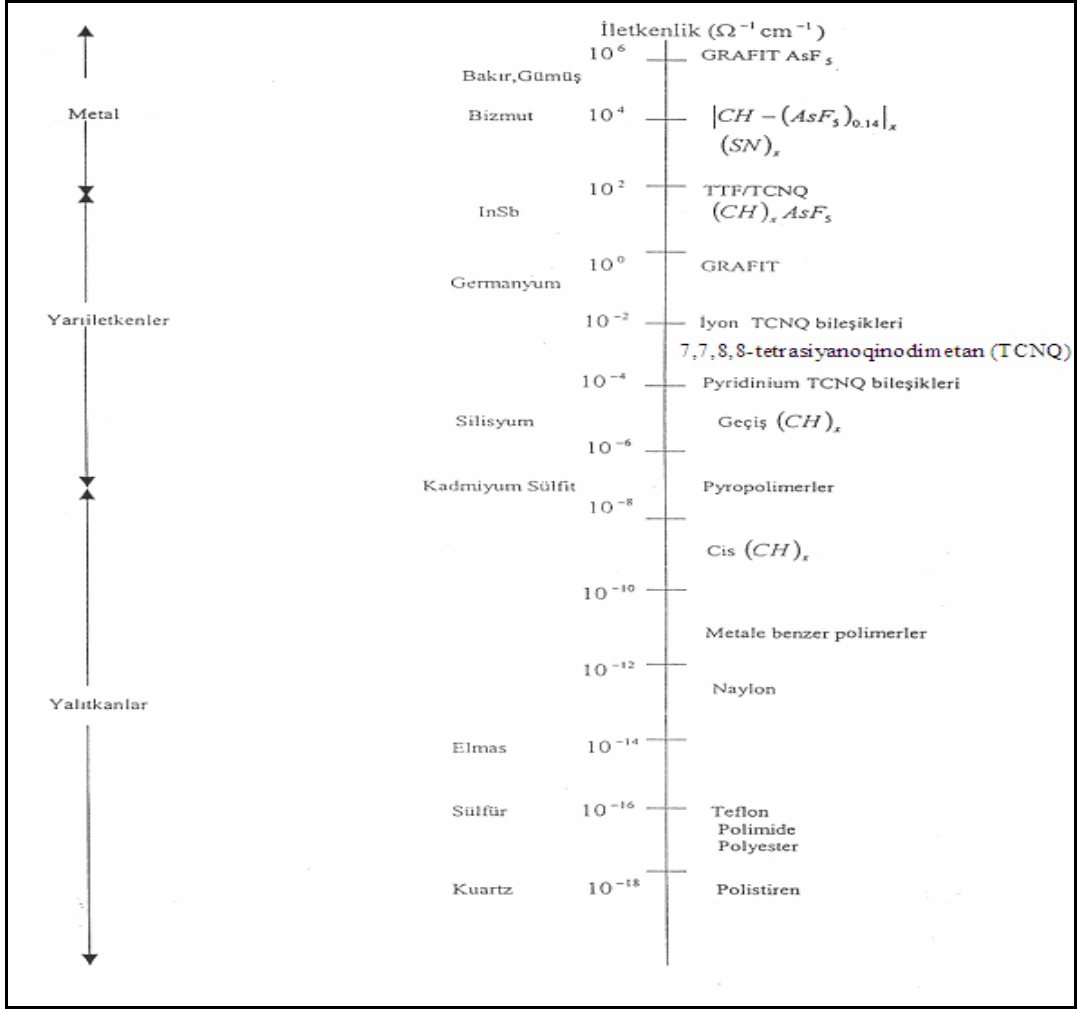
\leq yüzey direnci $< 10^{12}$ Ω /alan'dır. Yükler toprağa yavaş bir şekilde, iletken malzemeden daha kontrollü olarak akarlar. Antistatik malzemeler yüzey direnci en az 10^9 Ω /alan olan fakat 10^{12} Ω /alan daha az olan malzemelerdir. Yalıtkan malzemeler (insulative), yüzey direnci $\geq 10^{12}$ Ω /alan'a sahip malzemelerdir. Bu malzemeler yüzeylerinde yada hacimleri boyunca elektronların akışını önler veya sınırlandırır. Yüksek elektrik direncine sahiptirler ve bunu toprağa iletmeleri zordur. Statik yükler bu malzeme üzerinde çok uzun süre kalarak onları statik yük kaynağı yaparlar (Skotheim vd., 1998), [6]. Antistatik malzemeler statik elektriğin oluşmasını ve elektronik devre elemanlarının zarar görmesini önleyebilen malzemelerdir. Binlerce volt yüklenen insanlar farkına varmadan elektronik aletlere zarar verebilir, bir elektronik aletin imalatından, nakliyesine, paketlenmesinden depolanmasına, çalıştırılma ya da tamiri sırasında korumak amacıyla antistatik önlemlerin alınması gereklidir. Yapılan araştırmalarda nemli ortamların statik enerji oluşumunu önemli ölçüde azalttığı saptanmış, ortamı nemli kılmak için iyonlaştırıcı cihazlar kullanılmıştır, ancak bu defa da elektronik malzemeler kısmen korunurken insanlarda astım, bronşit ve kalp hastalıklarına rastlanmıştır. Daha başka önlemler düşünülmüş ve antistatik malzemeler oluşturulmuştur. Elektronik aletleri korumak amacıyla oluşturulan antistatik ekipmanlar hızlı boşalma sağlamamalı, belli bir alan direnci oluşturarak dereceli olarak iletim ortamı sağlamalıdır [7].

4.3 Direnç ve İletkenlik

Elektriksel dayanımı etkileyen faktörlere direnç ölçümleri ile karar verilir. Ayrıca direnç ölçümleri, polimer malzemelerinin temel karakteristiklerinin araştırılmasında yararlıdır. Yalıtkanlık direnci; iletkenlerin geometrisi dikkate alınmaksızın veya elektrotlar arasında, malzemenin ölçülen doğru akım direnci olarak tanımlanır. Yalıtkanlık direnci, yüzey ve hacim direncinin birleşimidir. Şekil 4.3'de bazı malzemelerin iletkenlikleri gösterilmiştir.

Bir yalıtkana gerilim uygulandığında, akım akışı üç şekilde meydana gelebilir: 1) küçük örnekte birkaç saniye devam eden kapasitans yükleme akımı, 2) uzun sürede yavaşça yok olan fakat birkaç saat için pratikte önemli olan soğurma akımı, 3) teoride önemli olan, pratikte ise az önemli olan elektron akımı veya zamanla düzenli olarak sabit olan iyon akımı.

Gerilimin etkisi ortadan kaldırılırsa, kapasitans yükleme akımı düşer buna karşın soğurma akımı uzun süre etkin kalabilir. Elektriksel olarak zayıf veya nemli plastiklerde, düzenli, büyük ve sabit iyonik akım akışı görülür fakat düzenli küçük soğurma akımı görülmeyecek kadar ufak bir değerdedir. Direnç ölçümlerinde, diğer önemli faktörler gerilim, sıcaklık, ısısal yaşlanma ve nemdir.



Şekil 4.3 Malzemelerin iletkenlikleri (Seanor, 1982)

4.4 Polimerlerde Katkılı Elektriksel İletkenlik

4.4.1 Organik Katkılı Polimer ve Polimer-Polimer Karışımlarının Elektriksel İletkenliği

Elektriksel iletkenlik ölçümleri, polimerlerde de basit ölçümler olan akımın zamana, sıcaklığa, basınca ve gerilime bağlı ölçümlerini içermektedir. Elektriksel iletkenlik, fiziksel olarak polimerlerde de gerçekleşebilmektedir. Elektriksel iletkenlik, zamanın ve elektriksel alanın fonksiyonudur.

$$\sigma_D = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = f(\text{zaman, elektrik alan}) \quad (4.1)$$

$$\sigma_D = \left(\frac{t}{AV}\right) I = G \times \text{Geometrik Faktör} \quad (4.2)$$

Bu eşitliklerde ; σ_D , karanlıktaki iletkenlik; σ_0 , karanlıktaki ilk iletkenlik; E_a , aktivasyon enerjisi; k , Boltzman sabiti; T , sıcaklık; $G(= I/V)$ kondüktans; V ve I , film boyunca geçen potansiyel ve akım; A ve t , polimer filmin alanı ve kalınlığıdır.

Aktivasyon enerjisindeki değişikliğe polimerin T_g 'si ile karar verilebilir. Bu durumda, katkı maddesi olmadan oluşan yük taşıyıcılarının meydana gelmesini göstermek için katı hal fiziğinde tanımlanan klasik yarı iletkenlikler teorisinden yararlanılabilir. Ayrıntılı pek çok çalışma, bu açıklamanın çok detaylı soruları için yol gösterici olmuştur. Bu çalışmalar sonunda doğrusal olmayan akım-gerilim karakteristikleri, elektrotların etkileri ve bazen de zamanla tersinir olmayan değişkenlikler görülmüştür (Seanor,1982).

Kristalin polimerlerde düzen vardır ve bant teorisi düzenli maddelerde geçerli olduğu için kristalin polimerlerde de uygulanabilir. Fakat, deneyler sonucunda amorf polimerlerde bant teorisinin geçerli olmadığı görülmüştür. Klasik bant teorisinde geçerli olan iletkenliğin sıçrama mekanizması, amorf polimerlerde gözlemlenememiştir. Bundan dolayı, bu tür polimerlerde, hem örgü bozukluklarının hem de katkıların yasak bant içerisinde safsızlık seviyeleri oluşturduğu düşünülmektedir. Amorf polimerlerde safsızlık seviyeleri birleşik daha dar bir bant oluşturabilir ve geçişler bu seviyelerden olabilir (Mamedov, 2001).

4.4.1.1 Dielektrik Polarizasyon

Yalıtkan maddelerin göreceli dielektrik sabiti, ϵ , bir paralel kondansatörün iki plakası arasına konulmuş yalıtkan malzemeli ve malzemesiz ölçülmüş kapasitelerinin oranıdır. Bu fark yalıtkanın polarizasyonundan kaynaklanır. Bu boyutsuz bir büyüklüktür. Non-polar yalıtkanın

dielektrik sabiti, ϵ ile kırılma indisi, n arasında $\epsilon = n^2$ (Maxwell eşitliği) bağıntısı vardır. Her iki büyüklüğü karşılaştırabilmek için aynı frekansta ölçüm almak gerekir. Fakat, ϵ genellikle göreceli olarak düşük frekanslarda (10^2 - 10^9 devir/s) ölçülebilmektedirken, n görünür ışık aralığında ölçülür (10^{14} devir/s). ϵ ve n^2 'nin farklılığı yarı iletkenliğin kanıtı olabilir, bu farklılık yalıtkanlarda kalıcı dipollerin oluşumu ile açıklanabilir

4.4.1.2 Molar Polarizasyon

Bir yalıtkanın molar polarizasyonu, P için Lorentz-Lorenz molar dielektrik polarizasyon, P_{LL} ve (Van Krevelen, 1997):

$$P_{LL} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V \quad (4.3)$$

ve Vogel molar dielektrik polarizasyon, P_V

$$P_V = \epsilon^{1/2} M \quad (4.4)$$

olarak tanımlanmış ve bu eşitliklerde V her bir yapı biriminin molar hacmi, M her bir yapı biriminin molekül ağırlığıdır.

4.4.1.3 Dipol Moment

Yalıtkanın, molar polarizasyonu, dielektrik sabiti ve dipol momentleri arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde verilmiştir (Van Krevelen, 1997):

$$P_{LL} - R_{LL} = \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{M}{d} = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{kT} \approx 20.6 \mu^2 \quad (298 \text{ K}) \quad (4.5)$$

R_{LL} Lorentz ve Lorenz'e göre molar kırılma, n kırılma indisi, d yoğunluk, N_A Avagadro sayısı, μ dipol moment ve k Boltzaman sabitidir (Van Krevelen, 1997). Eğer materyalin yapısı biliniyorsa, (4.3) ve (4.4)'den ϵ , bulunarak (4.5)'de dielektrik sabitinin hesaplanabilir. Darby ve arkadaşlarına göre (Darby vd., 1967), organik bileşiklerin çözünürlük parametresi ve dielektrik sabiti arasında şu basit orantı vardır (Van Krevelen, 1997):

$$\delta \approx 7.0 \epsilon \quad (4.6)$$

4.4.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Katkılı Polimer ve Polimer/Polimer Nanokompozitlerinin Elektriksel İletkenliği ve Mekanik Özellikleri

Son yıllarda, polimerlerin özelliklerini geliştirmek için cam, karbon ve seramik gibi maddeler ile karıştırılarak kompozitlerini yapmak oldukça fazla uygulanan bir yol olmuştur. Bu kuvvetlendirici malzemelerin çapı genellikle çeşitli mikrometre aralığındadır ve kullanıldığı polimer matris termal kararlılık, sertlik ve bükülmezlik gibi özellikler sağlamaktadır.

Üstün yapısal, elektriksel ve mekanik özelliklere sahip karbon nanotubler (CNT) katkı olarak kullanıldığında, polimerlerin mekanik özelliklerinde güçlenme, kırılmaya karşı dayanım, elastik modülünde yükselme ve elektrik iletkenliğinde artış gibi dikkate değer ölçüde olumlu değişimler gözlenmektedir (Friedrich vd, 2005). Bir çok bilimsel makalede tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) kuvvetlerinin sırasıyla 200-1000 GPa ve 200-900 MPa olduğunu içeren veriler yayınlanmaktadır (Salvetat vd, 1999). Diğer yapılan bilimsel çalışmalarda, CNT'lerin metal gibi iletken özellik gösterme yeteneğine veya grafit şebeke yapısının kiralitesine veya bükülmesine bağlı olarak yarı iletken karakteristiğine sahip olduğunu göstermektedirler. CNT'ler elektronik ve otomotiv endüstrisi gibi başlıca iki alanda oldukça yaygın kullanılmaya başlanmıştır. Elektronik endüstrisinde, özellikle yarı iletken uygulamalarında, meydana gelen statik elektrik yüklenmeyi yok etmek için kullanılmaktadır. Bu etki polimer matris içerisinde dağılmış ve polimer ile iç içe geçmiş CNT tarafından sağlanmaktadır. Bu bağlanma ile, ağ yapısı yük geçişi için iletken bir yol oluşturmaktadır. Elektrostatik dağıtımı başarabilmek için, karbon siyahı esaslı kompozitlerde ağırlıkça (ağ.) % 8-20 gerekirken, CNT esaslarda ağ. % 5'den daha azı yeterli olmaktadır. Bu farklı oranlar birçok avantajı beraberinde getirmektedir.

Polimer matris içine CNT katmanın üç yolu vardır: 1. Polimer ile CNT'yi uygun çözücüde çözerek süspansiyon haline getirmek ve çözücüyü uzaklaştırarak film yapmak, 2. Nanotüp monomer karışımlarının polimerizasyonu, 3. Polimer ile CNT'yi ergiterek karıştırmak.

Birçok temel çalışma, film oluşturarak elde edilen polimer-CNT nanokompozitlerin özellikleri üzerine nanotüp dağılımı ve yönlenmesinin etkisi, deformasyon mekanizması ve yüzey bağlanması etkisini, mekanik ve elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemektedir. Raman spektroskopisi nanotüpler ve polimer matris arasındaki etkileşimler hakkında bilgi almak için kullanılmaktadır. X-ray difraksiyonu CNT yönlenmesini ve düzenlenme derecesini belirlemek için kullanılır.

Ergiterek karıştırma tekniği uygulamaları oldukça sınırlıdır. Fakat birçok uygulama alanında bu yöntemle elde edilen kompozitler tercih edilmektedir. Nanotüplerin kümelenme veya yığın oluşturma eğilimleri karıştırma işlemi sırasında farklı makaslama uygulamaları ile minimuma

indirilebilir. Otomotiv endüstrisinde, elektrostatik boyamada iletken malzeme olarak polimer matrise CNT katılıp ergitilerek hazırlanan malzemeler kullanılmaktadır.

Yalıtkanların temel özelliği özdirençleridir. Bu özdirenç, yalıtkanın dielektrik bozulma, yayılma (dissipation) faktörü, nem oranı, mekaniksel süreklilik gibi daha birçok özelliğini belirlemede kullanılır. Safır ve Teflon gibi yalıtkanların hacim özdirenci $10^{16} - 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 'den daha yüksektir. Böyle büyük değerlerden dolayı, yalıtkanların özdirencinin ölçülmesi uygun test metodları ve aletleri kullanılmadıkça zordur. Yalıtkanların özdirenç ölçümleri çok küçük akımları ölçebilen elektrometrelerde yapılır.

Bu çalışmada PAr ve PAr/PPO karışımlarının elektrostatik yüklenmelerini önlemek ve aynı zamanda elektriksel iletkenliklerinin yanında mekanik özelliklerini geliştirmek için MWCNT içeren kompozitler ergitilerek karıştırma işlemi uygulanarak yapıldı, hacim ve yüzey özdirenci ölçülerek elektriksel iletkenlikleri incelendi.

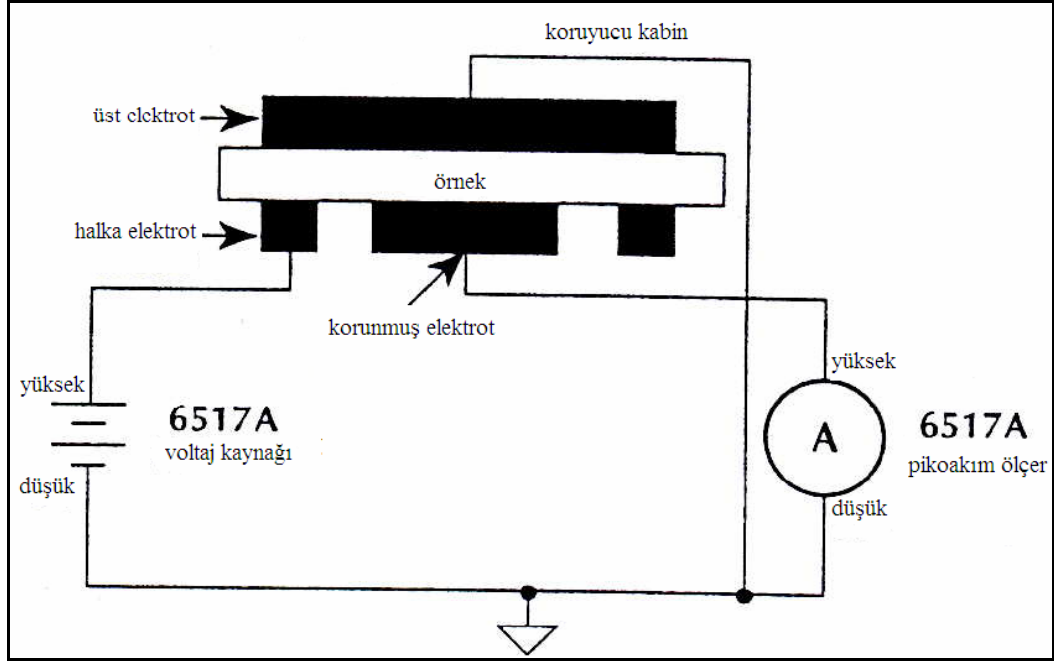
4.4.2.1 Yöntem ve Teknik

Yalıtkanın direnci, belli voltajda, çıkan akımın ölçülmesi ve Ohm yasası kullanılarak bulunur. Direnç ölçümünden, özdirenç, test örneğinin fiziksel boyutları esas alınarak belirlenir.

Özdirenç çeşitli faktörlere bağlıdır. Birincisi, uygulanan voltajın bir fonksiyonudur. Bazen voltaj yalıtkanın voltaja bağlılığını belirlemek için bilerek değiştirilebilir. Özdirenç elektrifikasyon süresinin bir fonksiyonu olarak da düşünülebilir. Ne kadar uzun voltaj uygulanırsa o kadar yüksek özdirenç elde edilir, çünkü madde üssel olarak yüklenmeye devam eder. Çevresel faktörler yalıtkanın özdirencini etkiler. Genellikle, ne kadar yüksek nem olursa, özdirenç o kadar düşük olur. Eğer bir karşılaştırmalı çalışma yapılıyorsa, uygulanan voltaj, elektrifikasyon süresi, çevresel şartlar bir testten diğerine geçerken sabit tutulmalıdır. Test ve Malzemeler için Amerikan Standartları'nda (ASTM) uygulanan voltaj 60 s ve 500 V'dur. Uygulmanın amacına göre, hacim veya yüzey özdirenci veya her ikisi ölçülebilir.

4.4.2.2 Yüzey Özdirenci

Yüzey özdirenci bir yalıtkan maddenin yüzeyinin elektriksel direnci olarak tanımlanır. Yüzey özdirenci yalıtkan maddenin yüzeyi boyunca elektrottan elektrota ölçülür. Yüzey uzunluğu sabit olduğu için ölçüm yalıtkan maddenin çap, kalınlık gibi fiziksel boyutlarından bağımsızdır. Şekil 4.4 yüzey özdirenç ölçme düzeneğini göstermektedir.



Şekil 4.4 Yüze öz direnci ölçme düzeneği

Yüze öz direnci ölçülecek örneğin yüzeyi boyunca gerilim uygulanır ve Şekil 4.4’de gösterildiği gibi devreden geçen akım ölçülür. Bu çalışmada kullanılan Keithley 6517A model elektrometre otomatik olarak (4.7)’yi hesaplar ve yüze öz direnci değerini verir:

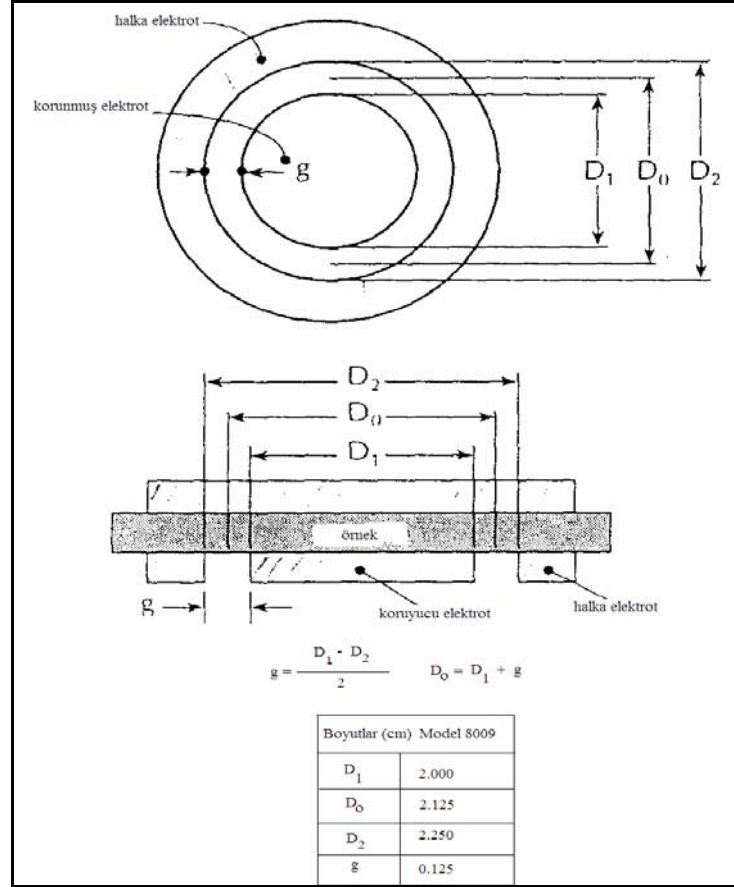
$$\rho_s = K_s R \quad (4.7)$$

bu eşitlikte ρ_s yüze öz direnci, R ölçülen direnç (ohm, V/I) ve K_s ise P/g olup burada P korunmuş elektrodun etkin çevre uzunluğu (mm), g ise korunmuş elektrot ile halka elektrot arasındaki uzaklıktır (mm).

Dairesel elektrotlar için;

$$P = \pi D_0 \quad (4.8)$$

olup burada $D_0 = D_1 + g$ ’dir ve Şekil 4.5’de g ’nin hesaplanması gösterilmektedir.



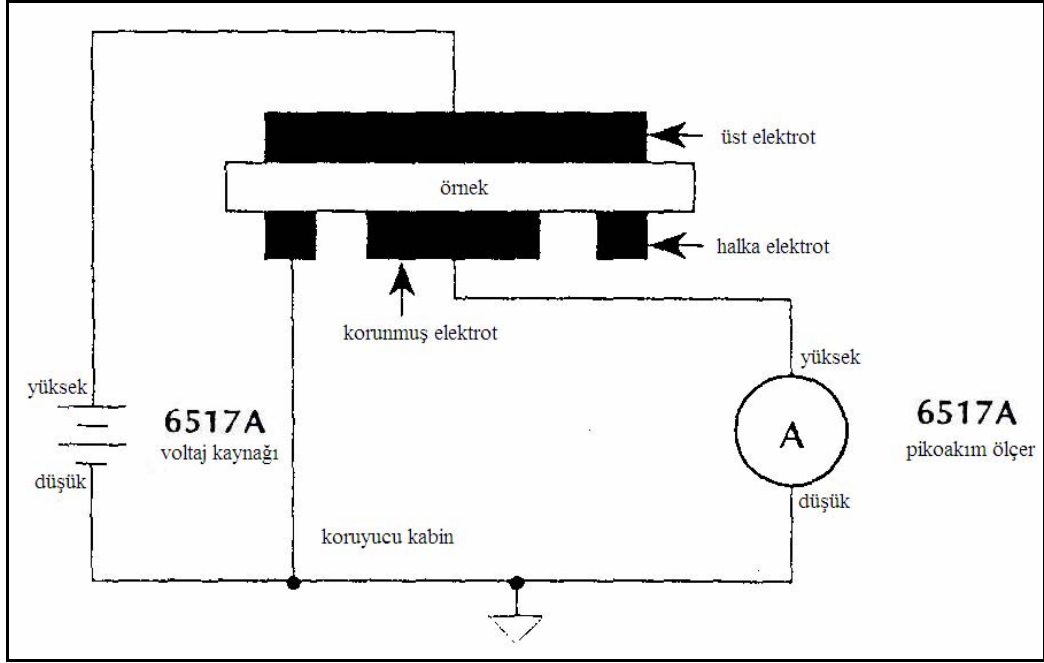
Şekil 4.5 Dairesel elektrot düzeneği

4.4.2.3 Hacim Özdirenci

Hacim özdirenci, yalıtkan materyal boyunca ölçülen elektriksel direnç olarak tanımlanır. Birimi ohm.cm olarak ifade edildiği zaman, yalıtkan maddenin 1 cm³'ü boyunca ölçülen elektriksel dirençtir. Eğer hacim özdirencinin birimi ohm.inç olarak ifade edilirse, yalıtkan maddenin 1 inç³'ü boyunca ölçülen elektriksel dirençtir.

$$\rho_v = \frac{WtR_v}{L} \quad (4.9)$$

bu eşitlikte ρ_v hacim özdirenci, W örneğin genişliği, t kalınlığı, L boyu ve R_v okunan hacim direncidir.



Şekil 4.6 Hacim özdirenci ölçme düzeneği

4.4.2.4 Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Polimerlerin mekanik davranışları, öncelikle kullanım alanlarının belirlenmesi ve ayrıca işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukların üstesinden gelebilmek için gereklidir. Mekanik özellikler yapısal farklılıklardan kaynaklanarak farklı olabileceği gibi, polimerlerin işlenmesinden doğan farklılıklardan da etkilenir. Amaç, polimerin tüm işlemlerden sonra çevreye ve kullanıldığı ortama karşı göstereceği dayanım ve direncin en optimum değerlerde olması, diğer bir tanım ile elde ettiğimiz polimer malzemenin en iyi şekilde ve kendi özelliklerine göre en üst düzeyde iş görmesidir.

Genel olarak polimerik malzemenin mekanik özellikleri deyince, dış kuvvetlerin etkisiyle ortaya çıkan, uzama, akma, kopma, vb. gibi deformasyonlar akla gelir. Polimerik malzemelerin en önemli özelliği bu deformasyonların sıcaklığa ve zamana bağlılığıdır. Dört ana değişken olan, kuvvet-deformasyon-sıcaklık-zaman arasındaki ilişkiler son derece karmaşıktır.

Elastik deformasyon, bir malzemeye bir dış kuvvet uygulandığı zaman malzeme şekil ve boyut değiştirerek cevap verir. Eğer uygulanan kuvvet kaldırıldığında malzeme ilk haline dönüyorsa bu deformasyon “ideal elastik deformasyon” olarak tanımlanır. Bu deformasyon moleküler düzeyde bir molekülün atomları arasındaki bağların gerilmesi ve bağ açılarının değişmesi sonucu görülen bir deformasyondur.

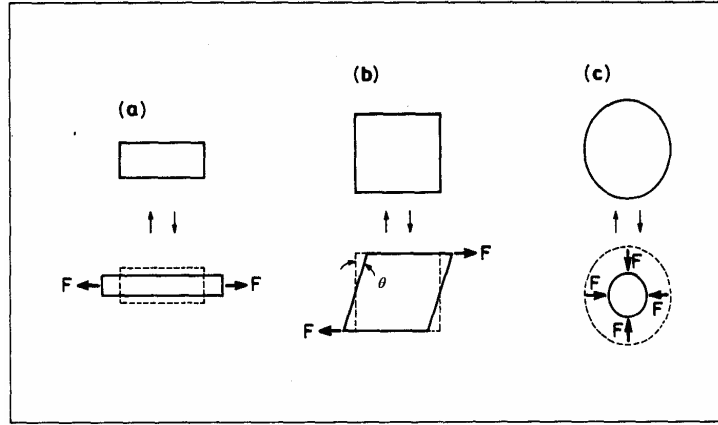
Bir malzemenin geometrik durumundaki değişim ‘gerinim’, malzeme içinde, dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepki de ‘gerilim’ olarak adlandırılır. İzotropik (eşyönlü) malzemelerde uygulanan kuvvetin türüne göre, Şekil 4.7’ de görüldüğü gibi, üç değişik gerinim oluşabilir:

- (a) Basit Çekme
- (b) Basit Kayma
- (c) Eşdeğer Sıkıştırma

Basit çekmede, malzeme tek yönde çekilince boyu uzar. Uzama ile çekme gerilimi arasındaki ilişki, aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$s = E_t \gamma_r \quad (4.10)$$

Burada, s , uygulanan gerilim; γ_r : tersinir uzama (veya gerinim); ve E_t : çekme modülüdür (gerilme veya Young modülü).



Şekil 4.7 Elastik deformasyonda gerinim türleri: (a) Basit Çekme; (b) Basit Kayma; (c) Eşdeğer Sıkıştırma

Polimerik malzemelerde, çekme ile malzemenin boyu uzarken eni daralır. Daralmanın uzamaya oranı ‘Poisson oranı (κ)’ olarak bilinir. κ ’nın değeri birçok polimer için 0.5 civarındadır.

Basit kayma geriniminde: malzemenin hacmi sabit kalır, buna karşılık, uygulanan gerilim ile, kayma ortaya çıkar. Kayma gerilimi kayma açısının (θ) tanjantı ile orantılıdır. Eğer kayma az ise, $\tan \theta = \theta$ alınır ve bu ilişki aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\tau = G\theta \quad (4.11)$$

Burada, τ : Kayma gerilimi; θ , Kayma açısı; G : Kayma modülüdür.

Kayma modülü ile çekme modülü arasında şöyle bir ilişki vardır:

$$1 + \nu = E / 2G \quad (4.12)$$

Eşdeğer sıkıştırmada, sıkıştırmaya neden olan gerilim basınç olup, basınç uygulanmasıyla malzemenin şekli aynı kalırken, hacmi küçülür. Bu ilişki aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$P = B \cdot \Delta V / V \quad (4.13)$$

burada, P : Basınç ; ΔV ve V : Sırasıyla hacim değışimi ve orjinal hacim; B : Blok modülüdür.

Uzunluğu L_o olan bir yaya gerilim uygulanınca(ağırlık bağlanınca) uzar ve boyu L_1 boyuna ulaşır.

Maddenin yapısına göre ya ilk orijinal haline döner (ideal elastik deformasyon), ya Şekil 4.9'daki gibi davranışlar gösterebilir. Bu ideal elastik davranış Hook Kanunu ile ifade edilir:

$$\text{Gerilim} = \text{Sabit uzama} \quad (4.14)$$

$$\text{Gerilim} = s = \frac{F}{A_o} \quad (4.15)$$

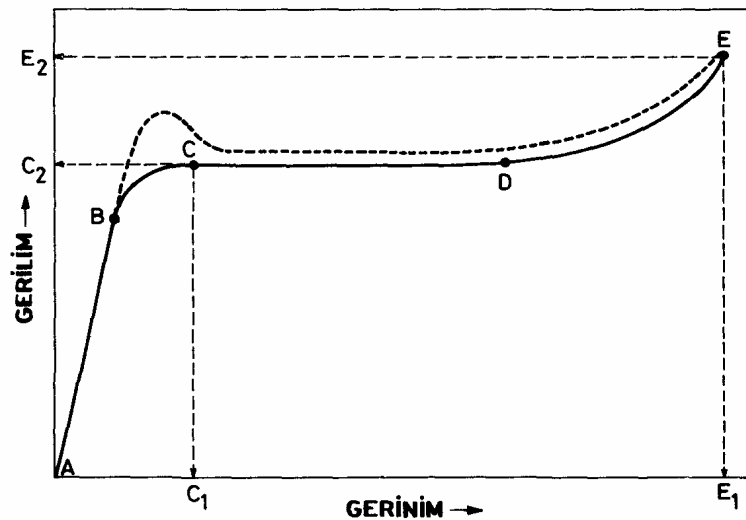
$$\text{Gerinim} = \varepsilon = \frac{L - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o} \quad (4.16)$$

$$\text{Elastik Modülü} = E_t = s / \varepsilon = \frac{F}{A_o} \times \frac{L_o}{\Delta L} \quad (4.17)$$

Bu eşitliklerde, E_t (MPa) dış etkiye maruz kalmamış malzemenin elastik modülünü, $\frac{F}{A_o}$ (N/m^2)

birim alana uygulanan kuvveti, L_o kuvvet uygulanmadan önceki cismin boyutu, ve ΔL de kuvvet uygulandıktan sonraki cismin boyundaki uzama miktarını göstermektedir.

Çekme deneylerinden elde edilen eğrilere gerilim-gerinim(stres-strain) eğrileri denir. Bu eğriler polimerik malzemelerin elastik modülü, kopma gerilimi, kopma uzaması gibi mekanik özellikleri hakkında birçok bilgi edinilmektedir.



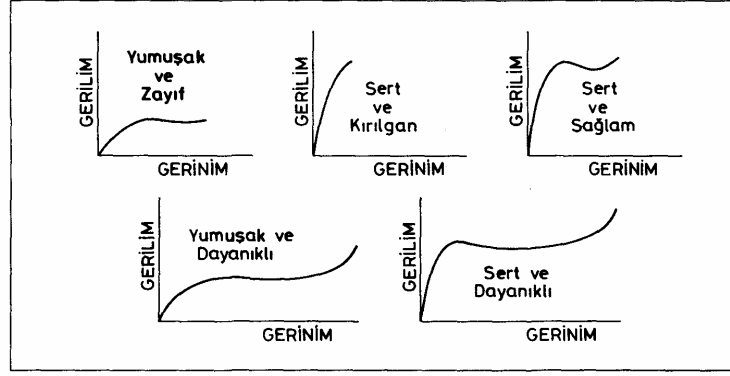
Şekil 4.8 Polimerlerin gerilim-gerinim eğrisine bir örnek (Pişkin, 1987)

Şekil 4.8’de AB bölgesi, doğrusaldır ve polimerik malzemede elastik deformasyonu temsil eder. AB eğrisinin eğimi polimerik malzemenin sertliğini gösteren Young Modülünü (E_t), doğrunun altında kalan alan da polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan (boyut değiştirmeden) absorblayabileceği enerji miktarını verir. BC bölgesinde viskoelastik deformasyon görülmektedir. Malzemede az da olsa kalıcı deformasyon (sürünme) oluşmuştur. “C” noktasına “akma verimi” denir. C_2 noktasından okunan değer polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan taşıyacağı yük miktarını gösterir. C_1 noktasından bulunan değerde, polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değeri, “akma veriminde uzamayı” verir. Bu değer malzemenin elastikiyetini gösterir, başka bir ifadeyle elastik sınırı belirler. CD bölgesinde, dikkat edileceği gibi uygulanan gerilim değişmeden, malzeme önemli oranda uzamaktadır. ‘Plastik akma’ olarak tanımlanan, birçok plastik malzemede gözlenen bu durumda polimerik yapıda dolanmış halde bulunan polimer zincirlerinin ayrılarak, birbiri üzerinden kaydığı, aktığı, dolayısıyla şiddetli viskoz deformasyonun olduğu söylenebilir. Plastik akma plastik malzemelerde gözlenen bir deformasyondur. Fiberler ve elastomerlerde, akma olmaksızın kopma gözlenir. Eğrinin altında kalan alan ne kadar büyük ise malzeme o kadar sağlam olur.

Genellikle yarı kristalin polimerlerde T_g ’nin üzerinde ve amorf polimerlerde T_g ’nin altında yapılan çekme denemelerinde, incelenen örnekte plastik akma başlamadan önce boyun oluşumu gözlenmektedir. Boyun oluşumu, gerilim-gerinim eğrilerinde, Şekil 4.8’de kesikli çizgilerle belirtilen eğride görüldüğü gibi, akma verimi civarında bir tepe noktası ile kendini belli eder.

Gerilim-gerinim eğrisinin DE bölgesinde gerilimde önemli bir artış gözlenir. Bu artış polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönleneceği sonucu sertliğin artmasını ifade eder. E noktasında kopma gözlenir. E_1 noktasından okunan değer “kopmada uzama” olarak adlandırılır ve ne kadar büyükse malzeme o kadar dayanıklıdır. E_2 noktasından bulunan gerilim değeri, polimerik malzemelerin kopmadan taşıyabileceği yükü gösterir ve “kopma gerilimi” olarak adlandırılır. ABCDE eğrisinin altında kalan alan malzemenin sağlamlığının (kırılmazlığının) bir ölçüsüdür. Bu değer ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılgandır.

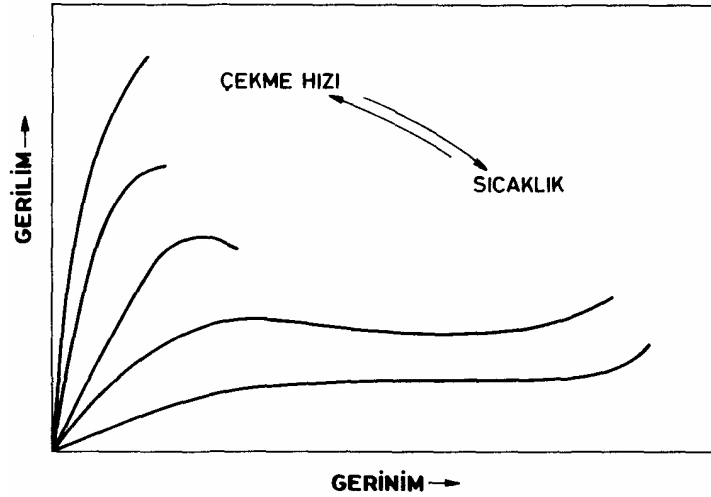
Daha önce de söz edildiği gibi polimerik malzemenin mekanik özellikleri gerilim-gerinim eğrilerine bakılarak tahmin edilebilir. Şekil 4.9 da çeşitli gerilim-gerinim eğrilerinden örnekler sunulmuştur.



Şekil 4.9 Gerilim-gerinim eğrilerinden örnekler

Gerilim-gerinim eğrilerinin saptanması ile ilgili standartlaşmış çekme testleri vardır. Çekme testlerinde standartlara uygun boyut ve biçimde hazırlanan polimerik malzeme örnekleri bir taraftan tutulur ve diğer taraftan sabit hızla çekilir.

Çekme hızı ve sıcaklık, gerilim-gerinim eğrilerini önemli oranda değiştirir. Poli(vinil klorür) (PVC) örnekleriyle, farklı çekme hızları ve sıcaklıklarda yapılan testlerin sonucunu gösteren Şekil 4.10 bu değişimi çarpıcı bir şekilde ifade eder. PVC hızlı çekmede kırılgan ve sert, yavaş çekmede ise yumuşak fakat kırılmaz malzeme cevabı vermektedir.



Şekil 4.10 Poli (vinil klorür)'ün gerilim-gerinim eğrisi

Gerilim-gerinim testlerinin en önemli dezavantajı farklı çekme hızı ve farklı çevre koşullarında (sıcaklık ve nem gibi) çalışıldığında çok değişik sonuçların elde edilmesidir. Dolayısıyla, gerilim-gerinim eğrileri sunulurken test koşullarının kesin olarak verilmesine

dikkat edilmelidir. Ayrıca, malzemenin son kullanımında, uygulanacağı ortam koşullarına göre mekanik özelliklerini veren eğrilere itibar edilmelidir.

Bir çekme testinden elde edilen gerilim-gerinim eğrisinin tipi ve buradan hesaplanan mekanik özellikler polimerik yapıyla yakından ilgilidir. Aşağıda bazı önemli yapısal özellikler ve bunların mekanik özellikler üzerindeki etkileri kısaca tartışılmıştır:

- Molekül ağırlığının artmasıyla, polimer zincirlerinin moleküller arası çekim kuvvetleri artar. Bunun sonucu olarak, elastik modül artar, malzeme sertleşir. Ancak belli bir molekül ağırlığının üzerinde bir plato değerine ulaşılır, E değeri daha fazla artmaz. Molekül ağırlığının artmasıyla kopma gerilimi ve kopmada uzama da, aynı şekilde önce artar daha sonra fazla değişmez. Sonuç olarak, molekül ağırlığının artmasıyla malzeme daha sert ve dayanıklı olur, ancak belli bir değerin üzerinde mekanik özelliklerinde önemli bir değişme gözlenmez.
- Polarite ve diğer moleküller arası çekim kuvvetlerinin artması moleküler hareketliliği düşürür , malzeme daha sert ve sağlam olur. Kopmada uzama azalır,
- Kristallik oranının artmasıyla moleküler hareketlilik azalır, malzeme sert ve daha dayanıklı olur, ancak kopmada uzama azalır,
- Yapıdaki yönlenme mekanik özellikleri etkiler. Yönlenme yönünde elastik modül, sertlik ve dayanıklılık artar. Yönlenmeye dik yönde ise malzeme mekanik olarak zayıflar. Yönlenme çok fazla değilse kopma uzaması da aynı şekilde değişir. Ancak fazla yönlenmede kopma uzaması azalır.
- Polimerik malzemelerde kullanılan katkı maddelerinin mekanik özellikler üzerine etkileri çok farklıdır. PVC, vb. gibi polimerlerin T_g değerlerinin düşürülmesi için kullanılan plastikleştiriciler, sıcaklığın etkisinde olduğu gibi elastik modülü düşürür yapıyı yumuşatırlar. Kopma gerilimi düşer, buna karşılık kopmada uzama önemli oranda artar. Stabilizörler, boyalar, vb. gibi diğer katkı maddeleri ise malzemeyi sertleştirir. Polimerlere üstün mekanik özellikler kazandırmak için özel katkı maddeleri kullanılmaktadır. “Destekleme” işlemi olarak bilinen bu yaklaşımda cam fiberler, mika parçacıkları, silika tanecikleri, CNT gibi malzemeler kullanılarak polimer malzemelerin sertlik ve dayanıklılıkları önemli ölçüde arttırılabilmektedir.

Bu çalışmada polimerin mekanik özelliklerine MWCNT’ün etkisi, Zwick Roell marka test cihazında, köpek kemiği (dogbone) şeklinde hazırlanan örneklerin iki ucundan tutturulup tek boyutta, sabit bir hızda çekilerek ölçüldü.

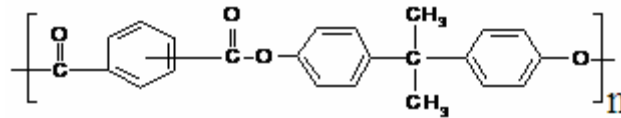
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Polimerler

Bu çalışmada Bisfenol A'nın tereftalik ve izoftalik asit kopoliesteri (PAr, ticari adı ARDEL™ D-100) ve poli(2,6-di metil-1,4-fenilen oksit) (PPO) maddeleri kullanılmıştır.

5.1.1 Bisfenol A'nın tereftalik ve izoftalik asit kopoliesteri (PAr)

Poliarilatlar aromatik diolleri ve aromatik di karboksilli asitleri içeren aromatik poliesterdirler. Bazı poliarilatların yüksek performanslı mühendislik polimerleri ticari olarak alınabilmektedir. Günümüzde ticari olarak elde edilen ilk poliarilat bisfenol-A'nın tereftalik asit ve izoftalik asitin 50/50 karışımı (Şekil 5.1) ile oluşturduğu amorf aromatik kopoliesterdir (Ticari adı ARDEL™ D-100, Amoco Performance Product (Alpharetta, USA)). Yüksek T_g 'e (190 °C) sahip olan bu polimer organik çözücülere dayanıklılık göstermesinin yanında bazı organik çözücülerde de iyi çözünürlük göstermektedir. PAr'da bulunan bisfenol-A gibi difenoller polimerin mekanik özellikleri ve sertliğini arttırmaktadır. PAr'ın darbe dayanımı, orta darbe dayanımlı akrilonitril-butadien-stiren (ABS) kopolimerine yakındır, ışık geçirgenliği ve ısıya dayanımı mükemmeldir. Hızlandırılmış yaşlandırma testlerinde polikarbonattan daha iyi parlaklık tutma, düşük islenme ve ışık geçirgenliği göstermiştir. Cam yüzeylerin sırlanması (glazing), elektrik bağlantı aksamaları ve kaplama malzemesi olarak uygulama alanları bulunmaktadır (Sheu, 1994).



Şekil 5.1 PAr'ın kimyasal yapısı

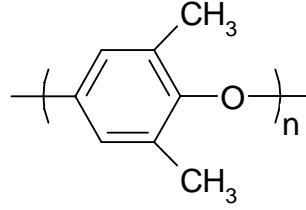
Bu çalışmada PAr'ın spesifik hacmi, v_3 ve termal genişleme katsayısı, α_3 literatürde yapılmış PAr'ın basınç-hacim-sıcaklık ölçümleri (PVT) deneylerinden alınarak bulundu (Zoller, 1982). s_3 , PAr'ın bir segmentinin birim hacmi başına yüzey alanı veya temas yüzeylerinin sayısı olup $0.53 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplandı. PAr'ın 200-260 °C arasındaki v_3 ve α_3 değerleri Ek 1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 PAr'ın özellikleri [3 ve 8]

Yoğunluk (g/cm ³)	1.21
Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn _{GPC})	14500
Heterojenlik indisi (HI)	1.305
Gerilme kuvveti (MPa)	68
Bükülme modulu (GPa)	2.2
Doğrusal genişleme (/°C x 10 ⁻⁵)	6.3
Kopmadaki uzama (%)	50
Esnemedeki gerilme (%)	8.8
Su absorpsiyonu (%)	0.26
Kırılma İndisi	1.61
Oksijen indisi (%)	36
Hacim direnci(log ohm.cm)	16
Dielektrik kuvveti (MV/m)	15.1
Dağıtma faktörü (1kHz'de)	0.005
Dielektrik sabiti (1kHz'de)	3.13
HDT @ 0.45 MPa (°C)	171
HDT @ 1.80 MPa (°C)	170
Mould Shrinkage (%)	0.75

5.1.2 Poli (2,6-di metil-1,4-fenilen oksit) (PPO)

PPO yüksek T_g ve kimyasal direncine sahip olduğundan diğer polimerlerle karışım hazırlamak için oldukça uygun bir polimerdir (Şekil 5.2). Isısal kararlılığı oldukça ilginçtir. Bozunma mekanizması, test ortamının bir fonksiyonu olup termal bozunma sıcaklığı ve kinetik parametreleri hava ortamında, azottakinden daha yüksektir. PPO, ısısal ve optikal özelliklerinden dolayı amorf mühendislik termoplastığı olarak kullanılmaktadır. PS ve türevleri ile birlikte çeşitli oranlarda uyumlu karışımlar oluşturmaktadır (Baranyi ve Richer, 1984).



Şekil 5.2 PPO'nun kimyasal yapısı

Bu çalışmada PPO'in ν_2 ve α_2 değerleri literatürde bir çalışmadan alınmıştır (Schultz ve Mccullough, 1969). s_2 , PPO'nun bir segmentinin birim hacmi başına yüzey alanı veya temas yüzeylerinin sayısı olup $0.96 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. 220-260 °C arasındaki ν_2 ve α_2 değerleri Ek 1'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 PPO'nun özellikleri

Yoğunluk (g/cm ³)	1.06
Mn _{GPC}	20200
HI	2.3
<i>n</i>	1.57

5.2 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

5.2.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada çözücü olarak analitik saflıkta Merck malı n-butil asetat (nBA), iso-butil asetat (IBA), iso-amil asetat(IAA), oktan (O), nonan (N), dekan (D), undekan(UD), dodekan (DD), tri dekan(TD), benzen (B), etil benzen (EB), n-propil benzen (nPB), iso-propil benzen (IPB), klor benzen (KB), siklopentan (c-P), sikloheksan (c-H), tetrahidrofur(THF), 1,4-dioksan (DO) kullanıldı. Ayrıca saflaştırma ve karışım hazırlama işlemleri için Merck malı kloroform kullanıldı. Polimer olarak bir endüstri polimeri olan Amoco Performans Products'ın ARDEL™ D-100 adlı ticari ürünü olan bisfenol-A'nın isoftalikasit/tereftalik asit kopolimeri (50/50) ve Aldrich ürünü poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) (TGK deneylerinde) ve Scientific Products ürünü poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) (Nanokompozit deneylerinde), destek katısı olarak ise Merck malı, asitle yıkanmış ve dimetilklorosilan ile silanize edilmiş AW-DMCS Chromosorb W kullanıldı. Kolon uçlarını kapatmak için Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı. Viskozite deneyleri için Fluka ürünü DO çözücüsü saflaştırılmadan kullanıldı. Viskozite ölçümleri için, PAR ve PPO

kullanılmadan önce kloroformda çözülüp, metanolde saflaştırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı. Katkı olarak Merck malı tetra n-butil amonyum tetra floro borat (TBATFB, $C_{16}H_{36}NBF_4$, $T_e=161^\circ C$), tetra etil amonyum bromür (TEAB, $C_8H_{20}NBr$, $T_e=286^\circ C$), tetra n-butil amonyum bromür (TBAB, $C_{16}H_{36}NBr$, $T_e=286^\circ C$) maddeleri ve Nanocyl ürünü Nanocyl®-7000 seri ince çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanıldı. Nanocyl®-7000, katalitik karbon buhar depolama prosesi tekniğiyle elde edilmiştir. Yüksek performanslı elektrostatik plastik parçalar ve kaplamalar gibi düşük elektriksel eşik gerektiren uygulamalarda kullanılır. Yoğunluğu 1.75 g/cm^3 olan Nanocyl®-7000'nin ortalama çapı geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile 10 nm, uzunluğu 0.1-10 μ aralığında, karbon saflığı TGA ile % 90, metal oksit safsızlığı %10, yüzey alanı 250-300 m^2/g olarak bulunmuştur [9].

5.2.2 Kullanılan Cihazlar ve Yapılan Testler

5.2.2.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Çalışmada, DSC Q 100 Series TA Instruments ve Pyris DSC 6 model cihazlar kullanıldı. Bu çalışmada 5 mg'lık örnekler, azot atmosferi altında $10^\circ C/\text{dak}$ hızla, $25^\circ C$ 'den $290^\circ C$ 'ye ısıtıldı, oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra yeniden $25^\circ C$ 'den $290^\circ C$ 'ye azot altında $10^\circ C/\text{dak}$ hızla ısıtılarak, ikinci termogramları alındı.

5.2.2.2 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz için, TGA Q5000 TA Instruments cihazı kullanıldı. Bu çalışmada yaklaşık 4 mg'lık örnekler, azot atmosferi altında $10^\circ C/\text{dak}$ hızla, $40^\circ C$ 'den $750^\circ C$ 'ye ısıtılarak TGA termogramları alındı.

5.2.2.3 Polarize Işık Mikroskobu

Axioplan 2 Zeiss marka Işık Mikroskobu ve Leitz DMRP PM ve Linkam-System TMS, THMS 600 ısıtıcı tabla içeren polarize ışık mikroskobu kullanıldı. Kloroformda hazırlanan polimer çözeltilerinden birkaç damlanın iki cam plaka arasına damlatılıp, çözücüsünün uçurulmasıyla oluşan filmlerin morfolojileri, ışık mikroskobu altında oda sıcaklığında, polarizasyon mikroskobu altında ise $50^\circ C$ 'den $280^\circ C$ 'ye kadar $10^\circ C/\text{dak}$ hızla ısıtılarak aydınlatıldı.

5.2.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Atomik Kuvvet Mikroskobu

SEM fotoğrafları JEOL marka JSM-5410 LV ve Philips XL30 ESEM-FEG taramalı elektron mikroskobuyla alındı. SEM görüntüleri örneklerin sıvı azotta bekletildikten sonra kırılan yüzeylerinin Balzers SCD 50 Sputter Kaplayıcı ile 40 mA akımda 60 sn, altınla kaplanmasından sonra alındı. Galetza Ultramicrotomie Reichert FCS cihazı ile hazırlanmış ultramicrotomi yüzeylerinin AFM fotoğrafları Dimension 3100 AFM Digital Instruments Veeco Metrology Group cihazı ile alındı.

5.2.2.5 Fourier Transform Infrared -Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi

Fourier transform infrared spektrofotometresi olarak Perkin Elmer Spectrum One FT/IR'da Perkin Elmer Universal ATR örnek aksesuarı kullanıldı. Hazırlanan örneklerin spektrumları, direkt çözeltinin ATR hücresindeki elmas üzerine damlatılıp 2cm^{-1} çözünürlükte 60 kez taranarak alındı.

5.2.2.6 Kurutma Dolabı

Polimerin ve polimer-polimer karışımlarının kurutulması Nüve marka EV 018 Model vakum etüvünde yapıldı. Vakum uygulamak için Vacuubrand marka bir vakum pompası kullanıldı.

5.2.2.7 Gaz Kromatografisi

Bu çalışmada Hewlett-Packard 5890 Model, Seri II gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak beş kısımdan oluşur.

1. Taşıyıcı gaz
2. Örnek giriş (injeksiyon) kısmı
3. Kolon
4. Dedektör
5. Kaydedici

5.2.2.7.1 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz olarak genellikle azot, hidrojen, argon, helyum veya karbondioksit kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon dolgusu ve çözücüyle reaksiyona girmemesi gerekir.

Kullanılacak taşıyıcı gaz, dedektörün türüne göre seçilir. Isıl iletkenlik dedektöründe hidrojen ya da helyum gibi ısıl iletkenliği yüksek gazlar, alev iyonizasyon dedektöründe molekül ağırlığı yüksek bir taşıyıcı gaz kullanılır.

Taşıyıcı gaz, regülatörler yardımıyla basıncı düşürülerek içinde bulunduğu silindirde sabit akış hızında kolon sistemine gönderilir. Isı programlaması yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından taşıyıcı gaz akış hızı azalır.

Taşıyıcı gaz saf, kolay bulunabilir ve ucuz olmalıdır. İçerisinde bulunabilecek çok az miktardaki istenmeyen su, içinde moleküler elek bulunan bir filtreden geçirilmek suretiyle tutulur. Gazın hızı alttan gaz girişi olan bir akış metre içine sabun çözeltisi koyup bir kronometre ile sabun kabarcıklarının hızı ölçülerek saptanır.

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak Ucar Union Carbide marka helyum gazı kullanıldı. Habaş malı helyum tüpü üzerine Hewlett Packard marka manometre başlığı takıldı. Taşıyıcı gazın debisi hava kabarcıklı akış ölçer ile ölçüldü. Deneysel olarak taşıyıcı gazın akış hızının 6ml/dak'nın altında olduğu durumlarda, akış hızı ile alıkonma hacminin değişmediği saptandığından, taşıyıcı gazın akış hızı 3-4 mL/dak arasında tutuldu.

5.2.2.7.2 Örnek Girişi

Örneğin sisteme verilme yöntemi, örneğin gaz, sıvı veya katı oluşuna göre farklılık gösterir. Gaz örneklerinin verilmesinde özel vana sistemleri veya özel şırıngalar kullanılır. Sıvı örnekler genelde enjektörle verilir. 0.1 μL kadar küçük miktarları sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler vardır. Katı örnekler erime noktaları düşükse ısıtılmış bir enjektörle veya uygun bir çözücüde çözüldükten sonra enjekte edilirler. Katı madde çözünüyorsa temel olarak bozundurulup bozunma ürünlerine bakılır.

Septum, örnek giriş kısmının en önemli parçalarından biridir. Görevi, örneğin enjektörle cihaza girmesini sağlamak ve kendi kendine kapanarak örneğin dışarı çıkmasını engellemektir. Giriş kısmının tümü özel olarak ısıtılmış olup, verilen örneğin kendi kendine çabucak buharlaşmasını sağlayacak şekilde çalışır. Buharlaşan örnek taşıyıcı gaz tarafından kolona taşınır.

Bu çalışmada çözücüler kolona 0.01 μL duyarlıklı, 1 μL 'lik Hamilton şırıngaları ile sisteme verildi.

5.2.2.7.3 Kolon

Kolonlar ince uzun borular olup bunların içleri uygun sabit bir fazla doldurulmuş ya da kaplanmıştır. Ayırma işlemi burada gerçekleştiğinden sistemin en önemli kısmıdır. Çok yer kaplamaması için uygun şekilde (genelde spiral halinde) bükülürler. Kolon yapımında cam, bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve plastik kullanılır.

Kolon, kromatografi cihazında, içinde hava sirkülasyonu olan termostatlı bir etüv içinde bulunur. Bunun sebebi kolonun çabuk ısınmasını sağlamaktır. Kolon iç çapı ve uzunluğu amaca göre değişmektedir. Kolonun iç çapı 0.025cm'den 5cm'e kadar olabilmektedir. Kolon çapı ne kadar küçükse analiz o kadar etkin olur. Fakat bazı durumlarda kapasiteyi arttırabilmek amacıyla büyük çaplı kolonlar kullanılır. Normal analitik kolonlar 18m, kapiler kolonlar ise en fazla 300 m kadar uzunlukta olabilirler. Kapiler kolonlarda destek katısı kullanılmayıp durucu faz kolonun iç yüzeyine ince bir film halinde kaplıdır. En çok tercih edilen kolon camdır. Ama camın kırılabilirliği yüzünden en kullanışlı olan çelik kolondur. Sıcaklığı düşürmek kolonun ayırma gücünü artırır. Ancak süreyi uzatır. Gaz kromatografisi kolonu, destek katısı ve durucu faz olmak üzere iki farklı madde grubu içerir.

Bu çalışmada 1m uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış Alltech Associates Inc. yapımı 1/8''lik içi boş kolonlar kullanıldı.

5.2.2.7.3.1 Kolon İçini Hazırlama

Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engeller. Bu nedenle durucu fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Durucu fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiği zaman verimlilik hızla düşer. Durucu faz bir çözücü ile çözüldükten sonra destek katısı ile açık bir kaptaki karıştırılır. Bu karışımın çözücüsü açık bir kaptaki ve hafifçe ısıtılarak uçurulur ve destek katısı üzerine kaplanmış olur. Kolon aseton ve metilen klorür gibi çözücülerle yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılır, diğer ucundan huni ile durucu faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulayarak doldurulur. Ağızı tekrar cam pamuğu ile kapatılır.

Bu çalışmada durucu faz olarak PAr, PPO ve PPO oranı %25, %50 ve %75 olacak şekilde hazırlanan PAr/PPO karışımları kullanıldı. İncelenecek polimerin kloroformdaki çözeltisine destek katısı olarak kullanılan Chromosorb W-AW/DMCS ilave edildi. Su banyosu içinde çözücüsü uçana kadar karıştırıldı ve yüksek vakum etüvünde 105 °C'de iki gece kurutuldu.

Hazırlanan bu kolon dolgusu, kolona elle vibrasyon verilerek dolduruldu. Kolon gaz kromatografi cihazına yerleştirildi ve He gazı geçirilerek şartlandırıldı. PAr içeren kolon 230°C'de 1gece, PPO ve karışımlarını içeren kolonlar 210 °C de 4 saat şartlandırıldı. Destek katısı üzerine ~%10 oranında polimer kaplanarak hazırlanan kolon dolgusundaki gerçek polimer yüzdesini bulmak için 800 °C'e ısıtılmış fırında ~ 0.2 g kolon dolgusu yakılarak, ulaşılan ağırlık kaybından PAr w=0.1331 g, PPO w=0.1089 ve PPO/PAr:25/75;50/50;75/25 karışımlarının ağırlıkları yakma işlemleri sonucu sırasıyla, w=0.1043 g, w=0.1179 g, w=0.1110 g olarak bulundu.

5.2.2.7.4 Dedektör

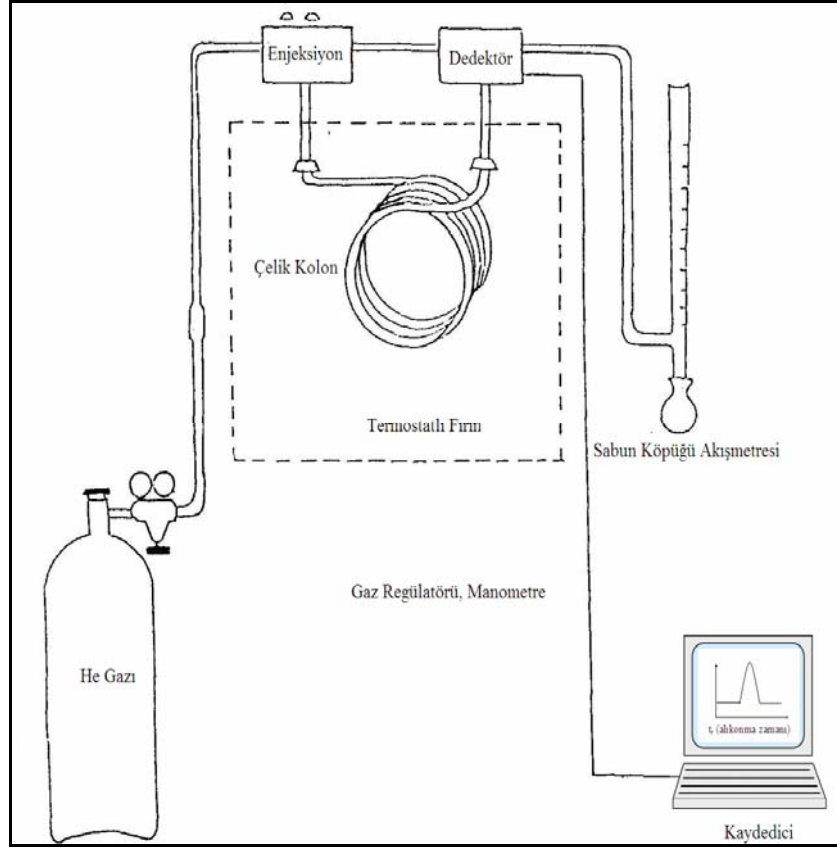
Dedektörün görevi kolondan taşıyıcı gazla birlikte çıkan maddeleri tespit etmek ve miktarları hakkında bilgi sağlamaktır. Kolondan gelen taşıyıcı gaz içinde bulunan binde birkaç oranındaki yabancı bir gazı tespit eder. Bir gazın pikinin dedektörden geçme süresi en fazla bir saniyedir. Dedektör başlıca şu özelliklere sahip olmalıdır:

1. Taşıyıcı gaz içindeki konsantrasyon değişikliklerine doğrusal olarak cevap vermeli.
2. Konsantrasyona doğrusal olarak cevap vermesi birçok gazla olmalı.
3. Kolondan gelen gaz içinde meydana gelen konsantrasyon değişikliklerini çok kısa zamanda tespit edebilmeli.
4. Uzun süre dayanabilmeli.

Dedektörlerin yüksek duyarlık göstermeleri, sıcaklık ve gaz akış hızlarındaki değişimlerden fazla etkilenmemeleri beklenir. Gazların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin izlenmesine dayalı çok sayıda dedektör vardır, ancak bunların 4 tipi yaygın olarak kullanılır.

1. Isıl iletkenlik dedektörü
2. Alev iyonizasyon dedektörü
3. Elektron yakalama dedektörü
4. Gaz yoğunluk dedektörü

Bu çalışmada ısıl iletkenlik dedektörü kullanıldı.



Şekil 5.3 Gaz kromatografisi

5.2.2.7.4.1 Isıl İletkenlik Dedektörü

En fazla kullanılan dedektörlerden olup çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanmaktadır.

Saf taşıyıcı gaz, bir elektrik akımı geçirilerek ısıtılmıştır ve bu gaz çoğunlukla tungsten olan filamentlerin üzerinden geçerek, filamentleri belli bir hızda soğutmaktadır. Kolonda taşıyıcı gazla beraber farklı bir buhar, ölçüm hücresine girdiğinde gazın ısı iletkenliği değişmekte ve bu hücredeki filamentin soğutulma hızı değişmektedir. Ölçüm ve referans hücreindeki filamentler Wheatstone köprüsünün kısımlarını oluşturduklarından dengenin bozulması sonucu köprünün ortasından bir akım geçmektedir. Bu akım bir elektrik yükseltici ile büyütülerek kaydediciye gönderildiğinde değişiklik kaydedilmiş, bunun sonucunda da sinyal elde edilmiş olmaktadır.

Çalışma prensibi kısaca anlatılan dedektörün duyarlılığı filamentten geçen akımla doğru, dedektör bloğunun sıcaklığı ile ters orantılıdır. Çünkü akım arttıkça, filament daha çok ısınmakta, blok sıcaklığı düşüktüğü filament ile çevresi arasında sıcaklık farkı dolayısıyla ısı iletme hızı artmaktadır. Dedektör bloğunun sıcaklığını düşürmek, dedektörden geçen gazın

akış hızını en düşük düzeyde tutmak, ısı iletkenliği fazla olan taşıyıcı gazlar (H₂, He) kullanmak ve filament akımını yükseltmek dedektörün duyarlılığını artırır. Kolondan çıkan gazlar sıcak filamentlerle direkt temas ettiği için oksijen gibi filamentlerin oksidasyonuna neden olabilecek maddeler bu tür dedektörlerle incelenmezler.

5.2.2.7.5 Kaydedici

Bu çalışmada analiz verilerinin alımında HP-3365 bilgisayar yazılımı kullanıldı.

5.2.2.8 Viskozite Ölçümleri

PAr, PPO ve ağırlıkça PPO oranı % 25, %50 ve % 75 olan PAr/PPO karışımların viskoziteleri DO'da % 0.5 konsantrasyonda başlayarak 70°C'deki sabit sıcaklık banyosunda yapıldı. Her bir çözelti ölçümü için önce % 0.5 konsantrasyondaki stok çözülden 5 mL çözelti viskozimetreye konuldu ve sırasıyla 2şer mL DO ilave edilerek toplam 4 konsantrasyonda viskozite ölçümleri 4er kez okuma yapılarak alındı.

5.2.2.8.1 Viskozimetre

Ubbelohde tipi el yapımı, kalibre edilmiş pyreks viskozimetre kullanıldı. Viskozimetre 70°C'de DO'nı yaklaşık 111 sn'de akıtmaktadır.

5.2.2.8.2 Sabit Sıcaklık Banyosu ve Termostat

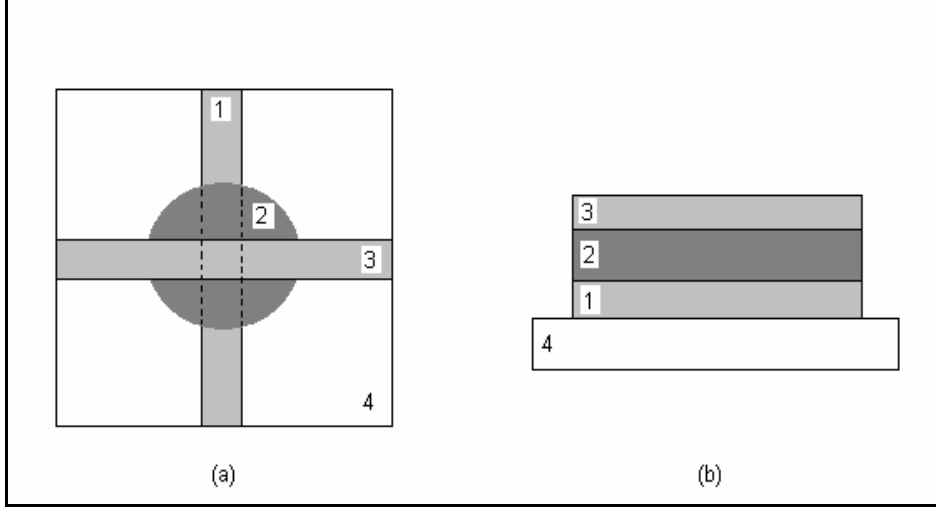
Sıcaklık ayarını ± 0.02 °C olacak şekilde control altında tutan, Huber marka elektronik kontrollü termostat içeren sabit sıcaklık banyosu kullanıldı.

5.2.2.9 Katkısız ve Organik Katkılı Polimer ve Polimer-Polimer Karışımlarının Hazırlanması ve Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Organik katkılı polimerlerin hazırlanması Bölüm 5.2.2.9.1'de ve elektrik iletkenlik ölçümleri Bölüm 5.2.2.9.2'de ayrıntılarıyla açıklandı.

5.2.2.9.1 Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örneklerin Hazırlanması

Yüksek sıcaklığa dayanıklı Corning-7059 cam önce 2.5 cm x 2.5 cm boyutlarında kesilir. Daha sonra, Şekil 5.4'de görülen yapıda örnek hazırlamak üzere, cam üzerine ortasından geçecek şekilde 3 mm genişliğinde bir Al (veya Ag) elektrot bant, 10⁻⁵ Torr vakumda kaplanır. Bantın ortasına ölçüm yapılacak polimer damlatılır. En üste, alt Al elektrota çapraz şekilde ikinci bir Al bant kaplanır ve böylece örnek ölçüme hazırlanmış olur.



Şekil 5.4 Alüminyum/ polimer/ alüminyum sandviç modeli örneğinin (a) üstten ve (b) yandan görüntüsü (1. Alüminyum alt elektrot, 2. Örnek, 3. Alüminyum üst elektrot, 4.Cam altlık)

5.2.2.9.1.1 PAR'ın Film Kalınlığının Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisini İncelemek için Örnek Hazırlanması

Film kalınlıklarının polimer filmlerin, elektrik iletkenlikleri üzerine etkisini incelemek için ölçümler saf PAR polimerinin 10.00, 5.00 and 2.50 μm kalınlıklarında yukarıda bahsedildiği gibi Al/polimer/Al yapısında hazırlanan örneklerin ölçümleri 10^{-3} Torr vakum ve karanlıkta 300-520 K sıcaklık aralığında ölçüldü. Film kalınlıkları, bilinen hacim ve konsantrasyonda hazırlanan polimer filminin alanından hesaplandı.

5.2.2.9.1.2 PAR'ın Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örnek Hazırlama

PAR'ın kloroformda katkısız ve TBATFB katkı oranı 0.25, 0.5 ve 1 mol olacak şekilde hazırlanmış PAR/katkı çözeltilerinden, elektrotların üzerine kalınlığı 6 μm olacak şekilde damlatılan örneğin çözücüsü uçurularak hazırlanan Al/polimer/Al sandviç modelindeki örneklerin elektrik iletkenlik ölçümleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karanlıkta, 10^{-5} Torr vakum ve 30-220°C'de yapıldı.

5.2.2.9.1.3 PPO'nun Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örnek Hazırlama

PPO'nun kloroformda katkısız ve TBATFB katkı oranı 0.25 ve 0.5 mol olacak şekilde hazırlanmış PPO/katkı çözeltilerinden, elektrotların üzerine kalınlığı 6 μm olacak şekilde damlatılan örneğin çözücüsü uçurularak hazırlanan Al/polimer/Al sandviç modelindeki örneklerin elektrik iletkenlik ölçümleri karanlıkta, 10^{-5} Torr vakum ve 30-235°C'de yapıldı.

PPO'nun elektriksel iletkenliği üzerine katkı türü etkisini incelemek için kloroformda katkılanmamış PPO ve katkı oranı 0.5 mol olacak şekilde TBATFB, TEAB ve TBAB katkılarıyla hazırlanan PPO/katkı çözeltilerinin, Al/polimer/Al sandviç modelinde (Şekil 5.7), 6 μm kalınlığında hazırlanmış örnekleri, 10^{-5} Torr vakumda, karanlıkta ve 300-510 K sıcaklık aralığında 20 kVcm^{-1} sabit elektrisel alan uygulanarak ölçülmüştür.

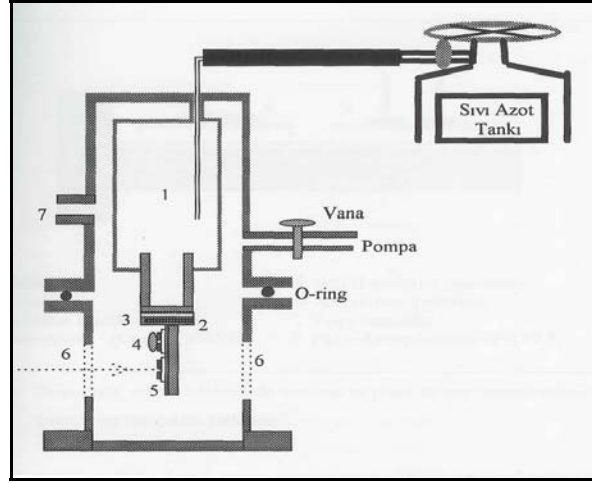
5.2.2.9.1.4 PAr/PPO:50/50 Karışımının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örnek Hazırlama

PAr/PPO:50/50 karışımının kloroformda katkısız ve TBATFB katkıyla, katkı oranı 0.25, 0.5 ve 0.75 mol olacak şekilde hazırlanan çözeltilerden, elektrotların üzerine kalınlığı 6 μm olacak şekilde damlatılan örneğin çözücüsü uçurularak hazırlanan Al/polimer/Al sandviç modelindeki (Şekil 5.4) örneklerin elektrik iletkenlik ölçümleri, karanlıkta, 10^{-5} Torr vakumda ve 300-510 K'de yapıldı.

5.2.2.9.2 Katkısız ve Organik Katkılı Polimerlerin ve Karışımlarının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Polimer örneklerin elektriksel ölçümleri 10^{-5} Torr vakum altında, yüksek sıcaklıklardan sıvı azot sıcaklığına kadar geniş bir aralıkta ölçülebilmesine olanak veren bir kriyostat kullanılarak yapılmıştır. Kriyostat, karanlık akımı ve fotoakımı okuyabilen, bakır bloğun dışarıdan görülebileceği şekilde, önünde ve arkasında iki penceresi bulunan bir sistemdir (Şekil 5.5 ve Şekil 5.7). Bu sistemi, numunenin bakır bloğun üzerine konulduğu kısmında, gelen ışığın numune kontaklarının arasından geçebilmesini sağlayacak bir delik açarak, optik geçirgenlik deneylerini yapabilmek için uygun hale getirmek mümkündür.

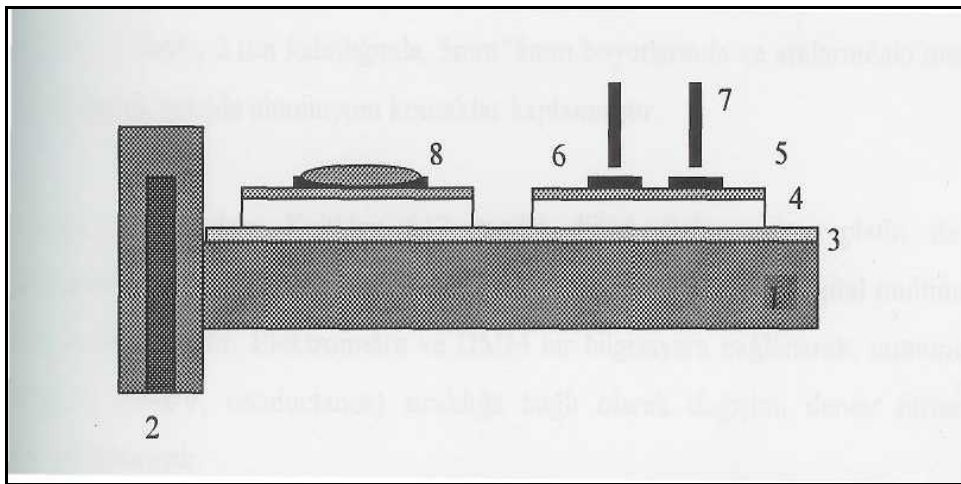
Sistem rotary pompa ve turbomoleküler pompa ile vakuma alınıp, kriyostat ve pompa arasına konulan valf kapatılarak ölçümler yapılmaktadır. Böylece, düşük sıcaklıklara inildiğinde kriyostatın içi pompaya göre daha düşük basınçlarda olduğundan, pompadan numune yüzeyine doğru gelebilecek herhangi bir kirliliğe (yağ buharı gibi) engel olunabilmektedir.



Şekil 5.5 Karanlık iletkenlik ölçümlerinde kullanılan kriyostat sistemi (1.Sıvı azot bölmesi, 2.Kalem ısıtıcı, 3.İsı iletim sıvısı (Ga-In), 4.İsıl çift, 5.Polimer örneği, 6.Ön ve arka pencereler, 7.Elektriksel bağlantılar)

Örnek kriyostat içerisindeki bakır bloğun üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 5.6). Bakır blok 100 Watt gücünde, 220 V'luk bir kalem ısıtıcıyla, maksimum 100 V gerilim uygulayarak, ısıtılmaktadır. Örnek ile bakır blok arasına ısı transferini en iyi şekilde sağlayabilmek amacıyla iyi bir ısı iletim maddesi olan Ga-In alaşımı (Massalski, 1990) sürülmüştür.

Sandviç geometri kullanılarak yapılan elektriksel ölçümlerde uygulanan gerilim altında örnekten geçen akımı okumaya yarayan düzenekte, içlerindeki yay mekanizması sayesinde kontaklara ve ince filme zarar vermeyecek şekilde yumuşakça temas edebilen pogo kontaklarla akımın okunması sağlanmaktadır. Bu pogo kontakların yine mekanik atölyesinde yapılmış olan vidalı yaylı bir sistemle örnek üzerine değmeleri kontrol edilmiştir olmaktadır.



Şekil 5.6 Kriyostatın vakum bölgesinde örnek ve ısı çiftin bakır blok üzerindeki yerleşimi (1. Bakır blok, 2. Isıtıcı, 3. Isı iletim maddesi (Ga-In), 4. Cam taşıyıcı, 5. Polimer örneği, 6. Alüminyum kontaklar, 7. Pogo kontaklar, 8. Isıl çift)

Örnekten geçen akım, Keithley 617 model dijital elektrometre, ısıl çiftin sıcaklığa bağlı değişen değerleri ise Keithley 196 model dijital multimetre kullanılarak ölçülmüştür. Elektrometre ve dijital multimetre (DMM) bir bilgisayara bağlanarak, örneğin iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi deney süresince ekranda gözlenmiştir. Akım, pogo kontaklar arasına 24 V gerilim uygulanarak okunmuştur.



Şekil 5.7 Kriyostat sistemi

5.2.2.10 PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Elektriksel İletkenlik ve Mekanik Test Ölçümleri

PAr/PPO kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin hazırlanması Bölüm 5.2.2.10.1’de, PAr/PPO kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri Bölüm 5.2.2.10.2’de ve PAr/PPO kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin mekanik test ölçümleri Bölüm 5.2.2.10.3’de ayrıntılarıyla açıklandı.

5.2.2.10.1 PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Tüm PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT kompozitleri DSM Micro 5 karıştırıcıda, optimum şartları elde etmek için çeşitli sıcaklık ve vida dönme hızlarında hazırlandı. Bu karıştırıcı 5 cm³ madde kapasiteli, 2 adet döner, konik vidaya sahip olup karıştırma işleminin yapıldığı süre içerisinde maddenin vidalar arasında sürekli sirkülasyonunu sağlayan by-pass sistemine

sahiptir (Şekil 5.8). Elektrik iletkenlik ölçümleri için karıştırıcıdan alınan kompozit şeritler 16 saat, 105 °C’de kurutulduktan sonra, yaklaşık 60 mm çaplı ve 0.5 mm boyutunda plakalar haline getirmek için 1.88 –1.92 g örnekler çeşitli sıcaklık ve baskı süresinde yüksek sıcaklıklara dayanan düzgün yüzeyli iki poli(eterimid) film arasına konularak, iki metal plaka arasında Vogt Labor press P 200T (Berlin, Almanya) marka baskı aletinde presslendi (Şekil 5.9). PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT nano kompozitlerinin hazırlanma şartları Çizelge 5.3’de ayrıntılı bir şekilde verildi. Karıştırma işleminden önce yapılarındaki nemi uzaklaştırmak için polimerler 16 saat 120 °C ve MWCNT ise 16 saat 80 °C’de vakum etüvünde kurutuldu. PAr, Set1 dışında tüm kompozitlerde 1mm, 1000 rpm hızda, Retsch ZM 1000 öğütücüsünde toz haline getirildiği şekilde kullanılmıştır. PPO toz halinde olup bu çalışmada Scientific Polymer Products Inc. ürünü bir polimer kullanıldı.

Çizelge 5.3 PAr/PPO kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin hazırlanma şartları

Set	Kompozit	Karıştırma Şartları	Presleme Şartları
Set I	Saf PAr	320 °C, vida hızı 260 rpm ve 5 dak	260 °C’de 1dak bekletildi 10 bar, 30s press
	ağ. % 2.5 MWCNT ilaveli PAr		
	ağ. % 5 MWCNT ilaveli PAr		
Set II	ağ. % 2.5 MWCNT ilaveli PAr	295-300 °C, vida hızı 25-50 rpm ve 5dak	300 °C’de 5dak bekletildi 10 bar, 60s press
	ağ. % 5 MWCNT ilaveli PAr		
Set III	PAr	300 °C, vida hızı 50 rpm ve 5 dak	300 °C’de 5dak bekletildi 10 bar, 60s press
	ağ.% 1 MWCNT ilaveli PAr		
	ağ.% 1.5 MWCNT ilaveli PAr		
	ağ.% 2 MWCNT ilaveli PAr		
	ağ.% 2.5 MWCNT ilaveli PAr		
	ağ. % 3.75 MWCNT ilaveli PAr		
	ağ.% 5 MWCNT ilaveli PAr		
	ağ. % 7.5 MWCNT ilaveli PAr		
Set Ib	PAr	320 °C, vida hızı 260 rpm ve 5 dak	260 °C’de 1dak bekletildi 10 bar, 30s press
	ağ. % 5 PPO ilaveli PAr		
	ağ.% 10 PPO ilaveli PAr		
Set	ağ. % 5 PPO ilaveli PAr	300 °C, vida hızı	300 °C’de 5dak

Set	Kompozit	Karıştırma Şartları	Presleme Şartları
IVb	ağ.% 10 PPO ilaveli PAr	50 rpm 5dak, 5rpm/s	bekletildi 10 bar, 60s press
	ağ.% 20 PPO ilaveli PAr		
Set IVbc	ağ.% 2.38 MWCNT + ağ. % 5 PPO ilaveli PAr	300 °C, vida hızı 50 rpm ve 5dak	300 °C'de 5dak bekletildi 10 bar, 60s press
	ağ.% 2.25 MWCNT + ağ.% 10 PPO ilaveli PAr		
	ağ.% 2.00 MWCNT + ağ.% 20 PPO ilaveli PAr		



Şekil 5.8 DSM Micro 5 elektrikli karıştırıcı



Şekil 5.9 Vogt Labor press P 200T press makinası

5.2.2.10.2 PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Baskı aletinden alınan kompozit plakaların hacim özdirenci bu plakalar üzerinde karanlık iletkenlik (DC) ölçümü yapılarak belirlendi. Hacim özdirenci yüksek örnekler için 8009 Yüksek Direnç Test Aparatı içeren Keithley Elektrometre Model 6517 (Yöntem Ia: Şerit şekil, Yöntem Ib: Plaka şekil) kullanıldı (Yöntem I). Bu alet, $10^{17} \Omega$ 'a kadar özdirenç ölçümleri yapabilmektedir. Farklı örneklere farklı voltajlar uygulanabilir. Uygulanan voltaj çok yüksek olduğu zaman iletkenliği yüksek olan örnekler elektrometrede kısa devre oluşmasına neden olmaktadır. PAr ve 1-1.5% MWCNT içeren kompozitlerin elektrik iletkenliği 8009 Yüksek Direnç Test Aparatı ile ölçüldü diğerleri, hacim özdirenci düşük örnekler için, örnekler şerit şeklinde kesildi ve 4 nokta test aparatı ile birleştirilmiş Keithly Elektrometre DMM 2000 (Yöntem II) kullanıldı (Şekil 5.10). Tüm ölçümler oda sıcaklığında yapıldı ve ölçümden önce kompozit plakaların yüzeyi metanol ile temizlendi.

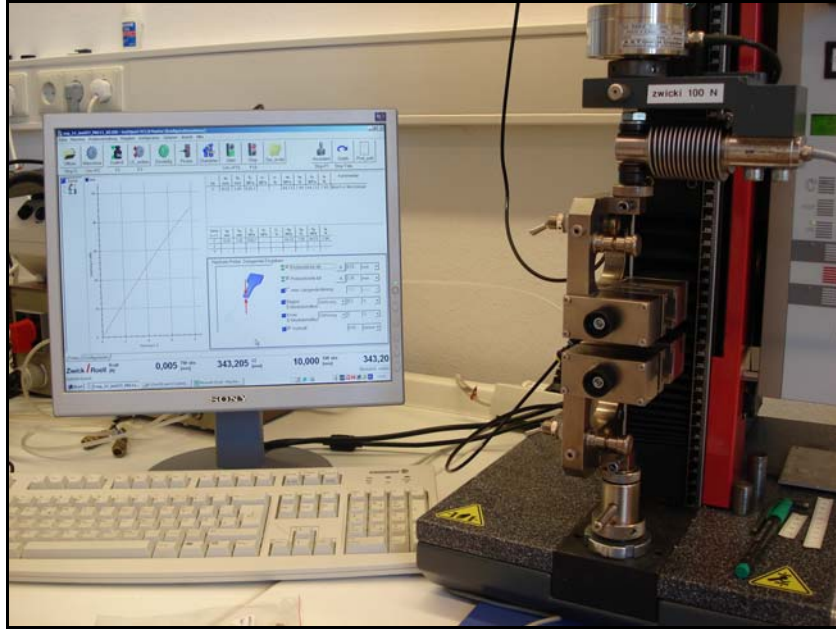


Şekil 5.10 Keithley Elektrometre Model 6517A ve Dijital Multi Metre (DMM) 2000

5.2.2.10.3 PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Mekanik Test Ölçümleri

Hazırlanan PAr/MWCNT, PAr/PPO ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin gerilme modülü, E_t , kopmada ve maksimumda uzama, ϵ_B ve ϵ_M , kopmada ve maksimumda gerilme kuvvetleri, s_B ve s_M gibi mekanik özelliklerindeki değişimler, Zwick/Roell Z 25 Zwicky 100N marka Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazında yapıldı (Şekil 5.11). DMA analizi

için hazırlanacak örnekler Şekil 5.12’de görülen, el gücüyle çalışan pistonlu kolun altına örnek konulur, onun üzerine köpek kemiği (dog bone) şeklinde istenilen boyutta seçilen, çelik kalıp yerleştirilir, aletin kolu tek hamle ile aşağı indirilir ve örnek kesilmiş olur. DMA ölçümleri için her bir örnekten sekiz adet köpek kemiği şeklinde örnek kesilmiştir. Bu çalışmada kullanılan DMA cihazı bilgisayar kontrollü olup, ölçümler cihazın çenelerine tutturulan yaklaşık 10 mm boyunda ve 6 mm kalınlığında hazırlanan örneklerin, ilk yükü 0.05 N/mm^2 olacak şekilde, tek yönde 5 mm/dak hızla çekilerek yapıldı. Bir set kompozit için, 8 örneğin DMA sonuçlarının ortalaması alındı.



Şekil 5.11 Zwick/Roell Z 25 Zwicki 100N marka dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı



Şekil 5.12 Köpek kemiği (dogbone) mekanik test için örnek kesimi ve bir örnek

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 PAR-Çözücü Etkileşimlerinin TGK ile İncelenmesi

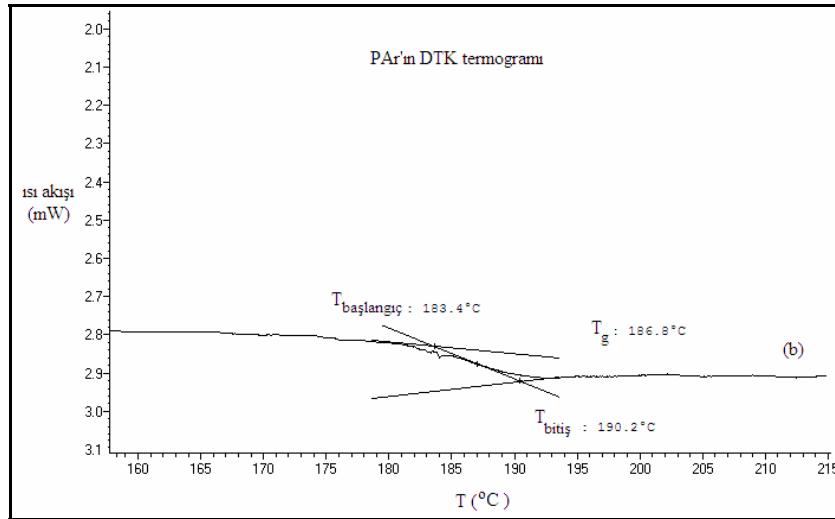
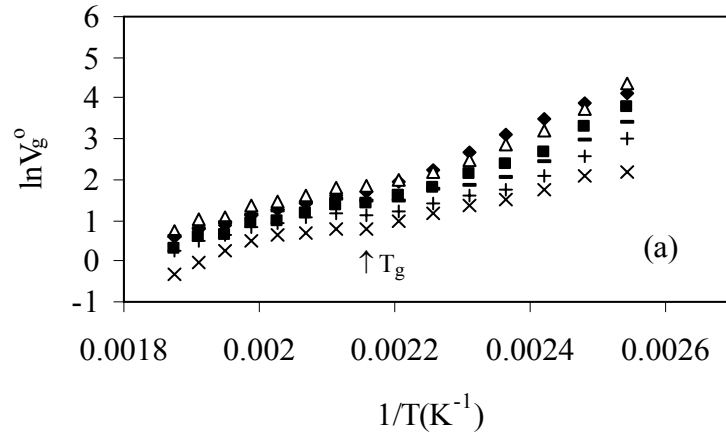
Literatürde bu endüstri polimerinin TGK ile yapılmış çalışmalarına rastlanmamıştır. Bu nedenle ilk olarak bu polimerin çeşitli çözücüler ile etkileşimleri incelenerek bu veriler literatüre kazandırılmaya çalışılmıştır (Şakar vd, 2005).

PAR'ın dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesini ve termal geçişlerini görebilmek için polimerin alıkonma diagramını çizmek üzere kolondan 120-260 °C arasında 10 derece aralıklarla O, N, D, nBA, IBA ve IAA çözücüleri geçirildi. Bu çözücülerin, polimer üzerindeki alıkonma sürelerinden, (3.1) eşitliğinden hesaplanmış spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 değerleri Çizelge 6.1'de verildi. O, N, D, nBA, IBA ve IAA'nın $\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden çizilen alıkonma diyagramı ve Bölüm 5.2.2.1'de anlatıldığı şekilde alınan PAR'ın ikinci tarama DTK termogramı Şekil 6.1'de verildi. Bu diyagramdan, termodinamik dengeye 200 °C' den itibaren ulaşıldığı gözlemlendiğinden, termodinamik etkileşim parametrelerini hesaplamak için kolondan 200-260 °C sıcaklık aralığında UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB çözücüleri geçirildi ve (3.1)'den hesaplanan V_g^0 değerleri Çizelge 6.2'de ve alıkonma diagramı Şekil 6.2 (a), (b), (c)'de verildi. $\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminin doğrusal olması çalışılan sıcaklık bölgesinde denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermektedir.

Çizelge 6.1 O, N, D, nBA, IBA ve IAA'nın 120-260°C sıcaklık aralığında, PAR üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 (cm^3 / g)

V_g^0 (cm^3 / g), (PAR)						
t (°C)	O	N	D	nBA	IBA	IAA
120	8.96	19.78	29.90	61.85	44.03	77.14
130	7.99	13.03	19.33	47.92	27.04	41.90
140	5.70	8.17	11.24	32.52	14.69	24.95
150	4.43	5.79	7.72	21.81	10.91	17.76
160	3.88	4.98	6.40	14.23	8.46	11.84
170	3.16	4.17	5.65	9.18	5.98	9.03
180	2.68	3.32	4.35	6.97	5.09	7.41
190	2.17	3.11	4.33	5.37	4.02	6.31
200	2.16	3.22	4.59	5.08	3.96	5.96

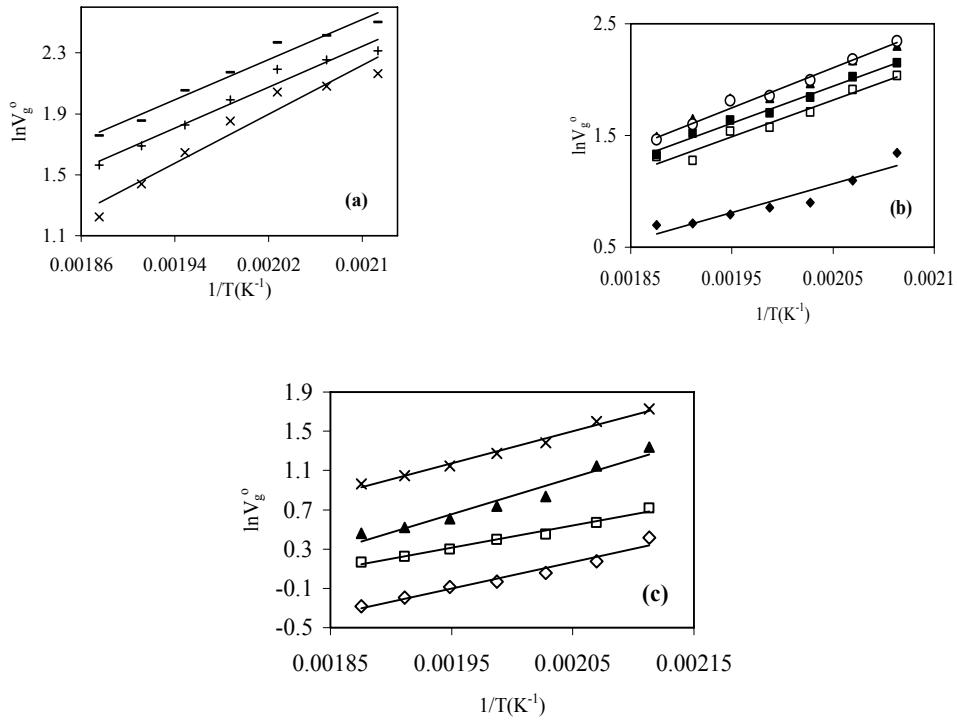
$V_g^0 (cm^3 / g), (PAr)$						
$t(^{\circ}C)$	O	N	D	nBA	IBA	IAA
210	2.02	2.94	4.09	4.09	3.26	5.09
220	1.88	2.55	3.40	3.56	2.66	4.24
230	1.68	2.36	3.15	3.12	2.57	3.87
240	1.30	1.92	2.55	2.47	1.93	2.92
250	0.99	1.61	2.17	2.20	1.77	2.78
260	0.73	1.29	1.84	1.77	1.33	2.12



Şekil 6.1 (a) PAr üzerinde O(x), N(+), D(-), nBA(♦), IBA(■) ve IAA(Δ)'nın 120-260 °C aralığında alıkonma diyagramı ve (b) PAr'ın ikinci tarama DTK termogramı

Çizelge 6.2 UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'nin PAR üzerindeki 200-260°C sıcaklık aralığında PAR üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3 / g)$

$V_g^0 (cm^3 / g), (PAR)$							
$t(^{\circ}C)$	200	210	220	230	240	250	260
UD	8.71	8.01	7.72	6.38	5.194	4.22	3.40
DD	10.13	9.54	8.95	7.32	6.21	5.42	4.78
TD	12.21	11.17	10.66	8.77	7.80	6.39	5.80
c-P	1.51	1.19	1.06	0.97	0.92	0.82	0.75
c-H	2.05	1.77	1.57	1.49	1.35	1.25	1.18
THF	3.82	3.14	2.30	2.09	1.84	1.69	1.58
DO	5.64	4.95	3.98	3.57	3.15	2.84	2.63
B	3.84	2.99	2.46	2.35	2.21	2.04	2.01
EB	7.66	6.75	5.53	4.82	4.65	3.58	3.71
NPB	10.02	8.77	7.14	6.23	6.23	5.21	4.44
IPB	8.59	7.58	6.31	5.49	5.14	4.56	3.78
KB	10.42	8.84	7.34	6.39	6.12	4.96	4.32



Şekil 6.2 PAR üzerinde (a) UD(x), DD(+), TD(-); (b) B(◆), EB(□), nPB(▲), IPB(■) ve KB(o); (c) c-P(◇), c-H(□), THF(▲), DO; (x)'nun 200-260°C aralığında alıkonma diyagramı

Şekil 6.1'den PAr'ın Bölüm 3.2'de anlatıldığı şekilde alıkonma diagramında, düşük sıcaklıktan yükseğe giderken eğrinin doğrusallıktan saptıkları ilk nokta, PAr'ın T_g 'i, ~ 190 °C olarak bulunmuştur. Literatürde PAr için çeşitli yöntemlerle bulunan camsı geçiş sıcaklıkları 180-190 °C aralığında bulunmuştur (Golovoy vd. 1989). DTK termogramından T_g 'i ~ 187 °C ve iletkenlik ölçümlerinden 190 °C bulundu (Serin vd, 2005).

Termodinamik dengenin T_g 'nin 10 derece üzerindeki sıcaklıktan itibaren oluştuğu Şekil 6.1'deki diagramdan görülmektedir. Bu nedenle PAr'a ait termodinamik parametreler 200-260°C aralığında hesaplandı. Çizelge 6.3'de çalışılan çözücülerin, (3.2)'den hesaplanan Ω_1^∞ değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.3 Çalışılan çözücülerin PAr üzerindeki 200-260°C aralığında sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞

Ω_1^∞ , (PAr)							
t (°C)	200	210	220	230	240	250	260
nBA	7.79	8.20	8.06	7.95	8.76	8.68	9.57
IBA	8.54	8.87	9.39	8.46	9.92	9.62	11.46
IAA	7.58	7.36	7.39	6.87	7.81	7.09	8.14
O	20.26	18.44	17.08	16.68	18.99	22.05	26.01
N	19.83	18.15	17.68	16.31	17.25	17.90	19.56
D	20.58	18.86	18.74	16.95	17.71	17.77	18.13
UD	16.11	14.02	11.81	11.72	11.97	12.36	13.01
DD	20.64	17.19	14.58	14.37	13.82	13.07	12.38
TD	24.29	20.42	16.69	16.07	14.50	14.36	12.99
c-P	11.90	13.68	14.05	14.18	-	-	-
c-H	12.62	12.89	12.88	12.17	12.14	11.88	11.60
THF	5.40	5.81	7.07	7.01	7.24	7.23	7.14
DO	5.48	5.37	5.79	5.65	5.66	5.57	5.40
B	6.68	7.52	8.09	7.56	7.23	7.10	6.56
EB	7.34	7.03	7.30	7.19	6.46	7.34	6.24
nPB	8.04	7.60	7.82	7.54	6.47	6.67	6.80
IPB	7.85	7.42	7.53	7.37	6.77	6.61	6.99
KB	4.59	4.56	4.68	5.62	4.19	4.51	4.56

Eğer $\Omega_1^\infty < 5$ ise, çözücü o polimer için iyi çözücü, $5 < \Omega_1^\infty < 10$ ise çözücü orta derecede iyi çözücü, $\Omega_1^\infty > 10$ ise zayıf çözücü olarak isimlendirilir. Asetat serisinden nBA, IBA ve IAA'nın orta derecede iyi çözücü olduğu fakat artan sıcaklıkla çözünürlüğün azaldığı yani ekzotermik çözünürlük gösterdiği görüldü. Alkan serisinde, tüm çözücülerin 200 °C' de zayıf oldukları, O ve N dışında artan sıcaklığın çözünürlüğü arttırdığı yani endotermik çözünürlük sergilediği görüldü. O ekzotermik çözünürlük gösterirken N' in çalışılan sıcaklık bölgesinde atermal davrandığı yani sıcaklıkla çözünürlüğünün değişmediği görüldü. Siklik hidrokarbonlardan c-P 230 °C üzerindeki bölgede çözücünün kritik sıcaklığına yaklaştığı için termodinamik veriler 230 °C ye kadar hesaplandı. Ω_1^∞ değerleri, çalışılan sıcaklık bölgesinde siklik hidrokarbonların zayıf çözücü olduğunu, c-P' nin ekzotermik davranış, c-H' in ise atermale yakın endotermik davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Siklik yapıya oksijen atomunun girmesinin (THF ve DO) çözünürlüğü çok arttırdığı görülmektedir. Aromatik hidrokarbonların orta derecede iyi çözücü olduğu çalışılan sıcaklık bölgesinde B atermale yakın davranış gösterirken, yapıya giren alifatik grubun molekül ağırlığı arttıkça endotermik davranmaya başladığı görülmektedir. Aromatik yapıya klor atomunun bağlanması ile (KB) çözücü diğerlerine göre çok iyi hale gelmektedir.

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları $\Delta\bar{H}_s$, (3.3) eşitliğinden, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları $\Delta\bar{H}_1^\infty$, Eşitlik (3.4)'den, molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_v$, (3.5)'den hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 6.4'de verildi. Çalışılan çözücülerin kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakınsa TGK ile bulunan ve literatürde verilen eşitliklerle hesaplanan $\Delta\bar{H}_v$ değerlerinin uyduğu görülmektedir. Çizelgeden, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ in işaretine ve büyüklüğüne bakılarak ekzotermik (negatif), endotermik (pozitif) ve atermal (sıfır) çözünürlük gösteren çözücüler kolayca tespit edilebilir.

Çizelge 6.4 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (*kcal/mol*), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (*kcal/mol*), molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ (*kcal/mol*) ve literatürden hesaplanan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vL}$ (*kcal/mol*) (Reid vd., 1977)

Çözücüler	$\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vL}$
nBA	-8.5	-1.4	7.1	8.6
IBA	-8.6	-1.9	6.7	8.7
IAA	-8.4	-0.3	8.1	8.9
O	-8.9	-2.1	6.8	8.2
N	-7.5	0.2	7.7	8.8
D	-7.7	1.0	8.7	9.4
UD	-8.0	1.6	9.6	9.9
DD	-6.7	3.9	10.6	10.4
TD	-6.5	4.9	11.4	10.9
c-P	-6.9	-2.6	4.3	6.5
c-H	-4.5	0.8	5.3	7.2
THF	-7.4	-2.4	5.0	7.1
DO	-6.5	0.0	6.5	8.7
B	-5.1	0.4	5.5	7.3
EB	-6.5	0.9	7.4	8.5
nPB	-6.5	1.7	8.2	9.1
IPB	-6.6	1.2	7.8	8.9
KB	-7.1	0.3	7.4	8.7

Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞ (3.6)'dan hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.5'de verildi. Flory-Huggins teorisine göre $\chi_{12}^\infty < 0.5$ ise çözücü iyi, $\chi_{12}^\infty > 0.5$ ise zayıftır. Çizelge 6.5'de verilen χ_{12}^∞ değerlerinin Ω_1^∞ değerlerini birkaç istisna dışında genel olarak desteklediği görülmektedir. $\ln\Omega_1^\infty - \chi_{12}^\infty = \ln(v_1/v_2)+1$ olduğundan, spesifik hacimleri büyük olan çözücülerde Ω_1^∞ ile χ_{12}^∞ arasındaki fark daha büyük olmaktadır.

Çizelge 6.5 Çalışılan çözücülerin PAr üzerindeki 200-260 °C sıcaklık aralığında Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}

χ_{12}^{∞} , (PAr)							
$t(^{\circ}\text{C})$	200	210	220	230	240	250	260
nBA	0.52	0.55	0.51	0.47	0.54	0.50	0.57
IBA	0.51	0.53	0.56	0.43	0.55	0.48	0.61
IAA	0.54	0.50	0.48	0.39	0.50	0.38	0.49
O	1.23	1.12	1.02	0.97	1.07	1.19	1.34
N	1.25	1.15	1.11	1.01	1.04	1.06	1.12
D	1.33	1.23	1.21	1.09	1.11	1.10	1.10
UD	1.11	0.96	0.78	0.77	0.76	0.78	0.82
DD	1.38	1.20	1.01	0.99	0.93	0.87	0.80
TD	1.62	1.44	1.23	1.18	1.06	1.04	0.93
c-P	0.65	0.74	0.71	0.63	-	-	-
c-H	0.85	0.85	0.82	0.73	0.67	0.63	0.55
THF	0.16	0.21	0.37	0.32	0.30	0.23	0.12
DO	0.33	0.29	0.35	0.30	0.28	0.24	0.18
B	0.34	0.43	0.48	0.39	0.31	0.25	0.13
EB	0.49	0.43	0.46	0.42	0.30	0.41	0.22
nPB	0.56	0.50	0.51	0.46	0.29	0.31	0.31
IPB	0.57	0.50	0.51	0.47	0.37	0.33	0.37
KB	0.29	0.27	0.28	0.25	0.14	0.20	0.19

Hal denklemi teorisinin etkileşim parametresi, χ_{12}^* (3.13)'den ve etkin değişim enerji parametresi, \bar{X}_{12} (3.15)'den hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.7'de verildi.

Çizelge 6.6 PAr'ın çalışılan çözücülerdeki hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*

χ_{12}^* , (PAr)							
$t(^{\circ}\text{C})$	200	210	220	230	240	250	260
nBA	0.81	0.85	0.84	0.82	0.91	0.89	0.98
IBA	0.83	0.87	0.92	0.80	0.96	0.91	1.07
IAA	0.81	0.78	0.78	0.70	0.83	0.73	0.86
O	1.52	1.43	1.35	1.32	1.45	1.59	1.77

χ_{12}^* , (PAr)							
N	1.52	1.43	1.40	1.32	1.37	1.40	1.49
D	1.57	1.48	1.47	1.37	1.41	1.40	1.43
UD	1.33	1.19	1.01	1.01	1.03	1.06	1.10
DD	1.58	1.41	1.23	1.22	1.18	1.12	1.06
TD	1.81	1.63	1.43	1.39	1.29	1.28	1.17
c-P	1.07	1.20	1.21	0.81	-	-	-
c-H	1.17	1.19	1.16	1.13	1.13	1.09	1.03
THF	0.43	0.59	0.82	0.80	0.81	0.76	0.76
DO	0.60	0.58	0.65	0.63	0.63	0.60	0.56
B	0.65	0.77	0.84	0.76	0.71	0.68	0.59
EB	0.73	0.68	0.72	0.70	0.59	0.72	0.55
nPB	0.78	0.72	0.75	0.71	0.56	0.59	0.60
IPB	0.80	0.74	0.75	0.73	0.64	0.62	0.67
KB	0.51	0.50	0.53	0.51	0.41	0.49	0.49

χ_{12}^* -parametreleri 0.5-1.8 aralığında değerler almakta ve sert çekirdek hacimleri kullanıldığı için, sıcaklık artışına bağlı olarak çok büyük değişimler göstermemektedir. χ_{12}^* -parametreleri için bulunan değerlerinin genel olarak Ω_{12}^∞ değerleri için verilen tartışmayı desteklediği görülmektedir. $\ln \Omega_{12}^\infty - \chi_{12}^* = \ln(v_1^*/v_2^*) + 1$ olduğundan, sert çekirdek hacimleri büyük olan çözücülerde Ω_{12}^∞ ile χ_{12}^* arasındaki fark daha büyük olmaktadır. $\chi_{12}^* - \chi_{12}^\infty = \ln \tilde{v}_1 + \ln \tilde{v}_2$ olduğundan, χ_{12}^* -parametreleri, çözücünün indirgenmiş hacminin artmasıyla artan bir şekilde χ_{12}^∞ -parametrelerinden, 0.2 ile 0.5 kadar büyüktür.

\bar{X}_{12} parametresi, bir çözücü molekülünün, bir polimerin bir segmentini diğerlerinin yanından uzaklaştırıp onun yerine yerleşmesi için verilmesi gereken enerjinin büyüklüğünü göstermektedir. Çizelge 6.7'den yukarıdaki tanıma uygun olarak, \bar{X}_{12} -parametrelerinin iyi çözücüler için daha küçük, zayıf çözücüler içinse daha büyük olduğu görülmektedir. Endotermik çözünürlük gösterenlerde, sıcaklıkla düşmekte, ekzotermiklerde ise sıcaklıkla yükselmektedir. Dolayısıyla atermale yakın çözünürlük sergileyenlerde de sıcaklıkla fazla değişmeyeceği açıktır. Çizelge 6.7'den, \bar{X}_{12} 'nin polimeri çözmeye istekli çözücülerde 10 dan küçük, isteksizlerde ise 20 den büyük olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.7 PAR'ın çeşitli çözücülerdeki etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} (j/ cm³)

\bar{X}_{12} , (PAR)							
$t(^{\circ}\text{C})$	200	210	220	230	240	250	260
nBA	7.27	10.48	9.79	10.30	15.89	16.93	23.57
IBA	6.30	8.53	12.03	8.83	17.37	18.26	28.66
IAA	7.57	6.15	7.09	4.53	10.57	6.90	14.12
O	32.99	30.49	28.68	29.00	35.27	42.93	52.56
N	28.85	26.70	26.60	24.62	27.35	29.70	33.99
D	27.46	25.52	25.91	23.41	25.19	25.60	27.45
UD	19.23	15.65	11.32	11.03	11.77	13.13	15.21
DD	24.46	20.99	16.26	15.84	14.92	13.67	12.55
TD	28.22	24.96	20.42	19.59	17.18	17.24	15.00
c-P	42.01	54.77	61.43	33.96	-	-	-
c-H	12.62	12.89	12.88	12.17	12.14	11.88	11.60
THF	7.69	9.57	27.94	31.59	39.06	42.98	56.18
DO	2.71	1.91	8.45	6.57	7.55	8.04	7.97
B	9.94	19.05	25.62	22.57	21.51	22.62	20.21
EB	10.41	8.44	10.55	10.14	4.92	12.12	4.06
nPB	11.06	8.91	10.19	8.68	2.02	3.55	4.63
IPB	11.79	9.51	10.27	9.57	5.75	4.99	8.02
KB	2.24	1.82	3.38	2.60	3.57	1.41	2.43

PAR'ın çözünürlük parametresini bulmak için, öncelikle (3.19) eşitliği kullanılarak 200-260 °C sıcaklık aralığında çözücülerin çözünürlük parametreleri, δ_1 hesaplandı (25 °C'deki δ_1 değerleri Ek 2'de verildi). Daha sonra Hildebrand-Scatchard ve Flory teorisine göre (3.22)'den çalışılan her bir sıcaklık için, $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1} \right)$ ile δ_1 arasında bir grafik çizilerek grafiğin kesim ve eğiminden bulunan δ_2 değerlerinin ortalaması alınarak, polimerin o sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri, δ_2 bulundu. Bulunan değerler Çizelge 6.8'de verildi.

220 °C'deki çözücülerin $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1} \right)$ ile δ_1 arasında çizilen grafiğine örnek olarak Şekil 6.3 verildi. Sıcaklıkla değişiminin doğrusal olduğunu önceki çalışmalarımızda da

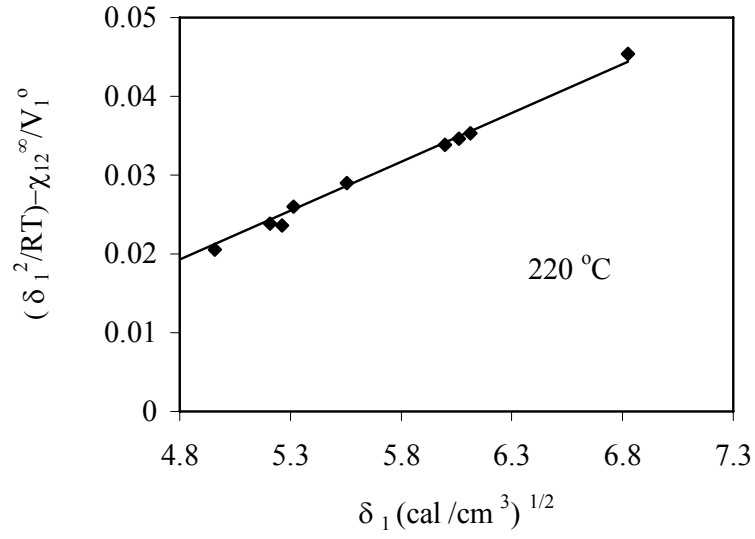
saptadığımızdan, δ_2 ile t $^{\circ}\text{C}$ arasında çizilen doğrunun 25 $^{\circ}\text{C}$ 'ye ekstrapole edilmesiyle 25 $^{\circ}\text{C}$ için çözünürlük parametresi 11.6 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ olarak bulundu (Şekil 6.4) (Şakar vd., 2005). Diğer bir yöntemde χ_{12}^{∞} 'un $1/T$ ile grafikleri çizildi ve 25 $^{\circ}\text{C}$ 'deki χ_{12}^{∞} parametreleri bulundu.

Bu parametrelerle, $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1}\right)$ ile δ_1 arasında çizilen grafiğin kesim ve eğiminden bulunan δ_2 'lerin ortalamasından, δ_2 8.1 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (Şekil 6.5).

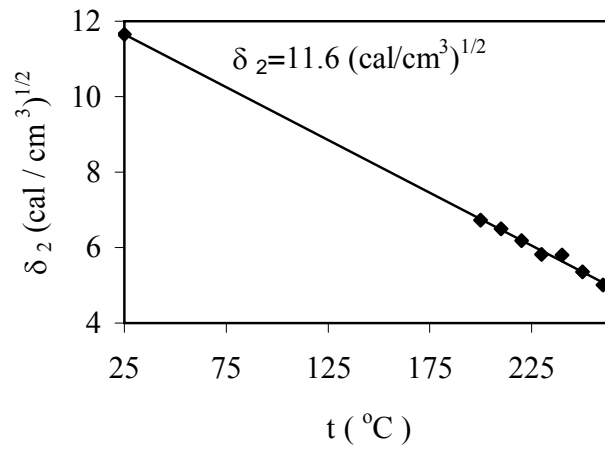
PAR'daki grupların her birinin molar çekim kuvvetleri toplamının PAR'ın yoğunluğuna bölümünden (Eşitlik 3.20) ise δ_2 , 10.8 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ olarak hesaplandı. PAR'ın çözünürlük parametresi ayrıca diğer bir grup katkısı yöntemiyle literatürde verilen (Van Krevelen, 1997), PAR'daki grupların Lorentz-Lorenz molar dielektrik polarizasyon, P_{LL} ve Vogel molar dielektrik polarizasyon, P_v değerlerinden, dielektrik sabiti, (4.3) eşitliğinden $\epsilon_1 = 2.91$, (4.4)'den $\epsilon_1 = 3.16$ olarak bulundu. Sonra (4.5)'den polimerin dipol momenti, $\mu_1 = 0.902$ Debye olarak hesaplandı. Her iki eşitlikten bulunan ϵ_1 'in ortalaması alınarak PAR'ın çözünürlük parametresi Eşitlik (4.6)'dan 10.4 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ olarak hesaplandı. Sonuç olarak yüksek sıcaklıkta deneysel olarak tayin edilen δ_2 değerlerinin oda sıcaklığına uzatılması ile bulunan değerlerin grup katkılarında hesaplanan değere daha yakın olduğu görüldü.

Çizelge 6.8 PAR'ın, (3.22)'e göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan, çözünürlük parametreleri, δ_2 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$

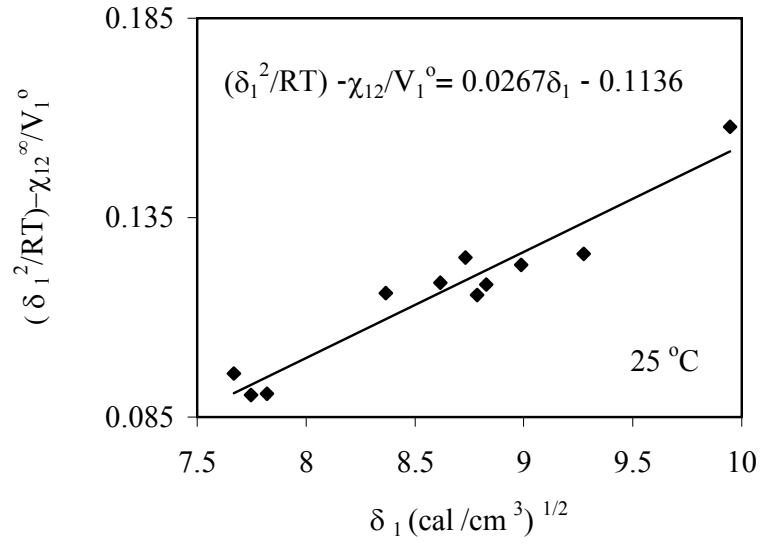
δ_2 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, (PAR)			
T($^{\circ}\text{C}$)	$\delta_{2,kesim}$	$\delta_{2,eğim}$	$\delta_{2,ortalama}$
200	6.83	6.64	6.74
210	6.59	6.40	6.50
220	6.28	6.08	6.18
230	5.92	5.73	5.82
240	5.87	5.73	5.80
250	5.44	5.26	5.35
260	5.10	4.93	5.02
25	8.20	7.90	8.10



Şekil 6.3 PAr'ın 220 °C'de (3.22)'e göre, çözücülere ait δ_1 ve $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ arasında çizilen grafikten polimerin çözünürlük parametresinin bulunmasına bir örnek



Şekil 6.4 PAr'ın 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 ekstrapolasyonla bulunması



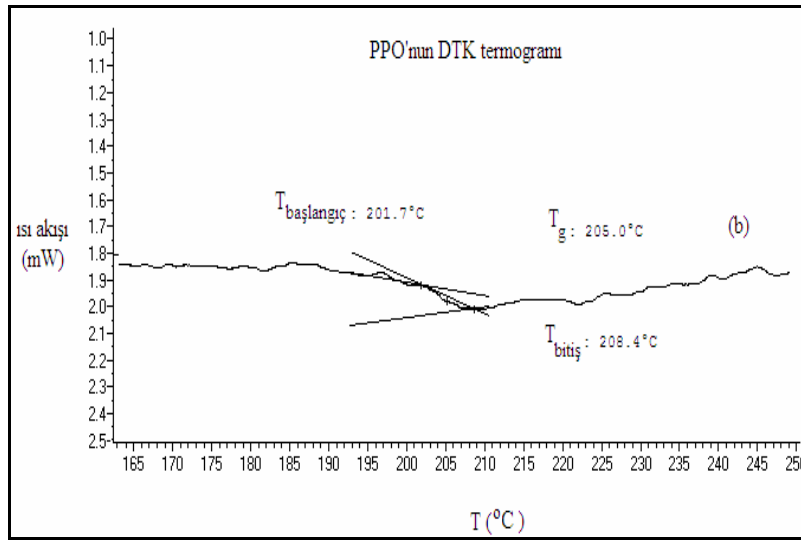
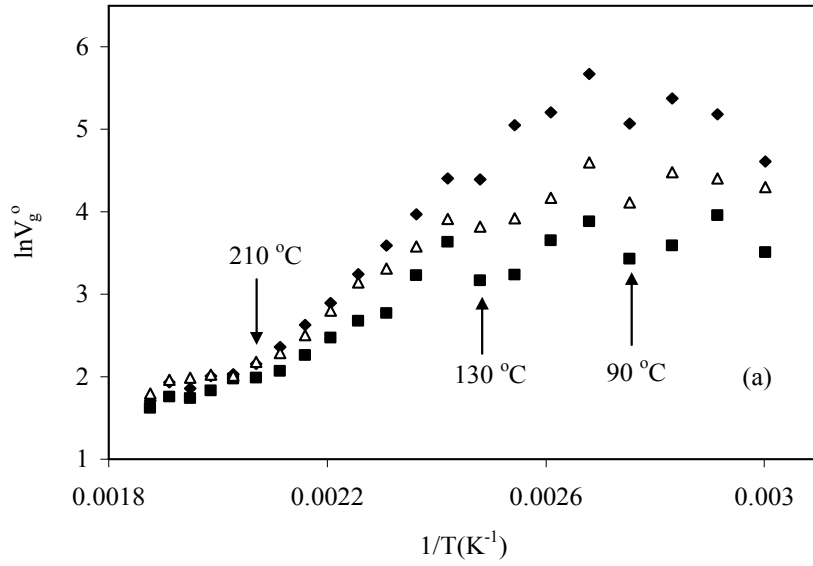
Şekil 6.5 PAR'ın 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 (3.22)'den bulunması

6.2 PPO-Çözücü Etkileşimlerinin TGK ile İncelenmesi

PPO'nun dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesini ve termal geçişlerini görebilmek için hazırlanan kolondan 60-260 °C arasında 10 derece aralıklarla nBA, IBA ve IAA çözücü serileri geçirilerek TGK deneylerine tabi tutuldu. V_g^0 (3.1)'den hesaplandı ve değerler Çizelge 6.9'da verildi. Şekil 6.6'da LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişimi çizilerek çalışılan çözücüler için alıkonma diyagramı (a) ve Bölüm 5.2.2.1'de anlatıldığı şekilde alınan PPO'nun ikinci tarama DTK termogramı (b) verildi .

Çizelge 6.9 nBA, IBA ve IAA'nın 60-260°C aralığında PPO üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 (cm^3 / g)

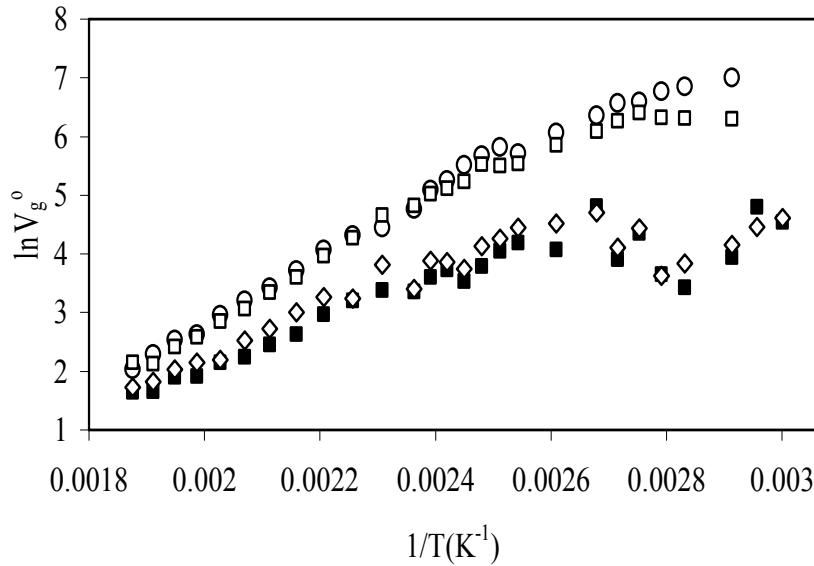
V_g^0 (cm^3 / g), (PPO)			
t (°C)	nBA	IBA	IAA
60	100.32	33.50	73.77
70	177.94	52.38	81.91
80	216.43	36.40	88.19
90	159.18	30.90	61.05
100	290.88	48.62	99.39
110	182.60	38.53	64.65
120	155.89	25.54	50.33
130	80.75	23.80	45.67
140	81.68	37.90	50.25
150	53.05	25.24	35.92
160	36.30	16.02	27.42
170	25.63	14.59	23.17
180	18.14	11.85	16.49
190	13.85	9.58	12.25
200	10.62	7.93	9.82
210	8.62	7.28	8.88
220	7.62	7.19	7.48
230	7.45	6.26	7.60
240	6.41	5.69	7.28
250	6.92	5.81	7.10
260	5.52	5.05	6.03



Şekil 6.6 (a) PPO üzerindeki nBA(◆), IBA(■) ve IAA(Δ)'nın 60-260 °C aralığında alıkonma diyagramı ve (b) PPO'nun ikinci tarama DTK termogramı

Şekil 6.6'da verilen diyagramın TGK deneylerine göre çizilen eğik Z tipi alıkonma diyagramından çok farklı olduğu görülmektedir. Eğrinin düşük sıcaklıklardaki kısmı doğrusal değildir. Bu durum T_g ' den başka ikinciden geçişlerin de olduğunu göstermektedir. Bu eğrinin düşük sıcaklıklara karşılık gelen bölgesinde, yüksek sıcaklıklara gidilirken doğrusallıktan sapan ilk noktalar ikinciden geçişlere karşılık gelmektedir (Çakar ve Kurtaran, 2004). Şekil 6.6' da verilen eğriden, 90, 130 ve 210 °C lere ikinciden geçişler gözlemlendi, gözlenen son sapma polimerin camsı geçiş sıcaklığıdır (α') ve diğerleri bu noktaya uzaklıklarına göre β' , γ' ,... şeklinde Grek alfabesiyle gösterilir. PPO' nun ikinci

dereceden geçişleri, $T_g(\alpha')$ 210°C, β' =130 °C, γ' =90 °C olarak bulunmuştur (Şekil 6.6). Yapılan literatür araştırmasında PPO'nun T_g 'i için 190-220°C aralığında sıcaklıklar verildiği görülmüştür (Schultz ve Gendron, 1972; Prest ve Porter, 1972). Bu çalışmada kullanılan PPO'nun ikinci tarama DTK termogramından, $T_g = 205$ °C olarak tayin edildi. Aynı örneğin iletkenlik ölçümlerinden ise polimerin T_g 'i 200 °C olarak bulundu (Serin vd, 2005). Bulunan ikinci dereceden geçiş sıcaklıklarının doğruluğunu anlamak için O, N, EB ve KB çözücüleri de daha sık sıcaklık aralığı çalışılarak PPO kolonundan geçirildi ve alıkonma diyagramları Şekil 6.7'de verildi. PPO'nun T_g 'i için bu çalışmada bulunan değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak literatürde PPO'un diğer ikinci dereceden geçişlerinin tespiti için herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.



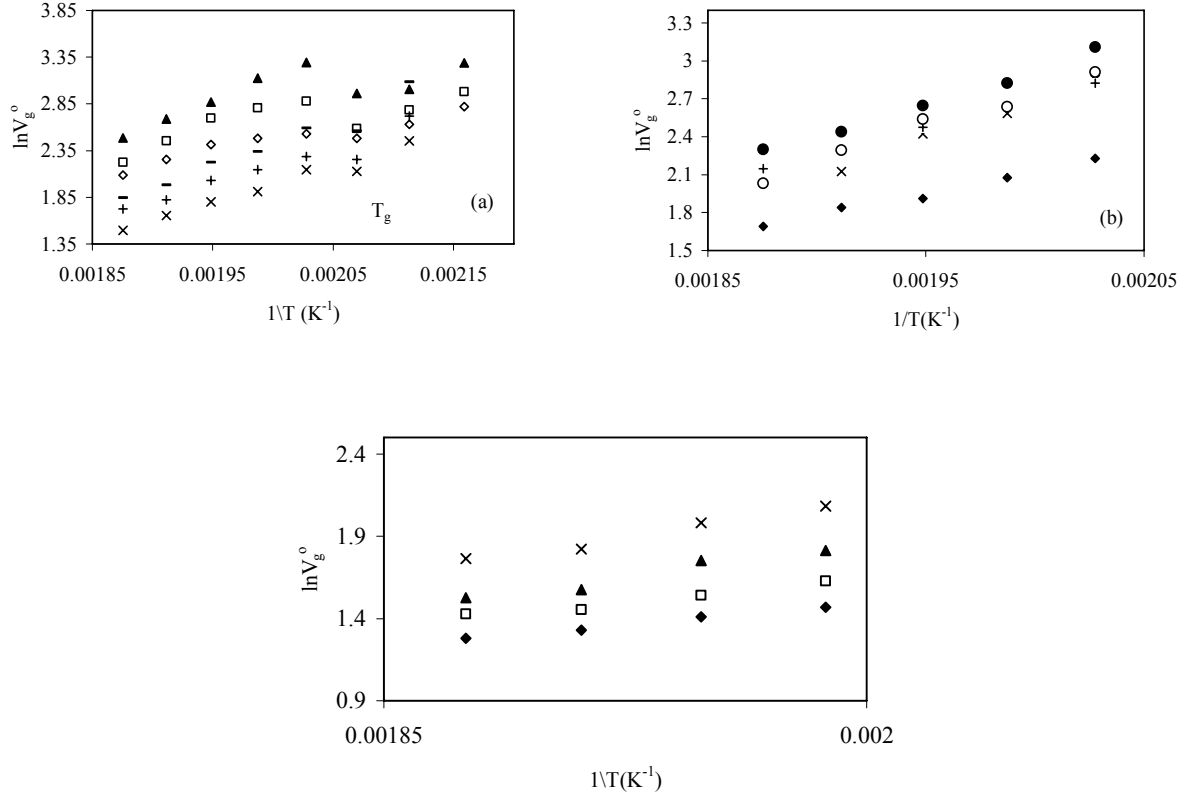
Şekil 6.7 PPO üzerinde O(■), N(◇), EB(□) ve KB(o)'nin 60-260 °C aralığında alıkonma diyagramı

Şekil 6.7'ye göre PPO üzerinde O, N, EB ve KB'de görülen geçişler nBA, IBA ve IAA'da görülen geçişleri destekler niteliktedir.

PPO'nun termodinamik dengeye ulaştığı, T_g geçişinin üzerindeki sıcaklıklarda termodinamik etkileşim parametrelerini hesaplamak için 220-260 °C sıcaklık aralığında O, N, D, nBA, IBA ve IAA UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB çözücüleri kolondan geçirildi, çözücülerin V_g^0 değerleri Çizelge 6.10 ve Şekil 6.8'de verildi.

Çizelge 6.10 O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'in 220-260°C aralığında PPO üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0(\text{cm}^3 / \text{g})$

$V_g^0(\text{cm}^3 / \text{g}), (\text{PPO})$					
$t(^{\circ}\text{C})$	220	230	240	250	260
O	8.55	6.77	6.06	5.23	4.45
N	9.86	8.55	7.62	6.19	5.62
D	13.35	10.37	9.24	7.27	6.33
UD	12.55	11.96	11.18	9.54	8.05
DD	17.76	16.59	14.86	11.66	9.24
TD	26.90	22.75	17.64	14.73	11.99
c-P	4.59	4.35	4.09	3.77	3.59
c-H	5.34	5.09	4.67	4.28	4.17
THF	7.00	6.12	5.77	4.84	4.60
DO	8.89	8.04	7.26	6.19	5.83
B	9.29	7.97	6.77	6.29	5.42
EB	17.36	13.25	11.27	8.38	8.551
nPB	22.42	16.86	14.11	11.47	9.96
IPB	16.87	14.09	11.88	9.97	8.57
KB	18.39	13.97	12.68	9.92	7.62



Şekil 6.8 PPO üzerinde (a) O(x), N(+), D(-) (200-260 °C), UD(\diamond), DD(\square), TD(\blacktriangle)(190-260 °C); (b) B(\blacklozenge), EB(x), nPB(\bullet), IPB(+), ve KB(o); (c) c-P(\blacklozenge), c-H(\square), THF(\blacktriangle), DO(x)'ın (220-260 °C) sıcaklık aralığında alıkonma diyagramı

Termodinamik dengenin T_g 'nin 10 derece üzerindeki sıcaklıktan itibaren oluştuğu Şekil 6.6, 6.7 ve 6.8(a)'daki diyagramlardan görüldüğünden, PPO'ya ait termodinamik parametreler 220-260°C aralığında hesaplandı. Çizelge 6.11'de çalışılan çözücülere ait, (3.2)'den hesaplanan Ω_1^∞ değerleri verilmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığında orta derecede iyi olan UD, DD, TD dışında çalışılan tüm çözücülerin iyi çözücü olduğu ve sıcaklık artışının çözünürlüğü artırdığı görülmektedir.

Çizelge 6.11. Çalışılan çözücülerin PPO üzerindeki 220-260°C aralığında sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞

Ω_1^∞ , (PPO)					
$t(^{\circ}\text{C})$	220	230	240	250	260
nBA	3.77	3.33	3.38	2.76	3.07
IBA	3.47	3.48	3.37	2.93	3.02
IAA	4.18	3.49	3.12	2.77	2.86
O	3.76	4.13	4.06	4.17	4.38
N	4.57	4.50	4.35	4.65	4.50
D	4.78	5.15	4.89	5.30	5.25
UD	7.26	6.25	5.56	5.47	5.50
DD	7.35	6.34	5.78	6.08	6.40
TD	6.62	6.19	6.41	6.23	6.28
c-P	3.24	3.16	-	-	-
c-H	3.79	3.56	3.47	3.44	3.28
THF	2.33	2.39	2.30	2.52	2.46
DO	2.59	2.51	2.45	2.56	2.43
B	2.14	2.23	2.36	2.98	2.43
EB	2.32	2.62	2.66	3.13	2.70
nPB	2.49	2.80	2.85	3.02	3.02
IPB	2.82	2.87	2.93	3.03	3.07
KB	1.53	1.75	1.82	1.95	1.98

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları $\Delta\bar{H}_s$, (3.3)'den, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları $\Delta\bar{H}_1^\infty$, (3.4)'den, molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_v$, (3.5)'den hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 6.4'de verildi. Çalışılan çözücülerin kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakınsa $\Delta\bar{H}_v$ değerleri literatürle uyuşmaktadır. Çizelgedeki $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinden aromatik çözücülerin ekzotermik, alkanlarda atermal N, ekzotermik O, D

dışındakiler endotermik, diğerlerinin ise atermal c-P dışındakilerin, endotermik çözünürlük gösterdikleri görülmektedir.

Çizelge 6.12 Çalışılan çözücülerin PPO kolonundan bulunan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden (Reid vd., 1977) hesaplanan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vL}$ (kcal/mol)

Çözücüler	$-\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vL}$
nBA	3.7	3.2	6.9	8.6
IBA	4.1	2.3	6.4	8.7
IAA	2.6	5.2	7.8	8.9
O	8.2	-1.7	6.5	8.2
N	7.5	0.0	7.5	8.8
D	9.7	-1.2	8.5	9.4
UD	5.8	3.6	9.4	9.9
DD	8.6	1.7	10.3	10.4
TD	10.7	0.5	11.2	10.9
c-P	3.3	0.1	3.4	6.5
c-H	3.5	1.7	5.2	7.2
THF	5.6	0.8	4.8	7.1
DO	5.8	0.6	6.4	8.7
B	6.9	-2.9	4.0	7.3
EB	9.8	-2.5	7.3	8.5
nPB	10.5	-2.5	8.0	9.1
IPB	8.9	-1.2	7.7	8.9
KB	11.0	-3.2	7.8	8.7

Flory-Huggins etkileşim parametreleri (3.6)'dan hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.13'de verildi. χ_{12}^∞ -parametresi için bulunan değerler, çalışılan sıcaklık aralığında tüm çözücülerin iyi olduğunu göstermektedir ve Ω_1^∞ değerlerini desteklemektedir.

Çizelge 6.13 PPO'nun çalışılan çözücülerle Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}

χ_{12}^{∞} , (PPO)					
$t(^{\circ}\text{C})$	220	230	240	250	260
nBA	-0.14	-0.28	-0.29	-0.52	-0.45
IBA	-0.33	-0.35	-0.41	-0.59	-0.60
IAA	0.02	-0.17	-0.30	-0.44	-0.43
O	-0.39	-0.31	-0.36	-0.36	-0.35
N	-0.13	-0.16	-0.22	-0.17	-0.23
D	-0.05	0.01	-0.06	0.01	-0.02
UD	0.40	0.24	0.11	0.08	0.07
DD	0.44	0.28	0.18	0.22	0.26
TD	0.41	0.34	0.36	0.33	0.33
c-P	-0.65	-0.76	-0.85	-0.91	-0.98
c-H	-0.29	-0.38	-0.43	-0.48	-0.59
THF	-0.63	-0.64	-0.73	-0.70	-0.82
DO	-0.35	-0.40	-0.44	-0.42	-0.50
B	-0.73	-0.71	-0.68	-0.74	-0.73
EB	-0.58	-0.47	-0.47	-0.32	-0.49
nPB	-0.50	-0.39	-0.38	-0.34	-0.35
IPB	-0.38	-0.38	-0.37	-0.35	-0.34
KB	-0.54	-0.42	-0.48	-0.39	-0.26

Hal denklemi teorisinin etkileşim parametreleri, χ_{12}^* (3.12)'den ve etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} (3.14)'den hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.14 ve Çizelge 6.15'de verildi.

Çizelge 6.14 PPO'nun çalışılan çözücülerle hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*

χ_{12}^* , (PPO)					
$t(^{\circ}\text{C})$	220	230	240	250	260
nBA	0.12	0.00	0.02	-0.19	-0.10
IBA	-0.04	-0.03	-0.06	-0.21	-0.21
IAA	0.25	0.08	-0.08	-0.16	-0.14
O	-0.12	-0.02	-0.03	-0.01	-0.02
N	0.09	0.09	0.05	0.12	0.08
D	0.15	0.23	0.18	0.26	0.24
UD	0.58	0.43	0.31	0.30	0.30
DD	0.60	0.45	0.36	0.41	0.46
TD	0.55	0.49	0.52	0.50	0.52
c-P	-0.21	-0.26	-	-	-
c-H	-0.02	-0.05	-0.06	-0.08	-0.2
THF	-0.25	-0.22	-0.28	-0.24	-0.25
DO	-0.11	-0.13	-0.16	-0.12	-0.18
B	-0.37	-0.34	-0.29	-0.34	-0.32
EB	-0.39	-0.27	-0.25	-0.09	-0.24
nPB	-0.34	-0.22	-0.19	-0.13	-0.14
IPB	-0.22	-0.19	-0.17	-0.13	-0.12
KB	-0.34	-0.22	-0.25	-0.18	-0.04

Hal denklemi teorisi polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^* -0.39-0.60 aralığında çeşitli değerler almaktadır.

Çizelge 6.15 PPO'in çalışılan çözücülerle etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} (j/ cm³)

\bar{X}_{12} (j/ cm ³), (PPO)					
$T(^{\circ}\text{C})$	220	230	240	250	260
nBA	-9.55	-16.42	-15.76	-26.13	-19.88
IBA	-16.74	-17.38	-18.69	-24.59	-21.83
IAA	-1.87	-10.75	-14.36	-22.22	-20.64
O	-16.42	-13.36	-14.11	-12.54	-9.78
N	-7.25	-8.37	-9.87	-7.26	-8.33
D	-4.61	-2.60	-4.61	-1.84	-2.1
UD	9.31	4.56	0.71	0.09	0.25
DD	9.60	5.25	2.41	3.79	5.31
TD	8.45	6.58	7.83	6.58	6.79
c-P	-24.99	-23.03	-	-	-
c-H	-13.47	-17.72	-18.11	-17.54	-19.96
THF	-47.17	-43.31	-44.42	-33.64	-28.34
DO	-27.99	-31.77	-34.83	-30.88	-34.50
B	-55.12	-51.49	-45.74	-46.22	-40.02
EB	-31.56	-26.32	-26.04	-17.52	-26.02
nPB	-24.19	-19.82	-19.64	-17.41	-17.78
IPB	-18.86	-18.69	-18.41	-17.25	-16.57
KB	-36.98	-29.34	-31.34	-25.74	-16.21

\bar{X}_{12} parametresinin yüksek molekül ağırlıklı alkanlarda pozitif, diğerlerinde negatif değerler aldığı, dolayısıyla bütün çözücülerin kolayca polimer segmentleri arasına girebildiği görülmektedir.

PPO'nun çözünürlük parametresinin bulunması için (3.19) eşitliği kullanılarak 220-260 °C sıcaklık aralığında çözücülerin çözünürlük parametreleri, δ_1 hesaplandı (25 °C'deki δ_1 değerleri Ek 2'de verildi). Daha sonra Hildebrand-Scatchard ve Flory teorisine göre

(3.22)'den çalışılan her bir sıcaklık için, $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1} \right)$ ile δ_1 arasında bir grafik çizilerek elde

edilen doğruların kesim ve eğimlerinin ortalamasından polimerin o sıcaklıklardaki çözünürlük

parametreleri, δ_2 bulundu 220 °C'deki çözücülerin $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ ile δ_1 arasında çizilen grafiğine örnek olarak Şekil 6.9 verildi. Daha önce önermiş olduğumuz yöntemle göre δ_2 ile T (K) arasında çizilen grafiğin 25 °C'ye ekstrapole edilmesiyle 25 °C için çözünürlük parametresi $13.47 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olarak bulundu (Şekil 6.10). Diğer bir yöntemde χ_{12}^∞ 'un $1/T$ ile grafikleri çizildi ve 25 °C'deki χ_{12}^∞ parametreleri bulundu. Daha sonra çözücülerin 25 °C'deki $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ fark değerleri hesaplanarak $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ ve δ_1 arasında çizilen Şekil 6.11'deki doğruların kesim ve eğimlerinin ortalamasından, 25°C'deki δ_2 , $10.03 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olarak bulundu ve sonuçlar Çizelge 6.16'da verildi.

Çizelge 6.16 PPO'nun, (3.22)'ye göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan, çözünürlük parametreleri, $\delta_2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$

$\delta_2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \text{ , (PPO)}$			
t(°C)	$\delta_{2,kesim}$	$\delta_{2,eğim}$	$\delta_{2,ortalama}$
220	5.52	5.73	5.63
230	4.95	5.20	5.07
240	4.42	4.69	4.56
250	3.72	4.11	3.91
260	2.80	3.44	3.12
25	10.02	10.04	10.03

PPO'daki grupların her birinin molar çekim kuvvetleri toplamının PPO'nun yoğunluğuna bölümünden (Billmeyer, 1976) ise $12.69 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olarak bulundu.

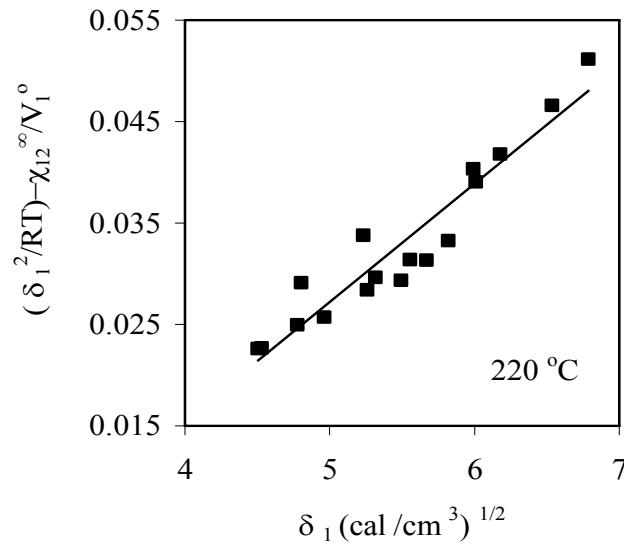
PPO'nun çözünürlük parametresi ayrıca diğer bir grup katkısı yöntemiyle literatürde verilen (Van Krevelen, 1997), PPO'daki grupların P_{LL} ve P_v değerlerinden, dielektrik sabiti, (4.3)'den $\epsilon_1 = 2.79$, (4.4)'den $\epsilon_1 = 2.60$ ve (4.5)'den dipol moment, $\mu = 0.43$ Debye olarak hesaplandı. Her iki eşitlikten bulunan dielektrik sabitlerinin ortalaması alınarak PPO'nun çözünürlük parametresi grup katkısı metoduyla (4.6)'dan $9.23 \text{ (cal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ olarak hesaplandı. Literatürde PPO polimerinin $\delta_2 = 9.6 \text{ (cal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ (Coleman vd, 1991). Sonuç olarak yüksek

sıcaklıkta deneysel olarak tayin edilen δ_2 değerlerinin oda sıcaklığına uzatılması ile bulunan değerlerin grup katkılarından bulunan değere, oda sıcaklığında hesaplanan δ_2 değerlerinin literatür değerine daha yakın olduğu görüldü. Bu yöntemleden bulunan PPO'nun δ_2 değerleri topluca Çizelge 6.17'de verildi.

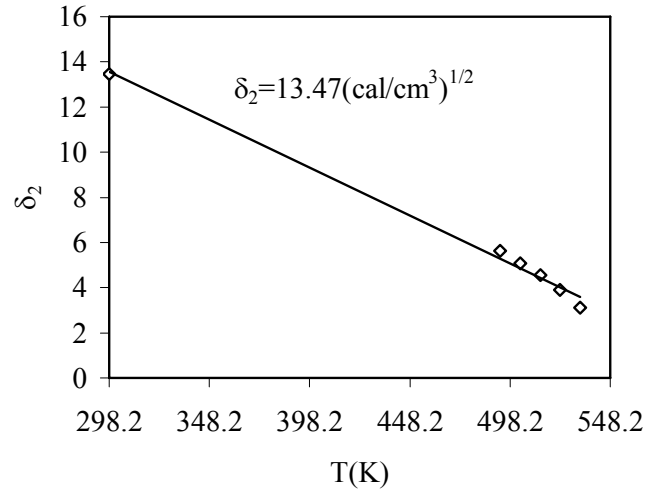
Çizelge 6.17 PPO'nun, çeşitli yöntemlere göre bulunan çözünürlük parametreleri, δ_2 (cal/cm^3)^{1/2}

δ_2 (cal/cm^3) ^{1/2} , (PPO)	
Yöntem	δ_2
Hildebrand-Scatchard ve Flory Teorisi (Yüksek sıcaklıklardan 25 °C'ye ekstrapolasyon)	13.5
Hildebrand-Scatchard ve Flory Teorisi (25 °C)	10.0
Grup katkıları (Billmeyer, 1976)	12.7
Grup katkıları (Van Krevelen, 1997)	9.2
Literatür (Coleman, 1991)	9.6

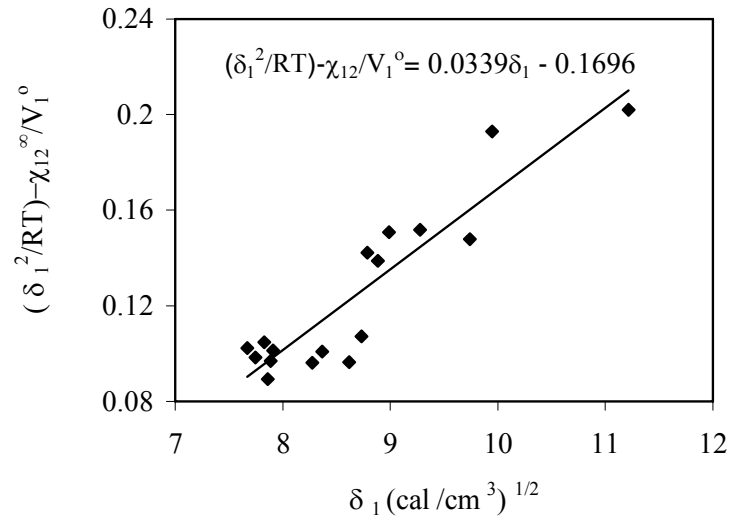
170



Şekil 6.9 PPO'nun 220 °C'de (3.22)'e göre, çözücülere ait δ_1 ve $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ arasında çizilen grafikten polimerin çözünürlük parametresinin bulunmasına bir örnek



Şekil 6.10 PPO'in 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 ekstrapolasyonla bulunması



Şekil 6.11 PPO'nun 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 (3.22)'den bulunması

6.3 PAr/PPO Karışımlarının Karışabilirliklerinin TGK ile İncelenmesi

Bölüm (5.2.2.7.3.1)'de anlatıldığı şekilde, PAr/PPO karışımları PPO oranı ağırlıkça % 25, % 50 ve % 75 olacak şekilde kolonlar hazırlandı ve TGK deneylerine tabi tutuldu. nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB çözücülerinin 220-260°C sıcaklık aralığında hazırlanan kolonlardan geçirilmesiyle elde edilen deneysel sonuçlar ve (3.1)'den ayrı ayrı her bir kolon üzerinde çözücüye ait spesifik alıkonma hacimleri hesaplandı, $V_{g,b}^0$ ve Çizelge 6.18, 6.19 ve 6.20'de verildi.

Çizelge 6.18 nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'nin 220-260°C sıcaklık aralığında PAr/PPO: 75/25 kolon üzerindeki alıkonma sürelerinden (3.1)'den hesaplanan spesifik alıkonma hacimlerinin, $V_{g,b}^0$ (cm^3 / g) bulunmasında kullanılan deneysel veriler

$V_{g,b}^0$ (cm^3 / g), (PAr/PPO: 75/25)									
Çözücü	t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm^3/dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	$V_{g,b}^0$ (cm^3/g)
nBA	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	39.0	1.11	5.63
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	39.0	1.07	5.15
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.0	1.07	5.00
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	42.0	0.97	4.41
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	45.5	1.03	4.05
IBA	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	40.5	1.09	5.35
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	41.5	1.08	5.34
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.5	1.03	4.24
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	42.0	0.99	4.29
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	48.0	0.98	3.60
IAA	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	41.0	1.15	6.70
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	42.0	1.11	6.14
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	44.0	1.10	5.62
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	43.0	1.03	5.08
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	48.5	1.04	4.85
O	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	41.5	1.06	4.62

$V_{g,b}^o (cm^3 / g)$, (PAr/PPO: 75/25)									
Çözücü	t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm ³ /dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	$V_{g,b}^o$ (cm ³ /g)
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.04	4.48
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	45.0	1.03	4.11
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	43.0	0.98	3.99
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	48.5	0.95	3.41
N	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	44.0	1.12	5.79
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.06	4.95
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	45.0	1.05	4.72
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	44.0	0.98	4.12
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	48.0	0.99	3.84
D	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	44.0	1.18	7.14
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.11	5.99
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	45.0	1.08	5.38
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	47.5	1.04	4.45
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	48.0	0.99	3.97
UD	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	46.0	1.31	10.02
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.08	6.17
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	44.0	1.12	6.49
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	46.5	1.09	5.80
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	49.0	1.04	4.82
DD	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	45.5	1.31	10.19
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.20	8.16
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	44.0	1.12	7.24
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	46.0	1.08	6.27
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	49.0	1.08	5.66
TD	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	46.0	1.46	13.46
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.36	11.66
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.5	1.26	8.87

$V_{g,b}^o (cm^3 / g), (PAr/PPO: 75/25)$									
Çözücü	t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm ³ /dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	$V_{g,b}^o$ (cm ³ /g)
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	46.0	1.09	6.43
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	49.0	1.01	5.30
cP	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	47.0	1.02	3.62
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	0.98	3.52
cH	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	47.0	1.05	4.20
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	42.5	1.01	3.85
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.5	0.99	3.63
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	46.0	0.95	3.44
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	49.0	0.96	3.14
THF	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	46.5	1.10	5.30
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	42.5	1.03	4.39
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.0	1.02	3.93
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	46.0	0.98	3.95
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	47.0	0.97	3.41
DO	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	46.0	1.14	6.28
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	42.5	1.08	5.64
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.0	1.10	5.21
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	46.0	1.00	4.58
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	47.0	1.01	4.32
B	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	46.0	1.09	5.05
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	42.5	1.05	4.78
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.0	1.06	4.61
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	46.0	1.00	4.49
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	48.0	0.99	3.86
EB	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	46.5	1.23	8.24
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	42.5	1.17	7.41
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	42.5	1.16	7.09

$V_{g,b}^o (cm^3 / g), (PAr/PPO: 75/25)$									
Çözücü	t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm ³ /dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	$V_{g,b}^o$ (cm ³ /g)
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	46.0	1.07	5.93
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	49.0	1.06	5.42
nPB	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	46.0	1.34	10.86
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.24	8.92
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.0	1.19	7.76
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	45.5	1.13	7.38
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	48.5	1.10	6.27
IPB	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	46.0	1.28	9.45
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.21	8.25
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.5	1.51	7.25
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	45.5	1.11	6.71
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	48.5	1.09	6.03
KB	220	9.0	75.7	0.75	0.86	3.68	45.0	1.31	10.09
	230	9.6	75.4	0.74	0.84	3.67	43.0	1.23	8.79
	240	9.6	76.0	0.74	0.85	3.73	43.5	1.19	7.91
	250	10.0	76.0	0.73	0.80	3.75	45.5	1.13	7.25
	260	9.6	75.5	0.74	0.82	3.69	49.0	1.10	6.22

Çizelge 6.19 nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'nin 220-260°C sıcaklık aralığında PAr/PPO:50/50 kolon üzerindeki alıkonma sürelerinden (3.1)'den hesaplanan spesifik alıkonma hacimlerinin, $V_{g,b}^o$ (cm^3 / g) bulunmasında kullanılan deneysel veriler

$V_{g,b}^o$ (cm^3 / g), (PAr/PPO: 50/50)									
Çözücü	T (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm^3/dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	$V_{g,b}^o$ (cm^3/g)
nBA	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	45.0	1.26	6.23
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	45.2	1.18	5.49
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	44.9	1.16	5.03
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	47.3	1.14	4.69
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.3	1.14	4.49
IBA	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	44.5	1.23	5.69
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.4	1.19	5.10
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	46.4	1.14	4.64
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	48.0	1.15	4.37
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.0	1.09	3.91
IAA	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	44.5	1.33	7.49
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.8	1.24	6.43
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	47.0	1.18	5.50
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	47.4	1.19	5.09
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	48.0	1.17	4.81
O	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	44.5	1.18	4.86
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	47.0	1.14	4.60
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	47.3	1.12	4.11
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	47.2	1.12	3.76
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	49.7	1.08	3.46
N	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	44.5	1.24	5.88
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	44.7	1.18	5.51
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	47.7	1.15	4.93
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	47.7	1.14	4.30

$V_{g,b}^o (cm^3 / g), (PAr/PPO: 50/50)$									
Çözücü	T (°C)	P (Psi)	P₀ (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm ³ /dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	V_{g,b}⁰ (cm ³ /g)
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	50.6	1.14	4.36
D	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	46.0	1.33	7.47
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	43.1	1.25	6.80
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	47.7	1.22	5.98
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.9	1.19	5.19
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	50.6	1.11	4.20
UD	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	48.5	1.44	9.59
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	44.8	1.23	8.87
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	47.7	1.28	7.53
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.9	1.23	6.52
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	48.8	1.21	5.80
DD	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	46.5	1.60	12.61
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	45.6	1.47	10.72
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	48.1	1.40	9.20
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.2	1.32	7.60
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	48.3	1.33	6.51
TD	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	46.5	1.83	16.84
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.2	1.46	13.01
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	46.6	1.49	10.96
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.2	1.40	8.99
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	48.0	1.33	7.78
cP	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	46.8	1.12	3.67
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.3	1.09	3.54
cH	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	45.4	1.19	5.01
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.1	1.22	4.44
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	44.6	1.12	4.15
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.8	1.11	3.87
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.6	1.11	3.89

$V_{g,b}^o (cm^3 / g)$, (PAr/PPO: 50/50)									
Çözücü	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (Psi)	<i>P₀</i> (cmHg)	<i>J</i>	<i>t_A</i> (dak)	<i>Q</i> (cm ³ /dak)	<i>t_{oda}</i> (°C)	<i>t_R</i> (dak)	<i>V_{g,b}⁰</i> (cm ³ /g)
THF	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	44.8	1.20	5.23
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.1	1.15	4.90
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	44.3	1.16	4.56
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.6	1.14	4.21
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.5	1.07	3.73
DO	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	44.9	1.30	7.05
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.0	1.22	6.15
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	43.8	1.20	5.71
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.8	1.19	5.15
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.3	1.14	4.79
B	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	47.1	1.25	6.31
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.0	1.17	5.66
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	44.0	1.19	5.16
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.6	1.16	4.57
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.5	1.09	3.92
EB	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	48.8	1.42	9.09
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	45.5	1.34	8.39
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	44.9	1.32	7.80
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.2	1.28	6.70
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.3	1.22	6.22
nPB	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	47.4	1.58	12.18
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	45.4	1.48	10.98
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	45.1	1.41	9.63
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.7	1.36	8.19
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.4	1.29	7.43
IPB	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	46.6	1.52	11.02
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	45.9	1.37	9.66
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	46.3	1.36	8.65

$V_{g,b}^o (cm^3 / g), (PAr/PPO: 50/50)$									
Çözücü	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (Psi)	<i>P₀</i> (cmHg)	<i>J</i>	<i>t_A</i> (dak)	<i>Q</i> (cm ³ /dak)	<i>t_{oda}</i> (°C)	<i>t_R</i> (dak)	<i>V_{g,b}⁰</i> (cm ³ /g)
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.2	1.32	7.51
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.4	1.27	6.80
KB	220	12.0	74.6	0.69	0.92	3.73	46.0	1.60	10.97
	230	12.6	75.5	0.68	0.89	3.73	46.2	1.43	9.93
	240	12.9	76.1	0.67	0.89	3.74	46.9	1.39	9.05
	250	12.9	76.1	0.67	0.91	3.74	46.9	1.34	7.95
	260	13.0	75.8	0.67	0.88	3.73	47.2	1.27	7.08

Çizelge 6.20 nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'nin 220-260°C sıcaklık aralığında PAr/PPO:25/75 kolon üzerindeki alıkonma sürelerinden (3.1)'den hesaplanan spesifik alıkonma hacimlerinin, $V_{g,b}^o$ (cm^3 / g) bulunmasında kullanılan deneysel veriler

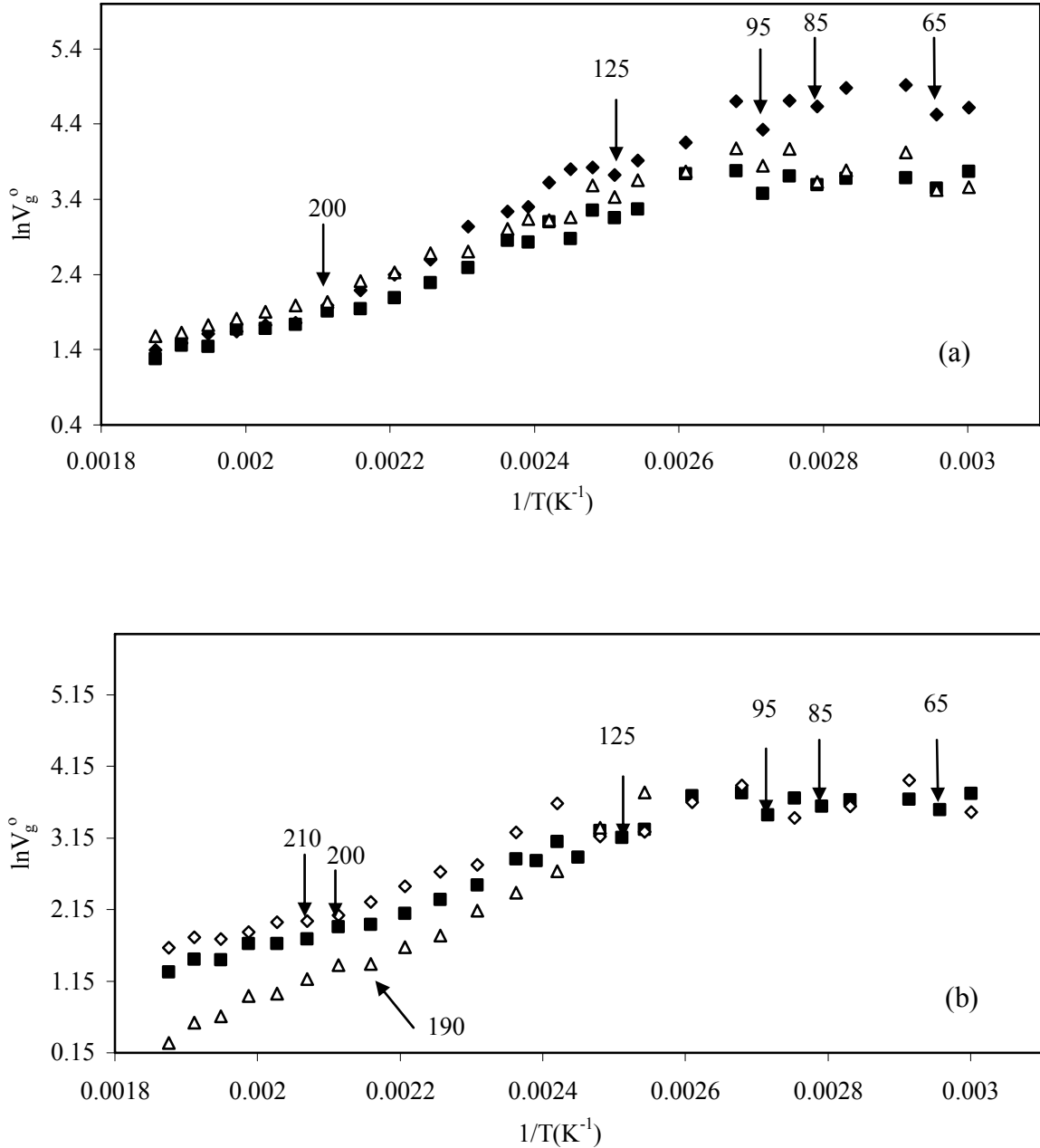
$V_{g,b}^o$ (cm^3 / g), (PAr/PPO: 25/75)									
Çözücü	T (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm^3/dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	$V_{g,b}^o$ (cm^3/g)
nBA	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	40.0	1.12	6.50
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	38.8	1.04	5.91
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	39.3	1.03	5.16
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	38.0	1.03	4.36
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	41.5	0.96	3.95
IBA	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	40.1	1.09	5.47
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	39.7	1.02	4.76
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	39.9	1.00	4.25
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	43.6	0.99	3.93
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	42.7	0.95	3.59
IAA	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	39.8	1.17	7.63
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	40.1	1.09	6.36
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	40.3	1.02	5.60
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	39.1	1.07	4.91
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	43.0	0.98	4.40
O	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	40.3	1.07	5.82
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	40.4	0.99	5.07
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	41.9	0.98	4.15
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	39.5	0.97	3.38
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	43.6	0.94	3.03
N	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	40.3	1.13	6.64
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	40.8	1.04	5.67
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	41.9	1.02	4.98
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	39.7	1.02	4.50
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.0	0.96	3.94

$V_{g,b}^o (cm^3 / g)$, (PAr/PPO: 25/75)									
Çözücü	T (°C)	P (Psi)	P₀ (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm ³ /dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	V_{g,b}⁰ (cm ³ /g)
D	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	40.6	1.19	7.87
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	41.0	1.07	6.57
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.0	1.06	5.98
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	39.7	1.07	5.64
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	45.0	1.02	5.25
UD	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	41.1	1.26	9.82
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	41.5	1.07	8.60
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.1	1.14	7.82
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	39.7	1.08	6.88
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	45.0	1.05	6.01
DD	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	41.5	1.45	11.26
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	41.8	1.12	10.41
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.0	1.24	9.19
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	39.6	1.12	8.21
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	45.0	1.07	6.82
TD	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	41.8	1.40	13.30
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	41.7	1.25	11.97
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.0	1.27	10.73
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	40.0	1.16	9.20
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	45.1	1.06	7.26
cP	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	42.0	0.99	3.50
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	41.7	0.94	3.32
cH	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	41.9	1.03	3.98
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	42.1	0.98	3.72
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.3	0.97	3.44
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	40.4	0.97	3.23
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.5	0.93	3.13
THF	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	42.4	1.04	4.53

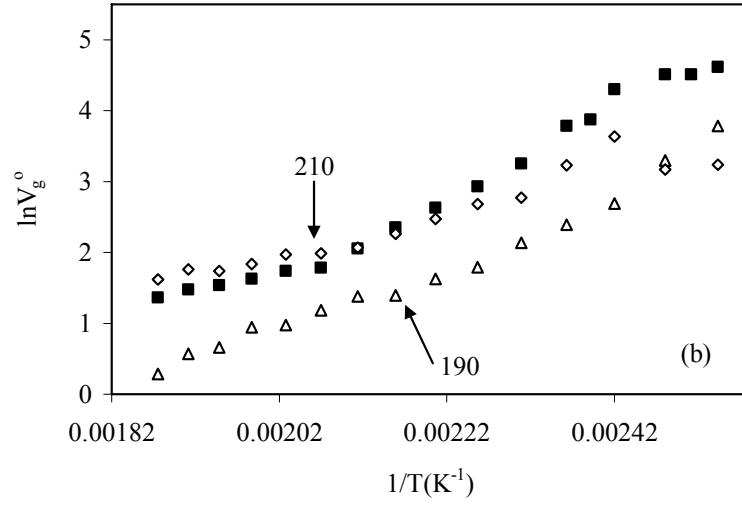
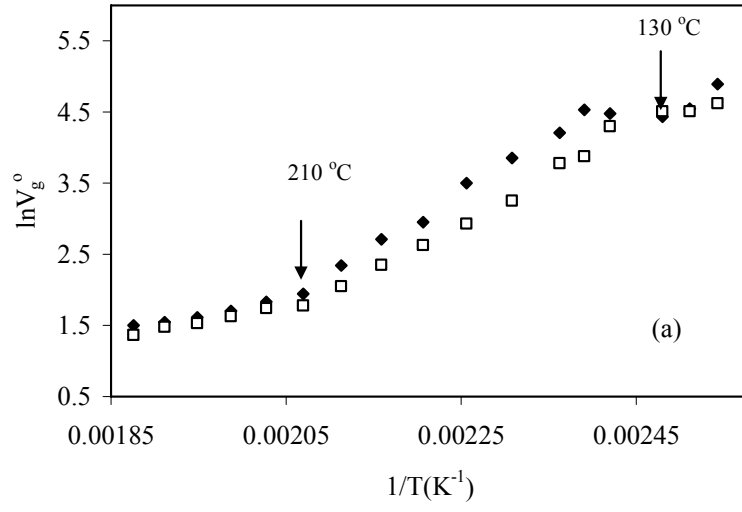
$V_{g,b}^o (cm^3 / g)$, (PAr/PPO: 25/75)									
Çözücü	T (°C)	P (Psi)	P₀ (cmHg)	J	t_A (dak)	Q (cm ³ /dak)	t_{oda} (°C)	t_R (dak)	V_{g,b}⁰ (cm ³ /g)
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	42.4	0.98	4.14
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.2	0.99	3.94
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	40.2	0.98	3.61
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.5	0.94	3.36
DO	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	42.3	1.14	5.83
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	42.5	1.05	5.42
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.2	1.03	4.90
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	43.4	1.04	4.52
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.6	0.96	3.96
B	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	41.6	1.11	5.47
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	42.6	0.99	4.27
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.0	1.02	4.79
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	43.5	0.99	3.83
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.7	0.95	3.68
EB	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	41.2	1.27	10.06
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	42.8	1.16	7.69
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.0	1.13	7.45
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	43.6	1.13	6.96
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.6	1.04	5.81
nPB	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	41.0	1.38	8.90
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	42.9	1.16	8.89
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	42.0	1.19	8.83
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	43.4	1.18	8.25
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.6	1.09	7.30
IPB	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	40.7	1.31	10.73
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	42.9	1.20	8.96
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	41.9	1.61	8.21
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	43.0	1.18	7.70

$V_{g,b}^o (cm^3 / g)$, (PAr/PPO: 25/75)									
Çözücü	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (Psi)	<i>P₀</i> (cmHg)	<i>J</i>	<i>t_A</i> (dak)	<i>Q</i> (cm ³ /dak)	<i>t_{oda}</i> (°C)	<i>t_R</i> (dak)	<i>V_{g,b}⁰</i> (cm ³ /g)
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.5	1.07	6.51
KB	220	6.0	76.1	0.82	0.85	3.75	40.5	1.28	10.35
	230	6.6	76.1	0.81	0.82	3.71	38.8	1.13	7.66
	240	6.6	75.0	0.81	0.80	3.65	41.9	1.13	7.55
	250	6.6	75.8	0.81	0.83	3.75	43.1	1.11	6.59
	260	7.0	75.8	0.80	0.79	3.75	44.1	1.02	5.35

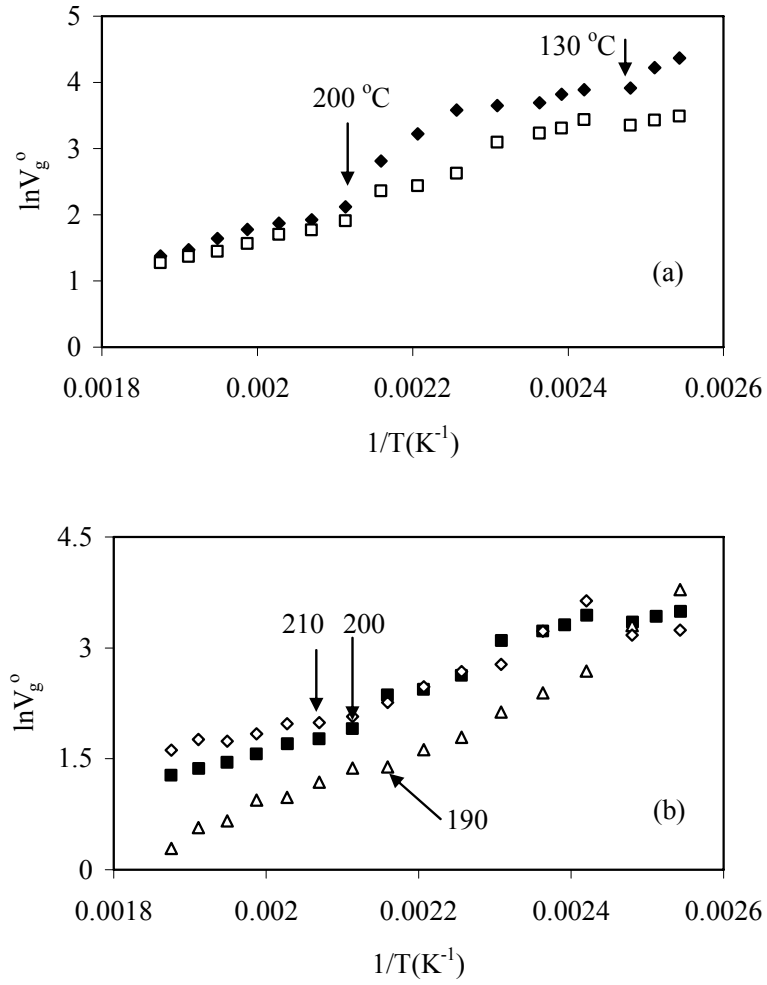
PAr/PPO:75/25 kolonundan 60-260°C sıcaklık aralığında nBA, IBA ve IAA, PAr/PPO:50/50 ve PAr/PPO:25/75 kolonlarından 120-260°C sıcaklık aralığında nBA ve IBA geçirilerek elde edilen deneysel sonuçlardan hesaplanmış $\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişimleri sırasıyla Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve 6.14’de verildi.



Şekil 6.12 (a) PAr/PPO:75/25 üzerinde nBA(◆), IBA(■) ve IAA(Δ)’nın, (b) IBA’nın PAr/PPO:75/25 (■), PAr (Δ), PPO(◇) üzerindeki 60-260 °C aralığında alıkonma diyagramı



Şekil 6.13 (a) PAr/PPO:50/50 üzerinde nBA(◆) ve IBA(□)'nın, (b) IBA'nın PAr/PPO:50/50(■), PAr(Δ), PPO(◇) üzerindeki 120-260 °C aralığında alıkonma diyagramları

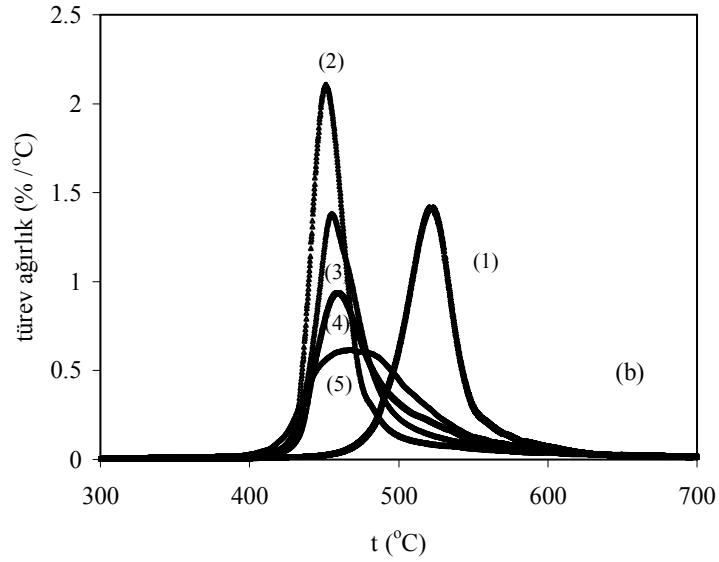
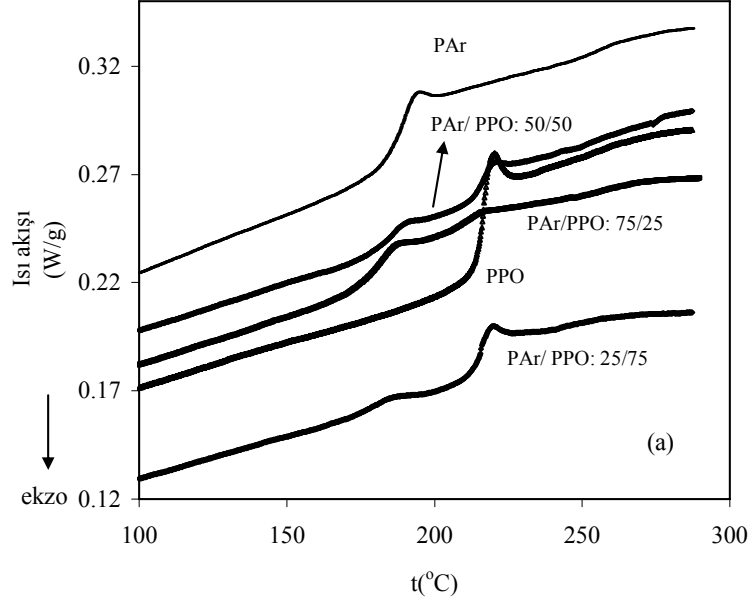


Şekil 6.14 (a) PAr/PPO:25/75 üzerinde nBA(◆) ve IBA(□)'nın, (b) IBA'nın PAr/PPO:25/75(■), PAr(Δ), PPO(◇) üzerindeki 120-260 °C aralığında alıkonma diyagramları

Alıkonma diyagramlarından PAr/PPO: 75/25 karışımından 60-260 °C sıcak aralığında nBA, IBA ve IAA'nın geçirilmesiyle 65, 85, 95, 125 ve 200°C'lerde, PAr/PPO: 50/50 karışımından 120-260 °C sıcaklık aralığında nBA ve IBA'nın geçirilmesiyle 130 ve 210 °C'lerde, PAr/PPO: 25/75 karışımından 120-260 °C sıcaklık aralığında nBA ve IBA'nın geçirilmesiyle 130 ve 200 °C'lerde ikinci dereceden geçişler gözlemlendi.

Her iki polimerin T_g 'leri birbirlerine çok yakın olduğu için çok net bir şekilde karışabilir olup olmadıkları hakkında bir karara varmak zor olsada, PAr/PPO karışımlarının alıkonma diyagramlarından, PAr/PPO: 75/25 karışımın $T_g \sim 200$ °C, PAr/PPO: 50/50 karışımın $T_g \sim 210$ °C ve PAr/PPO: 25/75 karışımın $T_g \sim 200$ °C olarak görüldüğü için karışabilir oldukları söylenebilir. Karışımların DTK termogramları Bölüm 5.2.2.1'de ve TGA termogramları

Bölüm 5.2.2.2’de anlatıldığı şartlar altında alınarak, polimerlerin DTK ikinci taramalar Şekil 6.15 (a)’da, TGA termogramları Şekil 6.15 (b)’de ve sonuçlar Çizelge 6.21’de verildi.



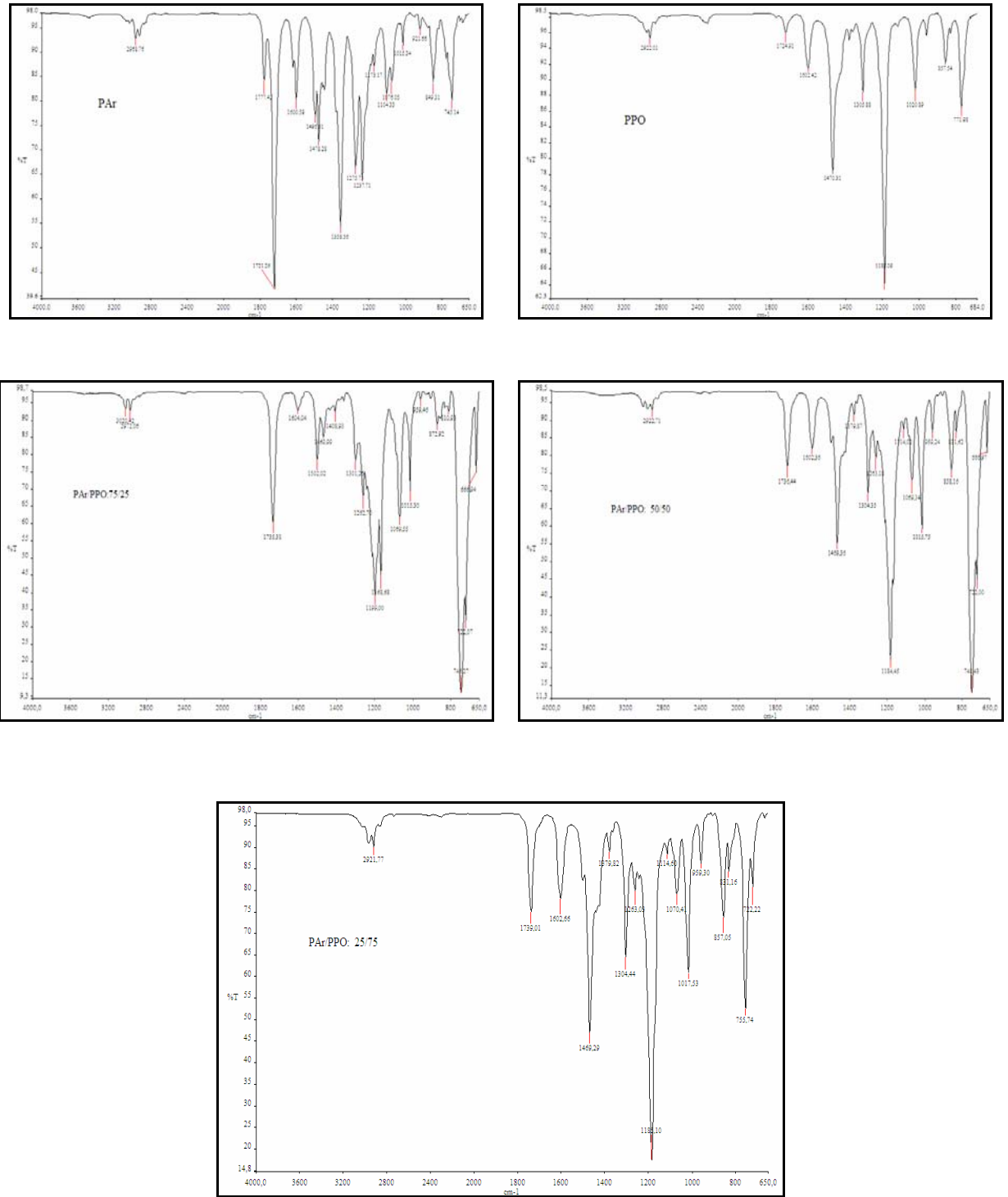
Şekil 6.15 Karışımı oluşturan polimerlerin ve karışımlarının (a) İkinci tarama DTK termogramları, (b) TGA termogramları; PAr/PPO: 100/0(1), 0/100(2), 25/75(3), 50/50(4), 75/25(5)

Çizelge 6.21 PAr/PPO 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 olan polimer karışımlarının T_g , geçiş bölgesindeki ısı kapasitesi, Δc_p (J/gK) (DTK) ve termal bozunma başlangıç sıcaklığı, T_d (TGA) ve % 10' unun bozunduğu sıcaklık, T (°C) (^a Yarım basamak metodu (half step yöntem) ^b Bükülme noktası (inflection point))

Örnekler	T_g^a (°C)	Δc_p (J/gK)	T_g^b (°C)	T (%10 ağırlık kaybı) (°C)	T_d (°C)
PPO	216	0.26	216	442	432
PAr	186	0.17	189	499	489
PAr/PPO:75/25	180/209	0.13/0.08	182/211	437	420
PAr/PPO:50/50	184/216	0.10/0.10	185/216	436	432
PAr/PPO:25/75	178/215	0.06/0.14	179/215	435	434

PPO'nun bozunma sıcaklığının güçlü ısısal özellikler gösteren PAr'ın eklenmesiyle yüksek sıcaklıklara çıkması beklenmektedir. Fakat, karışımların TGA sonuçlarına baktığımızda durum beklenenin aksinedir. Karışımlar, polimerlerin hazırlanan çözeltisinden, çözücünün uçurulmasıyla elde edildiği için, ortamda eser miktarda dahi çözücü kalması bozunma sıcaklığını etkilemektedir. PPO'nun yüksek dayanım gerektiren sıcaklıklarda kullanılması durumunda PAr, ile çözücüsüz ortamda karışım hazırlanması önerilebilir.

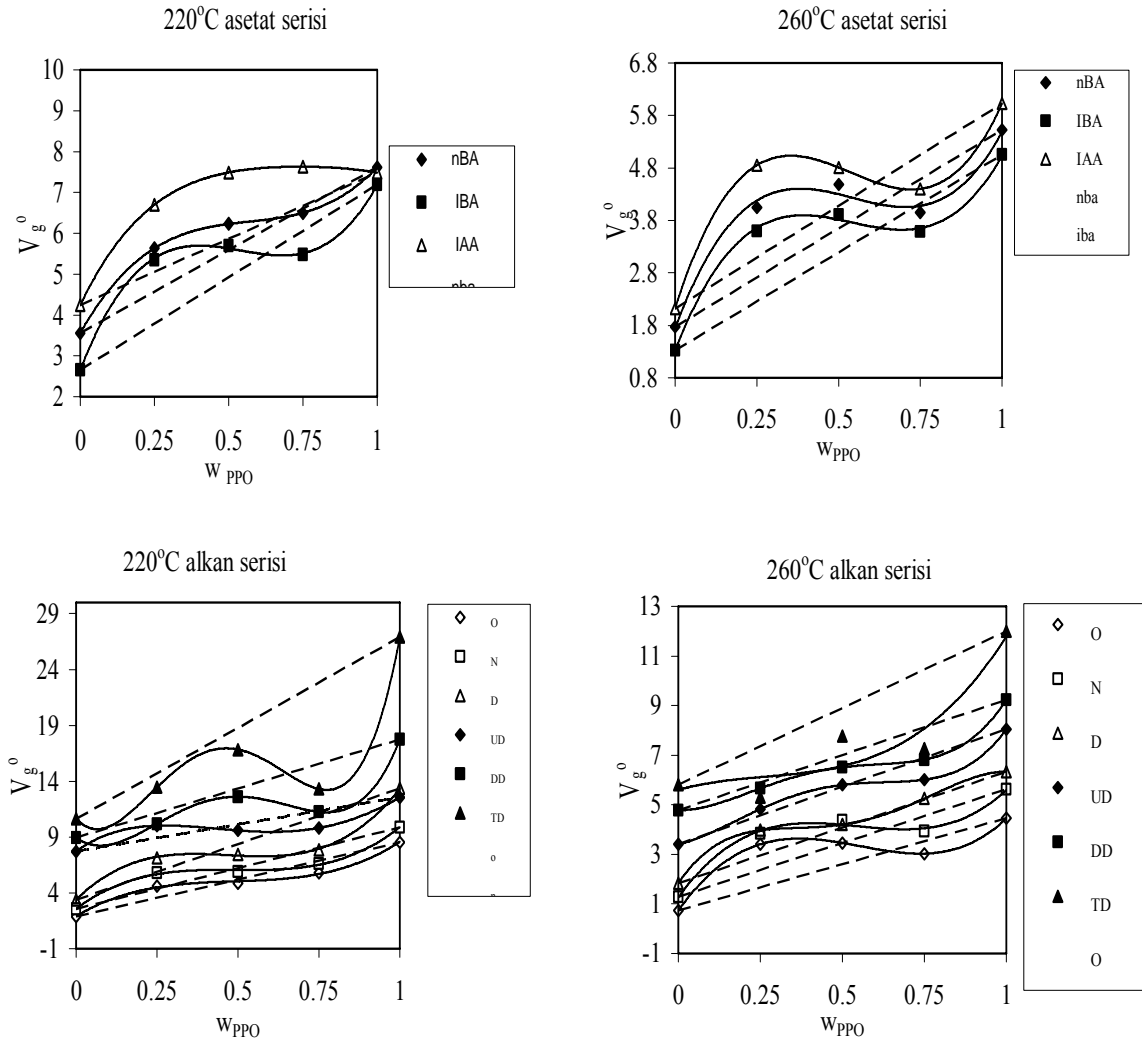
DTK sonuçlarına göre oda sıcaklığında, çözeltiden hazırlanan PAr/PPO karışımlarının iki T_g göstermesi, hazırlanan bileşimlerde, düşük sıcaklıklarda karışabilir olmadığını (immiscible) göstermektedir. Karışımlarda PPO oranının artması PAr'ın T_g sıcaklığını düşürmektedir ve ayrıca karışımlardaki PPO oranı arttıkça cama yapışmadığının gözlemlenmesi PPO'nun PAr'ın yüzey özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir. Yüzey özelliklerinde değişimin gözlenmesi polimerler arasında bir etkileşim olup olmadığını araştırmak için Bölüm 5.2.2.5'de anlatıldığı şekilde FTIR-ATR spektrumları alındı ve Şekil 6.16'da verildi.



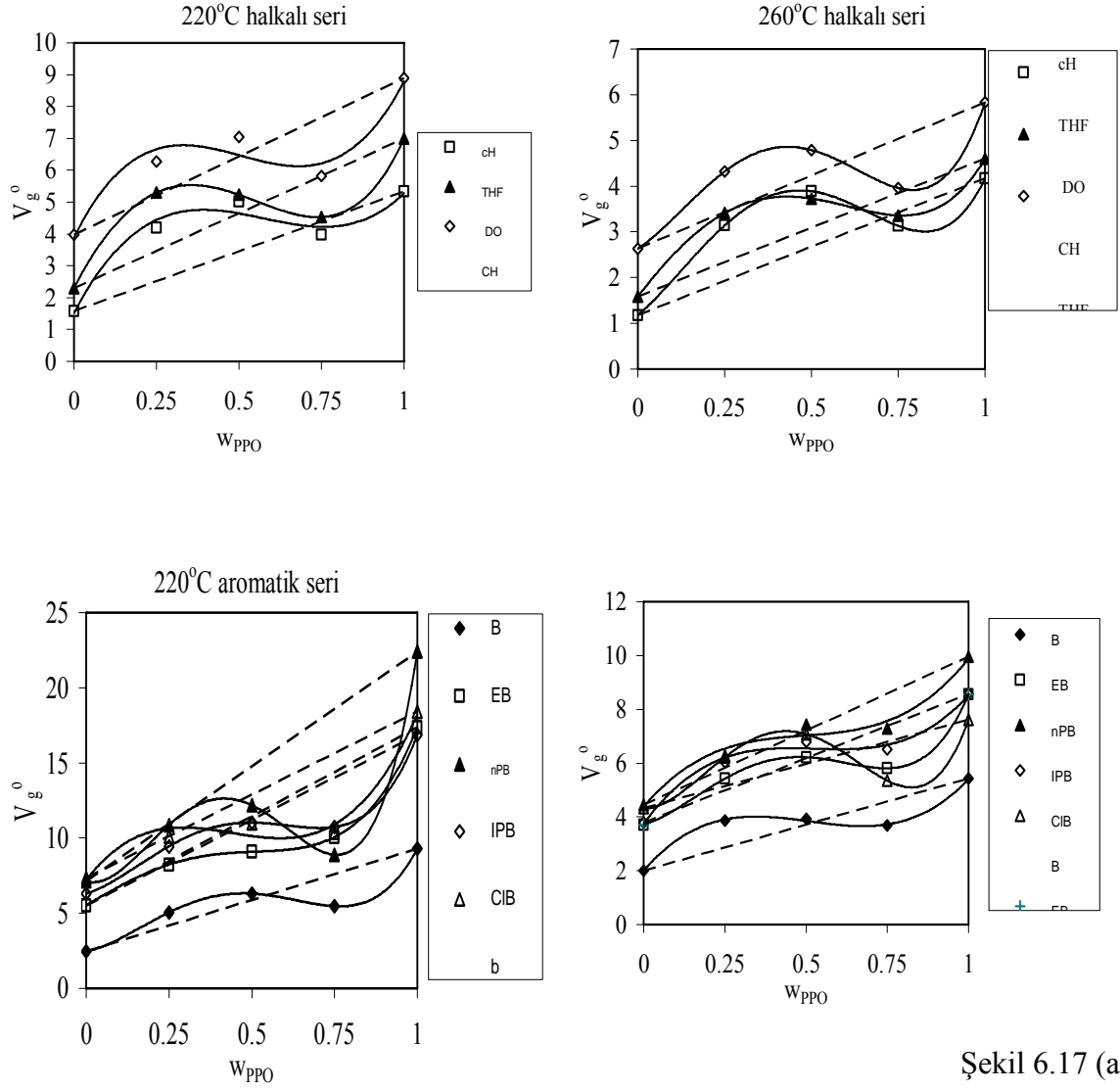
Şekil 6.16 PAR, PPO ve PAR/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının FTIR-ATR spektrumları

PAr'a ait 1721.26 cm^{-1} 'deki ester karbonil grubu, PPO ilave edilince daha yüksek dalga sayılarına kaymaktadır: PAr/PPO:75/25'da 1735.31 cm^{-1} , 50/50'de 1736.44 cm^{-1} , 25/75'de 1739.01 cm^{-1} . Bu pik PAr ve PPO arasında spesifik bir etkileşim olduğunu gösterir.

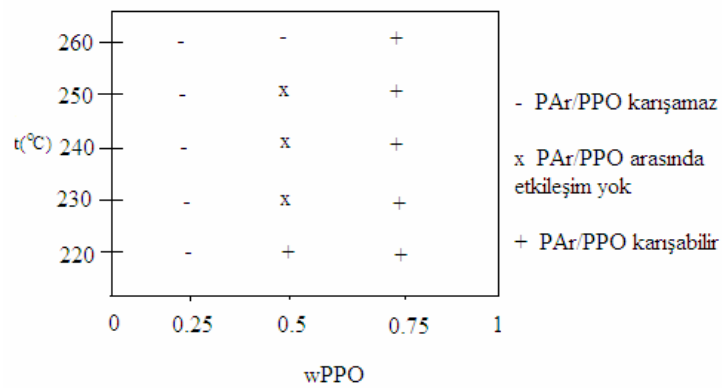
Dipaola-Baranyi ve Degré (1981), Su ve Fried (1989), Lezcano ve grubu (1995) ve Etxeberria ve grubu (2006)'nun birbiri ile çatışan iddialarının (bkz.Giriş) doğruluğunu anlamak için, bu çalışmada elde edilen alıkonma hacimleri ile V_g^o - bileşim grafikleri oluşturuldu ve Şekil 6.17'de çalışılan tüm çözücülerin 220 ve 260 °C'de V_g^o - W_{PPO} bileşim grafikleri verildi. Buradan elde edilen verilerden, çalışılan her bir sıcaklık için bir faz diyagramı oluşturuldu (Şekil 6.17).



Şekil 6.17 (a)



Şekil 6.17 (a)



Şekil 6.17 (b)

Şekil 6.17 Çalışılan çözücülerin 220 ve 260 °C'de PAr, PPO, PAr:PPO:75/25, PAr:PPO:50/50 ve PAr:PPO:25/75 üzerindeki V_g^0 - W_{PPO} diyagramları (a) ve oluşturulan faz diyagramı (b)

Şekil 6.17 (b)'deki diyagrama göre karışımın PPO oranı düşükken karışamaz, yüksek iken karışabilir olduğu görülmektedir. Ancak, bu sonuçlar, negatif değerlere sahip olan dolayısıyla bu sıcaklık bölgesinde karışabilirliği gösteren aşağıda verilen çözücülerden bağımsız, χ_{23} parametreleri ile çelişmektedir. Bu çalışmanın ilk iddiayı (Dipaola-Baranyi ve Degré (1981)) değil, Etxeberria ve grubunun çalışmasını desteklediği sonucuna varıldı.

Denge sorpsiyon bölgesi 220°C'den itibaren başladığından bu polimer karışımlarının uyumunu 220-260°C aralığında incelemek için çeşitli grupların önerdiği çözücülerden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23} parametreleri hesaplandı. PPO oranı ağırlık % 25, 50 ve 75 olan PAr/PPO karışımlarını içeren kolonlardan 220-260 °C aralığında nBA, IBA, IAA, O, N, D, nBA, IBA ve IAA UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB çözücüleri geçirilerek her bir karışım için (3.1)'den hesaplanmış spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 değerleri ve Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{1(23)}^\infty$ Eşitlik 3.23'e göre hesaplandı ve Çizelge 6.22'de verildi.

Çizelge 6.22 PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımları üzerinde nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB'in 220-260°C aralığında spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3 / g)$ ve Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{1(23)}^\infty$

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$
nBA	220	5.63	0.96	6.23	1.14	6.50	1.36
	230	5.15	0.91	5.49	1.13	5.91	1.33
	240	5.00	0.81	5.03	1.10	5.16	1.35
	250	4.41	0.81	4.69	1.05	4.36	1.42
	260	4.05	0.78	4.49	1.00	3.95	1.42
IBA	220	5.35	0.87	5.69	1.11	5.47	1.44
	230	5.34	0.74	5.10	1.10	4.76	1.47
	240	4.24	0.85	4.64	1.09	4.25	1.49
	250	4.29	0.73	4.37	1.05	3.93	1.48
	260	3.60	0.81	3.91	1.09	3.59	1.51
IAA	220	6.70	0.98	7.49	1.17	7.63	1.42
	230	6.14	0.91	6.43	1.17	6.36	1.46
	240	5.62	0.85	5.50	1.18	5.60	1.45
	250	5.08	0.81	5.09	1.13	4.91	1.46
	260	4.85	0.73	4.81	1.07	4.40	1.46
O	220	4.62	1.26	4.86	1.55	5.82	1.69
	230	4.48	1.16	4.60	1.49	5.07	1.72
	240	4.11	1.13	4.11	1.49	4.15	1.82
	250	3.99	1.05	3.76	1.49	3.38	1.95
	260	3.41	1.11	3.46	1.49	3.03	2.00
N	220	5.79	1.49	5.88	1.84	6.64	2.06
	230	4.95	1.51	5.51	1.77	5.67	2.09
	240	4.72	1.41	4.93	1.75	4.98	2.10
	250	4.12	1.42	4.30	1.77	4.50	2.09
	260	3.84	1.38	4.36	1.66	3.94	2.14
D	220	7.14	1.75	7.47	2.09	7.87	2.40
	230	5.99	1.76	6.80	2.02	6.57	2.43
	240	5.38	1.71	5.98	2.00	5.98	2.38
	250	4.45	1.75	5.19	2.01	5.64	2.32
	260	3.97	1.73	4.20	2.10	5.25	2.28
UD	220	10.02	1.88	9.59	2.33	9.82	2.69
	230	6.17	2.18	8.87	2.23	8.60	2.65
	240	6.49	1.95	7.53	2.23	7.82	2.59
	250	5.80	1.90	6.52	2.22	6.88	2.57
	260	4.82	1.94	5.80	2.20	6.01	2.58
DD	220	10.19	2.33	12.61	2.55	11.26	3.06
	230	8.16	2.35	10.72	2.51	10.41	2.95

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$
	240	7.24	2.28	9.20	2.49	9.19	2.90
	250	6.27	2.24	7.60	2.51	8.21	2.86
	260	5.66	2.18	6.51	2.51	6.82	2.89
TD	220	13.46	2.52	16.84	2.75	13.30	3.41
	230	11.66	2.44	13.01	2.79	11.97	3.31
	240	8.87	2.51	10.96	2.76	10.73	3.22
	250	6.43	2.63	8.99	2.78	9.20	3.20
	260	5.30	2.65	7.78	2.75	7.26	3.27
cP	220	3.62	0.27	3.67	0.50	3.50	0.78
	230	3.52	0.20	3.54	0.46	3.32	0.78
cH	220	4.20	0.61	5.01	0.68	3.98	1.14
	230	3.85	0.59	4.44	0.70	3.72	1.11
	240	3.63	0.54	4.15	0.67	3.44	1.10
	250	3.44	0.50	3.87	0.66	3.23	1.09
	260	3.14	0.50	3.89	0.58	3.13	1.07
THF	220	5.30	0.12	5.23	0.32	4.53	0.64
	230	4.39	0.18	4.90	0.27	4.14	0.62
	240	3.93	0.18	4.56	0.24	3.94	0.58
	250	3.95	0.07	4.21	0.22	3.61	0.58
	260	3.41	0.12	3.73	0.26	3.36	0.60
DO	220	6.28	0.49	7.05	0.56	5.83	0.93
	230	5.64	0.46	6.15	0.56	5.42	0.87
	240	5.21	0.40	5.71	0.51	4.90	0.85
	250	4.58	0.41	5.15	0.50	4.52	0.82
	260	4.32	0.35	4.79	0.46	3.96	0.85
B	220	5.05	0.41	6.31	0.39	5.47	0.72
	230	4.78	0.34	5.66	0.38	4.27	0.86
	240	4.61	0.26	5.16	0.37	4.79	0.64
	250	4.49	0.18	4.57	0.39	3.83	0.77
	260	3.86	0.23	3.92	0.45	3.68	0.74
EB	220	8.24	0.86	9.09	1.01	10.06	1.14
	230	7.41	0.81	8.39	0.94	7.69	1.27
	240	7.09	0.71	7.80	0.88	7.45	1.17
	250	5.93	0.76	6.70	0.90	6.96	1.11
	260	5.42	0.72	6.22	0.86	5.81	1.18
nPB	220	10.86	1.01	12.18	1.17	8.90	1.74
	230	8.92	1.04	10.98	1.11	8.89	1.59
	240	7.76	1.02	9.63	1.09	8.83	1.45
	250	7.38	0.93	8.19	1.12	8.25	1.38
	260	6.27	0.96	7.43	1.08	7.30	1.38
IPB	220	9.45	0.99	11.02	1.11	10.73	1.39
	230	8.25	0.64	9.66	1.09	8.96	1.43
	240	7.25	0.95	8.65	1.06	8.21	1.38

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,b}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$
KB	250	6.71	0.89	7.51	1.07	7.70	1.32
	260	6.03	0.86	6.80	1.04	6.51	1.37
	220	10.09	0.61	10.97	0.74	10.35	0.99
	230	8.79	0.60	9.93	0.69	7.66	1.15
	240	7.91	0.56	9.05	0.64	7.55	1.03
	250	7.25	0.51	7.95	0.64	6.59	1.04
	260	6.22	0.54	7.08	0.63	5.35	1.12

PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının $\chi_{1(23)}^\infty$ ve χ_{23} etkileşim parametrelerinin hesaplanması için gerekli olan çözücülere ait s_1 , V_1^* , V_1^0 , P_1^0 , B_{11} ve PAr ve PPO polimerlerinin polimer-çözücü etkileşim parametresi verileri Ek 3'de verildi.

Scott-Flory-Huggins yaklaşımına göre PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının χ'_{23} polimer-polimer etkileşim parametresi (3.24)'den hesaplandı ve Çizelge 6.23'de verildi.

Çizelge 6.23 PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260⁰C sıcaklık aralığında Scott-Flory-Huggins yaklaşımına göre hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri,

$$\chi'_{23} \text{ ve } \chi_{23}$$

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		- χ'_{23}	- χ_{23}	- χ'_{23}	- χ_{23}	- χ'_{23}	- χ_{23}
nBA	220	3.17	1.99	3.93	2.47	7.74	4.87
	230	3.23	1.97	4.28	2.61	8.25	5.04
	240	2.47	1.46	4.02	2.38	8.31	4.92
	250	2.95	1.69	4.41	2.52	9.76	5.58
	260	2.47	1.36	3.90	2.14	9.39	5.16
IBA	220	2.77	1.57	4.13	2.34	8.97	5.07
	230	2.64	1.44	4.38	2.40	9.40	5.14
	240	2.82	1.49	4.23	2.23	9.61	5.06
	250	2.71	1.37	4.59	2.31	10.46	5.27
	260	2.66	1.27	4.51	2.16	10.52	5.03
IAA	220	3.14	1.87	3.72	2.22	7.40	4.41
	230	3.37	1.96	4.31	2.51	8.59	4.99
	240	2.86	1.62	4.45	2.52	8.98	5.09
	250	3.30	1.82	4.76	2.63	9.82	5.41
	260	2.48	1.33	4.30	2.29	9.66	5.16
O	220	3.13	1.57	5.14	2.58	10.06	5.04
	230	2.72	1.32	4.83	2.35	9.98	4.85
	240	2.26	1.06	4.75	2.23	10.63	4.99
	250	1.45	0.66	4.52	2.05	11.21	5.07
	260	1.20	0.52	4.24	1.84	11.24	4.86
N	220	3.64	1.72	5.60	2.64	10.92	5.16
	230	4.09	1.88	5.55	2.56	11.35	5.23
	240	3.59	1.61	5.54	2.49	11.61	5.21
	250	3.52	1.54	5.50	2.40	11.36	4.96
	260	3.15	1.33	5.04	2.13	11.76	4.98
D	220	4.45	1.97	6.23	2.76	12.37	5.47
	230	4.83	2.09	6.06	2.63	12.42	5.38
	240	4.59	1.95	6.08	2.58	12.43	5.27
	250	4.67	1.93	5.82	2.41	11.40	4.71
	260	4.73	1.90	6.42	2.59	11.68	4.70
UD	220	6.03	2.51	7.03	2.93	12.58	5.24
	230	7.82	3.20	7.02	2.87	13.10	5.36
	240	6.87	2.75	7.28	2.92	13.32	5.34
	250	6.60	2.59	7.28	2.86	13.34	5.24
	260	6.64	2.55	7.14	2.74	13.35	5.13
DD	220	7.37	2.89	7.39	2.90	14.26	5.59
	230	7.78	3.00	7.64	2.95	14.36	5.54

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		$-\chi'_{23}$	$-\chi_{23}$	$-\chi'_{23}$	$-\chi_{23}$	$-\chi'_{23}$	$-\chi_{23}$
	240	7.77	2.94	7.84	2.97	14.60	5.53
	250	7.80	2.90	7.98	2.97	14.24	5.30
	260	7.65	2.79	8.01	2.92	14.36	5.24
TD	220	7.38	2.75	7.74	2.88	15.99	5.95
	230	7.28	2.67	8.17	2.99	15.80	5.79
	240	8.01	2.89	8.23	2.97	15.37	5.54
	250	8.78	3.11	8.40	2.98	15.43	5.47
	260	9.26	3.22	8.51	2.96	15.99	5.57
cP	220	-0.33	-0.24	2.06	1.50	6.01	7.08
	230	-0.20	-0.13	2.33	1.54	6.63	7.58
cH	220	0.51	0.38	1.83	1.35	6.37	6.44
	230	0.82	0.59	2.25	1.60	6.70	6.99
	240	0.90	0.62	2.36	1.62	6.96	7.31
	250	0.89	0.58	2.48	1.62	7.16	7.42
	260	1.34	0.83	2.55	1.57	7.60	7.61
THF	220	0.13	0.13	1.94	1.947	5.61	8.60
	230	0.66	0.63	1.86	1.78	5.66	8.66
	240	0.83	0.75	1.96	1.77	5.80	8.67
	250	0.48	0.40	1.97	1.66	5.82	8.30
	260	1.29	0.98	2.60	1.98	6.56	9.48
DO	220	1.65	1.62	2.33	2.29	6.05	7.81
	230	1.73	1.66	2.54	2.43	6.02	7.83
	240	1.61	1.50	2.47	2.30	6.13	7.98
	250	1.76	1.58	2.44	2.20	5.94	7.70
	260	1.79	1.56	2.57	2.24	6.50	8.33
B	220	1.29	1.18	2.20	2.01	6.70	6.12
	230	1.29	1,15	2.33	2.06	7.54	6.68
	240	1.15	0.98	2.35	2.01	6.29	5.38
	250	1.02	0.84	2.68	2.19	7.39	6.05
	260	1.71	1.33	3.14	2.45	7.27	5.66
EB	220	3.44	2.47	4.43	3.18	8.49	6.09
	230	3.18	2.24	4.00	2.82	8.79	6.18
	240	3.14	2.16	3.97	2.73	8.36	5.76
	250	2.77	1.86	3.55	2.39	7.27	4.89
	260	3.48	2.29	4.06	2.67	8.61	5.66
nPB	220	3.88	2.49	4.80	3.08	11.49	7.37
	230	4.08	2.57	4.44	2.80	10.21	6.43
	240	4.59	2.84	4.66	2.89	9.60	5.94
	250	4.00	2.43	4.630	2.81	8.99	5.46
	260	4.14	2.46	4.52	2.68	9.04	5.37
IPB	220	3.63	2.31	4.33	2.75	9.02	5.74
	230	3.65	2.28	4.29	2.68	9.22	5.76
	240	3.80	2.33	4.29	2.63	8.99	5.51

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		$-\chi'_{23}$	$-\chi_{23}$	$-\chi'_{23}$	$-\chi_{23}$	$-\chi'_{23}$	$-\chi_{23}$
	250	3.73	2.24	4.41	2.65	8.64	5.19
	260	3.47	2.03	4.24	2.48	8.89	5.19
KB	220	2.79	2.45	3.58	3.15	7.68	6.75
	230	2.66	2.30	3.20	2.76	8.10	7.00
	240	2.96	2.51	3.34	2.83	7.81	6.62
	250	2.37	1.95	3.03	2.50	7.39	6.09
	260	2.35	1.91	2.74	2.22	7.32	5.95

PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının, (3.29)'dan $\chi_{23}^{A'}$ ve χ_{23}^A polimer-polimer etkileşim parametreleri hesaplandı ve Çizelge 6.24'de verildi.

Çizelge 6.24 PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260°C aralığında Flory-Huggins yaklaşımında segment kesirlerine göre hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{23}^{A'}$ ve χ_{23}^A

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$	$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$	$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$
nBA	220	3.24	2.74	3.86	3.27	7.35	6.23
	230	3.29	2.81	4.20	3.59	7.84	6.69
	240	2.50	2.13	3.94	3.36	7.91	6.75
	250	2.97	2.51	4.32	3.65	9.29	7.86
	260	2.48	2.07	3.81	3.17	8.94	7.45
IBA	220	2.81	2.20	4.04	3.16	8.51	6.65
	230	2.68	2.12	4.30	3.41	8.94	7.08
	240	2.85	2.25	4.14	3.27	9.15	7.24
	250	2.73	2.13	4.49	3.50	9.96	7.76
	260	2.67	2.02	4.40	3.34	10.02	7.60
IAA	220	3.22	2.51	3.67	2.85	7.04	5.47
	230	3.46	2.42	4.25	2.97	8.18	5.72
	240	2.90	2.18	4.37	3.28	8.56	6.43
	250	3.36	2.62	4.68	3.65	9.36	7.30
	260	2.50	1.93	4.21	3.25	9.21	7.11
O	220	3.13	2.12	5.01	3.39	9.51	6.44
	230	2.71	1.86	4.71	3.23	9.46	6.49
	240	2.23	1.53	4.62	3.18	10.09	6.94
	250	1.38	0.94	4.39	2.99	10.64	7.26
	260	-1.12	0.75	4.10	2.74	10.68	7.14
N	220	3.68	2.27	5.47	3.37	10.35	6.38
	230	4.15	2.57	5.44	3.38	10.78	6.69

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$	$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$	$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$
	240	3.62	2.25	5.42	3.37	11.04	6.86
	250	3.56	2.20	5.38	3.33	10.81	6.69
	260	3.16	1.94	4.92	3.02	11.20	6.87
D	220	4.52	2.54	6.10	3.43	11.73	6.59
	230	4.93	2.78	5.95	3.36	11.81	6.67
	240	4.67	2.64	5.97	3.38	11.83	6.69
	250	4.76	2.69	5.72	3.23	10.87	6.13
	260	4.81	2.70	6.31	3.54	11.14	6.25
UD	220	6.23	3.21	6.98	3.60	12.00	6.19
	230	8.08	4.18	6.95	3.60	12.51	6.48
	240	7.07	3.67	7.21	3.74	12.73	6.60
	250	6.78	3.51	7.20	3.73	12.75	6.61
	260	6.82	3.52	7.06	3.64	12.77	6.59
DD	220	7.62	3.63	7.31	3.48	13.59	6.48
	230	8.02	3.84	7.55	3.62	13.70	6.56
	240	7.99	3.83	7.76	3.72	13.95	6.69
	250	8.03	3.85	7.90	3.79	13.63	6.54
	260	7.88	3.77	7.94	3.80	13.76	6.59
TD	220	7.60	3.37	7.64	3.39	15.22	6.76
	230	7.49	3.34	8.07	3.59	15.07	6.71
	240	8.24	3.68	8.14	3.63	14.69	6.56
	250	9.04	4.04	8.31	3.71	14.76	6.59
	260	9.54	4.28	8.43	3.78	15.32	6.88
cP	220	-0.46	-0.54	1.94	2.28	6.01	7.08
	230	-0.32	-0.37	2.21	2.52	6.63	7.58
cH	220	0.44	0.44	1.73	1.75	6.37	6.44
	230	0.76	0.80	2.15	2.24	6.70	7.00
	240	0.84	0.89	2.27	2.38	6.96	7.31
	250	0.83	0.86	2.38	2.47	7.16	7.42
	260	1.30	1.30	2.46	2.46	7.60	7.61
THF	220	0.05	0.07	1.84	2.83	5.61	8.60
	230	0.61	0.93	1.78	2.72	5.66	8.66
	240	0.78	1.17	1.87	2.80	5.80	8.67
	250	0.42	0.60	1.89	2.70	5.82	8.30
	260	1.26	1.82	2.52	3.65	6.56	9.48
DO	220	1.66	2.14	2.27	2.93	6.05	7.81
	230	1.74	2.27	2.47	3.22	6.02	7.83
	240	1.62	2.10	2.41	3.13	6.13	7.98
	250	1.77	2.29	2.38	3.09	5.94	7.70
	260	1.80	2.30	2.51	3.22	6.50	8.33
B	220	1.24	1.68	2.09	2.83	6.31	8.53
	230	1.25	1.69	2.23	3.01	7.14	9.63

Çözücü	t (°C)	PAr/PPO:75/25		PAr/PPO:50/50		PAr/PPO:25/75	
		$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$	$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$	$-\chi_{23}^{A'}$	$-\chi_{23}^A$
	240	1.11	1.48	2.27	3.02	5.96	7.94
	250	0.98	1.28	2.59	3.38	7.02	9.15
	260	1.71	2.15	3.07	3.87	6.92	8.73
EB	220	3.49	3.14	4.33	3.90	8.04	7.23
	230	3.23	2.92	3.92	3.54	8.35	7.55
	240	3.19	2.89	3.89	3.53	7.96	7.21
	250	2.81	2.54	3.48	3.15	6.92	6.26
	260	3.55	3.20	4.00	3.60	8.22	7.40
nPB	220	3.95	3.09	4.70	3.68	10.91	8.54
	230	4.16	3.28	4.36	3.43	9.71	7.65
	240	4.71	3.72	4.59	3.63	9.16	7.24
	250	4.10	3.24	4.56	3.61	8.59	6.80
	260	4.24	3.35	4.45	3.52	8.64	6.83
IPB	220	3.70	2.90	4.24	3.32	8.55	6.70
	230	3.72	2.93	4.21	3.32	8.76	6.91
	240	3.88	3.07	4.21	3.34	8.57	6.79
	250	3.81	3.02	4.35	3.44	8.24	6.53
	260	3.54	2.80	4.18	3.30	8.49	6.71
KB	220	2.83	3.13	3.50	3.88	7.28	8.06
	230	2.71	2.99	3.13	3.46	7.71	8.52
	240	3.02	3.32	3.28	3.61	7.45	8.19
	250	2.41	2.61	2.97	3.23	7.05	7.64
	260	2.40	2.60	2.69	2.92	7.00	7.59

Çizelge 6.23 ve 6.24'de verilen verilere göre PAr/PPO: 75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının, negatif $\chi_{23}^{A'}$, χ_{23} , $\chi_{23}^{A'}$ ve χ_{23}^A değerleri bu karışımların 220-260°C sıcaklık aralığında, hazırlanan oranlarda karışabilir olduğunu göstermektedir. PAr/PPO karışımlarında PPO oranı arttıkça, sıcaklığın artışıyla birlikte daha negatif $\chi_{23}^{A'}$, χ_{23} , $\chi_{23}^{A'}$ ve χ_{23}^A değerleri elde edilmiştir.

PAr/PPO: 75/25 karışımının 220-260 °C sıcaklık aralığında çalışılan çözücülerin her bir

sıcaklıkta (3.30)'dan hesaplanan $\frac{\chi_{23}^A}{V_2^* s_1}$ değerlerine karşılık, $\left(\frac{\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty}{V_1^* s_1}\right)$ olacak şekilde grafiğe

geçirildiğinde doğrunun kesim noktasından, χ_{23}^T , ve Prolongo ve grubunun önerdiği Eşitlik

(3.32)'den polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^{TH} , her bir sıcaklıkta, sisteme ait

$(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/s_1 V_1^*$ karşılık, $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/s_1 V_1^*$ olacak şekilde çizilen grafiğin kesim noktasından

bulundu ve sonuçlar Çizelge 6.25'de verildi.

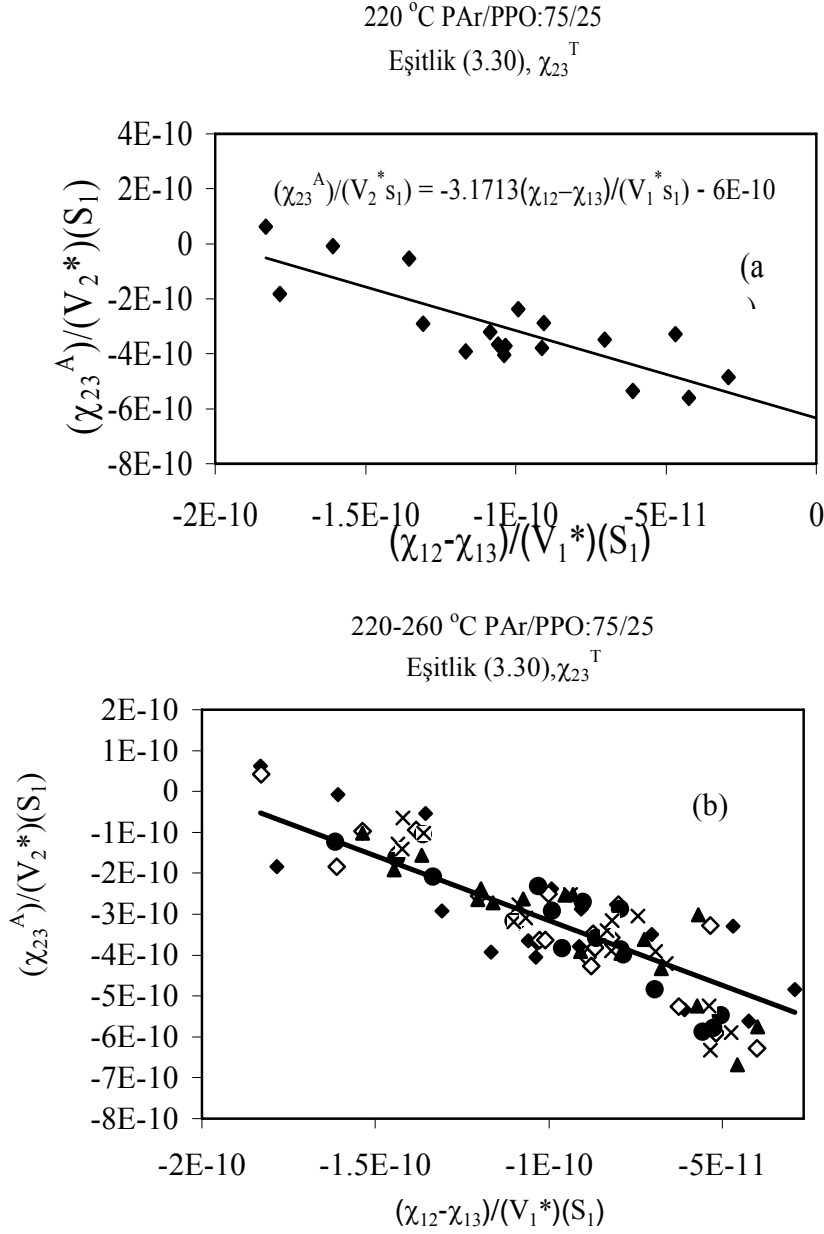
Çizelge 6.25 PAr/PPO: 75/25 karışımının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260 °C’da polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^T ve χ_{23}^{TH} için x ve y eksenli terimlerinin değerleri

χ_{23} , PAr/PPO: 75/25					
Çözücü	t(°C)	χ_{23}^T		χ_{23}^{TH}	
		$\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^* s_1}\right) \cdot 10^{11}$	$\left(\frac{\chi_{23}^A}{V_2^* s_1}\right) \cdot 10^{10}$	$\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^* s_1}\right) \cdot 10^{11}$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{s_1 V_1^*}\right) \cdot 10^{11}$
nBA	220	-7.03	-3.50	-7.03	4.90
	230	-8.20	-3.57	-8.20	4.73
	240	-9.01	-2.70	-9.01	2.85
	250	-11.01	-3.19	-11.01	3.27
	260	-10.74	-2.62	-10.74	2.26
IBA	220	-9.07	-2.88	-9.07	3.18
	230	-8.,00	-2.76	-8.,00	3.23
	240	-9.90	-2.93	-9.90	3.06
	250	-10.86	-2.77	-10.86	2.50
	260	-12.05	-2.65	-12.05	1.96
IAA	220	-4.69	-3.29	-4.69	5.10
	230	-5.35	-3.28	-5.35	4.92
	240	-7.95	-2.88	-7.95	3.47
	250	-8.33	-3.41	-8.33	4.39
	260	-9.31	-2.51	-9.31	2.42
O	220	-13.07	-2.92	-13.07	2.22
	230	-12.01	-2.54	-12.01	1.77
	240	-13.34	-2.08	-13.34	0.5394
	250	-14.35	-1.28	-14.35	-1.27
	260	-15.37	-1.02	-15.37	-2.05
N	220	-10.85	-3.22	-10.85	3.37
	230	-10.27	-3.63	-10.27	4.32
	240	-11.01	-3.17	-11.01	3.23
	250	-10.67	-3.09	-10.67	3.18
	260	-11.61	-2.72	-11.61	2.22
D	220	-10.33	-3.72	-10.33	4.46
	230	-8.88	-4.06	-8.88	5.50
	240	-9.62	-3.84	-9.62	4.88
	250	-8.20	-3.89	-8.20	5.36
	260	-9.08	-3.91	-9.08	5.17
UD	220	-2.92	-4.84	-2.92	8.54
	230	-3.99	-6.27	-3.99	11.03
	240	-5.04	-5.48	-5.04	9.24
	250	-5.39	-5.24	-5.39	8.69
	260	-5.74	-5.24	-5.74	8.62
DD	220	-4.23	-5.61	-4.23	9.68
	230	-5.19	-5.91	-5.19	10.02

χ_{23} , PAf/PPO: 75/25					
Çözücü	$t(^{\circ}\text{C})$	χ_{23}^T		χ_{23}^{TH}	
		$\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^* s_1}\right) \cdot 10^{11}$	$\left(\frac{\chi_{23}^A}{V_2^* s_1}\right) \cdot 10^{10}$	$\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^* s_1}\right) \cdot 10^{11}$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{s_1 V_1^*}\right) \cdot 10^{11}$
	240	-5.56	-5.88	-5.56	9.88
	250	-4.74	-5.89	-4.74	10.12
	260	-3.98	-5.76	-3.98	10.07
TD	220	-6.09	-5.34	-6.09	8.68
	230	-6.26	-5.26	-6.26	8.49
	240	-5.26	-5.78	-5.26	9.76
	250	-5.35	-6.33	-5.35	10.80
	260	-4.56	-6.68	-4.56	11.69
cP	220	-18.31	0.62	-18.31	-5.94
	230	-18.30	0.43	-18.30	-5.58
cH	220	-13.55	-0.53	-13.55	-2.49
	230	-13.82	-0.95	-13.82	-1.77
	240	-13.63	-1.05	-13.63	-1.53
	250	-13.61	-1.02	-13.61	-1.58
	260	-13.66	-1.56	-13.66	-0.56
THF	220	-16.08	-0.074	-16.08	-4.03
	230	-15.37	-0.97	-15.37	-2.13
	240	-16.16	-1.23	-16.16	-1.84
	250	-14.20	-0.64	-14.20	-2.47
	260	-14.45	-1.92	-14.45	-0.06
DO	220	-9.92	-2.37	-9.92	1.98
	230	-10.01	-2.50	-10.01	2.21
	240	-10.30	-2.31	-10.30	1.78
	250	-9.38	-2.52	-9.38	2.41
	260	-9.54	-2.53	-9.54	2.40
B	220	-17.84	-1.83	-17.84	-1.10
	230	-16.11	-1.84	-16.11	-0.64
	240	-14.40	-1.62	-14.40	-0.63
	250	-14.22	-1.40	-14.22	-1.00
	260	-11.96	-2.38	-11.96	1.47
EB	220	-11.66	-3.92	-11.66	4.51
	230	-10.11	-3.64	-10.11	4.37
	240	-8.63	-3.59	-8.63	4.67
	250	-8.18	-3.15	-8.18	3.94
	260	-7.92	-3.96	-7.92	5.56
nPB	220	-10.38	-4.05	-10.38	5.09
	230	-8.78	-4.27	-8.78	5.94
	240	-6.95	-4.84	-6.95	7.51
	250	-6.63	-4.20	-6.63	6.37
	260	-6.77	-4.33	-6.77	6.58

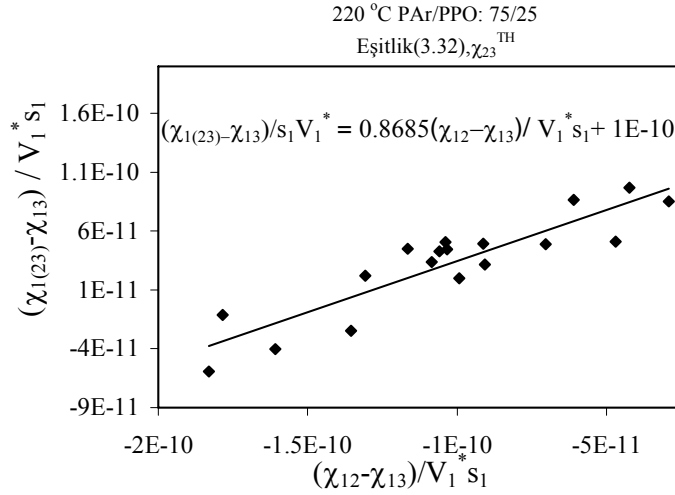
χ_{23} , PAr/PPO: 75/25					
Çözücü	$t(^{\circ}\text{C})$	χ_{23}^T		χ_{23}^{TH}	
		$\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^* s_1}\right) \cdot 10^{11}$	$\left(\frac{\chi_{23}^A}{V_2^* s_1}\right) \cdot 10^{10}$	$\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^* s_1}\right) \cdot 10^{11}$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{s_1 V_1^*}\right) \cdot 10^{11}$
IPB	220	-9.12	-3.80	-9.12	4.93
	230	-8.68	-3.82	-8.68	5.09
	240	-7.86	-3.99	-7.86	5.64
	250	-6.92	-3.91	-6.92	5.73
	260	-7.25	-3.62	-7.25	5.08
KB	220	-10.59	-3.65	-10.59	4.27
	230	-8.72	-3.48	-8.72	4.43
	240	-7.93	-3.87	-7.93	5.38
	250	-7.44	-3.04	-7.44	3.93
	260	-5.70	-3.02	-5.70	4.34

PAr/PPO: 75/25 karışımının (3.30)'a göre 220 °C'de çizilmiş doğruya örnek olarak Şekil 6.18 (a) ve 220-260 °C'dekine örnek olarak 6.18 (b) verildi.

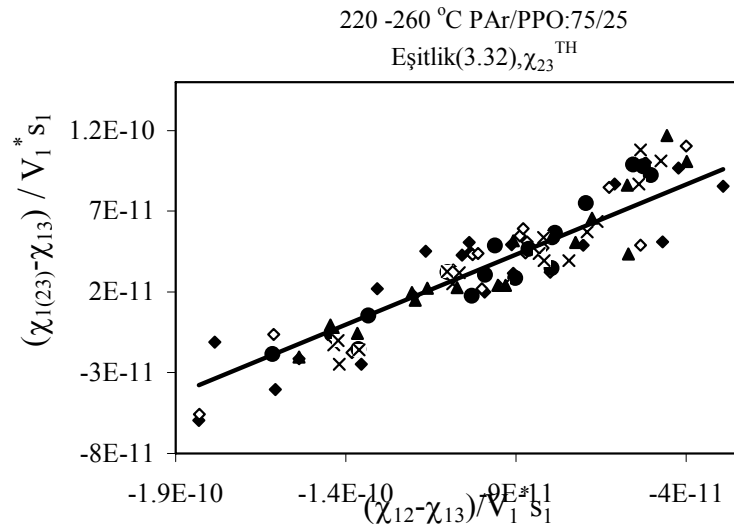


Şekil 6.18 PAr/PPO: 75/25 karışımının (3.30)'a göre (a) 220°C'de ve (b) 220-260 °C aralığında χ_{23}^T değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO:75/25 karışımının (3.32)'ye göre çizilmiş doğruya örnek olarak Şekil 6.19 ve 6.20 çizildi.



Şekil 6.19 PAr/PPO:75/25 karışımının (3.32)'ye göre χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunmasına örnek grafik (220°C)



Şekil 6.20 PAr/PPO:75/25 karışımının (3.32)'ye göre χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunması
(◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO:75/25 karışımının çalışılan çözücülerle 220-260°C sıcaklık aralığında Desphande ve grubunun geliştirdiği (3.31)'den polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^D , 220-260°C aralığında, her bir sıcaklıkta, $(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty) / V_1^0$ ile $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty) / V_1^0$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından bulundu. Huang ve grubunun geliştirdiği (3.34)'e göre polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^H , $\left(\frac{\chi_{1(23)}^\infty}{V_1^0} \right)$ ile $\left(\frac{\phi_2 \chi_{12}^\infty + \phi_3 \chi_{13}^\infty}{V_1^0} \right)$ arasında çizilen doğrunun kesim

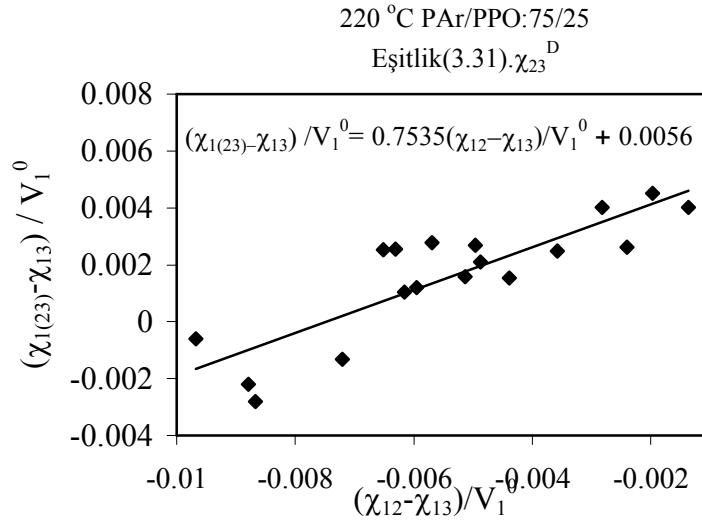
noktasından bulundu. PAr/PPO:75/25 karışımının χ_{23}^D ve χ_{23}^H parametrelerinin x-y eksenine ait veriler Çizelge 6.26’da verildi. χ_{23}^D bulunması için çizilen doğrulara örnek olarak Şekil 6.21 ve 6.22’de, χ_{23}^H bulunması için çizilen doğrulara örnek olarak Şekil 6.23 ve 6.24 verildi.

Çizelge 6.26 PAr/PPO:75/25 karışımının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260 °C’da Farooque – Deshpande (Eşitlik 3.31) ve Huang yaklaşımlarına (Eşitlik 3.34) göre polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^D ve χ_{23}^H için x ve y eksen terimlerinin değerleri

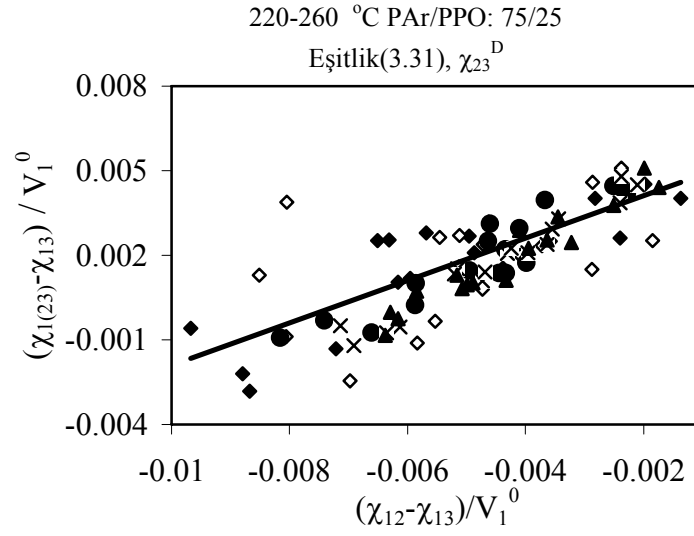
χ_{23} , PAr/PPO: 75/25					
Çözücü	t(°C)	χ_{23}^D		χ_{23}^H	
		$\left(\frac{\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\varphi_2 \chi_{12}^\infty + \varphi_3 \chi_{13}^\infty}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^\infty}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$
nBA	220	-3.58	2.49	1.83	5.31
	230	-4.05	2.34	1.42	4.87
	240	-4.33	1.37	1.62	4.18
	250	-5.15	1.53	1.11	4.05
	260	-4.89	1.03	1.39	3.76
IBA	220	-4.39	1.54	1.55	4.30
	230	-3.72	1.50	1.01	3.53
	240	-4.45	1.37	1.31	3.91
	250	-4.73	1.09	0.82	3.21
	260	-5.08	0.83	1.15	3.38
IAA	220	-2,40	2,61	1,87	5,14
	230	-2,88	2,64	1,21	4,64
	240	-3,98	1,74	1,38	4,22
	250	-3,96	2,09	0,74	3,92
	260	-4,33	1,12	1,10	3,42
O	220	-6.16	1.04	2.77	5.51
	230	-5.45	0.80	2.61	4.92
	240	-5.87	0.24	2.78	4.64
	250	-6.13	-0.54	3.01	4.16
	260	-6.38	-0.85	3.30	4.21
N	220	-5.13	1.59	3.17	6.18
	230	-4.73	1.99	2.77	6.06
	240	-4.95	1.45	2.74	5.56
	250	-4.69	1.40	2.75	5.44
	260	-4.99	0.96	2.77	5.10
D	220	-4.87	2.10	3.33	6.78
	230	-4.09	2.53	3.01	6.67
	240	-4.34	2.20	2.94	6.34
	250	-3.63	2.38	2.98	6.35

χ_{23} , PAr/PPO: 75/25					
Çözücü	$t(^{\circ}\text{C})$	χ_{23}^D		χ_{23}^H	
		$\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\varphi_2 \chi_{12}^{\infty} + \varphi_3 \chi_{13}^{\infty}}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^{\infty}}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$
	260	-3.94	2.24	2.79	6.12
UD	220	-1.37	4.02	2.46	6.86
	230	-1.84	5.09	2.20	7.80
	240	-2.28	4.19	2.05	6.87
	250	-2.40	3.87	2.02	6.56
	260	-2.51	3.77	2.07	6.53
DD	220	-1.97	4.51	2.94	8.00
	230	-2.38	4.60	2.68	7.93
	240	-2.51	4.46	2.41	7.56
	250	-2.11	4.49	2.24	7.31
	260	-1.74	4.40	2.09	6.97
TD	220	-2.83	4.02	3.40	8.20
	230	-2.86	3.88	3.16	7.83
	240	-2.37	4.39	2.87	7.91
	250	-2.37	4.79	2.74	8.18
	260	-1.99	5.09	2.43	8.07
cP	220	-8.67	-2.82	2.14	1.72
	230	-8.05	-2.45	1.41	1.17
cH	220	-7.21	-1.32	3.32	3.98
	230	-6.98	-0.89	2.66	3.69
	240	-6.61	-0.74	2.19	3.27
	250	-6.36	-0.74	1.86	2.87
	260	-6.16	-0.25	1.28	2.72
THF	220	-8.79	-2.20	0.82	1.04
	230	-8.06	-1.12	0.45	1.55
	240	-8.16	-0.93	0.13	1.45
	250	-6.91	-1.20	-0.18	0.52
	260	-6,30	-0,03	-0,93	0,78
DO	220	-5,95	1.19	1.35	4.18
	230	-5.84	1.29	0.92	3.82
	240	-5.86	1.01	0.66	3.29
	250	-5.20	1.34	0.45	3.22
	260	-5.17	1.30	-0.05	2.68
B	220	-9.68	-0.60	1.19	3.26
	230	-8.51	-0.34	0.64	2.65
	240	-7.41	-0.33	0.26	1.97
	250	-7.14	-0.50	-0.16	1.31
	260	-5.85	0.72	-0.75	1.59
EB	220	-6.51	2.52	1.06	5.38
	230	-5.53	2.39	1.08	5.00

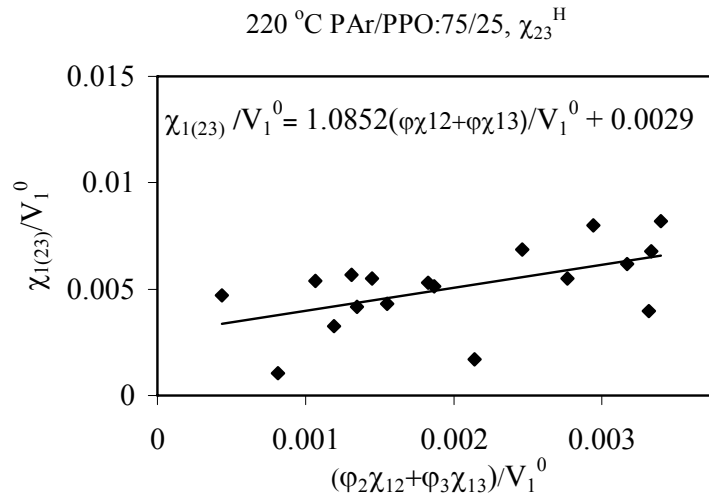
χ_{23} , PAr/PPO: 75/25					
Çözücü	$t(^{\circ}\text{C})$	χ_{23}^D		χ_{23}^H	
		$\left(\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty}}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\varphi_2 \chi_{12}^{\infty} + \varphi_3 \chi_{13}^{\infty}}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$	$\left(\frac{\chi_{1(23)}^{\infty}}{V_1^0}\right) \cdot 10^3$
	240	-4.63	2.51	0.52	4.30
	250	-4.31	2.07	1.21	4.48
	260	-4.10	2.88	0.16	4.17
nPB	220	-5.69	2.79	1.31	5.66
	230	-4.72	3.19	1.25	5.74
	240	-3.67	3.96	0.58	5.55
	250	-3.44	3.30	0.69	4.94
	260	-3.45	3.36	0.67	4.97
IPB	220	-4.96	2.68	1.45	5.49
	230	-4.62	2.71	1.29	5.28
	240	-4.10	2.95	1.00	5.08
	250	-3.55	2.94	0.74	4.66
	260	-3.63	2.55	0.87	4.42
KB	220	-6.31	2.55	0.43	4.72
	230	-5.13	2.61	0.51	4.53
	240	-4.60	3.12	-0.24	4.15
	250	-4.25	2.24	0.26	3.67
	260	-3.22	2.45	0.48	3.82



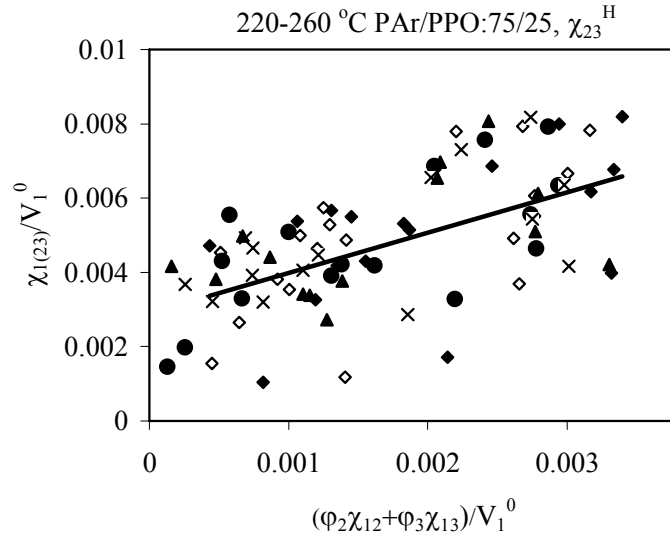
Şekil 6.21 PAr/PPO:75/25 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)



Şekil 6.22 PAr/PPO:75/25 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunması
(◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)



Şekil 6.23 PAr/PPO:75/25 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasına bir örnek
(220 °C)



Şekil 6.24 PAr/PPO:75/25 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunması (◆:220, ◇:230, ●:240, x:250, ▲:260 °C)

PAr/PPO:75/25 karışımının çalışılan çözücülerle Al-Saigh ve Munk grubunun geliştirdiği

(3.33)'den 220-260°C aralığında her bir sıcaklıkta, $\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,b}^o}{v_b V_{g,3}^o} \right) \right]$

ile, $\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^o}{v_3 V_{g,3}^o} \right) \right]$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından (χ_{23}^M) etkileşim

parametresi bulundu. Etxeberria ve grubunun geliştirdiği (3.35)'den 220-260°C aralığında her

bir sıcaklıkta, $\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^o}{v_b} \right) \right]$ ile, $\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \left[\varphi_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^o}{v_2} \right) + \varphi_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^o}{v_3} \right) \right]$ değerleri arasında

çizilen grafiğin kesim noktasından (χ_{23}^E) polimer-polimer etkileşim parametresi bulundu. Bu

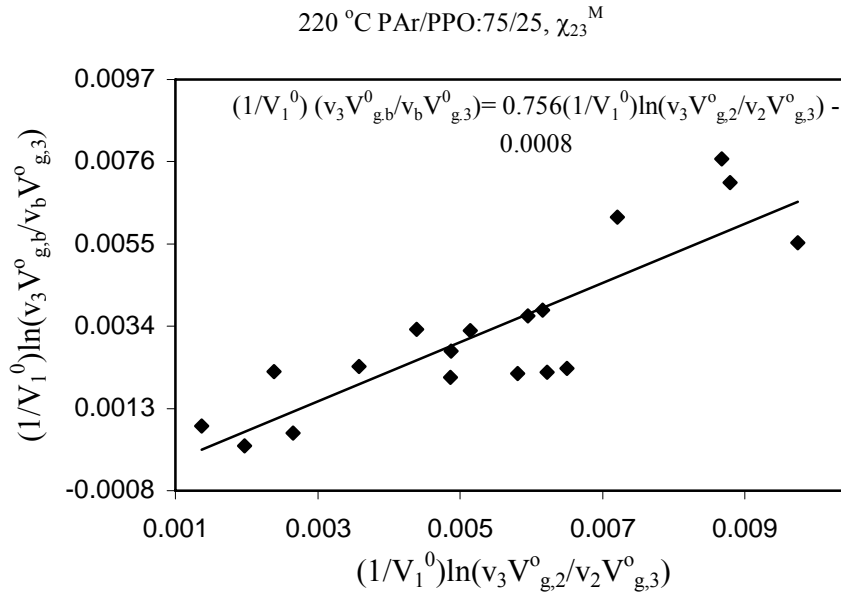
terimlerin değerleri Çizelge 6.27'de verildi. (χ_{23}^M) için Şekil 6.25 ve 6.26'daki, (χ_{23}^E) için Şekil 6.27 ve 6.28'deki doğrular verildi.

Çizelge 6.27 PAr/PPO:75/25 karışımının nBA, IBA, IAA, O, N, D, UD, DD, TD, c-P, c-H, THF, DO, B, EB, nPB, IPB ve KB ile 220-260 °C'da Al-Saigh ve Munk (Eşitlik 3.33) ve Etxeberria (Eşitlik 3.35) yöntemlerine göre hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^M ve χ_{23}^E bulunmasında kullanılan terimlerin değerleri

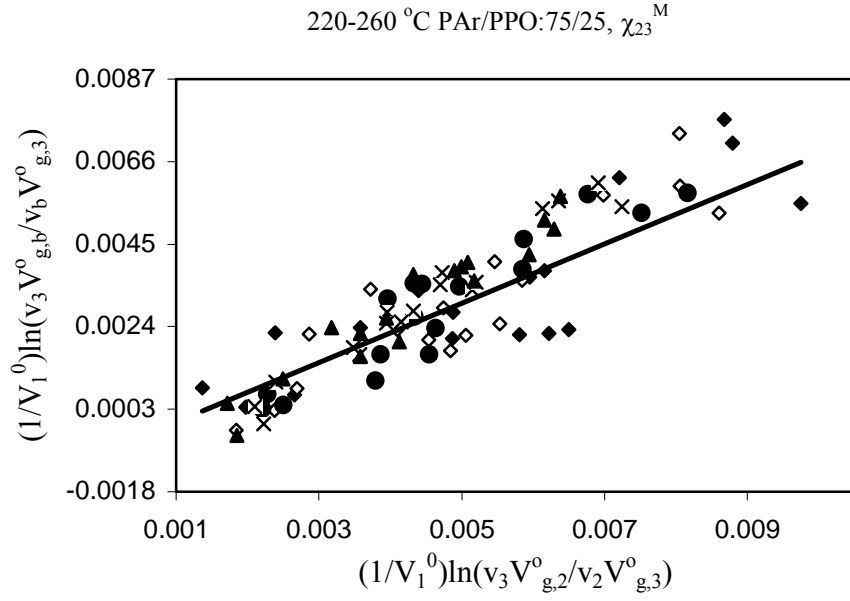
$\chi_{23}, \text{PAr/PPO:75/25}$					
Çözücü	$t(^{\circ}\text{C})$	χ_{23}^M		χ_{23}^E	
		$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^o}{v_3 V_{g,3}^o} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,b}^o}{v_b V_{g,3}^o} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \left[\varnothing_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^o}{v_2} \right) + \varnothing_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^o}{v_3} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^o}{v_b} \right) \right] \cdot 10^3$
nBA	220	3.58	2.37	8.70	10.08
	230	4.05	2.53	7.88	9.29
	240	4.33	3.50	6.52	8.82
	250	5.15	3.33	5.94	7.86
	260	4.89	3.83	4.63	7.11
IBA	220	4.39	3.33	6.70	8.82
	230	3.72	3.36	6.15	8.48
	240	4.45	3.49	4.82	7.08
	250	4.73	3.78	4.33	6.80
	260	5.08	4.03	3.06	5.69
IAA	220	2.39	2.24	8.89	10.47
	230	2.86	2.21	8.33	9.74
	240	3.97	3.11	7.01	9.03
	250	3.95	2.76	6.59	8.26
	260	4.32	3.73	5.22	7.76
O	220	6.16	3.82	5.04	7.16
	230	5.46	4.06	4.24	6.80
	240	5.87	4.63	3.18	6.19
	250	6.13	5.40	2.10	5.82
	260	6.38	5.71	1.00	4.95
N	220	5.14	3.28	5.82	7.69
	230	4.75	2.88	5.28	6.85
	240	4.96	3.42	4.41	6.46
	250	4.70	3.47	3.56	5.73
	260	5.00	3.92	2.74	5.28
D	220	4.87	2.76	6.59	8.01
	230	4.09	2.33	5.96	7.16
	240	4.34	2.65	5.12	6.58
	250	3.94	2.49	4.32	5.72
	260	3.94	2.62	3.62	5.15
UD	220	1.37	0.85	8.31	8.78
	230	1.85	-0.23	7.60	6.87
	240	2.29	0.67	6.85	6.89
	250	2.40	0.99	6.02	6.34

χ_{23} , PAI/PPO:75/25					
Çözücü	$t(^{\circ}\text{C})$	χ_{23}^M		χ_{23}^E	
		$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^o}{v_3 V_{g,3}^o} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,b}^o}{v_b V_{g,3}^o} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \left[\phi_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^o}{v_2} \right) + \phi_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^o}{v_3} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left[\left(\frac{1}{V_1^o} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^o}{v_b} \right) \right] \cdot 10^3$
	260	2.49	1.07	5.18	5.56
DD	220	1.97	0.35	8.53	8.33
	230	2.38	0.27	7.81	7.42
	240	2.51	0.41	7.16	6.87
	250	2.11	0.37	6.46	6.26
	260	1.72	0.44	5.82	5.79
TD	220	2.66	0.67	8.87	8.80
	230	2.70	0.82	8.11	8.19
	240	2.21	0.31	7.48	7.18
	250	2.22	-0.08	6.73	6.04
	260	1.85	-0.37	6.20	5.33
cP	220	8.67	7.67	3.57	8.85
	230	8.04	7.31	2.75	7.84
cH	220	7.21	6.18	5.76	9.96
	230	6.98	5.76	5.20	9.04
	240	6.76	5.76	4.39	8.29
	250	6.36	5.60	3.71	7.56
	260	6,16	5,12	3,17	6,59
THF	220	8,79	7,06	10,89	15,53
	230	8,06	5,98	9,46	13,21
	240	8,16	5,79	8,03	11,57
	250	6,91	6,06	6,61	10,77
	260	6,30	4,89	5,52	8,67
DO	220	5,96	3,67	14,62	16,65
	230	5,84	3,57	13,32	15,28
	240	5,86	3,85	11,94	14,18
	250	5,20	3,53	10,60	12,70
	260	5,17	3,56	9,63	11,77
B	220	9,75	5,53	10,94	13,79
	230	8,60	5,29	9,98	12,90
	240	7,51	5,29	8,91	12,13
	250	7,24	5,46	7,93	11,40
	260	5,94	4,23	7,16	9,75
EB	220	6,50	2,33	13,35	13,89
	230	5,53	2,47	11,99	12,93
	240	4,64	2,36	11,28	12,37
	250	4,33	2,81	9,39	11,00
	260	4,12	2,01	9,31	10,19
nPB	220	5,81	2,19	13,38	13,97

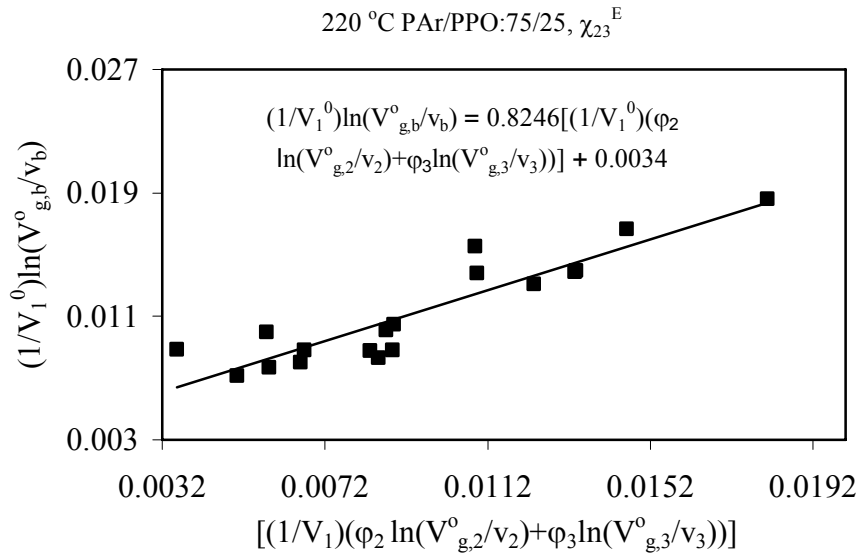
χ_{23} , PAr/PPO:75/25					
Çözücü	$t(^{\circ}\text{C})$	χ_{23}^M		χ_{23}^E	
		$\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^0}{v_3 V_{g,3}^0} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,b}^0}{v_b V_{g,3}^0} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \left[\varphi_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^0}{v_2} \right) + \varphi_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^0}{v_3} \right) \right] \cdot 10^3$	$\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^0}{v_b} \right) \right] \cdot 10^3$
Çözücü	230	4.85	1.79	12.15	12.61
	240	3.80	1.03	11.62	11.60
	250	3.57	1.69	10.37	11.07
	260	3.58	1.64	9.31	9.97
	IPB	220	4.87	2.09	12.34
IPB	230	4.54	2.07	11.26	12.08
	240	3.87	1.68	10.51	11.12
	250	3.49	1.86	9.55	10.46
	260	3.58	2.23	8.35	9.60
	KB	220	6.22	2.23	18.08
230		5.06	2.19	16.38	17.17
240		4.55	1.69	15.59	16.03
250		4.15	2.52	13.53	14.90
260		3.18	2.37	12.08	13.57



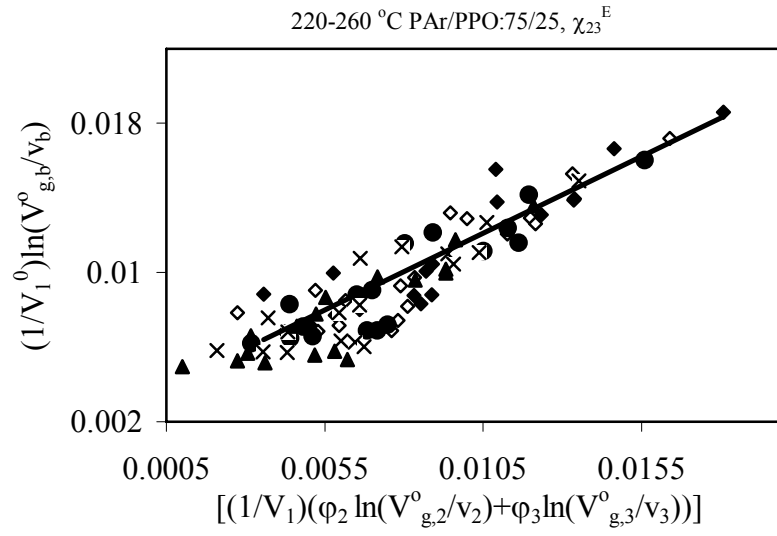
Şekil 6.25 PAr/PPO:75/25 karışımının Al-Saigh ve Munk Grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)



Şekil 6.26 PAr/PPO:75/25 karışımının Al-Saigh ve Munk Grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)



Şekil 6.27 PAr/PPO:75/25 karışımının Etzeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)



Şekil 6.28 PAr/PPO:75/25 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunmasına örnek (◆:220,◇: 230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO:75/25 karışımının çeşitli grupların geliştirdiği yöntemlere göre çizilen grafiklerin kesim noktaları ve buradan hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23} Çizelge 6.28'de verildi.

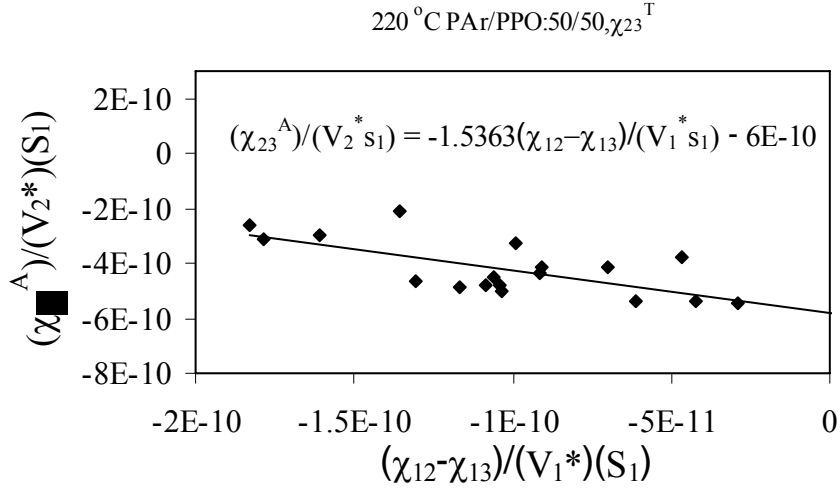
Çizelge 6.28 PAr/PPO:75/25 karışımının çeşitli grupların geliştirdiği yöntemlere göre 220-260 °C'da çizilen grafiklerin kesim noktası değerleri ve bu verilerden hesaplanan polimer-polimer

etkileşim parametreleri , χ_{23}^T , χ_{23}^{TH} , χ_{23}^D , χ_{23}^H , χ_{23}^M ve χ_{23}^E

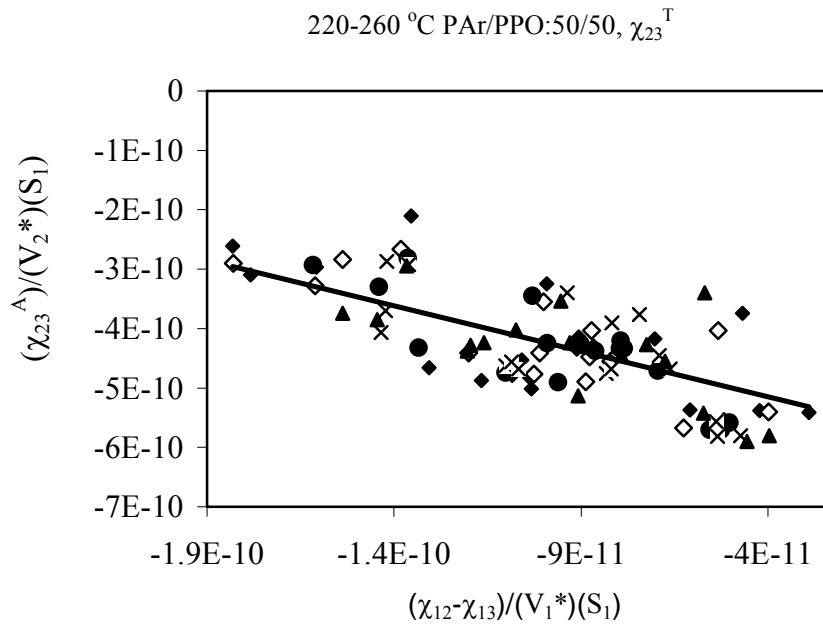
χ_{23} , (PAr/PPO: 75/25)					
$t(^{\circ}\text{C})$	220	230	240	250	260
$-\frac{\chi_{23}^T}{V_2^* s_3} \cdot 10^{10}$	6.0	7.0	7.0	8.0	7.0
χ_{23}^T	-5.26	-6.16	-6.19	-7.10	-6.24
$-\frac{\chi_{23}^{TH}}{V_2^*} \phi_2 \phi_3 \left(\frac{1}{s_3} \right) \cdot 10^{10}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
χ_{23}^{TH}	-4.56	-4.58	-4.59	-4.61	-4.62
$-\frac{\chi_{23}^D}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	5.6	6.4	6.6	6.9	6.7
χ_{23}^D	-3.20	-3.66	-3.77	-3.95	-3.83
$-\frac{\chi_{23}^H}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	2.9	2.5	3.1	2.5	2.9
χ_{23}^H	-1.66	-1.43	-1.77	-1.43	-1.66
$-\frac{\chi_{23}^M}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	0.8	1.5	1.7	2.1	1.8
χ_{23}^M	-0.46	-0.86	-0.97	-1.20	-1.03
$\frac{\chi_{23}^E}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	3.4	3.2	3.0	2.9	3.0
χ_{23}^E	1.94	1.83	1.72	1.66	1.72

Etxeberria ve grubunun geliştirdiği eşitlikten χ_{23}^E değerleri pozitif bulunurken diğer grupların geliştirdiği yöntemlere göre hesaplanan χ_{23}^T , χ_{23}^{TH} , χ_{23}^D , χ_{23}^H ve χ_{23}^M değerleri negatif bulunmuştur. Bu durumda 220-260°C sıcaklık aralığında PAr/PPO:75/25 karışımının karışabilir olduğu sonucu çıkarılabilir. Ayrıca sıcaklık arttıkça daha negatif polimer-polimer etkileşim parametrelerinin elde edilmesi, sıcaklık arttıkça PAr/PPO karışımlarının karışabilirliğinin arttığını göstermektedir.

PAr/PPO: 50/50 karışımının (3.30)'a göre çizilmiş doğrusal grafiğine örnek olarak Şekil 6.29 ve 6.30 verildi.

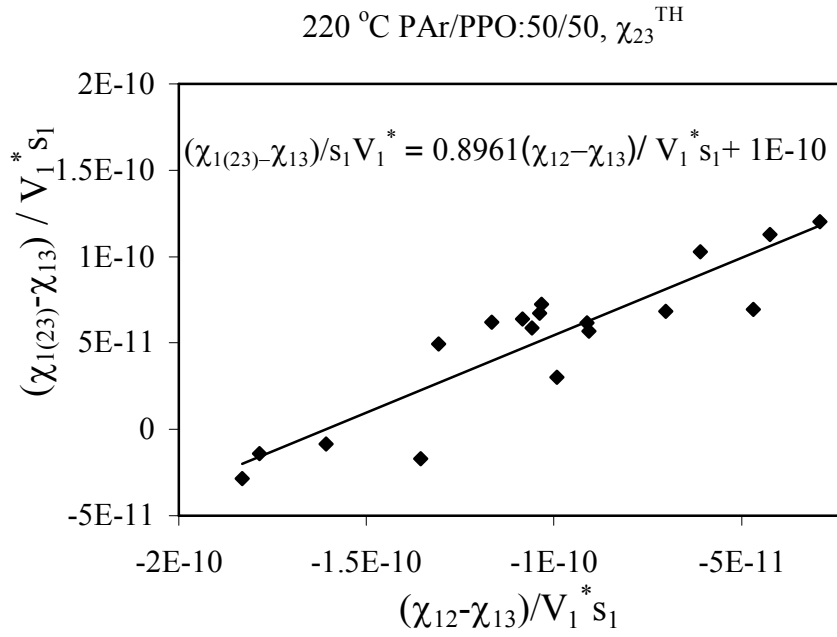


Şekil 6.29 PAr/PPO:50/50 karışımının (3.30)'den χ_{23}^T değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

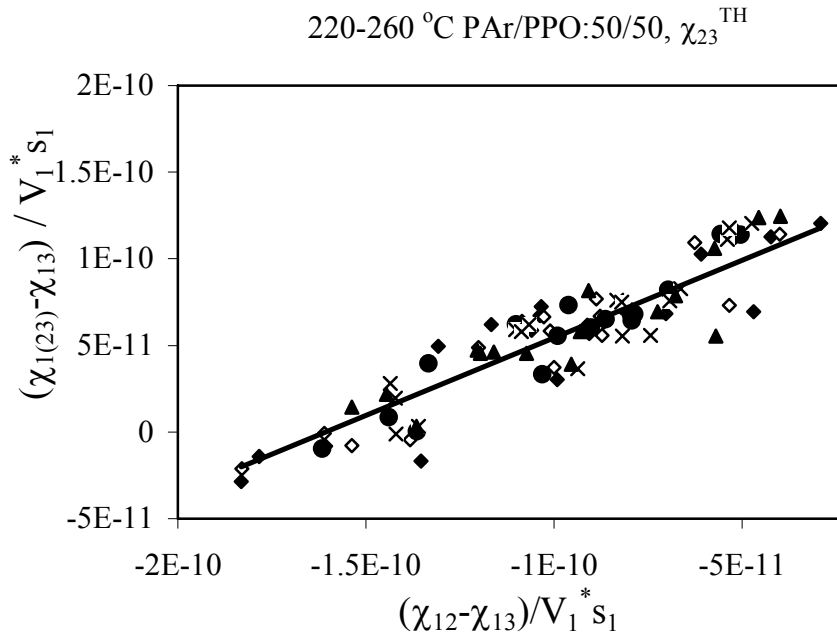


Şekil 6.30 PAr/PPO:50/50 karışımının (3.30)'dan χ_{23}^T değerlerinin bulunması
(♦:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 50/50 karışımının Prolongo ve grubunun geliştirdiği (3.32)'den çizilmiş doğrusal grafiklerine örnek olarak Şekil 6.31 ve 6.32 çizildi.

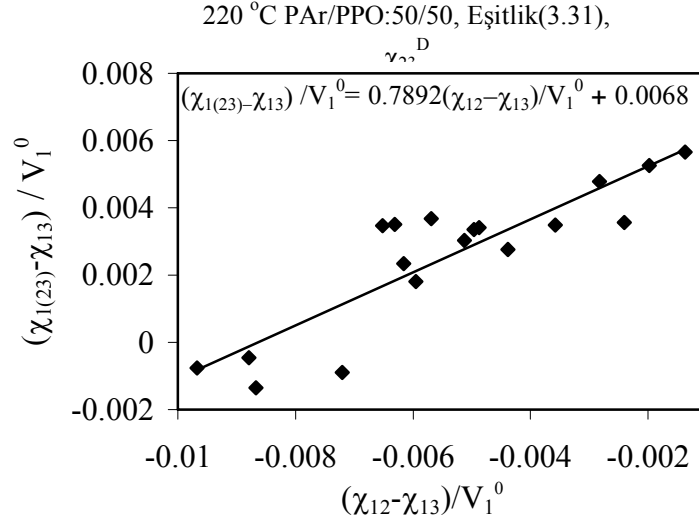


Şekil 6.31 PAr/PPO: 50/50 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

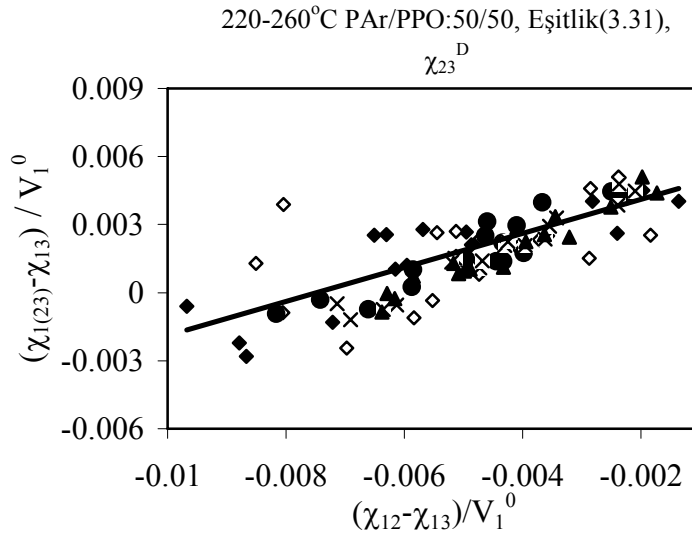


Şekil 6.32 PAr/PPO: 50/50 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 50/50 karışımının Deshpande ve grubunun geliştirdiği (3.31)'den çizilmiş doğrusal grafiklerine örnek olarak Şekil 6.33 ve 6.34 verildi.

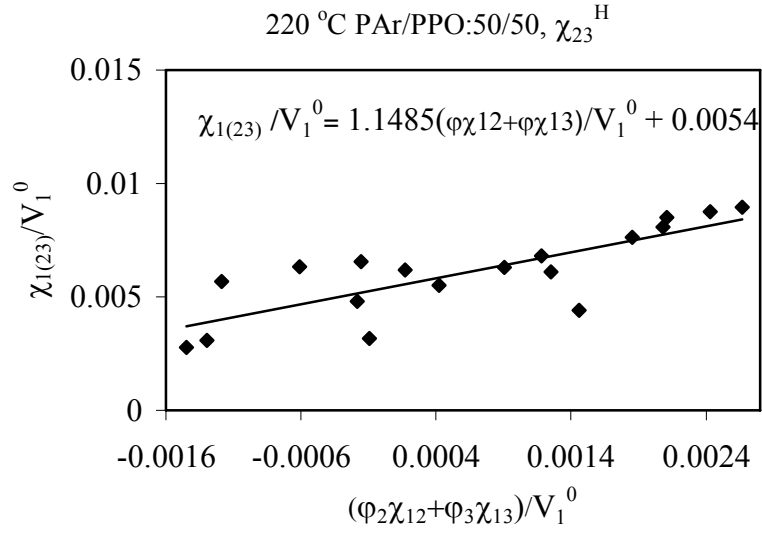


Şekil 6.33 PAr/PPO karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

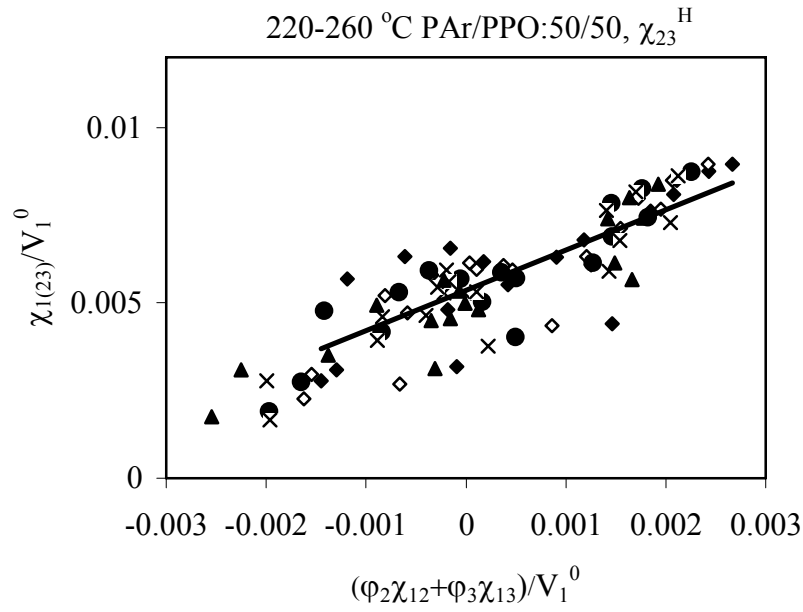


Şekil 6.34 PAr/PPO:50/50 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunması
 (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 50/50 karışımının Huang ve grubunun geliştirdiği (3.34)'e göre çizilmiş doğrusal grafiklerine örnek olarak Şekil 6.35 ve 6.36 verildi.

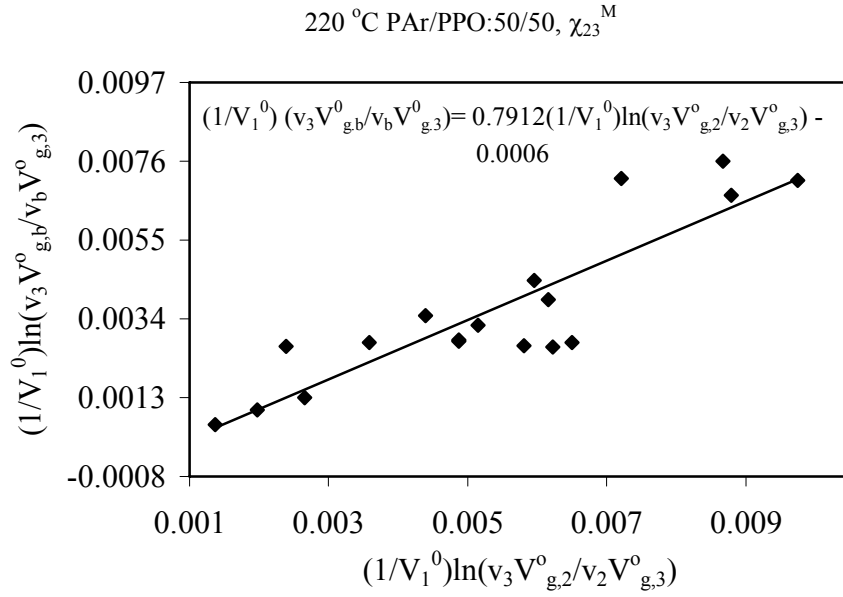


Şekil 6.35 PAr/PPO:50/50 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

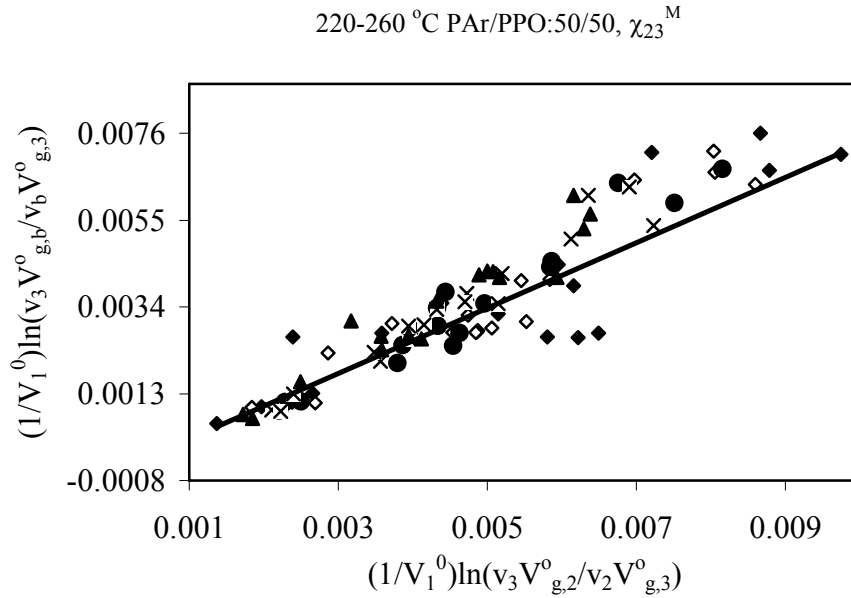


Şekil 6.36 PAr/PPO:50/50 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunması
(◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 50/50 karışımının Al-Saigh ve Munk grubunun geliştirdiği (3.33)'den çizilmiş doğrusal grafiklerine örnek olarak Şekil 6.37 ve 6.38 verildi.

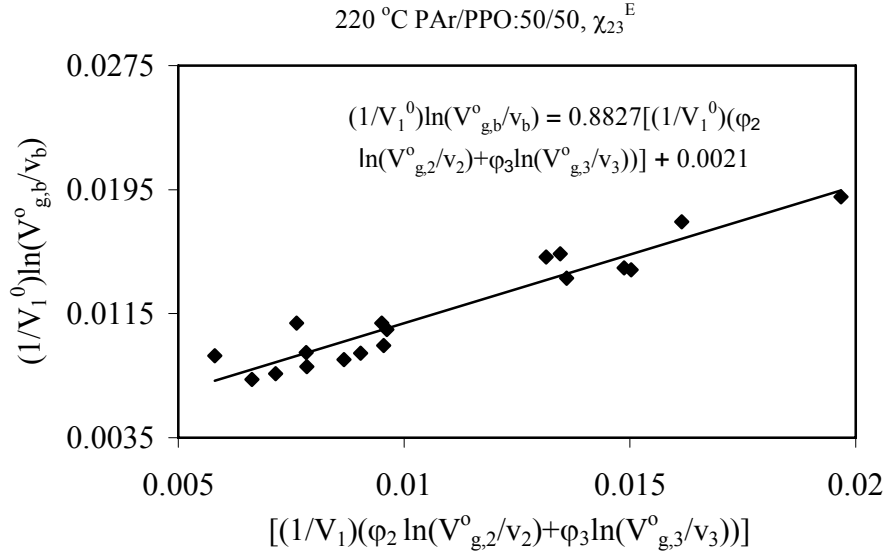


Şekil 6.37 PAr/PPO:50/50 karışımının Al-Saigh ve Munk Grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

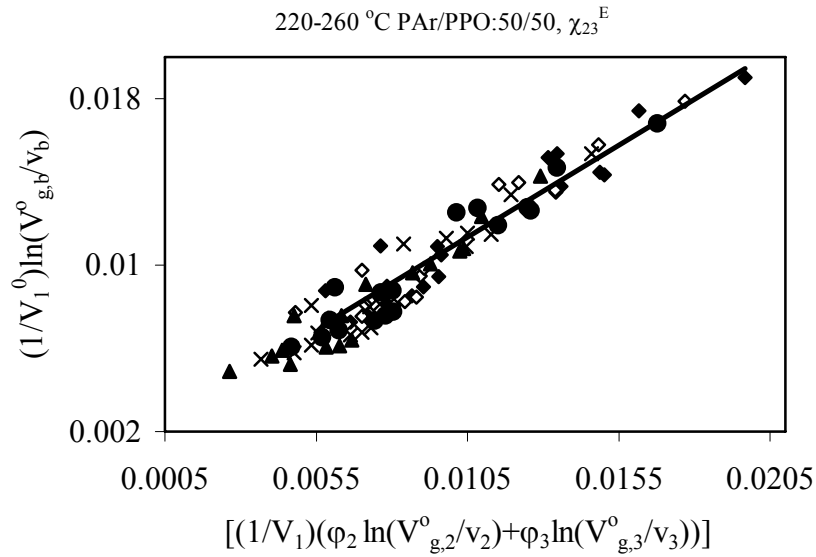


Şekil 6.38 PAr/PPO:50/50 karışımının Al-Saigh ve Munk grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 50/50 karışımının Etxeberria ve grubunun geliştirdiği (3.35)'den çizilmiş doğrusal grafiklerine örnek olarak Şekil 6.39 ve 6.40 verildi.



Şekil 6.39 PAr/PPO: 50/50 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)



Şekil 6.40 PAr/PPO:50/50 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO:50/50 karışımının çeşitli grupların geliştirdiği yöntemlere göre çizilen doğrusal grafiklerin kesim noktaları ve buradan bulunan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23} Çizelge 6.29'de verildi.

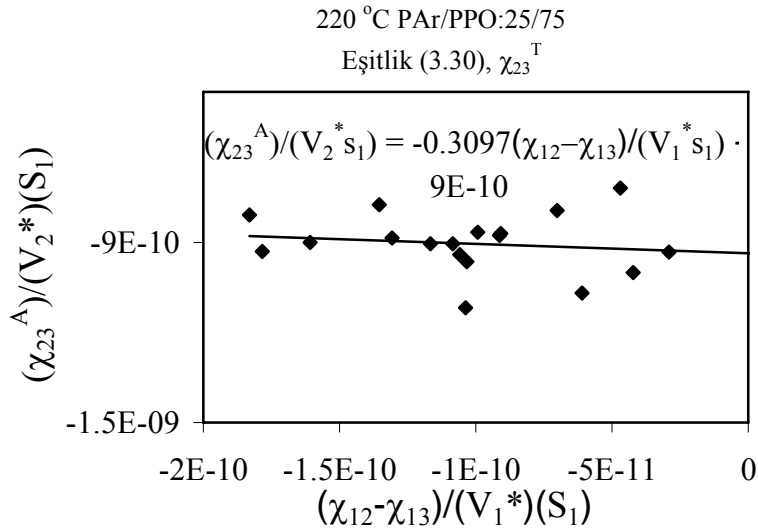
Çizelge 6.29 PAr/PPO karışımının çeşitli grupların geliştirdiği yöntemlere göre 220-260 °C sıcaklık aralığında çizilen doğruların kesim noktaları ve bulunan polimer-polimer etkileşim parametreleri , χ_{23}^T , χ_{23}^{TH} , χ_{23}^D , χ_{23}^H , χ_{23}^M ve χ_{23}^E

χ_{23} , (PAr/PPO:50/50)					
$t(^{\circ}\text{C})$	220	230	240	250	260
$-\frac{\chi_{23}^T}{V_2^* s_3} \cdot 10^{10}$	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
χ_{23}^T	-5.26	-5.28	-5.30	-5.33	-5.35
$-\frac{\chi_{23}^{TH}}{V_2^*} \phi_2 \phi_3 \left(\frac{1}{s_3} \right) \cdot 10^{10}$	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0
χ_{23}^{TH}	-3.52	-7.07	-7.10	-7.13	-3.58
$-\frac{\chi_{23}^D}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	6.8	7.4	7.6	7.6	7.3
χ_{23}^D	-3.12	-3.39	-3.49	-3.49	-3.35
$-\frac{\chi_{23}^H}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	5.4	5.2	5.3	5.2	5.1
χ_{23}^H	-2.48	-2.38	-2.43	-2.38	-2.34
$-\frac{\chi_{23}^M}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	0.6	1.1	1.4	1.4	1.0
χ_{23}^M	-0.28	-0.50	-0.64	-0.64	-0.46
$\frac{\chi_{23}^E}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	2.1	1.7	1.5	1.3	1.7
χ_{23}^E	0.96	0.78	0.69	0.60	0.78

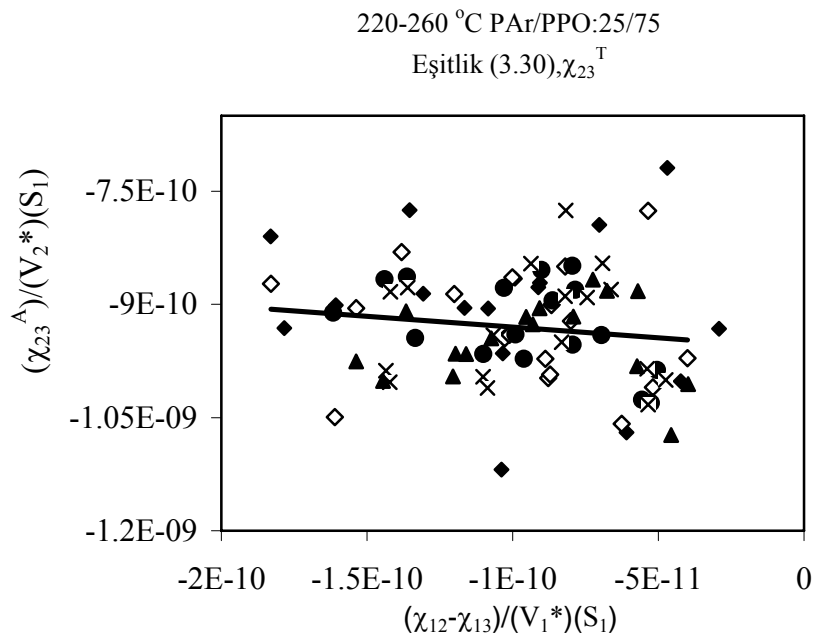
Etcheberria ve grubunun geliştirdiği χ_{23}^E değerleri pozitif, diğer grupların geliştirdiği χ_{23}^T , χ_{23}^{TH} , χ_{23}^D , χ_{23}^H ve χ_{23}^M değerleri negatif bulunmuştur. Bu sonuçlar, 220-260°C sıcaklık aralığında PAr/PPO:50/50 karışımının karışabilir olduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça

daha negatif polimer-polimer etkileşim parametrelerinin elde edilmesi sıcaklığın PA_r/PPO karışımlarının karışabilirliklerine pozitif etki etmektedir.

PA_r/PPO: 25/75 karışımının (3.30)'dan çizilmiş doğrusal grafiğine örnek olarak Şekil 6.41 ve 6.42 verildi.

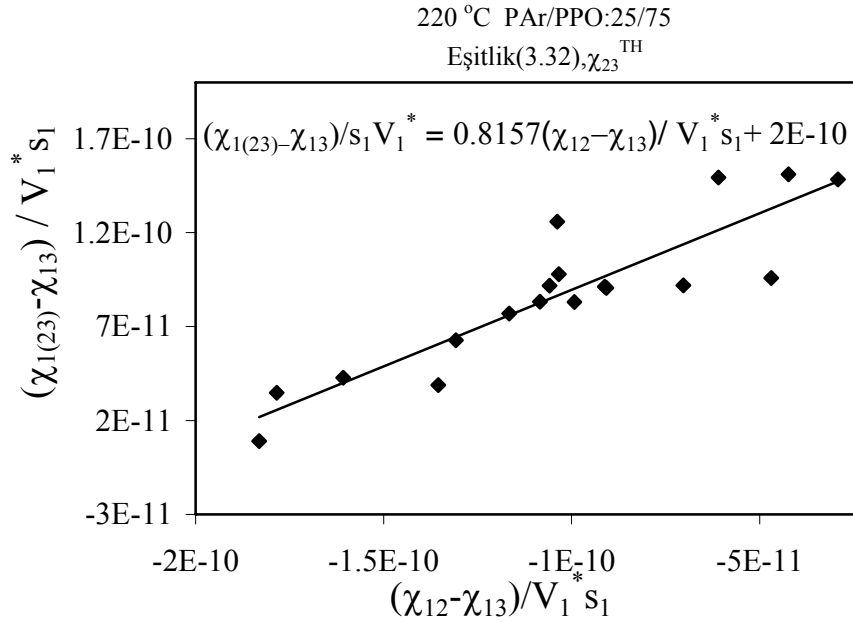


Şekil 6.41 PA_r/PPO: 25/75 karışımının (3.30)'dan χ_{23}^T değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

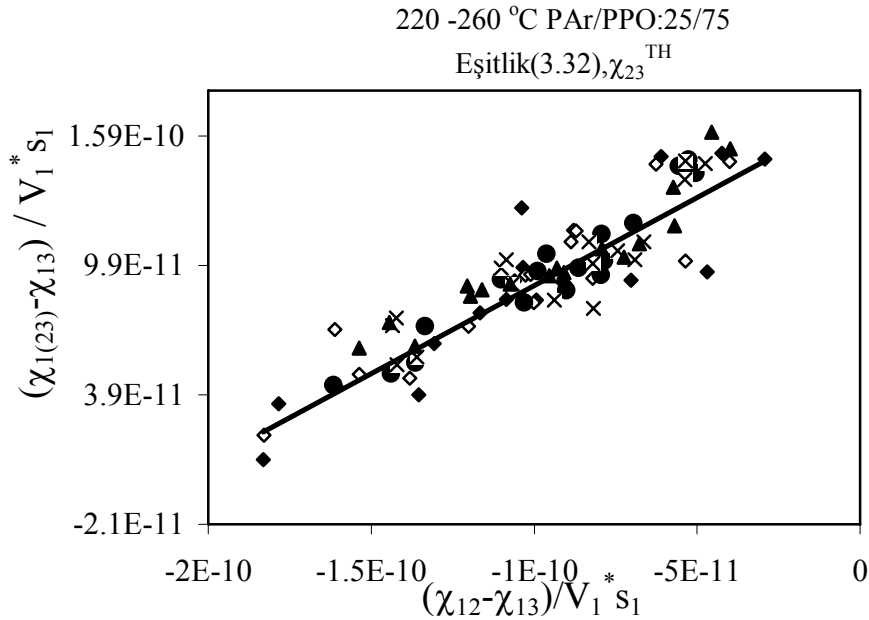


Şekil 6.42 PA_r/PPO: 25/75 karışımının (3.30)'dan χ_{23}^T değerlerinin bulunması
(◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 25/75 karışımının Prolongo ve grubunun geliştirdiği (3.32)'den çizilmiş doğrusal grafiğine örnek olarak Şekil 6.43 ve 6.44 verildi.

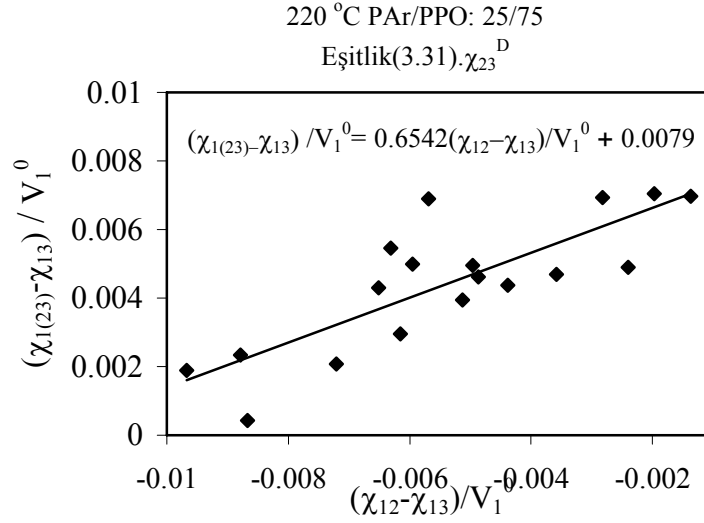


Şekil 6.43 PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

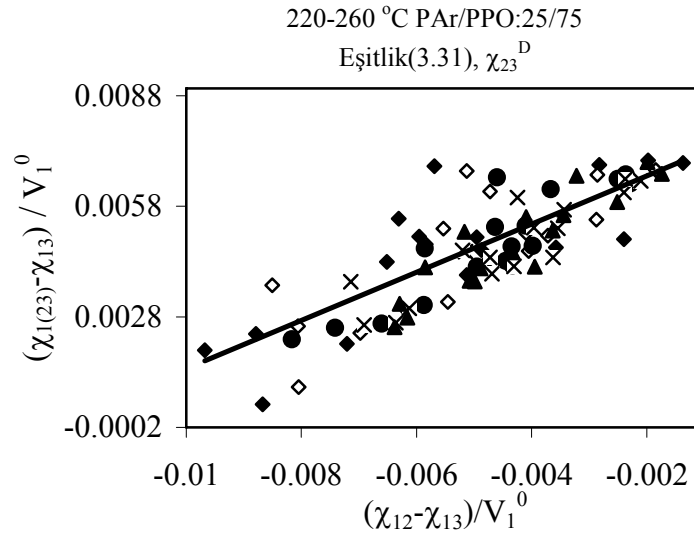


Şekil 6.44 PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.32)'den χ_{23}^{TH} değerlerinin bulunması
(◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 25/75 karışımının Deshpande ve grubunun geliştirdiği (3.31)'den çizilmiş doğrusal grafiğine örnek olarak Şekil 6.45 ve 6.46 verildi.

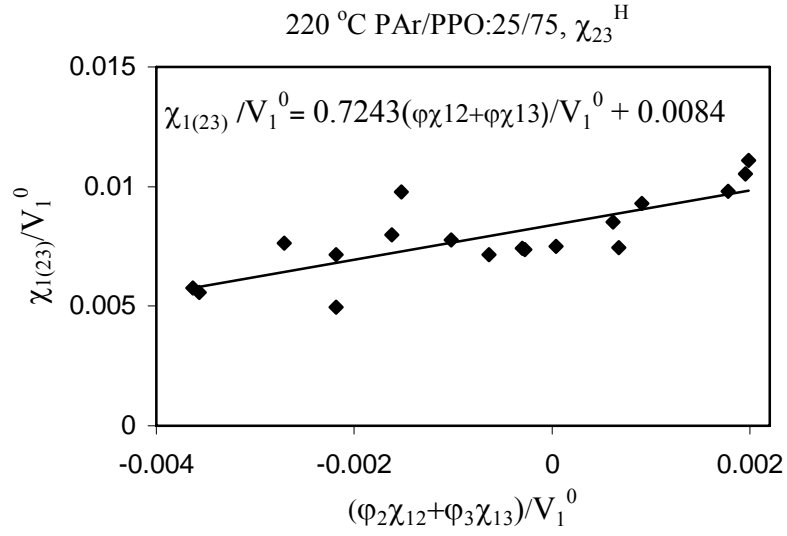


Şekil 6.45 PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

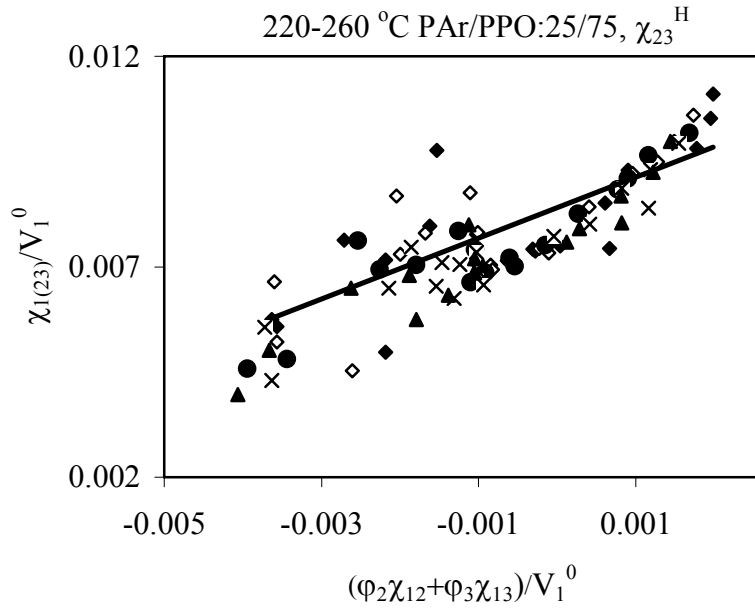


Şekil 6.46 PAr/PPO:25/75 karışımının (3.31)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunması
(◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 25/75 karışımının Huang ve grubunun geliştirdiği (3.34)'den çizilmiş doğrusal grafiğine örnek olarak Şekil 6.47ve 6.48 verildi.

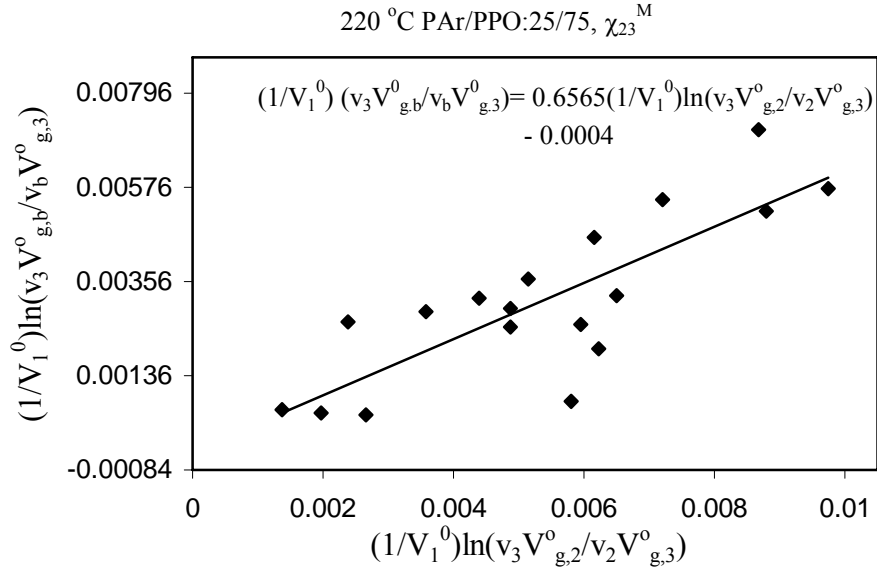


Şekil 6.47 PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

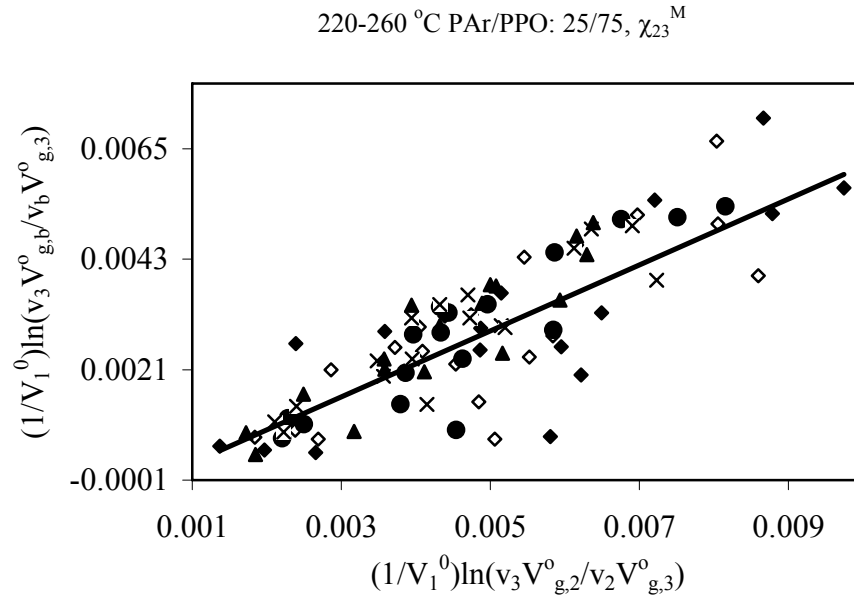


Şekil 6.48 PAr/PPO: 25/75 karışımının (3.34)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasına örnek grafik (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 25/75 karışımının Al-Saigh ve Munk grubunun geliştirdiği (3.33)'den çizilmiş doğrusal grafiğine örnek olarak Şekil 6.49 ve 6.50 verildi.

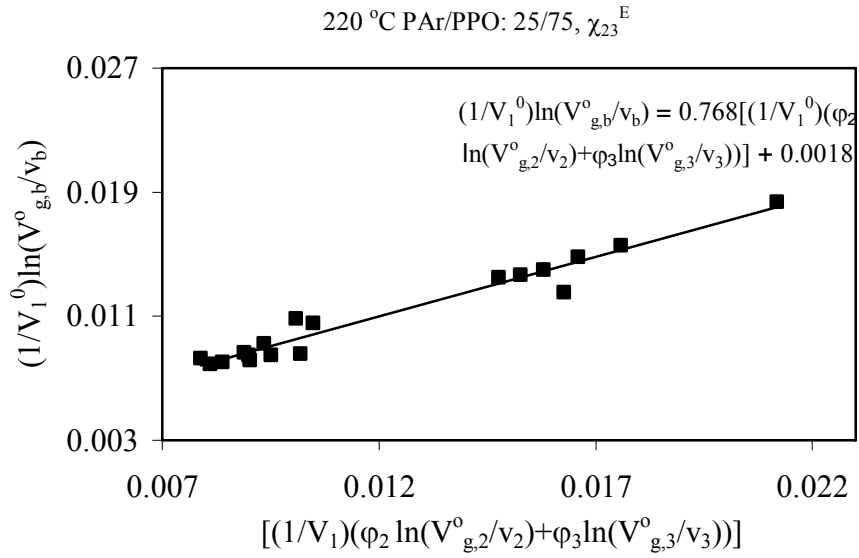


Şekil 6.49 PAr/PPO: 25/75 karışımının Al-Saigh ve Munk grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)

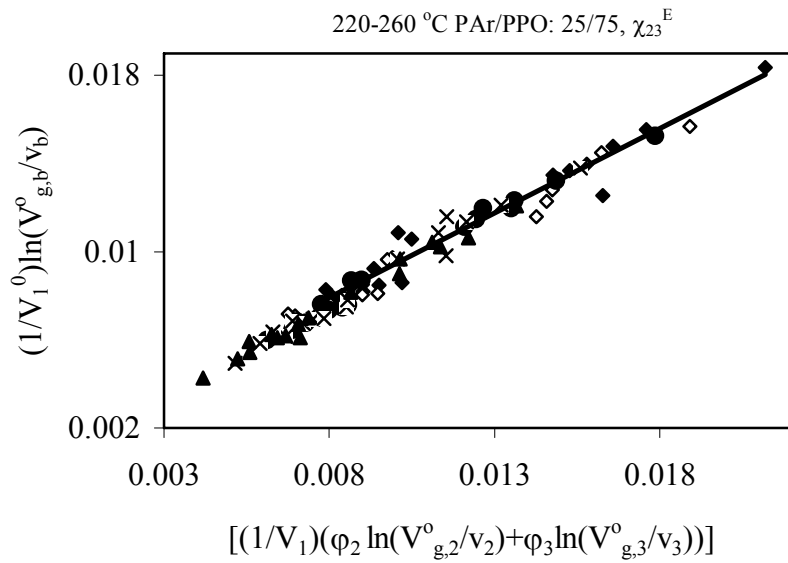


Şekil 6.50 PAr/PPO: 25/75 karışımının Al-Saigh ve Munk grubunun yöntemine (Eşitlik 3.33) göre χ_{23}^M değerlerinin bulunmasına örnek grafik (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 25/75 karışımının Etxeberria ve grubunun geliştirdiği (3.35)'den çizilmiş doğrusal grafiğine örnek olarak Şekil 6.51 ve 6.52 verildi.



Şekil 6.51 PAr/PPO: 25/75 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunmasına bir örnek (220°C)



Şekil 6.52 PAr/PPO: 25/75 karışımının Etxeberria ve grubunun yöntemine (Eşitlik 3.35) göre χ_{23}^E değerlerinin bulunması (◆:220,◇:230,●:240,x:250,▲:260 °C)

PAr/PPO: 25/75 karışımının çeşitli grupların geliştirdiği yöntemlere göre çizilen doğruların kesim noktaları ve buradan hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23} Çizelge 6.30'da verildi.

Çizelge 6.30 PAr/PPO:25/75 karışımının 220-260 °C sıcaklık aralığında çeşitli grupların geliştirdiği yöntemlere göre çizilen doğruların kesim noktası değerleri ve bulunan polimer-polimer etkileşim parametreleri , χ_{23}^T , χ_{23}^{TH} , χ_{23}^D , χ_{23}^H , χ_{23}^M ve χ_{23}^E

χ_{23} , PAr/PPO:25/75					
$t(^{\circ}\text{C})$	220	230	240	250	260
$-\frac{\chi_{23}^T}{V_2^* s_3} \cdot 10^{10}$	9.0	10.0	10.0	9.0	9.0
χ_{23}^T	-7.89	-8.80	-8.84	-7.99	-8.02
$-\frac{\chi_{23}^{TH}}{V_2^*} \phi_2 \phi_3 \left(\frac{1}{s_3} \right) \cdot 10^{10}$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
χ_{23}^{TH}	-9.59	-9.63	-9.67	-9.71	-9.75
$-\frac{\chi_{23}^D}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	7.9	7.9	8.3	7.9	8.5
χ_{23}^D	-5.16	-5.16	-5.42	-5.16	-5.55
$-\frac{\chi_{23}^H}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	8.4	8.4	8.2	8.0	8.0
χ_{23}^H	-5.48	-5.48	-5.35	-5.22	-5.22
$-\frac{\chi_{23}^M}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	0.4	0.6	1.0	0.5	0.9
χ_{23}^M	-0.26	-0.39	-0.65	-0.33	-0.59
$\frac{\chi_{23}^E}{V_2^o} \phi_2 \phi_3 \cdot 10^3$	1.8	1.7	1.0	0.5	0.9
χ_{23}^E	1.17	1.11	0.65	0.33	0.59

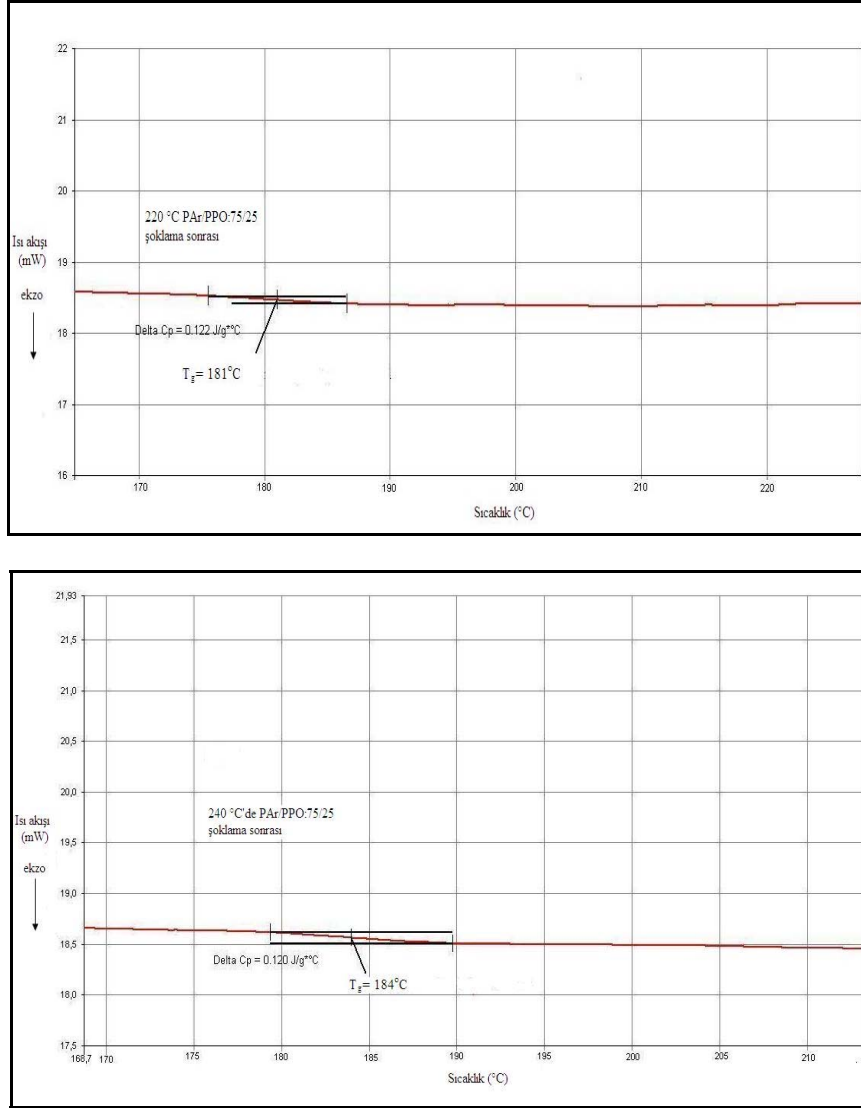
PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının 220-260°C aralığında Extreberria ve grubu dışındaki grupların geliştirdikleri yaklaşımlara göre hesaplanan χ_{23} değerlerinin negatif çıkması bu sıcaklık aralığında bu karışımların hazırlanan oranlarda karışabilir olduğunu göstermektedir.

Karışımların TGK diyagramlarından ve χ_{23} sonuçlarına göre karışabilir olmasının ikinci tarama DTK sonuçlarını desteklemiyor olması her iki yöntem için hazırlanan örneklerin

hazırlanma şartlarının farklılığından olacağı düşünöldü. Bunun için PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 oranlarında hazırlanan karışımlar 220 ve 240 °C'ye kadar ısıtıldı, bu sıcaklıkta 10 dak beletildi ve aniden sıvı azotta şoklama (quenching) işlemine tabi tutuldu. Bu işlemde hemen sonra bu örneklerin Bölüm 5.2.2.1'de anlatıldığı şekilde Perkin Elmer DTK'de birinci tarama termogramları alındı ve sonuçlar Çizelge 6.31'de ve Şekil 6.53'de verildi.

Çizelge 6.31 PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının 220 ve 240 °C'lerde sıvı azotta şoklanarak alınan birinci tarama DTK sonuçları

Örnekler	T_g (°C)		Δc_p (J/gK)	
	220 °C	240°C	220 °C	240°C
PPO	216	216	0.26	0.26
PAr	186	186	0.17	0.17
PAr/PPO:75/25	181	184	0.12	0.12
PAr/PPO:50/50	185	188	0.11	0.11
PAr/PPO:25/75	192	205	0.16	0.10



Şekil 6.53 PAr/PPO:75/25 karışımının 220 ve 240 °C’de sıvı azotta şoklandıktan sonra alınan DTK termogramları

Bu sonuçlara göre DTK termogramlarında tek T_g gözlenmesi bu polimer karışımlarının yüksek sıcaklıklarda karışabildiğini göstermektedir.

220-260°C sıcaklık aralığında PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının karışabilir olduğunu gözlemek için, her iki polimerin kırılma indislerinin farklılığından yararlanarak bu sıcaklık aralığında polarize ışık mikroskopunda sıcaklık-faz geçişi davranışları izlendi. Bu sıcaklık aralığında homojen faz görülmesi bu polimerlerin bu sıcaklık aralığında uyumlu olduğunu göstermiştir.

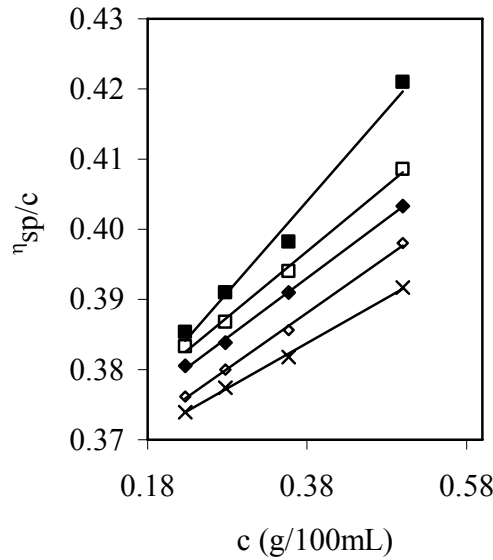
6.4 PAr/PPO Karışımlarının Karışabilirliklerinin Viskozite Yöntemi ile İncelenmesi

Polimerlerin viskozite ölçümleri Bölüm 5.2.2.8 anlatıldığı şekilde 70 °C’de DO’da yapıldı ve sonuçlar kloroformda yapılmış viskozite sonuçlarıyla karşılaştırıldı (Çakar vd, 2007).

PAr, PPO ve PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının DO çözücüsü içinde 70 °C’de yapılan viskozite ölçümlerine ait veriler Çizelge 6.32’de ve Şekil 6.54’de, PAr, PPO ve PAr/PPO:80/20, 60/40, 50/50, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroform da 30°C’de yapılan viskozite ölçümlerine ait veriler Çizelge 6.33’de ve Şekil 6.55’de verildi.

Çizelge 6.32 PAr/PPO:100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 karışımlarının DO’da 70 °C’de deneysel viskozite değerleri

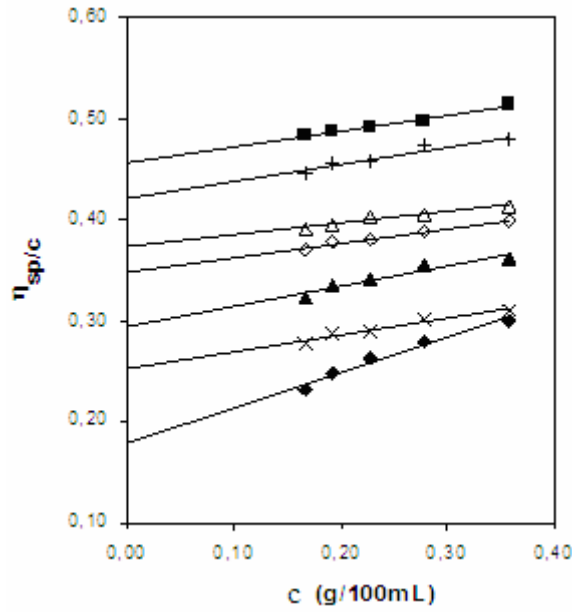
PAr/PPO	b_m^{den} (cm ⁶ /g ²)	$[\eta]_m^{den}$ (cm ³ /g)	k_H	r^2
100/0	0.1304	0.3545	1.0378	0.9850
75/25	0.0939	0.3612	0.7197	0.9961
50/50	0.0848	0.3608	0.6514	0.9984
25/75	0.0706	0.3603	0.5438	0.9998
0/100	0.0646	0.3592	0.5007	0.9983



Şekil 6.54 PAr/PPO karışımlarının DO’da 70 °C’de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, PAr/PPO:100/0 (■), 75/25(□), 50/50 (◆), 25/75 (◇), 0/100 (x)

Çizelge 6.33. PAr/PPO:100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100 karışımlarının kloroformda, 30 °C’de deneysel viskozite değerleri

PAr/PPO	b_m^{den} (cm ⁶ /g ²)	$[\eta]_m^{den}$ (cm ³ /g)	k_H	r^2
100/0	0.1559	0.4561	0.749	0.9851
80/20	0.1671	0.4213	0.941	0.9099
60/40	0.1162	0.3726	0.837	0.9357
50/50	0.1420	0.3483	1.171	0,9844
40/60	0.1958	0.2947	2.255	0.9171
20/80	0.1652	0.2526	2.589	0.9685
0/100	0.3462	0.1795	10.745	0.9786



Şekil 6.55 PAr/PPO karışımlarının kloroformda, 30 °C’de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, PAr/PPO:100/0 (■), 80/20 (+), 60/40 (Δ), 50/50 (◇), 40/60 (▲), 20/80 (x) ve 0/100 (◆)

Hazırlanan karışımların 70 °C’deki viskozite verilerinden çeşitli grupların önerdiği yaklaşımlara göre hesaplanmış polimer-polimer karışımlarının viskozimetrik etkileşim kriterleri Çizelge 6.34 ve 30 °C’deki verilerden hesaplanmış viskozimetrik etkileşim kriterleri Çizelge 6.35’de verildi.

Çizelge 6.34 PAr/PPO:75/25, 50/50 ve 25/75 karışımlarının DO'da 70 °C'deki viskozite değerlerinden bulunan karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'$), Garcia vd. ($\Delta b''$ ve $\Delta[\eta]$), Sun vd. (α^s), Jiang vd. (Δk)

PAr/PPO	Δb (cm ⁶ /g ²)	$\Delta b'$ (cm ⁶ /g ²)	$\Delta b''$ (cm ⁶ /g ²)	$\Delta[\eta]$ (cm ³ /g)	α^s	Δk
75/25	-0.0179	-0.0200	0.0165	0.0055	-0.0004	-0.0010
50/50	-0.0098	-0.0127	0.0360	0.0040	-0.0347	-0.0694
25/75	-0.0083	-0.0104	0.0261	0.0023	-0.0659	-0.1769

Çizelge 6.35 PAr/PPO:80/20, 60/40, 50/50, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroformda 30 °C'deki viskozite değerlerinden bulunan, karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'$), Garcia vd. ($\Delta b''$ ve $\Delta[\eta]$), Sun vd. (α^s), Jiang vd. (Δk)

PAr/PPO	Δb (cm ⁶ /g ²)	$\Delta b'$ (cm ⁶ /g ²)	$\Delta b''$ (cm ⁶ /g ²)	$\Delta[\eta]$ (cm ³ /g)	α^s	Δk
80/20	-0.0209	-0.0269	0.0535	0.0205	-0.3092	-1,8959
60/40	-0.1068	-0.1158	0.0047	0.0271	-0.6585	-2.0000
50/50	-0.0997	-0.1091	0.0165	0.0305	-0.6754	-1.6664
40/60	-0.0653	-0.0743	0.0462	0.0046	-0.2719	-0.5824
20/80	-0.1369	-0.1430	-0.0626	0.0178	-0.1177	-0.2478

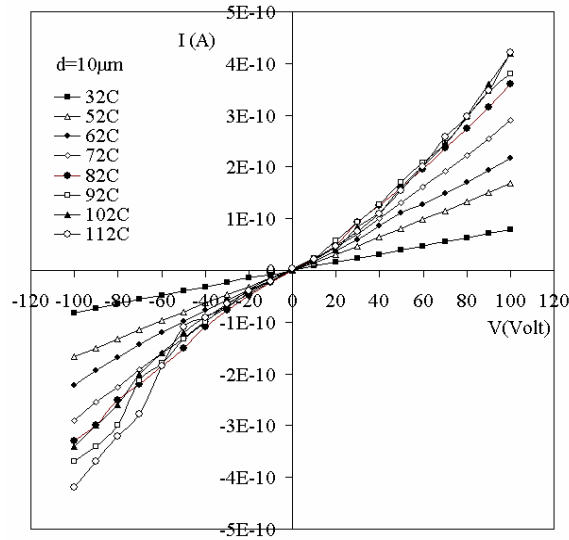
Çizelge 6.34 ve 6.35 karşılaştırıldığında, polimer-polimer karışımlarına ait Δb , $\Delta b'$, α^s ve Δk değerlerinin negatif, $\Delta b''$ ve $\Delta[\eta]$ ' değerlerinin pozitif olması bu karışımların 30-70 °C aralığında karışamaz oldukları, ancak sıcaklık arttıkça polimer-polimer karışımlarının hazırlanan oranlarda karışabilirliğe kaymakta olduğu görülmektedir.

6.5 PAr, PPO ve PAr/PPO Karışımlarının Organik Katkılı ve Katkısız Elektriksel İletkenliğinin İncelenmesi

6.5.1 Organik Katkılı ve Katkısız PAr'ın Elektriksel İletkenliğinin İncelenmesi

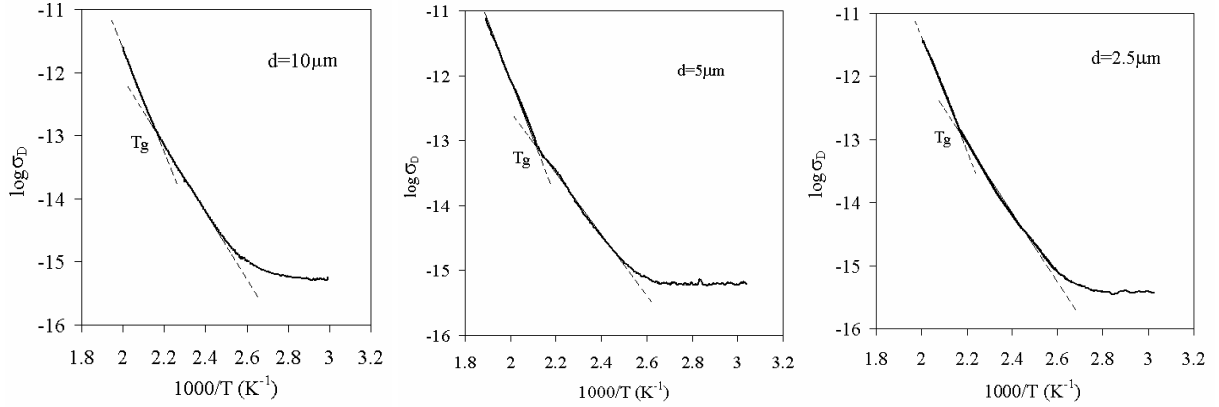
Polimer film kalınlığının, elektriksel iletkenlik ölçümleri üzerine etkisi olup olmadığını görmek için PAr'ın Bölüm 5.2.2.9.1.1'de anlatıldığı şekilde hazırlanan 10.00, 5.00 ve 2.50 μm kalınlıklardaki polimer filmlerinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık ölçümleri, Bölüm 5.2.2.9.2'de anlatıldığı şekilde, vakum ve karanlıkta kriyostat sistemi içinde 300-520 K sıcaklık aralığında yapıldı.

Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde, uygulanan elektrik alanı $E = 40 \text{ kV/cm}$ 'de sabit tutmak için her bir örneğe farklı farklı voltajlar uygulandı. Şekil 6.56, 10 μm kalınlığındaki polimer filminin akım-voltaj grafiğini vermektedir.



Şekil 6.56 PAr'ın 10 μm kalınlığındaki filminin, farklı sıcaklıklardaki I-V karakteristikleri

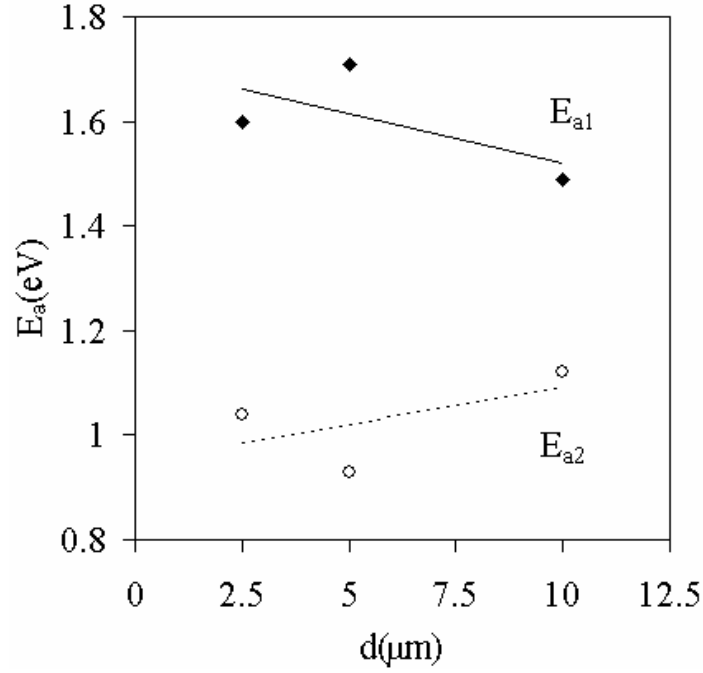
Şekil 6.57 farklı kalınlıklardaki PAr filminin karanlık iletkenliğinin, σ_D sıcaklığa bağlılığını göstermektedir.



Şekil 6.57 PAr'ın 10, 5 ve 2.5 μm kalınlıklarında al-polimer-al yapısında hazırlanan filmlerinin, $E=40 \text{ kV/cm}$ de iletkenliğinin Arrhenius grafiği

Şekil 6.57 gösteriyorki sıcaklık arttıkça σ_D 'nin değeri 5 basamak artmaktadır. Başka bir ifadeyle, sıcaklık artışı ile hazırlanan 10, 5 ve 2.5 μm kalınlığındaki polimerlerin karanlık iletkenlik değerleri oda sıcaklığında $5 \cdot 10^{-16} \text{ S/cm}$ iken 520 K'de 10^{-11} S/cm olmaktadır. Sıcaklık-iletkenlik ölçümlerinde polimerin T_g 'den sonra iletkenlik değerlerinde dikkate değer ölçüde değişim gözlenmektedir (Serin vd, 2003). Şekil 6.57'de görüldüğü gibi, çalışılan sıcaklık aralığında grafiğin eğiminin değiştiği noktada, iletkenliğin değiştiğini göstermektedir ve bu nokta PAr'ın T_g 'si olarak ortalama 466 K olarak bulundu. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinden film kalınlığının polimerin T_g 'ni çok değiştirmedeği gözlemlenmiştir.

Hazırlanan 10, 5 ve 2.5 μm kalınlığındaki PAr örneklerinin T_g 'nin altında ve üstünde aktivasyon enerjileri, E_a 'ları örnek kalınlığına bağlı olarak belirlendi. Şekil 6.58, Şekil 6.57 deki verilerden film kalınlığına bağlı olarak bulunan E_a değerlerini göstermektedir.

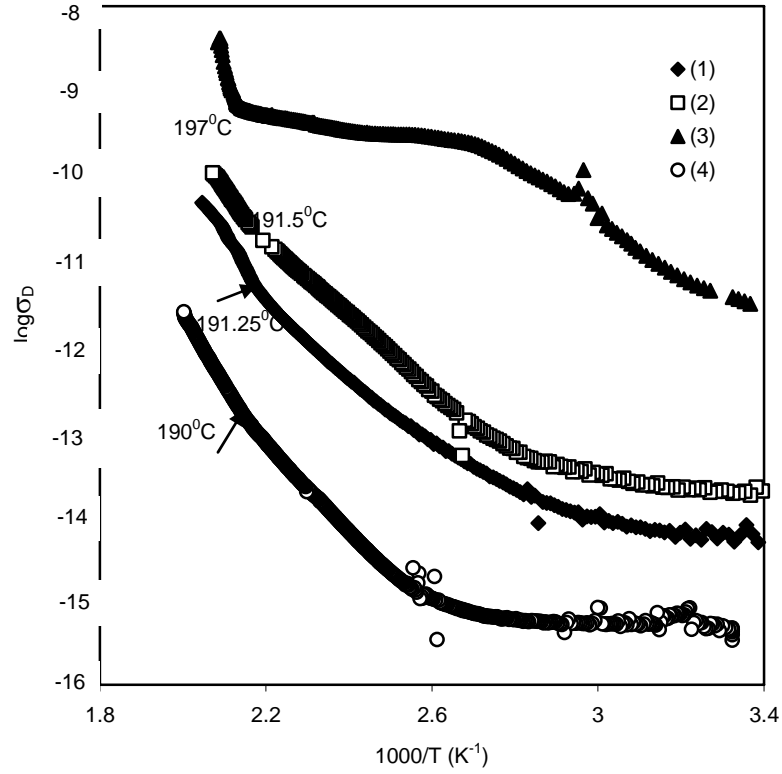


Şekil 6.58 PAr 'ın film kalınlığının bir fonksiyonu olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, E_a

Şekil 6.58'den E_{a1} , Şekil 6.57'nin ilk dönümden (466-520K) ve E_{a2} ikinci dönümden (300-466K) görüldüğü gibi, film kalınlığına bağlı olarak dikkate değer ölçüde değişmemektedir. E_{a1} , yaklaşık olarak 1.6 ± 0.1 eV ve E_{a2} 1.0 ± 0.1 eV bulundu.

Bölüm 5.2.2.9.1.2'de anlatıldığı şekilde $6 \mu\text{m}$ kalınlığında katkısız ve TBATFB katkı oranı 0.25, 0.5 ve 1 mol olacak şekilde hazırlanan PAr/TBATFB karışımlarından, hazırlanan polimer filmlerinin elektriksel iletkenlikleri üzerine katkı konsantrasyonu etkisini incelemek üzere, Bölüm 5.2.2.9.2'de anlatıldığı şekilde, 30-220 °C sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı.

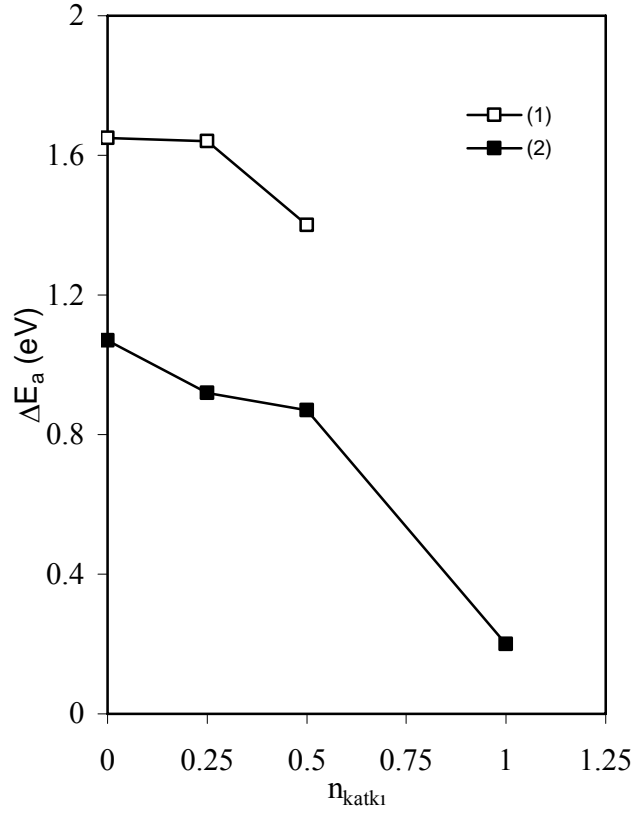
Şekil 6.59 Katkılı ve katkısız PAr filmlerinin σ_d 'nin sıcaklığa bağlılığını göstermektedir.



Şekil 6.59 TBATFB'lı ve TBATFB'sız $6 \mu\text{m}$ kalınlığındaki PAR filmlerinin Arrhenius elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafikleri: (1) 0.25 mol katkı, (2) 0.50 mol katkı, (3) 1.00 mol katkı, (4) 0.00 mol katkı PAR örnekleri

Katkısız PAR filminin yüksek sıcaklıklarda, σ_D 5.10^{-12} S/cm olup, oda sıcaklığındaki iletkenlik değerinden daha yüksektir. σ_D - $1/T$ grafiklerinde, doğrusallıktan sapmanın olduğu sıcaklıklar polimerin T_g 'ni vermektedir.

Katkılı ve katkısız PAR filmlerinin T_g 'nin üstünde (ilk sapma) E_{a1} ve altında (ikinci sapma) E_{a2} değerleri bulundu. Şekil 6.60 katkı konsantrasyonuna bağlı olarak katkılı ve katkısız PAR filmlerinin E_a 'larını göstermektedir. Katkılanmamış PAR filminin E_{a1} , 1.65 eV ve E_{a2} 1.07 eV olarak bulundu. Çizelge 6.36'da T_g ve E_a değerleri toplu olarak verildi.



Şekil 6.60 PAR/TBATFB filmlerinin katkı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisi değerleri, E_{a1} , ilk sapmadan (1) (190-220⁰C) ve E_{a2} , ikinci sapmadan (2) (190-110⁰C)

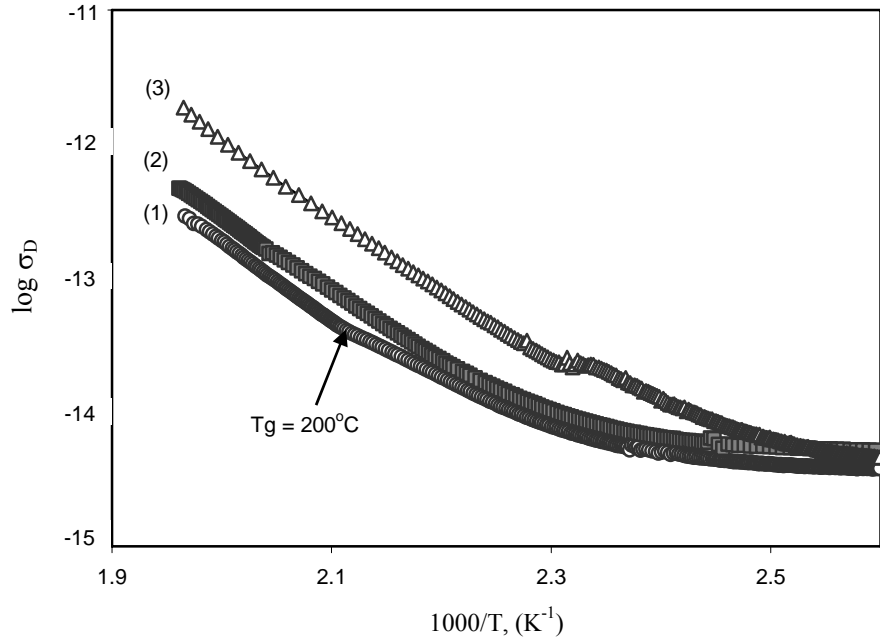
Çizelge 6.36 PAR'ın T_g ve E_a 'sı üzerine TBATFB konsantrasyonunun etkisi

$n_{\text{katkı}}$ (mol)	T_g (⁰ C)	ΔE_{a1} (eV)	ΔE_{a2} (eV)
0.00	190.00	1.65	1.07
0.25	191.25	1.64	0.92
0.50	191.50	1.40	0.87
1.00	197.00	-	0.20

PAR filmlerinde, TBATFB konsantrasyonu arttıkça T_g artmakta, E_a ise azalmaktadır.

6.5.2 Organik Katkılı ve Katkısız PPO'nun Elektriksel İletkenliğinin İncelenmesi

PPO'nun Bölüm 5.2.2.9.1.3'de anlatıldığı şartlarda hazırlanan filmlerinin iletkenlik-sıcaklık ölçümleri, Bölüm 5.2.2.9.2'de anlatıldığı şekilde, 30-235⁰C sıcaklık aralığında 4 ⁰C/dak artırılarak yapıldı. Şekil 6.61 katkılı ve katkısız PPO filmlerinin σ_D 'nin sıcaklığa bağlılığını göstermektedir.



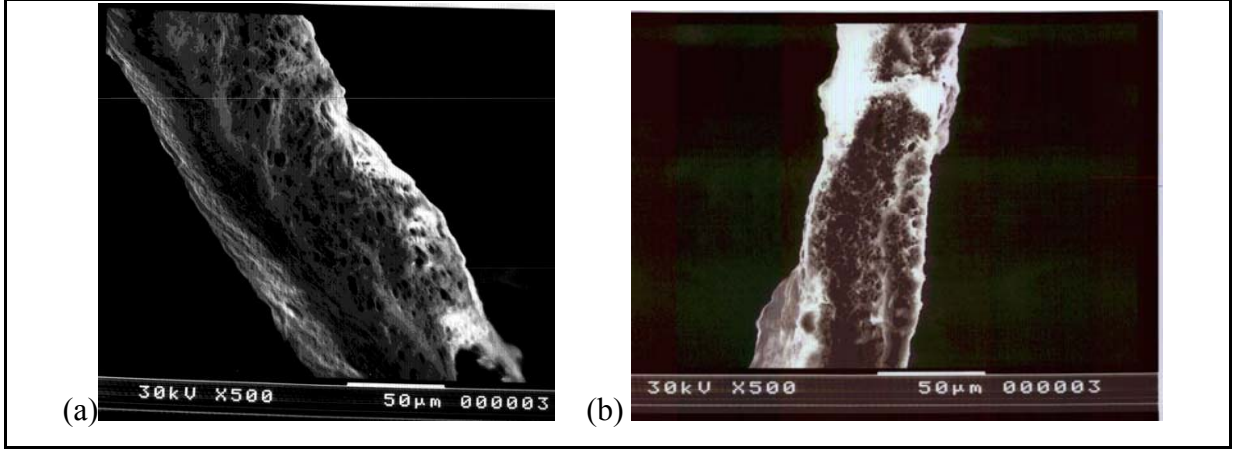
Şekil 6.61 TBATFB'lı ve TBATFB'sız, 6 μm kalınlığındaki PPO filmlerinin karanlık iletkenlik-sıcaklık grafiği: (1) 0.00 mol, (2) 0.25 mol, (3) 0.50 mol TBATFB'lı PPO filmleri

Şekil 6.61'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça katkılı ve katkısız PPO filmlerinin σ_D 'de artmaktadır. T_g 'nin üstündeki sıcaklıklarda polimerlerin iletkenlikleri dikkate değer ölçüde artmaktadır. İletkenlik ölçümlerinden katkısız PPO için T_g , 200 °C olarak tespit edildi. Katkısız PPO filminin σ_D 'i oda sıcaklığında $3.5 \cdot 10^{-15}$ S/cm iken, sıcaklığın artması ile 235 °C'de $2.9 \cdot 10^{-13}$ S/cm'e yükselmektedir.

Katkılı PPO filmlerinin karanlık iletkenliği genel olarak sıcaklık artışı ile artmaktadır ve oda sıcaklığında katkılı örneklerin iletkenlikleri aynı değerde iken 235°C'de 1 merteye daha yükselmiştir.

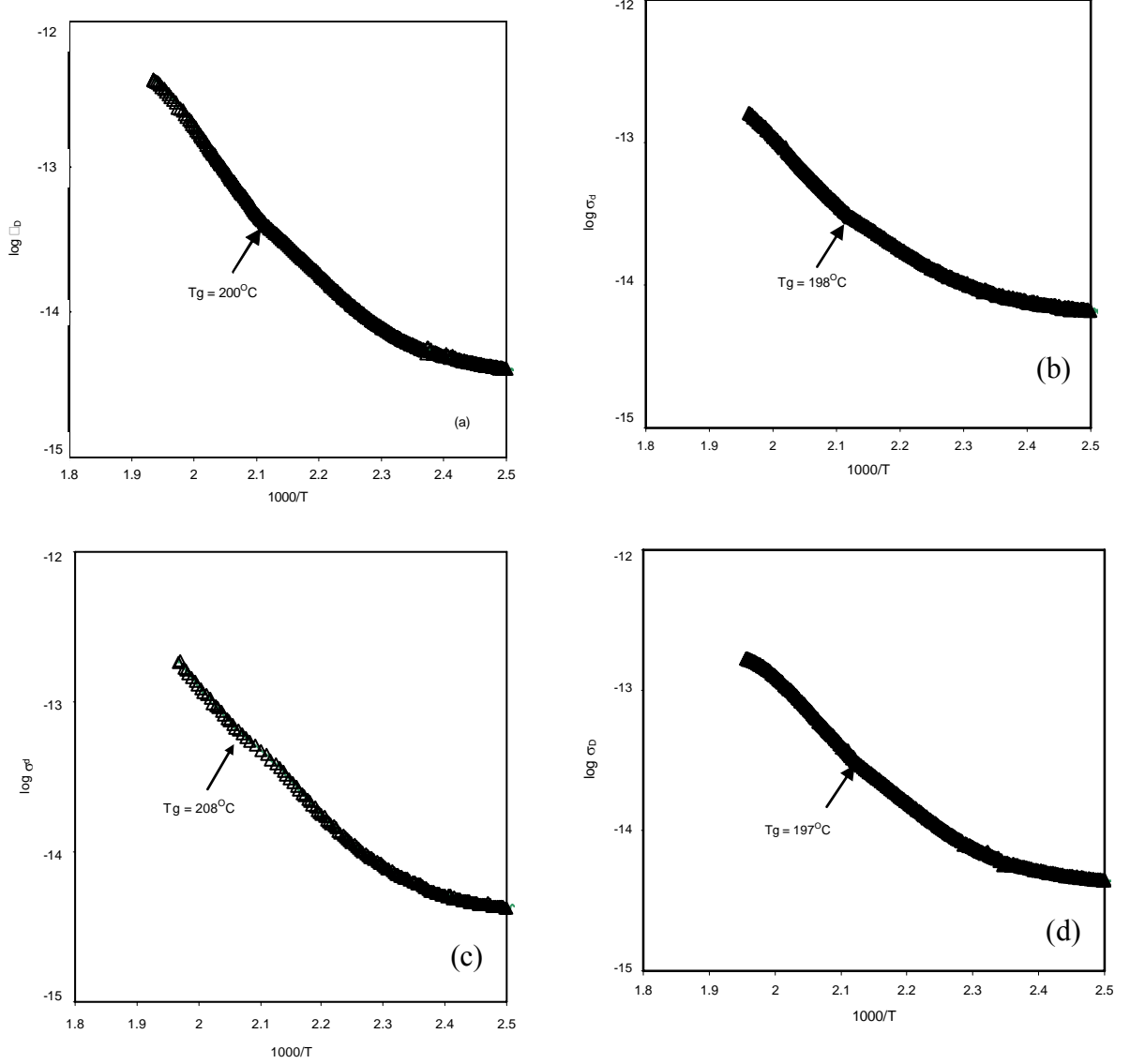
Katkısız PPO filminin T_g 'nin üstünde ve altında aktivasyon enerjileri hesaplandı. Şekil 6.61'deki doğrunun ilk sapmasından (200-235 °C aralığında), 1.19eV, ikinci sapmasından (200-30°C aralığında) 0.80eV olarak hesaplandı.

Katkısız PPO'nun iletkenlik ölçümlerinden önce ve sonra SEM fotoğrafı çekilerek morfolojisi incelendi ve Şekil 6.62'de verildi. İletkenlik ölçümleri sırasında sıcaklık artışının polimerin morfolojisini bozmadığı gözlemlendi.



Şekil 6.62 PPO'nun iletkenlik ölçümlerinden önce (a) ve sonra (b) SEM fotoğrafları

Elektriksel iletkenlik ölçümleri üzerine katkı türünün etkisini incelemek için 5.2.2.9.1.3'de anlatıldığı şartlarda, katkı oranı 0.5 mol olacak şekilde TBATFB, TEAB, TBAB gibi çeşitli katkılarla hazırlanan PPO filmlerinin iletkenlik-sıcaklık ölçümleri, Bölüm 5.2.2.9.2'de anlatıldığı gibi, 300-510 K sıcaklık aralığında 3 °C/dak arttırılarak yapıldı. Şekil 6.63'de katkısız ve 0.50 mol TEAB, 0.5 mol TBAB ve 0.5 mol TBATFB katkılı PPO filmlerinin karanlık iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi verildi.



Şekil 6.63 Katkısız (a) ve 0.50 mol TEAB (b), 0.50 mol TBAB (c), 0.50 TBATFB (d) katkılı PPO filmlerinin karanlık iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi

TBATFB, TEAB, TBAB katkılı ve katkısız PPO filmlerinin oda sıcaklığında karanlık iletkenlikleri sırasıyla 4.3×10^{-15} S/cm, 7.7×10^{-15} S/cm, 6.8×10^{-15} S/cm ve 3.5×10^{-15} S/cm'dir. TBATFB, TEAB, TBAB katkılı ve katkısız PPO filmlerinin ≈ 235 °C'de karanlık iletkenlikleri sırasıyla 1.7×10^{-13} S/cm, 1.6×10^{-13} S/cm, 1.9×10^{-13} S/cm ve 2.9×10^{-13} S/cm'dir.

Katkısız PPO filmlerinin 200-235 °C aralığında $E_{a1} = 11.19$ eV, ve 160-200 °C aralığında $E_{a2} = 0.8$ eV olarak bulundu (Serin vd, 2005).

PPO'nun T_g 'si Şekil 6.63'deki grafiğin eğim değişiminden ve katkılı ve katkısız PPO filmlerinin aktivasyon enerjisi T_g 'nin altında ve üstündeki bölgelerden hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.37'de verildi.

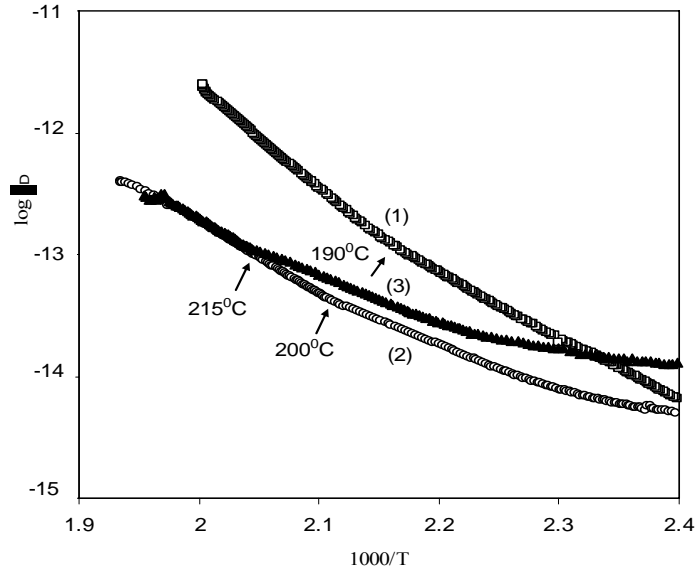
Çizelge 6.37 Katkısız ve 0.5 mol TBATFB, 0.5 mol TEAB, 0.5 mol TBAB katkılı PPO'nun T_g 'leri üzerine katkı türünün etkisi ve aktivasyon enerjileri, ΔE_{a1} ve ΔE_{a2} (eV)

Örnekler	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔE_{a1} (eV)	ΔE_{a2} (eV)
Katkısız PPO	200	1.19	0.80
TEAB/ PPO	198	0.93	0.58
TBAB/ PPO	208	0.94	0.79
TBATFB/PPO	197	1.02	0.72

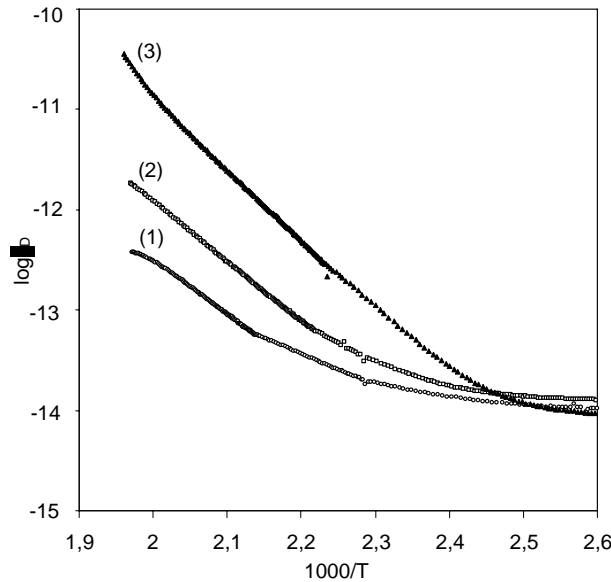
Çizelge 6.37'den görüldüğü gibi katkı türünün değişimi PPO'nun elektrik iletkenliğine dikkate değer bir etki yapmamaktadır. Bunun yanı sıra, amonyum bromür tipi katkıda, alifatik hidrokarbon grubunun molekül ağırlığının artışı, PPO'nun T_g 'ni arttırmakta, fakat katkıya bağlı gruplarda dallanmanın artışı PPO'nun T_g 'sini düşürmektedir.

6.5.3 Organik Katkılı ve Katkısız PAr/PPO:50/50 Karışımının Elektriksel İletkenliğinin İncelenmesi

Bölüm 5.2.2.9.1.4 anlatıldığı şekilde hazırlanan katkısız ve 0.25, 0.50 ve 0.75 mol TBATFB katkısı içerecek şekilde hazırlanan PAr/PPO:50/50 filmlerinin iletkenlik ölçümleri, Bölüm 5.2.2.9.2'de anlatıldığı gibi, 10^{-5} Torr vakum altında, karanlıkta ve 300-510 K'de yapıldı. Şekil 6.64'de katkısız PAr, PPO ve PAr/PPO:50/50'nin iletkenlik-sıcaklık grafiği (Arrhenius tipi eğri) ve 6.65'de 0.25, 0.50 ve 0.75 mol TBATFB katkılı PAr/PPO:50/50 karışımının iletkenlik-sıcaklık grafiği verildi.



Şekil 6.64 PAr (1), PPO (2) ve PAr/PPO:50/50'nin (3) elektrik iletkenliğinin Arrhenius tipi eğrileri
 Katkısız PAr/PPO:50/50'nin görüldüğü gibi T_g 'si 215 °C olup, T_g üzerinde (215-235 °C aralığında), $E_{a1} = 1.12$ eV, T_g altında (160-215 °C aralığında), $E_{a2} = 0.77$ eV bulundu. PAr/PPO:50/50'nin T_g 'si, karışımı oluşturan polimerlerin T_g 'lerinden yüksek olması bu iki polimerin arasında sıcaklık artışı ile bazı spesifik etkileşimler olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 6.65 (1) 0.25 mol, (2) 0.50 mol ve (3) 0.75 mol TBATFB katkılı PAr/PPO:50/50'nin elektrik iletkenliğinin Arrhenius tipi eğrileri,

Şekil 6.65'den görüldüğü gibi katkısız PAr/PPO:50/50'nin karanlık iletkenliği sıcaklığın artışı ile oda sıcaklığında $8.0 \cdot 10^{-15}$ S/cm'den, sıcaklığın artışı ile 240°C'de $3.0 \cdot 10^{-13}$ S/cm'e yükselmiştir ve katkılı karışımların elektrik iletkenliği, katkı konsantrasyonundaki artışa bağlı

olarak 240°C'de $3.5 \cdot 10^{-11}$ S/cm'e kadar yükselmiştir, başka bir deyişle, katkı konsantrasyonu arttıkça PAr/PPO:50:50'nin elektriksel iletkenliği 4 merteye artmıştır (Şekil 6.65).

6.6 PAr/PPO Kompozitlerinin, PAr/MWCNT ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Morfolojik, Isısal, Elektriksel ve Mekaniksel Karakterizasyonu

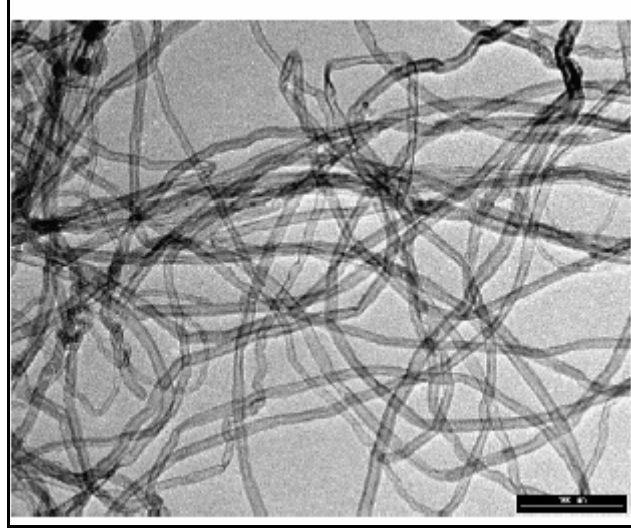
6.6.1 PAr/MWCNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Optimum deney şartlarını belirlemek için öncelikle Çizelge 5.3'de (Bölüm 5.2.2.10.1) Set I kodlu PAr/MWCNT nanokompozitleri hazırlandı. Hazırlanan nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılarak, morfolojik özellikleri incelendi (Bölüm 5.2.2.10.2). Elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 6.38'de verildi. Yaklaşık kalınlığı 0.5 mm, çapı 1.4 cm ve alanı 1.54 cm^2 olan, PAr/MWCNT nanokompozitlerinin disk şeklindeki iki örneğin aletten okunan hacim ve yüzey özdirenci değerlerinden, R, spesifik özdirençleri, ρ bulundu ve bunun tersi alınarak elektriksel iletkenlikleri, σ hesaplandı.

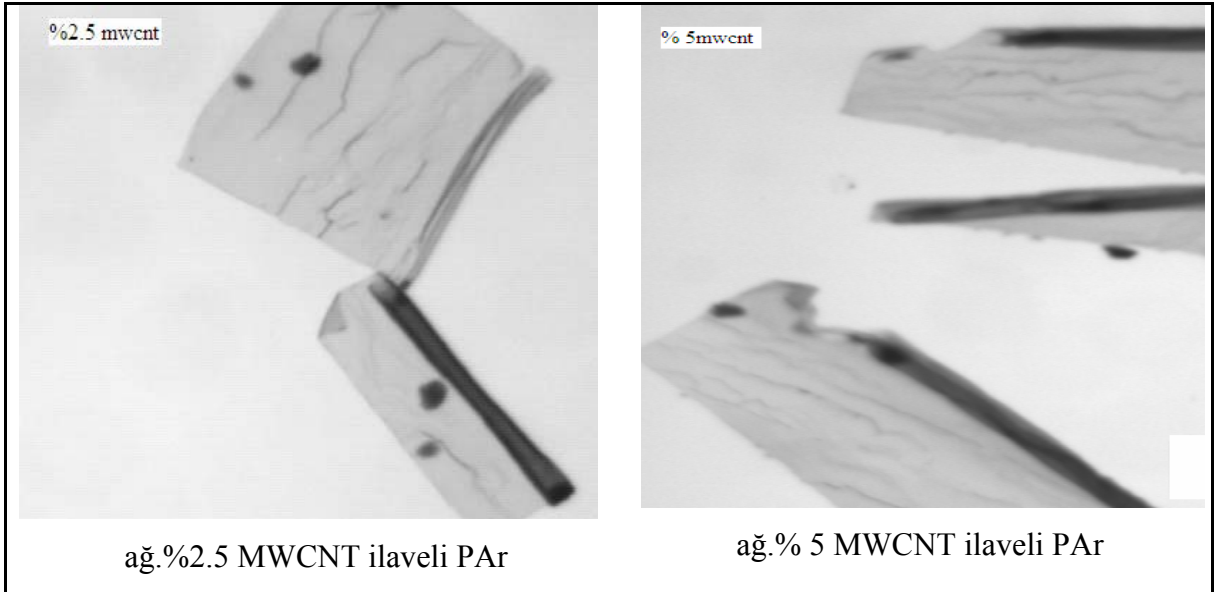
Çizelge 6.38 PAr/MWCNT (Set I) nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik sonuçları (Y:Yüzey özdirenci, H:Hacim özdirenci)

Set I	R (Ω)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ (S/cm)
PAr	2.04×10^{17} (Yöntem Ia), Y	3.16×10^{17}	3.16×10^{-18}
ağ. % 2.5 MWCNT ilaveli PAr	5.03×10^{12} (Yöntem Ib), H 5.78×10^{13} (Yöntem Ib), H	1.65×10^{14} 1.89×10^{15} Ort= 1.03×10^{15}	6.07×10^{-15} 5.28×10^{-16} Ort= 3.30×10^{-15}
ağ. % 5 MWCNT ilaveli PAr	5.69×10^9 (Yöntem Ib), H 5.48×10^9 (Yöntem Ib), H	1.49×10^{11} 1.43×10^{11} Ort= 1.46×10^{11}	6.74×10^{-12} 6.99×10^{-12} Ort= 6.87×10^{-12}

Elektriksel iletkenliklerinin düşük olması sebebiyle karbon nanotüplerin polimer matris içerisinde yönelme yapamayarak kümelenmeye uğradığı düşünüldü, bunun için nanokompozitlerin ışık mikroskobu ve SEM ile morfolojisi incelendi. Örneklerin yüzeyleri elmas ile $0.5 \mu\text{m}$ kalınlığında kesilerek ışık mikroskobu altında bakıldı. Şekil 6.66'da MWCNT'nin TEM fotoğrafı verildi [9]. Şekil 6.67'de PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set 1) ışık mikroskobu fotoğrafları verildi.

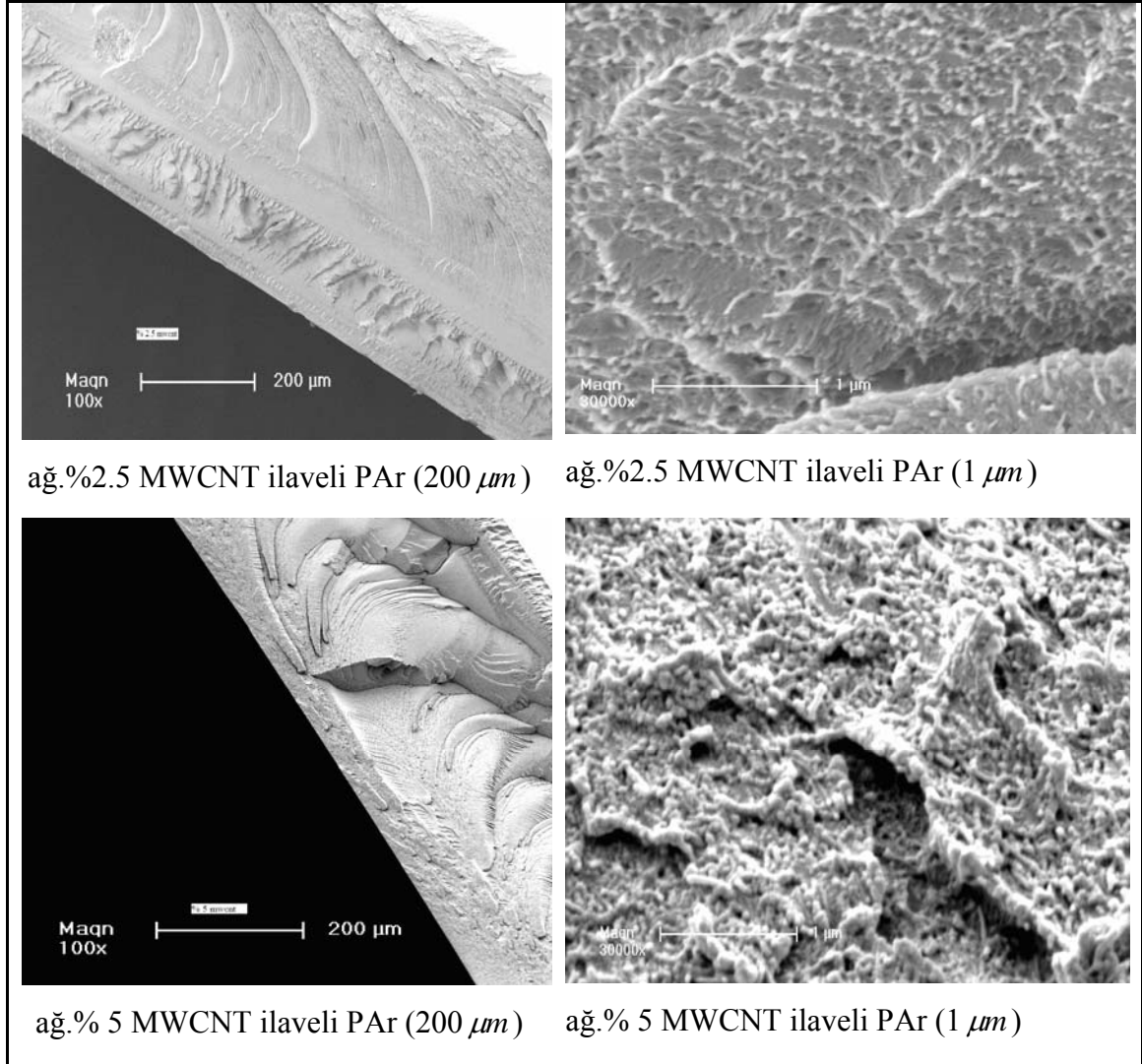


Şekil 6.66 Nanocyl® 7000 seri çok duvarlı karbon nanotüpün TEM fotoğrafı [9]



Şekil 6.67 PAR/MWCNT nanokompozitlerinin (Set 1) ışık mikroskobu fotoğrafları

Şekil 6.68'de sıvı azotta kırılan yüzeyi altınla kaplanan PAR/MWCNT nanokompozitlerinin (Set1) (Bölüm 5.2.2.4) SEM fotoğrafları verildi.



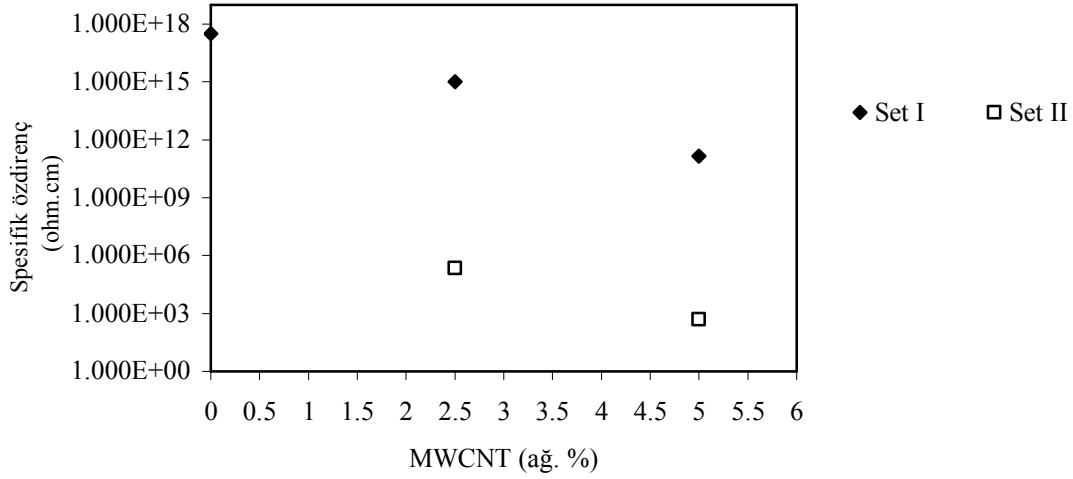
Şekil 6.68 PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set I) SEM fotoğrafları

Işık mikroskobu ve SEM fotoğraflarında polimer matrisde topaklar görülmesi, Set I deney şartlarının iletken nanokompozit hazırlamak için uygun olmadığına karar verildi. Karıştırma sıcaklığı ve hızı, presleme süresi ve sıcaklığı değiştirilerek Set II hazırlandı (Çizelge 5.3, Bölüm 5.2.2.10.1) ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı (Bölüm 5.2.2.10.2).

Set II'nin aletten okunan direnç değerleri ve Set II'ye ait elektriksel iletkenlik sonuçları Çizelge 6.39'da verildi. Şekil 6.69'da Set I ve Set II'nin karbon nanotüp konsantrasyonuna karşı spesifik öz direnç grafiği verildi.

Çizelge 6.39 PAr/MWCNT (Set II) nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik sonuçları (Y: yüzey öz direnci, H:hacim öz direnci)

Set II	R (Ω)	ρ ($\Omega.cm$)	σ (S/cm)
PAr	2.04×10^{17} (Yöntem Ia), Y	3.16×10^{17}	3.16×10^{-18}
ağ. % 2.5 MWCNT ilaveli PAr	7.44×10^3 (Yöntem Ib), H 9.35×10^3 (Yöntem Ib), H	1.91×10^5 2.40×10^5 Ort= 2.15×10^5	5.24×10^{-6} 4.17×10^{-6} Ort= 4.70×10^{-6}
ağ. % 5 MWCNT ilaveli PAr	25.3 (Yöntem II),H 14.1 (Yöntem II),H	649 320 Ort= 0.48×10^3	1.54×10^{-3} 3.15×10^{-4} Ort= 9.28×10^{-4}



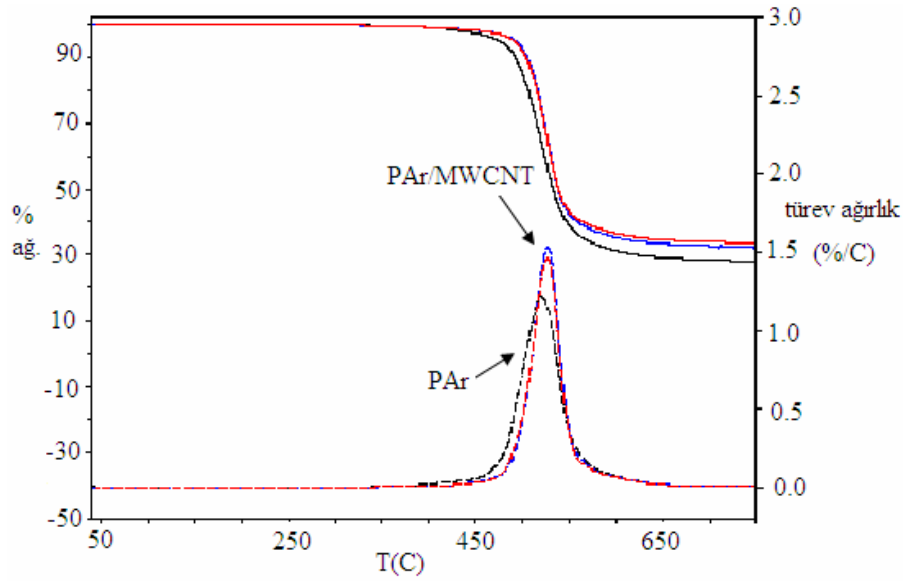
Şekil 6.69 PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set I ve Set II) MWCNT konsantrasyonuna karşı öz direnç grafiği

Şekil 6.69 nanokompozitlerin hacim ve yüzey direnci üzerine deney şartlarının etkisini göstermektedir. Set II'nin hacim direnci, Set I'in hacim direncine göre MWCNT konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır ve Set II'in elektriksel iletkenliği Set I'e göre daha fazladır. Bundan sonraki çalışmada optimum nanokompozit hazırlama şartları olarak Set II'nin deney şartlarının kullanılmasına karar verildi: 300 °C' de 5 dak süreyle 50 rpm vida hızında karıştırıldı, 1.88 –1.92 g örnek, 300 °C'de 5 dak bekletilerek, 10 bar basınç altında, 60 s presslendi.

PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set II) ısısal özellikleri DTK ve TGA termogramları alınarak incelendi. DTK ve TGA termogramlarına ait sonuçlar Çizelge 6.40'da ve TGA termogramı Şekil 6.70'de verildi.

Çizelge 6.40 PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set II) T_g ($^{\circ}\text{C}$), Δc_p (J/gK), T_d ($^{\circ}\text{C}$)ağ.%10 kayıp ve bozunma sıcaklığı, T_d ($^{\circ}\text{C}$)

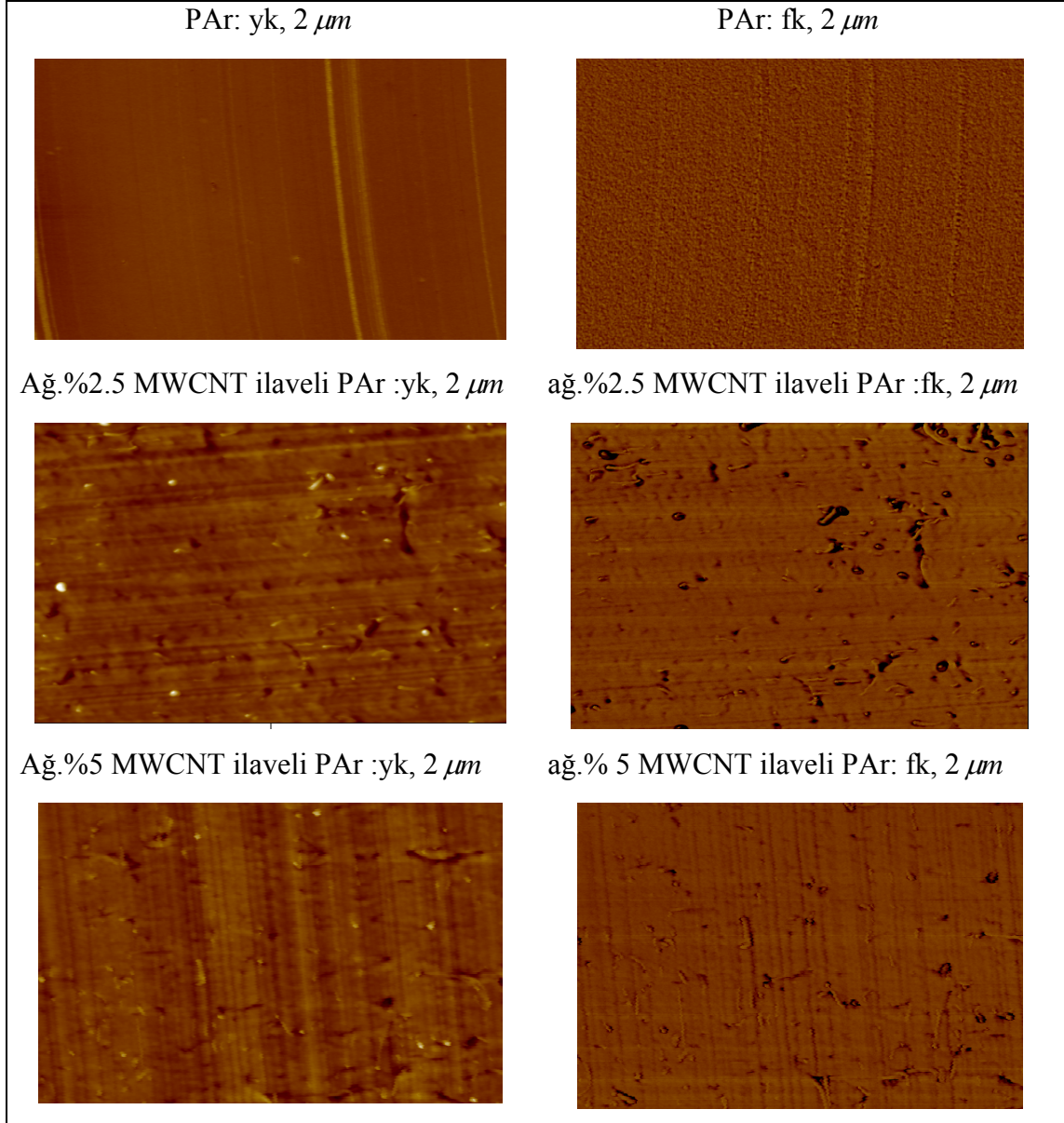
Set	Kompozitler	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Δc_p (J/gK)	T_d ($^{\circ}\text{C}$) ağ.%10 kayıp	T_d ($^{\circ}\text{C}$)
Set II	PAr	181	0.21	492	476
	ağ. % 2.5 MWCNT ilaveli PAr	181	0.20	505	494
	ağ. % 5 MWCNT ilaveli PAr	182	0.20	503	494



Şekil 6.70 PAr/MWCNT nanokompozitlerinin, (Set II)'nin TGA termogramı

MWCNT katılması, PAr'ın ısısal kararlılığını artırmaktadır, daha yüksek sıcaklıklarda bozunmasını sağlamaktadır.

Nanokompozitlerin (Set II) AFM görüntüleri $2 \mu\text{m}$ tarama boyutunda yükseklik kontrastı (yk) ve faz kontrastı (fk) olarak 2 şekilde alındı ve AFM fotoğrafları Şekil 6.71'de verildi.



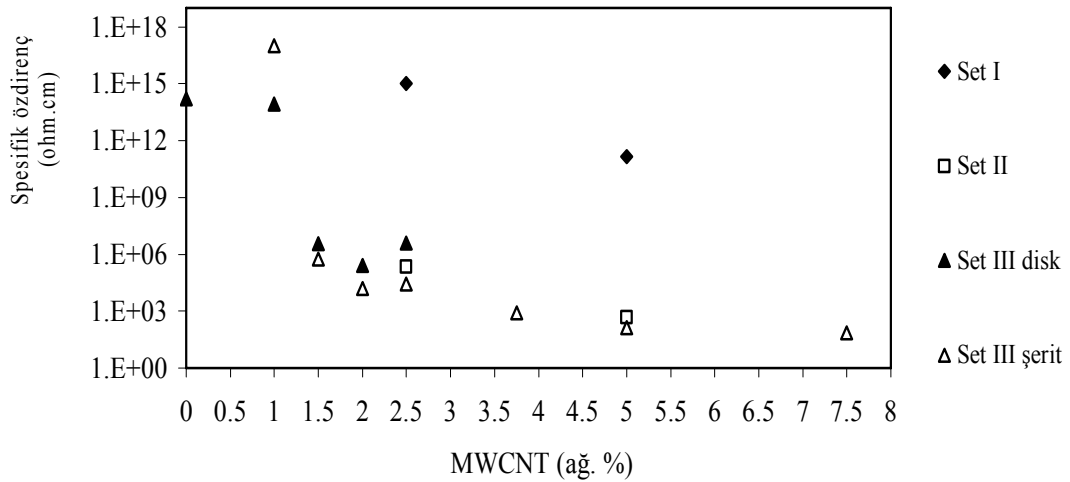
Şekil 6.71 PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set II) AFM fotoğrafları (yk:yükseklik kontrastı, fk:faz kontrastı)

Şekil 6.71’de görüldüğü gibi polimer matris içinde karbon nanotüpler 2 μm ’den daha düşük boyutlar halinde kümelenme (aggregasyon) olmadan bulunmaktadır.

PAr/MWCNT nanokompozitlerinin deney şartlarını belirledikten sonra nanokompozitlerin elektriksel eşik konsantrasyonlarını belirlemek için (electrical percolation threshold concentration) Çizelge 5.3’de hazırlama şartları verilen ağ.% 0, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.75, 5.00 ve 7.50 MWCNT ilaveli PAr nanokompozitleri (Set III) hazırlandı. Hazırlanan nanokompozitlerin elektriksel ölçümleri yapıldı ve elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 6.41’de verildi. Set I , Set II ve Set III’ün karbon nanotüp konsantrasyonuna karşı öz direnç grafiği Şekil 6.72’de verildi.

Çizelge 6.41 PAr/MWCNT nanokompozitlerin (Set III) elektriksel iletkenlik değerleri(Y: yüzey özdirenci, H:hacim özdirenci)

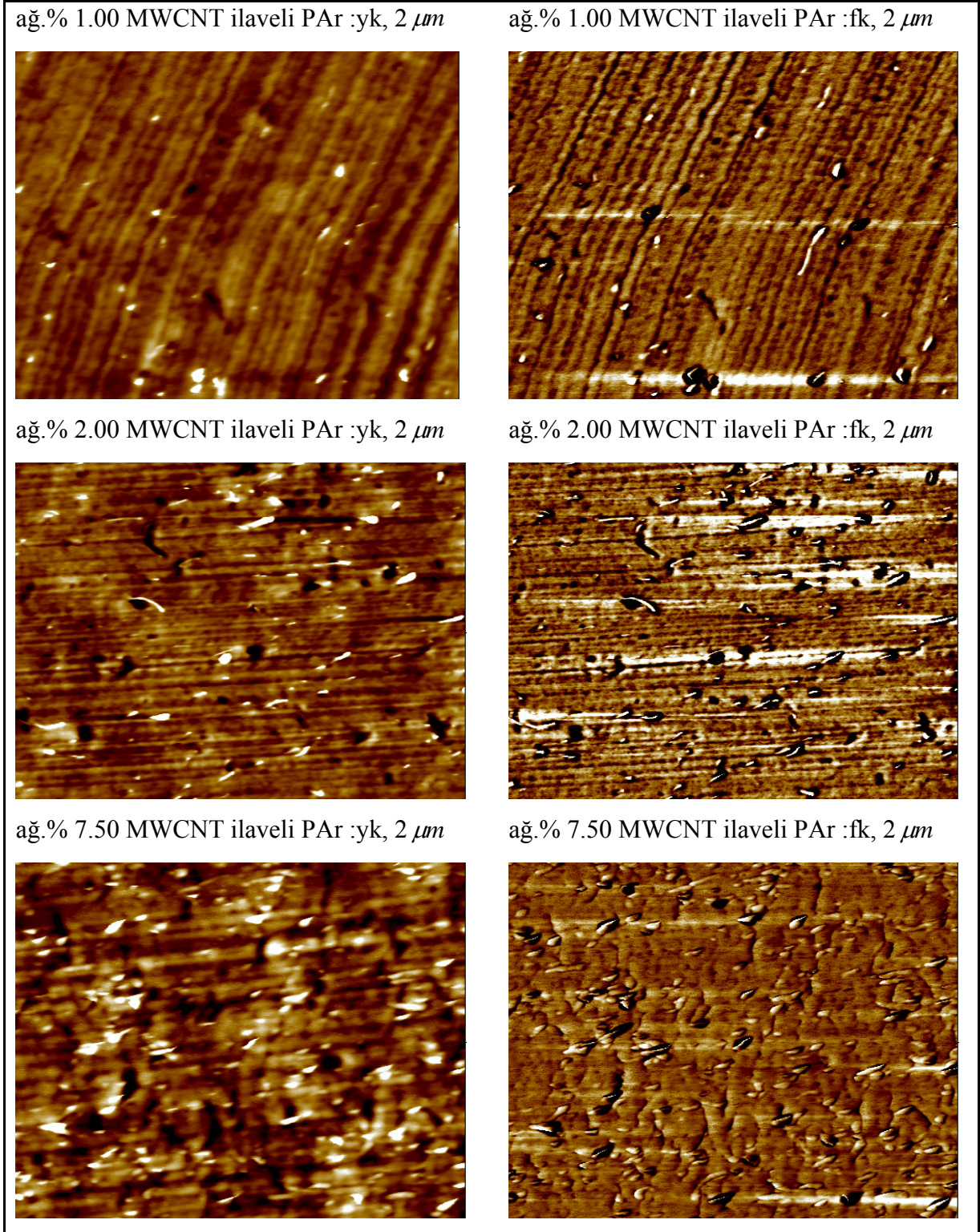
Set III ağ.% MWCNT ilaveli PAr	R (Ω)	ρ ($\Omega.cm$)	σ (S/cm)
0 (R=14, l=0.68mm)	6.80×10^{12} (Yöntem Ib),Y	1.54×10^{14}	6.50×10^{-15}
1.00 (R=14, l=0.75mm)	4.22×10^{12} (Yöntem Ib),H	8.65×10^{13}	1.16×10^{-14}
1.00(R=26, l=0.71mm)	1.35×10^{15} (Yöntem Ib),H	1.01×10^{17}	9.88×10^{-18}
1.50 (R=14, l=0.68mm)	1.55×10^5 (Yöntem Ib),H	3.50×10^6	2.86×10^{-7}
1.50 (şerit)	2.05×10^4 (Yöntem II),H	5.54×10^5	1.81×10^{-6}
2.00 (R=14, l=0.58mm)	9.64×10^3 (Yöntem Ib),H	2.56×10^5	3.91×10^{-6}
2.00 (şerit)	611 (Yöntem II),H	1.50×10^4	6.67×10^{-5}
2.50(R=14, l=0.58mm)	1.44×10^5 (Yöntem Ib),H	3.82×10^6	2.62×10^{-7}
2.50 (şerit)	1.02×10^3 (Yöntem II),H	2.61×10^4	3.84×10^{-5}
3.75 (şerit)	32.8 (Yöntem II),H	8.16×10^2	1.23×10^{-3}
5.00 (şerit)	5.68 (Yöntem II),H	1.30×10^2	7.69×10^{-3}
7.50 (şerit)	2.79 (Yöntem II),H	7.10×10^1	1.41×10^{-2}



Şekil 6.72 Set I, Set II ve Set III'ün MWCNT konsantrasyonuna karşı spesifik direnç grafiği

PAr matrisde MWNT konsantrasyonu ağ.%1.50'dan sonra elektriksel perkolasyon eşiği görülür. MWCNT konsantrasyonu % 2'den daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldıkça tüm kompozitlerin hacim dirençleri $10^4 \Omega.cm$ 'den düşük olmaktadır. Bu da, bu konsantrasyonlarda bu kompozitlerin elektriği ilettiği anlamına gelmektedir.

Şekil 6.73'de PAr/MWCNT nanokompozitlerin (Set III) AFM fotoğrafları verildi.



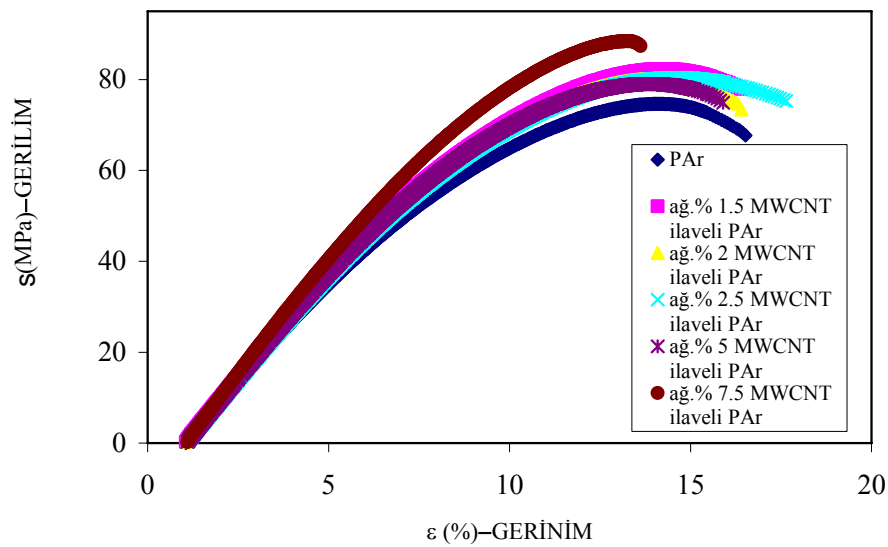
Şekil 6.73 PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) AFM fotoğrafları

AFM görüntülerine bakıldığında ağ.% 2 MWCNT içeren kompozitlerde nanotüplerin yatay olarak polimer matrisle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Nanokompozitlerin ağ.% 7.50 MWCNT içerenlerde ise karbon nanotüpler matrisin yüzeyinden dışarı doğru yönelmiş bir şekilde dizilmişlerdir. Bu da kompozitlerin elektrik iletkenliğini artırır.

Nanokompozitlerin mekanik test ölçümleri her bir nanokompozitten sekizer tane köpek kemiği şeklinde örnek kesilerek, Şekil 5.11’de görülen Zwicki DMA aletinde tek yönlü çekme işlemi uygulanarak yapıldı (Bölüm 5.2.2.10.3). Çizelge 6.42’de verilen, nanokompozitlerin gerilme modülü, E_t , kopmada ve maksimumda uzama, ε_B ve ε_M , kopmada ve maksimumda gerilme kuvvetleri, s_B ve s_M gibi mekanik özelliklerindeki değişimler bu sekiz örneğin ortalama değerleridir. Şekil 6.74’de PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) gerilim-gerinim eğrileri verildi.

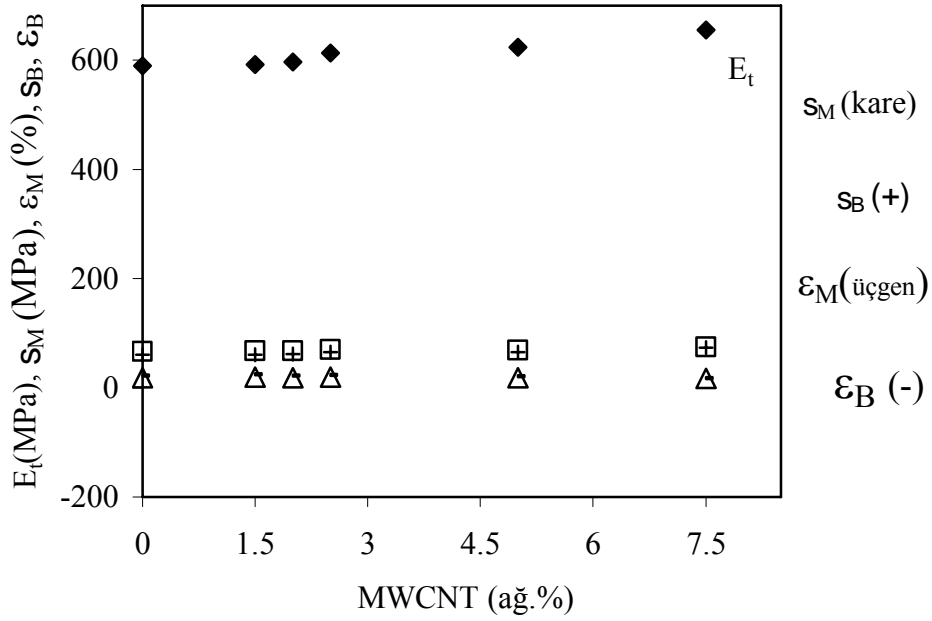
Çizelge 6.42 PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) nanokompozitlerinin gerilme modülü, E_t , kopmada ve maksimumda uzama, ε_B ve ε_M , kopmada ve maksimumda gerilme kuvvetleri, s_B ve s_M

Set III	a_o (mm)	b_o (mm)	E_t (MPa)	s_M (MPa)	ε_M (%)	s_B (MPa)	ε_B (%)
PAr	0.57	1.98	589.8	66.15	18.22	59.99	21.50
ağ.% 1.50 MWCNT ilaveli PAr	0.60	1.98	592.1	68.11	19.13	60.43	24.65
ağ.% 2.00 MWCNT ilaveli PAr	0.60	1.98	596.2	67.47	18.09	61.80	21.34
ağ.% 2.50 MWCNT ilaveli PAr	0.58	1.98	612.6	69.95	18.85	65.55	23.02
ağ.% 5.00 MWCNT ilaveli PAr	0.58	1.98	624.2	68.83	17.72	65.22	20.64
ağ.% 7.50 MWCNT ilaveli PAr	0.60	1.98	655.7	74.44	17.03	73.55	17.47



Şekil 6.74 PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) gerilim-gerinim eğrileri

Şekil 6.75’de PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) E_t , ϵ_B ve ϵ_M , s_B ve s_M değerlerinin karbon nano tüp konsantrasyonu ile değişimi verildi.



Şekil 6.75’de PAr/MWCNT nanokompozitlerinin (Set III) E_t , ϵ_B , ϵ_M , s_B ve s_M değerlerinin MWCNT konsantrasyonu ile değişimi

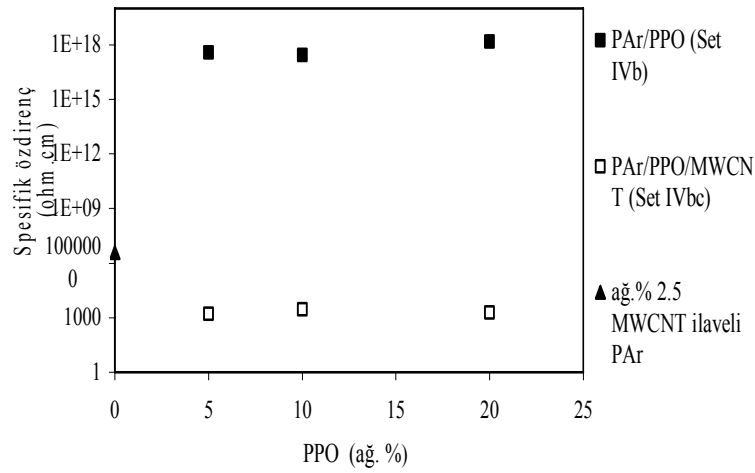
PAr matrisde, MWCNT konsantrasyonu arttıkça elastik modülünün artışı PAr’ın dayanıklılığının artan MWCNT konsantrasyonu ile arttığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre ağ. % 2.5 MWCNT ilaveli PAr/MWCNT nanokompozitinden sonra hazırlanan kompozitlerin mekanik özelliklerinde çok büyük değişimler görülmediğinden ve bu konsantrasyonda hazırlanan nanokompozitlerin elektriksel ve ısısal özelliklerinin iyi olmasından dolayı çeşitli PPO konsantrasyonlarında, PAr matris içinde ağ.% 2.5 MWCNT içerecek şekilde PAr/PPO/MWCNT kompozitlerinin hazırlanmasına karar verildi.

6.6.2 PAr/PPO Kompozitlerinin ve PAr/PPO/MWCNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Çizelge 5.3’de ayrıntılı şekilde hazırlanma şartları verilen PAr/PPO kompozitlerinin ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri (Bölüm 5.2.2.10.2) Çizelge 6.43’de verildi. Şekil 6.76’da PAr/PPO ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin spesifik özdirençlerinin, ρ PPO konsantrasyonu ile değişimi verildi.

Çizelge 6.43 PAr/PPO ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerin (Set IV) elektriksel iletkenlik değerleri (Y:yüzeý özdirenci,H:Hacim özdirenci)

Set IV	R (Ω)	ρ ($\Omega.cm$)	σ (S/cm)
ağ.% 5 PPO ilaveli PAr (R=60cm, l=0.67mm) (disk)	6.21×10^{16} (Yöntem Ib), Y	3.77×10^{17}	2.70×10^{-18}
ağ.% 10 PPO ilaveli PAr (R=60cm, l=0.67mm) (disk)	2.15×10^{12} (Yöntem Ib), Y	2.67×10^{17}	3.7×10^{-18}
ağ.% 20 PPO ilaveli PAr (R=60cm, l=0.67mm) (disk)	8.19×10^{16} (Yöntem Ib), Y	1.48×10^{18}	6.8×10^{-19}
Ağ. % 2.38 MWCNT+ ağ.% 5 PPO ilaveli PAr (şerit)	63.9 (Yöntem II), H	1.59×10^3	6.4×10^{-4}
Ağ. % 2.25 MWCNT+ ağ.% 10 PPO ilaveli PAr (şerit)	125.0 (Yöntem II), H	2.79×10^3	3.6×10^{-4}
Ağ. % 2.00 MWCNT+ ağ.% 20 PPO ilaveli PAr (şerit)	99.0 (Yöntem II), H	1.91×10^3	5.2×10^{-4}



Şekil 6.76 PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) kompozitlerinin hacim direncinin PPO konsantrasyonu ile değişimi

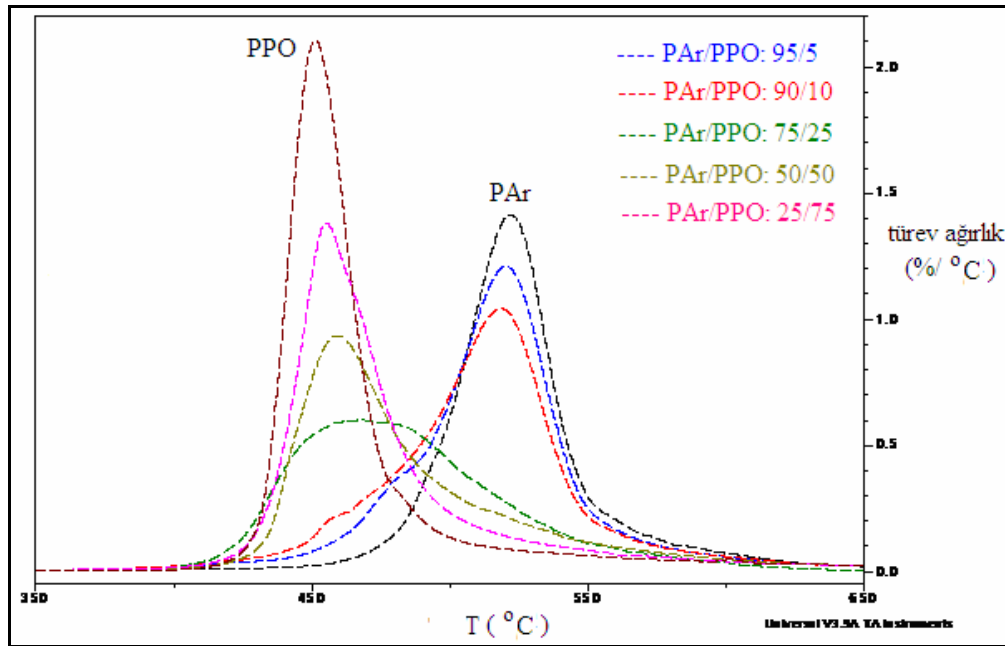
PAr matrisde ağ.%2.5 MWCNT içeren PAr/PPO/MWCNT (toplamda ağ.%2.38 MWCNT) nanokompozitinin elektriksel iletkenliği, PAr'ın ağ.% 2.5 MWCNT ilaveli nanokompozitinin elektriksel iletkenliği ile karşılaştırıldığında oldukça dikkat çekicidir. PPO içeren nanokompozitlerin elektriksel iletkenliği, PPO'suz PAr/MWCNT nanokompozitlerinkine gore bir mertebe daha buymektedir. Nanokompozit içersinde toplamda MWCNT konsantrasyonu azaltılırken, PPO konsantrasyonu artırıldı fakat ağ.%2.38 MWCNT'den sonra MWCNT konsantrasyonu azaltılmasına rağmen nanokompozitlerin elektriksel iletkenliği buyk ölçüde değişmemektedir.

PAr/PPO (Set 1b), PAr/PPO (Set IVb) kompozitlerinin ve PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) nanokompozitlerinin ısısızal zellikleri DTK ve TGA termogramları alınarak incelendi. DTK

ve TGA termogramlarına ait sonuçlar Çizelge 6.44'de ve PAr/PPO (Set 1b) ve karışımı oluşturan polimerlerin ortak çözücü içinde çözülüp çözücüsü uçurularak hazırlanan PAr:PPO:75/25, 50/50, 25/75 kompozitlerinin TGA termogramı Şekil 6.77'de, PAr/PPO (Set IVb) kompozitlerinin ve PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) nanokompozitlerinin TGA termogramları Şekil 6.78'de verildi.

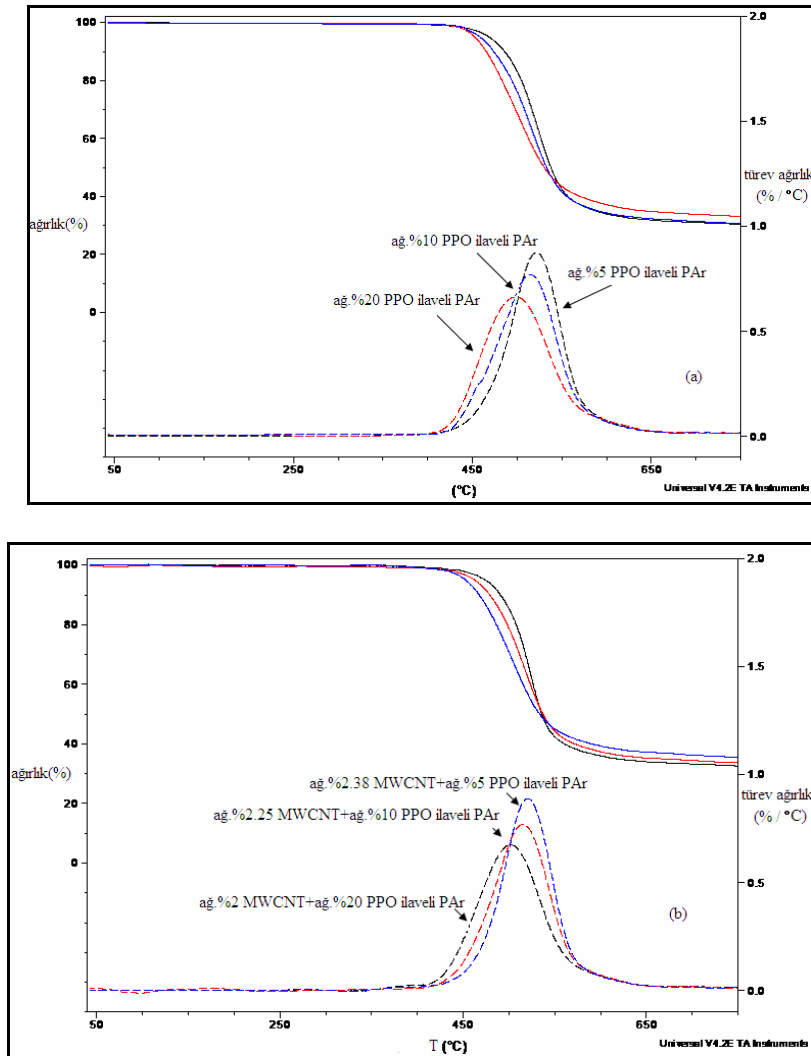
Çizelge 6.44 PAr/PPO (Set 1b), PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) nanokompozitlerinin T_g (°C), Δc_p (J/gK), T (°C) ağı.%10 kayıp ve bozunma sıcaklığı, T_d (°C)

Set	Kompozitler	T_g (°C)	Δc_p (J/gK)	T(°C) ağı.%10 kayıp	T_d (°C)
Set Ib	PAr	181	0.21	499	489
	PPO	216	0.26	442	432
	ağı.% 5 PPO ilaveli PAr	179	0.19	484	475
	ağı.% 10 PPO ilaveli PAr	176	0.19	475	468
Set IVb	ağı.% 5 PPO ilaveli PAr	184/217	0.18/0.02	486	461
	ağı.% 10 PPO ilaveli PAr	186/217	0.18/0.04	473	439
	ağı.% 20 PPO ilaveli PAr	183/214	0.19/0.07	465	426
Set IVbc	ağı. % 2.38 MWCNT+ ağı.% 5 PPO ilaveli PAr	184/224	0.20/0.03	490	465
	ağı. % 2.25 MWCNT+ ağı.% 10 PPO ilaveli PAr	185/216	0.19/0.04	479	446
	ağı. % 2.00 MWCNT+ ağı.% 20 PPO ilaveli PAr	184/217	0.17/0.06	467	430



Şekil 6.77 Çözücü uçurularak hazırlanan PAr:PPO:75/25, 50/50, 25/75 kompozitlerinin ve ertirilerek hazırlanan PAr/PPO:95/5, 90/10 (Set 1b) kompozitlerinin TGA termogramları

Şekil 6.77'den görüleceği gibi çözücüsü uçurularak yapılan karışım hazırlama yönteminde çözücünün etkisi polimerin ısıl özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Çünkü bozunmaya başlama sıcaklığını düşürmektedir. O halde, iki polimeri ergiterek karışım hazırlama işleminden (melt-mixing), çözültiden hazırlama işlemine göre ısıl kararlılığı daha yüksek kompozitler elde edilir. Fakat, karıştırma sırasında karışımdaki PPO miktarı arttıkça ortamın viskozitesi arttığı için vidaların dönmekte zorlandığı görüldü ve en fazla ağırlık % 20 PPO konsantrasyonuna kadar çıkılabildi. Ayrıca, Set Ib şartlarında hazırlanan PAr/PPO kompozitlerinin ısıl kararlılığı Set IVb şartlarında hazırlanan kompozitlerden daha iyi olmasına rağmen, Set Ib şartlarında hazırlanacak nanokompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin düşük olacağı düşünüldüğü için Set IVb şartlarında PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) nanokompozitleri hazırlandı.

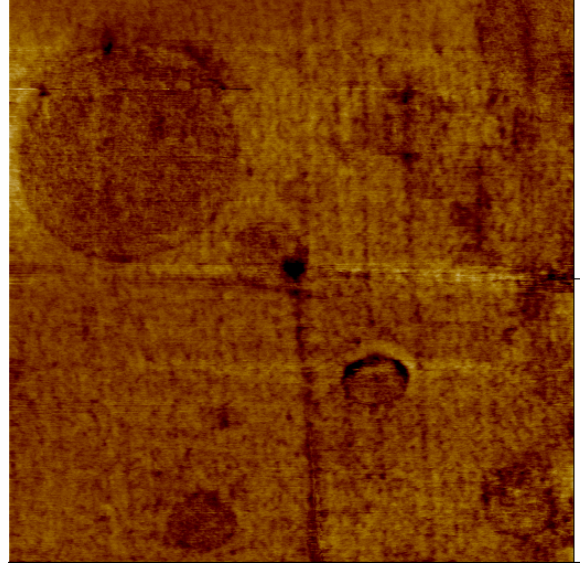
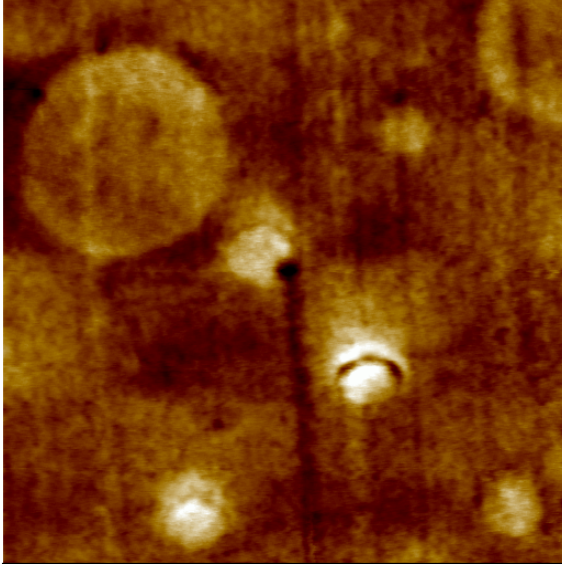


Şekil 6.78 (a) PAr/PPO (Set IVb) ve (b) PAr/PPO/MWCNT (Set IVbc) nanokompozitlerinin TGA termogramları

Şekil 6.79'da PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinden (Set IVbc) AFM fotoğrafları verildi.

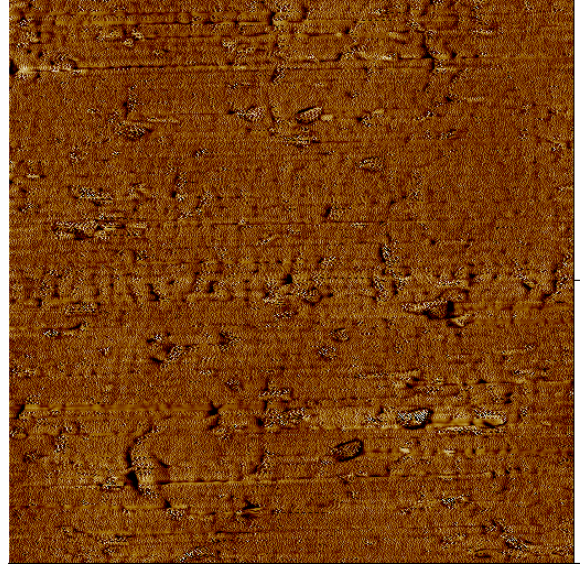
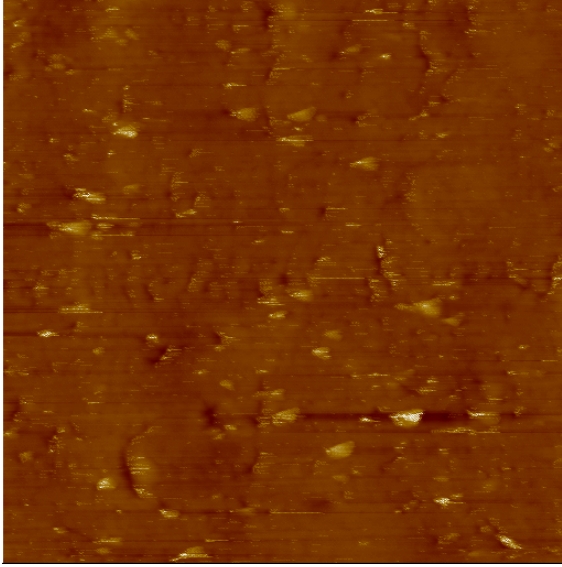
ağ.% 10 PPO ilaveli PAr: yk, 2 μm

ağ.% 10 PPO ilaveli PAr : fk, 2 μm Şekil 6.79

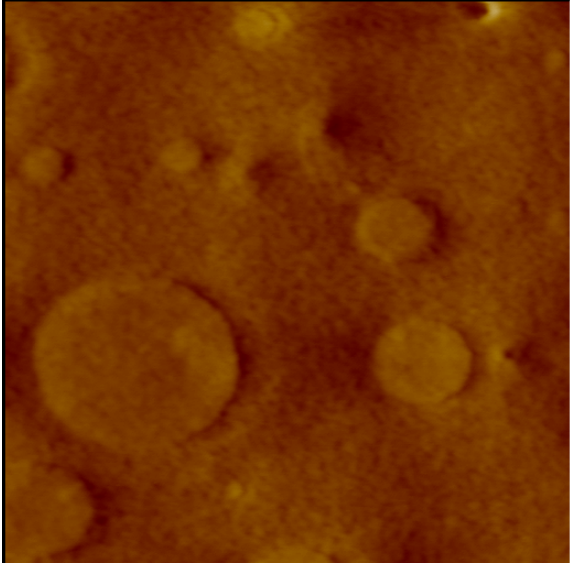


ağ.%2.25MWCNT+ağ.%10 PPO ilaveli
PAr :yk,2 μm

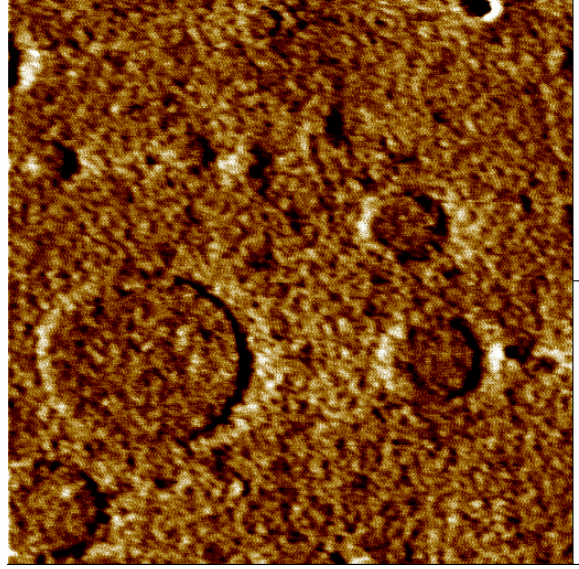
ağ.%2.25MWCNT+ağ.%10PPO ilaveli
PAr:fk,2 μm



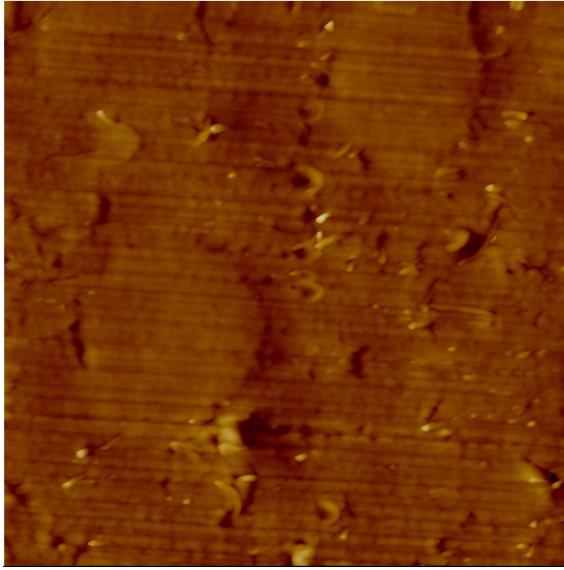
ağ.% 20 PPO ilaveli PAr :yk, $2 \mu m$



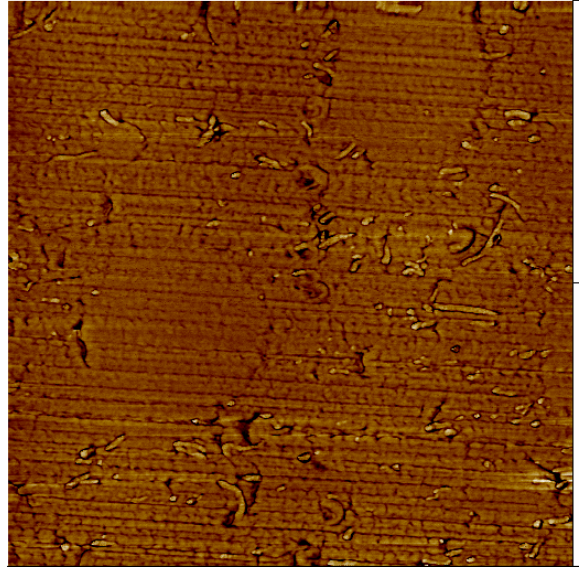
ağ.% 20 PPO ilaveli PAr: hk, $2 \mu m$



ağ.% 2.00 MWCNT+ağ.%20 PPO ilaveli
PAr :yk, $2 \mu m$



ağ.% 2.00 MWCNT+ağ.%20 PPO ilaveli PAr
:fk, $2 \mu m$

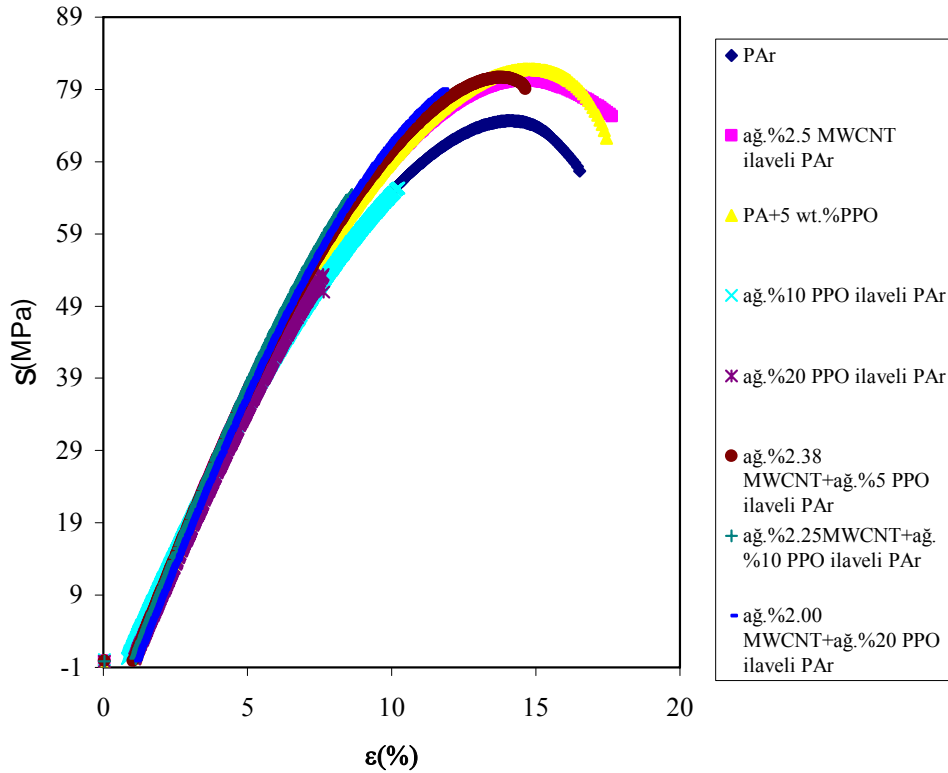


Şekil 6.79 PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin (Set IVbc) AFM fotoğrafları

Ergitilerek hazırlanan PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin (Set IVbc) gerilme modülü, E_t , kopmada ve maksimumda uzama, ϵ_B ve ϵ_M , kopmada ve maksimumda gerilme kuvvetleri, s_B ve s_M değerleri Çizelge 6.45’de verildi. Şekil 6.80’de PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin (Set IVbc) gerilim-gerinim eğrisi verildi.

Çizelge 6.45 PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin (Set IVbc) DMA sonuçları

Kompozitler	E_t (MPa)	S_M (MPa)	ϵ_M (%)	S_B (MPa)	ϵ_B (%)
PAr	589.8	66.15	18.22	59.99	21.50
ağ.% 5 PPO ilaveli PAr	577.9	67.66	19.20	59.76	22.81
ağ.% 10 PPO ilaveli PAr	596.2	61.28	13.12	61.28	13.12
ağ.% 20 PPO ilaveli PAr	604.3	48.11	9.16	45.92	9.19
ağ. % 2.38 MWCNT+ ağ.% 5 PPO ilaveli PAr	586.9	65.70	17.58	64.44	18.90
ağ. % 2.25 MWCNT+ ağ.% 10 PPO ilaveli PAr	600.9	54.23	10.53	54.23	10.93
ağ. % 2.00 MWCNT+ ağ.% 20 PPO ilaveli PAr	610.9	67.66	14.87	67.66	14.87



Şekil 6.80 PAr/PPO (Set IVb) ve PAr/PPO/MWCNT nanokompozitlerinin (Set IVbc) gerilim-gerinim eğrisi

Bu sonuçlar, PAr'ın mekanik dayanıklılığının karbon nanotüp ve ağ.% 5 PPO ilavesi ile biraz arttığını, PAr matriste PPO konsantrasyonu arttıkça daha çabuk koptuğunu, yani esnekliğinin azalıp daha sert ve kırılğan hale geçtiğini göstermektedir. PAr/PPO/MWCNT nanokompozitinde PPO konsantrasyonu arttıkça karbon nanotüpsüz olana nazaran mekanik dayanımda iyileşme görölmüştür.

7. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PAr/PPO karışımlarının uyumlu olduğu şartlar çeşitli yöntemlerle araştırıldı ve bunlardan elektriksel iletkenliği arttırılmış nanokompozitler hazırlanarak karakterize edildi. Yapılan çalışmalar ve sonuçları aşağıda özetlendi:

- 1- PAr, PPO ve bunların 25/75, 50/50 ve 75/25 oranındaki karışımlarının çeşitli çözücülerle etkileşim parametreleri TGK ile tayin edildi.
- 2- PAr, PPO ve karışımlarının TGK verilerinden hazırlanan alıkonma diyagramlarından ikinci dereceden geçişleri belirlendi. PAr için, $T_g = 190\text{ }^\circ\text{C}$; PPO için, $T_g = 210\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin dışında $90\text{ }^\circ\text{C}$ ve $130\text{ }^\circ\text{C}$ ' lerde; PAr/PPO:75/25 için, 65, 85, 95, 125 ve $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde; PAr/PPO:50/50 için, 130 ve $210\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde; PAr/PPO:25/75 için 130 ve $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde ikinci dereceden geçişler tespit edildi. Karışımların çok sayıda ikinci dereceden geçiş göstermesi, mekanik darbe ve ses gibi enerjileri kolayca absorblayabileceğini göstermektedir.
- 3- Karışımların TGK ile tayin edilen spesifik alıkonma hacimlerinin karışımın bileşimine karşı çizilmesi ile elde edilen eğrilerin, katkı kuralına göre hesaplanandan sapmasının karışabilirliği göstermediği sonucuna varıldı.
- 4- TGK tekniği ile $220\text{ }^\circ\text{C}$ - $260\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında elde edilen, çözücüden bağımsız χ_{23} parametrelerinin negatif çıkması, PAr ile PPO' nun bu sıcaklık aralığında karışabilir olduğunu gösterdi.
- 5- PAr/PPO karışımlarının, çözücüsü uçurularak hazırlanan örneklerinin DTK termogramlarında, oda sıcaklığında hazırlananda iki T_g gözlenmesi bu şartlarda karışmadığını, fakat $220\text{ }^\circ\text{C}$ ve $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'den şoklanarak soğutulanlarda tek T_g gözlenmesi yüksek sıcaklıklarda karışabildiğini gösterdi.
- 6- Polarize ışık mikroskobu ile incelenen PAr/PPO karışımlarında yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar herhangi bir faz ayrılması gözlenmedi.
- 7- PAr/PPO karışımlarının viskozite ölçümlerinden bulunan etkileşim parametrelerinin büyüklüğünden, oda sıcaklığında karışmadıkları; $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de de karışmadıkları halde parametrelerin karışabilirliği gösteren değerlere yaklaştığı görüldü.
- 8- Karışımların FTIR-ATR spektrumlarında, PAr'ın 1721.26 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin, PPO oranları arttıkça daha yüksek dalga sayılarına kayması ($\sim 1739\text{ cm}^{-1}$), karışımdaki polimerler arasında spesifik bir etkileşimin var olduğu şeklinde yorumlandı.

- 9- PAr, PPO ve eşit oranlardaki karışımının karanlıkta ve yüksek vakum altındaki elektrik iletkenliklerinin sıcaklıkla, birkaç organik katkı ve katkı konsantrasyonu ile değişimi incelendi. Karışımın iletkenliği, oda sıcaklığındaki $8.0 \cdot 10^{-15}$ S/cm'den, 240°C 'de katkısız örneklerde $3.0 \cdot 10^{-13}$ S/cm'e, katkılılarda $3.5 \cdot 10^{-11}$ S/cm'e yükseltildi. Bir malzemenin antistatik olabilmesi için oda sıcaklığında iletkenliğinin, 10^{-11} S/cm ile 10^{-4} S/cm arasında olması gerektiğinden, organik katkılarla bu karışımların oda sıcaklığında iletkenliklerinin antistatik olarak kabul edilebilecek seviyelere yükseltilemediği, ancak yüksek sıcaklıklarda antistatik oldukları görüldü.
- 10- PAr'ın ve PPO ile karışımlarının elektrik iletkenlikleri, ergiterek karıştırma yoluyla katılan MWCNT ile arttırılmaya çalışıldı. Nanotüp katılmadan $6.5 \cdot 10^{-15}$ S/cm olan PAr'ın iletkenliği, MWCNT' nin %1.5 ilavesinde $1.81 \cdot 10^{-6}$ S/cm'e, %3.75 ilavesinde $1.23 \cdot 10^{-3}$ S/cm'e ve en fazla %7.5 ilavesinde, $1.41 \cdot 10^{-2}$ S/cm'e yükselmiştir. 10^{-4} S/cm'den daha yüksek iletkenliğe sahip materyaller iletken olarak kabul edildiğinden, PAr'a yaklaşık % 3 MWCNT katılmasıyla iletken nanokompozitler elde edilebileceği görüldü. % 2'den daha az MWCNT ilavesi ile de antistatik nanokompozitlerin elde edilebileceği görüldü. Nanotüp katılmadan $2.7 \cdot 10^{-18}$ S/cm olan %5 PPO katılmış PAr'ın iletkenliği %2.38 MWCNT ilavesi ile $6.4 \cdot 10^{-4}$ S/cm'e yükseldi. MWCNT katılan PAr/PPO karışımlarının da antistatik polimer nanokompozit olarak kullanılacakları görülmektedir. Nanokompozitlerin morfolojileri SEM ve AFM ile resimlenerek MWCNT' nin kümelenmeyip homojen dağıldığı gösterildi.
- 11- Nanokompozitlerin mekanik özellikleri de DMA ile elde edilen gerilim-gerinim eğrilerinden tayin edildi. PPO' nun % 5'e kadar PAr' ın mekanik özelliklerini çok fazla değiştirmedeği, daha sonra dayanımını ve esnekliğini azalttığı, MWCNT' nin ise mekanik dayanımını biraz arttırdığı fakat esnekliğini azalttığı görüldü.
- 12- Karışımların TGA' inde PAr'ın ısıl bozunma sıcaklığı yaklaşık 480°C ' den, PPO katılması ile 460°C ' e düşmekte, MWCNT katılması ile de 490°C e yükselmektedir.
- 13- Bu incelemeler sonucunda, PAr'a MWCNT' den % 2' den daha az ilave edilerek antistatik, % 3' den daha az ilave edilerek de iletken nanokompozitler hazırlanabileceği tespit edildi. PAr' ın PPO ile yüksek sıcaklıklarda karıştırılmasıyla mekanik şokları ve sesi absorblayabilen, % 2.38 gibi az miktarda MWCNT ilavesi ile antistatik, 460°C ' e kadar sıcaklığa dayanıklı, mekanik dayanımı yüksek fakat çok esnek olmayan nanokompozit malzemeler hazırlanmasında kullanılması önerilebilir

KAYNAKLAR

Alger, M.(Ed), Polymer Science Dictionary, (1997) 2nd Edition, Chapman and Hall, New York, s 405.

Al-Saigh Z. Y, Munk P., (1984), "Study of Polymer-Polymer Interaction Coefficients in Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography", *Macromolecules*, 17:803-809.

Aroğuz, A.Z., ve Baysal, B.M., (2000), "Thermal, mechanical, and morphological characterization studies of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) blends with polystyrene and brominated polystyrene", *J.Appl.Polym.Sci.*, 75:225-231.

Aroğuz, A.Z., ve Kismir, Y., (2007), "Viscometric study on the miscibility of polystyrene/brominated polystyrene blends", *European Polymer Journal*, 43:410-415.

Baysal, B., (1994) *Polimer Kimyası*, ODTÜ Basın İşliğı, Ankara.

Benabdelghani, Z., Etxeberria A., Djadoun, S, Iruin, J.J., ve Uriarte, C., (2006), "The Phase Behaviour of poly (styrene-co-methacrylic acid)/poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1127:237-245.

Billmeyer, F.W (1976) *Textbook of Polymer Science*, John Wiley and Sons, New York.

Bolvari, A. E., Ward, T.C., Koning, P. A. ve Sheehy, D. P., (1989), "Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography", In : Llod, D. R., Ward, T. C., Schreiber, H.P., ve Pizana, C.C. (Ed), *Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials*, ACS Symposium Series, Chapter 2:12-19.

Boyer, R.F.,(1973), *Macromolecules* 6:288.

Boyer, R.F.,(1975), *J.Polymer Sci.Symp.* No. 50, 189.

Boyer, R.F.,(1980), *J. Macromol. Sci., Phys. B*, 18:461.

Boyer, R.F.,(1981), *Eur. Polym. J.*, 17:661.

Boyer, R.F.,(1985), *Polymer Yearbook*, Vol.2 Harwood Publ.

Braun, J. M. ve Guillet, J. E., (1976), "Study of Polymers by Inverse Gas Chromatography", *Adv. Polym. Sci.*, 21:107.

Bristow, J. F., Kalika, D. S. (1994) *Macromolecules*, 27:1808.

Catsiff, R.H.E., and Hewett, W.A. (1962) "The interaction of two dissimilar polymers in solution", *J Appl Polym Sci.*, 6: 30-32

Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H., (1978) "Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x," *J. Am. Chem. Soc.*, 100:1013-15.

Coleman M.M., Graf J.F., ve Painter P.C., (1991), "Specific interactions and the miscibility of Polymer Blends", *Technomic: Lancaster*, PA.

Conder, J. R. ve Young, C. L., (1979), *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*, Wiley, New York.

Çakar, F. ve Cankurtaran, Ö. (2004), "Determination of secondary transitions and thermodynamic interaction parameters of poly(ether imide) by inverse gas chromatography", *Polymer Bulletin*, 55:95-105.

Çakar, F., Şakar D., Cankurtaran, Ö. ve Karaman, F. (2007), " The evaluation of blends of poly(ether imide)(Ultem® 1000) and a copolyester of bisphenol-A with terephthalic and isophthalic acid (Ardel®D-100) by viscosimetry", *European Polymer Journal*, 43:507-513.

- Çakar, F., Şakar D., Cankurtaran, Ö. ve Karaman, F. (2007) “A study on the miscibility of a copolyester of bisphenol-A with terephthalic and isophthalic acid-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) blends”, Processing and Properties of Reinforced Polymers 2007, 11-15 June, 2007, Budapeşte, Poster Sunum (kabul edildi).
- Darby, J.R., Touchette, N.W. ve Sears, K. (1967) *Polym.Eng. Sci.*, 7:295.
- Davydova M.B. ve Yu. P. Yampolskii, (1991) “An inverse gas chromatography study of sorption in polyphenylene oxide”, *Polymer Science USSR*, 33(3):495-501.
- Dipaola-Baranyi, G., (1989), “Thermodynamics of Polymer Blends by Inverse Gas Chromatography”, In : Llod, D. R., Ward, T. C., Schreiber, H.P., ve Pizana, C.C. (Ed), *Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials*, ACS Symposium Series, Bölüm 9:108-120.
- Deshpande, D.D., Patterson, D., Schreiber, H.P. ve Su, C.S. (1974) *Macromolecules*, 7:530.
- El-Hibri, M.J., Cheng, W., ve Punk, P., (1988), *Macromolecules*, 21:3458.
- Farooque, A. M. ve Deshpande, D. D., (1992), “Studies of Polystyrene Polybutadiene Blend System by Inverse Gas Chromatography”, *Polymer*, 33 (23) : 5005-5018.
- Friedrich, K., Fakirov S. Ve Zhang Z., (2005) *Polymer Composites- from Nano to Macro-Scale*, Bölüm 1, s1-2, Springer.
- Garcia, R., Melad, O., Gomez, C.M., Figueruelo, J.E., Compos, A. (1999), Viscometric study on the compatibility of polymer-polymer mixtures in solution. *Eur Polym J.* 35:47-55
- Gray, D.G. (1977), *Prog. Polym. Sci.*, 5:1.
- Golovoy, A, Mazich, K. A., Cheung M. F. and Berry V. K. , (1989), “An apparent double glass transition of polyphenylene sulfide in blends with polyarylate”, *Polymer Bulletin*, 22(2): 175.
- Gray, D.G., (1977), “Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions”, In : Jenkins, A.D. (Ed), *Progress in Polymer Science*, Rergamon Press, 5(1):1-60.
- Guillet, J. E., (1973), “In New Developments in Gas Chromatography”, In : Purnel J. H. (Ed), *Progress in Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York, 187-235.
- Hazar, B., (1993), *Polimer Teknolojisi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- Hseih D.T., Peiffer D.G. *Polymer*, 1992, 33, 1210-1217.
- Huang, J.C, (2003) *J. Appl. Polym.Sci.*, 90:671.
- Huang, J.C, (2003) *J. Appl. Polym.Sci.*, 89:1242.
- Huggins, M.L. 1942. The viscosity of dilute solutions of long chain molecules IV. Dependence on concentration. *J Am Chem Soc.* 64: 2716-8
- Irarte, M., Espi, E., Etxeberria, M., Fernandez-Berridi, M.J. ve Iruin, J.J. (1992) *Macromolecules*, 24:5546.
- Jiang, W.H. ve Han, S.J., (1998), *Eur. Polym. J.*, 34(11):1579-1584.
- Kambour, R.P., Bendler, J.T. ve Bopp, R.C., (1983), *Macromolecules*, 16: 753-757.
- Keinath, E. S., Miller, R.L. ve Rieke, J. K.(1987), *Order in the Amorphous state of Polymers*, Plenum Pres, New York and London.

- Kim S.H, Kim, D. ve Lee , D.S. (1997), “Gas permeation behavior of PS/PPO blends”, *Journal of Membrane Science*, 127(1):9-15.
- Van Krevelen, D.W.V. (1997), *Properties of Polymers*, Elsevier Science B.V.
- Krigbaum, W.R., and Wall, F.T. 1950. *J Polym Sci.* 5:505-14
- Kroschwitz, J.I. (1988), “Electrical and Electronic Properties of Polymers: A State-of-the-Art Compendium”, A Wiley-Interscience Publication.
- Lezcano, E.G., Prolongo M.G , Salom Coll, C. (1995) *Polymer*, 36(3):565-573.
- Lezcano, E.G., Salom Coll, C. ve Prolongo M.G. (1992) *Macromolecules*, 25:6849.
- Lewandowska K. (2005), “The miscibility of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinylpyrrolidone) blends investigated in dilute solutions and solids”. *Eur Polym J*;41:55–64.
- Li S, Dickinson L.C., Chien, C.W., (1991), *J.Appl. Polym. Science*, 43:1111-1116.
- Littlewood, A. B., (1970), “Gas Chromatography”, Academic Pres, Mc Graw-Hill, New York.
- Maconnachic A, Kambour R.P., White DM, Rostami S, Walsh DJ., (1984), *Macromolecules* 17:2645-2651.
- Mamedov, Ş., (1984), *Polymer Yearbook*, Harwood Academic Publishers.
- Manda, B. M., Bhattacharya, C. ve Bhattacharya, S. N., (1989), “Thermodynamic Characterization of Binary Polymer Blends by Inverse Gas Chromatography”, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A 26(1):175-212.
- Margarita G. Prolongo, Rosa M. Masegosa, Arturo Horta (1998) “Polymer-polymer interaction parameter in the presence of a solvent” *Macromolecules*, 22(11): 4346-4351.
- Martin, C.A., Sandler, J.K.W. , Shadler, M.S.P., Schwarz, M.-K., Bauhofer, W. , Schulte, K ve Windle, A.H., (2004) , Formation of percolating networks in multiwall carbon–nanotube–epoxy composites. *Comp Sci Tech*, 64(15):2309–16.
- Martin, C.A., Sandler, J.K.W. , Windle, A.H., Schwarz, M.-K., Bauhofer, W. , Schulte, K ve Shaffer, M.S.P., (2005) “Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites”, *Polymer* , 46(3):877-886.
- Massalski, B., (1990), *Localized State Distribution in Amorphous-Silicon-Based Alloys Using the Field Effect Technique*, *Solar Cells* 2:277-288.
- Munk, P., Hatam, P., Abdel-Azim, A.A., ve Du, Q., (1990), *Macromolecular Symposium*, 38:205.
- Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T. (1979), “Polymer-polymer Miscibility”, Academic Pres, New York.
- Pişkin, E. (1987), *Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, Ankara*.
- Prest W.M ve Porter R.S., (1972), “Rheological properties of poly(2,6-dimethylphenylene oxide) - polystyrene blends”*J.Polymer Science, Polymer Physics* 10:1639.
- Prolongo, M. G., Masegosa, R. M. ve Horta, A., (1989), “Polymer-Polymer Interaction Parameter in the Presence of a Solvent”, *Am. Chem. Soc., Macromolecules*, 22(11):4346-4351.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. ve Sherwood, T.K. (1977), *Properties of Gases and Liquids*, Mc Graw-Hill, Inc.

- Salvetat JP, Briggs GAD, Bonard JM, Bacsca RR, Kulik AJ, Stöckli T, Burnham NA, Forro L. *Phys Rev. Lett.*, (1999), 82(5):944-7.
- Sandler, J.K.W., Kirk, J.E., Shaffer, M.S.P., Kinloch, I.A., Windle, A.H., (2003) "Ultra low electrical percolation threshold in carbon–nanotube–epoxy composites", *Polymer*, 44(19):5893–9.
- Schultz, A.R. ve Mc Cullough C.R, (1969), *Journal of Polymer Science:Part A-2*, 7:1577-1583.
- Schultz, A.R. ve Gendron B.M., (1972), *J.Applied Polymer Science*, 16:461.
- Scott, R.L., (1949) *J.Chem.Phys.*,17:268.
- Skotheim, T.A., Elsenbauner, R.L., ve Reynolds, John, R., (1998), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Deccer inc, New York. 2.Baskı
- Seanor, D.A. (1982), "Electrical Properties of Polymers", Academic Press
- Serin M., Şakar D., Cankurtaran Ö., Karaman F., (2005), " Analysis of Undoped and Doped Ardel®D-100 Films Depending on The Doping Concentration", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(3):1533 – 1538,
- Serin, M., Sakar, D., Cankurtaran, H, Cankurtaran, Ö. ve Karaman, F., (2005), *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(6):3121
- Sheu, C.C, Ed., (1994) "Handbook of Synthetic Resins and Plastics", pp.322-325, Chemical, Industry Publisher,Beijing.
- Sperling, L.H.(1986), "Introduction to Physical Polymer Science", John and Sons, New York.
- Sun, Z.H., Wang, W., Feng, Z.L., (1992), "A new viscometric criterion for polymer-polymer interaction", *Eur Polym J.* 28:1259-61.
- Şakar, D., Cankurtaran, Ö., ve Karaman Yılmaz, F.,(2005), "Interactions of a Copolyester of Bisphenol-A with Terephthalic Acid and Isophthalic Acid with Some Solvents", *Journal of Applied Polymer Science*, 98:2365–2368.
- Şenvar, C., (1985), *Fizikokimya Cilt IV: Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller*, Avcıol Matbaası, İstanbul.
- Tucker P.S., Barlow J.W., Paul D.R., (1988), *Macromolecules*, 21:1768-1685.
- Utracki L.A.,(2002), *Polymer Blends Handbook*, Michel M. Dumoulin National Research Council Canada, Industrial Materials Institute Boucherville, QC, Canada.
- Vilcu, A. ve Leca, M., (1990), "Polymer Thermodynamics by Gas Chromatography", In : *Studies in Polymer Science 4*, co-eds. Editura Academics Romane and Elsevier Science Publishers, Elsevier, Amsterdam.
- Zoller, P., (1982), *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, 20:1453-1464.
- Walsh, D.J., Rostami S. (1985), "The miscibility of of high polymers:The role of specific interactions", *Adv. Polym. Sci.* 70(19): 169.
- Wanchoo RK, Sharma PK. (2003), "Viscometric study on the compatibility of some water soluble-polymer–polymer mixtures", *Eur Polym J*, 39:1481–90.
- Xiaodong Wang, Wei Feng, Hangquan Li and Eli Ruckenstein , (2002), Optimum toughening via a bicontinuous blending: toughening of PPO with SEBS and SEBS-g-maleic anhydride, *Polymer Volume 43, Issue 1, January 2002, Pages 37-43 .*

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] http://w3.balikesir.edu.tr/~taner/dersler/polimer_kimyasi/
- [2] <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/stratejikteknoloji/malzeme.pdf>
- [3] <http://www.boedeker.com/ardel.p.htm>
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyacetylene>
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Poly%28p-phenylene%29>
- [6] <http://www.ce-mag.com/archive/2000/novdec/esdhelp.html>
- [7] <http://www.turkengineers.com>
- [8] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=856>
- [9] <http://www.nanocyl.com>
- [10] <http://www.freepatentsonline.com>

EKLER

- Ek 1 PPO (2) ve PAr (3)'ün 200-260 °C sıcaklıklardaki spesifik hacimleri, v_2 , v_3 , termal genişleme katsayıları, α_2 , α_3 ve karakteristik hacimleri, V_2^* , V_3^*
- Ek 2 Çözücülerin 25 °C'de buharlaşma ısıları esas alınarak hesaplanmış çözünürlük parametreleri, δ_1 (Brandrup ve Immergut, 1989)
- Ek 3 Çözücü-polimer-polimer etkileşim parametrelerinin ve polimer-polimer etkileşim parametrelerinin hesaplanması için gerekli olan çözücülere ait s_1 , V_1^* , V_1^0 , P_1^0 , B_{11} ve PAr ve PPO polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞

Ek 1 PPO (2) ve PAr (3)'ün 200-260 °C sıcaklıklardaki spesifik hacimleri, v_2 , v_3 , termal genişleme katsayıları, α_2 , α_3 ve karakteristik hacimleri, V_2^* , V_3^*

$T(^{\circ}C)$	v_2 (cm^3/g)	v_3 (cm^3/g)	α_2 (10^4)	α_3 (10^4)	V_2^* (cm^3/g)	V_3^* (cm^3/g)
200	-	0.868	-	5.74	-	0.71491
210	-	0.873	-	5.72	-	0.71676
220	0.98052	0.878	7.81197	4.56	0.75483	0.71861
230	0.98818	0.882	7.75202	4.54	0.75794	0.71965
240	0.99584	0.886	7.69179	5.64	0.76105	0.72070
250	1.0035	0.891	7.97223	5.61	0.76416	0.72256
260	1.0112	0.896	6.92244	5.58	0.76730	0.72443

Ek 2 Çözücülerin 25 °C'de buharlaşma ısısı esas alınarak hesaplanmış çözünürlük parametreleri, δ_1 (Brandrup ve Immergut, 1989)

Çözücü	$\delta_1, (MPa)^{1/2}$	$\delta_1, (cal/cm^3)^{1/2}$
nBA	17.4	8.5
IBA	17.0	8.3
IAA	16.0	7.8
O	15.6	7.6
N	15.8	7.7
D	13.5	6.6
UD	16.0	7.8
DD	16.0	7.8
TD	16.4	8.0
c-P	17.8	8.7
c-H	16.8	8.2
THF	18.6	9.1
DO	20.5	10.0
B	18.8	9.2

Çözücü	$\delta_1, (MPa)^{1/2}$	$\delta_1, (cal/cm^3)^{1/2}$
EB	18.0	8.8
nPB	17.6	8.6
IPB [10]	18.0	8.8
KB	19.4	9.5

Ek 3 Çözücü-polimer-polimer etkileşim parametrelerinin ve polimer-polimer etkileşim parametrelerinin hesaplanması için gerekli olan çözücülere ait s_1 , V_1^* , V_1^0 , P_1^0 , B_{11} ve PAr ve PPO polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞

Çözücü	t (°C)	$s_1 \cdot 10^{-7}$ (cm^{-1})	V_1^*	V_1^0	P_1^0	$-B_{11}$	χ_{12}^∞	
							PAr	PPO
nBA	220	8.5784	107.79	181.52	8.30	845.59	0.51	-0.14
	230	8.5883	107.43	186.79	9.85	803.44	0.47	-0.28
	240	8.5742	107.95	192.76	11.60	764.00	0.54	-0.29
	250	8.5382	109.33	199.63	13.56	727.02	0.50	-0.52
	260	8.4800	111.59	207.70	15.75	692.27	0.57	-0.45
IBA	220	8.3507	116.86	201.76	9.90	805.15	0.56	-0.33
	230	8.3757	115.82	208.72	11.68	762.97	0.42	-0.35
	240	8.3604	116.45	216.84	13.69	723.52	0.55	-0.41
	250	8.3098	118.59	226.57	15.93	686.53	0.48	-0.59
	260	8.2228	122.40	238.73	18.42	651.80	0.61	-0.60
IAA	220	8.3357	117.49	191.37	6.78	1049.73	0.48	0.02
	230	8.0333	131.26	196.08	8.25	998.09	0.39	-0.17
	240	8.2179	122.61	201.29	9.95	949.83	0.50	-0.30
	250	8.3101	118.58	207.11	11.92	904.62	0.38	-0.44
	260	8.2728	120.19	213.70	14.17	862.18	0.49	-0.43
O	220	7.9616	134.84	227.94	7.71	992.15	1.02	-0.39
	230	7.9866	133.58	234.88	9.09	942.99	0.97	-0.31
	240	7.9806	133.88	242.89	10.65	897.46	1.07	-0.36
	250	7.9468	135.60	252.28	12.39	855.20	1.19	-0.36
	260	7.8847	138.83	263.75	14.32	815.88	1.34	-0.35
N	220	7.7159	148.14	241.66	4.61	1285.20	1.11	-0.13

Çözücü	t (°C)	$s_1 \cdot 10^{-7}$ (cm^{-1})	V_1^*	V_1^0	P_1^0	$-B_{11}$	χ_{12}^∞	
							PAr	PPO
	230	7.7231	147.72	247.57	5.52	1218.77	1.01	-0.16
	240	7.7159	148.14	254.12	6.56	1157.48	1.04	-0.22
	250	7.6950	149.35	261.47	7.74	1100.79	1.06	-0.17
	260	7.6605	151.38	269.84	9.06	1048.23	1.12	-0.23
	220	7.4822	162.45	257.93	2.82	1616.82	1.21	-0.05
D	230	7.4846	162.30	263.44	3.43	1529.88	1.09	0.01
	240	7.4777	162.75	269.43	4.13	1449.91	1.11	-0.06
	250	7.4618	163.79	276.00	4.95	1376.17	1.10	0.10
	260	7.4373	165.42	283.28	5.878	1308.03	1.10	-0.02
	220	7.2702	177.09	273.88	1.74	2037.08	0.78	0.40
UD	230	7.2701	177.09	279.03	2.15	1923.12	0.76	0.24
	240	7.2638	177.55	284.56	2.63	1818.62	0.76	0.11
	250	7.2514	178.47	290.52	3.19	1722.54	0.78	0.08
	260	7.2332	179.82	297.00	3.84	1634.01	0.82	0.07
	220	7.0811	191.66	290.98	1.09	2499.68	1.01	0.44
DD	230	7.0814	191.63	295.96	1.37	2354.82	0.99	0.28
	240	7.0769	191.99	301.27	1.70	2222.30	0.93	0.18
	250	7.0675	192.76	306.95	2.09	2100.77	0.87	0.22
	260	7.0533	193.93	313.05	2.55	1989.04	0.80	0.26
	220	6.9153	205.78	306.85	0.69	3080.14	1.28	0.41
TD	230	6.9140	205.89	311.65	0.88	2895.89	1.23	0.34
	240	6.9093	206.31	316.73	1.11	2727.68	1.11	0.36
	250	6.9007	207.08	322.13	1.38	2573.74	1.09	0.33
	260	6.9032	206.86	327.87	1.71	2432.52	0.98	0.33
	220	9.5778	77.45	156.60	32.70	359.60	0.71	-0.65
cP	230	9.4671	80.20	172.67	37.03	343.31	0.63	-0.76
	220	9.1015	90.26	154.38	17.59	512.94	0.82	-0.29
cH	230	9.1824	87.89	159.83	20.19	490.41	0.73	-0.38
	240	9.1880	87.73	166.36	23.05	469.19	0.67	-0.43
	250	9.1348	89.27	174.52	26.16	449.16	0.63	-0.48

Çözücü	t (°C)	$s_1 \cdot 10^{-7}$ (cm^{-1})	V_1^*	V_1^0	P_1^0	$-B_{11}$	χ_{12}^∞	
							PAr	PPO
	260	9.0206	92.71	185.47	29.53	430.23	0.55	-0.59
THF	220	10.4536	59.57	113.87	26.26	376.05	0.37	-0.63
	230	10.4342	59.90	119.26	30.08	359.09	0.32	-0.64
	240	10.3380	61.59	126.07	34.27	343.12	0.30	-0.73
	250	10.1644	64.80	135.34	38.82	328.04	0.23	-0.70
	260	10.1947	64.22	150.34	43.75	313.80	0.12	-0.82
DO	220	9.8702	70.77	116.42	13.64	511.90	0.35	-0.35
	230	9.8826	70.50	119.42	15.95	487.86	0.30	-0.40
	240	9.8733	70.70	122.78	18.52	465.32	0.28	-0.44
	250	9.8436	71.35	126.58	21.36	444.15	0.24	-0.42
	260	9.7933	72.45	130.96	24.49	424.23	0.18	-0.50
B	220	10.0248	67.55	124.88	18.90	454.35	0.48	-0.73
	230	10.0025	67.99	128.79	21.75	434.04	0.39	-0.71
	240	9.9489	69.10	133.51	24.88	414.93	0.31	-0.68
	250	9.8643	70.90	139.27	28.29	396.91	0.25	-0.74
	260	9.7426	73.59	146.61	32.00	379.90	0.13	-0.73
EB	220	8.7504	101.56	159.12	6.13	882.38	0.46	-0.58
	230	8.7537	101.45	162.28	7.27	840.72	0.42	-0.47
	240	8.7474	101.67	165.71	8.56	801.76	0.30	-0.47
	250	8.7321	102.20	169.46	10.01	765.24	0.41	-0.32
	260	8.7072	103.09	173.60	11.63	730.96	0.22	-0.49
nPB	220	8.3534	116.74	177.98	3.79	1146.66	0.51	-0.50
	230	8.3604	116.45	181.12	4.55	1090.93	0.46	-0.39
	240	8.3599	116.47	184.50	5.42	1038.98	0.29	-0.38
	250	8.3521	116.80	188.14	6.42	990.44	0.31	-0.34
	260	8.3369	117.44	192.09	7.54	944.97	0.31	-0.35
IPB	220	8.3557	116.65	179.33	4.53	1092.09	0.51	-0.38
	230	8.3643	116.29	182.65	5.41	1039.35	0.47	-0.38
	240	8.3642	116.29	186.22	6.41	990.14	0.40	-0.37
	250	8.3557	116.65	190.09	7.55	944.12	0.33	-0.35

Çözücü	t (°C)	$s_1 \cdot 10^{-7}$ (cm^{-1})	V_1^*	V_1^0	P_1^0	$-B_{11}$	χ_{12}^∞	
							PAr	PPO
	260	8.3394	117.33	195.31	8.82	900.98	0.37	-0.34
KB	220	9.3822	82.40	129.80	6.69	740.39	0.28	-0.54
	230	9.3604	82.97	132.14	7.92	706.66	0.25	-0.42
	240	9.3329	83.71	134.70	9.302	675.113	0.14	-0.48
	250	9.2758	85.27	138.55	10.85	645.53	0.20	-0.39
	260	9.2634	85.61	140.42	12.58	617.73	0.19	-0.26

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 30.12.1976

Doğum yeri Malatya

Lise 1991-1994 İzzet Ünver Lisesi

Lisans 1995-1997 Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Lisans 1997-1999 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü (Yatay Geçiş)

İngilizce Hazırlık 1999-2000 İstanbul Teknik Üniversitesi, Yabancı Diller
Yüksekokulu

Yüksek Lisans 2000-2002 İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Polymer Science and Technology Disiplinlerarası
Master Programı

Doktora 2002- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2002-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi